

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**A ESTRUTURA DE METALOCENOS HÍBRIDOS, HOMOGÊNEOS E
SUPPORTADOS, E SEU EFEITO NA *PERFORMANCE* EM
POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO**

FERNANDO SILVEIRA

Tese de Doutorado

Porto Alegre, dezembro de 2008.

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Fernando Silveira

**A ESTRUTURA DE METALOCENOS HÍBRIDOS, HOMOGÊNEOS E
SUPPORTADOS, E SEU EFEITO NA *PERFORMANCE* EM
POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO**

Tese a ser apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutor em Química

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos
Orientador

Porto Alegre, dezembro de 2008.

Aos meus

pais

Munir e Neli

AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento do trabalho que culminou com a escrita desta Tese não seria possível sem o envolvimento de diversas pessoas. Este envolvimento se deu desde a simples ajuda na operação de algum instrumento até as importantes palavras de motivação por parte de amigos e colegas em momentos de dificuldade na compreensão dos assuntos tratados e conhecimentos assimilados no decorrer dos últimos anos.

Primeiramente, agradeço o meu orientador Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos. Graças a sua orientação e amizade, uma grande gama de conhecimentos foi assimilada, grandes oportunidades me foram apresentadas e foi dado impulso a minha carreira como pesquisador. Sem a amizade, a orientação e o exemplo do professor João, certamente haveria uma grande lacuna no espaço onde hoje há conhecimento e desenvolvimento pessoal.

Aos meus colegas do laboratório K106, Adriano Fisch, Angélica, Carlos Carone, Carolina, Daniela Bianchini, Fabiana, Gilvan, Larissa, Paula Greco, Rodrigo Brambilla. Em especial agradeço a Silvia, minha colega que em muito ajudou na parte experimental, na escrita de artigos e nas trocas de idéias sobre os sistemas catalíticos.

Outros professores também colaboraram de forma importante na orientação, condução e entendimento de algumas técnicas. A Profa. Dra. Maria do Carmo Alves com a técnica de EXAFS, a Profa. Dra. Fernanda Stédile na técnica de RBS, a Profa. Dra. Nádyá Silveira com a técnica de SAXS, a Profa. Dra. Zênis Rocha com a técnica de voltametria cíclica e o Físico Ângelo Morrone com seus ensinamentos em AFM. A Profa. Dra. Sibebe Pergher pela síntese de alguns dos alumino-silicatos utilizados. Ao Dr. Moisés Magalhães Werlang e ao Prof. Dr. Edilson Valmir Benvenuti pela avaliação no exame de qualificação. Também agradeço ao Prof. Arnauld Rigacci do CENERG – Centro de Energia e Processos da École des Mines de Paris pela síntese da sílica aerogel, ao Japan Advanced Institute for Science and Technology, pela síntese da MCM-41 e análises de XPS e EDX. A SAMA Mineração de Amianto Ltda, na pessoa do Sr. William Bretas Linares pelo fornecimento da crisotila. Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pelos experimentos na linha de XAS, SAXS e uso do MALDI-TOF-MS.

Aos meus colegas na Braskem S.A., das plantas de poliolefinas em que trabalhei, aos colegas que possibilitaram as análises de GPC e DSC dos polímeros obtidos e aos colegas do grupo de Ciência de Polímeros pela oportunidade de trabalho na área de pesquisa. A todos, meus agradecimentos pelo apoio e incentivo durante o desenvolvimento desta tese.

A meus professores de graduação no UNILASALLE, em especial a Profa. Dra. Marisa Tsao que me apresentou ao Prof. João Henrique, e também aos Professores Dr. Guarãinha, Dra. Irene, Dra. Maira, Dra. Ana, Dra. Tereza. Durante a graduação todos me incentivaram, acreditaram e me guiaram para a pós-graduação.

A Adriana Nicolini, que tem me acompanhado na maior parte do desenvolvimento desta tese sempre disposta a me ouvir e incentivar. Obrigado pela paciência, pelo amor e pelo apoio.

Aos meus familiares, em especial meus pais, que sempre acreditaram em minhas escolhas, sempre me deram suporte, e a quem eu tive que faltar muitas vezes, pela dedicação a este trabalho.

Aos membros da banca examinadora, Profa. Dra. Ione Maluf Baibich, Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza, Profa. Dra. Silvana Wolke e Dr. Fábio André Kunrath pela disposição em examinar e criticar este texto, com a finalidade de enriquecê-lo com suas observações e agregar ainda mais conhecimento ao trabalho. Meus sinceros agradecimentos.

Enfim, a Deus, que possibilitou tudo a todos.

PUBLICAÇÕES GERADAS A PARTIR DE RESULTADOS
DESCRITOS NESTA TESE

ARTIGOS

- 1. Silveira, F.;** Alves, M.C.M.; Stedile, F.C.; da Rocha, Z.N.; Pergher, S. B.; dos Santos J.H.Z.; Effect of the Mesoporous Materials Texture on the Structure of the Supported Metallocene Catalysts, *artigo submetido para publicação no Applied Catalysis A: General*.
- 2. Silveira, F.;** Alves, M.C.M.; Stedile, F.C.; Pergher, S. B.; Rigacci, A.; dos Santos J.H.Z.; Effect of the Silica Texture on the Structure of the Supported Metallocene Catalysts, *artigo aceito para publicação no Journal Molecular Catalysis A: Chemical*, **2008**.
- 3. Silveira, F.;** de Sá, D.S.; da Rocha, Z.N.; Alves, M.C.M.; dos Santos J.H.Z.; Structural and Electronic Effects in Metallocene Catalysts Studied by X-Ray Techniques, *X-Ray Spectrometry*, **2008**, 37, 615-624.
- 4. Silveira, F.;** de Sá, D.S.; da Rocha, Z.N.; dos Santos J.H.Z.; Metallocenes Combination In Ethylene Polymerization: A Cyclic And Differential Pulse Voltammetry Study, *Macromolecular Reaction Engineering*, **2008**, 2, 253-264.
- 5. Silveira, F.;** Simplício, L.M.T.; da Rocha, Z.N.; dos Santos J.H.Z.; Metallocenes in Ethylene Polymerization Studied by Cyclic and Differential Pulse Voltammetry, *Applied Catalysis: A General*, **2008**, 344, 98-106.
- 6. Silveira, F.;** Petry, C.F.; Pozebom, D.; Pergher, S.B.; Detoni, C.; Stedile, F.C.; dos Santos, J.H.Z.; Supported Metallocene on Mesoporous Materials, *Applied Catalysis A: General*, **2007**, 333, 96-106.
- 7. Silveira, F.;** Pires, G.P.; Petry, C.F.; Pozebom, D.; Stedile, F.C.; dos Santos, J.H.Z.; Rigacci, A.; Effect of the Silica Texture on Grafting of Metallocene Catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2007**, 265, 167-176.
- 8. Loureiro, S.R.;** **Silveira, F.;** Pires, G.P.; Alves, M.C.; Stedile, F.C.; dos Santos, J.H.Z.; Bichinho, K.M.; Teranishi, T.; Analysis of Supported Zirconocenes by X-Ray Emission and Absorption Techniques, *X-Ray Spectrometry*, **2005**, 34, 101-105.

9. Rodrigues, S.; **Silveira, F.**; dos Santos, J.H.Z.; Ferreira, M.L.; An Explanation for Experimental Behavior of Hybrid Metallocene Silica-Supported Catalyst for Ethylene Polymerization, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2004**, 216, 19-27.

10. **Silveira, F.**; Loureiro, S.R.; de Galland, G.B.; Stedile, F.C.; dos Santos, J.H.Z.; Teranishi, T.; Hybrid Zirconocene Supported Catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2003**, 206, 389-398.

CONGRESSOS

1. Effect of the Structure of the Grafted Metallocene Species on the Molecular Weight of the Produced Polymer, *Activity Report, Laboratório Nacional de Luz Síncrotron*, **2008**.

2. O Efeito da Rugosidade de Superfície sobre a Atividade de Catalisadores Suportados. Resumo publicado na *II Mostra de Nanociência e Nanotecnologia – CNANO 2008*. Porto Alegre, **2008**.

3. Combining Metallocenes in Ethylene Polymerization, Resumo publicado no *41^o International Symposium on Macromolecules – MACRO 2006*. Rio de Janeiro, **2006**.

4. Steric Hindrance in Metallocenes Evaluated by EXAFS, *Activity Report, Laboratório Nacional de Luz Síncrotron*, **2006**.

5. Characterization of Supported Hybrid Zirconocene by EXAFS, *Activity Report, Laboratório Nacional de Luz Síncrotron*, **2006**.

6. Hybrid Supported Catalysts: Cp_2ZrCl_2 and $(nBuCp)_2ZrCl_2$ for Ethylene Polymerization, Resumo publicado no *41^o International Symposium on Macromolecules – MACRO 2006*. Rio de Janeiro, **2006**.

7. Supported Metallocenes on Silica Bearing Different Textural Properties, Resumo publicado no *10^o International Conference on Electronic Spectroscopy and Structure – ICESS 10*. Foz do Iguaçu, **2006**.

8. Catalisadores Suportados para Polimerização de Olefinas. *II Oficina de Catálise do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron*. Campinas, **2005**.
9. Investigation on Combination of Metallocenes in Ethylene Polymerization. *X International Macromolecular Colloquium*. Gramado, **2005**.
10. Copolímeros Obtidos com Sistemas Catalíticos Híbridos Homogêneos e Heterogêneos, Resumo publicado no *8º Congresso Brasileiro de Polímeros*. Águas de Lindóia, **2005**.
11. An Evaluation of Homogeneous Hybrid Catalyst Systems in Homopolymerization and Copolymerization Reactions. *X International Macromolecular Colloquium*. Gramado, **2005**.
12. Caracterização de Zirconocenos Suportados Híbridos por XRF e EXAFS. *14ª Reunião Anual dos Usuários do LNLS*. Campinas, **2004**.
13. Efeito do Teor de Hexeno-1, da Relação Al/Zr e da Temperatura em Reações de Copolimerização de Eteno, com Sistemas Catalíticos Híbridos Suportados em Sílica. *7º Congresso Brasileiro de Polímeros*. Belo Horizonte, **2003**.
14. Copolimerização Usando Sistemas Metalocênicos Híbridos Suportados em Sílica. *12º Congresso Brasileiro de Catálise*. Angra dos Reis, **2003**.
15. Estudio Teórico-Experimental de Catalizadores Metalocênicos Híbridos Soportados em SiO₂ para la Polimerización de Etileno. *12º Congresso Brasileiro de Catálise*. Angra dos Reis, **2003**.
16. Caracterização de Catalisadores Metalocênicos Suportados Híbridos por XRF, EXAFS e EPMA. *VIII Seminário Latino-Americano de Raio-X*. Nova Friburgo, **2002**.
17. Zirconocenos Híbridos Suportados em Sílica. *XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis*. Isla de Margarida, Venezuela, **2002**.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS.....	XIV
ÍNDICE DE TABELAS.....	XX
ÍNDICE DE ESQUEMAS.....	XXII
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XXIV
RESUMO.....	XXVI
ABSTRACT.....	XXVI
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1. METALOCENOS.....	8
2.1.1. Co-catalisador.....	9
2.1.2. O mecanismo de polimerização.....	12
2.1.3. Efeito dos Ligantes.....	15
2.2. SUPORTES.....	19
2.2.1. Heterogeneização de catalisadores - Aspectos gerais.....	19
2.2.2. Tipos de suporte.....	21
2.2.3. A influência do suporte sobre o sistema catalítico.....	22
2.2.4. Aplicação de catalisadores suportados.....	23
2.2.5. Preparação de catalisadores suportados.....	24
2.2.5.1. Impregnação ^{69,88,89}	25
2.2.5.2. Enxerto (<i>Grafting</i>) ^{88,89}	25
2.3. METALOCENOS SUPORTADOS.....	26
2.3.1. Suportes comumente utilizados para a heterogeneização de metalocenos.....	31
2.3.1.1. Sílica.....	32
2.3.1.2. Alumina.....	36
2.3.1.3. Alumino-silicatos mesoporosos.....	38
2.3.1.4. Crisotila.....	39
2.3.2. Rotas de imobilização.....	41
2.3.2.1. Imobilização direta do metaloceno sobre o suporte.....	42
2.3.2.2. Imobilização sobre o suporte após pré-contato do catalisador homogêneo com MAO.....	44
2.3.2.3. Imobilização direta sobre o suporte pré-funcionalizado com espaçadores.....	44
2.3.2.4. Heterogeneização in situ.....	46
2.3.3. Metalocenos suportados híbridos.....	46
3. OBJETIVOS.....	49
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	51
4.1. PRODUTOS QUÍMICOS.....	52
4.1.1. Solventes.....	52
4.1.2. Reagentes.....	52
4.1.3. Gases.....	53
4.2. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	53
4.2.1. Ativação dos sólidos utilizados como suportes dos catalisadores.....	53
4.2.2. <i>Grafting</i> dos catalisadores sobre os suportes.....	54

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	55
4.3.1. Análise elementar (CHN)	55
4.3.2. Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS)	55
4.3.3. Espectroscopia de Reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS)	56
4.3.4. Espectroscopia de UV-vis	56
4.3.5. Espectroscopia de reflectância difusa no UV-vis (DRS)	56
4.3.6. Espectroscopia de absorção de raios-X na estrutura fina (EXAFS)	56
4.3.7. Espectroscopia Fotoeletrônica de raios-X (XPS)	57
4.3.8. Voltametria cíclica	57
4.3.9. Adsorção/dessorção de nitrogênio (métodos BET e BJH)	58
4.3.10. Espectroscopia de espalhamento de raios-X em baixo ângulo (SAXS)	58
4.3.11. Espectroscopia de Difração de raios-X (XRD)	59
4.3.12. Microscopia de força atômica (AFM)	59
4.3.13. Microscopia eletrônica de varredura (SEM) acoplada a espectroscopia de emissão de raios-X por dispersão de energia (EDX)	59
4.3.14. Espectrometria de massas por deionização assistida de matriz por laser e detector de tempo de voo (MALDI-TOF-MS)	59
4.3.15. Espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)	78
4.4. REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO	60
4.5. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS	60
4.5.1. Cromatografia de permeação em gel (GPC)	60
4.5.2. Calorimetria de varredura diferencial (DSC) e microcalorimetria	61
4.5.3. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	61
4.5.4. Espectroscopia de Difração de raios-X (XRD)	61
5. METALOCENOS HOMOGÊNEOS: ESTRUTURA E PERFORMANCE	62
5.1. ATIVIDADE CATALÍTICA EM SISTEMAS METALOCENOS ISOLADOS	63
5.1.1. Influência dos ligantes, da ponte e do centro metálico dos metallocenos sobre a atividade catalítica	63
5.1.1.1. Sistemas sem ponte	64
5.1.1.2. Sistemas com ponte	64
5.1.1.3. Sistemas com diferentes centros metálicos	65
5.1.2. Influência dos ligantes, da ponte e do centro metálico dos metallocenos sobre o peso molecular dos polímeros formados	65
5.1.2.1. Sistemas sem ponte	66
5.1.2.2. Sistemas com ponte	67
5.1.2.3. Sistemas com diferentes centros metálicos	67
5.1.3. Influência da temperatura sobre a atividade e propriedades dos polímeros produzidos	68
5.2. O ESPECTRO ELETRÔNICO DE METALOCENOS	70
5.3. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE METALOCENOS	76
5.3.1. Voltamograma cíclico de metallocenos	76
5.3.2. Estudos voltamétricos de metallocenos na presença de MAO e etileno	82
5.3.3. A relação entre atividade catalítica e ambiente eletroquímico	88

5.3.4. Influência da esfera de coordenação e do centro metálico sobre o peso molecular dos polímeros resultantes, sob o ponto de vista eletroquímico.....	91
5.4. ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS-X EM METALOCENOS.	96
5.4.1. A energia de ligação de metallocenos.....	96
5.4.2. Relações entre fatores eletrônicos, atividade catalítica e propriedades dos polímeros obtidos por metallocenos sem ponte	97
5.4.3. Relações entre fatores eletrônicos, atividade catalítica e propriedades dos polímeros obtidos por metallocenos com ponte.....	100
5.5. O ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE RAIOS-X DE METALOCENOS	103
5.5.1. Medidas de EXAFS para os metallocenos homogêneos.....	103
5.5.2. A série (L-Cp) ₂ ZrCl ₂	107
5.5.3. A série L(Ind) ₂ ZrCl ₂	108
5.5.4. Relação entre os dados estruturais e eletrônicos.....	110
5.6. ATIVIDADE CATALÍTICA EM SISTEMAS METALOCENOS COMBINADOS..	112
5.6.1. Combinação de zirconocenos em razão equimolar.....	112
5.6.1.1. Combinação de metallocenos com diferentes centros metálicos e influência da temperatura de reação sobre as atividade e propriedades dos polímeros produzidos...	114
5.6.2. Combinações de zirconocenos em diferentes razões molares	117
5.6.3. Interação entre as espécies homogêneas combinadas.....	123
5.6.4. Voltametria cíclica e sua relação com a atividade catalítica nos sistemas Cp ₂ ZrCl ₂ :(<i>n</i> BuCp) ₂ ZrCl ₂ e Cp ₂ ZrCl ₂ :(<i>t</i> BuCp) ₂ ZrCl ₂	128
5.7. OS EFEITOS ELETRÔNICOS E ESTÉRICOS NA PERFORMANCE DE METALOCENOS HOMOGÊNEOS	135
6. METALOCENOS HÍBRIDOS SUPOSTADOS SOBRE SÍLICA	137
6.1. SISTEMAS HÍBRIDOS UTILIZANDO SÍLICAS COMO SUPORTE.....	138
6.1.1. Caracterização dos catalisadores suportados	138
6.1.1.1. O teor de metal imobilizado.....	138
6.1.1.2. A natureza eletrônica dos metallocenos suportados	143
6.1.1.3. Características texturais dos catalisadores suportados.....	148
6.1.1.3.1. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio.....	148
6.1.1.3.2. Influência das propriedades texturais sobre o teor de metal imobilizado.	151
6.1.1.3.3. Polaridade de superfície nos catalisadores suportados	153
6.1.1.4. Características estruturais dos metallocenos suportados	155
6.1.1.5. A micro-estrutura das partículas de catalisador	160
6.1.1.6. Características morfológicas das partículas de catalisador.....	164
6.1.2. Atividade catalítica dos catalisadores suportados em polimerização de etileno.....	168
6.1.2.1. Influência da natureza eletrônica dos metallocenos suportados sobre a atividade catalítica.....	169
6.1.2.2. Influência do método de síntese da sílica sobre a atividade catalítica.....	170
6.1.2.3. Influência das propriedades texturais sobre a atividade catalítica	173
6.1.2.3.1. Distribuição de tamanho de poros.....	173
6.1.2.3.2. Tamanho de partícula.....	177
6.1.3. Características dos polímeros obtidos.....	178

6.1.3.1. Influência das propriedades texturais dos catalisadores sobre as propriedades dos polímeros obtidos	181
6.1.3.2. Influência da estrutura dos metallocenos sobre as propriedades dos polímeros obtidos.....	182
6.1.3.2.1. Peso molecular dos polímeros obtidos.....	182
6.1.3.2.2. Polidispersidade dos polímeros obtidos.....	184
7. METALOCENOS HÍBRIDOS SUPOSTADOS SOBRE ALUMINO-SILICATOS, ALUMINA, CRISOTILA E SÍLICA-ZIRCÔNIA	188
7.1. SISTEMAS HÍBRIDOS UTILIZANDO ALUMINO-SILICATOS, ALUMINA, CRISOTILA E SÍLICA-ZIRCÔNIA.....	189
7.1.1. Caracterização dos catalisadores suportados	189
7.1.1.1. Teor de metal imobilizado	189
7.1.1.2. A natureza eletrônica dos metallocenos suportados	191
7.1.1.3. Características texturais das partículas de catalisador	194
7.1.1.3.1. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio.....	194
7.1.1.3.2. Influência das propriedades texturais sobre o teor de metal imobilizado.....	198
7.1.1.4. Características estruturais dos metallocenos suportados	199
7.1.1.5. A micro-estrutura das partículas de catalisador	203
7.1.1.6. Características morfológicas das partículas de catalisador.....	206
7.1.2. Atividade catalítica dos catalisadores suportados em polimerização de etileno.....	211
7.1.2.1. Influência da natureza eletrônica dos metallocenos suportados sobre a atividade catalítica.....	212
7.1.2.2. Influência do método de síntese do suporte sobre a atividade catalítica	214
7.1.2.3. Influência das propriedades texturais sobre a atividade catalítica.....	216
7.1.2.3.1. Distribuição de tamanho de poros.....	216
7.1.2.3.2. Tamanho de partícula.....	218
7.1.2.3.3. Efeito das características estruturais dos metallocenos suportados sobre a atividade catalítica	219
7.1.3. Características dos polímeros obtidos.....	220
7.1.3.1. Influência da estrutura dos metallocenos sobre as propriedades dos polímeros obtidos.....	223
7.1.3.1.1. Peso molecular dos polímeros obtidos.....	223
7.1.3.1.2. Polidispersidade dos polímeros obtidos.....	226
7.1.3.2. Combinação entre diferentes metallocenos híbridos suportados	229
8. CORRELAÇÃO ENTRE PARÂMETROS TEXTURAIS E A NATUREZA DAS ESPÉCIES SUPOSTADAS E SUA <i>PERFORMANCE</i> CATALÍTICA	232
9. CONCLUSÃO.....	248
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	251
ANEXOS.....	266
ANEXO 1. DECONVOLUÇÃO DAS CURVAS DE GPC.....	267
ANEXO 2. METODOLOGIA APLICADA AO TRATAMENTO MATEMÁTICO DE EXAFS	271

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Crescimento no mercado de polietilenos (PE) e polietilenos obtidos com catalisadores metallocenos (mPE). Os anos de 2008 a 2010 são estimativas (e) ⁵	2
Figura 2. Processos industriais mais utilizados na obtenção de poliolefinas.....	4
Figura 3. Esquema simplificado do processo de polimerização em suspensão licenciado pela Hoechst. Depois de separada da fase sólida (polímero) a fase líquida (solvente e resíduos de catalisador, alquilalumínio e monômeros) retorna para o reator.	28
Figura 4. Número de publicações envolvendo metallocenos suportados entre os anos de 2000 e 2008. Fonte: Web of Science ⁹⁸	31
Figura 5. Atividade catalítica em polimerização de etileno dos sistemas metallocenos homogêneos estudados.....	63
Figura 6. Espectro de absorção molecular de metallocenos no UV-vis.....	72
Figura 7. Efeito da concentração de MAO no espectro eletrônico de absorção do sistema (nBuCp) ₂ ZrCl ₂ na região de UV-vis. Resolução: 1 nm.	74
Figura 8. Influência da relação [Al/Zr] sobre: (□) o deslocamento das bandas de absorção do (nBuCp) ₂ ZrCl ₂ na região de UV-vis e (●) a atividade catalítica em polimerização de etileno.	75
Figura 9. Voltamograma cíclico típico do metalloceno Cp ₂ ZrCl ₂	77
Figura 10. Voltamograma diferencial de pulso da solução 1×10 ⁻³ mol·L ⁻¹ do complexo (tBuCp) ₂ ZrCl ₂ . v = 100 mV·s ⁻¹ : (a) varredura catódica; (b) varredura anódica.	78
Figura 11. Voltamograma diferencial de pulso da solução de 1×10 ⁻³ mol·L ⁻¹ do complexo Et(IndH ₄) ₂ ZrCl ₂ . v = 72,73 mV·s ⁻¹ : (a) varredura catódica; (b) varredura anódica.....	79
Figura 12. Voltamograma diferencial de pulso da solução de 2,1×10 ⁻³ mol·L ⁻¹ do complexo Et(IndH ₄) ₂ ZrCl ₂ . v = 100 mV·s ⁻¹ : (a) varredura catódica; (b) varredura anódica. Faixa de varredura: 0,0 a +2,5 V vs Ag/AgCl.	79
Figura 13. Voltamograma cíclico da solução 1×10 ⁻³ mol·L ⁻¹ do complexo Cp ₂ ZrCl ₂ com [Al/Zr] = 5, 10 e 15. v = 100 mV·s ⁻¹	82
Figura 14. Voltamograma diferencial de pulso da solução 2×10 ⁻³ mol·L ⁻¹ do complexo Cp ₂ ZrCl ₂ e Cp ₂ ZrCl ₂ em atmosfera de etileno. v = 100 mV·s ⁻¹ . Varredura catódica.	85
Figura 15. Voltamogramas cíclicos sucessivos da solução de (tBuCp) ₂ ZrCl ₂ com relação molar [Al/Zr] = 10 com velocidade de varredura de 100 mV·s ⁻¹ . Atmosfera de etileno.	85
Figura 16. Relação entre ln(I _t -I _f) para a onda catódica em -0,9 V vs Tempo para (tBuCp) ₂ ZrCl ₂ com [Al/Zr] = 200 em atmosfera de etileno.....	86
Figura 17. Relação entre tempo de meia-vida (t _{1/2}) e atividade catalítica em polimerização de etileno.....	88
Figura 18. (a) Relação entre o <i>gap</i> eletroquímico (G) vs atividade catalítica dos metallocenos Cp ₂ ZrCl ₂ e (RCp) ₂ ZrCl ₂ ; (b) Relação entre o <i>gap</i> eletroquímico (G) vs atividade catalítica dos metallocenos Cp ₂ ZrCl ₂ e R(Ind) ₂ ZrCl ₂	90
Figura 19. Relação entre potencial de redução (E _{pc1}) e peso molecular (M _w) para os polímeros obtidos. Cp = Cp ₂ ZrCl ₂ ; MeCp = (MeCp) ₂ ZrCl ₂ ; tBu = (tBuCp) ₂ ZrCl ₂ ; iBu = (iBuCp) ₂ ZrCl ₂ ; nBu = (nBuCp) ₂ ZrCl ₂ ; Me ₂ Si = Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂ ; EtIndH ₄ = Et(IndH ₄) ₂ ZrCl ₂ e EtInd = Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	93

Figura 20. Relação entre o <i>gap</i> eletroquímico (<i>G</i>) vs peso molecular (<i>M_w</i>) dos polímeros obtidos. Cp = Cp ₂ ZrCl ₂ ; MeCp = (MeCp) ₂ ZrCl ₂ ; <i>i</i> Bu = (<i>i</i> BuCp) ₂ ZrCl ₂ ; <i>n</i> Bu = (<i>n</i> BuCp) ₂ ZrCl ₂ ; Me ₂ Si = Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂ ; EtIndH ₄ = Et(IndH ₄) ₂ ZrCl ₂ e EtInd = Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	94
Figura 21. Energias de Ligação de complexos metallocenos e sua relação com atividade catalítica na polimerização do etileno.	96
Figura 22. Relação entre a energia de ligação e o comprimento de onda de absorção no UV-vis, e destes com a atividade catalítica. (Resolução: UV-vis = 1 nm; XPS = 0,05 eV).	98
Figura 23. Relação entre a energia de ligação e o comprimento de onda de absorção no UV-vis, e destes com o peso molecular dos polímeros obtidos.	99
Figura 24. Relação entre a energia de ligação e o comprimento de onda de absorção no UV-vis, e destes com a atividade catalítica no caso de metallocenos com ponte.	100
Figura 25. Relação entre a energia de ligação e o <i>gap</i> eletroquímico, e destes com a atividade catalítica.	101
Figura 26. Relação entre a energia de ligação e o <i>gap</i> eletroquímico, e destes com a polidispersão dos polímeros obtidos.	102
Figura 27. Sinais de EXAFS dos sistemas homogêneos.	104
Figura 28. Transformadas de Fourier dos metallocenos homogêneos.	105
Figura 29. Influência da distância interatômica no par Zr-C sobre a atividade catalítica para zirconocenos sem ponte.	107
Figura 30. Relação do <i>gap</i> eletroquímico com a distância interatômica no par Zr-C e o efeito destes sobre a atividade catalítica.	108
Figura 31. Relação da distância interatômica do par Zr-Cl com o tempo de meia-vida (<i>t</i> _{1/2}) e o efeito destes sobre o peso molecular dos polímeros obtidos em polimerização de etileno.	109
Figura 32. Relação do <i>gap</i> eletroquímico com a distância interatômica do par Zr-C e o efeito destes sobre a polidispersidade dos polímeros obtidos.	109
Figura 33. Deconvoluções dos cromatogramas dos polímeros obtidos pela combinação dos catalisadores homogêneos na relação molar 1:1, 1:3 e 3:1.	119
Figura 34. Deconvoluções dos cromatogramas dos polímeros obtidos com as combinações Cp ₂ ZrCl ₂ 1,5:1 (<i>t</i> BuCp) ₂ ZrCl ₂ e Cp ₂ ZrCl ₂ 1:9 (<i>t</i> BuCp) ₂ ZrCl ₂ . As deconvoluções à esquerda foram obtidas dos dados de GPC, enquanto que na direita são das curvas previstas.	120
Figura 35. Termogramas de microcalorimetria de polímeros obtidos com metallocenos isolados (a) e combinados (b).	122
Figura 36. Espectros de absorção de UV-vis resultante das combinações de metallocenos.	124
Figura 37. Relação entre o deslocamento batocrômico sofrido pelo sistema combinado após a adição de co-catalisador e a atividade. Para os zirconocenos, os valores de deslocamento e atividade são as médias entre os sistemas sem ponte.	126
Figura 38. Espectros moleculares de absorção no UV-vis dos complexos metallocenos Cp ₂ ZrCl ₂ , (<i>n</i> BuCp) ₂ ZrCl ₂ e (<i>t</i> BuCp) ₂ ZrCl ₂ combinados em diferentes proporções.	127
Figura 39. Voltamograma de pulso diferencial de 6,7×10 ⁻⁴ mol·L ⁻¹ Cp ₂ ZrCl ₂ , 6,05×10 ⁻³ mol·L ⁻¹ (<i>t</i> BuCp) ₂ ZrCl ₂ e Cp ₂ ZrCl ₂ 1:1 (<i>t</i> BuCp) ₂ ZrCl ₂ . <i>v</i> = 100 mV·s ⁻¹ . Varredura anódica.	128
Figura 40. Voltamograma de pulso diferencial. (a) 1,1×10 ⁻³ mol·L ⁻¹ Cp ₂ ZrCl ₂ , 3,3×10 ⁻³ mol·L ⁻¹ (<i>n</i> BuCp) ₂ ZrCl ₂ e Cp ₂ ZrCl ₂ 1:3 (<i>n</i> BuCp) ₂ ZrCl ₂ . (b) 2,73×10 ⁻³ mol·L ⁻¹ Cp ₂ ZrCl ₂ , 8,5×10 ⁻⁴ mol·L ⁻¹ (<i>n</i> BuCp) ₂ ZrCl ₂ e Cp ₂ ZrCl ₂ 3:1 (<i>n</i> BuCp) ₂ ZrCl ₂ . <i>v</i> = 100 mV·s ⁻¹ . Varredura catódica.	129

Figura 41. Voltamograma de pulso diferencial de $4,1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Cp}_2\text{ZrCl}_2$, $1,37 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} (t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ e Cp_2ZrCl_2 3:1 $(t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$. $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Varredura catódica.	129
Figura 42. Voltamograma de pulso diferencial. (a) $2,74 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Cp}_2\text{ZrCl}_2$, $1,84 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} (t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ e Cp_2ZrCl_2 1,5:1 $(t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$. (b) $6,7 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Cp}_2\text{ZrCl}_2$, $6,05 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} (t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ e Cp_2ZrCl_2 1:9 $(t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$. $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Varredura catódica. Atmosfera de argônio.	130
Figura 43. Voltamogramas cíclicos sucessivos de $4,1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Cp}_2\text{ZrCl}_2$ e $1,37 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} (t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ com $[\text{Al}/\text{Zr}] = 2,5$ e velocidade de varredura de $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Atmosfera de etileno.	132
Figura 44. Espectro de DRITS do catalisador G56. Detalhe: expansão da região entre 3000 e 2800 cm^{-1}	140
Figura 45. Correlação entre o teor de metal imobilizado e a área da banda dos grupos silanol isolados.	141
Figura 46. SEM (esquerda) e EDX (direita) do catalisador G56.	142
Figura 47. Espectro de DRS-UV-vis do sistema Cp13 suportado sobre sílicas de diferentes naturezas. Resolução: 1 nm , massa de amostra: 100 mg . No detalhe o espectro de absorvância no UV-vis das espécies homogêneas.	144
Figura 48. Espectro de DRS-UV-vis do sistema Cp13 suportado sobre sílicas e ativado com MAO na relação molar $[\text{Al}/\text{Zr}] = 300$. Resolução: 1 nm	145
Figura 49. Voltamogramas de pulso diferencial para metallocenos suportados em sílica. $V = 25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	146
Figura 50. Voltamogramas de pulso diferencial para G48, G56, AER, G55, M41, HID e ICR, $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	147
Figura 51. Isotermas e <i>loops</i> de histerese dos sistemas catalíticos. No detalhe, os tipos de poros classificados segundo os <i>loops</i> de histerese.	149
Figura 52. Efeito do teor de metal sobre a constante <i>C</i> do modelo BET.	153
Figura 53. Efeito da concentração de recobrimento de superfície (Γ) sobre a polaridade de superfície (<i>C</i>).	154
Figura 54. Sinais de EXAFS dos catalisadores suportados sobre sílicas.	155
Figura 55. Transformas de Fourier dos sinais de EXAFS dos catalisadores suportados sobre sílicas.	156
Figura 56. Redução na distância do par Zr-C em função do aumento do diâmetro de poro. ...	158
Figura 57. Efeito da concentração de recobrimento de superfície (Γ) sobre a distância Zr-C dos metallocenos suportados.	160
Figura 58. Curvas de SAXS, plotadas como $I(q) \times q$, para as sílicas utilizadas como suportes dos sistemas catalíticos.	161
Figura 59. Curvas de SAXS, plotadas como $I(q) \times q$, para os sistemas catalíticos suportados sobre as sílicas.	162
Figura 60. Influência da polaridade de superfície das partículas de catalisador sobre o tamanho dos poros e agregados de partículas.	164
Figura 61. Catalisadores G55 e G48 observados por AFM.	165
Figura 62. Catalisador HID observado por AFM.	165

Figura 63. Catalisador AER observado por AFM. O corte em perfil no relevo mostra as medidas de um poro com forma de fenda na superfície.	166
Figura 64. Imagens de AFM do suporte MCM-41 (esquerda) e do sistema catalítico M41 (direita).....	166
Figura 65. Imagens de AFM do suporte Crisotila (esquerda) e do sistema catalítico ICR (direita).....	167
Figura 66. Imagem de superfície dos sistemas G56 e HID mostrando os agregados de partículas.	168
Figura 67. Atividade catalítica em polimerização de etileno dos catalisadores suportados sobre sílicas.....	169
Figura 68. Relação entre atividade catalítica e a diferença da banda de absorção do sistema suportado e a banda de absorção do sistema suportado ativo após a adição de MAO.	170
Figura 69. Relação entre o tipo de sílica e a atividade do sistema catalítico na reação de polimerização. Teor de Zr (% Zr/SiO ₂) no detalhe das barras.....	171
Figura 70. Relação entre diâmetro de poro do suporte e atividade catalítica em polimerização de etileno.....	172
Figura 71. Curva de distribuição de tamanho médio de poros em função da área dos poros...174	174
Figura 72. Curva de distribuição de tamanho médio de poros em função do volume de poros.....	174
Figura 73. Influência do tamanho da partícula, determinado por AFM, sobre a atividade em polimerização de etileno.	177
Figura 74. Difractogramas de XRD de polietilenos obtidos com os catalisadores suportados G48, ICR e M41.....	179
Figura 75. Micrografias de SEM das fibras dos polímeros obtidos com os catalisadores suportados M41, ICR e G48.....	180
Figura 76. Relação entre o diâmetro de poro dos suportes e o tamanho das fibras dos polímeros obtidos.....	181
Figura 77. Efeito da distância Zr-O sobre o peso molecular dos polímeros obtidos.....	183
Figura 78. Influência da distância Zr-C sobre a polidispersidade dos polímeros obtidos.....	185
Figura 79. Deconvoluções dos cromatogramas de GPC dos polímeros obtidos com sistemas catalíticos suportados sobre sílicas.	186
Figura 80. Espectro de UV-vis-DRS do sistema Cp13 suportado sobre Alumina, SBA-15 e ITQ-2 (esquerda) e após a ativação com MAO na relação molar [Al/Zr] = 300 (direita). Resolução: 1 nm, massa de amostra: 100 mg. No detalhe o espectro de absorbância no UV-vis das espécies homogêneas.....	191
Figura 81. Voltamogramas de pulso diferencial para SMAO, M22, IT2, ALU e NHI, $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	192
Figura 82. Catalisador NHI (12,9 % Zr/SiO ₂): (a) voltamograma de pulso diferencial $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (b) voltamograma de onda quadrada, Freq. = 60 Hz.	193
Figura 83. Catalisador S15: (a) voltamograma de pulso diferencial $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (b) voltamograma de onda quadrada, Freq. = 5 Hz.	194
Figura 84. Voltamogramas de pulso diferencial (DPV, $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) e onda quadrada (SWV, Freq. = 10 Hz) para o catalisador S15.	194

Figura 85. Isotermas e <i>loops</i> de histerese dos catalisadores suportados sobre sílicas. No detalhe, os tipos de poros classificados segundo os <i>loops</i> de histerese.....	195
Figura 86. Relação entre a densidade de Zr e a área específica dos catalisadores.	199
Figura 87. Sinais de EXAFS dos catalisadores suportados.	200
Figura 88. Transformadas de Fourier dos sinais de EXAFS.	201
Figura 89. Influência da polaridade (obtida por BET) de superfície sobre a distância interatômica Zr-O.....	203
Figura 90. Curvas de SAXS, plotadas como $I(q) \times q$, para os sólidos mesoporosos utilizados como suportes dos sistemas catalíticos.	204
Figura 91. Curvas de SAXS, plotadas como $I(q) \times q$, para os sistemas catalíticos suportados sobre os sólidos mesoporosos.	205
Figura 92. Imagens de AFM dos suportes Sílica não-hidrolítica e Sílica MAO e os respectivos sistemas catalíticos NHI e SMAO.	207
Figura 93. Imagens de AFM dos suportes Alumina e ITQ-2 e dos respectivos sistemas catalíticos ALU e IT2.....	208
Figura 94. Imagens de AFM dos suportes SBA-15 e MCM-22 e dos respectivos sistemas catalíticos S15 e M22.....	209
Figura 95. Imagens de AFM do suporte Crisotila e o sistema catalítico nCR.....	209
Figura 96. Imagem de superfície dos catalisadores IT2, M22, S15, SMAO e nCR mostrando os agregados de partículas na forma de fibras.....	210
Figura 97. Atividade catalítica em polimerização de etileno dos catalisadores suportados.	211
Figura 98. Relação entre atividade catalítica e a diferença da banda de absorção do sistema suportado e a banda de absorção do sistema suportado ativo após a adição de MAO.	212
Figura 99. Diferença entre os sinais de intensidade obtidos na voltametria de pulso diferencial.....	213
Figura 100. Relação entre a intensidade do sinal e a atividade catalítica.	213
Figura 101. Atividade catalítica dos metallocenos suportados em polimerização de etileno. Os teores de metal imobilizado (% Zr/SiO ₂ ; e para ALU % Zr/Al ₂ O ₃) encontram-se incluídos nas barras.	214
Figura 102. Curvas de distribuição de tamanho médio de poros em função da área dos poros.....	217
Figura 103. Curvas de distribuição de tamanho médio de poros em função da área dos poros.....	217
Figura 104. Influência do diâmetro médio de partícula sobre a atividade catalítica.	218
Figura 105. Efeito da distância interatômica no par Zr-C sobre a atividade catalítica dos sistemas suportados.....	219
Figura 106. Difractogramas de XRD de polietilenos obtidos com os catalisadores suportados ALU, NHI, M22 e IT2.	222
Figura 107. Micrografias de SEM das fibras de polímeros obtidos com os catalisadores suportados ALU, M22, NHI e IT2.....	222
Figura 108. Difractograma de XRD do suporte ITQ-2 que originou o catalisador suportado IT2.....	223

Figura 109. Efeito da distância Zr-O sobre o peso molecular dos polímeros obtidos.....	224
Figura 110. Deconvoluções dos cromatogramas de GPC dos polímeros obtidos com sistemas catalíticos suportados sobre materiais mesoporosos.....	227
Figura 111. Densidade de átomos de Zr pela unidade de área específica dos sistemas suportados.....	233
Figura 112. Atividades catalíticas dos catalisadores suportados e densidades de átomos de Zr por unidade de área.	234
Figura 113. Espectro de MALDI-TOF-MS dos íons positivos (m/z 200-1000) para os catalisadores G56 (a) e HID (b) e atribuição das espécies potencialmente presentes.	235
Figura 114. Espectro de MALDI-TOF-MS (m/z 200-1000) para o catalisador SMAO e atribuição das espécies potencialmente presentes.....	238
Figura 115. Curva de distribuição de tamanho médio de poros em função da área dos poros. Em cima: distribuição de tamanho para catalisadores suportados sobre sílicas. Em baixo: distribuição de tamanho para catalisadores suportados sobre alumino-silicatos.	240
Figura 116. Rugosidade RMS de superfície dos catalisadores suportados obtidos através de AFM.....	241
Figura 117. Influência das propriedades texturais sobre a distância Zr-C.....	242
Figura 118. Efeito da distância Zr-C sobre a atividade catalítica.	243
Figura 119. Influência da polaridade de superfície sobre a distância interatômica Zr-O.	244
Figura 120. Efeito da distância na ligação Zr-C sobre a polidispersão dos polímeros obtidos.....	246
Figura 121. Cromatograma e curvas de deconvolução do polímero obtido com o sistema Cp_2ZrCl_2 1:1 Cp_2TiCl_2 , onde: Cp_2TiCl_2 . — curva de GPC; — fração molar resultante da deconvolução do Cp_2ZrCl_2 ; - - - fração molar resultante da deconvolução do Cp_2TiCl_2 ; curva soma das espécies componentes.	269
Figura 122. Subtração do sinal de ruído de fundo e normalização.....	273
Figura 123. Transformada de Fourier da Figura 122 indica as distâncias entre absorvedor e retroespalhados (átomos vizinhos). Na linha pontilhada entre 1,5 e 4 Å estão os picos de interesse.....	273
Figura 124. Transformada de Fourier Inversa dos picos entre 1,5 e 4,0 Å da Figura 123 e curva de ajuste (linha pontilhada) para refinar determinação.....	274

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Ângulos de cone de Tolman para alguns substituintes no anel aromático ⁶⁴	17
Tabela 2. Ângulo entre os planos do anel aromático para alguns metallocenos ¹⁸	18
Tabela 3. Propriedades físicas de vários tipos de sílica ¹⁰³	33
Tabela 4. Concentração de grupos silanol de superfície em sílicas obtidas por diferentes métodos de síntese ¹⁰⁹	35
Tabela 5. Exemplos de rotas utilizadas no preparo de metallocenos suportados.	41
Tabela 6. Atividade catalítica, pesos moleculares (Mw) e polidispersidade (PDI) dos polímeros obtidos com sistemas homogêneos sem ponte em reação de polimerização de etileno.	66
Tabela 7. Atividade catalítica, pesos moleculares (Mw) e polidispersidade (PDI) dos polímeros obtidos com sistemas homogêneos com ponte em reação de polimerização de etileno.	67
Tabela 8. Atividade catalítica, pesos moleculares (Mw) e polidispersidade (PDI) dos polímeros obtidos com sistemas homogêneos com diferentes centros metálicos em reação de polimerização de etileno.	68
Tabela 9. Efeito da temperatura de reação sobre atividade catalítica, peso molecular (Mw) e polidispersidade (PDI) dos polímeros produzidos por Cp ₂ ZrCl ₂ e Cp ₂ TiCl ₂	69
Tabela 10. Potenciais catódicos sobre o centro metálico, potenciais anódicos sobre os ligantes e banda de transferência de carga (LMCT) para os metallocenos investigados.	80
Tabela 11. Potenciais catódicos sobre o centro metálico, potenciais anódicos sobre os ligantes e bandas de transferência de carga (LMCT) para Cp ₂ MCl ₂ (M = Ti, Zr ou Hf).	81
Tabela 12. Velocidade de decomposição (k _{obs}) e tempo de meia-vida (t _{1/2}) dos metallocenos em presença de MAO e etileno.	87
Tabela 13. Potenciais catódicos do centro metálico (M ^{IV/III}), potenciais anódicos (L ⁻ /L ⁰), <i>gap</i> eletroquímico (<i>G</i>), absorção no espectro eletrônico (LMCT) e atividade catalítica.	89
Tabela 14. Atividades catalíticas, pesos moleculares (Mw) e polidispersidades (PDI) dos polímeros obtidos com metallocenos em polimerização de etileno.	91
Tabela 15. Resultados obtidos através do ajuste do primeiro pico da FT. R é a distância interatômica, N o número de coordenação, σ^2 o fator Debye-Waller e χ^2 é a qualidade do ajuste.	106
Tabela 16. Distâncias interatômicas dos pares Zr-C, comprimento de onda no UV-vis e energia de ligação dos metallocenos com ponte.	111
Tabela 17. Atividade catalítica e características dos polímeros obtidos pela combinação equimolar de metallocenos.	113
Tabela 18. Efeito da temperatura sobre as frações de peso molecular nos sistemas combinados	116
Tabela 19. Atividade catalítica dos sistemas combinados, peso molecular (Mw), polidispersão (PDI), frações obtidas por deconvolução dos cromatogramas, ponto de fusão e cristalinidade dos polímeros obtidos pela variação na relação molar.	118
Tabela 20. Velocidade de consumo*, Velocidade de decomposição (k _{obs}) e tempo de meia-vida (t _{1/2}) dos metallocenos em presença de MAO e etileno.	133
Tabela 21. Teor de metal fixado nos sistemas suportados resultantes.	139

Tabela 22. Concentração de Zr no eluato dos catalisadores suportados.....	143
Tabela 23. Adsorção de nitrogênio dos sistemas antes e após a imobilização de metallocenos sobre a superfície das sílicas.....	150
Tabela 24. Densidade de Zr fixado por unidade de área.....	152
Tabela 25. Resultados obtidos através do ajuste do primeiro pico da FT. R é a distância interatômica e χ^2 é a qualidade do ajuste.....	157
Tabela 26. Escala espacial das partículas primárias dos suportes e catalisadores e dos agregados de partículas dos catalisadores.....	163
Tabela 27. Atividade catalítica e propriedades dos polietilenos resultantes.....	178
Tabela 28. Influência do diâmetro de poro sobre o peso molecular (calculado pelo método BET).....	182
Tabela 29. Teor de metal imobilizado nos sistemas suportados.....	189
Tabela 30. Concentração de Zr no eluato dos catalisadores suportados.....	190
Tabela 31. Adsorção de nitrogênio dos sistemas antes e após a imobilização de metallocenos sobre a superfície dos suportes.....	197
Tabela 32. Densidade de Zr fixado por unidade de área.....	198
Tabela 33. Resultados obtidos através do ajuste do primeiro pico da TF. R é a distância interatômica e χ^2 é a qualidade do ajuste.....	202
Tabela 34. Escala espacial das partículas primárias dos suportes e dos catalisadores.....	206
Tabela 35. Atividade catalítica e propriedades dos polietilenos obtidos.....	220
Tabela 36. Frações de polímero de baixo peso molecular calculados a partir da deconvolução das curvas de GPC.....	228
Tabela 37. Atividades catalíticas dos catalisadores metallocenos individuais, atividade teórica esperada pela mistura 1:1 e a atividade real; pesos moleculares individuais, peso molecular teórico esperado pela mistura e peso molecular real; polidispersão temperaturas de fusão/cristalização e cristalinidade dos polímeros obtidos.....	230
Tabela 38. Fragmento da planilha de Excel usada para a deconvolução de curvas de GPC. (n) número de frações molares componentes da curva de GPC, neste caso n = 2; (x) fração molar de cada componente; (Mn) massa molecular numérica média de cada componente; ($\Sigma\Delta 2$) resíduo da curva gerada pela deconvolução; (log MW) e (W) dados obtidos da curva de GPC (para fins ilustrativos colocados apenas os primeiros 4 pontos da tabela).....	268
Tabela 39. Exemplo dos resultados de cálculo onde se escolheu os valores de n tendo como critério a não repetição de valores de peso molecular das frações (células em cinza). Note que o valor de resíduo ($\Sigma\Delta 2$) do melhor cálculo não é necessariamente o menor.....	270

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Exemplos de estruturas de metallocenos.....	8
Esquema 2. Sistema metalloceno/alumínio-alquil utilizado por Breslow ²³ no estudo de mecanismo de polimerização ao final da década de 1950.	9
Esquema 3. Proposta de coordenação do metalloceno pelo MAO ³⁷	10
Esquema 4. Desativação bimolecular de espécies metalocênicas homogêneas ⁴⁶	11
Esquema 5. Formação do centro ativo segundo o mecanismo de Kaminsky.....	12
Esquema 6. Propagação segundo mecanismo Cossee-Arlman.....	13
Esquema 7. Modelo de coordenação-inserção proposto por Kaminsky.....	13
Esquema 8. Reações de transferência de cadeia.....	14
Esquema 9. Mecanismo de desativação do sistema metalloceno em reação ⁵⁴	15
Esquema 10. Uso do ângulo de abertura (esquerda) e ângulo de cone de Tolman (direita).....	17
Esquema 11. Ângulo entre os planos do anel aromático.....	17
Esquema 12. (I) grupos vicinais, (II) grupos geminais, (III) água fisicamente adsorvida, (IV) grupos isolados, (V) pontes siloxanas.....	34
Esquema 13. Espécies propostas para sílicas pré-funcionalizadas com MAO ⁸⁵	35
Esquema 14. (Ia) grupo hidroxil coordenado a um tetraedro do cátion Al ³⁺ , (IIa) ponte formada por um grupo hidroxil entre um cátion tetraédrico e um cátion octaédrico, (IIb) ponte formada por um grupo hidroxil entre dois cátions octaédricos, (III) grupo hidroxil ligado a três cátions octaédricos e (Ib) grupo hidroxil coordenado a um cátion octaédrico.....	37
Esquema 15. Sítios ácidos e básicos de Lewis.....	37
Esquema 16. Estrutura de alumino-silicatos mesoporos: (I) poros no formato hexagonal de uma MCM-41, (II) poros cilíndricos da SBA-15, (III) cavidades da MCM-22 e (IV) as folhas após a deslaminção de uma MCM-22 gerando a ITQ-2.....	38
Esquema 17. Catalisadores suportados no interior dos poros de uma SBA-15 produzindo polímero por <i>extruded-polymerization</i> (adaptado da referência 119).....	39
Esquema 18. Estrutura proposta para uma nano-fibra de crisotila (adaptado da referência 129). (I) rede de tetraedros de sílica, (II) a rede forma uma estrutura hexagonal, (III) a estrutura hexagonal forma a estrutura de partículas primárias, (IV) o agregado de estruturas primárias forma a nano-fibra, que é o agregado secundário.....	40
Esquema 19. Reação do metalloceno homogêneo com o grupo funcional hidroxil e com formação de espécies mono- e bidentadas.....	43
Esquema 20. Suporte pré-funcionalizado com o co-catalisador.....	44
Esquema 21. Metalloceno imobilizado na extremidade de um espaçador vertical.....	45
Esquema 22. Metallocenos imobilizados entre espaçadores horizontais.....	45
Esquema 23. Preparo dos sistemas suportados.....	54
Esquema 24. Impedimento estérico causado pelos substituintes butila.....	66
Esquema 25. Diagrama de orbital molecular de um zirconoceno ²⁰¹	71

Esquema 26. Diagrama de orbital molecular de um zirconoceno em contato com co-catalisador MAO ²⁰¹	73
Esquema 27. Reações eletródicas para L ₂ Zr ^{IV} Cl ₂	77
Esquema 28. Efeito estérico causado pelos substituintes na esfera de coordenação do metaloceno. (a) (<i>n</i> BuCpZr), (b) (<i>i</i> BuCpZr) e (c) (<i>t</i> BuCpZr).....	92
Esquema 29. Espécie dímera postulada por Coevoet <i>et al.</i> ⁴⁰	123
Esquema 30. Transferência de elétrons a partir do processo de eletrodo.	131
Esquema 31. Impedimento estérico causado pelos metalocenos imobilizados após a fixação na superfície.	141
Esquema 32. Poro de maior diâmetro (esquerda) e poro de menor diâmetro (direita) com grupos silanol intra-globulares.....	159
Esquema 33. Proximidade dos grupos silanol em um poro com diâmetro inferior a 100 Å. ...	171
Esquema 34. O efeito causado por poros de pequeno diâmetro na natureza das espécies de metalocenos imobilizados.	176
Esquema 35. Efeito da distância interatômica do par Zr-O (R _{Zr-O}) sobre a etapa de terminação de cadeia de polímero.....	184
Esquema 36. Efeito da distância interatômica do par Zr-O (R _{Zr-O}) sobre a etapa de terminação de cadeia de polímero.	225
Esquema 37. O efeito causado por poros de pequeno diâmetro na natureza das espécies suportadas geradas.	236
Esquema 38. Interação do metaloceno com o MAO funcionalizado sobre a superfície do catalisador SMAO.....	237
Esquema 39. Possível interação entre grupos silanol e os metalocenos suportados no interior de poros de pequeno diâmetro.	243
Esquema 40. Efeito da distância interatômica do par Zr-O sobre a etapa de terminação de cadeia de polímero.	245
Esquema 41. Esquema de Anel de radiação Síncrotron. Adaptado de ¹⁸³	272

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- AFM – (*atomic force microscopy*) - microscopia de força atômica
- [Al/M] – razão molar alumínio/metal
- BET – adsorção/dessorção de nitrogênio através do método de Brunauer-Emett-Teller
- c.g.a. – *co-ordination gap aperture*
- CHN – análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio
- CTBA – hexadeciltrimetilamônio
- DFT – (*density funcional theory*) - teoria de densidade funcional
- DRIFTS – (*diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy*) - espectroscopia de refletância difusa do infravermelho com transformada de Fourier
- UV-DRS – (*molecular ultraviolet-visible absorption spectrometry - diffuse reflectance spectroscopy*) - espectroscopia de refletância difusa no ultravioleta visível
- DSC – (*differential scanning calorimetry*) - calorimetria diferencial de varredura
- EDS – (*energy dispersive spectroscopy*) - espectroscopia de emissão de raios-X por dispersão de energia
- Epc – potencial de redução
- Epo- potencial de oxidação
- EXAFS – (*extended X-ray absorption fine structure*) - espectroscopia de absorção de raio-X na estrutura fina
- G – *gap* eletroquímico
- GPC – cromatografia de permeação em gel
- HOMO – (*highest occupied molecular orbital*) - orbital molecular ocupado de mais alta energia
- I – corrente elétrica
- ITQ-2 – UPV - *Instituto de Tecnologia Química* – Universidade Politécnica de Valência
- ICP-OES – (*inductively coupled plasma - optical emission spectroscopy*) – espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado
- LMCT – (*ligand-to-metal charge-transfer transition*) – transição de transferência de carga ligante-metal
- LUMO – (*lowest unfilled molecular orbital*) - orbital molecular não ocupado de mais baixa energia
- MAO – metilaluminoxana
- MCM-22 – *Mobil Composition of Matters*
- MCM-41 – *Mobil Composition of Matters*

Mw – peso molecular ponderal médio
Mn – peso molecular numérico médio
ODS - octadeciltrimetoxisilano
PDI – polidispersidade
PE – polietileno
RBS – (*Rutherford backscattering spectrometry*) – espectroscopia de retroespalhamento Rutherford
SAXS – (*small-angle X-ray scattering*) – espalhamento de raios-X em baixo ângulo
SBA-15 - *Santa Barbara Amorphous*
SEM – (*scanning electron microscopy*) – microscopia eletrônica de varredura
SMAO – sílica-MAO
TEA – trietilalumínio
TEOS - tetraetilortosilicato
T_f – temperatura de fusão
TF – transformada de Fourier
TMA – trimetilalumínio
UV-Vis – (*molecular ultraviolet-visible absorption spectrometry*) - ultravioleta visível
 χ_c - cristalinidade
XPS – (*X-ray photoelectron spectroscopy*) - espectroscopia fotoeletrônica de raios-X
G56 – catalisador metaloceno híbrido suportado sobre sílica comercial Grace 956
G55 - catalisador metaloceno híbrido suportado sobre sílica comercial Grace 955
G48 - catalisador metaloceno híbrido suportado sobre sílica comercial Grace 948
HID - catalisador metaloceno híbrido suportado sobre sílica xerogel obtida pela rota hidrolítica
AER - catalisador metaloceno híbrido suportado sobre sílica aerogel obtida sob condição super crítica
M41 - catalisador metaloceno híbrido suportado sobre MCM-41
ICR - catalisador metaloceno híbrido suportado sobre crisotila na forma lixiviada
NHI - catalisador metaloceno híbrido suportado sobre sílica xerogel obtida pela rota não-hidrolítica e com alto teor de Zr
SMAO – catalisador metaloceno híbrido suportado sobre sílica-MAO comercial
ALU - catalisador metaloceno híbrido suportado sobre alumina comercial
S15 - catalisador metaloceno híbrido suportado sobre alumino-silicato SBA-15
IT2 - catalisador metaloceno híbrido suportado sobre alumino-silicato ITQ-2
M22 - catalisador metaloceno híbrido suportado sobre alumino-silicato MCM-22
nCR - catalisador metaloceno híbrido suportado sobre crisotila na forma natural

RESUMO

Em 2007, aproximadamente 4 milhões de toneladas de poliolefinas foram produzidas com catalisadores metallocenos e estima-se que a taxa de crescimento dos polímeros produzidos com estes catalisadores chegue a 200 % até 2010. O desempenho desses sistemas catalíticos é extremamente dependente da esfera de coordenação e do átomo central. O objetivo da presente tese foi investigar o papel da estrutura em sistemas metallocênicos híbridos homogêneos e suportados bem como os efeitos sobre a *performance* em termos de atividade catalítica e propriedades dos polímeros obtidos.

Uma série de metallocenos, a saber: Cp_2ZrCl_2 , Cp_2TiCl_2 , Cp_2HfCl_2 , $(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2$, $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$, $(i\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$, $(t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$, $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$, e $\text{MeSi}_2(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ foi avaliada em termos de atividade catalítica e propriedades dos polietilenos produzidos. Devido à maior atividade da combinação Cp_2ZrCl_2 e $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$, na razão molar 1:1, esse sistema foi escolhido para ser imobilizado seqüencialmente sobre sílicas (xerogel, aerogel, sílicas comerciais, MCM-41, crisotila lixiviada), e materiais mesoporos (sílica-zircônia, crisotila natural, MCM-22, ITQ-2, SBA-15, alumina, e sílica-MAO comercial).

Catalisadores homogêneos e suportados foram caracterizados por uma série de técnicas espectroscópicas (RBS, IR/DRIFTS, UV-vis/UV-vis-DRS, EXAFS, XPS, SAXS, XRD), eletroquímicas (CV e DPV), cromatográficas (MALDI-TOF-MS), microscópicas (SEM/EDX, AFM) e volumétricas (método BET).

Para sistemas homogêneos, os fatores eletrônicos continuam sendo a melhor forma de explicar o comportamento de metallocenos sem ponte, enquanto que para *ansa*-metallocenos, os efeitos estruturais impõem a maior contribuição. Já para os sistemas homogêneos híbridos, a atividade catalítica de um sistema composto por dois metallocenos não é resultado apenas da soma das *performances* individuais de cada componente da mistura, mas da interação eletrônica entre as espécies quando no meio reacional.

Para sistemas suportados, o teor de metal fixado, a estrutura do metalloceno imobilizado, a formação de espécies inativas, bem como a *performance* dos sistemas se mostraram dependentes do efeito imposto pelas características texturais dos suportes sobre a estrutura das espécies catalíticas suportadas. A maior atividade catalítica em polimerização de etileno (aprox. $6.500 \text{ kgPE} \cdot \text{molZr}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) foi obtida com o catalisador suportado usando sílica-MAO comercial com estreita distribuição de diâmetro de poro e baixa rugosidade de superfície. Para estes sistemas, um maior afastamento entre o metalloceno e a superfície do suporte, observado pelo aumento na distância interatômica Zr-O, leva a geração de polímeros de menor peso molecular.

ABSTRACT

In 2007, about 4 million tons of polyolefin were produced with metallocene catalysts and the rate of polymers produced by these catalysts should grow about 200 % up to 2010. The performance of those catalytic systems is extremely dependent on the coordination sphere and on metal center. The objective of the present thesis was to investigate the role of the structure in hybrid homogeneous and supported metallocene systems as well as the effects on their performance in terms of catalytic activity and properties of the resulting polymers.

A series of metallocenes, namely Cp_2ZrCl_2 , Cp_2TiCl_2 , Cp_2HfCl_2 , $(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2$, $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$, $(i\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$, $(t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$, $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$, and $\text{MeSi}_2(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, were evaluated in terms of catalytic activity and properties of the produced polyethylenes. Due to the largest catalyst activity, the combination between Cp_2ZrCl_2 and $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$, in the molar ratio 1:1 was chosen for the investigation of the supported systems. Grafting reactions were carried on silicas (xerogel, aerogel, commercial silicas, MCM-41, leached chrysotile), and mesoporous materials (silica-zirconia, natural chrysotile, MCM-22, ITQ-2, SBA-15, alumina, and commercial silica-MAO).

Homogeneous and supported catalysts were characterized by spectroscopic techniques (RBS, IR/DRIFTS, UV-vis/UV-vis-DRS, EXAFS, XPS, SAXS, XRD), electrochemical (CV and DPV), chromatographic (MALDI-TOF-MS), microscopic (SEM/EDX, AFM) and volumetric (BET method).

For the homogeneous systems, the electronic factors better describe the behavior of the unbridged metallocene, while for *ansa*-metallocene, the presence of the bridge render these systems more susceptible to structural effects. In the case of hybrid homogeneous systems, the catalytic activity is not an additive property of the individual performances, but of the electronic interaction among the species.

For the supported systems, the grafted metal content, the nature of the support species structure, the generation of inactive species, as well as the performance of the systems were dependent on textural characteristics of the supports. The highest catalytic activity in ethylene polymerization (ca. $6,500 \text{ kgPE}\cdot\text{molZr}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) was obtained with the supported catalyst using commercial MAO-modified silica, bearing narrow distribution of pore diameter and low surface roughness. For the supported systems, the higher the distance between the metallocene and the support surface, interpreted by the interatomic Zr-O distance measured by EXAFS, the smaller the molecular weight of the resulting polyethylenes.

1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Plásticos obtidos através da polimerização de olefinas correspondem ao maior volume de polímeros produzidos e comercializados pela indústria petroquímica mundial.

Catalisadores usados na polimerização de α -olefinas caracterizam-se por sua alta atividade, o que torna os processos economicamente rentáveis. No entanto, a fim de tornar o processo viável também sob o ponto de vista operacional, faz-se necessário obter sistemas catalíticos não somente muito ativos, mas também passíveis de controle dentro do reator, permitindo, desta forma, a continuidade operacional e versatilidade através da possibilidade de obtenção de diversos *grades* por simples variações nas condições de reação.

Desde a descoberta de um novo sistema catalítico, oriundo da combinação de metallocenos e metilaluminoxano (MAO) ¹, os catalisadores metalocênicos têm sido objeto de intensa pesquisa, não só devido a sua elevada atividade, mas também pela diversidade de novos materiais que eles permitem obter, em particular, copolímeros com propriedades controladas, tais como peso molecular e sua distribuição, bem como microestrutura polimérica ²⁻⁴. Catalisadores metalocênicos têm ganho maior emprego em unidades industriais de polimerização de olefinas nos últimos anos. As características dos polímeros obtidos com estes tipos de catalisadores agregam capital aos produtos gerados, interessando o mercado de resinas e aumentando o número de publicações na área.

A Figura 1 mostra o crescimento no mercado de polietileno obtido com catalisadores metallocenos (mPE) em relação ao crescimento no mercado global de polietilenos.

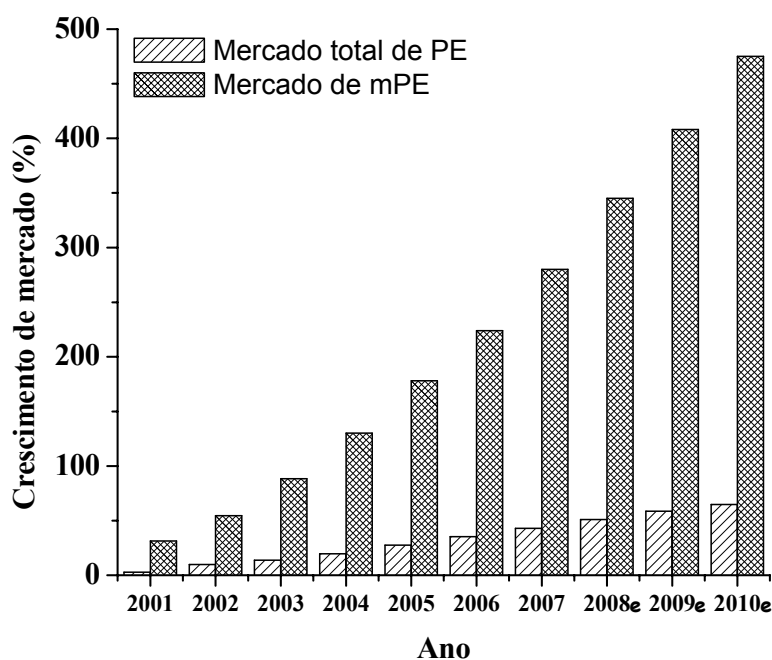


Figura 1. Crescimento no mercado de polietilenos (PE) e polietilenos obtidos com catalisadores metallocenos (mPE). Os anos de 2008 a 2010 são estimativas (e) ⁵.

O crescimento do mercado de polietilenos, previsto para esta década, é da ordem de 64 %, um crescimento entre 3 e 5 % ao ano. Já para a fração deste mercado, relativa aos polietilenos obtidos utilizando catalisadores metallocenos (mPE), está previsto 470 % de aumento, portanto, um crescimento muito mais elevado. Atualmente, o mercado de mPE já representa em torno de 5 a 6 % do mercado de polietilenos, correspondendo a 3 ou 4 milhões de toneladas de polímero.

Os principais processos industriais de polimerização empregam técnicas de suspensão (*slurry*), massa (*bulk*) ou leito fluidizado (fase-gás) em seus reatores de processo, como ilustrado pela Figura 2. O processo em suspensão (*Slurry*) usa como solvente um hidrocarboneto inerte, o catalisador suportado é injetado diretamente nos reatores onde é obtido o polímero que após centrifugação para a remoção do solvente, é seco e processado em extrusão. No processo conhecido como *Bulk*, o solvente utilizado é o próprio monômero (propeno). O catalisador suportado de alto rendimento é alimentado em um reator de pré-polimerização que transfere ao reator o catalisador pronto para reação. A mistura propeno residual e polímero obtido são separados e o polímero é seco e processado. Um dos mais novos *designs* em termos de reator de polimerização utiliza sistema de leito fluidizado com o próprio monômero, sendo conhecidos como processos de fase-gás. Neste processo pode ou não ser utilizado um reator de pré-polimerização do catalisador suportado. Após deixar a reação o polímero sofre a separação do gás residual, é seco e processado.

Independente da patente tecnológica (LyondellBasell (*Spherilene-Spheripol-Spherizone-Cataloy*), Phillips (*Cromo*), Union Carbide (*UNIPOL*), Hoechst (*Hoechstalen*), Borealis, Solvay, Exxon, etc.), os sistemas catalíticos utilizados em tais processos são suportados em sólidos inorgânicos. Em alguns casos o catalisador pode ser pré-polimerizado antes de alimentado ao reator, uma prática comum em catalisadores muito ativos em polimerização evitando que os centros catalíticos acabem encapsulados com o próprio polímero gerado levando a queda de atividade catalítica no reator e da perda da morfologia. A heterogeneização desses catalisadores tem por finalidade, essencialmente, o controle da morfologia do polímero e a melhoria das propriedades dos polímeros obtidos em termos de redução no teor de resíduo catalítico.

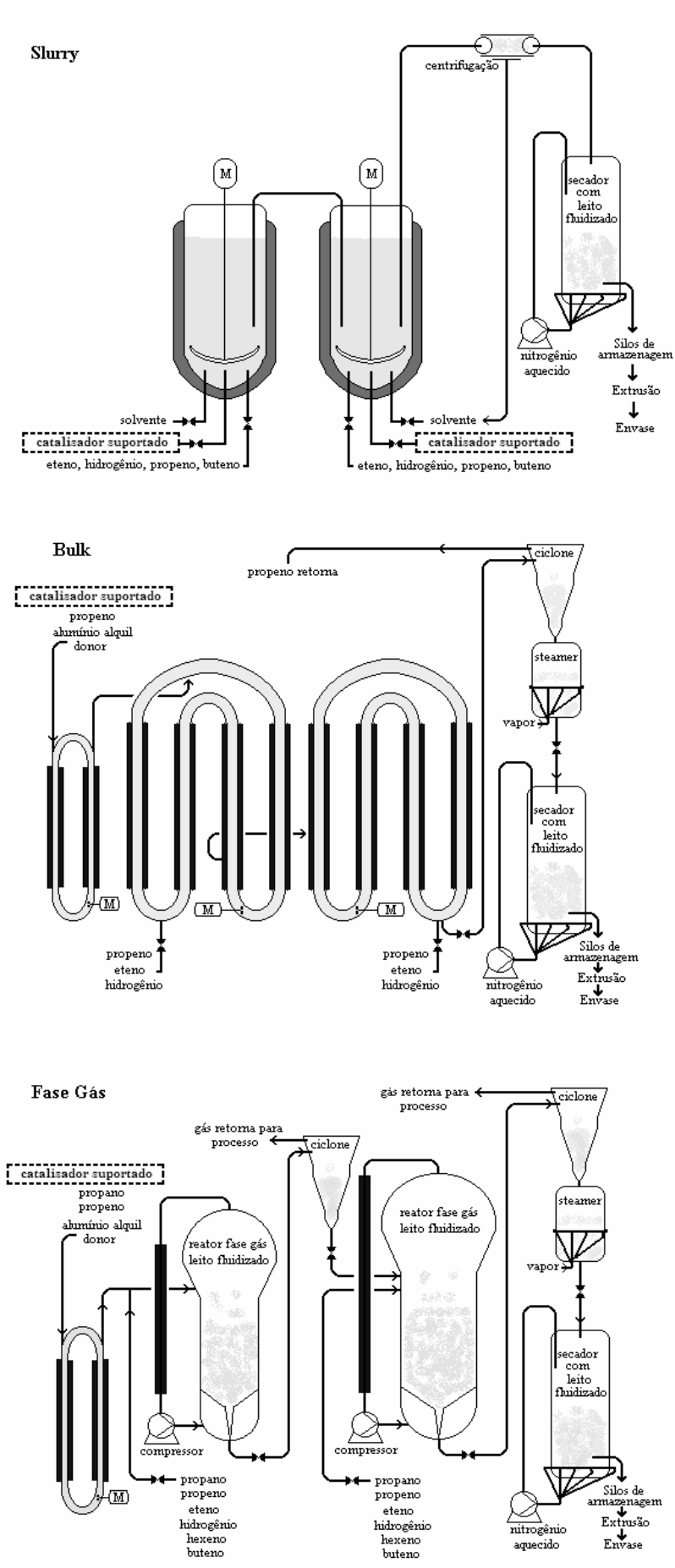


Figura 2. Processos industriais mais utilizados na obtenção de poliolefinas.

Em termos de processamento de polímeros, o peso molecular (M_w) e a distribuição de peso molecular ou polidispersidade (PDI) são fatores relevantes que influenciam as propriedades mecânicas e reológicas, respectivamente. Metallocenos caracterizam-se por produzirem polímeros dotados de distribuição de peso molecular estreita, que confere ao polímero melhores propriedades físicas em termos de claridade e de resistência ao impacto, por exemplo. Por outro lado, polímeros com distribuição de peso molecular mais larga apresentam maior fluidez no estado fundido durante o processamento, que é uma propriedade importante em técnicas de sopro e extrusão.

Alguns métodos têm sido adotados para controlar o M_w e PDI de polímeros. Do ponto de vista tecnológico, uma abordagem reside em utilizar reatores em série, submetidos a diferentes condições de polimerização, tais como temperatura e pressão parcial de hidrogênio. No entanto, embora efetivo, essa metodologia implica em complexidade tecnológica e custos de capital. Uma segunda abordagem reside na mistura de polímeros produzidos por catalisadores distintos. Nesse caso, a eventual presença de níveis elevados de gel, ou natureza muito distinta entre os polímeros pode acarretar problemas de miscibilidade. Finalmente, a combinação de dois sistemas catalíticos em um único reator, dotados de diferente resposta à temperatura, ao monômero e ao hidrogênio.

Com relação a essa terceira alternativa, envolvendo sistemas suportados, a maioria dos estudos publicados descreve o uso de sistemas catalíticos resultantes da combinação de catalisadores Ziegler-Natta com catalisadores metalocênicos⁶⁻⁹. Poucos estudos relatam a imobilização de dois catalisadores metalocênicos sobre um mesmo suporte. Em sistemas envolvendo a combinação de catalisadores, a ausência de bimodalidade encontra-se muitas vezes associada ao fato de que as condições de polimerização a qual o sistema é submetido podem ser favoráveis a um dos componentes catalíticos, mas não necessariamente a outro. Disso resulta que a atividade catalítica total deva-se essencialmente a uma das espécies, o que implica que a dispersidade do polímero resultante tenda à unimodalidade.

Assim, evidencia-se que a obtenção de polímeros com distribuição de peso molecular mais larga pode ser potencialmente atingida através da combinação de catalisadores metalocênicos de natureza distinta, imobilizados sobre um mesmo suporte. No entanto, dadas às diferenças estruturais de cada catalisador individual, dificilmente ambos os centros catalíticos atuam com atividades comparáveis sob as mesmas condições de reação e, portanto, a bimodalidade acaba não sendo observada. Pareceu-nos então relevante investigar qual seria o efeito de trabalhar com sistemas catalíticos de esfera de coordenação similares, dotados de comportamento semelhante frente às condições de polimerização, no peso molecular e na

distribuição de peso molecular dos polietilenos resultantes, onde a diferenciação entre os sítios catalíticos fosse advinda da heterogeneidade da superfície de um suporte.

O primeiro capítulo do presente manuscrito traz uma revisão bibliográfica subdividida em dois tópicos: aspectos gerais de metallocenos homogêneos e o papel do suporte utilizado para heterogeneização de catalisadores e sua importância. O texto aborda desde a descoberta do co-catalisador adequado e os efeitos causados pela esfera de coordenação sobre o centro metálico até os tipos de suporte e as vantagens e desvantagens da heterogeneização de catalisadores, em especial metallocenos. Na seqüência, são apresentados os objetivos desta tese.

O capítulo dedicado à parte experimental traz uma descrição dos materiais, métodos e técnicas utilizadas no desenvolvimento do trabalho de pesquisa.

Os capítulos seguintes à parte experimental apresentam e discutem os resultados que sustentarão a presente tese. O capítulo dedicado ao estudo dos metallocenos homogêneos, isolados ou combinados, traz uma descrição aprofundada sobre o efeito dos fatores eletrônicos e estéricos do metalloceno na *performance* desses catalisadores. Por sua vez, nos três capítulos seguintes, dedicados ao estudo dos metallocenos suportados, discutimos a influência causada pelo suporte: o efeito da natureza do mesmo e de suas propriedades texturais, que através de parâmetros eletrônicos e estéricos impostos pelo mesmo, atuam sobre a estrutura do metalloceno imobilizado e sobre a atividade catalítica e propriedades dos polímeros obtidos.

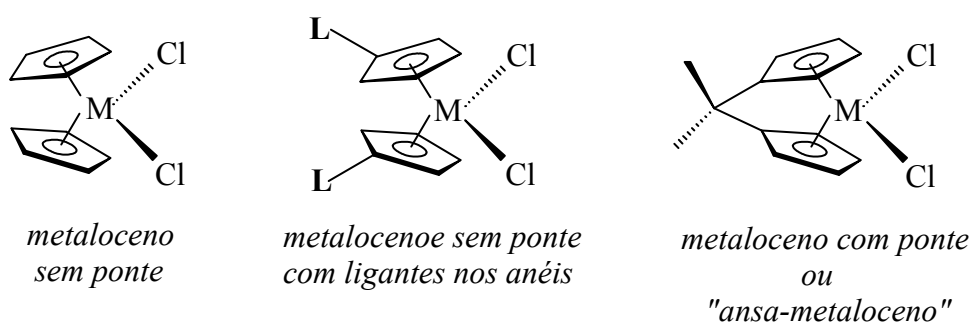
Finalmente, a última parte é dedicada às conclusões de nossa investigação que sustentaram a tese alegada no presente manuscrito.

2
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. METALOCENOS

Polímeros produzidos a partir de uma classe de catalisadores denominados metallocenos são comercializados desde o início da década de 90⁵. Estes polímeros variam de materiais elastoméricos a cristalinos e vêm sendo usados nas mais diversas aplicações, competindo com outras resinas de alto valor agregado e maiores preços. Maior resistência ao impacto, à fratura e à punctura, melhor transparência em filmes e melhores características no estado fundido, que por sua vez leva à melhor processabilidade, são algumas das vantagens dos polímeros obtidos com catalisadores metallocênicos sobre os polímeros obtidos com catalisadores convencionais do tipo Ziegler-Natta ou Phillips¹⁰.

A definição geral de metallocenos considera um metal de transição e dois ligantes ciclopentadienila (Cp) coordenados na forma de uma estrutura conhecida como “sanduíche”¹⁰. Neste caso, os dois anions ciclopentadienila são co-planares com igual distância e força de ligação. Em substituição aos anéis ciclopentadienila, também podem estar ligados anéis indenila (Ind), anéis fluorenila (Flu), ou ainda outros ligantes. Outra forma de estrutura é com ligantes substituintes nos anéis aromáticos ou com a presença de pontes ligando estes anéis, sendo denominados de *ansa-metallocenos*. O Esquema 1 ilustra exemplos de estruturas de metallocenos.



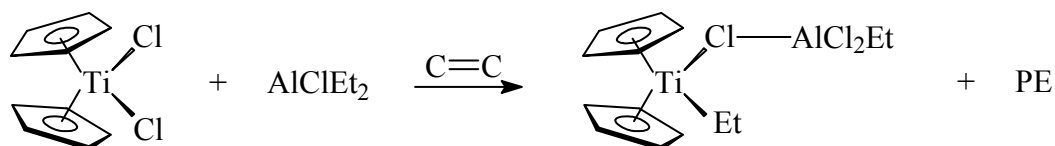
Esquema 1. Exemplos de estruturas de metallocenos.

Os metallocenos que apresentam maior atividade em polimerização de α -olefinas são aqueles com metal de transição do grupo 4 (em particular o Zr). No entanto, metallocenos de outros grupos tendo como, por exemplo, Cr^{11,12} e o Nb^{13,14,15}, também são ativos em polimerização. O tipo de metal e o tipo de ligantes nestes sistemas determinam a estabilidade, atividade e seletividade do catalisador resultante. Os ligantes também ditam as propriedades eletrônicas e estéricas em torno do metal. Estas propriedades têm enorme efeito sobre as propriedades dos produtos resultantes.¹⁶⁻¹⁸

Especificamente para os metais do grupo 4, zirconoceno é o mais lábil cineticamente e por isto, o mais ativo, mas dependendo das condições reacionais (temperatura baixa, por exemplo) titanocenos são mais ativos em polimerização¹⁹. Hafnocenos exibem baixa atividade devido à baixa cinética de coordenação e inserção de olefina¹⁶. No entanto, devido à ligação Hf-C ser mais estável^{20,21}, hafnocenos geram polímeros de maior peso molecular que seus análogos zirconocenos e titanocenos.

2.1.1. Co-catalisador

No final da década de 1950, devido ao baixo rendimento obtido nas polimerizações e pelo desconhecimento de um co-catalisador que ativasse o sistema, os metalocenos não atraíram interesse comercial e passaram a serem usados em estudos para descrever os mecanismos de reação (Esquema 2) dos sistemas Ziegler-Natta²²⁻²⁶.



Esquema 2. Sistema metaloceno/alumínio-alkil utilizado por Breslow²³ no estudo de mecanismo de polimerização ao final da década de 1950.

Para tornar-se industrialmente atraente, o metaloceno necessitava de um co-catalisador eficiente. As reações entre compostos organo-alumínio e água já eram muito estudadas desde a década de 60 quando aluminóxanas, devido a sua atividade, passaram a ser utilizadas na polimerização de óxido de propeno, epóxidos substituídos, acetaldeídos, butadieno, etc.^{27,28}.

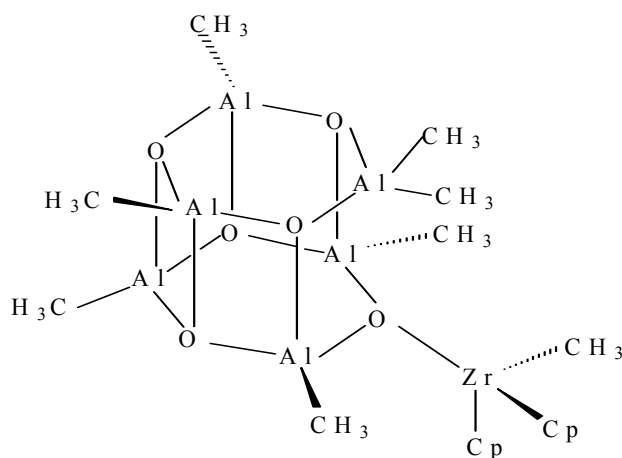
Entre 1973 e 1975, Reichert e Meyer²⁹ e outros grupos³⁰ notaram um forte aumento na velocidade de polimerização após pequena quantidade de água ter sido adicionada ao co-catalisador (AlEtCl₂ e Al(CH₃)₂Cl) usado em suas reações.

Assim, a busca pela explicação do aumento de atividade de metalocenos levou ao isolamento do metilaluminoxano (MAO) em 1980 por Sinn *et al.*³¹ e ao uso deste para ativar metalocenos levando a um sistema catalítico que exibia grandes atividades, mostrando-se desde então o mais utilizado co-catalisador para metalocenos³².

Kaminsky *et al.*³³ sugeriram que a interação do MAO com o metaloceno levasse à alquilação do metaloceno gerando a forma ativa para polimerização. Os primeiros indícios destas interações foram obtidos através de estudos de espectroscopia de infravermelho³⁴ onde

se observou a alteração nos estiramentos Al-O e Al-C quando os dois componentes eram colocados em contato e também através de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H que sugeriu que Cp_2ZrCl_2 é mono-alkilado pelo CH_3Al presente no MAO, formando um complexo catiônico ³⁵.

Embora a estrutura do sítio ativo até hoje não se encontre totalmente elucidada, algumas propostas foram sugeridas ^{36,37}, como por exemplo, de que o MAO atua como uma base de Lewis podendo coordenar o Zr através dos átomos de oxigênio, conforme o Esquema 3.

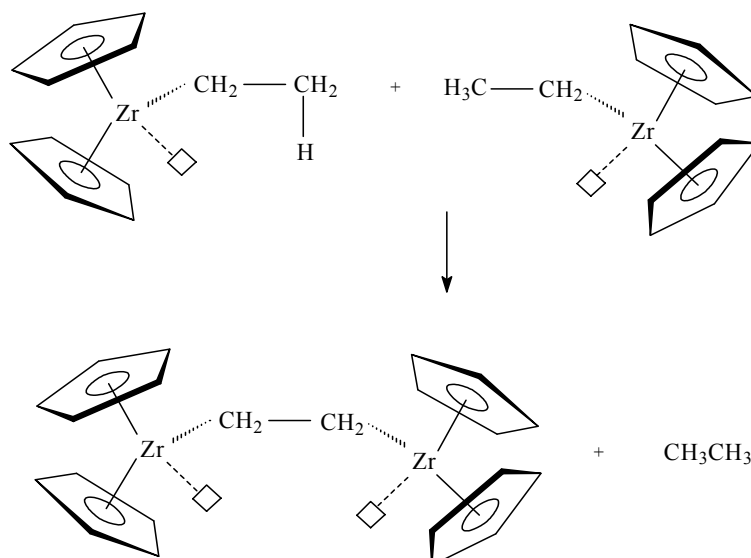


Esquema 3. Proposta de coordenação do metaloceno pelo MAO ³⁷.

Chien *et al.* ³⁸ e Tait ³⁹ mostraram, utilizando ^{14}CO como rádio-marcador, que em relações Al/Zr em torno de 1000, todas as moléculas de Zr presentes formam centros ativos. Já Coevoet *et al.* ^{40,41,42} determinaram, investigando um zirconoceno por UV-vis, que na presença de MAO em uma relação molar Al/Zr menor que 30 ($[\text{Al}/\text{Zr}] < 30$) levaria à formação de espécies monometiladas passando a espécies ativas a partir de uma relação $[\text{Al}/\text{Zr}] > 150$, quando se daria a completa formação das espécies ativas em polimerização. Contudo, o platô de máxima atividade seria atingido com uma relação $[\text{Al}/\text{Zr}]$ igual a 1000 ^{41,42}.

Portanto, em baixas concentrações de MAO, a atividade catalítica dos sistemas metalocenos é baixa por não haver MAO suficiente para estabilizar os centros metálicos ^{19,24,38,43,44}.

Além disso, notou-se que, com o aumento da concentração de Zr na reação, a atividade catalítica diminuía, provavelmente pela existência de um mecanismo de desativação bimolecular^{45,46} (Esquema 4).



Esquema 4. Desativação bimolecular de espécies metalocênicas homogêneas conforme adaptado da referência 46.

Desta forma, além de formar a espécie ativa, o MAO estabiliza o centro metálico ativo contra a desativação bimolecular^{47,48}, pois o excesso de MAO ajuda a isolar as moléculas do metaloceno uma da outra.

Com o uso do MAO como co-catalisador, houve um forte incremento na atividade catalítica dos sistemas metalocenos. Alguns catalisadores metalocenos modificados passaram a ser mais ativos que o sistema Ziegler-Natta convencional¹⁶. Por exemplo, um dos mais ativos metalocenos para a polimerização de eteno é o 4,5-dimetil-fluorenil dicloreto de zircônio com ponte de etileno⁴⁹, que exibe atividade de $2.590.900 \text{ kgPE} \cdot \text{molZr}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (em *n*-pentano, 60 °C, 10 bar de eteno) quando comparado com um sistema Ziegler-Natta que demonstra atividade entre $23.920 \sim 95.690 \text{ kgPE} \cdot \text{molTi}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ³⁶ e opera em processo de suspensão sobre condições similares.

Dentre os metalocenos dos elementos do grupo 4, o Zr é o que se mostra mais ativo e mais estável³⁴. Alta atividade^[1] não é importante apenas para produtividade, mas também porque significa menor quantidade de metal por quilograma de polímero produzido, e portanto,

^[1] Atividade e produtividade: A atividade é descrita por Spencer⁵⁰ como a habilidade do catalisador em converter os produtos alimentados ao sistema reacional. Do ponto de vista cinético é o número de reagentes consumidos por segundo, sendo calculado como: (massa de produto/mol sítio ativo*unidade de tempo). Já a produtividade leva em consideração a massa de catalisador utilizada e é mais empregada na indústria como referência da *performance* de um catalisador, sendo calculada normalmente como: (massa de produto/massa de catalisador*hora)

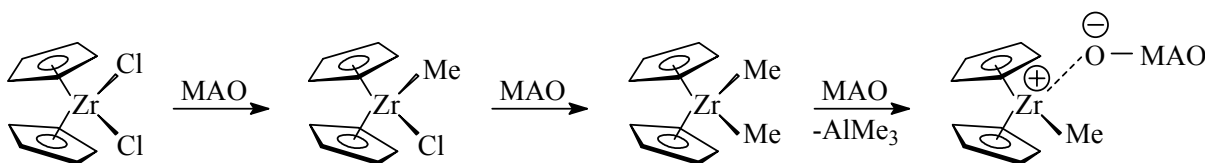
maior facilidade na sua remoção e minimização do efeito de metal residual sobre as propriedades do polímero.

Mas há também desvantagens. As atividades de catalisadores metallocenos para polimerização de olefinas são altamente dependentes da razão molar $[Al/M]$ ^{44,45,51}, exigindo grandes excessos de MAO e, como consequência, levando ao aumento na quantidade de Al incorporado ao polímero.

2.1.2. O mecanismo de polimerização

São descritos na literatura ^{52,53} os vários mecanismos propostos para a formação do centro ativo, propagação da cadeia polimérica, transferência de cadeia e desativação do centro ativo em catalisadores de polimerização.

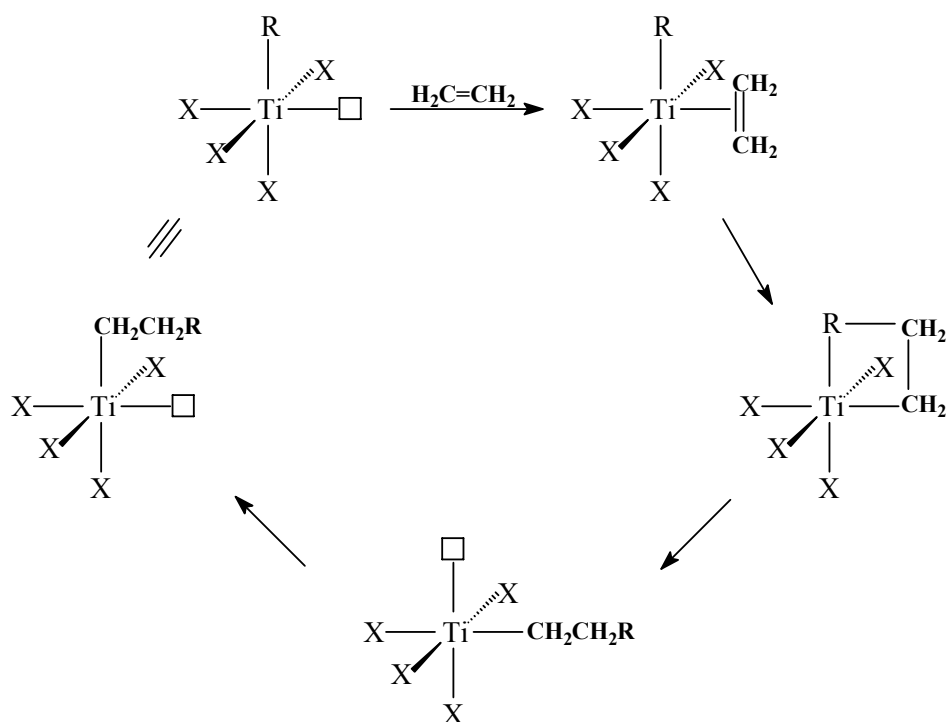
Há várias propostas para a formação do centro ativo que podem ser encontradas em artigos de revisão ⁵³. Todos envolvem a interação com o co-catalisador e a formação da espécie catiônica. A reação mais citada para explicar a formação do centro ativo é a proposta por Kaminsky *et. al.* ⁵⁴.



Esquema 5. Formação do centro ativo segundo o mecanismo de Kaminsky.

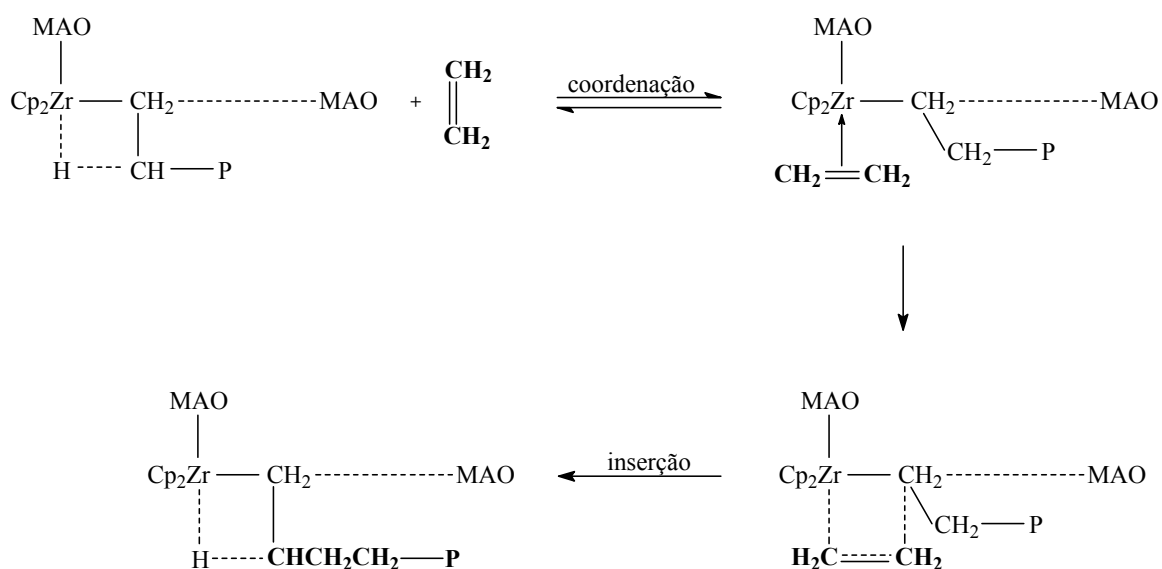
Nesta proposta, o MAO forma o centro ativo (Esquema 5). A primeira função do MAO seria a de neutralizar a ação de contaminantes como oxigênio e umidade. No processo de formação do centro ativo, o MAO faz a metilação do metalloceno, e após a metilação, o MAO extrai uma das metilas, tornando o complexo parcialmente carregado positivamente. A espécie metallocênica cationica é a espécie ativa para a coordenação do monômero e sua inserção.

Para explicar o mecanismo de propagação da cadeia polimérica de catalisadores Ziegler-Natta convencionais, o mecanismo de Cossee-Arlman (Esquema 6) foi originalmente proposto, mas é também aplicável a sistemas metallocenos. Neste mecanismo, a olefina é coordenada, através de sua ligação dupla, entre o grupo alquil e o centro metálico. O ciclo segue suas etapas de coordenação e inserção migratória, onde o sítio com a cadeia em crescimento troca de lugar sucessivamente com o sítio vago. ⁵³



Esquema 6. Propagação segundo mecanismo Cossee-Arllman.

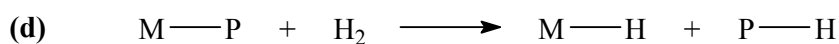
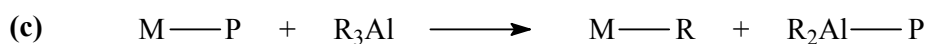
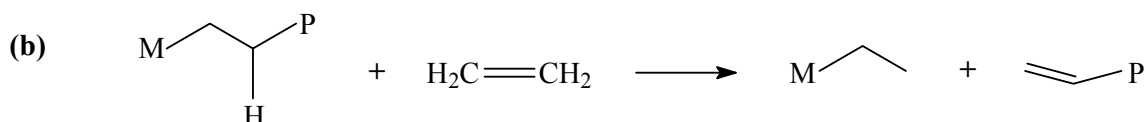
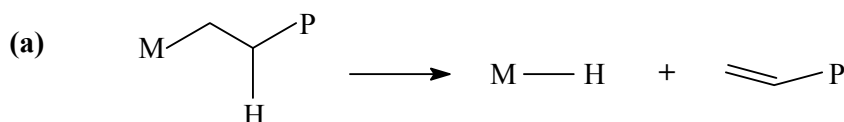
Kaminsky *et al.*³³ propôs que metallocenos no estágio ativo ($\text{Cp}_2\text{ZrCH}_3^+$) podem coordenar (Esquema 7) olefinas devido estas serem bases de Lewis. Esta coordenação da olefina com o metal de transição é fraca já que o mesmo, por ser do grupo 4 na tabela periódica, não tem elétrons nos orbitais *d*, impedindo a retrodoação de elétrons do metal para a olefina. Logo, a energia de ativação para a inserção de uma olefina é baixa.



Esquema 7. Modelo de coordenação-inserção proposto por Kaminsky.

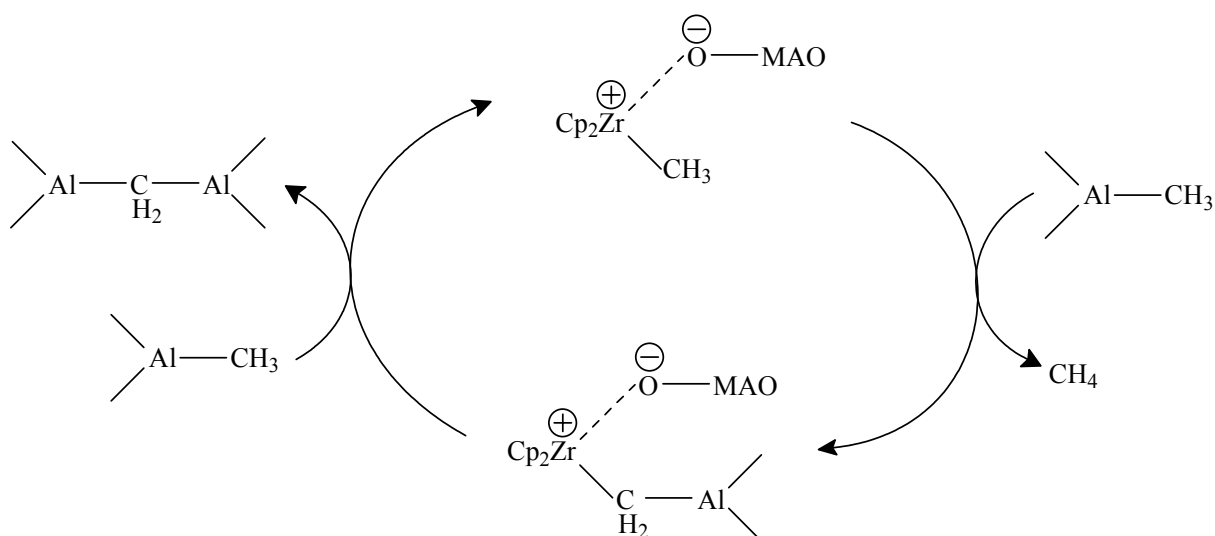
Quanto ao mecanismo de transferência de cadeia, várias reações podem levar à terminação da cadeia de polímero separando-o do centro metálico⁵³. O Esquema 8 ilustra estas reações.

- (a) Eliminação de hidrogênio β : ocorre quando o metal reage com um hidrogênio ligado ao carbono β da cadeia em formação, deixando o polímero com um grupo terminal insaturado. A espécie M-H formada neste processo pode reagir com uma molécula de monômero, formando nova espécie que pode iniciar uma nova cadeia.
- (b) Transferência de cadeia para monômero: quando a eliminação de hidrogênio β e a inserção da olefina no centro ativo ocorrem simultaneamente sem formar a ligação M-H.
- (c) Transferência de cadeia para o MAO: quando a cadeia em crescimento recebe um grupo metila do MAO, formando M-CH₃ e uma cadeia polimérica terminada em Al.
- (d) Transferência de cadeia para hidrogênio: hidrogênio molecular (H₂) pode ser adicionado à reação para controle do comprimento da cadeia polimérica.



Esquema 8. Reações de transferência de cadeia.

Há ainda o mecanismo de desativação do sistema catalítico, proposto por Kaminsky *et. al.*⁵⁴, para o processo de desativação do sistema Cp₂ZrCl₂/MAO, um mecanismo envolvendo a formação de uma estrutura inativa do tipo Zr-CH₂-Al (Esquema 9) pelo excesso de MAO ao longo do tempo de reação.



Esquema 9. Mecanismo de desativação do sistema metaloceno em reação, conforme adaptado da referência 54.

2.1.3. Efeito dos Ligantes

Henrici-Olivé e Olivé⁵⁵ afirmaram que a modificação nos ligantes do anel ciclopentadienil influenciaria a atividade catalítica e as propriedades dos polímeros formados, levando a idéia de catalisador “sob medida”. Esta idéia foi publicada em 1971, anos antes da proposta de uso do MAO como co-catalisador em metalocenos.

Entre 1984/1985,⁵⁶ quando a polimerização estereoseletiva de propeno com um catalisador zirconoceno foi reportada pela primeira vez, a síntese e a cinética destes sistemas já eram conhecidas, bem como sua estrutura e mecanismos de funcionamento. Assim, concentraram-se os esforços no estudo do efeito dos ligantes unidos ao anel Cp e sua relação com os parâmetros dos polímeros produzidos, tais como massa molar e sua distribuição, inserção e distribuição de comonômero e principalmente taticidade.

As conclusões destes estudos levaram à constatação que é possível, através da variação dos substituintes nos anéis Cp, obter polímero “sob medida”^{56,57,58} de acordo com a aplicação desejada.

Desta forma, os catalisadores metalocenos passaram a ser utilizados com interesse na síntese de poliolefinas inacessíveis à polimerização utilizando sistemas Ziegler-Natta clássicos.

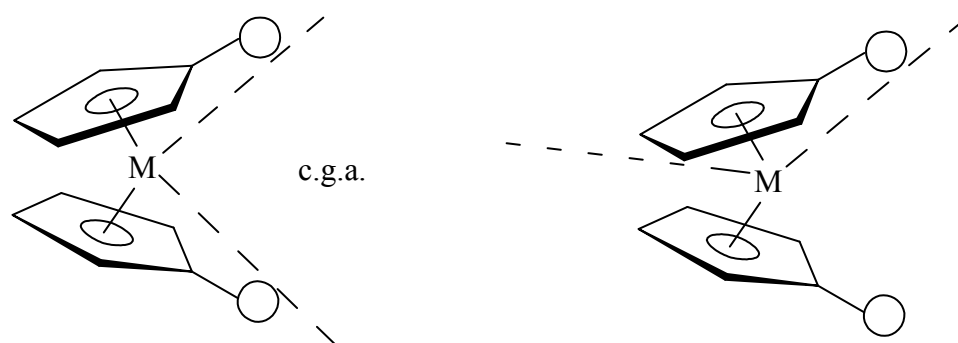
Em 1994, Möhring e Coville⁵⁹ publicaram uma revisão bibliográfica definindo os principais fatores que devem ser avaliados para o entendimento do efeito da natureza e do tipo de ligantes sob o centro metálico em catalisadores metallocenos.

Este estudo concluiu que fatores como os efeitos dos ligantes, da natureza do centro metálico, e do tipo de olefina influenciam a atividade catalítica e propriedades dos polímeros obtidos. Assim, a interação entre o metal de transição e a olefina, onde a olefina atua como elétron-doador em relação ao metal, leva ao fluxo eletrônico olefina→metal causando a coordenação da olefina desestabilizando-a e ativando-a para a inserção. A coordenação da olefina também desestabiliza o contra-íon no complexo catalítico, a ligação metal-ligante. Quanto maior a olefina, mais instável a coordenação e, por consequência, as demais etapas, devido a fatores estéricos e às energias dos orbitais da olefina envolvidos na ligação com o metal. Por isto, etileno é a olefina mais facilmente polimerizável.

A influência dos substituintes no anel ciclopentadienil também foi avaliada. Ewen⁶⁰, Chien⁶¹, Tian¹⁸ e outros^{17,18,62} estudaram os efeitos estéricos e eletrônicos de substituintes alquil nos anéis ciclopentadienila e sua influência sobre a atividade catalítica e propriedades dos polímeros obtidos. Ligantes alquil aumentam a eletro-doação ao anel ciclopentadienil diminuindo o caráter catiônico do metal. Desta forma, a presença do substituinte alquil deveria levar a um aumento de atividade que, no entanto, pode ser limitado pelo impedimento estérico causado à medida que o substituinte utilizado tem maior tamanho devido principalmente aos tipos de ligantes e à existência ou não de pontes unindo os anéis que regem o ângulo entre os mesmos em relação ao centro metálico. Complexos metallocenos com pontes têm principal uso na polimerização de propeno^{4,63}, pois coordenam o monômero de forma específica de forma a controlar o tipo de polímero obtido. Ou seja, não é possível relacionar a atividade catalítica somente a fatores eletrônicos.

Parâmetros estruturais de metallocenos sem ponte utilizam as metodologias de medir o ângulo de abertura^[2] (*bite angle*) de coordenação, conhecido como c.g.a. (*co-ordination gap aperture*), representado no Esquema 10, que é o ângulo formado entre as bordas dos raios de Van der Waals dos ligantes e o centro do átomo metálico; e o ângulo de cone de Tolman⁶⁴, utilizado por Coville *et al.*⁶⁵ para determinar o impedimento estérico através da medida do ângulo formado pelo substituinte do anel aromático tendo como base o centro do anel, conforme Esquema 10 e Tabela 1.

[2] Cabe lembrar que ângulo de abertura (*bite angle*) corresponde ao ângulo entre os ligantes⁶⁶, diferindo da definição de ângulo de cone ou ângulo de cone de Tolman^{63,64,66} que é a medida do tamanho do ligante medido através de um cone onde o vértice é o metal e o perímetro são os ligantes.

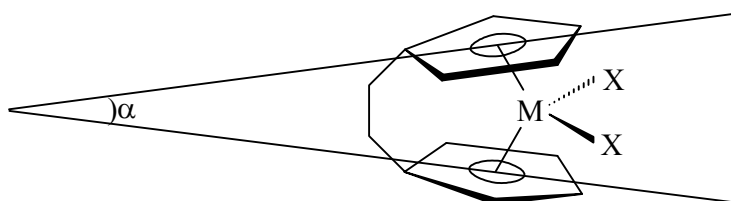


Esquema 10. Uso do ângulo de abertura (esquerda) e ângulo de cone de Tolman (direita).

Tabela 1. Ângulos de abertura (c.g.a.), ângulos de cone a partir do centro do anel aromático e ângulos de cone de Tolman para alguns substituintes no anel aromático¹⁷.

Ligante	Ângulo de abertura	Ângulos de cone (°)
	c.g.a. (°)	com centro a partir do anel aromático; <i>com centro a partir do metal (Tolman)</i>
C ₅ H ₅ -	96	56 - (128)
Me(C ₅ H ₅)-	91	64 - (141)
<i>t</i> Bu(C ₅ H ₄)-	81	128 - (154)

Para metalocenos com ponte, os parâmetros estruturais são avaliados de diferentes formas^{17,18,62} onde é mais aceito o método de descrever os parâmetros geométricos, utilizando o ângulo entre os planos dos anéis aromáticos (α)¹⁷ (Esquema 11 e Tabela 2).



Esquema 11. Ângulo entre os planos do anel aromático.

Tabela 2. Ângulo entre os planos do anel aromático para alguns metallocenos¹⁸.

Sistema	Ângulo entre os planos do anel aromático (°)
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	61,9
$\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$	71,4
$\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	64,3

As pontes entre os anéis têm grande influência no espaço de reação do centro metálico e na estabilidade do catalisador através da modificação da estrutura e da densidade eletrônica sobre o metal que é, por sua vez, influenciada pelos ligantes. Pontes com pequenos átomos abrem o ângulo entre os anéis dos ligantes π resultando na diminuição do impedimento estérico e aumentando a atividade de polimerização.

A natureza eletrônica (maior ou menor elétron-doador) e o raio atômico dos átomos da ponte têm efeito sobre a geometria e atividade devido à abertura, que permite mais fácil coordenação do monômero.

Os substituintes dos átomos da ponte têm efeito sobre a atividade e propriedades dos polímeros formados através da elétron-doação ao anel e deste ao centro metálico, aumentando ou diminuindo a cinética das etapas de coordenação e inserção.

Nesta tese, utilizamos metallocenos que diferem na natureza do átomo central, com diferentes substituintes no anel aromático e na presença ou não de ponte entre estes anéis.

2.2. SUPORTES

2.2.1. Heterogeneização de catalisadores - Aspectos gerais

O interesse pela heterogeneização de catalisadores homogêneos teve início no início da década de 70, apresentando-se como uma estratégia com o intuito de combinar as vantagens de catalisadores homogêneos e catalisadores heterogêneos, e reduzindo ou eliminando suas desvantagens. Muitas são as razões para heterogeneizar catalisadores homogêneos sobre um suporte:

(i) *separação do catalisador*. Uma desvantagem de catalisadores homogêneos é o alto custo e a nem sempre eficiente separação destes dos produtos e reagentes não-reagidos. No caso da maioria dos catalisadores heterogêneos, isto é resolvido ao longo do processo através de algumas operações simples para sua remoção, tais como filtração, troca iônica ou até mesmo segregação via arraste com vapor^{67,68};

(ii) *estabilidade térmica*. Catalisadores heterogêneos possuem maior estabilidade térmica, o que pode conferir ao sistema suportado maior atividade catalítica através da otimização de parâmetros de processo, tal como a temperatura de reação⁶⁷⁻⁶⁹;

(iii) *estabilidade mecânica*. Catalisadores suportados podem ser usados em leitos fluidizados devido à condição de possuírem uma resistência mecânica significativa com o propósito de não fragmentar as partículas de suporte devido à pressão ou ao movimento⁶⁸;

(iv) *ausência de limites de solubilidade*. Catalisadores suportados sobre óxidos inorgânicos são insolúveis em solventes orgânicos. Portanto, inexistem problemas de solubilidade no solvente, o que por sua vez, permite o delineamento de plantas industriais mais compactas⁶⁷;

(v) *possibilidade de uso de diferentes tipos de solventes*. Não havendo problemas de solubilidade, a reação pode ser conduzida em diversos tipos de solventes dependendo da estabilidade química da espécie imobilizada e do produto de reação desejado⁶⁷;

(vi) *possibilidade de regeneração do catalisador*. Alguns catalisadores suportados, principalmente os catalisadores utilizados para hidrogenação e craqueamento, podem ser regenerados, readquirindo as propriedades catalíticas após remoção de produtos ou venenos que ficam adsorvidos sobre o suporte, como coque e enxofre^{67,69,70};

(vii) *proteção do sítio ativo contra venenos ou formação de espécies inativas*. Com os sítios ativos protegidos no interior dos poros do suporte é possível preservar o catalisador de venenos, como é o caso de catalisadores automotivos utilizados no tratamento do gás de exaustão produzidos por motores^{67,71};

(viii) *redução no consumo de co-catalisador*. A redução de consumo pode ser obtida como consequência do uso do suporte que ajuda a isolar os venenos dos sítios ativos, ou pelo

aumento de atividade catalítica, por exemplo, explorando a temperatura de reação aproveitando a maior estabilidade térmica dada pelo suporte ⁷²;

(ix) *aumento da seletividade do catalisador*. A seletividade em catalisadores heterogêneos pode ser maior que em homogêneos, porque aliado à seletividade eletrônica e estérica presente no complexo livre, há a contribuição da seletividade imposta pelas características texturais e propriedades químicas (polaridade, por exemplo) do suporte ^{67,69};

(x) *controle de processo*. Em relação a plantas industriais de poliolefinas, o uso de catalisadores heterogêneos permite um controle mais confiável de processos, levando as reações ao estado estacionário de forma mais controlada e estável tendo, por consequência, a geração de produtos de qualidade mais homogênea ^{71,73}.

(xi) *controle de morfologia*. No caso de catalisadores de polimerização de olefinas, a morfologia do suporte leva ao controle da morfologia do polímero através da réplica morfológica. Vários modelos descrevendo o crescimento de partículas durante a polimerização de olefinas são descritas na literatura ⁷⁴ e levam em consideração não somente a réplica morfológica, mas também os fatores difusionais e de transferência de calor e massa.

No entanto, a heterogeneização de catalisadores também pode levar a algumas desvantagens, tais como: ^{68,75}

(i) *queda na atividade catalítica de catalisadores heterogêneos em relação à atividade dos precursores homogêneos*. Catalisadores homogêneos são comumente complexos de coordenação ou organometálicos. Assumindo um total controle de síntese desses compostos, os catalisadores resultantes devem apresentar homogeneidade na estrutura de seus sítios ativos. A partir desta característica, a eficiência destes catalisadores é teoricamente superior a dos catalisadores heterogêneos, uma vez que potencialmente cada molécula de catalisador presente no meio reacional dispõe de um centro catalítico ativo. Nesse mesmo sentido, considerando o controle da rota de síntese e homogeneidade na natureza dos sítios ativos, atinge-se uma reprodutibilidade muito mais significativa nesses tipos de catalisadores;

(ii) *uso de condições reacionais mais severas para catalisadores heterogêneos*. Cabe salientar que dada à natureza de catalisadores homogêneos, compostos de coordenação ou organometálicos, as condições reacionais são comumente brandas, o que pode significar uma vantagem em termos de consumo de energia ou de segurança operacional. Além disso, considerando sua atividade nessas condições, o estudo cinético e de mecanismos de reação torna-se mais viável por técnicas analíticas de rotina;

(iii) *heterogeneidade dos sítios em catalisadores suportados*. A reprodutibilidade desses catalisadores, ao contrário dos homogêneos que seguem uma rota de síntese, fica na dependência do suporte que, como pode variar de lote para lote, dificultando o controle de

reprodutibilidade de preparação (e conseqüentemente, de *performance*) desse tipo de catalisadores. Em outras palavras, tendo em vista a superfície irregular, a presença de poros e defeitos nos suportes, a natureza dos catalisadores heterogêneos tende a ser menos uniforme, acarretando baixa seletividade, uma vez que espécies diversas podem gerar produtos diversos.

Finalmente, o processo catalítico nesses sistemas, sendo um fenômeno essencialmente de superfície, acaba limitando-se às espécies acessíveis e ativas, enquanto que os centros localizados no seio do suporte são menos acessíveis pela dificuldade de difusão do reagente através do suporte.

2.2.2. Tipos de suporte

No que diz respeito a catalisadores suportados, o suporte é uma matriz sobre a qual um catalisador é imobilizado. O suporte pode ser quimicamente inerte ou pode interagir com o catalisador através da presença de sítios ácidos ou básicos na superfície que pode ter efeito sobre a estabilidade do catalisador suportado e sobre a dessorção dos componentes no meio reacional. A textura do suporte também tem efeito sobre o catalisador podendo desde proteger a espécie catalítica imobilizada até a influenciar no desempenho da mesma e nas propriedades dos produtos de reação.

Os suportes podem ser classificados segundo a natureza do material constituinte ou segundo o tipo de interações na superfície. De acordo com a natureza, os suportes podem ser classificados em duas grandes famílias: suportes inorgânicos e suportes orgânicos.

Suportes inorgânicos englobam materiais do tipo sílica, alumina ou zeólitas, por exemplo. A heterogeneização do catalisador se dá graças a grupos funcionais (ácidos e bases de Lewis, ácidos de Brønsted), passíveis de reagir ou interagir com algum ligante do catalisador. As vantagens desses catalisadores compreendem a estabilidade térmica e mecânica dos materiais, o que permite aplicações em processos em altas temperaturas. A rigidez estrutural e textural garantem um melhor controle de fatores difusionais em sistemas desse tipo. Por outro lado, defeitos na superfície e o controle (reprodutibilidade) atrelado às condições de síntese, bem como a presença de sítios ácidos e bases distintas podem levar a uma maior heterogeneidade nesses sistemas suportados.

Suportes orgânicos devem dispor de grupos em sua superfície que possibilitem a imobilização de precursores catalíticos (geralmente poliestirenos ou poliamidas). O suporte deve possuir boa resistência mecânica e uma estabilidade térmica adequada às condições reacionais. Contudo, a maioria dos materiais poliméricos não apresenta uma estabilidade térmica superior a 200-300 °C, de forma que aplicações industriais são relativamente restritas. Além disso, o inchamento típico de polímeros em presença de solvente, aliado à mobilidade

das cadeias poliméricas pode acarretar problemas difusionais e o bloqueio do acesso aos sítios catalíticos. Por outro lado, a síntese desses suportes, bem como dos respectivos catalisadores suportados caracteriza-se por uma melhor homogeneidade e maior reprodutibilidade, mais facilmente controlável pelas condições de síntese⁶⁸.

Há ainda uma categoria de suportes, os híbridos, que apresentam grupos orgânicos e inorgânicos, como por exemplo, silsesquioxanos^[3], ou suportes inorgânicos, como sílicas, aluminas e zeólitas, funcionalizadas com grupos orgânicos.

De acordo com a natureza de interação, os suportes podem ser classificados em inertes ou ativos^{67,69,71}.

Suportes inertes caracterizam-se por uma interação praticamente inexistente com o sítio catalítico ou com os reagentes. Sílica é um suporte essencialmente inerte, dotado de uma superfície bem controlável, isenta de acidez de Lewis. Um caso específico desses suportes inertes é aquele dito **suportes estruturais**, onde o sólido desempenha o papel de meio para conter o sítio catalítico, sem necessidade que ocorra ligação covalente, como é o caso de suportes inertes. Exemplo típico são os monolitos em forma de favos de mel, empregados para catalisadores suportados automotivos.

Suportes ativos tais como alumina, sílica-alumina, zeólitas, sílicas modificadas com óxidos metálicos, podem interagir com os catalisadores ou reagentes através de sítios ácidos ou básicos de Lewis, presentes na superfície. Essas características podem conferir um papel de catalisador ao próprio suporte, mas podem também acarretar em reações paralelas indesejadas. Uma alternativa para controlar esses sistemas reside em “dopar” a superfície com determinados reagentes a fim de consumir esses potenciais sítios indesejados.

2.2.3. A influência do suporte sobre o sistema catalítico

Vários parâmetros associados ao suporte utilizado na heterogeneização de um catalisador homogêneo podem influenciar o catalisador suportado em termos de atividade catalítica, seletividade e propriedades dos produtos obtidos.

Parâmetros estruturais tais como área específica, volume de poros, diâmetro de poros, distribuição de tamanho de poros, tamanho de partícula e morfologia, são alguns dos fatores que, associados a fatores químicos, como polaridade e concentração de grupos funcionais de superfície, podem definir desde o teor de catalisador imobilizado até à *performance* dos

[3] Silsesquioxano é uma classe de compostos oligoméricos de organosilicatos tridimensionais de fórmula estrutural geral $(RSiO_{1,5})_n$, onde n é hidrogênio ou qualquer radical alquila, alquilenos, arileno, arila, ou derivados organofuncionais de grupos alquila ou arileno. Cada átomo do silício é limitado a uma média de um e meio oxigênios (sesqui-) e um grupo hidrocarboneto (-ano). Silsesquioxanos também são denominados esferosiloxanos, porque consistem em estruturas poliédricas/cúbicas que são topologicamente equivalentes a uma esfera.⁷⁶

sistema catalítico heterogêneo. A estrutura do suporte pode ser relacionada com o volume de poro e a área específica representada por estes poros. Os poros são classificados em microporos, com diâmetro de poro de até 20 Å; mesoporos, com diâmetro de poros entre 20 e 500 Å; e macroporos, com diâmetro de poros acima de 500 Å⁷⁷. O tamanho dos poros e sua distribuição são fatores importantes e determinantes sobre a questão de difusão de monômero e de reagentes até os centros catalíticos^{78,79}, pois têm relação com os obstáculos na superfície do suporte. A polaridade de superfície do suporte determina o ambiente químico, e pode ser relacionada tanto com a quantidade de grupos funcionais presentes, bem como a quantidade de metal imobilizado após a heterogeneização. O controle sobre a concentração de grupos funcionais aliado à estrutura rígida confere aos suportes inorgânicos a propriedade de fixação das espécies catalíticas sobre sua superfície, prevenindo reações de desativação bimolecular: o suporte pode apresentar seus grupos funcionais em número reduzido e controlado na superfície, o que garante fixação das espécies a distâncias entre si suficientes para impedir a dimerização das mesmas.

A estrutura do suporte também pode levar a uma maior ou menor fragmentação durante uma reação. Por exemplo, na polimerização de olefinas, caso o catalisador estiver fixado no interior de um poro, pode ocorrer o crescimento de polímero em seu interior, acarretando a fragmentação da partícula, o que facilita, por sua vez, o acesso a um maior número de centros catalíticos, mantendo, assim, o catalisador ativo por mais tempo. Neste sentido, modelagem matemática tem ajudado a entender o processo de fragmentação do suporte e o efeito observado sobre a cinética em reações de polimerização⁸⁰.

2.2.4. Aplicação de catalisadores suportados

Catalisadores suportados tornam viável um grande número de reações: hidrogenação, hidrosilanização, hidroformilação, hidrólise e acetilação oxidativa, polimerização, entre outras⁶⁷. Para cada uma destas reações, existem catalisadores suportados sobre suportes orgânicos e inorgânicos, tendo seu uso dependente de parâmetros, tais como condições reacionais, tipo de solvente utilizado e produto final desejado. Por exemplo, catalisadores para hidrogenação ou hidrosilanização envolvem complexos metálicos do grupo d^8 , principalmente Rh(I), Pd(II) e Pt(II), e podem ser suportados sobre poliestirenos reticulados ou sobre sílicas, alumina e carvão ativado, dependendo das condições de uso. Para reações de hidroformilação normalmente são usados catalisadores à base de Co e Rh imobilizados sobre suportes orgânicos para tornar viável a recuperação do catalisador ao final do processo. Também existem complexos de Rh e Co suportados sobre sílica, alumina ou carvão ativado e utilizados na hidroformilação a partir do propeno ou 1-hexeno. A reação de hidrólise oxidativa utiliza cloreto de Pd(II) suportado

sobre poliestireno contendo grupos ciano, enquanto que a acetilação oxidativa utiliza cloreto de Pd(II) suportado sobre sílica. Reações de dimerização, oligomerização e ciclo-oligomerização têm em comum o uso de complexos de Ni suportados sobre poliestireno reticulado ⁶⁷. Compostos de Ni têm sido suportados sobre Al-MCM-41 para a oligomerização de etileno apresentando boa atividade e seletividade ^{81,82} e sobre alumina ou sílica-alumina ⁸³, visando aumentar a seletividade, estabilidade térmica e recuperação do catalisador.

Especificamente no caso de polimerização, a grande maioria dos processos utiliza catalisadores suportados, sejam do tipo Philips, Ziegler-Natta, ou mais recentemente, metallocenos.

Catalisadores baseados em CrO₃ suportado sobre sílica são conhecidos como catalisadores Phillips. Sobre a superfície do suporte, diversas interações de ordem estéreo-eletrônica entre o metal e o suporte e entre as espécies de Cr, além de variações na textura do suporte (distribuição de tamanho de poros, tamanho de poros, área específica) levam à formação de múltiplos sítios ativos acarretando um grande alargamento na polidispersidade do polímero produzido.

Catalisadores do tipo Ziegler-Natta são baseados em TiCl₄ suportados sobre MgCl₂. A morfologia do suporte pode levar ao controle de morfologia do polímero através de réplica morfológica, garantindo o controle da granulometria do polímero obtido e a melhoria no processamento da resina. A presença de múltiplos sítios sobre o suporte pode ser reduzida pelo uso de agentes doadores de elétrons, que atuam como veneno, bloqueando os sítios de polimerização, mas garantindo um controle estéreo-específico no entorno do sítio catalítico, o que, por sua vez, permite obter polímeros de elevada isotaticidade.

Catalisadores metallocênicos suportados, tanto em trabalhos publicados como em patentes, têm majoritariamente utilizado sílica como suporte. O caráter inerte da sílica preserva a entidade metalloceno mais próxima do sistema análogo homogêneo. Trabalhos envolvendo suportes orgânicos alegam a vantagem do suporte e o produto serem ambos de natureza polimérica ^{84,85}.

2.2.5. Preparação de catalisadores suportados

O processo de preparação de um catalisador suportado é a fase que merece um grande planejamento durante a confecção de um sistema catalítico. O método escolhido para a preparação de catalisadores suportados terá implicações diretas na atividade, seletividade e estabilidade catalítica. Tudo isto é possível, pois o modo como o precursor catalítico irá se ligar ao suporte, a distribuição de sítios na superfície e o impedimento estérico sobre estes sítios são dependentes do tipo de ligação complexo/suporte e o modo como é feita a dispersão sobre a

superfície, além, é claro, da própria natureza do suporte usado e de suas características tais como área específica, volume e diâmetro de poro, e grupos funcionais na superfície.

Outro detalhe a ser observado na escolha do método de preparação reside na viabilidade técnica de sua utilização na indústria, em particular no tocante à capacidade de preparação de grandes quantidades de catalisador.

A abordagem exaustiva sobre rotas de heterogeneização foge do escopo desse manuscrito, e pode ser encontrada descrita em literatura específica^{67,69,71,84-87}. A seguir, serão discutidas apenas aquelas rotas, que serão posteriormente abordadas na presente tese.

2.2.5.1. Impregnação^{69,88,89}

Na técnica de impregnação, o suporte é posto em contato com a solução de catalisador homogêneo a ser heterogeneizado. O catalisador em solução migra até a superfície do suporte e se difunde através de seus poros. A remoção do solvente é feita através de evaporação levando à precipitação de todo o catalisador sobre a superfície do suporte. Impregnações sucessivas podem elevar o teor de catalisador no suporte.

A técnica de impregnação pode ser feita de dois modos: impregnação a seco ou via úmida. No primeiro caso, o volume de solução do catalisador é igual ou menor ao volume de poros do suporte. Desta forma, tenta-se garantir que a impregnação ocorrerá apenas no interior dos poros do suporte. Na impregnação via úmida, o volume de solução do catalisador tem um volume maior que o volume de poros do suporte. Em ambos os casos, o solvente é removido e o catalisador não é submetido a etapas de lavagens.

A vantagem desse método reside na ausência de etapas de lavagem após a imobilização do catalisador, evitando a perda de metal. Nesse sentido, sua praticidade é adequada às necessidades de rotas de preparação de catalisador em termos industriais. No entanto, caso desconheçam-se os níveis de saturação da superfície com relação a determinado catalisador, este pode estar simplesmente depositado sobre o suporte, interagindo, portanto, de forma física com a superfície.

2.2.5.2. Enxerto (*Grafting*^[4])^{88,89}

O método de *grafting* consiste na formação de ligações covalentes e/ou de coordenação entre os complexos de metais de transição e os grupos funcionais da superfície⁹⁰. A estequiometria de reação depende da concentração de grupos funcionais na superfície do suporte, que pode ser controlada através da temperatura do pré-tratamento do suporte ou do

[4] Certos autores traduzem o termo “*grafting*” por “enxerto”. No presente manuscrito, manter-se-á o termo na língua inglesa.

consumo parcial desses grupos por reagentes tais como cloroalquilsilanos ou alquilalumínios, por exemplo.

Neste método, o primeiro passo é a ativação do suporte a ser utilizado através de tratamento térmico, objetivando a remoção de água adsorvida e o controle da concentração de grupos funcionais de superfície, onde os catalisadores irão formar uma ligação covalente ou de coordenação para se fixar à superfície do suporte. Após ativação do suporte, o mesmo é posto em contato com a solução do catalisador a ser imobilizado e após, o solvente é removido, por filtração ou sifonação para a remoção do catalisador que não ficou imobilizado, e o sólido resultante é lavado com o solvente diversas vezes. Nesta técnica, a lavagem garante que apenas espécies imobilizadas estejam sobre o suporte, ao contrário da técnica de impregnação, onde espécies homogêneas que não conseguirem se fixar ao suporte encontram-se depositadas no sólido final.

Portanto, o *grafting* distingue-se da impregnação pela inclusão de uma etapa adicional de lavagem que serve para eliminar espécies simplesmente depositadas (adsorção física) sobre a superfície. Cabe salientar que na literatura, muitas vezes, utiliza-se o termo “impregnação” na preparação de catalisadores que são submetidos a etapas de lavagem, tratando, portanto, de forma indistinta os métodos de impregnação e *grafting*. Ao longo do presente manuscrito, esta distinção será realizada.

O método de *grafting*, em comparação ao de impregnação, acaba sendo de limitada aplicação em termos industriais em particular pela necessidade de etapas de lavagem em seu procedimento. No entanto, esse método pode ser de grande valia no desenvolvimento de catalisadores suportados, como etapa preliminar, uma vez que possibilita avaliar os níveis de saturação de determinado catalisador sobre um dado suporte. De posse desse conhecimento, rotas preparatórias baseadas em impregnação podem ser estabelecidas, de forma que os teores de catalisador imobilizados encontram-se abaixo dos níveis de saturação e, portanto, todo catalisador imobilizado encontrar-se-á ligado quimicamente à superfície.

2.3. METALOCENOS SUPORTADOS

Especificamente para metallocenos suportados, a heterogeneização reduz alguns inconvenientes específicos tais como:

(i) *a impossibilidade de separação do catalisador dos produtos de reação*. Em polímeros obtidos a partir de metallocenos homogêneos, o catalisador fica incorporado ao produto, sendo a separação uma operação cara e de baixa eficiência. Resíduos de catalisador deixados no polímero, além de tornarem o processo mais dispendioso devido ao não reaproveitamento do catalisador, contribuem negativamente às propriedades finais como coloração, cheiro,

eletrostática, toxicidade e corrosividade. Especificamente em catalisadores suportados do tipo Ziegler-Natta, processos unitários relativamente baratos como arraste (ou *flushings*) com vapor diretamente sobre o polímero obtido após a fase de reação, fazem uso da solubilidade do suporte do catalisador (MgCl_2) neste meio, constituindo uma estratégia eficiente de remoção do resíduo catalítico do produto, e que pode ser monitorado através da análise de teor de cinzas no polímero final. Além disto, este tipo de catalisador, quando usado no processo de suspensão em solventes alifáticos (hexano ou heptano no processo Hoesch ou Hércules)^[5] leva à produção de uma fase de oligômeros ou ceras (teores que variam entre 5 e 18 %), retendo junto, uma parte do catalisador, ou seja, uma mistura de solvente, oligômeros/cera e resíduo catalítico, que após centrifugação para separação do polímero, pode ser reciclado à etapa de reação e, portanto, reaproveitado como ilustrado na Figura 3. Em reações de polimerização, este é um dos poucos casos em que se consegue reciclar pelo menos uma parte do catalisador ao processo.

(ii) *a dificuldade no controle de processo.* Com a heterogeneização, passou a existir a possibilidade de suportar pequenas quantidades de catalisador, facilitando a dosagem no processo, uma situação muito difícil em sistemas que utilizam catalisadores homogêneos, devido às baixas vazões necessárias e aos seus limites de solubilidade. Desta forma, processos contínuos têm maior estabilidade oferecendo produtos com características mais homogêneas, além de garantirem maior confiabilidade operacional e redução nos custos das plantas⁷⁵;

^[5] Processos de polimerização em suspensão normalmente utilizam hexano ou heptano como solvente sendo conhecidos no meio industrial como processo *slurry*. A configuração deste tipo de processo geralmente dispõe de reatores ligados em paralelo (denominado processo K1) ou em série (denominado processo K2) dependendo da distribuição de peso molecular desejada para o produto final.

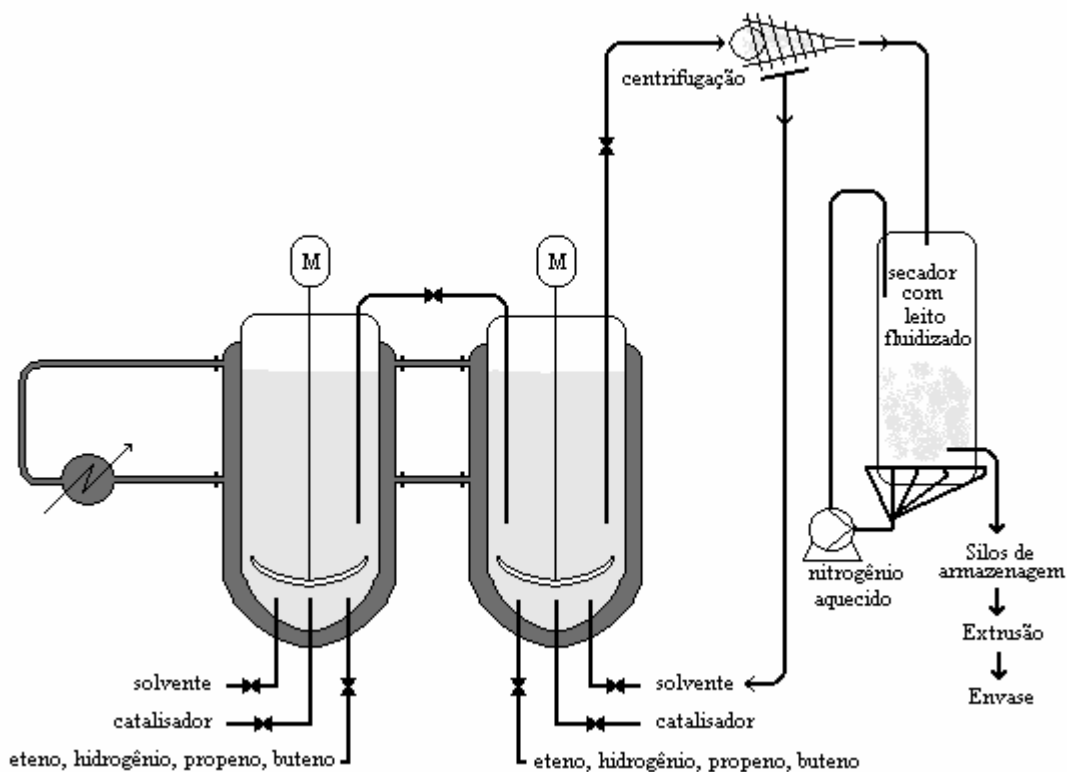


Figura 3. Esquema simplificado do processo de polimerização em suspensão licenciado pela Hoechst. Depois de separada da fase sólida (polímero) a fase líquida (solvente e resíduos de catalisador, alquilalumínio e monômeros) retorna para o reator.

(iii) a redução da atividade de metallocenos homogêneos durante o curso da reação. A heterogeneização de metallocenos tem como consequência a formação de sistemas catalíticos que se mostram ativos por mais tempo devido à estabilidade causada pelo suporte ao complexo metalloceno suportado ⁹¹;

(iv) a redução na atividade catalítica devido a reações de desativação bimolecular. A reação de desativação bimolecular ^{61,92} é uma das principais causas de metallocenos homogêneos tornarem-se inativos para reações de polimerização. Na forma suportada, esse fenômeno pode ser reduzido pelo simples fato de que os metallocenos ficam imobilizados sobre a superfície, sendo menos provável o contato entre si para a formação de espécies bimoleculares;

(v) necessidade de elevadas quantidades de co-catalisador utilizado para ativar o catalisador. Metallocenos exigem elevada concentração de metilaluminoxano (MAO), na faixa de Al/M de 1000 a 3000. Esses valores elevados têm sido parcialmente atribuídos à necessidade de estabilização da espécie ativa em sua estrutura oligomérica. Em sistemas heterogêneos, a quantidade de MAO necessária para a ativação dos sítios catalíticos tem sido apontada como inferior àquela utilizada em sistemas homogêneos ⁹³. Os menores teores de MAO empregados

por sistemas heterogêneos têm sido justificados pela presença da superfície da sílica que parece desempenhar o papel de ligante volumoso, estabilizando a espécie ativa ⁹⁴;

(vi) *a impossibilidade de ativação por alquilalumínios comuns*. Metallocenos, pelas razões acima expostas, não são passíveis de serem ativos em presença de alquilalumínios comuns (TEA, TMA, etc), provavelmente porque essas moléculas não são capazes de estabilizar a espécie ativa. Metallocenos suportados, que de alguma forma encontrem-se já na forma ativada (alquilada), seja porque o suporte é funcionalizado com alquilalumínio, seja porque o metalloceno na superfície encontra-se catiônico e dotado de uma ligação M-C, são capazes de polimerizar em presença de alquilalumínios comuns ^{95,96};

(vii) *compatibilidade às plantas concebidas originalmente para uso de catalisadores Ziegler-Natta*. A tecnologia mais utilizada na síntese de olefinas emprega catalisadores do tipo Ziegler-Natta suportados sobre MgCl₂. Estes sistemas podem empregar reatores tipo autoclave, onde o polímero gerado possui a morfologia na forma de pó; reatores tubulares, onde o produto final possui morfologia na forma aglomerada e é direcionada diretamente para a extrusão; ou reatores para processo em fase-gás ou em massa (*bulk*), onde o polímero possui morfologia na forma de esferas. Para os processos de fase-gás e em massa, mais modernos e com maior número de licenciamentos ⁹⁷, metallocenos homogêneos levariam à produção de finos de polímeros podendo causar deposição de material dentro de equipamentos e tubulações, bem como à formação de pontos quentes (*spots*). A heterogeneização é uma solução para este tipo de problema, também conhecida como *fouling* ⁸⁵. Metallocenos homogêneos também necessitam do uso de solventes aromáticos para solubilização, normalmente tolueno, trazendo problemas com relação ao tratamento do solvente após uso, devido ao maior ponto de ebulição, e que leva a um maior gasto térmico, bem como a problemas ambientais e de saúde dos trabalhadores. Neste caso, a heterogeneização facilita o uso de solventes alifáticos, mais fáceis de purificar e com menor impacto ao meio-ambiente. Finalmente, a adequação a plantas já existentes torna viável o uso industrial destes sistemas, bem como pode levar ao aumento de capacidade de produção, no caso de sistemas catalíticos onde seja possível a síntese de polímeros bimodais em único reator;

(viii) *polímero sem controle de morfologia*. Como já dito anteriormente, a morfologia do polímero é similar à morfologia do suporte através do fenômeno de réplica morfológica ⁷⁴, sendo essencial para a viabilidade de processos do tipo em massa e fase-gás onde polímeros na forma de pó levariam a obstruções. A forma esférica nos polímeros produzidos também poderia tornar desnecessária a fase de extrusão. No entanto, na prática, a extrusão de polímeros produzidos a partir de olefinas nunca foi totalmente eliminada, sendo uma etapa necessária para a dispersão de aditivos de forma homogênea na mistura final.

No entanto, como comentado anteriormente para o caso de catalisadores suportados, no caso específico de catalisadores metalloceno, a heterogeneização implica, por sua vez, em um certo número de desvantagens tais como: a queda na atividade catalítica (característica intrínseca a sistemas suportados) devido à redução na acessibilidade dos monômeros aos centros ativos (superfície desempenha o papel de ligante volumoso) e podendo ser parcialmente atenuado pelo uso de espaçadores; geração de espécies inativas (bidentadas por exemplo) podendo ser evitado pelo tratamento térmico do suporte controlando o número de pontos de imobilização do metalloceno sobre a superfície do suporte; reprodutibilidade da *performance* do sistemas suportado devido à heterogeneidade das espécies após a imobilização.

2.3.1. Suportes comumente utilizados para a heterogeneização de metalocenos

A Figura 4 mostra a grande diversidade de suportes que podem ser utilizados na heterogeneização de metalocenos e um grande número de publicações envolvendo este tema está disponível na literatura.

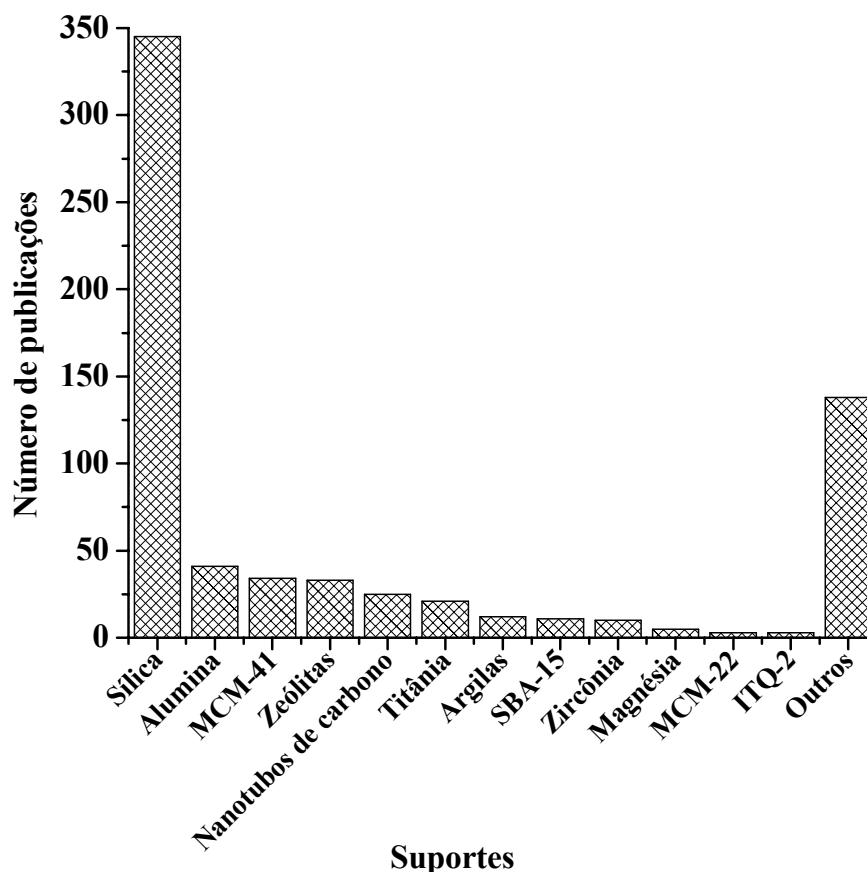


Figura 4. Número de publicações envolvendo metalocenos suportados entre os anos de 2000 e 2008. Fonte: Web of Science ⁹⁸.

Desde o ano de 2000, a maior parte das publicações envolvendo metalocenos suportados utiliza sílicas como suportes. Sílicas possuem grupos hidroxil de superfície com características conhecidas e distribuição homogênea, levando a uma dispersão uniforme de catalisador. Os parâmetros texturais e a morfologia também são facilmente monitorados e podem ser controlados durante a síntese. Suportes também utilizados na heterogeneização de metalocenos contêm-se de óxidos como alumina, titânia, zircônia e magnésia. Materiais mesoporosos, tais como zeólitas, MCM-41, MCM-22, SBA-15 e ITQ-2 encontram-se também mencionados na literatura. Na Figura 4, sob a categoria de “outros”, encontram-se suportes tais como polímeros, vidro e óxidos metálicos diversos.

A seguir, abordaremos os suportes empregados na presente tese.

2.3.1.1. Sílica

O suporte mais comum utilizado para a imobilização de metalocenos é a sílica amorfa^{84,85}. Sílica se apresenta em diversas fases, incluindo fases cristalinas (quartzo, tridimita e cristobalita) e fases amorfas (sílica amorfa anidra e sílica amorfa hidroxilada). Durante a síntese de uma sílica, parâmetros texturais tais como tamanho do grão, área específica, volume médio de poros podem ser controlados pelo método de preparação. Sílica-gel comercial é preparada pela neutralização de um silicato solúvel (geralmente silicato de sódio) com ácido. Durante o processo, se álcool é usado como solvente, a sílica é dita *alcoolgel*; se é usado água, trata-se de um *hidrogel*. A estrutura de poro e a distribuição de tamanho de poro podem ser controladas pela temperatura, o pH, a natureza do solvente, a natureza do eletrólito usado e o tipo de sal ou alcóxido usado. Envelhecimento ou secagem do hidrogel resulta em poros cheios de líquido. Estes poros podem ser colapsados e ter seu diâmetro aumentado por força de capilaridade por este líquido. Assim, um *xerogel* é formado, com porosidade e área de superfície dependente das condições de envelhecimento e secagem. Se um *alcoolgel* é seco sob condições supercríticas, os poros não são colapsados, pois o solvente é removido na fase-gás. O desimpedimento dos poros tem como consequência, o aumento da área específica (acima de 98 % do volume total), e a sílica é denominada de *aerogel*. Estes poros podem ser classificados de micro- e mesoporos e são responsáveis pela área específica elevada, que fica em torno de 250 a 800 m²·g⁻¹.

A variação nas propriedades físicas entre os diversos tipos de sílica é causada pelo diferente modo na quais as partículas são agregadas e aglomeradas. Aglomeração é a divisão de um plano ou lado entre duas partículas, enquanto agregação indica um ponto ligando partículas ou aglomerados. O tamanho das partículas primárias, juntamente com a densidade e grau de aglomeração e agregação, determinam a porosidade e área específica das sílicas. Sílicas obtidas pela hidrólise e pirólise do SiCl₄ (método pirogênico), tais como as sílicas Aerosil[®], são finamente divididas, não tem superfície interna e caracterizam-se por elevada pureza. Para estas sílicas, partículas primárias aglomeram sob forma de esferas. Devido ao denso empacotamento das partículas, estas esferas não apresentam porosidade: a superfície específica é a própria superfície de esferas. Por outro lado, sílicas como xerogéis e aerogéis, obtidas por condensação e drenagem dos poros, têm estrutura porosa e grande área específica.

Sílicas xerogéis obtidas através de rota ácida hidrolítica^{99,100}, preparadas pela reação entre tetraetilortosilicato Si(OEt)₄ e HNO₃ em meio aquoso, levam à obtenção de sílicas com área específica alta (entre 250 a 1.000 m²·g⁻¹). Já através da rota não-hidrolítica, reagindo Si(OEt)₄ e SiCl₄, e usando ZrCl₄, FeCl₃ ou AlCl₃, por exemplo, como catalisador (catalisador ácido de Lewis) e solvente orgânico (tolueno)^{101,102} levam a sílicas de área menor (em torno de

200 m²·g⁻¹) e podem reter o metal oriundo do catalisador, utilizado na síntese, no interior da rede de sílica.

Sílicas precipitadas envolvem a coagulação e precipitação de soluções de sílica, resultando em aglomerados esféricos. Elas apresentam propriedades similares a géis e a maior parte dos métodos de preparação é patenteada.

A Tabela 3 resume as principais características texturais para as sílicas pirogênicas, precipitadas, xerogel e aerogel.

Tabela 3. Propriedades texturais de vários tipos de sílica ¹⁰³.

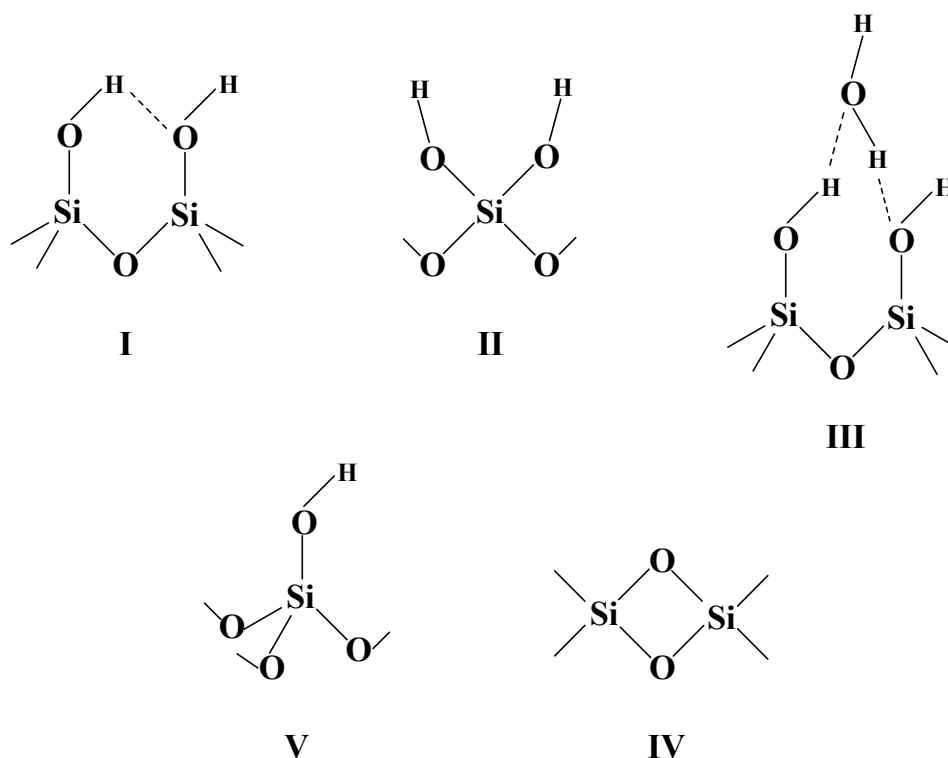
Características	Sílica pirogênica	Sílica precipitada	Xerogel	Aerogel
S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	50 a 600	30 a 800	250 a 1000	250 a 800
D _{poro} (nm)	sem poros até 300 m ² ·g ⁻¹	> 30	2 a 20	> 25
D _{partícula} (nm)	5 a 50	5 a 100	3 a 20	3 a 20
Agregação e estrutura da aglomeração	aglomeração em cadeia	levemente agregadas, partículas esféricas	altamente poroso, partículas aglomeradas	macroporosa, partículas aglomeradas

S_{BET}: área específica calculada através de adsorção de N₂; D_{poro}: diâmetro médio de poros; D_{partícula}: diâmetro médio de partícula.

De acordo com a Tabela 3, a maior área específica dos xerogéis deve-se a sua morfologia altamente porosa, que também lhe confere menor diâmetro médio de poros, enquanto que os aerogéis possuem maior diâmetro de poro, porém área específica média menor. Menores valores de área específica são observados nas sílicas precipitadas, além de possuírem maior tamanho de partícula. Sílicas pirogênicas, com área de até 300 m²·g⁻¹, não apresentam poros e possuem aglomeração em cadeias.

A superfície da sílica é coberta com uma concentração máxima de 8 OH nm⁻², que funcionam como ácidos de Brønsted ^{104,105} podendo estar, conforme o Esquema 12, na forma vicinal (**I**) ou geminal (**II**) com um pK_a = 6, relativamente neutro. A água fisicamente adsorvida (**III**) pode ser removida através de tratamento térmico (110 °C). Neste caso, o número de OH superficiais é da ordem de 5 OH nm⁻² (sílica denominada totalmente hidroxilada). O tratamento típico da sílica envolve o aquecimento sob vácuo a 450 °C ou sob fluxo de atmosfera inerte a temperatura em torno de 550-600 °C. A reação de desidratação a partir de grupos OH vicinais acaba gerando na superfície grupos silanol isolado (**IV**) e grupos siloxano (**V**) ¹⁰⁶. Aumentando a temperatura para 600-800 °C temos aproximadamente 1,0 OH

nm^{-2} ¹⁰⁷. Nesta temperatura, a superfície torna-se hidrofílica ¹⁰⁶, devido ao rearranjo dos tetraedros de silício gerando anéis Si-O-Si (siloxano) de 4 membros, tensionados, facilmente rompidos quando em presença de água, regenerando assim os grupos OH na superfície.



Esquema 12. (I) grupos viciniais, (II) grupos geminais, (III) água fisicamente adsorvida, (IV) grupos isolados, (V) pontes siloxanas.

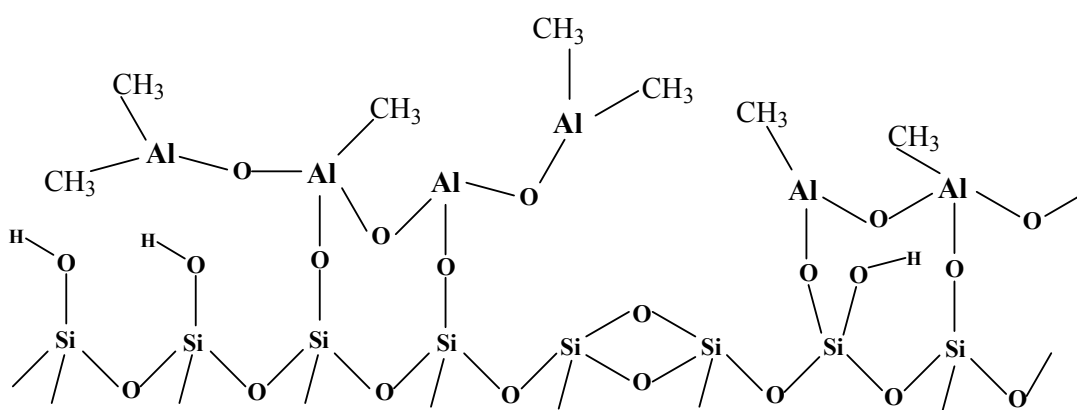
Inicialmente, pensava-se que o número de grupos silanol de superfície fosse função da temperatura utilizada no tratamento térmico, independente da natureza da sílica tratada ¹⁰⁷. Mais recentemente, com a síntese de novos materiais a base de sílicas (MCM, por exemplo) demonstrou-se que a concentração de grupos silanol de superfície não depende somente da temperatura utilizada no tratamento térmico, mas também do método de síntese utilizado bem como das características estruturais obtidas para o material ^{108,109}, como pode ser exemplificado pela Tabela 4.

Tabela 4. Concentração de grupos silanol de superfície em sílicas obtidas por diferentes métodos de síntese ¹⁰⁹.

Sílica	Número de grupos silanol (OH nm ⁻²)
MCM-41	2 - 4
MCM-48	3
Sílica Xerogel	8 - 9

Grupos silanol são capazes de reagir com agentes seqüestrantes como cloretos de organometálicos e alcóxidos, com eliminação de um ou mais dos ligantes originais. Em nosso caso, metallocenos são imobilizados sobre a superfície da sílica através da eliminação do ligante cloreto com um átomo de hidrogênio de um grupo silanol do suporte levando à formação da espécie suportada.

Sílica pré-funcionalizada com MAO é uma opção em busca de um suporte que leve a maiores atividades catalíticas com menor uso de co-catalisador ⁸⁵ e várias rotas de preparação deste suporte estão publicadas na literatura ^{37,48,110,111}. Inclusive, este tipo de suporte é disponível comercialmente, pronto para a imobilização de metallocenos. Uma proposta para um possível ambiente de superfície foi sugerida na literatura ⁸⁵, e auxilia muito a explicar as características que levam este suporte a produzir catalisadores com maior atividade em relação a metallocenos suportados sobre sílica pura (Esquema 13).



Esquema 13. Espécies propostas para sílicas pré-funcionalizadas com MAO ⁸⁵.

O metalloceno fixa-se sobre o MAO previamente funcionalizado sobre a sílica. Tait e Ediaty ¹⁰⁸ propõem que em uma superfície recoberta com o MAO, esse alquilalumínio atua como um líquido bidimensional sobre o qual as espécies de zirconocenos deslizam. Isso

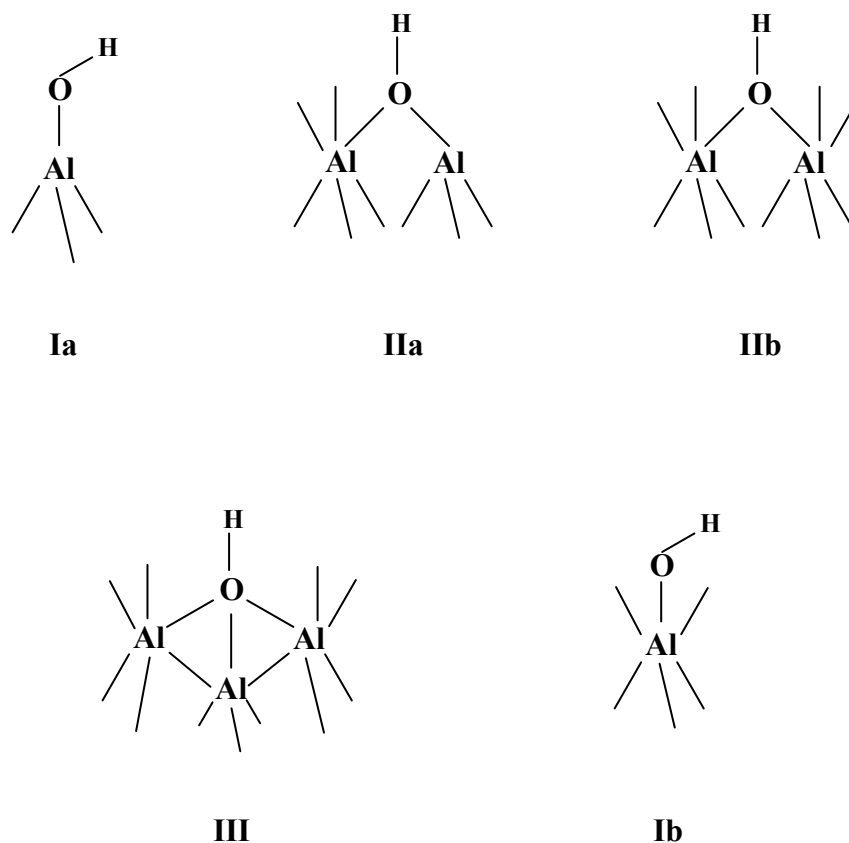
confere um caráter de catalisador homogêneo para esses sistemas suportados, cuja atividade é bem mais elevada, se comparada aos sistemas imobilizados diretamente sobre o suporte.

A modificação no ambiente da superfície do suporte acarretada pela funcionalização do MAO também poderia levar ao aparecimento de diferentes sítios catalíticos fazendo com que a característica de sítio-único (*single-site*) pudesse ser modificada e levando à obtenção de polímeros com maior polidispersão¹¹³. De fato, estudos mostram que a variação no teor de MAO pré-funcionalizado tem influência sobre a energia de ligação do Al com o Si da superfície do suporte¹¹⁴ podendo sugerir a heterogeneidade do ambiente no qual o metaloceno está fixado, levando, por sua vez, à formação de diferentes sítios o que teria reflexo sobre peso molecular e polidispersidade dos polímeros obtidos em reação de polimerização. No entanto, isto não tem sido notado na literatura¹¹⁵.

2.3.1.2. Alumina

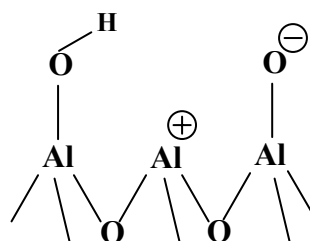
Catalisadores suportados sobre alumina utilizam normalmente a forma $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ⁸⁴⁻⁸⁶ obtida industrialmente através do aquecimento (aproximadamente 1.000 °C) da Al_2O_3 hidratada. A estrutura da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ possui defeitos de estrutura devido às distorções tetragonais da rede cristalina, à regularidade do empilhamento das camadas hexagonais e à distância interatômica Al-O. As características anfóteras (ácido-básicas) da superfície da alumina são funções da estrutura cristalina da alumina, que pode ser influenciada pela desidratação por aquecimento. Os átomos de oxigênio estão em um arranjo cúbico no qual os cátions alumínio estão parcialmente localizados em posições tetraédricas e octaédricas. Desta forma, em relação à sílica, uma maior quantidade de átomos de oxigênio está situado na superfície levando a uma alta concentração de grupos hidroxila.

O Esquema 14 mostra os cinco diferentes tipos de grupos hidroxila presentes sobre a superfície da alumina, com um grupo hidroxila terminal coordenado a um tetraedro do cátion Al^{+3} (**Ia**), com uma ponte formada por um grupo hidroxila ligando um cátion tetraédrico e a um cátion octaédrico (**IIa**), uma ponte formada por um grupo hidroxila ligando dois cátions octaédricos (**IIb**), com o grupo hidroxila ligado a três cátions em posições octaédricas (**III**) ou um grupo hidroxila coordenado a um cátion octaédrico (**Ib**)⁸⁶.



Esquema 14. (Ia) grupo hidroxil coordenado a um tetraedro do cátion Al^{+3} , (IIa) ponte formada por um grupo hidroxil entre um cátion tetraédrico e um cátion octaédrico, (IIb) ponte formada por um grupo hidroxil entre dois cátions octaédricos, (III) grupo hidroxil ligado a três cátions octaédricos e (Ib) grupo hidroxil coordenado a um cátion octaédrico ⁸⁶.

A desidroxilação da alumina, através do tratamento térmico, expõe os átomos de Al tendo efeito sobre a acidez de Lewis. Paralelamente, formam-se grupos AlO^- (Esquema 15), que, tais como os átomos de oxigênio ponte, são sítios básicos de Lewis.

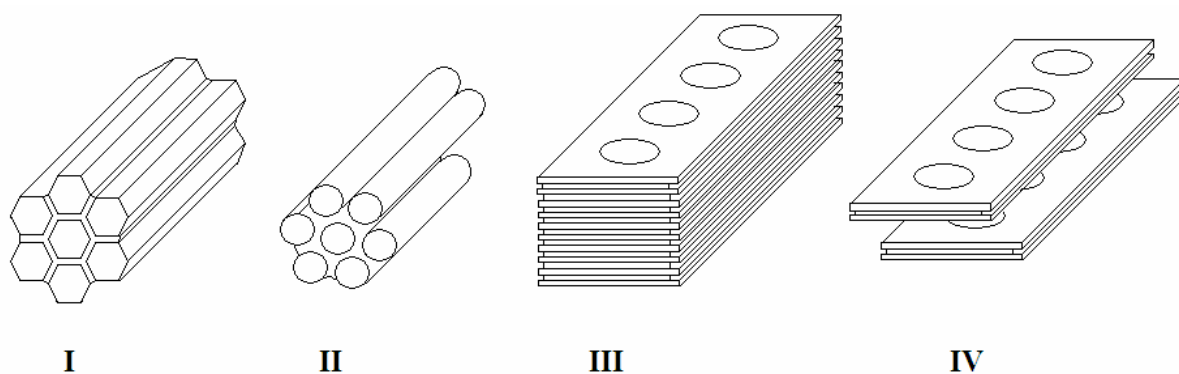


Esquema 15. Sítios ácidos e básicos de Lewis.

Assim, comparando a sílica com alumina, essa apresenta-se muito mais reativa, podendo inclusive acarretar reações paralelas, principalmente devido à existência de sítios ácidos de Lewis.

2.3.1.3. Alumino-silicatos mesoporosos

Alumino-silicatos com estrutura cristalina são sólidos obtidos através de uso de *templates*^[6] e possuem átomos de Al inseridos na rede de sílica levando a variações eletrônicas na estrutura. Este arranjo leva à formação de cavidades com canais de conexão com dimensões específicas e com estruturas e distribuição de poros bem definidas, conforme mostrado no Esquema 16. As propriedades eletrônicas da superfície destes suportes são determinadas pela acidez de Brønsted, que é dependente do estado de coordenação dos átomos de Al após a calcinação e do tipo de contra-íon utilizado. Muitos trabalhos relatam a utilização de MCM-41, SBA-15^[7], MCM-48 como suportes de catalisadores metallocenos⁸⁵ e incluem a síntese de polipropileno sindiotático¹¹⁶ e isotático¹¹⁷, de nano-fibras de polietileno^{118,119} através de polimerização por extrusão por entre os mesoporos do suportes, ou como suporte para a imobilização de alquilalumínio¹²⁰. Complexos de Cr foram suportados sobre MCM-22 para polimerização de etileno usando MAO como co-catalisador¹²¹. SBA-15 foi utilizada como suporte de zirconoceno na síntese *in situ*¹²² e na imobilização de Cp₂ZrCl₂^{123,124}. Recentemente foi proposta a funcionalização da SBA-15 com ácido sulfônico, para posterior imobilização de Cp₂ZrCl₂¹²⁵.

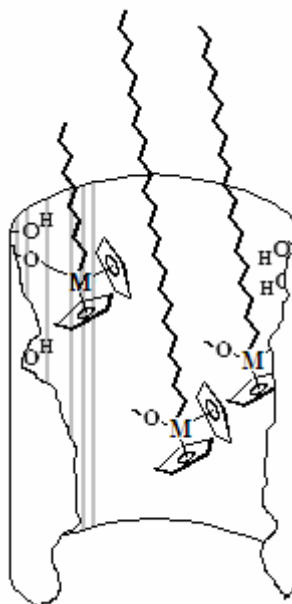


Esquema 16. Estrutura de alumino-silicatos mesoporosos: (I) poros no formato hexagonal de uma MCM-41, (II) poros cilíndricos da SBA-15, (III) cavidades da MCM-22 e (IV) as folhas após a deslaminização de uma MCM-22 gerando a ITQ-2.

^[6] *Templates*: Moléculas ou conjunto de moléculas (por exemplo, micelas) que servem como padrão ou molde para a síntese de outro composto¹²⁶.

^[7] MCM (*Mobil Composition of Matters*); SBA (*Santa Barbara Amorphous*); ITQ (*Instituto Tecnologia Química*).

Suportes mesoporosos podem levar à produção de polímeros na forma de fibras, através de um mecanismo chamado de polimerização por extrusão (*extruded-polymerization*)^{118,119}, representado no Esquema 17, na qual os poros orientam o polímero obtido, ao contrário do observado para os demais tipos de suportes apresentados.



Esquema 17. Catalisadores suportados no interior dos poros de uma SBA-15 produzindo polímero por *extruded-polymerization* (adaptado da referência 119).

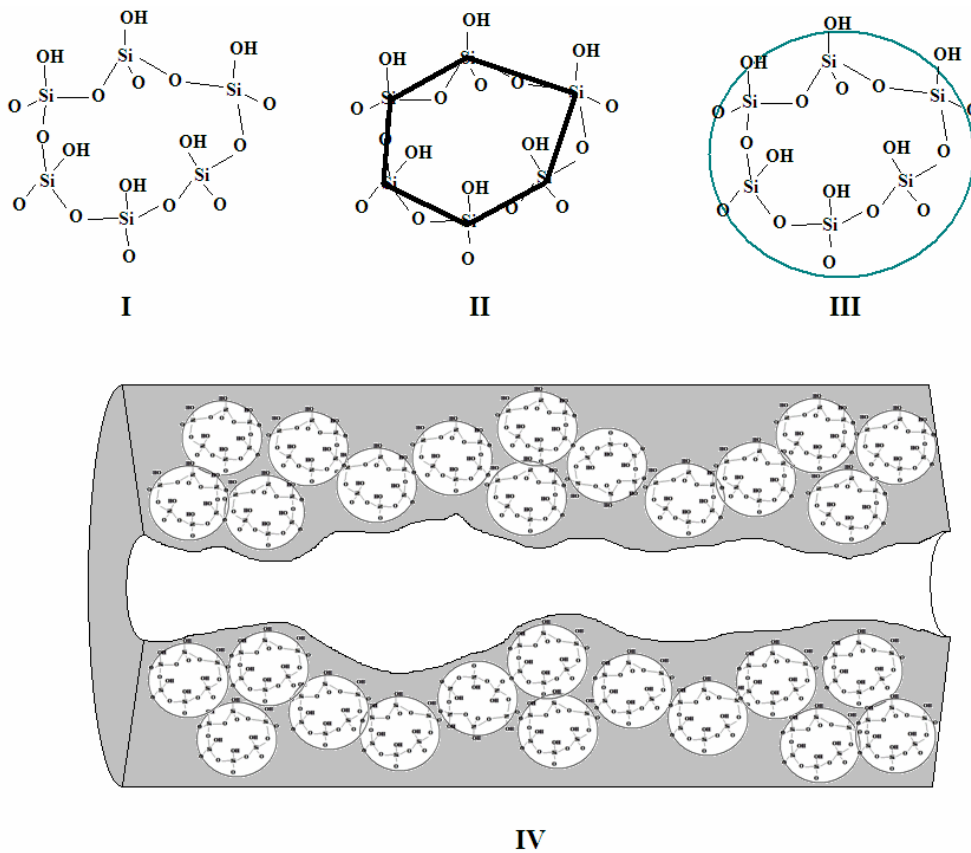
2.3.1.4. Crisotila

Dentre a variedade de óxidos inorgânicos com grande quantidade de grupos hidroxila na superfície, a crisotila natural possui um diferencial em termos de estrutura, apresentando a forma predominantemente fibrosa, também conhecida como serpentina.

Representada pela fórmula geral $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, a crisotila é constituída pela repetição de duas unidades principais: $Mg(OH)_2$ (brucita) e SiO_2 . Neste arranjo, a estrutura octaédrica de magnésio tem um átomo de oxigênio compartilhado com os átomos de silício tetraédricos em uma forma intercalada. Este compartilhamento afeta a camada de sílica, resultando em uma camada curva de forma tubular que caracteriza as fibras de crisotila¹²⁷. Assim, a remoção da fração de brucita das fibras de crisotila através da lixiviação com ácidos minerais concentrados¹²⁸, resulta em uma excelente fonte de sílica com características texturais distintas da sílica amorfa ou cristalina, como por exemplo, elevado teor de sílica pura com estrutura nanofibrosa, conforme descrito por Lijuan *et al.*¹²⁹.

O Esquema 18 mostra a estrutura fibrosa proposta como resultado da união entre tetraedros de Si-O formando anéis hexagonais que por sua vez formam um agregado primário

de sílica estruturado na forma de partículas que se arranjam formando a fibra, ou agregado secundário. Cada fibra formada pelo agregado secundário é uma nano-fibra com diâmetro menor que 500 Å.



Esquema 18. Estrutura proposta para uma nano-fibra de crisotila (adaptado da referência 129).

(I) rede de tetraedros de sílica, (II) a rede forma uma estrutura hexagonal, (III) a estrutura hexagonal forma a estrutura de partículas primárias, (IV) o agregado de estruturas primárias forma a nano-fibra, que é o agregado secundário.

2.3.2. Rotas de imobilização

A Tabela 5 ilustra diversas rotas descritas na literatura empregadas para obtenção de metallocenos suportados.

Tabela 5. Exemplos de rotas utilizadas no preparo de metallocenos suportados.

Suporte	Catalisador	Tratamento do suporte e teor de metal fixado (%)	Comentários	Ref.
SiO ₂	Cp ₂ ZrCl ₂	Térmico: 450 °C/16 h. 0,6 e 1,0 % Zr/SiO ₂ .	Catalisadores encapsulados no interior do suporte.	130
SiO ₂	(<i>n</i> BuCp) ₂ ZrCl ₂	Térmico: 500 °C/7 h. 0,33 % Zr/SiO ₂	Uso de espaçadores para aumentar a atividade catalítica.	131
MCM-41/ SiCl ₄	Cp*Ti(OMe) ₃	Impregnação com solução de catalisador 0,013 mol/L.	Nanofibras de poliestireno foram produzidas pelo metalloceno impregnado no interior dos poros do suporte.	132
SBA-15 SiO ₂ Al ₂ O ₃	(<i>n</i> BuCp) ₂ ZrCl ₂	Impregnação a seco em solução com MAO.	SBA-15 apresentou a melhor <i>performance</i> .	133
SiO ₂ MCM-41	Cp ₂ ZrCl ₂ Cp ₂ TiCl ₂	Adição de TMA seguido de água (H ₂ O 1:1 Al). Impregnação do precursor metalloceno.	Mistura de catalisadores suportados buscando obter polímeros bimodais. É notado alargamento na distribuição.	134
SiO ₂	Cp ₂ ZrCl ₂	Térmico: 450 °C/4 h. Adição de MAO a 50 °C. 0,60 % Zr/ SiO ₂	Produção de polietileno linear com alta cristalinidade.	135
Nanotubos de carbono	Cp ₂ ZrCl ₂	Térmico: 80 °C/8 h. Adição de MAO a 25 °C. 2,6 % Zr/NTC	Preparação de fibras de nanopolietileno.	136
SBA-15/ ZrCl ₄ / THF	Cp ₂ ZrCl ₂	Contato do ZrCl ₄ com SBA-15 a 300 °C por 0,5 h. Contato com solução LiCp/THF por 8 h/75 °C. 6,8 e 11,2 % Zr/SiO ₂	Catalisador com menor atividade catalítica em relação a sistemas suportados da forma direta.	122
SiO ₂ /MgCl ₂ / MAO	rac-Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ TiCl ₄	<i>Grafting</i> de TiCl ₄ e rac-Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ . 1,7 % Zr/SiO ₂ -MgCl ₂ 4,9 % Ti e 0,55 % Zr/SiO ₂ -MgCl ₂	Copolimerização de etileno e 1-hexeno gerou polímero com dois pontos de fusão e alargamento da PDI.	137
MCM-41	Cp ₂ ZrCl ₂	Térmico: 600 °C/10 h. <i>Grafting</i> sobre MCM-41 e MCM-41/MAO	1- <i>Grafting</i> sobre MCM-41 sem atividade em polimerização. 2- <i>Grafting</i> sobre MCM-41/MAO obteve baixa atividade.	138
MCM-41 SBA-15	Cp ₂ TiCl ₂	<i>Grafting</i> variando os teores entre 2 e 3 % Zr/suporte	Os dois sistemas demonstraram atividades catalíticas semelhantes.	139
MCM-48	Cp ₂ TiCl ₂ Cp ₂ VCl ₂ Cp ₂ ZrCl ₂ Cp ₂ MoCl ₂	Térmico: 550 °C/10 h. 2,2 % Ti mol / 2,8 % V mol 1,2 % Zr mol / 0,4 % Mo mol	O sistema suportado sobre V apresentou maior atividade catalítica, a menor atividade foi obtida com Mo.	140

Na Tabela 5 podemos verificar que o catalisador mais estudado é o Cp₂ZrCl₂. Este metalloceno, além de ser o que possui comportamento químico mais conhecido, é facilmente disponível comercialmente, e com o menor custo em relação aos demais metallocenos.

Quanto ao tratamento dos suportes, sílicas têm sido submetidas a tratamento térmico entre 450 e 500 °C, variando o tempo de tratamento entre 4 e 16 horas. Os trabalhos em que se utilizam MCM relatam um tratamento térmico de temperatura e tempo bem próximos, entre 550 e 600 °C por 10 horas, enquanto que para o uso de SBA-15 como suporte, uma temperatura de 300 °C é utilizada por 30 min. Um tempo aparentemente curto para o tratamento térmico, se comparado com os demais suportes. Há também suportes que não passaram por tratamento térmico, apenas tratamento químico com o alquilalumínio MAO. O uso de geração de MAO *in situ* através da hidrólise de TMA sobre a superfície do suporte também foi estudada, bem como a pré-funcionalização de MAO sobre o suporte, visando proteger o catalisador e buscando reduzir a quantidade de alquilalumínio necessária durante o processo de polimerização.

Quanto aos teores de metal imobilizados, suportes tratados termicamente a 450 °C apresentam teores de imobilização na faixa entre 0,33 e 1,10 % Zr/SiO₂. Já o sistema tratado a 80 °C fixou 2,6 % Zr/SiO₂ enquanto que sistemas tratados a 75 °C apresentam teor de metal imobilizado na faixa entre 6,8 e 11,2 % Zr/SiO₂. Isso revela a dependência do teor fixado na disponibilidade de grupos hidroxila na superfície do suporte, que por sua vez, depende da temperatura de tratamento do material.

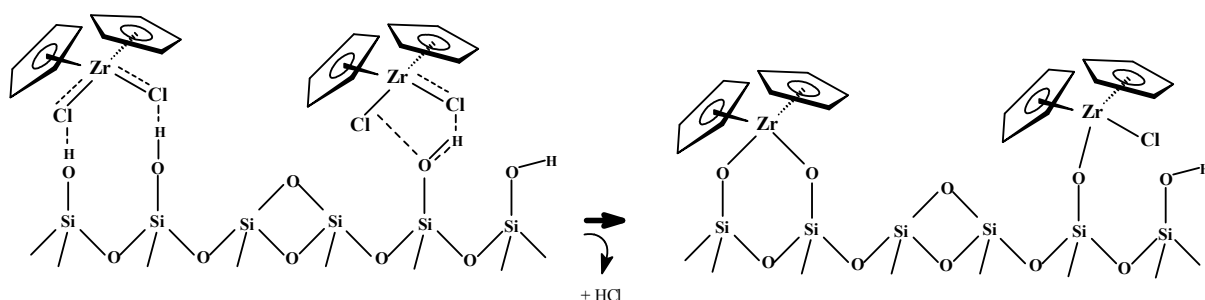
Há ainda suportes como nano-tubos de carbono, onde o metaloceno está suportado sobre a camada de MAO pré-funcionalizada no interior dos nano-tubos. Estes sistemas têm sido estudados no desenvolvimento de polímeros com nano-cargas, obtendo-se melhoria nas propriedades mecânicas¹⁴¹.

Em busca de catalisadores metalocenos suportados de alta *performance* e que levem a produtos diferenciados, conforme visto na Tabela 5, muitas variações podem ser feitas durante a rota de preparo. Rotas de imobilização de metalocenos encontram-se descritas na literatura^{84,85}. No entanto, todas partem de algumas rotas que permitem a imobilização de forma segura e eficiente que serão descritas sucintamente a seguir.

2.3.2.1. Imobilização direta do metaloceno sobre o suporte

Quando o metaloceno é adicionado diretamente sobre o suporte, várias espécies são formadas sobre a superfície, estando ligadas a átomos de oxigênio provenientes de grupos hidroxila (no caso de óxidos inorgânicos) ou algum grupo funcional orgânico como aminas ou estirenos (no caso de suportes orgânicos). No caso dos óxidos inorgânicos, para o controle

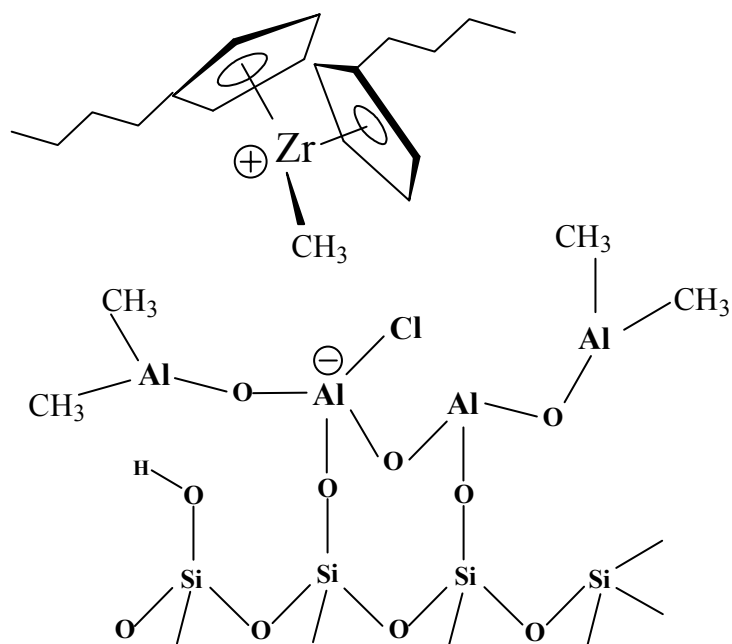
durante a formação das espécies ativas, o suporte passa por tratamento térmico prévio reduzindo o número de grupos funcionais hidroxila com a finalidade de evitar a formação de espécies bidentadas, inativas para polimerização (Esquema 19) ⁸⁵.



Esquema 19. Reação do metaloceno homogêneo com o grupo funcional hidroxil e com formação de espécies mono- e bidentadas.

O teor de imobilização é restrito ao número de sítios de fixação (silanol) disponíveis ^{142,143}, ou ainda ao efeito estérico dos ligantes que dificulta o acesso de metalocenos aos sítios silanol residuais. Em ambos os casos, os catalisadores resultantes apresentam baixo teor de metal fixado, entre 0,3 e 0,6 % Zr/SiO₂, podendo vir a apresentar baixa atividade catalítica.

O suporte pode ainda sofrer a adição prévia do co-catalisador, conforme mencionado anteriormente no item 2.3.1.1.. Neste caso, o mesmo fica recoberto com o alquilalumínio adicionado, normalmente MAO. Desta forma os grupos Al-CH₃ do MAO interagem com os grupos hidroxila da superfície do suporte e, na etapa seguinte à adição dos metalocenos, os grupos metila remanescentes do MAO interagem com o Cl⁻ do metaloceno fixando o catalisador ¹⁴⁴ e ativando os sítios catalíticos, conforme o Esquema 20.



Esquema 20. Suporte pré-funcionalizado com o co-catalisador.

Acredita-se que ocorra formação de espécies catiônicas, que se deslocam livremente sobre a superfície ¹⁴⁸, conforme o Esquema em anexo. Contudo, lixiviação parcial do metalloceno pelo co-catalisador (MAO externo) pode ocorrer, levando a reação de polimerização ocorrer parte em solução e em parte na superfície.

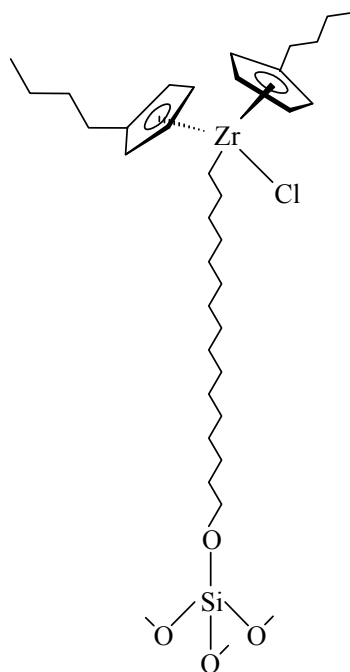
2.3.2.2. Imobilização sobre o suporte após pré-contato do catalisador homogêneo com MAO

Muitas referências citadas em artigos de revisão ^{84,85,145} e patentes ^{146,147} têm utilizado com muito sucesso o método no qual o metalloceno é posto em contato com o MAO (*pré-contato*) e posteriormente a mistura é diretamente reagida com o suporte. Entre as vantagens desse pré-contato estão a redução na quantidade de solvente e nas etapas necessárias para a imobilização e ativação mais efetiva do metalloceno antes da imobilização. Cabe salientar que características texturais do suporte podem levar a problemas de ordem difusional dificultando a ativação do sítio catalítico.

2.3.2.3. Imobilização direta sobre o suporte pré-funcionalizado com espaçadores

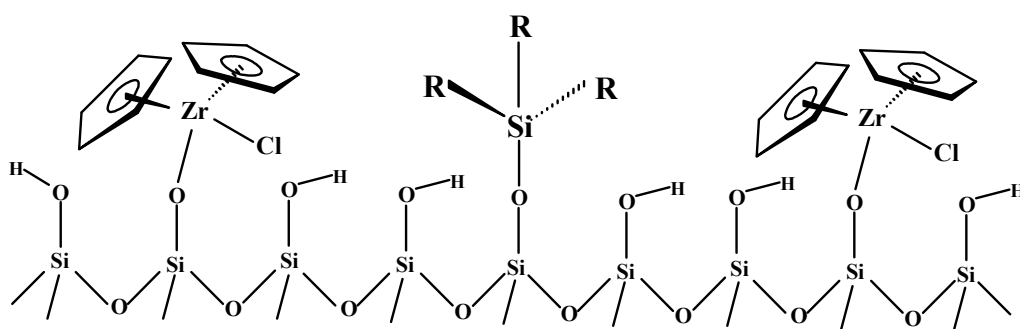
O suporte pode sofrer a adição prévia de um agente com cadeia carbônica de maneira a atuar como um espaçador, fixando o metalloceno a uma determinada distância do suporte. Esta distância pode ser definida pelo número de átomos de carbono da cadeia da molécula escolhida para espaçador, normalmente organosilanos (Esquema 21).

A vantagem deste método de imobilização é a redução do efeito estérico causado pelo suporte: o catalisador, afastado da superfície, fica mais exposto ao monômero podendo levar a um aumento da atividade catalítica ¹⁴⁹.



Esquema 21. Metaceno imobilizado na extremidade de um espaçador vertical.

Uma abordagem distinta proposta em nosso Laboratório foi a de aumentar a atividade catalítica através do uso de espaçadores (denominados, horizontais) entre os sítios de fixação (Esquema 22), reduzindo assim reações de desativação bimolecular ¹⁵⁰.



Esquema 22. Metacenos imobilizados entre espaçadores horizontais.

O consumo prévio de parte dos grupos silanol acarreta a geração de espécies metacenos suportadas na superfície, mais afastadas entre si.

2.3.2.4. Heterogeneização in situ

Este método consiste na adição simultânea do suporte, do metaloceno e do co-catalisador no reator em reação de homopolimerização e copolimerização^{151,152} e tem sido utilizado para evitar a lavagem do sólido durante a preparação, reduzindo tempo e evitando venenos durante o preparo de catalisador.

Cabe salientar que nas diversas rotas de imobilização apresentadas, as propriedades dos metalocenos são mantidas. Conforme anteriormente mencionado, uma das propriedades comumente apontadas aos catalisadores metalocênicos é a presença de um único sítio ativo, que por sua vez garante uma estreita distribuição de peso molecular dos polímeros produzidos, levando a dificuldades no processamento dos polímeros resultantes. A combinação de catalisadores distintos em um mesmo meio reacional tem sido apontada como uma estratégia visando o alargamento da polidispersão, conforme será abordado a seguir.

2.3.3. Metalocenos suportados híbridos

As propriedades dos polímeros produzidos por metalocenos suportados normalmente diferem daquelas dos polímeros produzidos com complexos homogêneos^{85,155,156}, geralmente apresentando polímeros com maior peso molecular devido à redução na taxa das reações de terminação^{61,157-159} e polímeros com menor fração cristalina⁷⁴.

No processamento de polímeros, o peso molecular (Mw) e a distribuição de peso molecular ou polidispersão (PDI) da cadeia em uma amostra de polímero¹⁶⁰ são fatores importantes pois ambos determinam as propriedades mecânicas e reológicas, respectivamente. Polietilenos (PE) com larga polidispersão (PDI) apresentam grande fluidez no estado fundido, que é importante para as técnicas de sopro e extrusão, além de apresentarem melhor produtividade no processamento.

Vários métodos para controle de Mw e PDI de polímeros têm sido propostos^{84,85}. Do ponto de vista tecnológico, uma estratégia consiste em realizar a polimerização em reatores em série, variando diferentes condições como temperatura, pressão de monômero, e pressão parcial de hidrogênio. Entretanto, este método envolve processos adicionais e aumento nos custos de capital. A segunda possibilidade é a mistura de polímeros (blendas) produzidos por catalisadores individuais. Embora blendas possam controlar Mw e o PDI de polímeros, elas contêm alto nível de géis e, como resultado, problemas de miscibilidade e compatibilidade podem ocorrer. Finalmente, outro terceiro método envolve a combinação de dois ou mais catalisadores de metais de transição resultando em diferentes respostas ao hidrogênio e

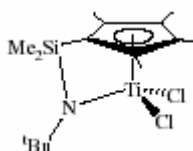
monômero em um único reator, produzindo assim, polímeros com diferentes escalas de Mw ¹⁶¹⁻¹⁶³.

Com respeito a sistemas suportados, a maioria dos estudos consiste na pesquisa de catalisadores híbridos combinando catalisadores Ziegler-Natta e metallocenos ^{8,9,153,164-168}. Normalmente, a estreita PDI de polímeros produzidos com catalisadores metalocênicos pode ser alargada pelo catalisador híbrido metalloceno/Ziegler-Natta, devido ao fato do catalisador Ziegler-Natta produzir polímeros de PDI relativamente larga (entre 4 e 8) ¹⁰.

Poucos estudos envolvendo a imobilização de dois metallocenos sobre o mesmo suporte são reportados na literatura. A polidispersão e composição química de copolímeros podem ser controlados pela combinação de metallocenos como Et(Ind)₂ZrCl₂/Cp₂HfCl₂ e Et(Ind)₂ZrCl₂/CGC-Ti (CGC^[8]) suportados sobre sílica modificada com MAO ¹⁷⁰. Polietilenos produzidos pelos catalisadores suportados Et(Ind)₂ZrCl₂/Cp₂HfCl₂ podem variar sua polidispersão de monomodal a bimodal, com altos e baixos pesos moleculares a diferentes pressões de hidrogênio ¹⁷¹. Zirconocenos com diferentes esferas de coordenação, como Me₂C(Cp)(2,7-(*t*Bu)₂Flu)ZrCl₂ e Ph₂C(Cp)(Flu)ZrCl₂ ¹⁷², Me₂Si(2-MeInd)₂ZrCl₂ e Me₂C(Cp)(Flu)ZrCl₂ ¹⁷³; e (*n*BuCp)₂ZrCl₂ e Cp₂NbCl₂ ¹¹⁹ também foram suportados sobre sílica, sem exibir aumento da polidispersidade dos polímeros. Além disto, o efeito da combinação de metallocenos sobre a atividade catalítica ^{171,174-179}, sobre as propriedades dos polímeros ¹⁷¹⁻¹⁷⁸, sobre a composição química dos polímeros obtidos, ¹⁸⁰ ou sobre a cinética de reação ¹⁸¹⁻¹⁸² tem sido investigado. A maioria destes estudos correlaciona as propriedades finais dos polímeros com a contribuição de cada metalloceno no sistema catalítico. Entretanto, eventuais interações entre as espécies catalíticas podem influenciar os sistemas combinados.

A revisão da literatura aponta uma deficiência de estudos sistemáticos que investiguem a influência de vários parâmetros experimentais na preparação de catalisadores híbridos, oriundos da combinação de catalisadores metalocênicos, com vistas à obtenção de polímeros dotados de distribuição de peso molecular mais larga, suscitando-nos algumas dúvidas: (i) esferas de coordenação distintas dificultam a *performance* de sistemas híbridos? Por outro lado, (ii) esferas de coordenação ligeiramente distintas garantiriam uma atividade equivalente

[8] CGC (*constrained geometry catalysts*) - catalisador de geometria tensionada, onde a estrutura do complexo metalocênico possui um anel aromático (*half sandwich*) ligado ao metal de transição e este a um grupo amina, que por sua vez está ligado a algum substituinte no anel aromático ¹⁶⁹. Esta configuração expõe o centro metálico deixando-o mais livre para coordenação da olefina.



entre os dois sítios catalíticos, nas mesmas condições reacionais, acarretando um alargamento? Muitas questões referentes ao suporte ainda não foram razoavelmente avaliadas e explicadas, o que contribui para limitar o uso de metallocenos suportados em plantas comerciais de polimerização de olefinas: *(iii)* Qual a função do suporte na desativação dos metallocenos durante a reação de imobilização? *(iv)* Qual o efeito da interação do suporte com o metalloceno? *(v)* De que forma as características texturais do suporte afetam a difusão do co-catalisador e monômeros aos metallocenos imobilizados e as conseqüências disto sobre a atividade catalítica e propriedades dos polímeros obtidos? *(vi)* De que forma as características texturais influenciam a morfologia dos polímeros obtidos? *(vii)* Qual a razão da dificuldade em se obter alargamento na polidispersão dos polímeros obtidos?

Respostas às questões desta natureza requerem um estudo sistemático e abrangente que possibilite uma profunda investigação do metalloceno, do suporte e da interação entre os dois de forma a produzir resultados representativos que busquem responder às questões acima colocadas.

3

OBJETIVOS

3. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral da presente tese foi investigar o papel da estrutura em sistemas metalocênicos híbridos homogêneos e suportados bem como os efeitos sobre a *performance* em termos de atividade catalítica e propriedades dos polímeros obtidos.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Correlacionar a relação entre a natureza da esfera de coordenação e do átomo central dos metallocenos com a *performance* em sistemas individuais e combinados;
- Averiguar se o comportamento individual dos metallocenos se mantém quando combinados em sistemas híbridos;
- Determinar o efeito da textura do suporte na natureza da espécie catalítica gerada;
- Determinar o efeito da natureza química do suporte na natureza da espécie catalítica gerada;
- Averiguar se a heterogeneidade na superfície de suportes é capaz de acarretar um alargamento de polidispersidade nos polímeros obtidos;

4
PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo são descritas as condições experimentais utilizadas nesta Tese, incluindo reagentes, solventes, gases, preparação e caracterização dos sistemas catalíticos, bem como as reações de polimerização e a caracterização dos polímeros obtidos.

4.1. PRODUTOS QUÍMICOS

4.1.1. Solventes

- Acetona grau comercial – Grupo Química, destilada antes do uso na limpeza da vidraria.
- Ácido clorídrico P.A. - Grupo Química, usado conforme recebido.
- Álcool etílico comercial - Grupo Química, usado conforme recebido.
- Hexano grau polimerização - Phillips, seco em peneira molecular de 4 Å e desoxigenado e seco com sódio metálico e benzofenona.
- Tolueno P.A. - Merck, destilado em presença de sódio metálico e benzofenona.
- Água purificada - destilada e deionizada utilizando um sistema Millipore 60.

4.1.2. Reagentes

Todos usados conforme recebidos, salvo exceções mencionadas no texto.

- Benzofenona P.A. – Merck
- Diclorobis(ciclopentadienil)titânio(IV) [Cp₂TiCl₂] - Aldrich.
- Diclorobis(ciclopentadienil)zircônio(IV) [Cp₂ZrCl₂] - Aldrich.
- Diclorobis(difluorenil)zircônio(IV) [Flu₂ZrCl₂] - Boulder.
- Diclorobis(indenil)etilenozircônio(IV) [Et(Ind)₂ZrCl₂] - Aldrich.
- Diclorobis(indenil)dimetilsilanozircônio(IV) [Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂] - Boulder.
- Diclorobis(indeniltetrahidro)etilenozircônio(IV) [Et(IndH₄)₂ZrCl₂] - Boulder.
- Diclorobis(*n*-butilciclopentadienil)zircônio(IV) [(*n*BuCp)₂ZrCl₂] - Aldrich.
- Metilaluminoxana (MAO) 5,21 % (p/p) - Witco.
- Trietilalumínio (TEA) concentrado - Akzo, diluído a 10% p/p na Braskem S.A..
- Sódio metálico P.A. - Merck.
- Octadeciltrimetoxisilano (ODS) - Acros, usado sem purificação prévia.
- Peneira molecular 4Å - Merck, ativada em estufa a 200 °C, resfriada sob atmosfera de argônio.
- Sílica xerogel comercial, grade 956 - Grace Chemical.
- Sílica xerogel comercial, grade 955 - Grace Chemical.
- Sílica xerogel comercial, grade 948 - Grace Chemical.

- Sílica aerogel – sintetizada na Faculdade de Minas de Paris, Centro de Energia e Processos (CENERG, França).

- Sílica xerogel, obtida por rota ácida hidrolítica na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) - Sílica xerogel, obtida por rota não-hidrolítica na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

- Crisotila – SAMA Mineração de Amianto Ltda. (Goiás, Brasil).

- Crisotila lixiviada - lixiviada a partir da Crisotila (SAMA, Goiás) na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

- SBA-15 – sintetizado no Instituto de Tecnologia Química de Valência (ITQ-UPV, Espanha).

- MCM-41 - sintetizado no Instituto de Ciência e Tecnologia Avançada do Japão (JAIST).

- MCM-22 - sintetizado na Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões (URI, Brasil).

- ITQ-2 - sintetizado na Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões (URI, Brasil).

- Alumina comercial – Inlab.

4.1.3. Gases

- Argônio, N50 ultra-puro - White Martins, usado conforme recebido.

- Nitrogênio, N50 ultra-puro - White Martins, usado conforme recebido.

- Etileno, grau polímero - White Martins, seco através da passagem em colunas contendo peneira molecular 4Å.

4.2. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

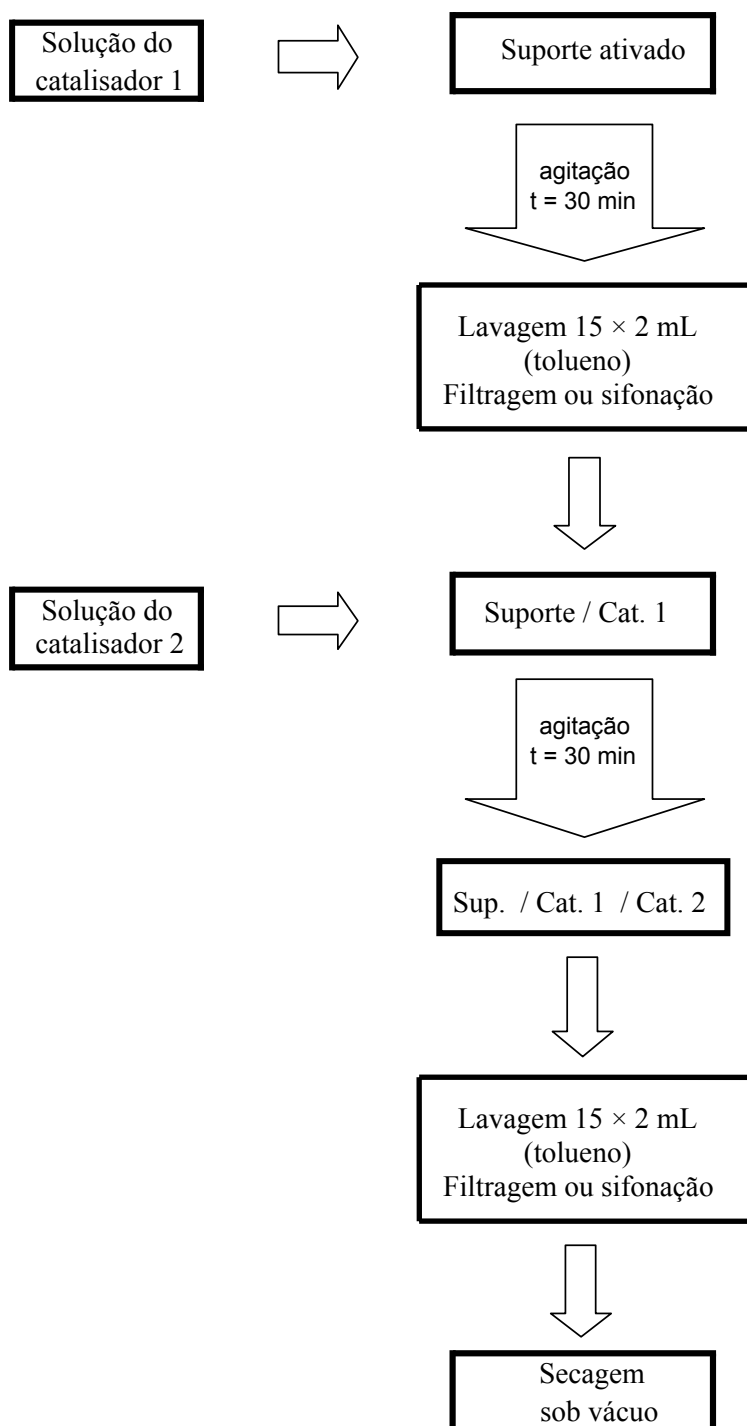
Todos os reagentes foram manipulados sob atmosfera inerte, usando a técnica de Schlenk.

4.2.1. Ativação dos sólidos utilizados como suportes dos catalisadores

Todos os suportes: Sílicas, MCM-41, MCM-22, ITQ-2, SBA-15, Alumina e Crisotilas (natural e lixiviada) foram ativados sob vácuo ($P < 10^{-5}$ bar) por 16 h a 450 °C utilizando um forno tubular. O resfriamento foi feito sob vácuo dinâmico até temperatura ambiente e armazenada sob atmosfera de argônio em tubos Schlenk para uso posterior.

4.2.2. Grafting dos catalisadores sobre os suportes

Os sistemas catalíticos foram preparados conforme apresentado no Esquema 23, diferindo entre si quanto à ordem de adição e razão molar.



Esquema 23. Preparo dos sistemas suportados.

Em uma preparação típica, em um tubo Schlenk com filtro de vidro sinterizado, 1 grama de suporte ativado termicamente foi introduzido. Quantidade conhecida do primeiro catalisador puro foi pesada na proporção de 0,25 %, 0,50 % ou 0,75 %, dependendo da

proporção desejada de massa de metal em relação à massa do suporte, e então solubilizado em tolueno destilado. A solução foi transferida com o auxílio de seringa de vidro sobre o suporte ativado e homogeneizada através de agitação magnética por 30 minutos à temperatura ambiente. Após, a mistura foi lavada com tolueno (15 alíquotas de 2 mL). Após o *grafting* da primeira espécie de catalisador, quantidade conhecida da segunda espécie de catalisador puro foi pesada na proporção de 0,75 %, 0,50 % ou 0,25 % em relação à massa do suporte, completando a soma de 1 % na proporção de metal dos dois catalisadores em relação ao suporte, e então solubilizado em tolueno purificado. Repete-se o processo de adição do segundo catalisador ao tubo de Schlenk e posterior lavagem.

A mistura de catalisador suportado, depois de lavada, foi seca sob vácuo no próprio tubo de Schlenk com filtro e depois, sob atmosfera inerte, transferido para tubo de Schlenk, para uso nas reações de polimerização e caracterização do sistema catalítico suportado.

O procedimento acima foi aplicado para todos os suportes: Sílicas, MCM-41, MCM-22, ITQ-2, SBA-15, Alumina e Crisotilas (natural e lixiviada).

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os catalisadores foram caracterizados por uma série de técnicas complementares, a saber: espectroscópicas, volumétricas, eletroquímicas, cromatográficas e térmicas. A maioria das análises foi realizada em equipamentos disponíveis na UFRGS. Aquelas realizadas em outras Instituições têm o local descrito no texto.

4.3.1. Análise elementar (CHN)

Teor de carbono foi determinado em um analisador Perkin Elmer M-CHNSO/2400. As análises foram realizadas em triplicata, tendo sido usada uma massa de aproximadamente 2 mg para cada análise.

4.3.2. Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS)

Teor de metal no catalisador foi determinado por RBS usando feixe de He⁺ com energia de 2 MeV incidindo sobre pastilhas homogêneas de amostra do pó de catalisador suportado. Durante a análise, a pressão na câmara foi mantida em 10⁻⁷ mbar usando bombas turbomoleculares. O método é baseado na determinação do número e da energia de partículas detectadas, que são elasticamente espalhadas pelo núcleo atômico do alvo. O equipamento é composto por um acelerador Tandetron 4130 HC (High Voltage Engineering Europa B.V.), sistema montado no Instituto de Física da UFRGS.

4.3.3. Espectroscopia de Reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS)

Os espectros de infravermelho foram obtidos do espectrômetro Bomem MB-102, usando 32 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} em modo de refletância e convertidos para unidades Kubelka-Munk (KM). O estudo foi restrito à região do Infravermelho médio ($4000 - 1100\text{ cm}^{-1}$) devido à forte absorção da sílica em regiões de baixo número de onda.

A amostra em pó foi transferida para o porta-amostra e acoplada ao equipamento sob atmosfera de argônio. As medidas de DRIFTS foram realizadas à temperatura ambiente.

4.3.4. Espectroscopia de UV-vis

Os espectros de absorção dos metalocenos em solução de tolueno ($2 \times 10^{-6}\text{ M}$), na ausência ou presença de co-catalisador, foram medidos no modo de absorbância sob atmosfera de N_2 seco em um espectrômetro Varian Cary 100 UV-vis na faixa de comprimento de onda de 250 a 500 nm usando células de quartzo (1,0 cm de comprimento ótico) conectadas a um frasco Schlenk como descrito na literatura ⁴⁰.

4.3.5. Espectroscopia de reflectância difusa no UV-vis (DRS)

Os espectros de absorção dos metalocenos suportados, na ausência ou presença de co-catalisador, foram medidos no modo de reflectância sob atmosfera de N_2 seco em um espectrômetro Varian Cary 100 UV-vis na faixa de comprimento de onda de 200 a 500 nm usando uma célula de quartzo.

4.3.6. Espectroscopia de absorção de raios-X na estrutura fina (EXAFS)

Espectros de absorção de raios-X foram medidos na linha de luz XAFS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron ^[9] (LNLS/Campinas, Brasil). Medidas na borda K do Zr ($E = 17.998\text{ eV}$) foram efetuadas no feixe LNLS-XAS usando monocromador de Si (220). Os espectros das amostras padrão e dos catalisadores homogêneos foram medidos em modo transmissão utilizando duas câmaras de ionização preenchidas com argônio. As amostras dos catalisadores heterogêneos foram medidas utilizando um detector de fluorescência. Pastilhas

^[9] Radiação Síncrotron é produzida por um feixe de elétrons percorrendo uma órbita circular com vários metros de diâmetro. Estes elétrons são acelerados constantemente por magnetos bipolares tendo como resultado a emissão de radiação eletromagnética com ampla faixa de comprimento de onda, desde o infravermelho (10^3 \AA) até os raios-X (10^{-1} \AA), desta forma tendo aplicação na determinação de distâncias interatômicas e intermoleculares

foram preparadas a partir do pó de catalisador em câmara de luvas usando fita Kapton®^[10] como revestimento das mesmas, evitando qualquer oxidação pela exposição ao ar. As medidas foram feitas à temperatura ambiente. O espectro de EXAFS foi adquirido de 17.900 a 18.900 eV com resolução de 3 eV. Várias varreduras foram acumuladas de forma a obter um sinal médio com maior relação sinal/ruído.

O pacote de análise IFEFFIT¹⁸⁸ e o programa Winxas¹⁸⁹ foram usados na análise dos dados de EXAFS. O sinal de EXAFS na região entre 2,0 e 12,0 Å⁻¹ foi tratado através de uma transformada de Fourier com peso em k^1 e utilizando janela de Bessel. Parâmetros estruturais foram obtidos a partir do ajuste dos mínimos quadrados aos dados nos espaços em k e R usando o deslocamento de fase teórica e funções de amplitude deduzidas do código FEFF7¹⁸⁸. Os dados de entrada para o código FEFF7 foram providos pelo programa ATOMS¹⁹⁰. No procedimento de ajuste, o fator de redução de amplitude (S_0^2) foi de 0,7 para as amostras homogêneas e o limiar de energia (E_0) para o par Zr-C foi -1,0 eV e para o par Zr-Cl foi de 0,39 eV. O procedimento de ajuste para as amostras heterogêneas utilizou $S_0^2 = 1,0$ e E_0 de -7,50 eV para o par Zr-C e -3,5 eV para o par Zr-O.

Maiores detalhes sobre o processo de ajuste dos sinais de EXAFS encontram-se no Anexo 2.

4.3.7. Espectroscopia Fotoeletrônica de raios-X (XPS)

Espectros de XPS foram obtidos em PHI 5600 Esca System (Physical Electronics), usando radiação monocromática (Al-K, 1486,6 eV – JAIST, Ishikawa, Japão). Os espectros foram obtidos sob temperatura ambiente em baixa resolução (energia de passo de 235 eV) na faixa de energia de ligação entre 1000-0 eV e no modo de alta resolução (energia de passo de 23,5 eV). As energias de ligação examinadas foram as seguintes: Si 2p, 103,3 eV e 96-108 eV; Al 2p, 72,9 eV e 70-80 eV; e Zr 3d^{5/2}, 178,9 eV e 176-188 eV.

As amostras foram montadas sobre uma fita adesiva de cobre e preparadas em câmara de luvas sob atmosfera inerte. A análise numérica dos picos foi realizada pelo programa fornecido pelo fabricante.

4.3.8. Voltametria cíclica

Voltamogramas de ciclo e de pulso foram obtidos em um potenciostato/galvanostato PARC 273 (UFBA - Salvador, Brasil). Todos os experimentos foram conduzidos usando três eletrodos convencionais. Carbono vítreo foi usado como eletrodo de trabalho. Um eletrodo de

^[10] Fita Kapton é constituída de dorso de poliimida altamente conformável e dimensionamento estável sob a ação de altas temperaturas. Apresenta adesivo à base de silicone. É marca registrada da Dupont.

Ag/AgCl foi usado como eletrodo de referência e um fio de platina como eletrodo auxiliar. Os dados eletroquímicos foram obtidos usando uma solução $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de tetrafluorborato de tetrabutylamônio em acetonitrila como eletrólito. Nos voltamogramas cíclicos ou de pulso, nenhum pulso catódico ou anódico foi observado na ausência de metalocenos na faixa de potencial estudada. Todas as soluções foram submetidas ao borbulhamento com argônio de alta pureza. Ferroceno (+ 0,50 V *versus* Ag/AgCl), foi empregado como padrão interno na solução de acetonitrila.

Para os catalisadores heterogêneos, a célula eletroquímica consistiu de três eletrodos, um eletrodo de trabalho de grafite, um eletrodo auxiliar de platina e Ag/AgCl foi usado como eletrodo de referência. Os complexos imobilizados foram misturados com grafite na proporção percentual de 30:70 e gotas de óleo mineral foram adicionadas de modo a formar um pasta a qual foi aderida à superfície do eletrodo de trabalho. Solução aquosa de tetrafluorborato de sódio (NaBF_4) foi usada como eletrólito de suporte.

As soluções de co-catalisador foram preparadas com diferentes relações $[\text{Al}/\text{M}]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Hf}, \text{e Zr}$) e os voltamogramas cíclicos foram obtidos com varreduras de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

4.3.9. Adsorção/dessorção de nitrogênio (métodos BET e BJH)

As amostras foram previamente degasadas (10^{-2} mbar) a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ (suportes) e $85 \text{ }^\circ\text{C}$ (catalisadores suportados) por 16 h. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram medidas à $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ em um Gemini 2375 (Micromeritics). As áreas específicas (S_{BET}) foram determinadas pela equação de Brunauer-Emmett-Teller (método BET) na faixa de $P/P_0 = 0,05-0,35$. Os tamanhos de mesoporos e suas distribuições foram calculados usando a equação de Barrett-Joyner-Halenda (método BJH) usando padrões de Halsey. Os volumes de microporos foram calculados através do método *t-plot*, usando a isoterma padrão de Harkins e Jura.

4.3.10. Espectroscopia de espalhamento de raios-X em baixo ângulo (SAXS)

As amostras foram analisadas por espalhamento de raios-X no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS - Campinas, Brasil). Amostras em pó foram condicionadas perpendicularmente ao feixe de raios-X, em uma célula selada de aço inox com 1 mm de espessura e janelas de mica. As análises foram realizadas com raios-X de comprimento de onda a $1,448 \text{ \AA}$ e a razão detector/canal igual a 0,158. Foram obtidos conjuntos de dados de alto e baixo ângulo, cujas distâncias detector-amostra são 672,48 e 2.285,84 nm, respectivamente. Os dados coletados foram corrigidos pelo arquivo de homogeneidade do detector e normalizados, levando-se em conta o decréscimo na intensidade do feixe de raios-X durante a análise.

4.3.11. Espectroscopia de Difração de raios-X (XRD)

Para as análises de difração de raios-X da ITQ-2, foi utilizado um DIFFRAKTOMETER modelo D5000 (Siemens), da Física-UFRGS, usando um filtro de Ni e radiação Cu K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

4.3.12. Microscopia de força atômica (AFM)

Imagens das superfícies dos suportes e dos catalisadores suportados foram obtidos usando um Microscópio de força atômica, Nanoscope IIIa[®] da Digital Instruments Co., usando técnica de modo contato com sondas de nitreto de silício e silício monolítico. O programa WSM 4.0 da Nanotec Eletronic S.L. foi usado no tratamento das imagens ¹⁹¹. As amostras foram pastilhadas sob forma de discos com 16 mm² para a análise.

4.3.13. Microscopia eletrônica de varredura (SEM) acoplada a espectroscopia de emissão de raios-X por dispersão de energia (EDX)

SEM e EDX foram efetuados em um microanalisador combinado JEOL JXA-8900L WD/ED no JAIST (Ishikawa-Japão). O catalisador foi fixado sobre fita de carbono e revestido com grafite por técnicas de *sputtering*. A voltagem empregada foi de 20 kV e corrente de 3×10^{-8} A para EDX e, 1×10^{-10} A para SEM. Também foi utilizado um microscópio eletrônico JEOL JSM/6060 e JEOL JSM/5800, respectivamente, do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS. Os catalisadores foram fixados em fita de carbono e recobertos com ouro por técnicas de *sputtering*. A voltagem empregada foi de 10 kV para SEM e 20 kV para SEM-EDX.

4.3.14. Espectrometria de massas por deionização assistida de matriz por laser e detector de tempo de voo (MALDI-TOF-MS)

As medidas foram efetuadas em um espectrômetro de massas MALDI Q-Tof Premier (Waters Inc.), usando laser de Nd:YAG (355 nm) operando a 200 Hz. As amostras foram preparadas como uma suspensão e analisadas em triplicata. Para o espectro de calibração foi usado polietileno glycol com m/z na faixa de 400 a 3000. A energia de colisão foi de 10 eV e a energia do laser de 200 a.u. Uma série de matrizes foram testadas. Entretanto, como reportado na literatura, ¹⁹² uma melhor caracterização foi obtida na ausência da matriz devido à existência de um forte grupo cromóforo já presente nos metalocenos ¹⁹³.

4.3.15. Espectroscopia de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

O teor de Zr do eluente nos testes de lixiviação dos catalisadores foi determinado por ICP-OES em um instrumento Optima 2000 DV da Perkin Elmer Instrument. A amostra foi introduzida por uma câmara Scott1 spray e um nebulizador GemCone1, ambos acoplados a um injetor de alumina. Zr foi medido através da vista axial do plasma.

4.4. REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO

Reações de polimerização foram efetuadas em reator de vidro de 0,25 L com camisa para controle de temperatura via banho termostatizado, em volume de reação de 0,15 L, com agitação magnética e pressão absoluta de 1 bar de eteno. As temperaturas usadas foram 40 e 60 °C e tempo de reação de 30 minutos.

O reator foi montado aquecido e sob atmosfera de argônio para remoção do ar. Foram transferidos 200 mL de hexano para seu interior e adicionados 5 mL de solução de TEA 10% p/p, para remoção dos traços de água e de oxigênio, por 30 minutos sob agitação e aquecimento a 60 °C.

Após drenagem da solução de lavagem, foram adicionados 150 mL de tolueno previamente purificado para a polimerização. O reator foi pressurizado com eteno e purgado para remoção de gás inerte, procedeu-se a adição do volume de solução de MAO (5,21% p/p) em função da relação Al/M calculada, seguido do volume de catalisador suficiente para uma concentração de 10^{-5} M, concentração usada em todas as reações.

Passados 30 minutos da adição de catalisador, o reator foi drenado em uma solução de etanol acidificado a 10 % (v/v) com ácido clorídrico em um copo de Becker, para desativação do sistema catalítico e precipitação do polímero. A mistura foi filtrada e lavada com água destilada, sucessivas vezes até eliminação do tolueno e resíduos catalíticos. O polímero retido no filtro foi seco em estufa sob vácuo a 40 °C e 10^{-1} bar, até apresentar peso constante.

4.5. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

4.5.1. Cromatografia de permeação em gel (GPC)

Cromatografia de permeação em gel (GPC) foi utilizada para a avaliação das massas moleculares e polidispersão. As análises foram realizadas junto a Ipiranga Petroquímica (III° Pólo Petroquímico) em equipamento Waters 150-C ALC/GPC equipado com um detector de razão de difração e quatro colunas Shodex GPC AT-806 M/S e uma pré-coluna Shodex GPC AT-G. O solvente utilizado foi 1,2,4-triclorobenzeno e fluxo de $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e as análises foram

realizadas a 140 °C. As colunas foram calibradas com padrões de poliestireno e polipropileno monodispersos.

A deconvolução da distribuição de pesos moleculares dos polímeros obtidos, e baseado na *Distribuição de Composição Mássica* de Flory¹⁹⁴, foi efetuada através do melhor ajuste entre a curva de GPC medida e a curva de GPC gerada (através da soma das curvas deconvoluídas) com a ferramenta Solver em uma planilha de Excel. No ajuste foi minimizada a soma dos quadrados das diferenças entre as curvas de GPC medidas e geradas ($\Sigma\Delta^2$). Para cada curva de GPC, o processo de deconvolução foi conduzido considerando 2 curvas ou picos, tendo em vista que cada metaloceno contribui com um polímero de peso molecular diferente do gerado pela outra espécie. Maiores detalhes sobre o processo de deconvolução encontram-se no Anexo 1.

4.5.2. Calorimetria de varredura diferencial (DSC) e microcalorimetria

Calorimetria de varredura diferencial foi utilizada para determinação da temperatura de fusão (T_m) e cristalinidade (χ_c) dos polímeros obtidos. As análises foram feitas em um Calorímetro TA DSC 2920 conectado a um integrador de análise térmica e calibrado com In, usando taxa de aquecimento de 20 °C·min⁻¹ em uma faixa de temperatura de 30-150 °C. O ciclo de aquecimento foi efetuado duas vezes, mas só o resultado da segunda varredura foi considerado, para evitar a influência da história térmica e mecânica das amostras.

Microcalorimetria foi feita na Politeo S.A. (Camaçari, Brasil) usando um Micro-Calorímetro DSC III (Seteram), operando em modo de varredura em um range de temperatura de 120 a 220 °C usando uma taxa de aquecimento de 1,2 °C·min⁻¹.

4.5.3. Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Para as microscopias dos polímeros obtidos, foi utilizado o microscópio eletrônico JEOL JSM/6060 do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS. Os polímeros foram fixados em fita de carbono e recobertos com ouro por técnicas de *sputtering*. A voltagem empregada foi de 10 kV.

4.5.4. Espectroscopia de Difração de raios-X (XRD)

Para as análises de difração de raios-X dos polímeros obtidos, foi utilizado um DIFFRAKTOMETER modelo D5000 (Siemens), da Física-UFRGS, usando um filtro de Ni e radiação Cu K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

5

**METALOCENOS HOMOGÊNEOS: ESTRUTURA
E *PERFORMANCE***

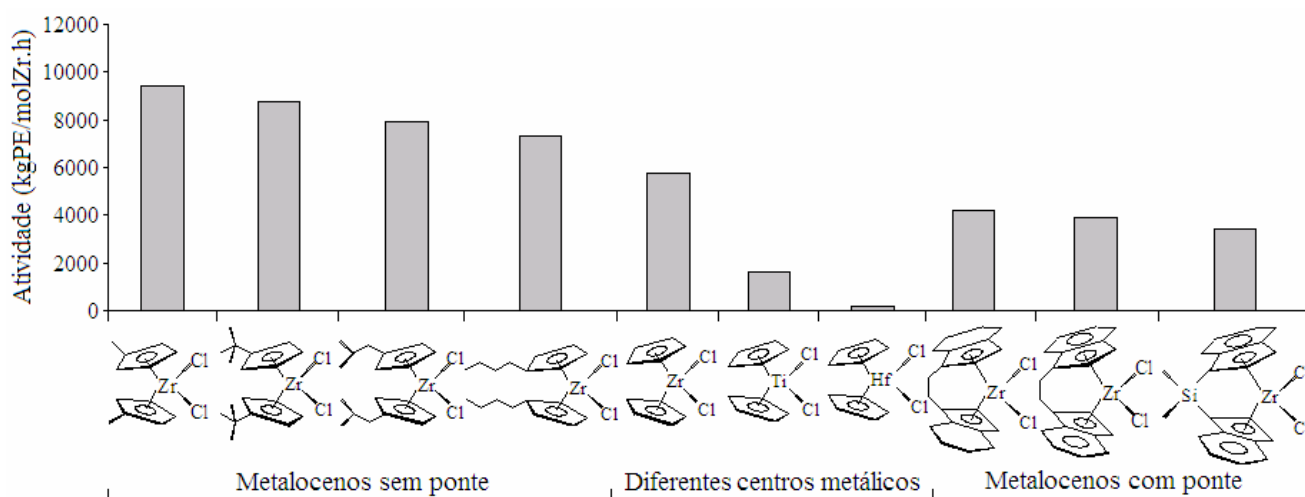
5.1. ATIVIDADE CATALÍTICA EM SISTEMAS METALOCENOS ISOLADOS

A influência do átomo central e da esfera de coordenação em sistemas metalocênicos sobre a atividade catalítica, peso molecular e polidispersidade dos polímeros foi inicialmente estudada individualmente para cada catalisador.

5.1.1. Influência dos ligantes, da ponte e do centro metálico dos metalocenos sobre a atividade catalítica

Para estudar a influência dos diferentes ligantes, da presença ou não de ponte entre os anéis, e do centro metálico sobre a atividade e características dos polímeros obtidos, metalocenos com ligantes Cp (dotados de diferentes substituintes), Ind e IndH₄, com pontes de etileno (Et) e silano (Me₂Si) e com Zr, Ti e Hf como átomo central foram avaliados na polimerização de etileno. Assim, os sistemas sem ponte, estudados foram: (MeCp)₂ZrCl₂, (*n*BuCp)₂ZrCl₂, (*t*BuCp)₂ZrCl₂, (*i*BuCp)₂ZrCl₂, Cp₂HfCl₂, Cp₂ZrCl₂ e Cp₂TiCl₂, sendo estes três últimos, sistemas com diferentes centros metálicos, porém com mesma esfera de coordenação. Já os sistemas metalocenos com ponte foram: Et(IndH₄)₂ZrCl₂, Et(Ind)₂ZrCl₂, Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂.

A Figura 5 apresenta os sistemas, agrupados nas três classes em estudo, em ordem decrescente de atividades catalíticas.



[M] = 10⁻⁵ mol·L⁻¹; [Al/M] = 1000; V = 0,15 L tolueno; P = 1 bar etileno; T = 60 °C; t = 30 min.

Figura 5. Atividade catalítica em polimerização de etileno dos sistemas metalocenos homogêneos estudados.

5.1.1.1. Sistemas sem ponte

Para os metallocenos sem ponte, nota-se um pequeno efeito da esfera de coordenação sobre a atividade. Conforme anteriormente abordado (item 2.1.1), a primeira etapa no mecanismo de polimerização envolve a formação da espécie catiônica no centro metálico. O caráter catiônico do metal pode variar de acordo com a doação eletrônica conferida pelos substituintes aos anéis aromáticos, e esse ao centro metálico. A densidade eletrônica resultante sobre o centro metálico acaba influenciando as etapas de coordenação e inserção da olefina, cujo efeito traduzir-se-á na atividade catalítica do sistema, bem como nas propriedades dos polímeros resultantes.

De acordo com a Figura 5, os sistemas sem ponte exibiram a seguinte ordem de atividade:

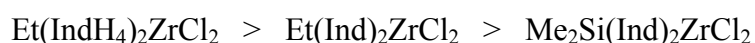


Para os sistemas $(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2$ e Cp_2ZrCl_2 , o maior efeito de doação eletrônica do sistema $(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2$ garante uma maior atividade.

Para os sistemas em que o substituinte é a butila, apesar das pequenas diferenças entre as atividades, a maior capacidade de doação eletrônica do carbono terciário (*t*-butila) torna o sistema $(t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ mais ativo que seus isômeros análogos: $(i\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ e $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$. Esta tendência na atividade foi observada por Guimarães *et al.*¹⁵⁶ em condições reacionais semelhantes.

5.1.1.2. Sistemas com ponte

Para a análise do efeito da presença de ponte, os *ansa*-metallocenos $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ e o $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ foram avaliados. Nesse caso, os sistemas diferenciam-se em termos de saturação no anel (no caso o anel IndH_4 em comparação a Ind) e da natureza da ponte entre os anéis (Me_2Si e Et). Os sistemas estudados exibiram a seguinte ordem de atividade (Figura 5):



Ansa-metallocenos caracterizam-se por menores atividades em relação aos sistemas sem ponte devido ao impedimento estérico impostos pelos ligantes unidos por pontes, deixando a geometria rígida, embora o ângulo de abertura entre os anéis indenila venha a ser maior^{17,18}. Para os sistemas $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ e $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, o ângulo de abertura

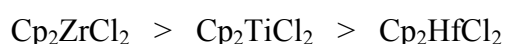
(vide Esquema 10) entre os anéis aromáticos tendo o metal como centro é muito similar (neste caso o ângulo entre os ligantes é, respectivamente, 125,2° e 126,2°)¹⁸. No entanto, o efeito eletrônico causado pela maior saturação nos anéis do sistema Et(IndH₄)₂ZrCl₂ acarreta um maior efeito de doação eletrônica ao metal, reduzindo o caráter catiônico do centro metálico. Conseqüentemente, ocorre um aumento na velocidade das etapas de coordenação e inserção da olefina, levando ao aumento da atividade em comparação ao sistema Et(Ind)₂ZrCl₂.

O sistema Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂, com ângulo de abertura ligeiramente superior entre os anéis indenila se comparado com sistemas Et(IndH₄)₂ZrCl₂ e Et(Ind)₂ZrCl₂¹⁸, apresenta, por outro lado, um maior impedimento estérico causado pelas metilas da ponte, o que pode contribuir para sua menor atividade.

Tendências semelhantes na atividade de metalocenos com ponte foram observadas por Möhring e Coville⁵⁹ e Guimarães *et al.*¹⁵⁶.

5.1.1.3. Sistemas com diferentes centros metálicos

Analisando o centro metálico (Zr, Ti e Hf) dos sistemas estudados (Figura 5), nota-se que os zirconocenos têm a maior atividade. D'Agnillo *et al.*¹⁷⁷ compararam os sistemas homogêneos Cp₂ZrCl₂, Cp₂HfCl₂ e Cp₂TiCl₂, e obtiveram a ordem de atividade abaixo, que concorda com a tendência observada em nosso estudo, para uma mesma esfera de coordenação e sob condições reacionais semelhantes:



Esta diferença na atividade catalítica é devido à estabilidade da força metal-carbono da olefina no caso do hafnoceno,²⁰ e à instabilidade dos titanocenos a temperaturas superiores a 40 °C¹⁹. Cabe salientar que Ihm *et al.*¹¹³ sugerem que a baixa atividade dos titanocenos também seria devido a uma possível desativação bimolecular com os compostos de Al do co-catalisador durante a polimerização. Por sua vez, a lábil ligação Zr-C facilita a transferência de cadeia via eliminação de hidrogênio β, aumentando a velocidade de coordenação com conseqüente aumento de atividade¹⁶.

5.1.2. Influência dos ligantes, da ponte e do centro metálico dos metalocenos sobre o peso molecular dos polímeros formados

Modificações na esfera de coordenação, bem como na natureza do centro metálico influenciam as propriedades dos polímeros resultantes.

5.1.2.1. Sistemas sem ponte

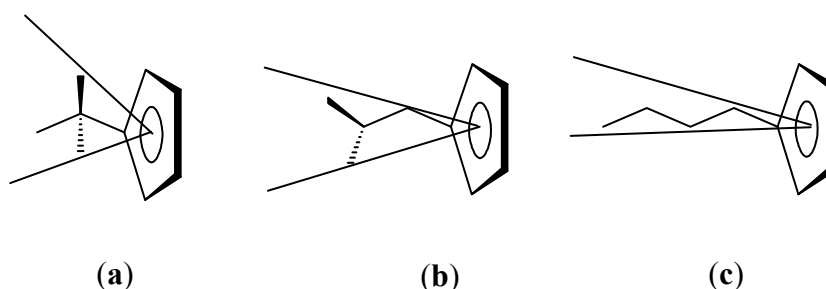
Os sistemas homogêneos sem ponte testados em reação de polimerização de etileno produziram polímeros com os pesos moleculares apresentados na Tabela 6. Para fins de discussão, dados referentes à atividade catalítica foram também incluídos.

Tabela 6. Atividade catalítica, pesos moleculares (Mw) e polidispersidade (PDI) dos polímeros obtidos com sistemas homogêneos sem ponte em reação de polimerização de etileno.

Sistema	Atividade (kgPE·molZr ⁻¹ ·h ⁻¹)	Mw (kg·mol ⁻¹)	PDI
Cp ₂ ZrCl ₂	5750	290	2,2
(MeCp) ₂ ZrCl ₂	9432	132	2,1
(<i>t</i> BuCp) ₂ ZrCl ₂	8773	56	2,3
(<i>i</i> BuCp) ₂ ZrCl ₂	7917	229	2,2
(<i>n</i> BuCp) ₂ ZrCl ₂	7340	270	2,3

[M] = 10⁻⁵ M; [Al/M] = 1000; T = 60 °C; V = 0,15 L tolueno; t = 60 min.; P = 1 atm.

De acordo com a Tabela 6, o maior peso molecular foi observado para o Cp₂ZrCl₂. A substituição no ligante Cp gerou polímeros de menor peso molecular. Para os sistemas (*t*BuCp)₂ZrCl₂ (**a**), (*i*BuCp)₂ZrCl₂ (**b**) e (*n*BuCp)₂ZrCl₂ (**c**) (Esquema 24), a combinação de efeitos estéricos e eletrônicos parece influenciar o peso molecular dos polímeros resultantes. No entanto, o efeito estérico causado pelos substituintes também tem efeito sobre as características dos polímeros formados já que estes impedem, em maior ou menor grau, a aproximação da olefina. Isso pode ser observado no caso do polímero gerado pelo sistema (*t*BuCp)₂ZrCl₂, que apresenta o menor peso molecular dentre os sistemas avaliados. Em decorrência disso, os pesos moleculares dos polímeros formados aumentam de acordo com a diminuição do impedimento estérico causado pelos substituintes butila.



Esquema 24. Impedimento estérico causado pelos substituintes butila.

Todos os sistemas produziram polímeros de estreita polidispersidade, compreendida entre 2,1 e 2,3, o que é característico desse tipo de catalisador.

5.1.2.2. Sistemas com ponte

Os sistemas homogêneos com ponte testados em reação de polimerização de etileno produziram polímeros com as características apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7. Atividade catalítica, pesos moleculares (Mw) e polidispersidade (PDI) dos polímeros obtidos com sistemas homogêneos com ponte em reação de polimerização de etileno.

Sistema	Atividade (kgPE·molZr ⁻¹ ·h ⁻¹)	Mw (kg·mol ⁻¹)	PDI
Et(IndH ₄) ₂ ZrCl ₂	4200	232	2,7
Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	3900	384	2,3
Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂	3400	260	2,1

[M] = 10⁻⁵ M; [Al/M] = 1000; T = 60 °C; V = 0,15 L tolueno; t = 60 min.; P = 1 atm.

Os sistemas Et(IndH₄)₂ZrCl₂ e Et(Ind)₂ZrCl₂ são muito semelhantes no aspecto estrutural, tendo pequena diferença no ângulo entre os anéis aromáticos^{17,18}. Neste caso, o efeito eletrônico causado pela maior saturação nos anéis aromáticos do sistema Et(IndH₄)₂ZrCl₂ será o responsável pela redução do peso molecular do polímero formado por este sistema, em comparação com o polímero formado pelo sistema Et(Ind)₂ZrCl₂. A saturação do anel indenila provoca um incremento no efeito de doação eletrônica ao metal, influenciando provavelmente as etapas de transferência ou de terminação de cadeia, conseqüentemente reduzindo o peso molecular do polímero formado.

O sistema Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂, com ângulo de abertura ligeiramente maior entre os anéis indenila, se comparado com sistemas Et(IndH₄)₂ZrCl₂ e Et(Ind)₂ZrCl₂¹⁸, formou polímeros de peso molecular intermediário.

Em termos de polidispersão, os polímeros gerados ficaram na faixa de 2,1 a 2,7.

5.1.2.3. Sistemas com diferentes centros metálicos

Para os sistemas com diferentes centros metálicos, e mesma esfera de coordenação, as diferenças entre os polímeros produzidos ficam na dependência da natureza do metal. A Tabela 8 apresenta as atividades catalíticas destes sistemas e as características dos polímeros resultantes.

Tabela 8. Atividade catalítica, pesos moleculares (Mw) e polidispersidade (PDI) dos polímeros obtidos com sistemas homogêneos com diferentes centros metálicos em reação de polimerização de etileno.

Sistema	Atividade (kgPE·molZr ⁻¹ ·h ⁻¹)	Mw (kg·mol ⁻¹)	PDI
Cp ₂ ZrCl ₂	5750	290	2,2
Cp ₂ TiCl ₂	1600	137	1,8
Cp ₂ HfCl ₂	189	495	2,8

[M] = 10⁻⁵ M; [Al/M] = 1000; T = 60 °C; V = 0,15 L tolueno; t = 60 min.; P = 1 atm.

O sistema Cp₂HfCl₂ tem a menor atividade da série devido à lenta cinética de coordenação e inserção da olefina¹⁶. No entanto, esse metalloceno produz polímeros com peso molecular superior a seus análogos zirconocenos e titanocenos devido à ligação estável entre Hf-C²⁰. Ao contrário, a ligação lábil Zr-C, com maior distância na ligação se comparada à ligação Hf-C, facilita a transferência de cadeia via eliminação de hidrogênio β, levando à produção de polímeros de menor peso molecular que os polímeros produzidos por seu análogo hafnoceno¹⁹⁵.

Quanto à polidispersidade, todos os sistemas metallocenos produziram polímeros com estreita distribuição de peso molecular (PDI ≈ 2). Um valor um pouco mais elevado (2,8) foi observado no caso do polímero produzido por Cp₂HfCl₂.

5.1.3. Influência da temperatura sobre a atividade e propriedades dos polímeros produzidos

A investigação sobre o efeito das condições de polimerização sobre as propriedades dos polímeros produzidos e a atividade reacional foi conduzida. A Tabela 9 apresenta os dados envolvendo os sistemas Cp₂ZrCl₂ e Cp₂TiCl₂, sob diversas condições de temperatura de polimerização, a saber, 30, 40 e 60 °C. O Cp₂HfCl₂ não foi investigado devido à baixa atividade observada.

Tabela 9. Efeito da temperatura de reação sobre atividade catalítica, peso molecular (Mw) e polidispersidade (PDI) dos polímeros produzidos por Cp_2ZrCl_2 e Cp_2TiCl_2 .

Sistema Catalítico	Temp. (°C)	Atividade (kgPE·molZr ⁻¹ ·h ⁻¹)	Mw (kg·mol ⁻¹)	PDI
Cp_2ZrCl_2	30	4213	202	3,0
	40	5120	224	3,3
	60	5750	290	2,2
Cp_2TiCl_2	30	3040	474	2,3
	40	2293	440	2,0
	60	1600	137	1,8

$[\text{M}] = 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{Al}/\text{M}] = 1000$; $\text{V} = 0,15 \text{ L}$ tolueno; $t = 60 \text{ min.}$; $\text{P} = 1 \text{ atm.}$

Para o sistema Cp_2ZrCl_2 , o peso molecular dos polímeros formados aumenta com a temperatura de polimerização, ou seja, na mesma direção em que ocorre o aumento da atividade catalítica. Comportamento oposto é observado para o Cp_2TiCl_2 , no qual o aumento de temperatura acarreta uma redução do peso molecular. O peso molecular do polímero resultante depende da estabilidade da espécie catalítica, ou seja, titanocenos são mais estáveis a temperaturas mais baixas, garantindo o crescimento da cadeia polimérica. Por sua vez, zirconocenos apresentam uma cinética de inserção e propagação favorecida a temperaturas da ordem de 60 °C.

Quanto à polidispersidade, todos os sistemas produziram polímeros monomodais, embora um alargamento no PDI possa ser observado no caso do zirconoceno a temperaturas mais baixas.

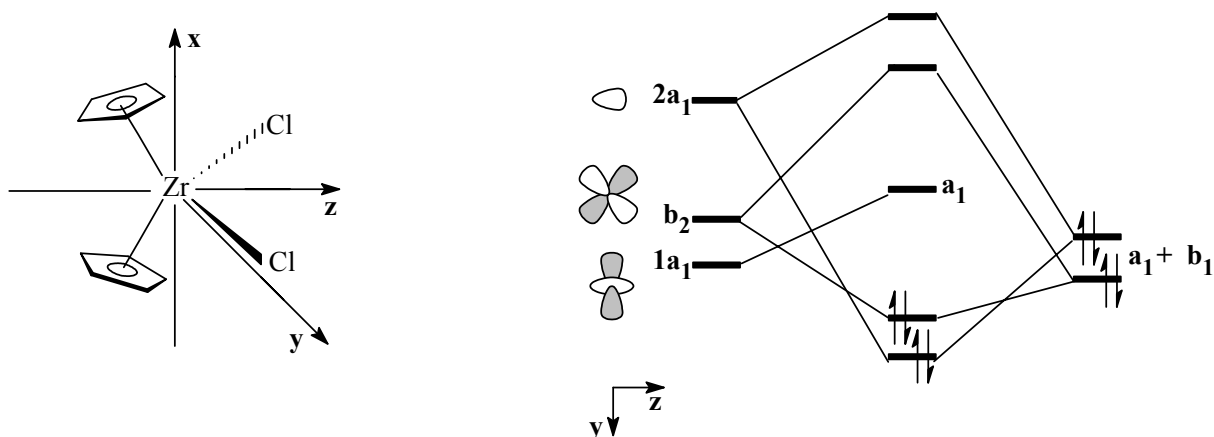
Os resultados até aqui demonstraram que a atividade catalítica e o peso molecular dos polímeros obtidos por sistemas metalocênicos são em parte função do átomo central, da esfera de coordenação ou ainda da presença de ponte que une os dois anéis aromáticos. A esfera de coordenação e sua interação com o centro metálico conferem características aos complexos organometálicos, passíveis de serem acompanhadas por técnicas espectroscópicas e eletroquímicas, o que será objeto de discussão das próximas seções.

5.2. O ESPECTRO ELETRÔNICO DE METALOCENOS

Alguns trabalhos têm estimado, de forma qualitativa, a influência da doação eletrônica dos substituintes sobre a densidade eletrônica do metal em metallocenos. Tian e Huang¹⁹⁶ discutiram a relação entre atividade e o tipo de substituinte no anel ciclopentadienila, em termos de doação eletrônica e efeito estérico baseando-se no efeito indutivo causado pelos substituintes. Green⁶² investigou a influência da configuração eletrônica do centro metálico sobre a atividade catalítica e sobre fatores estruturais dos metallocenos. Wang¹⁸ demonstrou o efeito estrutural e eletrônico das pontes sobre a atividade catalítica em *ansa*-metallocenos. Möhring e Coville¹⁷ propuseram estratégias de quantificar as contribuições dos fatores eletrônicos e estéricos sobre a atividade catalítica em metallocenos, baseadas nas medidas de potenciais redox, métodos espectroscópicos e ângulo de cone. Do ponto de vista de polimerização catalítica, faz-se necessário investigar também o efeito eletrônico resultante da interação entre o co-catalisador e diferentes tipos de metallocenos, na tentativa de se verificar como o ambiente eletrônico criado pela espécie ativa tem efeito sobre a deficiência eletrônica do centro metálico e como isto se reflete sobre a atividade catalítica. Para tal, a técnica de espectroscopia molecular no UV-vis apresenta-se como uma potencial ferramenta de investigação.

Catalisadores metalocênicos baseados em metais de transição do grupo 4 têm configuração eletrônica d^0 . Portanto, não apresentam bandas de transição $d \rightarrow d$. No entanto, podem ser observadas bandas de transferência de carga dos ligantes para o metal (LMCT – *ligand to metal charge transfer*) correspondendo a uma banda de transferência de carga de menor energia relativa a duas transições eletrônicas e uma banda intensa de maior energia referente a três transições eletrônicas⁴⁰⁻⁴². Essas transições são originárias da transferência de carga entre o orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO – *highest occupied molecular orbital*) e o orbital molecular não ocupado de mais baixa energia (LUMO – *lowest unoccupied molecular orbital*), sendo que a transição de menor energia ocorre do HOMO para o LUMO. O orbital HOMO é constituído predominantemente pelos elétrons dos ligantes, enquanto o orbital molecular LUMO, pelos elétrons do metal^{197,198}. Isto é proposto pela Teoria de Densidade Funcional (DFT – *density functional theory*) que atribui ao metal a contribuição para o orbital LUMO em 75 % para Ti, 54 % para Hf e 53 % para Zr¹⁹⁹.

A Teoria do Orbital Molecular (TOM) ajuda a explicar o fenômeno de doação eletrônica sofrido pelo centro metálico, através da interação dos três orbitais de fronteira ($1a_1$, b_2 e $2a_1$) do fragmento Cp_2M com os orbitais dos dois ligantes doadores- σ ,^{197,200,201} resultando no diagrama de orbital molecular mostrado a seguir (Esquema 25).



Esquema 25. Diagrama de orbital molecular de um zirconoceno²⁰¹.

As transições eletrônicas predominantes que compõem a banda de menor energia são de natureza Ligante \rightarrow Metal, o que torna esta banda mais sensível às modificações que ocorrem na esfera de coordenação do metal. Dessa forma, pode-se relacionar a energia necessária para as transições eletrônicas entre ligante-metal com a deficiência eletrônica do centro metálico. Alguns trabalhos na literatura evidenciam esta relação^{40,41,202}.

A Figura 6 mostra o espectro de absorção no UV-vis dos metallocenos investigados no presente trabalho, com diferentes centros metálicos, diferentes ligantes, e existência de pontes entre os anéis aromáticos.

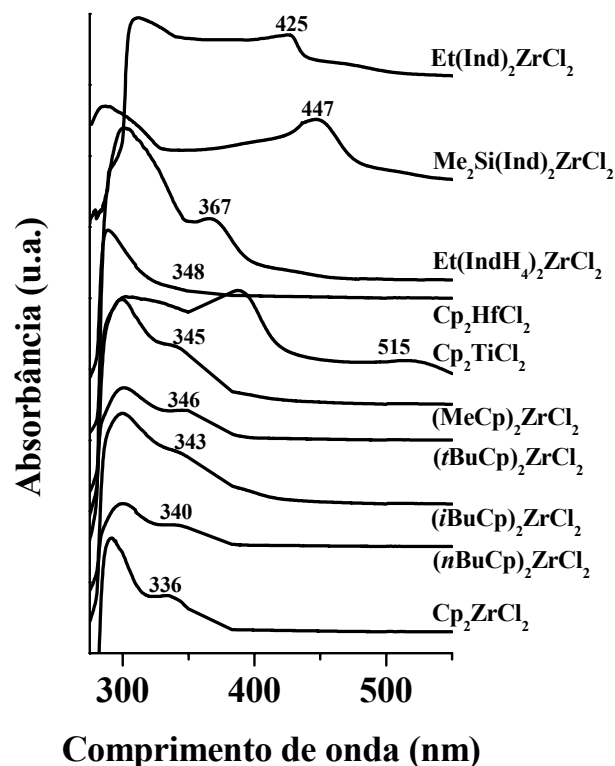


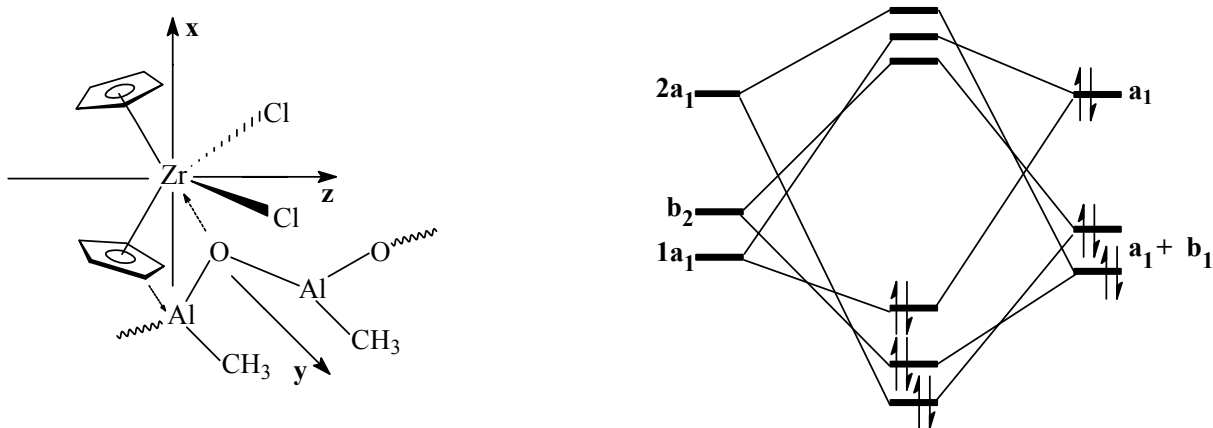
Figura 6. Espectro de absorção molecular de metallocenos no UV-vis.

De acordo com a Figura 6, os zirconocenos sem ponte têm a banda de absorção no UV-vis na faixa de 336 a 346 nm, enquanto que para o titanoceno, as bandas de menor energia estão em 515 nm. Para o hafnoceno, uma banda de baixa intensidade (ombro) aparece em 348 nm.

Para os sistemas com ponte, o anel indenila (Ind) proporciona maior densidade eletrônica levando a uma menor diferença entre os orbitais HOMO e LUMO, resultando em menor energia (maior comprimento de onda) para a transição eletrônica. Já a hidrogenação do anel no sistema indenila-hidreto (IndH₄) apresenta uma maior energia para a transição eletrônica, devido a uma desestabilização de LUMO levando ao aumento da energia da banda de transferência de carga na direção do anel para o átomo de Zr, indicando uma redução na deficiência eletrônica do metal para o sistema hidrogenado²⁰³. Analogamente, o sistema com ponte de Si possui maior deficiência eletrônica do metal e com isto apresenta redução na energia de transição eletrônica.

Coevoet *et al.*⁴⁰ demonstraram que a adição do co-catalisador MAO ao metaloceno leva ao deslocamento batocrômico da banda de absorção no UV-vis, o que também é explicado pela Teoria do Orbital Molecular^{197,200,201}.

Enquanto que para a espécie original, a banda de absorção na região visível do UV é devida à transição eletrônica de um orbital preenchido para o orbital vazio de baixa energia $1a_1$ (Esquema 24), para a espécie em contato com o MAO, esta transição se dá com menor energia, pois os anéis aromáticos e seus substituintes no complexo metalocênico formam a parte doadora de elétrons de um sistema ativo em que os átomos de Al do co-catalisador MAO formam a parte aceptora de elétrons atuando como ácido de Lewis e estabilizando o complexo Cp_2ZrCl_2 (d^0 - 16 elétrons). Esta transição ocorre com menor energia devido à doação eletrônica através do átomo de oxigênio do MAO (Esquema 26) levando a um menor *gap* energético e necessitando de menor energia para a transição eletrônica, acarretando o deslocamento batocrômico observado nos espectros de UV-vis²⁰¹.



Esquema 26. Diagrama de orbital molecular de um zirconoceno em contato com co-catalisador MAO²⁰¹.

No presente estudo, este efeito foi verificado no sistema $(nBuCp)_2ZrCl_2$ (Figura 7) através da variação da relação $[Al/Zr]$ de MAO adicionado ao sistema.

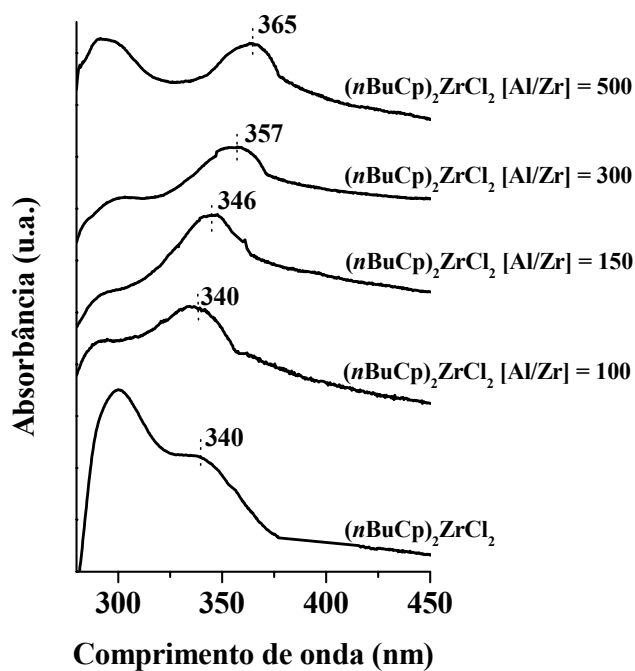


Figura 7. Efeito da concentração de MAO no espectro eletrônico de absorção do sistema $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ na região de UV-vis. Resolução: 1 nm.

Em concordância com a literatura ^{40,41,204-206}, para relações $[\text{Al}/\text{Zr}] > 100$, é observado um deslocamento batocrômico na banda de absorção. Este deslocamento, causado pela abstração do segundo átomo de cloro do metaloceno e formação da espécie ativa para polimerização, é verificado pelo aparecimento de uma banda correspondente a uma transição de menor energia, que se desloca para maiores valores de comprimento de onda à medida que aumenta a razão $[\text{Al}/\text{Zr}]$. Certos autores observaram uma relação entre a atividade catalítica em polimerização de etileno com a posição da banda de absorção do metaloceno no UV-vis ^{40,41}. Comportamento semelhante pode ser observado na presente investigação, conforme ilustra a Figura 8.

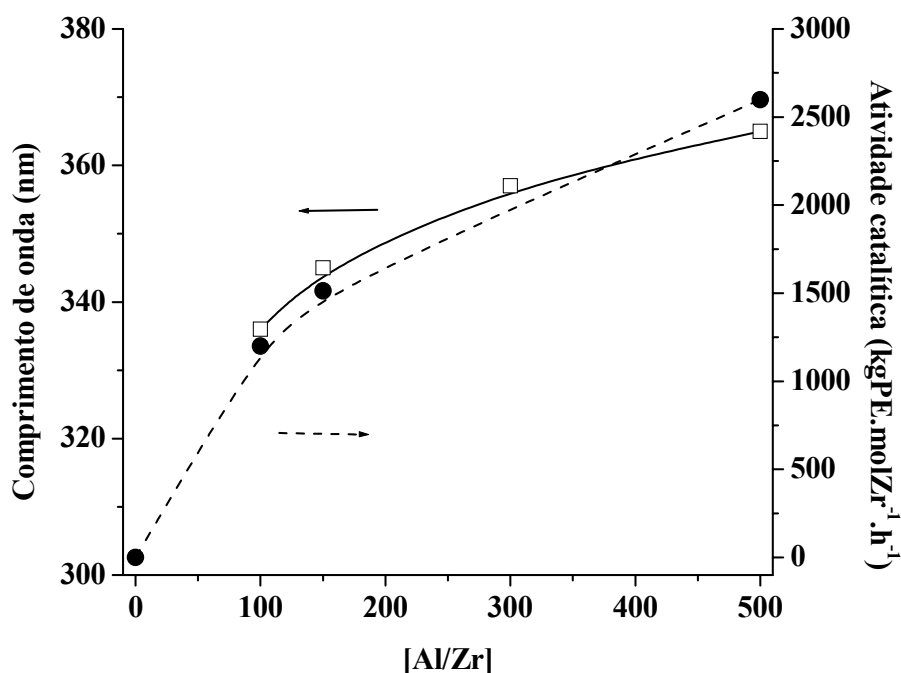


Figura 8. Influência da relação $[Al/Zr]$ sobre: (□) o deslocamento das bandas de absorção do $(nBuCp)_2ZrCl_2$ na região de UV-vis e (●) a atividade catalítica em polimerização de etileno.

A Figura 8 mostra que o sistema $(nBuCp)_2ZrCl_2$ apresenta um aumento na atividade catalítica com o aumento da relação $[Al/Zr]$. Também mostra que o aumento da relação $[Al/Zr]$ leva ao aumento no comprimento de onda da banda de absorção, ou seja, um decréscimo na energia de transição eletrônica.

A formação da espécie ativa para polimerização pode ser inferida através do deslocamento na banda de absorção eletrônica com a adição do co-catalisador e correlacionada com a atividade catalítica. Através da espectroscopia molecular no UV-vis pode ser verificada, de forma qualitativa, a espécie mais ativa. Para sistemas com pontes não foi possível verificar uma relação entre atividade e o deslocamento no espectro eletrônico, o que sugere que fatores estruturais possam intervir de forma tão ou mais efetiva sobre os fatores eletrônicos, no que diz respeito à atividade catalítica.

A natureza química das espécies, em termos de facilidade de doação eletrônica dos ligantes ao centro metálico, pode ser avaliada através de medidas de potenciais eletroquímicos. A utilização de métodos voltamétricos permite investigar processos de oxidação e redução, determinar constantes cinéticas e inferir sobre mecanismos de reações

de transferência de elétrons. Assim, na seqüência desse estudo, a voltametria cíclica e de pulso foram empregadas na investigação do comportamento de metalocenos em solução.

5.3. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE METALOCENOS

A doação eletrônica causada pelos ligantes sobre o centro metálico de metalocenos pode ser verificada sob um aspecto quantitativo através de métodos eletroquímicos como a voltametria cíclica e diferencial. Alguns trabalhos, utilizando voltametria cíclica na caracterização de metalocenos, são encontrados na literatura e investigaram alguns metalocenos utilizados neste trabalho. O grupo de Brintzinger analisou *ansa*-metallocenos por esta técnica²⁰⁷. Correlações lineares entre os *gaps* eletroquímicos (diferença entre o potencial de oxidação e o potencial de redução) e as energias de absorção de transferência de carga foram reportadas para dicloretos de dicalclopentadienila de Ti(IV), Zr(IV) e Hf(V)²⁰⁸. As espécies catalíticas resultantes da interação entre $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$ ou Cp_2ZrCl_2 com MAO ou trimetilalumínio (TMA) também foram investigadas por voltametria cíclica²⁰⁹. Loukova *et al.*^{208,210,211} e El Murr *et al.*²¹² investigaram Cp_2ZrCl_2 e seus análogos titanocenos e hafnocenos, determinando potenciais de redução característicos de cada metaloceno estudado e relacionando o *gap* eletroquímico com a energia de absorção do LMCT. Langmaier *et al.*²¹³ estudaram alguns metalocenos e estimaram a relação entre o número de substituintes dos anéis e sua influência sobre o potencial de redução. No entanto, estes trabalhos não se aprofundam no estudo da influência da densidade eletrônica no centro metálico sobre a atividade catalítica, nem sobre as propriedades dos polímeros obtidos.

Desta forma, na presente tese, utilizou-se a voltametria cíclica como ferramenta analítica para investigar a relação entre os potenciais de oxidação e de redução das espécies de zirconocenos individuais, com suas atividades catalíticas na polimerização de etileno, bem como com as características dos polímeros gerados.

5.3.1. Voltamograma cíclico de metalocenos

Um voltamograma típico de um metaloceno é apresentado na Figura 9. Todos os complexos se mostraram eletroativos em potencial abaixo de $-1,0$ V e apresentaram um pico anódico em potencial positivo. Para o $\text{Cp}_2\text{Zr}^{\text{IV}}\text{Cl}_2$ (Figura 1), o voltamograma ilustra os sinais catódicos em $-1,7$ V (E_{pc_1}), $-1,9$ V (E_{pc_2}) e $-2,2$ V (E_{pc_3}) que foram atribuídos ao processo redox centrado sobre o íon metálico. Sob potencial positivo, um pico anódico em $+1,71$ V *vs* Ag/AgCl foi observado. A fim de avaliar a estabilidade do complexo, o

perfil do voltamograma de pulso foi registrado várias vezes (5 a 6 ciclos). A constância no voltamograma confirma sua estabilidade sob as condições experimentais utilizadas (atmosfera seca e inerte).

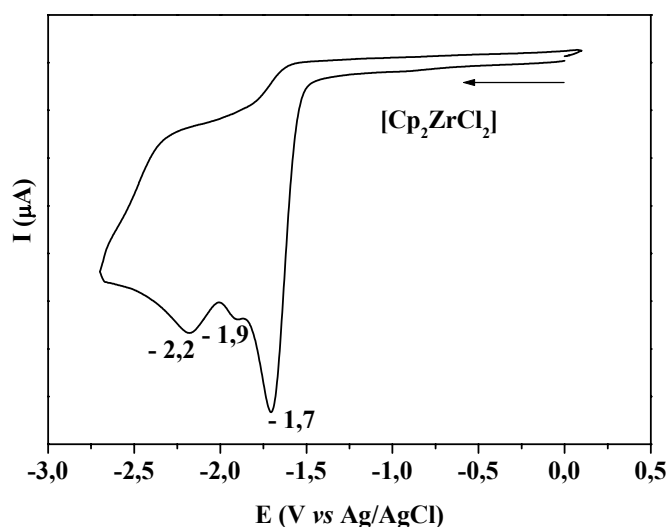
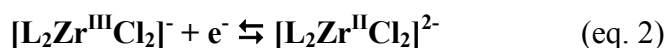


Figura 9. Voltamograma cíclico típico do metaloceno Cp_2ZrCl_2 .

As propriedades redox de compostos zirconocenos substituídos já foram citadas na literatura. Sinais redox na faixa de aproximadamente -2,1 e -2,4 V vs Ag/AgCl em soluções de THF foram medidos para vários sistemas²¹³. Para a série de metalocenos com e sem ponte, um potencial de redução em torno de -1,5 a -1,6 V e um potencial de oxidação maior que +1,0 V (1,2 a 1,8 V vs SCE (*saturated calomel electrode*)) foram citados²¹¹. O potencial de redução foi identificado como um processo de Zr(IV/III) e o pico anódico com potencial positivo como uma oxidação do ligante L^2/L . Estudos paralelos têm evidenciado uma correlação linear entre o *gap* eletroquímico e a absorção da banda de transferência de carga²¹¹.

Neste estudo, para cada pico catódico, um pico anódico correspondente foi observado, sendo identificados de acordo com a literatura²⁰⁹. El Murr *et al.*²¹² estudaram as reações eletródicas do Cp_2TiCl_2 , e discutiram as etapas de reação. O Esquema 27 apresenta uma proposição análoga para $\text{L}_2\text{Zr}^{\text{IV}}\text{Cl}_2$.



Esquema 27. Reações eletródicas para $\text{L}_2\text{Zr}^{\text{IV}}\text{Cl}_2$.

Para os metallocenos contendo grupos substituintes metila, *n*-butila, *i*-butila ou *t*-butila no anel ciclopentadienila, os efeitos indutivos favorecem um pequeno deslocamento de potencial em relação ao complexo Cp_2ZrCl_2 , tornando o processo de redução do Zr(IV/III) levemente menos favorável (eq. 1). Nota-se que um grande deslocamento foi observado para o ligante *t*-butila, no qual os picos catódicos foram detectados em: -1,5 V (Epc₁), -1,8 V (Epc₂) e -2,2 V (Epc₃). Este deslocamento na direção de tornar o Zr(IV) mais propenso à redução é uma consequência da doação eletrônica dos grupos alquila. Entre eles, o ligante *t*-butila aumenta mais significativamente a densidade eletrônica no anel ciclopentadienila. Isto torna o processo de redução do Zr(IV/III) um pouco mais fácil. Neste caso, um pico em -1,9 V (Figura 10) pode ser, provavelmente, atribuído à redução do Zr(III), que libera o ligante cloreto, em analogia ao complexo titanoceno²¹².

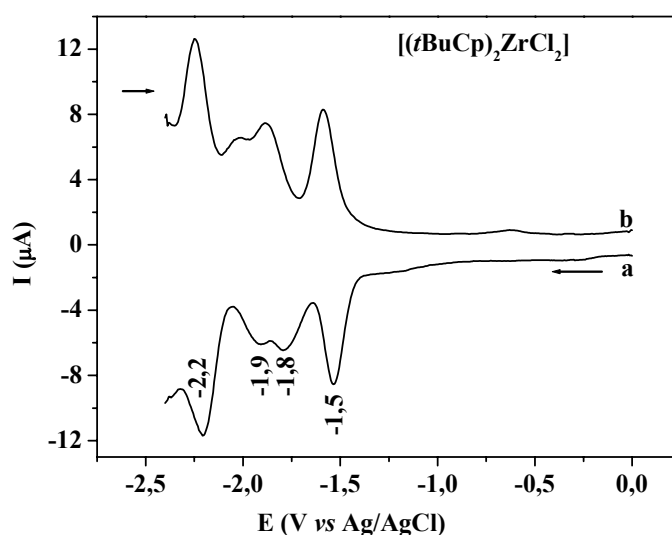


Figura 10. Voltamograma diferencial de pulso da solução $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ do complexo $(t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$. $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$: (a) varredura catódica; (b) varredura anódica.

O voltamograma **a** da Figura 11 representa o perfil de um voltamograma de pulso para o complexo $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{Zr}^{\text{IV}}\text{Cl}_2$ com picos catódicos em -1,65 V (Epc₁), -1,9 V (Epc₂) e -2,3 V (Epc₃). Estes valores são muito similares aos detectados para $\text{Cp}_2\text{Zr}^{\text{IV}}\text{Cl}_2$, sugerindo estabilidade similar para o Zr(IV) e mostrando que cada pico catódico tem um correspondente sinal anódico (voltamograma **b**), indicando que a reação eletrodica do centro metálico deve ser reversível, de acordo com as reações químicas propostas no Esquema 27.

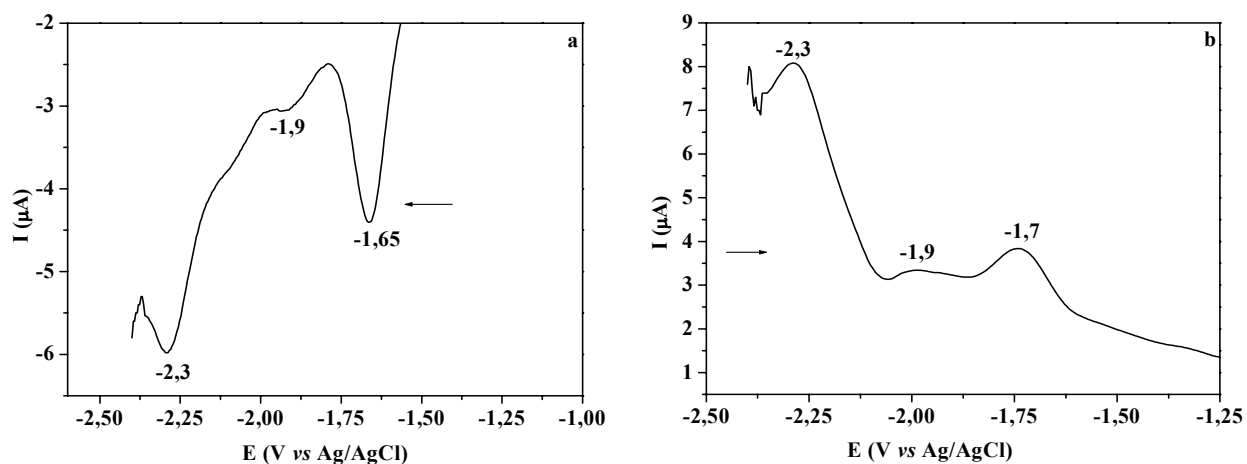


Figura 11. Voltamograma diferencial de pulso da solução de $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ do complexo $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$. $v = 72,73 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$: (a) varredura catódica; (b) varredura anódica.

Para todos os metallocenos investigados, foram feitos voltamogramas diferenciais de pulso com potencial entre 0,0 e +2,5 V, mostrando ondas anódicas assinaladas pela oxidação do ligante. Estes resultados são consistentes com os resultados previamente citados para complexos metallocenos^{208,210,211}. A ausência de uma onda catódica na faixa de potencial utilizada nas condições experimentais pode ser consequência da instabilidade do radical aniônico zirconoceno gerado após a redução do ligante (conforme eq. 3, Esquema 27). A Figura 12 mostra o perfil do voltamograma de pulso do complexo $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{Zr}^{\text{IV}}\text{Cl}_2$ na faixa de potencial entre 0,0 e +2,5 V em varredura catódica e anódica.

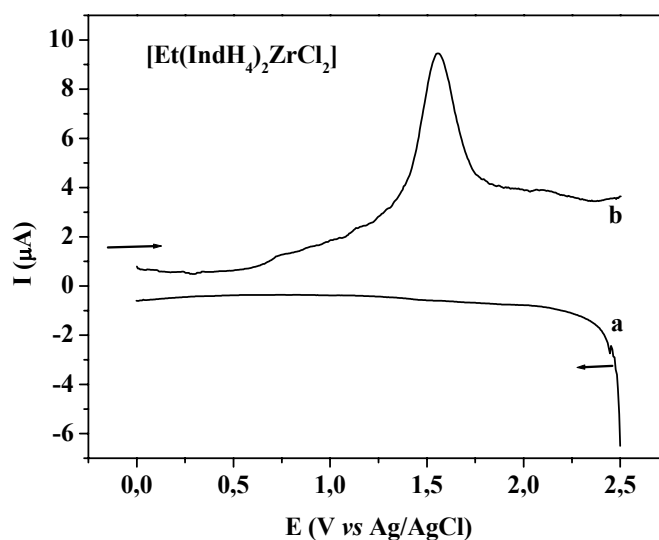


Figura 12. Voltamograma diferencial de pulso da solução de $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ do complexo $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$. $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$: (a) varredura catódica; (b) varredura anódica. Faixa de varredura: 0,0 a +2,5 V vs Ag/AgCl.

Para o complexo $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{Zr}^{\text{IV}}\text{Cl}_2$ foi observada uma corrente *versus* curva potencial similar à curva potencial reportada para $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2\text{Zr}^{\text{IV}}\text{Cl}_2$ ²⁰⁹: picos catódicos foram detectados em -1,65 V, -1,85 V e -2,2 V (ombro).

A Tabela 10 apresenta os potenciais detectados para diferentes metallocenos. Para os complexos $\text{Cp}_2\text{Zr}^{\text{IV}}\text{Cl}_2$, $(n\text{BuCp})_2\text{Zr}^{\text{IV}}\text{Cl}_2$, $(i\text{BuCp})_2\text{Zr}^{\text{IV}}\text{Cl}_2$, $(t\text{BuCp})_2\text{Zr}^{\text{IV}}\text{Cl}_2$ e $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{Zr}^{\text{IV}}\text{Cl}_2$ (Tabela 10), o pico catódico localizado no potencial menos negativo (Epc_1) é atribuído ao processo de eletrodo no qual o Zr(IV) está reduzido e leva à formação do íon complexo $[\text{L}_2\text{Zr}^{\text{III}}\text{Cl}_2]^-$ (eq. 1 no Esquema 27). Neste complexo, o Zr(III) pode ser reduzido com o envolvimento de um elétron (eq. 2), justificando o pico catódico designado como Epc_2 . Nas espécies $[\text{Cp}_2\text{Zr}^{\text{III}}\text{Cl}_2]^-$, há a possibilidade do anel ciclopentadienila (Cp^-) ser liberado (eq. 3). Levando em conta esta possibilidade, o pico catódico em um potencial mais negativo (Epc_3), para o complexo acima mencionado, deveria ser atribuído ao processo de redução Zr(III/II) no $\text{CpZr}^{\text{III}}\text{Cl}_2$ (eq. 4).

Tabela 10. Potenciais catódicos sobre o centro metálico, potenciais anódicos sobre os ligantes e banda de transferência de carga (LMCT) para os metallocenos investigados.

Complexo	Epc_1 (V)	Epc_2 (V)	Epc_3 (V)	Epo (V)	LMCT (nm)
Cp_2ZrCl_2	-1,7	-1,9	-2,2	1,71 1,86 ^{a,b}	336 338 ^c
$(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2$	-1,6	-1,9	-	1,68	345
$(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	-1,5	-1,87	-	1,72	342
$(i\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	-1,6	-1,9	-2,2	1,75	343
$(t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	-1,5	-1,78	-2,2	-	346
$\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$	-1,65	-1,9	-2,2	1,55	367
$\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	-1,6	-1,9	-2,2	1,54 1,36 ^{a,b}	425 435 ^{b,c}
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	-1,65	-1,85	-2,2 ^d	1,43 1,38 ^{a,b}	447 454 ^{b,c}

^aref. ²¹⁰; ^bem CH_2Cl_2 ; ^cref. ²¹¹; ^dombro.

Em analogia ao complexo $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})_2\text{Zr}^{\text{IV}}\text{Cl}_2$,²⁰⁹ no caso do metalloceno contendo anel indenila coordenado, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{Zr}^{\text{IV}}\text{Cl}_2$, os picos catódicos foram detectados em -1,65 V e -1,85 V. O pico com o menor potencial negativo (-1,65 V) é atribuído ao processo de redução do Zr(IV/III) no complexo inicial (eq. 1) e o outro à redução (em -1,85 V) do Zr(III/II) no $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{Zr}^{\text{III}}\text{Cl}_2]^-$ (eq. 2). Cabe salientar que, neste complexo, a possibilidade de separação do ligante (L^-) parece ser atenuada (ombro em -2,2 V), provavelmente devido às pontes C-C (Et) e Me_2Si , que tornam o ligante menos lábil.

O espectro eletrônico de UV na região visível mostra uma banda de absorção de transferência de carga do ligante para o metal (LMCT) conforme citado na literatura^{40,214,215}. Na Tabela 10, são mostradas as bandas de LMCT na região de UV-vis para Cp-Zr. A energia dessas bandas para zirconocenos foram interpretadas com base na TOM^{201,216}. Para os metallocenos com grupos substituintes alquila no ligante ciclopentadienila, um deslocamento batocrômico da banda de LMCT é verificado em relação à energia da banda referida no Cp_2ZrCl_2 , que mostra uma pequena diferença entre os orbitais HOMO e LUMO, provavelmente atribuída ao decréscimo de energia no LUMO. Este deslocamento é coerente com o observado na redução de potencial do Zr(IV/III).

A Tabela 11 mostra os dados obtidos para Cp_2MCl_2 (M = Ti, Zr ou Hf). Para fins de comparação, dados da literatura também foram incluídos.

Tabela 11. Potenciais catódicos sobre o centro metálico, potenciais anódicos sobre os ligantes e bandas de transferência de carga (LMCT) para Cp_2MCl_2 (M = Ti, Zr ou Hf).

Complexo	Epc ₁ (V)	Epc ₂ (V)	Epc ₃ (V)	Epo (V)	LMCT (nm)
Cp_2ZrCl_2	-1,7	-1,9	-2,2	1,71	336
	-1,63 ^{a,b}			1,86 ^{a,b}	338
	-1,78 ^{a,c}				
Cp_2TiCl_2	-0,6	-1,7	-2,1	1,4	515
	-0,82 ^{a,b}			1,96 ^{a,b}	515 ^a
Cp_2HfCl_2	-1,55 ^d	-1,9 ^e	-2,1	1,78	310
	-1,93 ^{a,b}			1,81 ^{a,b}	307 ^a

^aref.²¹⁰ em tolueno; ^bem CH_2Cl_2 ; ^cem THF; ^dombro; ^eEpc com intensidade de corrente maior que -1,9 V atribuída à espécie $\text{Zr}^{\text{IV/III}}$.

De acordo com estes resultados, Ti(IV) é muito menos estável que Hf(IV) e Zr(IV). Os resultados para a banda de LMCT estão em concordância com o reportado na literatura²¹⁰.

A série de metallocenos foi avaliada em polimerização de etileno tendo MAO como catalisador.

5.3.2. Estudos voltamétricos de metallocenos na presença de MAO e etileno

Voltametria cíclica dos metallocenos investigados também foi efetuada na presença do co-catalisador (MAO) e em atmosfera de etileno.

A Figura 13 mostra o voltamograma cíclico de Cp_2ZrCl_2 na presença de MAO com várias relações molares ($[\text{Al}/\text{Zr}] = 5, 10 \text{ e } 15$).

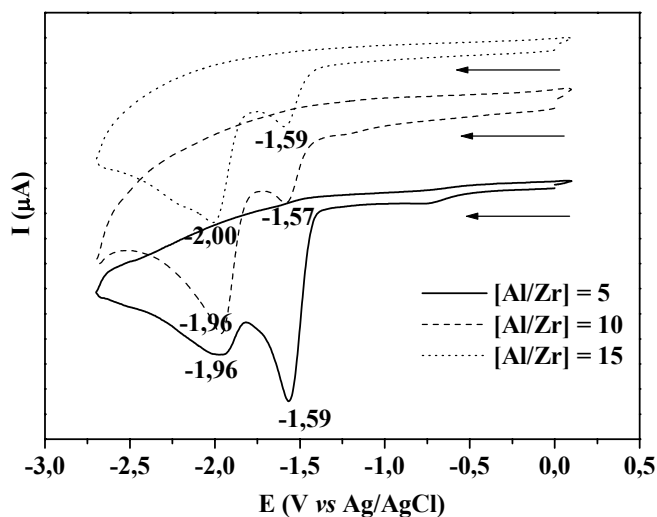
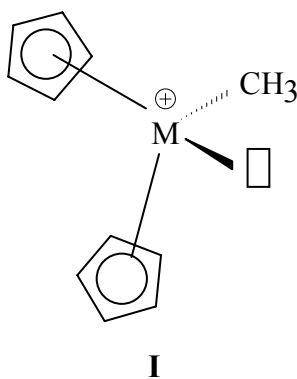


Figura 13. Voltamograma cíclico da solução $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ do complexo Cp_2ZrCl_2 com $[\text{Al}/\text{Zr}] = 5, 10 \text{ e } 15$. $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

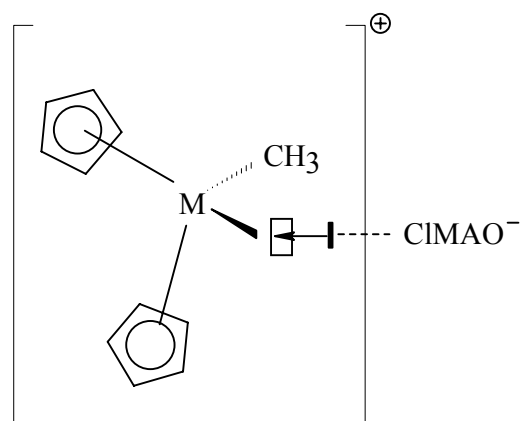
Comparando o voltamograma cíclico da Figura 13 com o voltamograma da Figura 9, há um pequeno deslocamento nos sinais de redução da espécie Zr(IV/III) para as misturas nas quais as relações molares ($[\text{Al}/\text{Zr}] = 5, 10 \text{ e } 15$) foram atribuídas ao complexo original, e outro próximo a -2,0 V. A onda em torno de -2,0 V vs Ag/AgCl, envolvida no processo eletroquímico, pode ser atribuída à espécie monometilada. O resultado é coerente com a substituição de um Cl^- por um grupo metálico que aumenta a densidade eletrônica sobre o Zr(IV) e portanto, o processo de redução acontece em um potencial mais negativo (Figura 13). Para este complexo, em relação molar mais elevada ($[\text{Al}/\text{Zr}] = 30$), há um processo redox com potencial de -2,6 V, atribuído à redução do Zr(IV/III) no par iônico²⁰⁹. Estes resultados também concordam com estudos na região do UV-vis⁴⁰⁻⁴² que indicam que a adição de pequenas quantidades de MAO ($0 < [\text{Al}/\text{Zr}] < 30$) em uma solução contendo metalloceno resulta na substituição de um dos átomos de cloro

coordenado ao Zr(IV) por um grupo metila, provavelmente oriundo do TMA livre e presente no MAO. Esta substituição é notada através do deslocamento hipsocrômico da banda de absorção no UV-vis (ver item 5.2.). Acima desta relação é verificado um deslocamento batocrômico, sendo que em relações [Al/Zr] maiores que 150 há a completa formação da espécie ativa. Relações molares [Al/Zr] mais elevadas (por exemplo, [Al/Zr] = 1000) empregadas nas condições de polimerização, devem-se às outras funções também atribuídas ao MAO, como consumidor de impurezas (*scavenger*) e estabilização da espécie ativa através de sua estrutura em gaiola ³⁷.

O ambiente eletroquímico de metallocenos também foi investigado na presença de MAO e etileno. O potencial da varredura foi iniciado em 0,0 V e deslocado em direção a um potencial negativo. A presença de um pico catódico próximo a -0,9 V, ausente no complexo original, foi observado. De acordo com os dados obtidos na presença de etileno, a onda catódica foi atribuída à redução do Zr(IV) com o etileno coordenado. Como esta solução contém o metalloceno e o co-catalisador, a espécie que é capaz de interagir com a olefina deve ser aquela proposta (estrutura da espécie monometilada) na estrutura **I**. Esta proposição está em acordo com o mecanismo proposto na literatura, no qual espécies monometiladas reagem com uma molécula de olefina ^{204,217}.



A geração da espécie ativa (**II**) para o complexo zirconoceno surge após aumento do co-catalisador MAO na relação molar [Al/Zr] maior que 30.



II

Para o complexo titanoceno, um sinal em -1,7 V é observado após a adição de MAO para relação molar [Al/Ti] maior que 10. Com a adição de MAO, o átomo de cloro pode ser liberado e um grupo metila pode ser introduzido na esfera de coordenação do Ti. Como resultado, o complexo deveria apresentar um potencial de redução deslocado de forma a ficar menos negativo. É muito provável que o sinal a -1,7 V possa ser atribuído à formação da espécie monometilada, em analogia ao proposto para o zirconoceno, na qual o pico catódico em -1,7 V é atribuído à redução do Ti(IV) no par iônico $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]^+[\text{MAOCl}]^-$ ²⁰⁴.

A fim de avaliar o comportamento de corrente-potencial *versus* potencial, cada metaloceno foi posto em presença de MAO e etileno. Etileno é classificado como uma base mole e Zr(IV) é um ácido duro. A interação Zr(IV)-etileno é relativamente fraca. No entanto, a molécula de etileno é atraída devido à densidade eletrônica do Zr(IV), no qual a relação raio/carga atômica contribui para a intensidade do campo eletrônico, gerando uma interação de atração entre este ácido e base de Lewis.

A Figura 14 mostra o voltamograma de pulso do Cp_2ZrCl_2 , antes e após a introdução de atmosfera de etileno. Comparando ambos os voltamogramas, o desaparecimento dos picos catódicos relativos à redução do Zr no complexo original (vide Esquema 27), e o aparecimento de sinais com potenciais mais negativos estão em concordância com a modificação da densidade eletrônica em torno do centro Zr(IV), tornando o metal mais suscetível à redução. Em outras palavras, este fato é coerente com a estabilização de um ácido duro (Zr(IV)) com uma base mole.

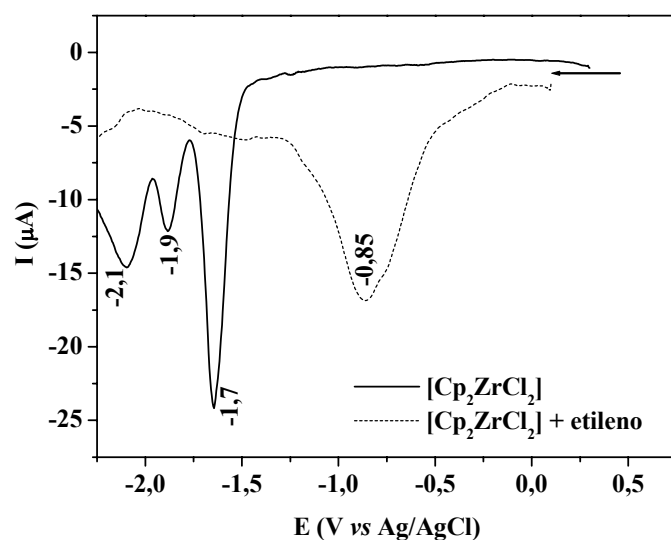


Figura 14. Voltamograma diferencial de pulso da solução $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ do complexo Cp_2ZrCl_2 e Cp_2ZrCl_2 em atmosfera de etileno. $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Varredura catódica.

Os sucessivos voltamogramas gravados com uma velocidade de varredura de $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ mostram que a corrente do pico em torno de $-0,9 \text{ V}$ decresce com o tempo (Figura 15). Este fenômeno pode estar relacionado com a possível instabilidade das espécies contendo o grupo metálico e a olefina coordenada ao íon metálico Zr(IV).

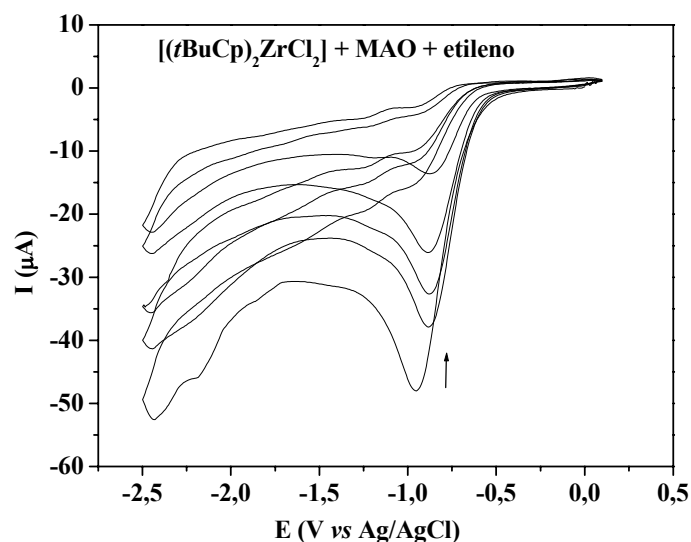


Figura 15. Voltamogramas cíclicos sucessivos da solução de $(t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ com relação molar $[\text{Al}/\text{Zr}] = 10$ com velocidade de varredura de $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Atmosfera de etileno.

As análises das alterações de corrente-potencial em função do tempo foram realizadas em triplicatas. Para estimar as taxas de velocidade de consumo das espécies originais ou metiladas, ou ainda das espécies que possuem etileno coordenado, a cinética pode ser tratada como sendo de pseudo-primeira ordem devido ao excesso de MAO adicionado à mistura ($[Al/Zr] = 200$), este procedimento concorda com o estudo que trata da interação MAO-metaloceno efetuado por Giannetti *et al.*²⁰¹. A equação matemática é:

$$\ln[a] = \ln[a_0] - k_{obs} \cdot t \quad (\text{eq. 5})$$

Assim, a alteração da intensidade da corrente de pico em função do tempo ($I_t - I_f$) pode ser usada, obtendo-se uma reta, o que é coerente com o tratamento matemático.

A Figura 16, por exemplo, mostra os resultados para $(t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$.

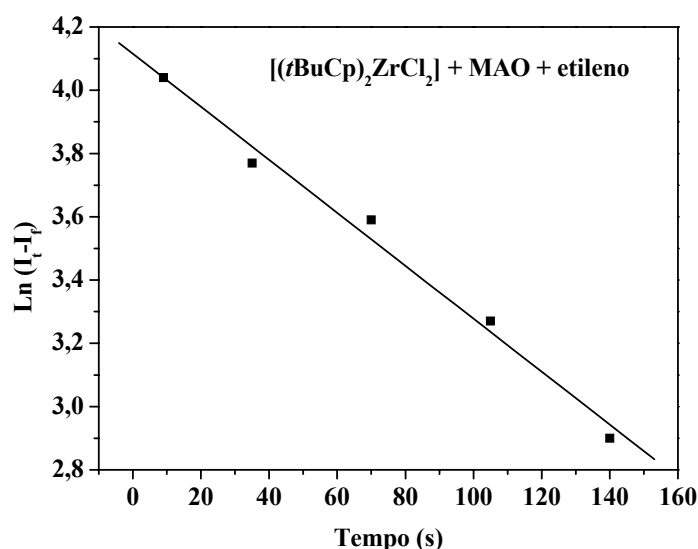


Figura 16. Relação entre $\ln(I_t - I_f)$ para a onda catódica em $-0,9$ V vs Tempo para $(t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ com $[Al/Zr] = 200$ em atmosfera de etileno.

A Tabela 12 apresenta dados relativos às taxas de velocidade de decomposição (k_{obs}) e tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) para os diferentes complexos. A taxa de velocidade para a decomposição da espécie que deveria ser formada na primeira etapa da polimerização é $0,012 \text{ s}^{-1}$ para Cp_2ZrCl_2 , que é muito próximo do calculado para $(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2$ ($0,010 \text{ s}^{-1}$). Estes resultados sugerem um pequeno efeito eletrônico do substituinte metila (do MeCp) sobre a interação com a espécie Zr(IV)-olefina. A presença do grupo butila no anel Cp leva a uma pequena taxa de decomposição da espécie ativa em polimerização, devendo

também estar relacionada a efeitos estéricos. No caso dos grupos *n*Bu e *i*Bu, suas taxas de decomposição são muita próximas.

Tabela 12. Velocidade de decomposição (k_{obs}) e meia-vida ($t_{1/2}$) dos metallocenos em presença de MAO e etileno.

Metaloceno	k_{obs} (s^{-1})	$t_{1/2}$ (s)
Cp_2ZrCl_2	$0,0126 \pm 7,72 \times 10^{-4}$	55
Cp_2HfCl_2	$0,0113 \pm 5,72 \times 10^{-4}$	61,3
Cp_2TiCl_2	$0,026 \pm 1,70 \times 10^{-3}$	26,6
$(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2$	$0,0105 \pm 1,33 \times 10^{-3}$	66
$(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	$0,0121 \pm 1,11 \times 10^{-3}$	57,3
$(i\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	$0,0077 \pm 5,70 \times 10^{-4}$	90
$(i\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	$0,015 \pm 6,1 \times 10^{-4}$	44,7
$\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$	$0,010 \pm 6,54 \times 10^{-4}$	69,3
$\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	$0,0037 \pm 3,96 \times 10^{-4}$	186
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$	$0,005 \pm 6,67 \times 10^{-4}$	137

De acordo com a Tabela 12, para o $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$, a velocidade de decomposição da espécie ativa em presença de etileno e MAO sugere que a protonação dos anéis indenila deixam este catalisador menos estável que seu análogo $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$. Para o $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, a presença do átomo de Si na ponte leva a uma maior estabilização do Zr(IV). Assim, o processo de redução do Zr(IV/III) é mais difícil neste caso que para o $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$: com taxa de velocidade de decomposição de aproximadamente $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, enquanto no caso do $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, é de $3,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

A estabilidade das espécies catalíticas, expressa pelo tempo de meia-vida ($t_{1/2}$), também pode ser relacionada à atividade catalítica. Considerando os zirconocenos sem ponte, uma tendência pode ser estabelecida, como mostra a Figura 17: atividade catalítica aumenta com o aumento do tempo de meia-vida ($t_{1/2}$).

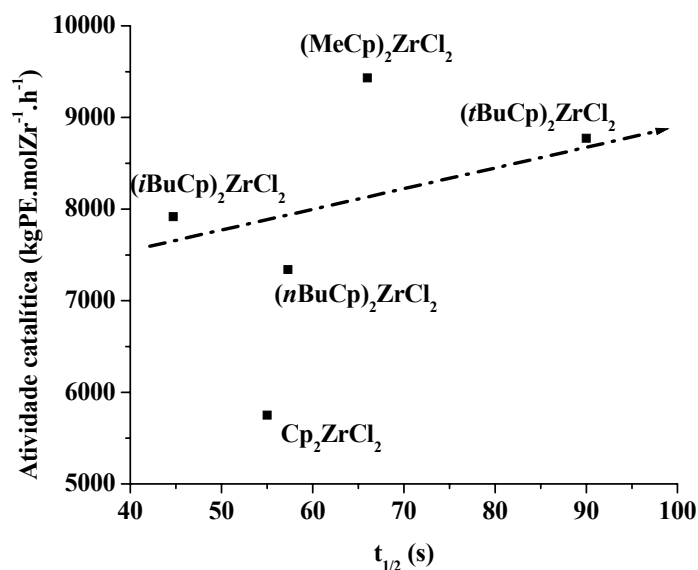


Figura 17. Relação entre tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) e atividade catalítica em polimerização de etileno.

Nota-se que, apesar dos potenciais de redução (E_{pc_1}) para *t*-butila e *n*-butila serem os mesmos (Tabela 10), há uma significativa diferença nos valores de tempo de meia-vida (Tabela 12), evidenciando que somente o potencial de redução (E_{pc_1}) não explica a diferença de atividade catalítica dos metalocenos.

5.3.3. A relação entre atividade catalítica e ambiente eletroquímico

Na literatura, estudos investigaram a dependência dos valores das bandas de absorção (LMCT) de zirconocenos com a diferença no potencial redox do centro metálico e dos ligantes coordenados^{210,211}.

Os processos redox centrados no metal estão relacionados com a energia do orbital LUMO, enquanto que os processos redox centrados nos ligantes estão relacionados com a energia do orbital HOMO. Desta forma, uma diferença entre os potenciais de oxi-redução ($E_{po} - E_{pc_1}$), denominado de *gap* eletroquímico (G), fornece-nos uma medida de diferença de energia entre os orbitais LUMO e HOMO. Esta diferença de energia entre os referidos orbitais moleculares se encontra também relacionada com a banda de absorção na região do UV-vis, designada como sendo uma transferência de carga do ligante L (R-Cp ou R-Ind) para o Zr(IV)⁴⁰. A LMCT pode ser descrita “formalmente” como uma transferência de elétrons do L → Zr(IV), logo, no estado excitado tem-se $L^{2-} \rightarrow Zr(III)$.

Na Tabela 13 estão listados o potencial catódico do centro metálico ($M^{IV/III}$)(E_{pc_1}), o potencial anódico (E_{po}), o *gap* eletroquímico (G) ($E_{po} - E_{pc_1}$), e os valores das bandas de absorção (LMCT) para os zirconocenos e Cp_2MCl_2 ($M = Ti, Zr$ ou Hf), respectivamente.

Tabela 13. Potenciais catódicos do centro metálico ($M^{IV/III}$), potenciais anódicos ($L^{\cdot-}/L^0$), *gap* eletroquímico (G), absorção no espectro eletrônico (LMCT) e atividade catalítica.

Metaloceno	Epc ₁ ($M^{IV/III}$) (V)	Epo (V)	G^a (V)	(LMCT) nm / (eV) ^b	Atividade (kgPE·molM ⁻¹ ·h ⁻¹)
(MeCp) ₂ ZrCl ₂	-1,6	1,68	3,30	345 (3,59)	9432
(<i>n</i> BuCp) ₂ ZrCl ₂	-1,5	1,72	3,22	342 (3,63)	7340
(<i>i</i> BuCp) ₂ ZrCl ₂	-1,6	1,75	3,36	343 (3,61)	7917
(<i>t</i> BuCp) ₂ ZrCl ₂	-1,5	-	-	346 (3,59)	8773
Cp ₂ ZrCl ₂	-1,7	1,71	3,41	336 (3,69) 338 (3,67) ^{d,g}	5750
Cp ₂ TiCl ₂	-0,6	1,4	2,00	515 (2,407) 515 (2,407) ^{f,g}	1600
Cp ₂ HfCl ₂	-1,9	1,78	3,68	310 (4,00) 312 (3,974) ^g	189
Et(IndH ₄) ₂ ZrCl ₂	-1,65	1,55	3,2	367 (3,38)	4200
Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	-1,6	1,54	3,14	425 (2,92) 435 ^{c,f} (2,85) ^{d,e}	3900
Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂	-1,65	1,43	3,08	447 (2,77) 454 ^{c,f} (2,73) ^{d,e}	3400

^a $G = \Delta E \cdot (Epo - Epc_1)$; ^bbanda de absorção na menor energia, ref. ²¹⁸; ^cref. ²¹¹;
^dem CH₂Cl₂; ^eref. ²¹⁰; ^fem tolueno; ^gref. ²⁰⁸.

Nos zirconocenos, o estado excitado Zr(III) é resultado da redução do centro metálico e oxidação do ligante, $Zr^{IV}(\eta^5-L_2)^{2-} \rightarrow Zr^{III}(\eta^5-L_2)^{\cdot-}$, e pode ser ilustrado através da LMCT, considerando que a correlação entre a absorção de energia de transferência de carga e o *gap* eletroquímico, é uma consequência do fato de que a energia LMCT é a diferença entre o orbital LUMO e HOMO e estes orbitais devem ser os mesmos envolvidos no processo redox ^{210,211}.

Nas séries (RCp)₂ZrCl₂ e R(Ind)₂ZrCl₂ foram encontradas correlações lineares entre a atividade catalítica e o *gap* eletroquímico (Figura 18). Para os sistemas sem ponte, o aumento no *gap* eletroquímico leva à redução da atividade catalítica, enquanto para os

sistemas com ponte, o inverso ocorre: o aumento do *gap* é que leva os sistemas a uma maior atividade catalítica.

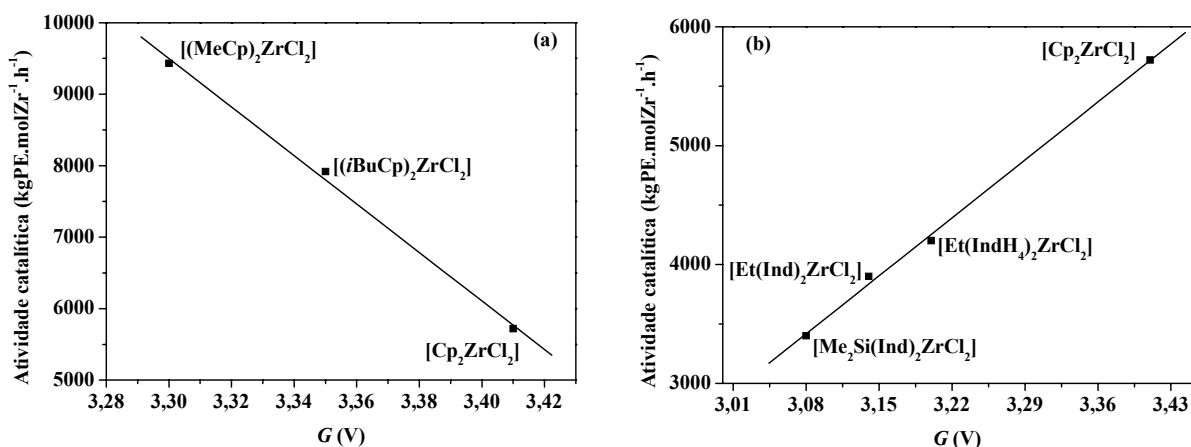


Figura 18. (a) Relação entre o *gap* eletroquímico (G) vs atividade catalítica dos metallocenos Cp₂ZrCl₂ e (RCp)₂ZrCl₂; (b) Relação entre o *gap* eletroquímico (G) vs atividade catalítica dos metallocenos Cp₂ZrCl₂ e R(Ind)₂ZrCl₂.

Para os sistemas sem ponte, o *gap* eletroquímico representa a maior facilidade do ligante em transferir carga para o centro metálico. Este efeito eletrônico parece ajustar a densidade eletrônica sobre o centro catalítico, atuando na velocidade de coordenação da olefina de forma a aumentar a atividade catalítica.

Para os sistemas com ponte, o menor *gap* confere uma menor atividade catalítica em relação aos sistemas sem ponte. Entretanto, analisando somente os complexos com ponte, a tendência observada é inversa já que o aumento no *gap* leva ao aumento da atividade sugerindo que a ponte deve atuar, não somente do ponto de vista estérico, mas também eletronicamente, em certa extensão, sobre o centro metálico, influenciando assim também na atividade catalítica.

Para uma mesma família de catalisadores ((RCp)₂ZrCl₂, por exemplo), (*t*BuCp)₂ZrCl₂ e (*n*BuCp)₂ZrCl₂, embora apresentando o mesmo potencial de redução, a atividade catalítica é diferente, sugerindo a importância do efeito estérico sobre a atividade catalítica.

Comparando (*i*BuCp)₂ZrCl₂ e (*n*BuCp)₂ZrCl₂, seria esperada uma melhor atividade catalítica para o primeiro. No entanto, o pequeno deslocamento observado no Epc₁ e o maior valor de *gap* eletroquímico (Tabela 4) para o *i*Bu, indica que é um pouco mais difícil reduzir o Zr(IV) do (*n*BuCp)₂ZrCl₂.

No caso dos metallocenos Cp₂MCl₂, embora exista uma correlação linear entre o *gap* eletroquímico e a banda LMCT (Cp → Zr) com resultados similares aos encontrados

na literatura ^{208,210}, a mesma correlação não é verificada para G vs atividade catalítica, provavelmente em consequência de reação de desativação bimolecular no titanoceno ¹¹³.

5.3.4. Influência da esfera de coordenação e do centro metálico sobre o peso molecular dos polímeros resultantes, sob o ponto de vista eletroquímico

Como comentado anteriormente, a modificação na esfera de coordenação, bem como na natureza do centro metálico, influenciam as propriedades dos polímeros resultantes ^{16,196}. Neste trabalho, os metallocenos testados em polimerização de etileno produziram polímeros com os pesos moleculares apresentados na Tabela 14. Dados de atividade também foram incluídos.

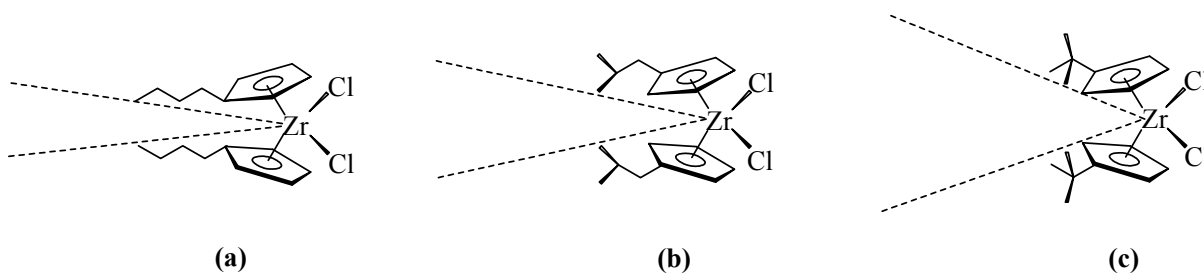
Tabela 14. Atividades catalíticas, pesos moleculares (Mw) e polidispersidades (PDI) dos polímeros obtidos com metallocenos em polimerização de etileno.

Metaloceno	Atividade (kgPE·molM ⁻¹ ·h ⁻¹)	Mw (kg·mol ⁻¹)	PDI
(MeCp) ₂ ZrCl ₂	9432	132	2,1
(<i>t</i> BuCp) ₂ ZrCl ₂	8773	56	2,3
(<i>i</i> BuCp) ₂ ZrCl ₂	7917	229	2,2
(<i>n</i> BuCp) ₂ ZrCl ₂	7340	270	2,3
Cp ₂ ZrCl ₂	5750	290	2,2
Cp ₂ TiCl ₂	1600	137	1,8
Cp ₂ HfCl ₂	189	495	2,8
Et(IndH ₄) ₂ ZrCl ₂	4200	232	2,7
Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	3900	384	2,3
Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂	3400	260	2,1

[M] = 10⁻⁵ M; [Al/M] = 1000; T = 60 °C; V = 0,15 L tolueno; t = 30 min.; P = 1 atm.

De acordo com a Tabela 14, para os zirconocenos sem ponte, o maior peso molecular foi observado para os polímeros obtidos com Cp₂ZrCl₂. Para os sistemas (*t*BuCp)₂ZrCl₂, (*i*BuCp)₂ZrCl₂ e (*n*BuCp)₂ZrCl₂, a combinação de efeitos eletrônicos e estéricos dos ligantes no anel Cp (Esquema 28) parecem ter influência sobre o peso molecular dos polímeros resultantes. Por exemplo, a maior capacidade de doação

eletrônica originada pelo carbono terciário na *t*-butila torna o centro metálico menos catiônico. Esse estado parece conferir uma maior estabilidade ao sistema, tendo em vista seu elevado valor de $t_{1/2}$. O caráter menos catiônico sobre o centro catalítico, por sua vez, pode tornar mais rápidas as etapas de coordenação da olefina, bem como de transferência de cadeia para olefina. A detecção de um polímero de mais baixo peso molecular (vide Tabela 14) sugere que a etapa de terminação da cadeia para esse sistema seja rápida. Além disso, seu menor impedimento estérico dentro da série $(\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ devido ao menor ângulo de cone a partir do centro metálico (vide Esquema 28) pode também facilitar a aproximação da molécula de co-catalisador e a transferência de cadeia para o MAO, acarretando também a formação de polímeros de baixo peso molecular.



Esquema 28. Efeito estérico causado pelos substituintes na esfera de coordenação do metaloceno. (a) $(n\text{BuCpZr})$, (b) $(i\text{BuCpZr})$ e (c) $(t\text{BuCpZr})$.

Para os metalocenos com diferentes centros metálicos e mesma esfera de coordenação, as diferenças nos polímeros produzidos dependem da natureza do átomo metálico. O metaloceno Cp_2HfCl_2 apresenta a mais baixa atividade catalítica da série devido à lenta cinética de coordenação e inserção da olefina¹⁶. Porém, este metaloceno produz polímeros com peso molecular maior que seus análogos zirconocenos e titanocenos devido à estabilidade da ligação Hf-C ²⁰. Este fato é confirmado pela constante de velocidade de decomposição do produto formado na solução hafnoceno-MAO-etileno (vide Tabela 12). Por outro lado, a ligação lábil Zr-C , com maior distância quando comparada à ligação Hf-C , torna mais fácil a reação de transferência de cadeia através da eliminação de hidrogênio- β , produzindo polímeros de menor peso molecular que os produzidos pelo análogo hafnoceno¹⁹⁵.

Levando em consideração que é pequena a diferença nos ângulos entre os anéis aromáticos,^{17,18} $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ e $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ são muito similares no aspecto estrutural. Neste caso, o efeito eletrônico causado pela saturação parcial nos anéis aromáticos do $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ pode ser o fator responsável pela redução de peso molecular do polímero formado por este metaloceno, em comparação com o polímero obtido com o $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$. Isto pode ser explicado pelo fato de que a saturação do anel indenila

aumenta o efeito de doação eletrônica ao metal, aumentando a cinética das etapas de coordenação da olefina, e, conseqüentemente reduzindo o peso molecular do polímero obtido. O metalloceno $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, com o ângulo de cone levemente maior entre os anéis, se comparado aos metallocenos $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ e $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, produz polímero de peso molecular intermediário ¹⁸.

A relação entre Epc_1 e peso molecular dos polímeros é mostrada na Figura 19.

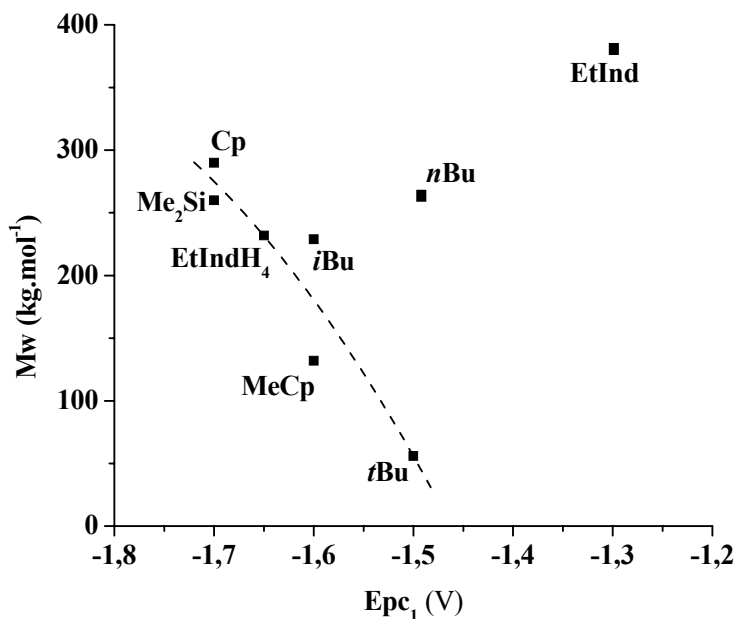


Figura 19. Relação entre potencial de redução (Epc_1) e peso molecular (Mw) para os polímeros obtidos. Cp = Cp_2ZrCl_2 ; MeCp = $(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2$; tBu = $(\text{tBuCp})_2\text{ZrCl}_2$; iBu = $(\text{iBuCp})_2\text{ZrCl}_2$; nBu = $(\text{nBuCp})_2\text{ZrCl}_2$; Me_2Si = $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$; EtIndH₄ = $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ e EtInd = $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$.

Conforme mostrado na Figura 19, uma tendência pode ser observada entre o potencial de redução (Epc_1) e o peso molecular dos polímeros resultantes. Um aumento no potencial de redução (Epc_1) está relacionado com um aumento da doação eletrônica causada pelos substituintes sobre o anel Cp ⁵⁹. Isto reduz o caráter de ácido duro do Zr, facilitando o processo de transferência de cadeia tendo, por conseqüência, a redução no peso molecular dos polímeros resultantes ²¹⁹. No entanto, há um desvio nesta tendência, como no caso do $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, que embora apresentando um maior potencial de redução, produz polímeros com alto peso molecular. O mesmo foi verificado para $(\text{nBuCp})_2\text{ZrCl}_2$, que apesar de ter o mesmo potencial de redução do $(\text{tBuCp})_2\text{ZrCl}_2$, também produz polímeros com maior peso molecular. Estas variações podem ser explicadas em termos de impedimento estérico, como previamente mencionado.

Avaliando o efeito do *gap* eletroquímico, também encontramos uma correlação linear nos complexos sem ponte (Figura 20).

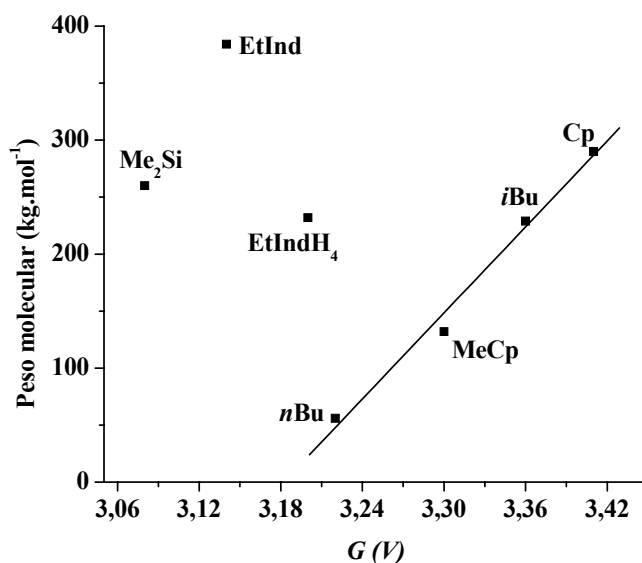


Figura 20. Relação entre o *gap* eletroquímico (*G*) vs peso molecular (Mw) dos polímeros obtidos. Cp = Cp₂ZrCl₂; MeCp = (MeCp)₂ZrCl₂; iBu = (iBuCp)₂ZrCl₂; nBu = (nBuCp)₂ZrCl₂; Me₂Si = Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂; EtIndH₄ = Et(IndH₄)₂ZrCl₂ e EtInd = Et(Ind)₂ZrCl₂.

Conforme observado anteriormente para a atividade catalítica, os efeitos eletrônicos sobre os metallocenos sem ponte também podem explicar o peso molecular dos polímeros obtidos. Já para os metallocenos com ponte, outro fator, além de eletrônico, tem influência sobre o peso molecular sugerindo novamente a importância do efeito estérico.

Considerando a série Cp₂MCl₂, o hafnoceno produz o polímero de maior peso molecular e *gap* eletroquímico. A tendência encontrada foi: Cp₂HfCl₂ > Cp₂ZrCl₂ > Cp₂TiCl₂.

O potencial de redução, a constante de velocidade de decomposição, o tempo de meia-vida e o *gap* eletroquímico não mostraram influência sobre a polidispersidade dos polímeros obtidos sob as condições apresentadas.

A voltametria cíclica e de pulso ajudaram a explicar o comportamento de metallocenos em polimerização de etileno em termos de efeitos eletrônicos causados pelos substituintes e ligantes ao centro metálico. Os estudos eletroquímicos em presença de MAO mostraram desde a formação da espécie monometilada à espécie ativa do metalloceno e em presença de etileno foi possível estimar as taxas de velocidade de consumo das espécies originais ou metiladas, ou ainda das espécies que possuem etileno coordenado, bem como o tempo de meia-vida das espécies ativas na polimerização.

Para os metallocenos sem ponte, o aumento no tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) garante uma maior atividade catalítica, enquanto o aumento no gap eletroquímico leva ao aumento do Mw dos polímeros obtidos. Para os metallocenos com ponte, o aumento do gap eletroquímico leva a uma maior atividade catalítica, porém não se observa relação direta sobre o Mw dos polímeros obtidos, possivelmente devido a efeitos estéricos.

Outra técnica que fornece informações da densidade eletrônica do centro metálico, em decorrência da esfera de coordenação, é a espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), através da determinação de energia cinética (e conseqüentemente, da energia de ligação) dos elétrons ejetados sob uma radiação incidente de raios-X. As informações adicionais trazidas pela técnica de XPS, aos resultados até aqui obtidos, serão discutidas a seguir.

5.4. ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS-X EM METALOCENOS

Gassman *et al.*²²⁰ estudaram a energia de ligação em zirconocenos ($Zr\ 3d^{5/2}$), em função dos substituintes nas pontes de silício entre os anéis, por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X, demonstrando que estes grupos seriam doadores eletrônicos mais eficientes do que grupos alquila. Os autores também sugeriram, embora sem mostrar dados, que os efeitos estéricos derivados do ângulo de cone destes ligantes poderiam interferir negativamente na atividade catalítica.

Garbassi *et al.*²²¹ mediram a energia de ligação na série Cp_2MX_2 ($M = Zr, Ti, Hf$ e $X = Cl, F$ e NEt_2) e sugeriram que a atividade catalítica destes sistemas em polimerização de etileno aumenta com a redução da energia de ligação impingida pelos ligantes X. Vale destacar que os sistemas estudados por Garbassi, não possuem pontes na estrutura, tampouco é explorado o efeito de diferentes ligantes e substituintes alquila e sua relação sobre a energia de ligação e a relação destes com a atividade catalítica.

5.4.1. A energia de ligação de metallocenos

Correlacionando estas energias de ligação com as atividades, obtêm-se as relações representadas na Figura 21.

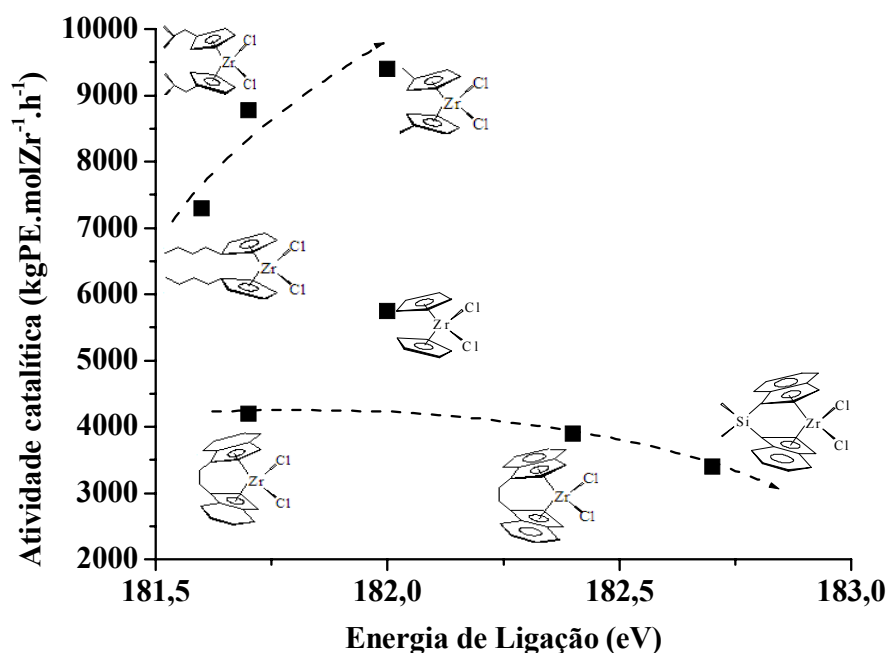


Figura 21. Energias de Ligação de complexos metallocenos e sua relação com atividade catalítica na polimerização do etileno.

De acordo com a Figura 21, constatamos que, para os sistemas sem ponte, a energia de ligação reduz com o aumento na capacidade de doação eletrônica do substituinte ligado ao anel aromático, o que acarreta uma redução na atividade catalítica. Em outras palavras, existe uma relação direta entre energia de ligação e atividade: quanto mais eletrodeficiente o átomo de Zr, maior a atividade catalítica. Comportamento semelhante foi também observado por Dos Santos *et al.*²²² e Haag *et al.*²²³ para sistemas suportados.

Para o metalloceno Cp_2ZrCl_2 esta tendência em relação aos demais metallocenos sem ponte não é observada, pois apresenta menor atividade catalítica que o $(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2$ apesar de possuírem a mesma energia de ligação. Ewen⁶⁰ e Chien e Wang⁶¹ estudaram o efeito de substituintes alquila e também observaram a maior atividade catalítica do $(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2$ sobre o Cp_2ZrCl_2 atribuindo a maior atividade ao maior efeito de doação eletrônica do grupo alquila ao metal.

Ainda de acordo com a Figura 21, com relação aos *ansa*-metallocenos, observa-se que há pouca influência da variação de energia de ligação sobre a atividade catalítica. Esses resultados sugerem que, para essa classe de metallocenos, fatores estéricos possam vir a ser mais determinantes para a atividade catalítica do que fatores eletrônicos. Resultados semelhantes encontram-se descritos na literatura^{156,220}.

5.4.2. Relações entre fatores eletrônicos, atividade catalítica e propriedades dos polímeros obtidos por metallocenos sem ponte

A Figura 22 mostra que para os metallocenos sem ponte e que possuem substituintes no anel aromático, existe uma relação entre a energia de ligação e os deslocamentos no espectro de UV-vis, e destes sobre a atividade catalítica.

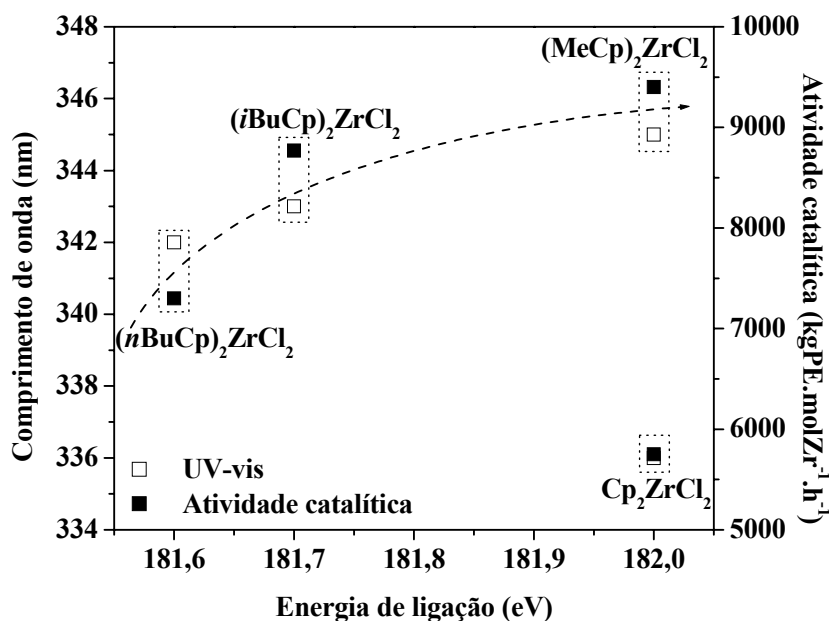


Figura 22. Relação entre a energia de ligação e o comprimento de onda de absorção no UV-vis, e destes com a atividade catalítica. (Resolução: UV-vis = 1 nm; XPS = 0,05 eV).

A inclusão de ligantes doadores (alquilas) no anel aromático se reflete na densidade eletrônica do centro metálico. Quanto maior a capacidade de doação do ligante para o anel aromático, e deste para o centro metálico, maior a densidade eletrônica sobre o metal, e, portanto, menor a energia de ligação detectada na análise por XPS. Sob esse ponto de vista, o ligante Me atua muito pouco para a densidade eletrônica sobre o centro catalítico, pois Cp_2ZrCl_2 e $(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2$ exibem praticamente a mesma energia de ligação. No entanto, do ponto de vista de transição molecular, a inclusão do ligante Me acarreta um efeito auxocromo^[11] sobre o complexo Cp_2ZrCl_2 , a exemplo do que ocorre no espectro de absorção molecular, quando uma metila é adicionada ao anel benzênico, ou seja, tolueno^{224,225}.

Ainda com relação à Figura 22, considerando a série $(\text{RCp})_2\text{ZrCl}_2$ observa-se que existe uma relação direta entre diminuição da energia de ligação do sinal do Zr ($3d^{5/2}$) e a diminuição do comprimento de onda da banda de absorção no UV. Quanto maior a densidade eletrônica doada pelo ligante ao metal, maior parece ser a distância entre os orbitais HOMO e LUMO²²⁶ o que se traduz em uma redução do comprimento de onda no espectro UV. No entanto, somente o efeito eletrônico não é capaz de justificar o comportamento desses metallocenos na polimerização de etileno. Se na série $(\text{RCp})_2\text{ZrCl}_2$,

[11] Efeito auxocromo: Grupo químico que não absorve na região do UV-vis (metila, por exemplo), mas que afeta o comprimento de onda ou a intensidade de absorção de um cromóforo.²²⁷

pode ser estabelecido que uma aumento da energia de ligação (aumento do caráter catiônico sobre o centro metálico) ou uma diminuição das distância entre os orbitais HOMO-LUMO leva um aumento da atividade, provavelmente por ajustar a densidade adequada para que as etapas de inserção e migração de olefina ocorram de forma otimizada, de maneira a garantir uma maior atividade catalítica, o mesmo não pode ser estendido ao Cp_2ZrCl_2 que embora apresente energia de ligação semelhante ao $(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2$, mostra uma diferença de aproximadamente 50 % entre suas atividades catalíticas.

A influência desses fatores eletrônicos, observada através das medidas de espectroscopia molecular no UV-vis e XPS, no peso molecular dos polímeros resultantes encontram-se representada na Figura 23.

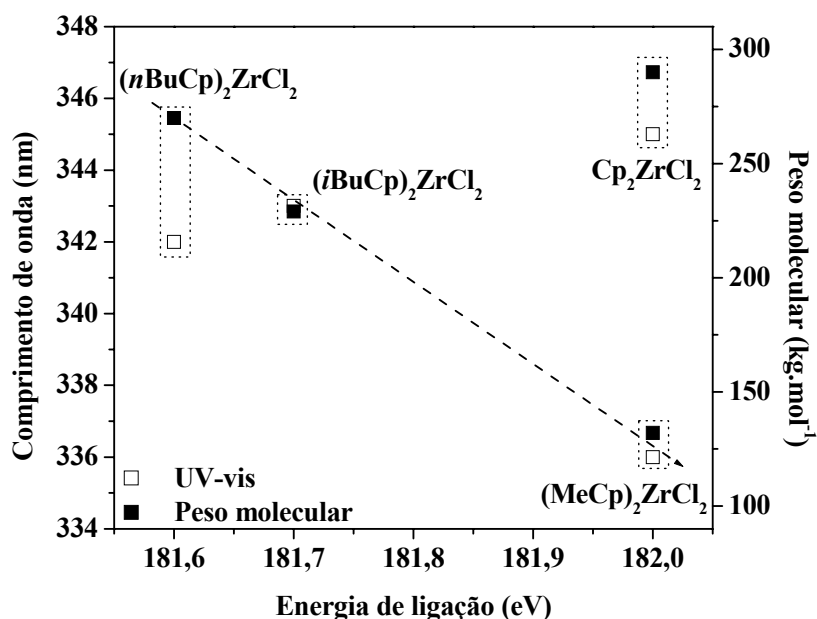


Figura 23. Relação entre a energia de ligação e o comprimento de onda de absorção no UV-vis, e destes com o peso molecular dos polímeros obtidos.

A Figura 23 mostra a relação direta entre a energia de ligação e os pesos moleculares dos polímeros obtidos, bem como a relação com o comprimento de onda, sugerindo que a energia de ligação tem efeito sobre as etapas de inserção de olefina e terminação de cadeia. A redução na doação eletrônica ao centro metálico, mostrado pelo aumento da energia de ligação, favorece o sítio ativo $[(\text{L-Cp})_2\text{ZrCl}_2]^+$ no que parece ser

um aumento preferencial na taxa de terminação de cadeia do que a taxa de inserção, reduzindo o peso molecular dos polímeros obtidos²¹⁹.

5.4.3. Relações entre fatores eletrônicos, atividade catalítica e propriedades dos polímeros obtidos por metallocenos com ponte

Para os metallocenos com ponte, a Figura 24 mostra uma relação linear onde o aumento na energia de ligação é acompanhado pelo aumento da banda de absorção no UV, correspondendo a menores energias envolvidas na transferência de carga nos metallocenos. Isto é coerente, conforme discutido anteriormente.

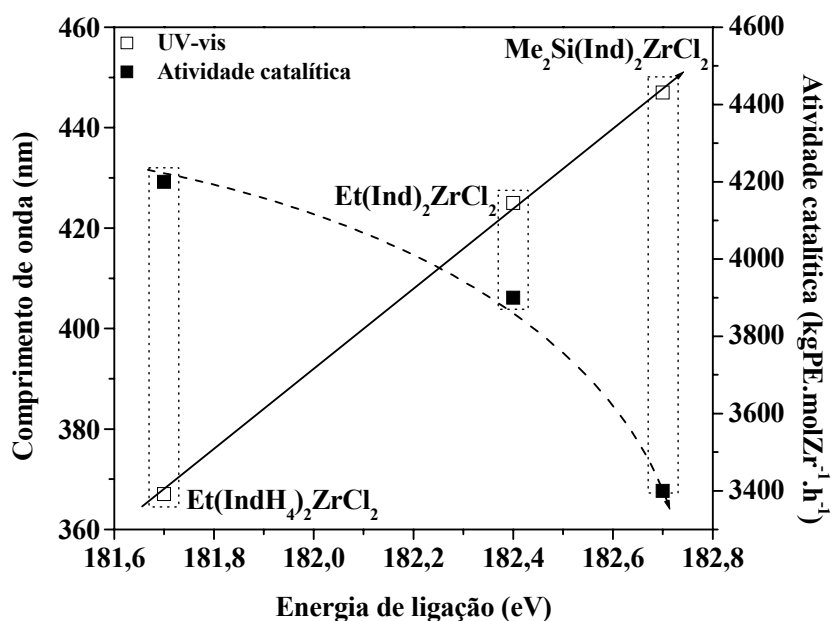


Figura 24. Relação entre a energia de ligação e o comprimento de onda de absorção no UV-vis, e destes com a atividade catalítica no caso de metallocenos com ponte.

De acordo com a Figura 24, a atividade catalítica é reduzida com o aumento na energia de ligação, ao contrário do observado para os sistemas sem ponte. Complementarmente, a Figura 25 mostra a relação entre a energia de ligação e o *gap* eletroquímico e o seu efeito sobre a atividade, concordando com a relação observada na Figura 24.

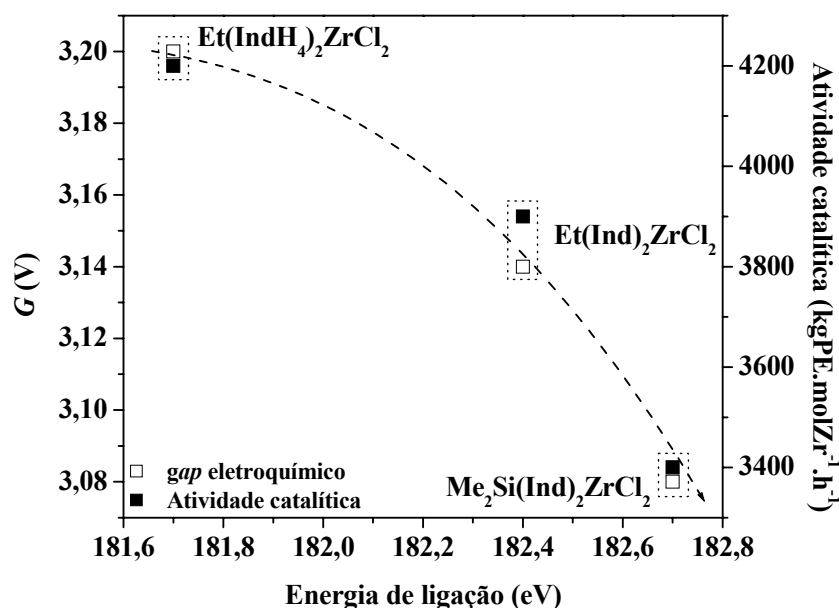


Figura 25. Relação entre a energia de ligação e o *gap* eletroquímico, e destes com a atividade catalítica.

Comparando as Figuras 24 e 25, as relações entre a energia de ligação e o *gap* eletroquímico e entre aquela e o comprimento de onda de absorção no UV possuem o mesmo perfil. Em outras palavras, o aumento do comprimento de onda acompanhando o aumento da energia de ligação (Figura 24) significa uma redução na energia envolvida na transição eletrônica, da mesma forma que a diminuição do *gap* eletroquímico (Figura 25), significa a redução da distância entre os níveis HOMO e LUMO. Estas relações indicam a redução na atividade com o aumento da energia de ligação, um efeito oposto ao ocorrido nos sistemas sem ponte e que pode ser creditado a efeitos estruturais causados pelas pontes nestes sistemas.

Quanto às propriedades dos polímeros obtidos com os metallocenos com ponte, não há relação nítida entre energia de ligação, *gap* eletroquímico ou comprimento de onda de absorção no UV-vis com o peso molecular. No entanto, para a polidispersão observamos um efeito relacionado ao *gap* eletroquímico, mostrado na Figura 26.

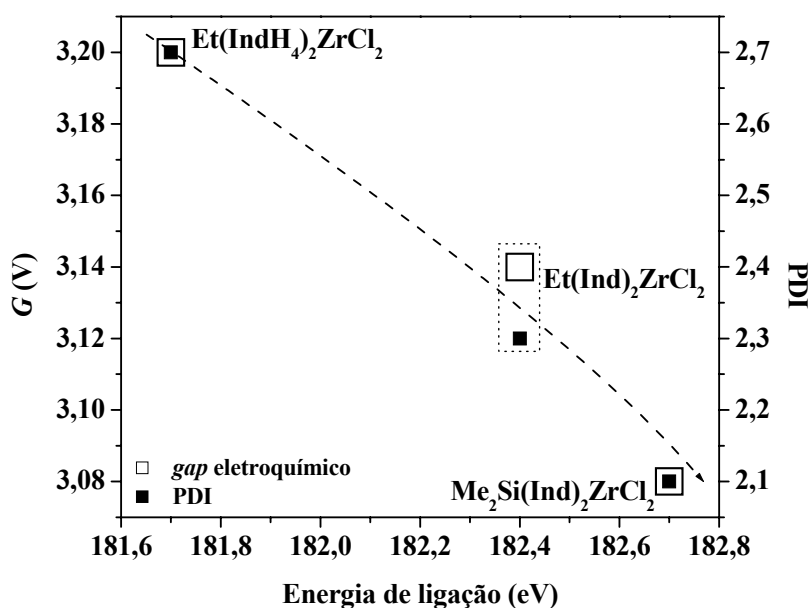


Figura 26. Relação entre a energia de ligação e o *gap* eletroquímico, e destes com a polidispersão dos polímeros obtidos.

A redução da polidispersão com a redução no *gap* eletroquímico e com o aumento na energia de ligação parece ser reflexo da redução na atividade observada para estes sistemas. O aumento no *gap* eletroquímico, oriundo de um aumento na doação eletrônica dos ligantes ao centro metálico e confirmado por energias de ligação mais baixas, leva a um centro metálico com condições de alta atividade catalítica devido ao efeito eletrônico, porém limitado por efeitos estruturais e que poderiam levar a erros de inserção de olefina e terminação da cadeia polimérica no sistema ativo, resultando em um alargamento da polidispersão²²⁸.

Neste capítulo, parâmetros eletrônicos que caracterizam metalocenos e seus efeitos sobre a atividade catalítica e propriedades dos polímeros obtidos em polimerização de etileno puderam ser correlacionados. Muitas das características relativas à atividade e propriedades não encontram explicação suficiente apenas na avaliação destes parâmetros, sugerindo que fatores estruturais também possam ter influência sobre estas características. Neste sentido, um estudo da estrutura de metalocenos homogêneos foi feito com a ajuda da técnica de espectroscopia de absorção de raios-X na estrutura fina (EXAFS).

5.5. O ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE RAIOS-X DE METALOCENOS

Embora muitos trabalhos utilizem a técnica de espectroscopia de absorção de raios-X na estrutura fina (EXAFS) na caracterização de catalisadores, a maioria dos exemplos estuda os efeitos estruturais de metais imobilizados em óxidos inorgânicos¹⁸⁷. Há muito poucos trabalhos em que metalocenos homogêneos tenham sido caracterizados através de EXAFS. Mäkelä-Vaarne *et al.*²²⁹ caracterizaram o hafnoceno $(n\text{BuCp})_2\text{HfCl}_2$ obtendo parâmetros estruturais como número de coordenação (N), distância inter-atômica (R) e fator Debye-Waller (σ^2). Os dados do metaloceno homogêneo foram utilizados no estudo do mesmo quando suportado sobre sílica e sílica modificada com MAO, e demonstraram as modificações estruturais sofridas pelo metaloceno quando suportado. Os dados não foram relacionados com a atividade catalítica ou propriedades de polímeros obtidos em polimerização de olefinas.

Wasserman *et al.*²³⁰ estudaram a estrutura do $(\text{Me}_5\text{Cp})\text{TiCl}_3$ na mistura com MAO e MeOH e determinaram distâncias interatômicas, número de coordenação e fator Debye-Waller. Embora atividade e peso molecular dos polímeros obtidos por este sistema sejam citados, os dados estruturais não foram usados na tentativa de explicar os resultados de atividade catalítica, nem das propriedades dos polímeros obtidos.

5.5.1. Medidas de EXAFS para os metalocenos homogêneos

Os sinais de EXAFS ($k \cdot \chi(k)$) dos zirconocenos mostrados na Figura 27 mostraram oscilações bem definidas até 14 \AA^{-1} . Pequenas diferenças foram observadas nas posições de máximo e mínimo das oscilações bem como para as amplitudes.

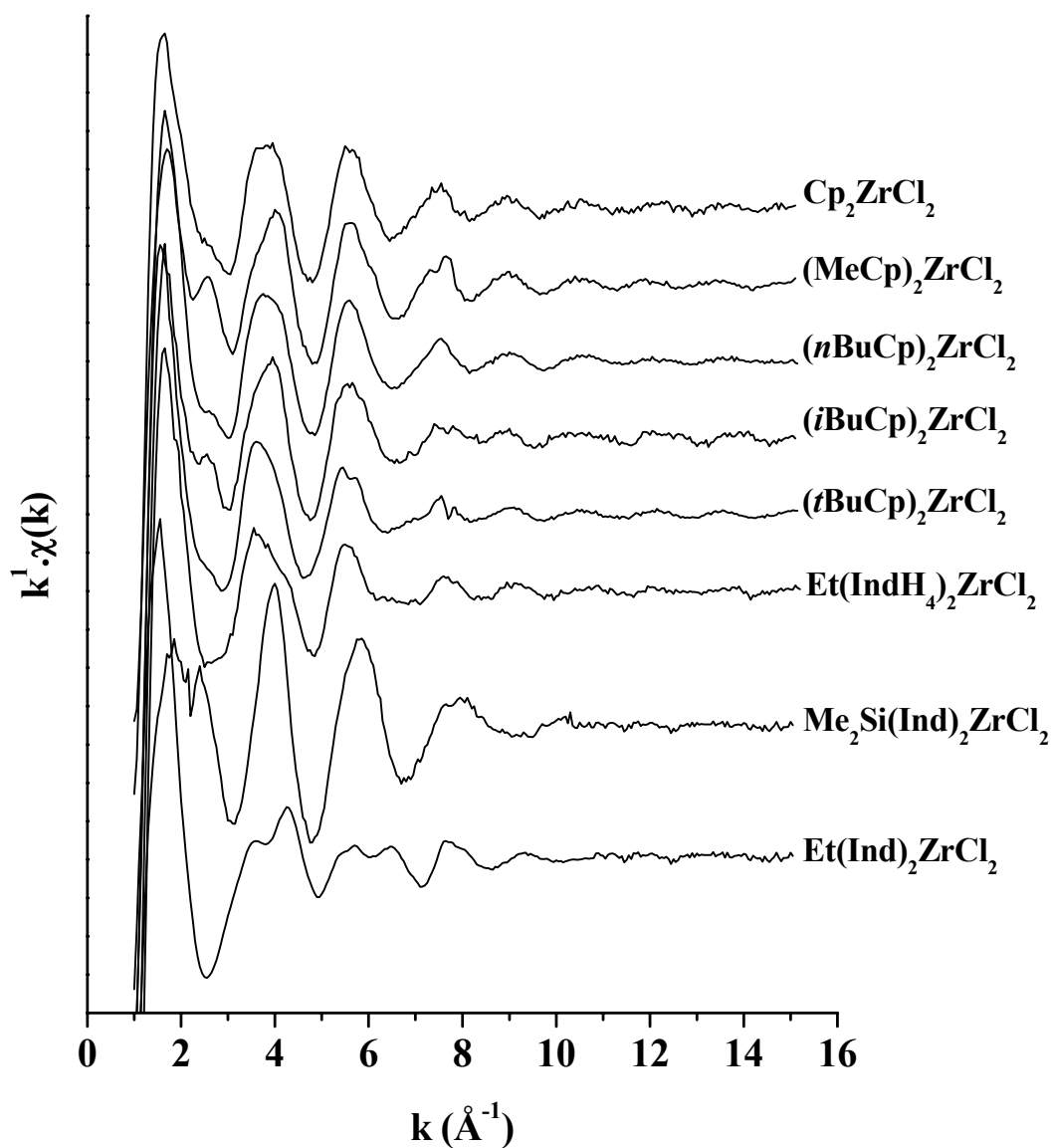


Figura 27. Sinais de EXAFS dos sistemas homogêneos.

A transformada de Fourier (FT) mostrada na Figura 28 possui um pico principal em aproximadamente $1,8 \text{ \AA}$ que se apresenta mais largo e menor para $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$, $(i\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ e $(t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$. O primeiro pico da FT foi ajustado com duas camadas: as contribuições dos pares atômicos Zr-C e Zr-Cl. Na análise EXAFS, o número de parâmetros livres (n) está relacionado à extensão do sinal por $n = 2\Delta k\Delta R/\pi$, onde Δk é a faixa útil de dados e ΔR é o intervalo correspondente da camada de interesse. Para esta análise ($\Delta k \sim 10 \text{ \AA}^{-1}$ e $\Delta R \sim 1,2 \text{ \AA}^{-1}$), $n \sim 7$.

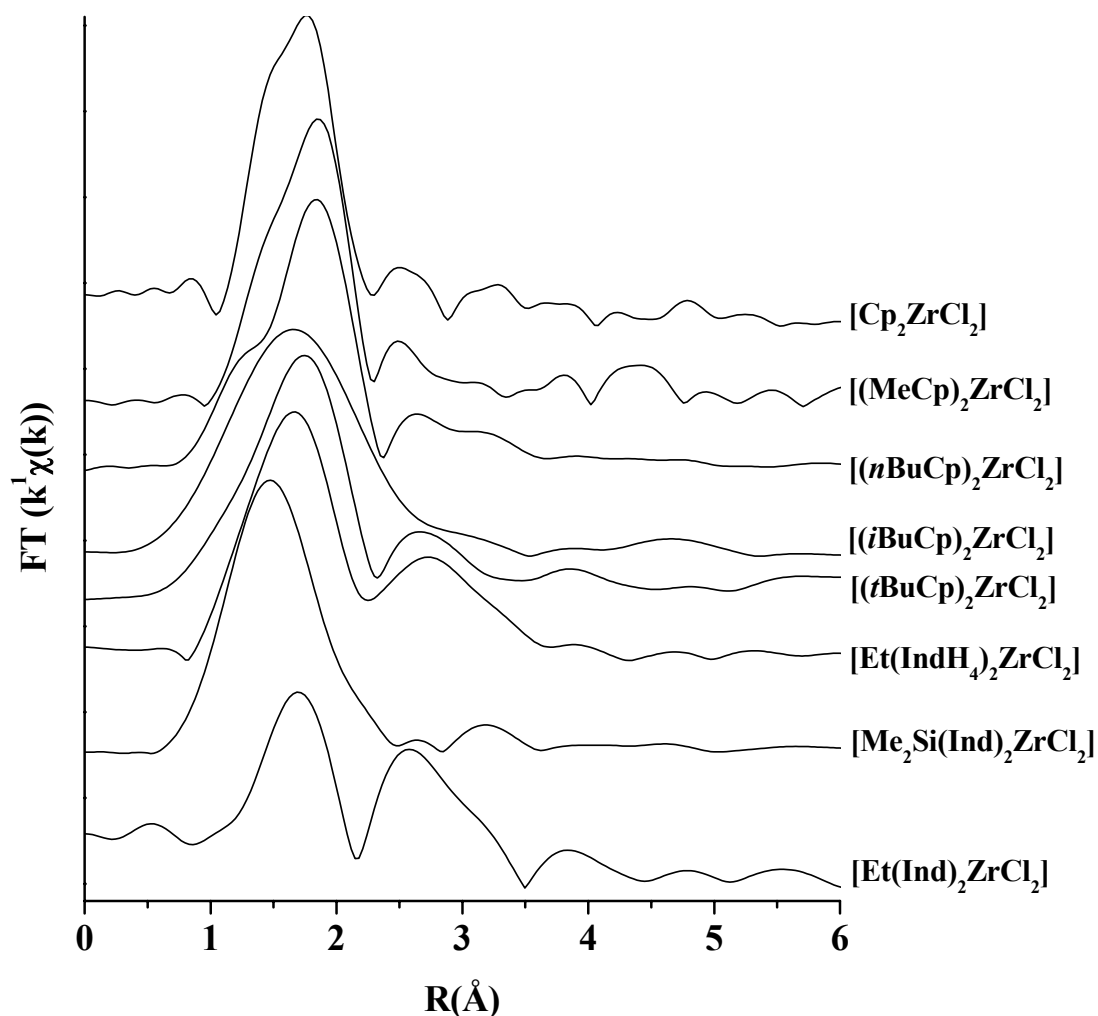


Figura 28. Transformadas de Fourier dos metalocenos homogêneos.

No procedimento de ajuste, seis parâmetros foram obtidos: distância (R), número de coordenação (N) (número dos primeiros vizinhos em relação ao átomo absorvedor), e fator Debye-Waller (σ^2) para cada par Zr-C e Zr-Cl. Os resultados são mostrados na Tabela 15 e demonstram que, exceto para $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ que tem a menor distância Zr-C, todos os demais têm aproximadamente distâncias similares para os pares Zr-C e Zr-Cl. As maiores variações de distância são observadas para os pares Zr-Cl que variaram de 2,45 Å a 2,58 Å.

Tabela 15. Resultados obtidos através do ajuste do primeiro pico da FT. R é a distância interatômica, N o número de coordenação, σ^2 o fator Debye-Waller e χ^2 é a qualidade do ajuste.

	Zirconoceno	Par	R	N	σ^2	χ^2
Sem ponte	(MeCp) ₂ ZrCl ₂	Zr-C	2,35 ± 0,02	8,9 ± 0,5	0,00236 ± 0,00047	0,5
		Zr-Cl	2,47 ± 0,02	2,0 ± 0,5	0,00794 ± 0,00159	
	(tBuCp) ₂ ZrCl ₂	Zr-C	2,31 ± 0,02	7,8 ± 0,5	0,00150 ± 0,00030	1,1
		Zr-Cl	2,54 ± 0,03	2,0 ± 0,5	0,00929 ± 0,00186	
	(iBuCp) ₂ ZrCl ₂	Zr-C	2,36 ± 0,02	10,3 ± 0,5	0,01900 ± 0,00380	1,1
		Zr-Cl	2,46 ± 0,02	2,0 ± 0,5	0,01870 ± 0,00374	
	(nBuCp) ₂ ZrCl ₂	Zr-C	2,35 ± 0,02	9,3 ± 0,5	0,00242 ± 0,00048	0,4
		Zr-Cl	2,52 ± 0,03	2,0 ± 0,5	0,00922 ± 0,00184	
	Cp ₂ ZrCl ₂	Zr-C	2,34 ± 0,02	9,0 ± 0,5	0,00236 ± 0,00047	0,5
		Zr-Cl	2,50 ± 0,03	2,0 ± 0,5	0,00928 ± 0,00186	
Com ponte	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	Zr-C	2,35 ± 0,02	4,7 ± 0,5	0,00281 ± 0,00056	1,0
		Zr-Cl	2,58 ± 0,03	2,0 ± 0,5	0,01650 ± 0,00330	
		Zr-C ²	2,65 ± 0,03	20,3 ± 0,5	0,00408 ± 0,00082	
	Et(IndH ₄) ₂ ZrCl ₂	Zr-C	2,42 ± 0,02	12,3 ± 0,5	0,01100 ± 0,00220	2,0
		Zr-Cl	2,45 ± 0,02	2,0 ± 0,5	0,00373 ± 0,00075	
	Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂	Zr-C	2,19 ± 0,02	12,0 ± 0,5	0,00496 ± 0,00099	1,0
Zr-Cl		2,49 ± 0,02	2,0 ± 0,5	0,00868 ± 0,00174		

$$E_0 = \text{Zr-C: } -1,00 \text{ eV e Zr-Cl: } 0,39 \text{ eV.}$$

Para os zirconocenos sem ponte, o maior ângulo de cone imposto pelo ligante *t*-butila ao anel ciclopentadienila^{224,225} pode levar a um impedimento estérico que reduz a livre rotação dos anéis aromáticos e pode explicar o menor N encontrado para a distância Zr-C neste metaloceno.

No caso do Et(Ind)₂ZrCl₂, foi possível um ajuste adicional na camada em aproximadamente 2,6 Å, devido à boa qualidade no sinal de EXAFS, levando à determinação de R, N e σ^2 para os átomos de carbono da ponte (Zr-C²) entre os anéis aromáticos. No entanto, o valor de N extrapolou chegando à soma do número de átomos de C dos dois anéis indenila (18 átomos de C) com os átomos de C da ponte (2 átomos de C). Este número anômalo de átomos de carbono nesta camada é provavelmente associado aos múltiplos espalhamentos, que não foram levados em conta no procedimento de ajuste, entre os átomos de Zr e C.

Os metallocenos com ponte exibem sinais de EXAFS bastante diferentes quando comparados um ao outro e uma investigação adicional é necessária para entender as diferenças observadas no número calculado de vizinhos. Isso demonstra as limitações estéricas impostas pela estrutura, causando espalhamento do sinal e reduzindo a relação sinal/ruído. Ainda para estes metallocenos, o fator Debye-Waller (σ^2) apresentou menor valor para o par Zr-Cl com a redução no ângulo de abertura entre os anéis (vide ítem 5.1.1.2.), o que não é notado para o par Zr-C. Isto sugere que um ângulo mais fechado confere aos átomos de Cl menor espaço e com isto um melhor ordenamento estérico.

5.5.2. A série (L-Cp)₂ZrCl₂

De acordo com a Figura 29, há uma tendência entre o aumento da distância Zr-C dos metallocenos sem ponte e a atividade catalítica em polimerização de etileno. O maior afastamento dos ligantes pode facilitar a etapa de coordenação da olefina, e com isto observa-se um aumento da atividade com o aumento na distância Zr-C. Porém, o metalloceno (*t*BuCp)₂ZrCl₂ tem um comportamento diferente, provavelmente devido à importante contribuição do efeito estérico causado pelo maior ângulo de cone imposto pelo ligante *t*-butila que pode restringir o livre giro dos anéis, permitindo que os mesmos se aproximem mais do centro metálico que nos demais metallocenos.

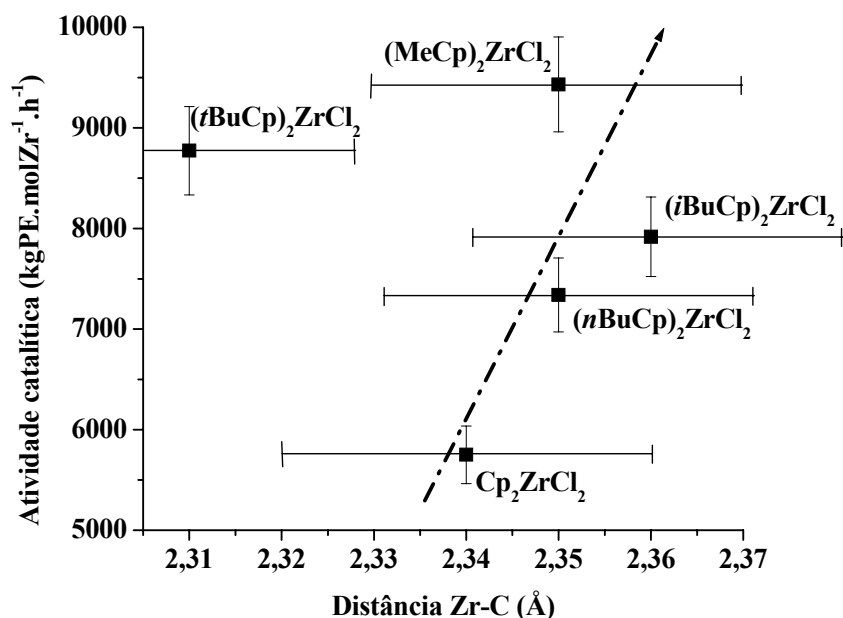


Figura 29. Influência da distância interatômica no par Zr-C sobre a atividade catalítica para zirconocenos sem ponte.

Quanto às características dos polímeros, os parâmetros obtidos através de EXAFS não demonstraram uma relação nítida com os valores de peso molecular ou polidispersão.

5.5.3. A série L(Ind)₂ZrCl₂

Para os zirconocenos com ponte, a Figura 30 mostra que as distâncias interatômicas Zr-C e Zr-Cl apresentam relação com a atividade catalítica, peso molecular e polidispersidade dos polímeros obtidos e concordam com parâmetros eletroquímicos revelando uma maior contribuição na explicação das características destes metalocenos.

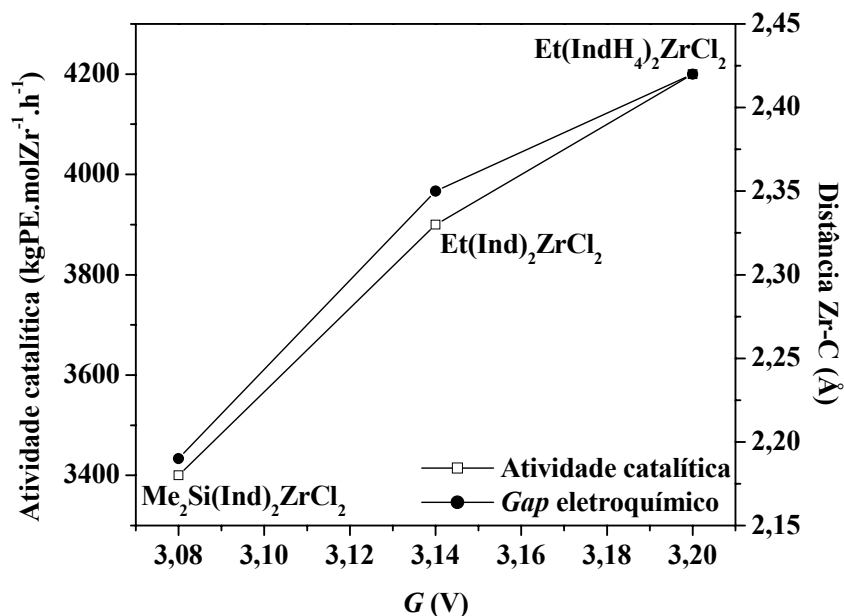


Figura 30. Relação do *gap* eletroquímico com a distância interatômica no par Zr-C e o efeito destes sobre a atividade catalítica.

A distância interatômica no par Zr-C possui relação com o *gap* eletroquímico. A atividade catalítica se mostra dependente tanto do parâmetro eletrônico (G) quanto do parâmetro estrutural ((R) Zr-C). Desta forma, observa-se o aumento da atividade catalítica com o aumento na distância interatômica do par Zr-C.

O par atômico Zr-Cl dos metalocenos com ponte, por sua vez, parece estar mais ligado às variações nos pesos moleculares dos polímeros (Figura 31).

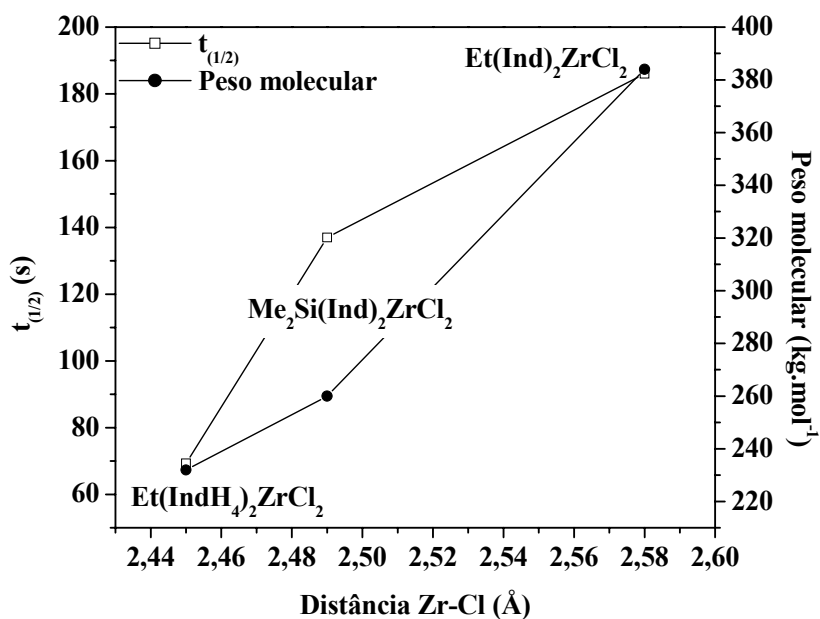


Figura 31. Relação da distância interatômica do par Zr-Cl com o tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) e o efeito destes sobre o peso molecular dos polímeros obtidos em polimerização de etileno.

O aumento na distância interatômica do par Zr-Cl pode garantir uma maior estabilidade para a espécie, o que acarreta um crescimento da cadeia polimérica.

A Figura 32 mostra que o efeito eletrônico pode conduzir ao aumento na distância interatômica do par Zr-C, levando ao aumento na polidispersidade dos polímeros obtidos.

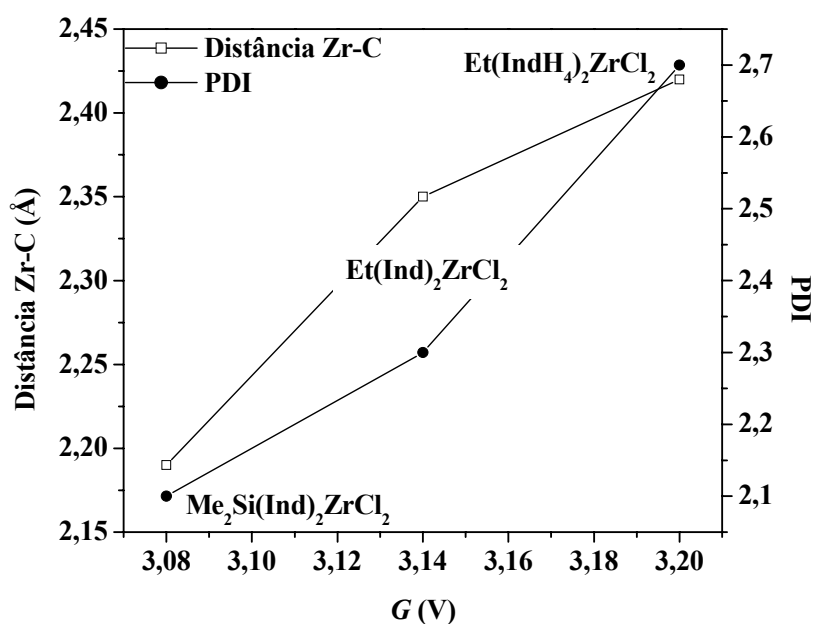


Figura 32. Relação do *gap* eletroquímico com a distância interatômica do par Zr-C e o efeito destes sobre a polidispersidade dos polímeros obtidos.

O grupo de Brintzinger²³¹ estudou os efeitos do ângulo de cone e de outros efeitos estéricos sobre o peso molecular dos polímeros obtidos em polimerização, sugerindo que erros de inserção de olefina e terminação da cadeia polimérica no sistema ativo podem ocorrer. Desta forma, no presente estudo, o aumento da distância interatômica no metaloceno, justamente nos ligantes unidos entre si por pontes, poderia favorecer a produção de polímeros com pequenos desvios de peso molecular, alargando a polidispersidade, contudo, não sendo suficiente para a produção de um polímero de distribuição bimodal de peso molecular.

Resumindo, em alguns casos, os efeitos estruturais parecem ser conseqüências dos efeitos eletrônicos. Assim, o *gap* eletroquímico afeta a distância interatômica do par Zr-C, que por sua vez, tem influência sobre a atividade catalítica e a polidispersão dos polímeros obtidos. Em relação ao efeito estrutural, o aumento na distância interatômica do par Zr-Cl, parece ter maior influência sobre o peso molecular dos polímeros. Esta relação segue a mesma tendência observada para o tempo de meia-vida, que parece ser influenciado pela facilidade de metilação do metaloceno, dependente da distância Zr-Cl.

5.5.4. Relação entre os dados estruturais e eletrônicos

Para os metalocenos sem ponte não puderam ser estabelecidas relações nítidas entre os parâmetros de EXAFS (R , N e σ^2) e a energia da banda de transferência de carga destes metalocenos no UV-vis, tampouco com a energia de ligação, determinada por XPS.

Já para os metalocenos com ponte, a Tabela 16 mostra que o aumento na distância interatômica do par Zr-C está acompanhado do aumento na energia da banda de transferência de carga característica de cada metaloceno. Esse comportamento sugere que o aumento na distância Zr-C possa ser uma conseqüência da maior doação eletrônica dos ligantes para o metal, confirmado pela redução na energia de ligação. Isto também concorda com a relação que o *gap* eletroquímico tem sobre a distância interatômica para o par Zr-C, na qual o aumento do *gap* (que se reflete em aumento de energia da transferência de carga) é acompanhado do aumento da distância Zr-C.

Tabela 16. Distâncias interatômicas dos pares Zr-C, comprimento de onda no UV-vis e energia de ligação dos metallocenos com ponte.

Metaloceno	(R) Zr-C (Å)	Gap eletroquímico (V)	Comprimento de onda (nm)	Energia de ligação (eV)
Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂	2,19	3,08	447	182,7
Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	2,35	3,14	425	182,4
Et(IndH ₄) ₂ ZrCl ₂	2,42	3,20	367	181,7

Ao contrário dos sistemas sem ponte, a presença da ponte ligando os anéis aromáticos impõe rigidez estrutural, permitindo verificar as relações entre os parâmetros eletrônicos e os parâmetros estruturais, o que infelizmente não pode ser constatado para a série (L-Cp)₂ZrCl₂, no caso do UV-vis e do XPS.

Para os metallocenos sem ponte, a técnica de EXAFS demonstra uma relação entre os resultados de atividade obtidos em polimerização com parâmetros estruturais, sugerindo que as maiores contribuições para estes metallocenos se devem aos fatores eletrônicos.

Já para os metallocenos com ponte, os parâmetros estruturais obtidos com EXAFS complementam os resultados obtidos com os parâmetros eletrônicos sobre a atividade catalítica e explicam as propriedades dos polímeros obtidos. As tendências observadas entre os parâmetros estruturais e a polidispersão levam a uma possível explicação para a pequena variação de PDI verificada nos polímeros obtidos.

A próxima seção abordará o comportamento desses metallocenos, quando combinados no processo de polimerização.

5.6. ATIVIDADE CATALÍTICA EM SISTEMAS METALOCENOS COMBINADOS

Procedemos ao estudo da influência do átomo central e a esfera de coordenação de sistemas metallocenos combinados sobre a atividade catalítica, peso molecular e polidispersidade dos polímeros obtidos com estes sistemas.

5.6.1. Combinação de zirconocenos em razão equimolar

Sistemas usando misturas de dois metallocenos na fração molar de 1:1, na qual um dos componentes foi o Cp_2ZrCl_2 , foram utilizados em reação de polimerização de etileno. Todas as reações foram feitas sob mesmas condições para a avaliação da atividade catalítica e os polímeros resultantes foram analisados por GPC para obtenção de peso molecular (M_w) e polidispersão (PDI). Cada um dos cromatogramas foi deconvolvido com a finalidade de avaliar a influência da natureza dos constituintes sobre o peso molecular dos polímeros. Os dados de atividade catalítica e características dos polímeros resultantes são mostrados na Tabela 17.

Os sistemas sem ponte apresentaram as maiores atividades catalíticas em reação de polimerização de etileno, reproduzindo as tendências observadas nos sistemas testados individualmente. A faixa de atividade dos sistemas combinados em que se utilizou componentes com ponte foi de $2.200 \text{ kgPE}\cdot\text{molZr}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, cerca de 3 vezes inferior àquela observada no sistema Cp_2ZrCl_2 1:1 $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$. A menor atividade observada pode ser em parte, consequência do efeito estérico desempenhado pela ponte nesses sistemas. A faixa de peso molecular para os polímeros obtidos com estes sistemas situa-se entre 180 e $290 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Conforme anteriormente mencionado, a estreita polidispersidade (cerca de 2) dos polímeros obtidos com sistemas metallocenos é uma das características que definem tais sistemas como "sítio único" (*single-site*). Portanto, a deconvolução de suas curvas de GPC não deveria apresentar mais de uma fração molar no cromatograma. No entanto, se o sistema for composto por duas espécies metalocênicas diferentes, espera-se a presença de frações que componham a distribuição de peso molecular do polímero.

Tabela 17. Atividade catalítica e características dos polímeros obtidos pela combinação equimolar de metallocenos.

Sistema catalítico	Atividade (kgPE·molZr ⁻¹ ·h ⁻¹)	Mw (kg·mol ⁻¹)	PDI	Mn – Fração kg·mol ⁻¹ - (%)
Cp ₂ ZrCl ₂ 1:1 (<i>n</i> BuCp) ₂ ZrCl ₂	7000	140	2,2	125 (42) 80 (58)
Cp ₂ ZrCl ₂ 1:1 (<i>i</i> BuCp) ₂ ZrCl ₂	6930	87	2,5	82 (34) 30 (66)
Cp ₂ ZrCl ₂ 1:1 (<i>t</i> BuCp) ₂ ZrCl ₂	6210	167	2,5	143 (24) 51 (76)
Cp ₂ ZrCl ₂ 1:1 (MeCp) ₂ ZrCl ₂	6400	154	2,8	126 (38) 39 (62)
Cp ₂ ZrCl ₂ 1:1 Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂	2400	290	2,2	82 (56) 218 (44)
Cp ₂ ZrCl ₂ 1:1 Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	2200	180	2,4	51 (62) 150 (38)
Cp ₂ ZrCl ₂ 1:1 Et(IndH ₄) ₂ ZrCl ₂	2100	220	2,6	151 (55) 47 (45)

[Zr] = 10⁻⁵ M; [Al]/[Zr] = 1000; T = 60 °C; V = 0,15 L tolueno; t = 30 min.; P = 1 atm. etileno

As deconvoluções dos cromatogramas sugerem a existência de duas frações molares responsáveis pelo peso molecular específico dos polímeros obtidos. Os sistemas combinados Cp_2ZrCl_2 1:1 (*n*BuCp) $_2\text{ZrCl}_2$, Cp_2ZrCl_2 1:1 (*i*BuCp) $_2\text{ZrCl}_2$ e Cp_2ZrCl_2 1:1 (*t*BuCp) $_2\text{ZrCl}_2$ produzem polímeros com menor peso molecular que o sistema Cp_2ZrCl_2 (vide Tabela 6 no item 5.1.2.1.) isolado. As frações molares dos componentes seguem coerentes com a tendência obtida com os sistemas isolados utilizados, ou seja, a maior contribuição é dos componentes de maior atividade (sistemas com substituinte butila e metila) e que produzem polímeros com menor peso molecular em relação ao componente Cp_2ZrCl_2 . Por exemplo, a deconvolução do cromatograma do sistema combinado Cp_2ZrCl_2 1:1 (MeCp) $_2\text{ZrCl}_2$ sugere que há uma contribuição de 62 % do componente de maior atividade e que produz polímero de menor peso molecular, o (MeCp) $_2\text{ZrCl}_2$, e outra contribuição de 38 % do componente de menor atividade e que produz polímero de maior peso molecular, o Cp_2ZrCl_2 . Nos demais sistemas esta tendência se confirma.

Nas combinações onde um metalloceno com ponte ligando os anéis foi utilizado como um dos componentes, a tendência deste em produzir a maior fração permanece. Comparando os sistemas Cp_2ZrCl_2 1:1 Et(Ind) $_2\text{ZrCl}_2$ e Cp_2ZrCl_2 1:1 Et(IndH $_4$) $_2\text{ZrCl}_2$, a fração de peso molecular produzida pelo componente Cp_2ZrCl_2 , de maior atividade, na combinação com o sistema Et(Ind) $_2\text{ZrCl}_2$, é responsável pela contribuição de menor peso molecular.

As atividades semelhantes e a pequena diferença entre os pesos moleculares dos polímeros obtidos não foram suficientes para promover o alargamento da polidispersão, sendo que o maior valor foi observado no caso do sistema Cp_2ZrCl_2 1:1 (MeCp) $_2\text{ZrCl}_2$.

5.6.1.1. Combinação de metallocenos com diferentes centros metálicos e influência da temperatura de reação sobre as atividade e propriedades dos polímeros produzidos

A combinação de sistemas metallocênicos com igual esfera de coordenação, porém dotados de centro metálico diferente foi também avaliada. Para tal, optou-se pelo estudo do sistema Cp_2ZrCl_2 : Cp_2TiCl_2 , também em razão equimolar. Com centros metálicos de diferentes naturezas é esperado que possa haver diferenças nas condições reacionais, por exemplo, em função da temperatura de reação. Assim, avaliamos também o efeito da temperatura de polimerização sobre a atividade catalítica e as propriedades dos polímeros produzidos. Cp_2HfCl_2 não foi investigado devido à baixa atividade.

De acordo com a literatura, o titanoceno Cp_2TiCl_2 produz polímero com elevada massa molecular ($400 \text{ a } 800 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)¹⁷⁷, superior àquela produzida por zirconocenos. Entretanto, sua melhor atividade catalítica é atingida na faixa de $30\text{-}40 \text{ }^\circ\text{C}$, reduzindo com o aumento da temperatura^{19,232}, por apresentar menor estabilidade térmica que seu análogo zirconoceno¹⁶ ou, segundo Ihm *et al.*¹¹³, devido à desativação bimetálica do Ti pelo Al do co-catalisador na reação de polimerização.

A Tabela 18 apresenta os dados dos sistemas individuais Cp_2ZrCl_2 , Cp_2TiCl_2 e do sistema combinado resultante $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2:\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ na razão molar 1:1, utilizando diferentes temperaturas em reação de polimerização: 30 , 40 e $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

De acordo com a Tabela 18, a maior atividade foi observada a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Conforme mencionado anteriormente, é sabido que a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, o Cp_2ZrCl_2 tem atividade aproximadamente 3 vezes maior que a do análogo titanoceno (vide Tabela 8, item 5.1.2.3), enquanto que o peso molecular de polímeros obtidos com o titanoceno é maior que o peso molecular de polímero obtido com o Cp_2ZrCl_2 ¹⁷⁷ em temperaturas mais baixas ($40 \text{ }^\circ\text{C}$), favoráveis ao titanoceno (vide Tabela 9, item 5.1.3).

A observação das diferentes contribuições de peso molecular resultantes da deconvolução do cromatograma é clara quanto à existência de duas espécies distintas, porém não distintas suficientes para promover um alargamento, mesmo que discreto, na polidispersidade. A deconvolução do cromatograma do polímero obtido a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ demonstra um teor ligeiramente superior para a fração de maior peso molecular ($343 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$). De acordo com a literatura¹⁷⁷ e com reações de polimerização, titanocenos têm a tendência de produzir polímeros de peso molecular mais elevado se comparados com zirconocenos.

Na reação a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, os sistemas apresentam atividades similares, porém, o decréscimo na atividade do titanoceno leva à produção de fração de menor peso molecular em relação ao polímero produzido à temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabela 18. Efeito da temperatura sobre as frações de peso molecular nos sistemas combinados.

Sistema catalítico	Temperatura (°C)	Atividade (kgPE·molZr ⁻¹ ·h ⁻¹)	Mw (kg·mol ⁻¹)	PDI	Mn – Fração kg·mol ⁻¹ - (%)
Cp ₂ ZrCl ₂	30	4213	202	3,0	*
	40	5120	224	3,3	*
	60	5750	290	2,2	*
Cp ₂ TiCl ₂	30	3040	474	2,3	*
	40	2293	440	2,0	*
	60	1600	137	1,8	*
Cp ₂ ZrCl ₂ 1:1 Cp ₂ TiCl ₂	30	400	430	2,1	141 (46) 343 (54)
	40	1400	410	2,0	123 (52) 303 (48)
	60	3000	230	2,1	72 (66) 179 (34)

[Zr] = 10⁻⁵ M; [Al/M]= 1000; T = 60 °C; V = 0,15 L tolueno; t = 30 min.; P = 1 atm. etileno

Em termos de propriedades físicas, polímeros com maior peso molecular foram observados em condições de temperatura mais baixa. Um mecanismo amplamente aceito em catálise Ziegler-Natta é a formação inicial de um complexo π entre a olefina e centro metálico, seguido de reação de inserção migratória²³³. Sob baixas temperaturas de polimerização, o complexo π olefinico é mais estável: seu tempo de vida é superior ao período de inserção. À temperatura mais elevada, contudo, o complexo dissocia mais facilmente. Embora ambas as taxas de propagação e terminação sejam afetadas pela temperatura, reações de terminação necessitam de energias de ativação superiores. Por essa razão, a propagação é favorecida a baixas temperaturas, produzindo polímeros de peso molecular mais elevado. Com o aumento da temperatura, a energia de ativação para transferência de cadeia é atingida, conduzindo a uma redução no peso molecular dos polímeros. No entanto, nessas condições experimentais estudadas, as variações de atividade catalítica ou na cinética de polimerização não foram suficientes para acarretar um alargamento da polidispersão nos polímeros produzidos pela combinação dos metallocenos Cp_2ZrCl_2 e Cp_2TiCl_2 .

5.6.2. Combinações de zirconocenos em diferentes razões molares

Tendo o sistema Cp_2ZrCl_2 1:1 (*n*BuCp)₂ZrCl₂ apresentado a maior atividade catalítica e o sistema Cp_2ZrCl_2 1:1 (*t*BuCp)₂ZrCl₂ a menor atividade dentre os sistemas sem ponte, a razão molar de ambos os componentes foi variada na proporção 1:3 e 3:1, para verificar o efeito da razão molar sobre a atividade catalítica e as propriedades dos polímeros obtidos (Tabela 19).

De acordo com a Tabela 19, a maior atividade catalítica foi observada para Cp_2ZrCl_2 1:1 (*n*BuCp)₂ZrCl₂ e Cp_2ZrCl_2 3:1 (*t*BuCp)₂ZrCl₂. No caso do sistema Cp_2ZrCl_2 3:1 (*n*BuCp)₂ZrCl₂, a menor atividade catalítica pode ser atribuída à menor fração molar do zirconoceno mais ativo (*n*BuCp)₂ZrCl₂. Porém, a relação molar oposta leva a uma menor atividade catalítica, que não pode ser justificada pela presença do catalisador mais ativo. Uma possível explicação pode ser a ocorrência de reações de desativação bimolecular em concentrações relativamente altas ou algum efeito eletrônico resultante da interação entre as espécies metalocênicas no ambiente reacional. Além disto, a atividade inicial do (*n*BuCp)₂ZrCl₂ pode ter promovido a produção elevada de polietileno dificultando a difusão de monômero ao centro catalítico.

Tabela 19. Atividade catalítica dos sistemas combinados, peso molecular (Mw), polidispersão (PDI), frações obtidas por deconvolução dos cromatogramas, ponto de fusão e cristalinidade dos polímeros obtidos pela variação na relação molar.

Sistema combinado	Atividade catalítica (kgPE·molZr ⁻¹ ·h ⁻¹)	Mw (kg·mol ⁻¹)	PDI	Mn – Fração kg·mol ⁻¹ - (%)	T _f – χ °C – (%)
Cp ₂ ZrCl ₂ 1:1 (<i>n</i> BuCp) ₂ ZrCl ₂	7000	140	2,2	125 (42) 80 (58)	134 (65)
Cp ₂ ZrCl ₂ 1:3 (<i>n</i> BuCp) ₂ ZrCl ₂	3400	240	2,6	160 (57) 55 (43)	135 (59)
Cp ₂ ZrCl ₂ 3:1 (<i>n</i> BuCp) ₂ ZrCl ₂	4900	100	2,0	90 (39) 47 (61)	134 (66)
Cp ₂ ZrCl ₂ 1:1 (<i>t</i> BuCp) ₂ ZrCl ₂	6210	167	2,5	143 (24) 51 (76)	134 (57)
Cp ₂ ZrCl ₂ 1:3 (<i>t</i> BuCp) ₂ ZrCl ₂	6827	164	2,3	139 (32) 48 (68)	135 (57)
Cp ₂ ZrCl ₂ 3:1 (<i>t</i> BuCp) ₂ ZrCl ₂	8800	102	2,4	95 (21) 35 (79)	133 (59)
Cp ₂ ZrCl ₂ 1,5:1 (<i>t</i> BuCp) ₂ ZrCl ₂	7253	148	2,6	128 (31) 44 (69)	133 (50)
Cp ₂ ZrCl ₂ 1:9 (<i>t</i> BuCp) ₂ ZrCl ₂	2733	114	2,6	111 (23) 36 (77)	134 (64)

[Zr] = 10⁻⁵ M; [Al/Zr] = 1000; T = 60 °C; V = 0,15 L tolueno; t = 30 min.; P = 1 atm. etileno

As cristalinidades dos polímeros, calculadas a partir das análises de DSC, são maiores para os sistemas onde $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ é um dos componentes. O ponto de fusão é típico de um polietileno de alta densidade para todos os polímeros.

A combinação de catalisadores metallocenos pode levar a um alargamento de PDI, conforme mostrado na Tabela 19. Para verificar a contribuição de cada espécie sobre as propriedades do polímero gerado, as curvas dos cromatogramas foram deconvoluídas segundo a distribuição de Flory's, mostradas na Figura 33.

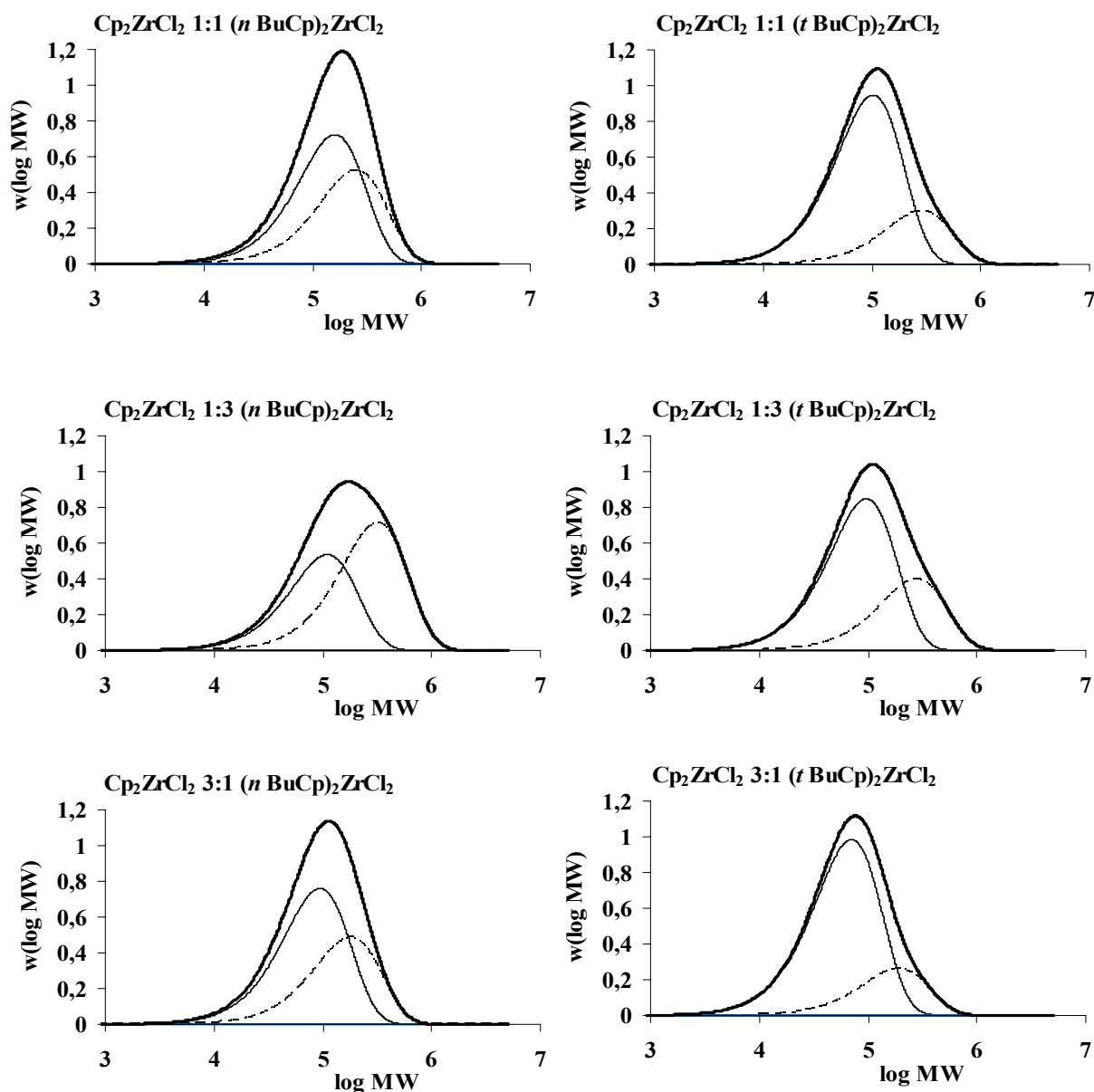


Figura 33. Deconvoluções dos cromatogramas dos polímeros obtidos pela combinação dos catalisadores homogêneos na relação molar 1:1, 1:3 e 3:1.

Outras combinações foram estudadas e também são mostradas na Tabela 19. Levando em conta que a atividade catalítica do $(t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ é cerca de 1,5 vezes maior que a do Cp_2ZrCl_2 , combinamos os dois metallocenos de forma a compensar a atividade obtendo o sistema Cp_2ZrCl_2 1,5:1 $(t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$. Além disto, considerando o menor peso molecular no polímero obtido com $(t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ ($56 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) e com o polímero obtido com Cp_2ZrCl_2 ($290 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) nas espécies individuais (vide ítem 6.1.2.1.), um sistema combinado Cp_2ZrCl_2 1:9 $(t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ foi testado para avaliar a possibilidade de alargamento de polidispersão. Entretanto, nenhum alargamento significativo foi verificado. As deconvoluções destes sistemas são mostradas na Figura 34.

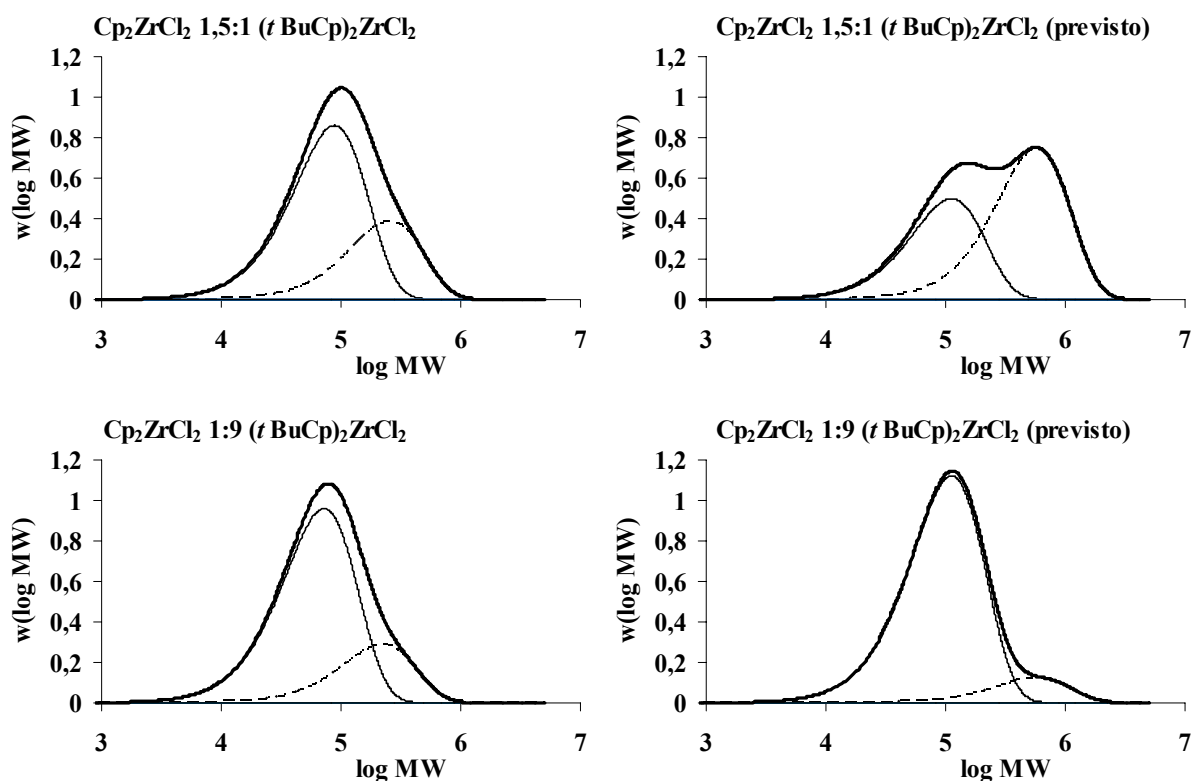


Figura 34. Deconvoluções dos cromatogramas dos polímeros obtidos com as combinações Cp_2ZrCl_2 1,5:1 $(t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ e Cp_2ZrCl_2 1:9 $(t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$. As deconvoluções à esquerda foram obtidas dos dados de GPC, enquanto que na direita são das curvas previstas.

A Figura 34 mostra que as curvas de deconvolução diferem das curvas previstas para estes polímeros. Para o sistema combinado na razão 1,5:1 era esperado que fosse gerado um polímero com aumento no índice de polidispersão. Estes resultados sugerem a possibilidade de alguma interação entre os componentes da combinação.

A microcalorimetria ou calorimetria de varredura diferencial em solução investiga a microestrutura das várias frações que compõem o polímero no estado fundido²³⁴ e ajuda a verificar, devido à maior mobilidade das cadeias em solução, o ponto de cristalização de uma determinada fração. Como cristalinidade é relacionada com a quantidade de amorfos e cadeias de baixo peso molecular, o termograma nos dá uma idéia da homogeneidade na microestrutura polimérica. Assim, quanto mais larga a curva do termograma, mais heterogênea é a microestrutura.

Alguns termogramas dos polímeros obtidos com os sistemas combinados mostram um pequeno alargamento (Figura 35). Para comparação, os termogramas dos sistemas individuais que compõem estes sistemas mostram que alguns sistemas combinados possuem um pico levemente mais largo que no caso dos sistemas isolados, por exemplo, os sistemas Cp_2ZrCl_2 3:1 ($n\text{BuCp}$)₂ ZrCl_2 e Cp_2ZrCl_2 1:3 ($t\text{BuCp}$)₂ ZrCl_2 .

Nos sistemas combinados onde ($n\text{BuCp}$)₂ ZrCl_2 está em maior proporção (ver Tabela 19), e nos sistemas Cp_2ZrCl_2 1:1 ($n\text{BuCp}$)₂ ZrCl_2 e Cp_2ZrCl_2 3:1 ($n\text{BuCp}$)₂ ZrCl_2 , há um aumento na cristalinidade. Estes mesmos sistemas possuem o maior alargamento obtido pela microcalorimetria, apesar da maior polidispersão apresentada pelo sistema Cp_2ZrCl_2 1:3 ($n\text{BuCp}$)₂ ZrCl_2 . Desta forma, o perfil mais estreito da curva do termograma gerado a partir da análise do polímero obtido pelo sistema combinado Cp_2ZrCl_2 1:3 ($n\text{BuCp}$)₂ ZrCl_2 sugere uma microestrutura mais homogênea entre os demais polímeros obtidos com os diferentes sistemas.

Os resultados mostraram que para a série de combinações Cp_2ZrCl_2 :($n\text{BuCp}$)₂ ZrCl_2 , os pesos moleculares dos polímeros obtidos seguem uma tendência em relação à razão molar utilizada, apesar da atividade não parecer possuir relação com a razão molar. Para a série de combinações Cp_2ZrCl_2 :($t\text{BuCp}$)₂ ZrCl_2 , não é notada relação do peso molecular dos polímeros obtidos com atividade, e tampouco com a relação molar utilizada na combinação. Entretanto, observa-se que o aumento no peso molecular dos polímeros obtidos leva, em geral, ao alargamento na polidispersão. Estes resultados sugerem a possibilidade de que os sistemas combinados possuam um diferente comportamento em relação às espécies isoladas, comportamento já observado pelo grupo de Soares¹⁸¹. Em outras palavras, o comportamento resultante da combinação, tanto em termos de atividade, como de características dos polímeros não é combinação linear dos catalisadores combinados, mas estão sujeitas as interações entre as espécies utilizadas na combinação.

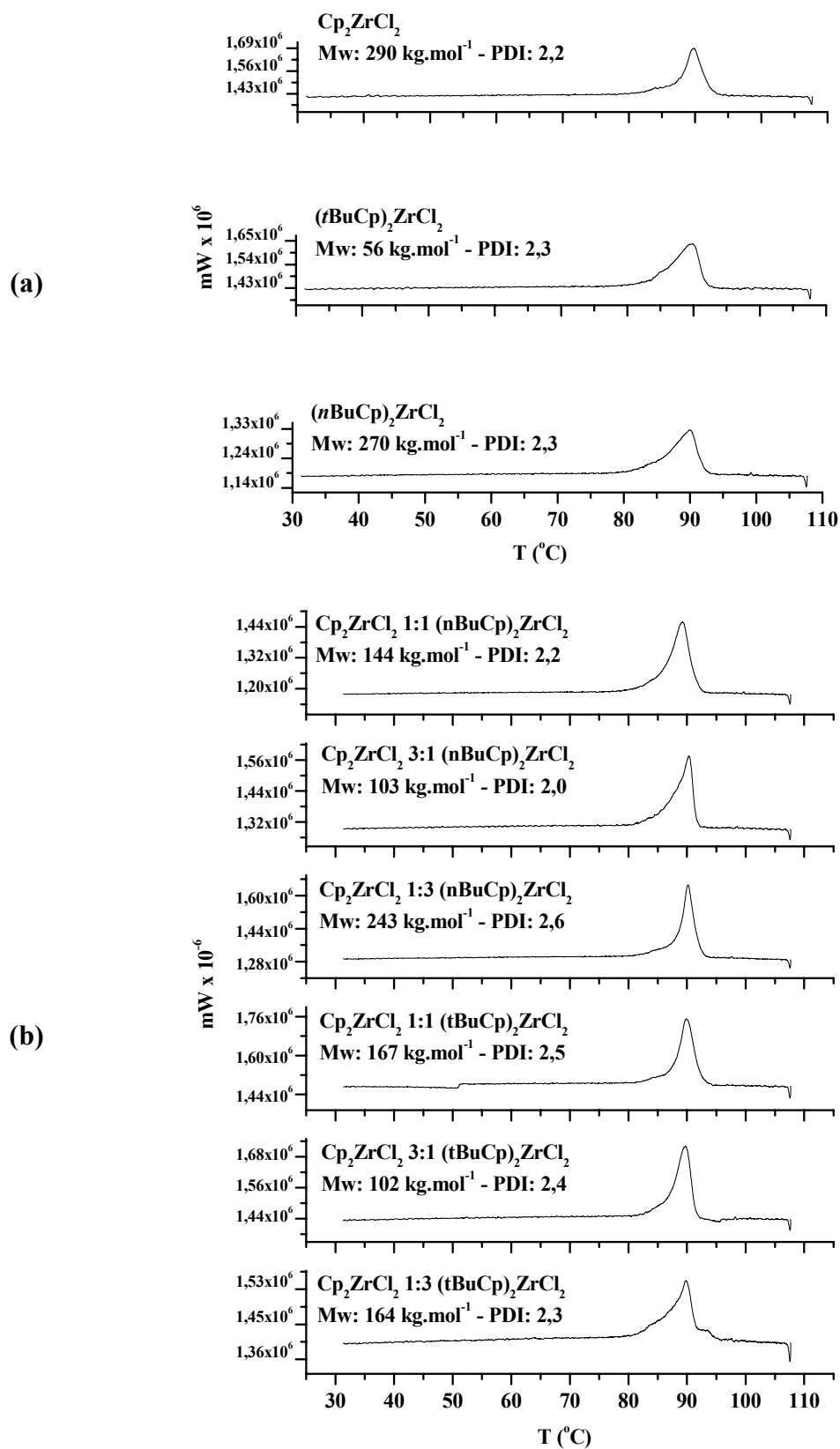
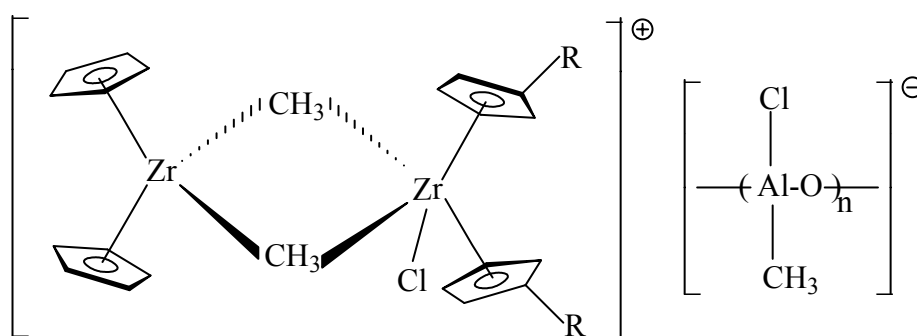


Figura 35. Termogramas de microcalorimetria de polímeros obtidos com metallocenos isolados (a) e combinados (b).

Baseados na investigação dos efeitos eletrônicos dos metallocenos individuais, na qual, através de UV-vis e voltametria cíclica, foram verificadas as relações entre as características redox e a atividade catalítica, bem como as características dos polímeros obtidos em polimerização, procedemos a avaliação dos sistemas combinados $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2:(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ e $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2:(t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ por UV-vis e voltametria cíclica e diferencial.

5.6.3. Interação entre as espécies homogêneas combinadas

Coevoet *et al.*⁴⁰ propuseram a formação de espécies metalocênicas dímeras (Esquema 29) na etapa na qual a molécula de metaloceno sofre a abstração do primeiro átomo de cloro para metilação pelo co-catalisador.



Esquema 29. Espécie dímera postulada por Coevoet *et al.*⁴⁰.

Nessa mesma direção, podemos especular a possibilidade de formação de dímeros nos sistemas contendo dois diferentes metallocenos distintos. Para verificar a existência desta interação entre as espécies, utilizamos sistemas combinados com dois metallocenos onde um era Cp_2ZrCl_2 e avaliamos as transições eletrônicas na região do UV-vis. Os espectros resultantes são mostrados na Figura 36.

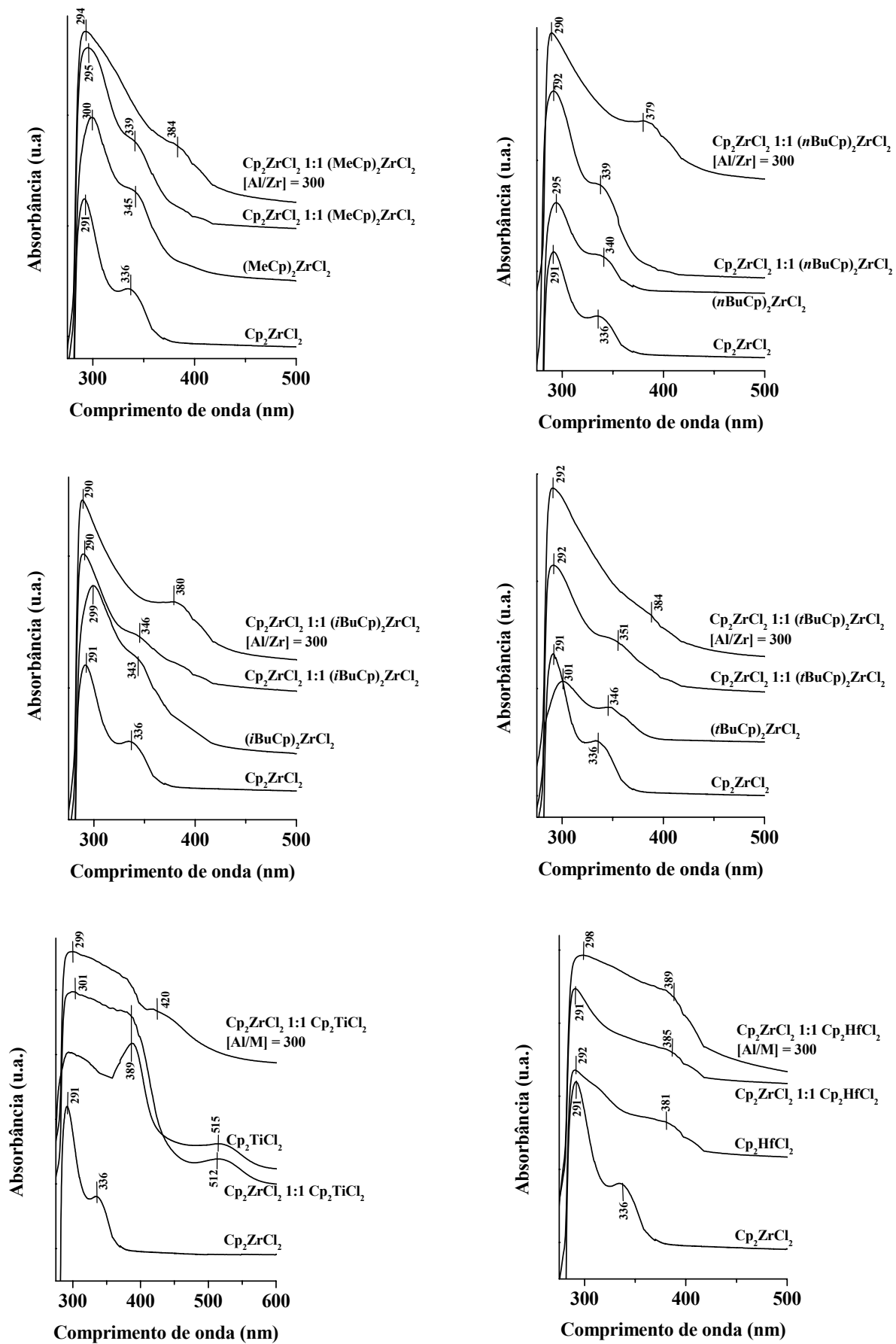


Figura 36. Espectros de absorção de UV-vis resultante das combinações de metallocenos.

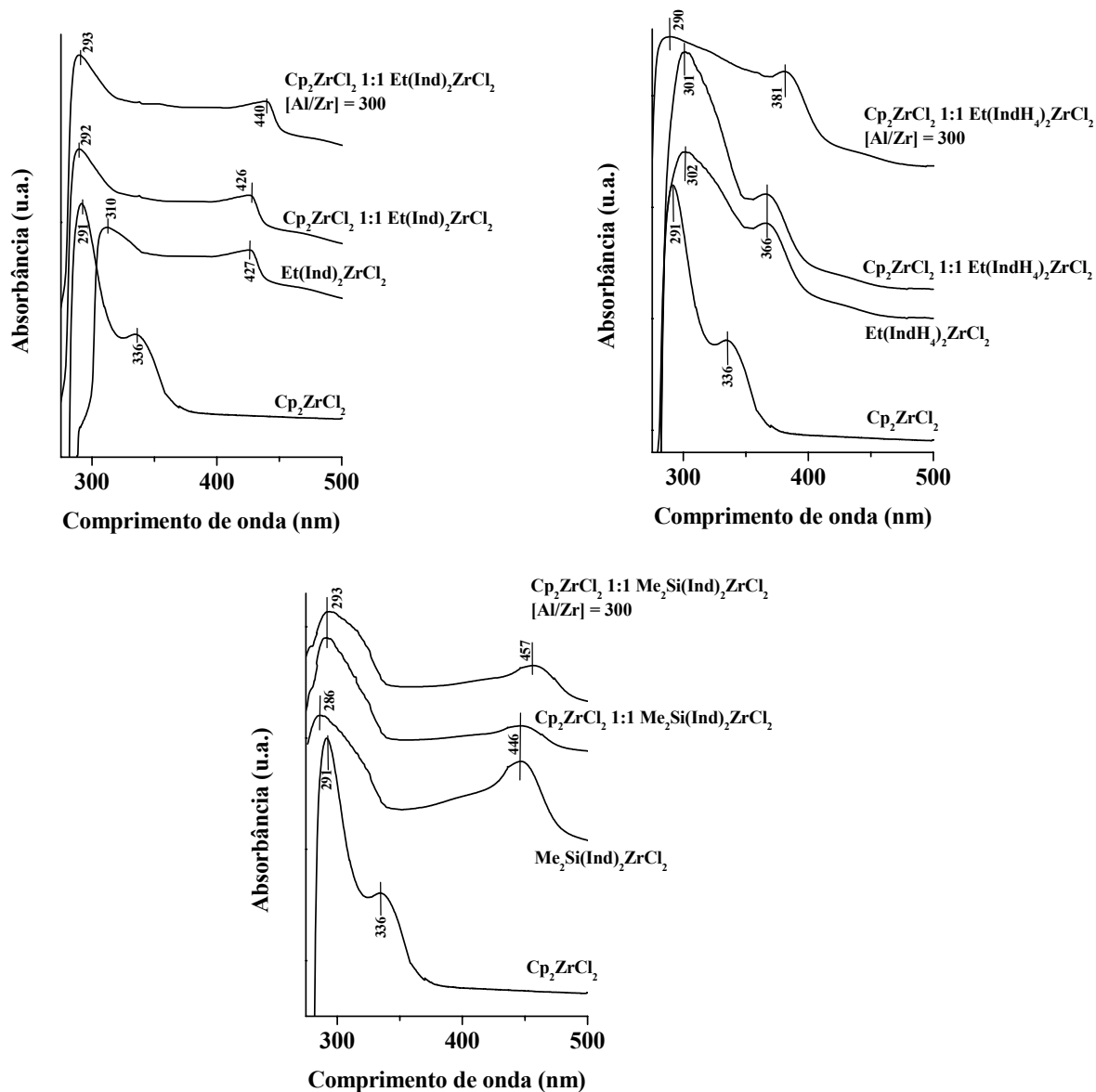


Figura 36. Espectros de absorção de UV-vis resultante das combinações de metallocenos (continuação).

Os espectros das misturas, conforme previsto na propriedade aditiva da Lei de Beer, parecem corresponder à soma dos espectros dos sistemas isolados, não apresentando nenhuma banda nova que possa ser atribuída à interação eletrônica entre as espécies. Com a adição do co-catalisador MAO, nota-se o deslocamento batocrômico anteriormente referido na literatura e anteriormente discutido para o sistema $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$.

Pieters *et al.*²³⁵, a exemplo do que foi discutido previamente para o sistema $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$, afirma que o deslocamento batocrômico da banda de absorção após a adição de co-catalisador é indicio de atividade catalítica, podendo assim ser usado para prever se o sistema é ativo ou não. No presente estudo, para os sistemas combinados com ponte, $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ e $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, o deslocamento sofrido após a adição de co-

catalisador foi bem pequeno apesar dos sistemas se mostrarem ativos em polimerização de etileno.

Para os sistemas combinados com sistemas sem ponte e com diferentes centros metálicos, pode ser notada uma tendência entre a atividade e o deslocamento no espectro eletrônico. Por exemplo, a Figura 37 mostra que os sistemas combinados à base de zirconocenos possuem maior deslocamento e atividade que o sistema combinado com um titanoceno, que por sua vez, tem maior deslocamento e atividade que o sistema combinado com o hafnoceno.

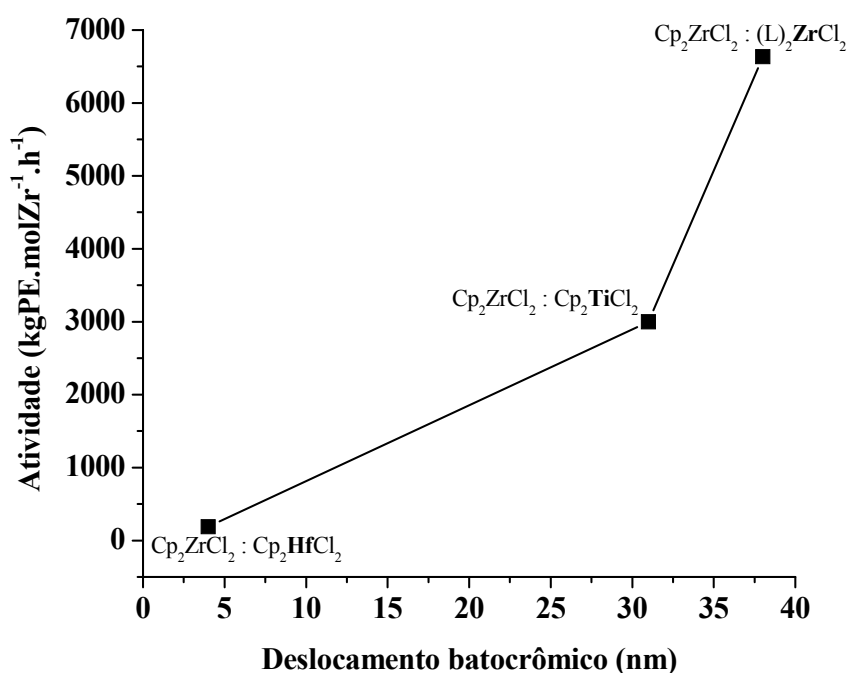


Figura 37. Relação entre o deslocamento batocrômico sofrido pelo sistema combinado após a adição de co-catalisador e a atividade. Para os zirconocenos, os valores de deslocamento e atividade são as médias entre os sistemas sem ponte.

A tendência mostrada é evidente apenas para os sistemas combinados com metalocenos sem ponte, onde fatores estéricos parecem não interferir fortemente na geometria dos complexos, como nos sistemas com ponte. Esse comportamento sugere que o efeito eletrônico sofrido pelo complexo na forma ativa tem origem na natureza do centro metálico e no tipo de esfera de coordenação.

Utilizando os sistemas combinados de maior atividade, Cp₂ZrCl₂ 1:1 (nBuCp)₂ZrCl₂ e Cp₂ZrCl₂ 1:1 (tBuCp)₂ZrCl₂, variamos as relações molares dos metalocenos nos sistemas para avaliar o efeito sobre as bandas de absorção. Os espectros resultantes são mostrados na Figura 38.

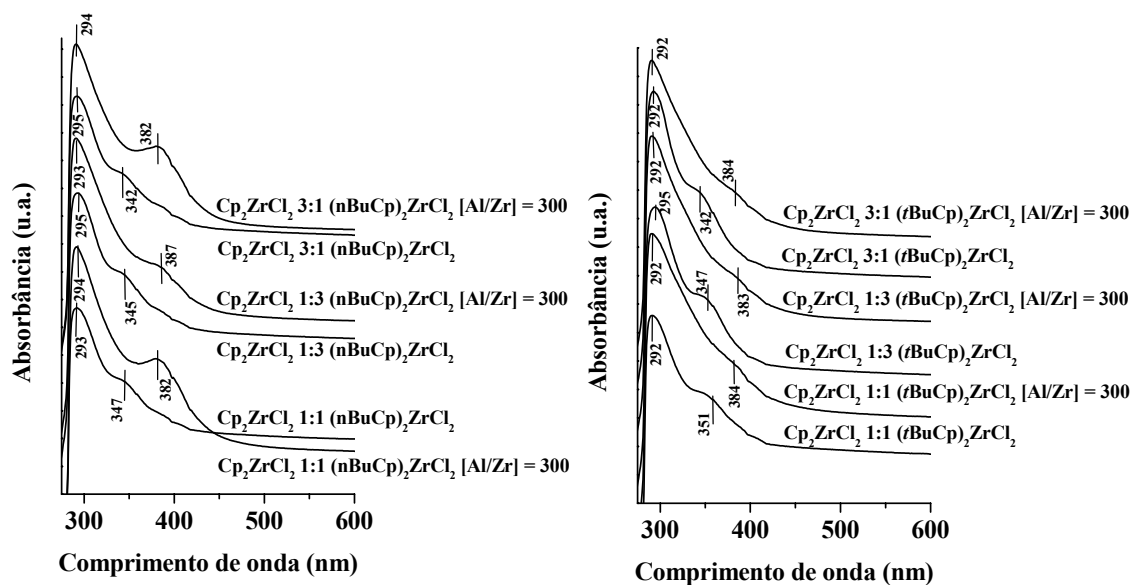


Figura 38. Espectros moleculares de absorção no UV-vis dos complexos metallocenos Cp_2ZrCl_2 , $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ e $(t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ combinados em diferentes proporções.

Os espectros moleculares de absorção de UV-vis das misturas em diferentes proporções também mostram uma simples sobreposição de sinais, sem apresentar deslocamentos que pudessem ser considerados conseqüentes da mistura entre os metallocenos. As variações entre os metallocenos também indicam que a espécie em maior quantidade parece determinar o perfil do espectro. Seria de se esperar que os sistemas reproduzissem uma atividade catalítica proporcional aos sistemas em estado isolado. Conforme verificado para os sistemas na razão 1:1, a variação na relação molar também obedece à tendência de atividade *versus* deslocamento no espectro eletrônico. O sistema mais ativo tem maior deslocamento.

Os espectros de absorção molecular no UV-vis parecem resultar da contribuição individual de cada espécie sendo difícil evidenciar qualquer tipo de interação entre as espécies apenas por esta técnica.

A natureza química das espécies em termos de facilidade de doação eletrônica dos ligantes ao centro metálico, bem como de eventual interação entre as espécies na combinação, pode ser avaliada também através de medidas de potencial eletroquímico. Conforme anteriormente mencionado, a utilização de métodos voltamétricos permite avaliar processos de oxidação e redução, determinar constantes cinéticas e inferir sobre mecanismos de reações de transferência de elétrons. Assim, na seqüência desse estudo, as voltametrias cíclica e de pulso foram empregadas na investigação do comportamento dos sistemas metallocenos combinados $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2:(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ e $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2:(t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ em solução.

5.6.4. Voltametria cíclica e sua relação com a atividade catalítica nos sistemas $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2:(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ e $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2:(t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$

Para avaliar a existência de reações de transferência de carga entre os metallocenos Cp_2ZrCl_2 e $(t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$, os voltamogramas de pulso das combinações foram feitos com varredura anódica, e mostram um número de sinais e intensidade de corrente diferentes dos obtidos no caso dos metallocenos individuais. Uma alteração da curva corrente vs potencial da combinação comparada com a curva dos metallocenos individuais (Figura 39) pode ser verificada.

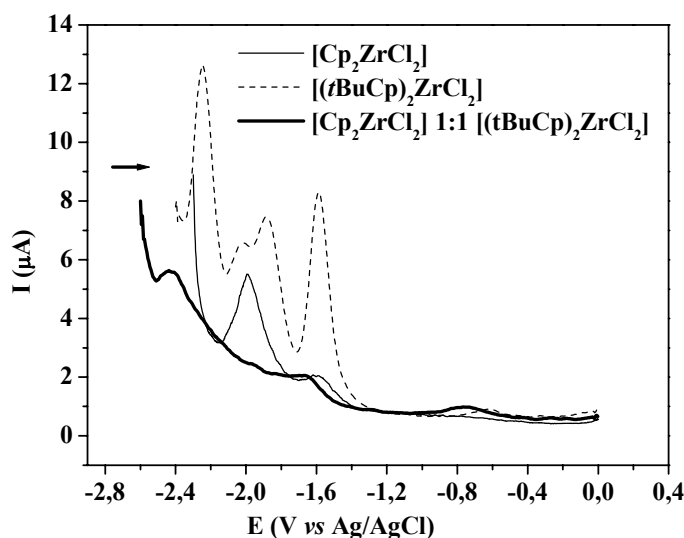


Figura 39. Voltamograma de pulso diferencial de $6,7 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Cp_2ZrCl_2 , $6,05 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ e Cp_2ZrCl_2 1:1 $(t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$. $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Varredura anódica.

O Zr(III) , gerado sobre a superfície do eletrodo, pode ter o processo de redução do Zr(IV) acelerado no metalloceno com menor potencial negativo $\text{Zr}^{\text{IV/III}}$. Consequentemente, Zr(III) é consumido na solução, sendo notado nos sistemas combinados um menor número de picos anódicos.

A Figura 40 mostra o voltamograma de pulso com varredura catódica para Cp_2ZrCl_2 e $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ e sua combinação nas relações molares 1:3 e 3:1. O desaparecimento do pico em $-1,9 \text{ V}$ do Cp_2ZrCl_2 é verificado, podendo ser devido à transferência de elétrons entre os complexos.

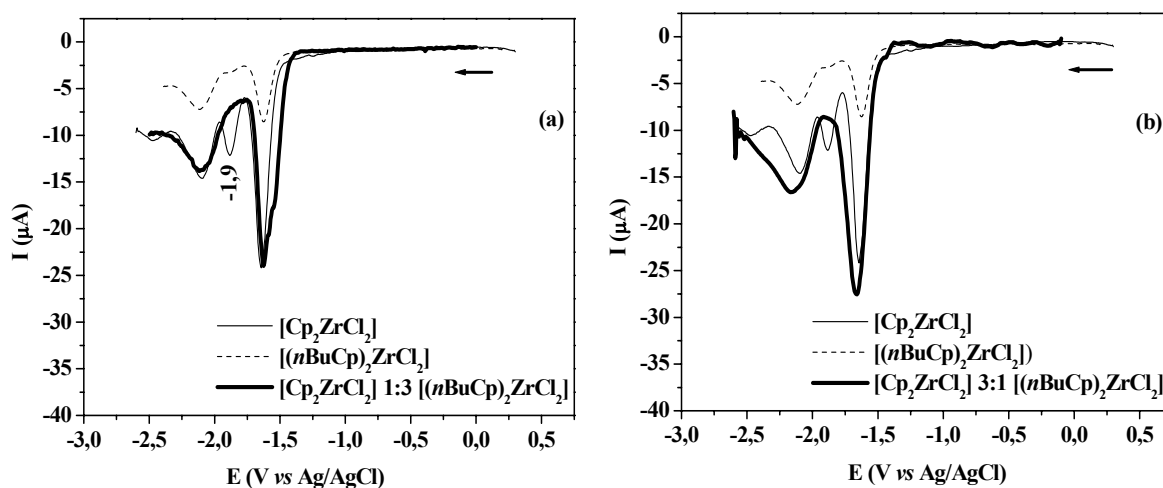


Figura 40. Voltamograma de pulso diferencial. (a) $1,1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cp}_2\text{ZrCl}_2$, $3,3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ e Cp_2ZrCl_2 1:3 $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$. (b) $2,73 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cp}_2\text{ZrCl}_2$, $8,5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ e Cp_2ZrCl_2 3:1 $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$. $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Varredura catódica.

A Figura 41 mostra o voltamograma de pulso para Cp_2ZrCl_2 e $(t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ isolados e a combinação com maior quantidade de Cp_2ZrCl_2 em relação a $(t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$. Não é observada alteração significativa no voltamograma de pulso, tanto com varredura catódica quanto anódica, se comparado à combinação com $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ em maior concentração, como no caso da combinação Cp_2ZrCl_2 1:3 $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$.

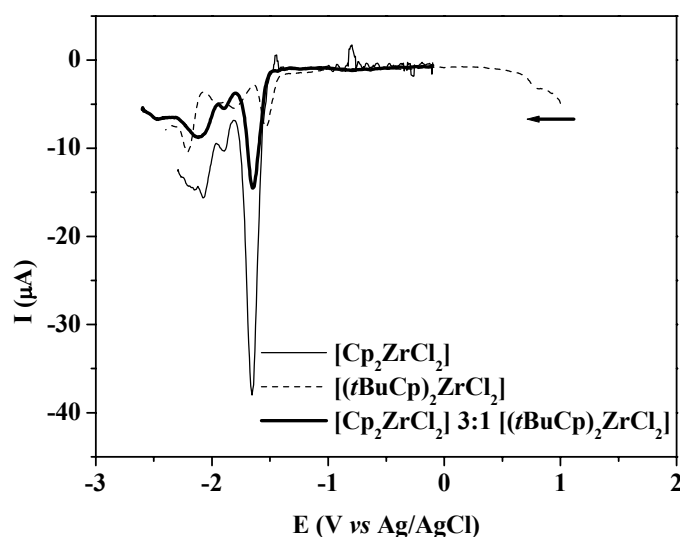


Figura 41. Voltamograma de pulso diferencial de $4,1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cp}_2\text{ZrCl}_2$, $1,37 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ e Cp_2ZrCl_2 3:1 $(t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$. $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Varredura catódica.

O voltamograma de pulso, com varredura catódica, para as combinações Cp_2ZrCl_2 1,5:1 $(t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ e Cp_2ZrCl_2 1:9 $(t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ não apresentaram diferenças significativas na posição dos potenciais se comparados ao $(t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ individual. É

verificado que o processo redox Zr(IV/III) ocorre em um potencial de igual valor. De acordo com a Figura 42, o aspecto do pico catódico em torno de -2.0 V parece ter uma contribuição do processo redox envolvido nas duas combinações, no caso da mistura Cp₂ZrCl₂ 1,5:1 (tBuCp)₂ZrCl₂ (Figura 42a). Para a mistura Cp₂ZrCl₂ 1:9 (tBuCp)₂ZrCl₂ (Figura 42b), o desaparecimento do pico catódico é mostrado em -1,9 V no Cp₂ZrCl₂ e -1,8 e -1,9 V no (tBuCp)₂ZrCl₂, podendo ser uma consequência da reação de transferência de elétrons entre os metalocenos.

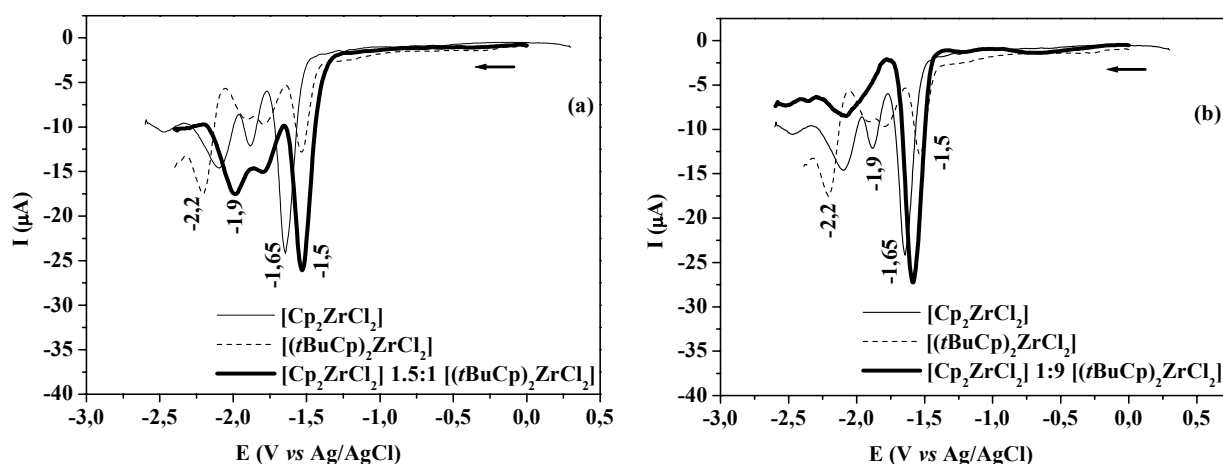
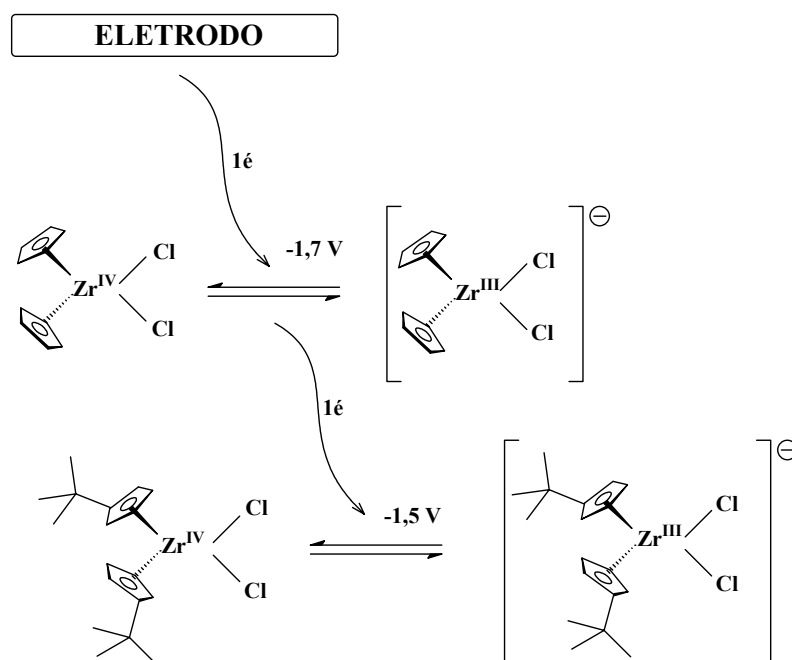


Figura 42. Voltamograma de pulso diferencial. (a) $2,74 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Cp₂ZrCl₂, $1,84 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (tBuCp)₂ZrCl₂ e Cp₂ZrCl₂ 1,5:1 (tBuCp)₂ZrCl₂. (b) $6,7 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Cp₂ZrCl₂, $6,05 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (tBuCp)₂ZrCl₂ e Cp₂ZrCl₂ 1:9 (tBuCp)₂ZrCl₂. $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Varredura catódica. Atmosfera de argônio.

O processo redox Zr(IV/III) no Cp₂ZrCl₂ é um pouco mais negativo do que no (tBuCp)₂ZrCl₂. Então, é razoável esperar que a reação de redução do Zr(IV) no (tBuCp)₂ZrCl₂ possa ser gerada pela forma reduzida Cp₂ZrCl₂ produzida sobre a superfície do eletrodo, conforme ilustrado pelo Esquema 30. Em concordância com as reações eletródicas (Esquema 27, ítem 5.3.1.), o Zr(III) pode ser reduzido para Zr(II) após substituição do substituinte do anel ciclopentadienila. Este processo de eletrodo no Cp₂ZrCl₂ ou (tBuCp)₂ZrCl₂ ocorre em um potencial suficiente para causar a redução do Zr(IV) no complexo original. Então, para o metaloceno que está em maior concentração sobre a superfície do eletrodo, isto poderia contribuir para a redução do Zr(IV) no complexo original que neste caso está em menor concentração.



Esquema 30. Transferência de elétrons a partir do processo de eletrodo.

Uma alteração da atividade catalítica na combinação de metallocenos poderia ter uma contribuição gerada pela redução da concentração do Zr(IV) em solução, no complexo original, na espécie monometilada e/ou no complexo com a olefina coordenada. Apesar da proximidade dos valores de potencial para cada reação eletródica no processo de eletrodo, os valores relativos têm influência sobre a atividade catalítica. Portanto, as taxas de velocidade de consumo da espécie monometilada e do complexo com a olefina tem importância significativa para explicar a redução e aumento na atividade catalítica dos casos investigados.

A existência de transferência de elétrons entre metalloceno e MAO foi previamente demonstrada por medidas de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), levando à redução do metalloceno²³⁶. Desta forma é razoável propor que uma alta concentração de $(t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ ou $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ em relação a Cp_2ZrCl_2 interfira sobre a atividade catalítica resultante se comparado à atividade catalítica verificada em metallocenos individuais, como consequência da transferência de elétrons entre os metallocenos da combinação. O mesmo foi verificado para a combinação Cp_2ZrCl_2 e $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ na relação molar 3:1.

Voltamogramas cíclicos para as combinações em diferentes relações molares em presença de MAO e atmosfera de etileno também foram feitos. Similarmente, conforme apresentado para os sistemas individuais, foi verificada uma alteração no pico de corrente relativo ao processo redox do Zr(IV/III) no $[(\text{L})_2\text{ZrCl}_2]$ e no complexo metilado, $[(\text{L})_2\text{ZrCl}(\text{Me})]^+$. A Tabela 20 lista as constantes estimadas.

A Figura 43 mostra a alteração do perfil do voltamograma na combinação Cp_2ZrCl_2 3:1 $(t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$. Um pico catódico é verificado em torno de -2,1 V, ausente no complexo original, podendo ser resultante da formação do complexo $[(\text{L})_2\text{ZrCl}(\text{Me})]^+$. A taxa de velocidade de consumo estimada para o complexo original e das espécies metiladas são mostradas na Tabela 20.

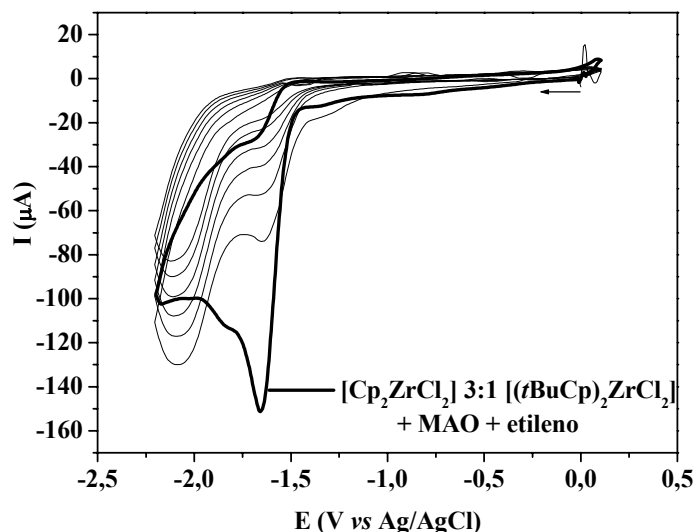


Figura 43. Voltamogramas cíclicos sucessivos de $4,1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cp}_2\text{ZrCl}_2$ e $1,37 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ com $[\text{Al}/\text{Zr}] = 2,5$ e velocidade de varredura de $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Atmosfera de etileno.

No processo de polimerização, simultaneamente ao consumo do complexo $[(\text{L})_2\text{ZrCl}(\text{Me})]^+$, há formação do complexo coordenado à olefina. Para a análise da atividade relativa, é importante considerar os seguintes fatores: (i) os valores relativos dos potenciais de $\text{Zr}(\text{IV}/\text{III})$, iniciando em torno de -2,0/-2,2 V vs Ag/AgCl para a espécie monometilada, e -0,85/-0,90 V vs Ag/AgCl para $[(\text{L})_2\text{Zr}(\text{Me})(\text{Et})]^+$; (ii) a taxa de velocidade de consumo da espécie monometilada; e (iii) a taxa de velocidade de consumo da espécie com a olefina.

Para Cp_2ZrCl_2 e $(t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$, há a probabilidade da reação de transferência de um elétron entre os produtos $(\text{L})_2\text{ZrCl}(\text{Me})$ e $(\text{L})_2\text{Zr}(\text{Me})(\text{Et})$. Logo, a existência de ambos na combinação por um período mais longo, devido à baixa taxa de velocidade de consumo da espécie monometilada e do complexo coordenado à olefina, poderia levar a um maior consumo de $\text{Zr}(\text{IV})$ do complexo coordenado à olefina, gerando uma menor atividade catalítica no metaloceno ou na combinação. Considerando Cp_2ZrCl_2 , $(t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ e $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$, uma menor taxa de velocidade de consumo da espécie com a olefina, obtida por um metaloceno individual (Tabela 20) pode significar uma maior alteração da atividade nas diferentes combinações, gerando um decréscimo na atividade catalítica.

Tabela 20. Velocidade de consumo*, velocidade de decomposição (k_{obs}) e tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) dos metalocenos em presença de MAO e etileno.

Catalisador	* $[(L)_2ZrCl_2]$	* $[(L)_2ZrCl(Me)]$	$(k_{\text{obs}}) [(L)_2ZrCl(Me)] + \text{etileno}$	$t_{1/2}$ (s)
Individual				
$(t\text{BuCp})_2ZrCl_2$	$3,74 \times 10^{-2} \pm 9,59 \times 10^{-3}$	$3,66 \times 10^{-2} \pm 2,40 \times 10^{-3}$	$7,70 \times 10^{-3} \pm 5,70 \times 10^{-4}$	90,0
$(n\text{BuCp})_2ZrCl_2$	$3,48 \times 10^{-2} \pm 1,96 \times 10^{-3}$	$3,08 \times 10^{-2} \pm 5,00 \times 10^{-3}$	$1,21 \times 10^{-2} \pm 1,11 \times 10^{-3}$	57,3
Cp_2ZrCl_2	$2,69 \times 10^{-2} \pm 6,93 \times 10^{-3}$	$2,14 \times 10^{-2} \pm 6,93 \times 10^{-3}$	$1,26 \times 10^{-2} \pm 7,72 \times 10^{-4}$	55,0
Combinado				
Cp_2ZrCl_2 1,5:1 ($t\text{BuCp}$) $_2ZrCl_2$	$1,41 \times 10^{-2} \pm 1,33 \times 10^{-3}$	$1,24 \times 10^{-2} \pm 1,22 \times 10^{-3}$	-	-
Cp_2ZrCl_2 1:9 ($t\text{BuCp}$) $_2ZrCl_2$	$4,84 \times 10^{-2} \pm 2,69 \times 10^{-3}$	$3,04 \times 10^{-2} \pm 2,22 \times 10^{-3}$	-	-
Cp_2ZrCl_2 1:3 ($n\text{BuCp}$) $_2ZrCl_2$	$2,61 \times 10^{-2} \pm 1,80 \times 10^{-3}$	$2,97 \times 10^{-2} \pm 1,93 \times 10^{-3}$	-	-
Cp_2ZrCl_2 3:1 ($t\text{BuCp}$) $_2ZrCl_2$	$3,22 \times 10^{-2} \pm 2,65 \times 10^{-3}$	$2,21 \times 10^{-2} \pm 1,97 \times 10^{-3}$	-	-
Cp_2ZrCl_2 3:1 ($n\text{BuCp}$) $_2ZrCl_2$	$3,80 \times 10^{-2} \pm 2,65 \times 10^{-3}$	$2,07 \times 10^{-2} \pm 6,43 \times 10^{-3}$	-	-

L = refere-se a mistura dos metalocenos.

As taxas de consumo estimadas, dos complexos $[(L)_2ZrCl_2]$ e $[(L)_2ZrCl(Me)]$ para $(tBuCp)_2ZrCl_2$ são as mais altas, seguidas pelas taxas do $(nBuCp)_2ZrCl_2$ e Cp_2ZrCl_2 . Estes dados justificam a alteração da atividade catalítica na seguinte ordem: $(tBuCp)_2ZrCl_2 > (nBuCp)_2ZrCl_2 > Cp_2ZrCl_2$. Os menores valores de taxa de velocidade de consumo das espécies químicas resultam da reação entre a espécie metilada e a olefina, mostrando coerência com a maior atividade de $(tBuCp)_2ZrCl_2$.

Para as combinações Cp_2ZrCl_2 1,5:1 $(tBuCp)_2ZrCl_2$ e Cp_2ZrCl_2 3:1 $(tBuCp)_2ZrCl_2$, há uma maior taxa de velocidade de consumo das espécies com a olefina para o complexo Cp_2ZrCl_2 em relação ao $(tBuCp)_2ZrCl_2$, na qual a formação é cineticamente mais favorecida e poderia contribuir para a menor atividade da combinação se comparada com o metaloceno individual. Na razão molar Cp_2ZrCl_2 1,5:1 $(tBuCp)_2ZrCl_2$, uma menor taxa de velocidade de consumo é verificada para $[(L)_2ZrCl_2]$ em relação ao $[Cp_2ZrCl_2]$. Esta taxa de velocidade é similar à constante de consumo do $[(L)_2ZrCl(Me)]$. Provavelmente, os valores relativos das taxas de velocidade das reações permitem que as espécies $[(L)_2Zr(Me)(Et)]$ sejam consumidas em um maior tempo de reação, gerando um aumento na atividade se comparado ao metaloceno Cp_2ZrCl_2 .

Para a combinação Cp_2ZrCl_2 3:1 $(tBuCp)_2ZrCl_2$, a taxa de velocidade de consumo do $[(L)_2ZrCl_2]$ é maior que o estimado, calculado para o metaloceno original Cp_2ZrCl_2 . Por outro lado, para a espécie monometilada $[(L)_2ZrCl(Me)]$, a taxa de velocidade de consumo estimada é similar a do $[Cp_2ZrCl(Me)]$. Este comportamento justifica o maior valor para a atividade catalítica se comparado ao metaloceno individual.

A atividade catalítica para a combinação Cp_2ZrCl_2 3:1 $(nBuCp)_2ZrCl_2$ é menor que para o metalocenos individuais, provavelmente devido à transferência de elétrons entre estes metalocenos, verificado pelo desaparecimento do pico em -1,9 V presente no Cp_2ZrCl_2 e ausente na curva corrente vs potencial da combinação.

No ambiente de polimerização, o co-catalisador reduz o centro metálico. Logo, no caso dos sistemas combinados, o co-catalisador pode promover ainda mais estes potenciais de reação de transferência de elétrons. Para os sistemas investigados podem-se esperar que duas espécies distintas não trabalhem individualmente, mas que tendam a sofrer um efeito negativo mútuo até a desativação, que pode ser ainda acelerada pela presença de MAO.

5.7. OS EFEITOS ELETRÔNICOS E ESTÉRICOS NA *PERFORMANCE* DE METALOCENOS HOMOGÊNEOS

Fatores eletrônicos e estruturais influenciam no comportamento de metallocenos frente à polimerização de etileno. Medidas obtidas por espectroscopia molecular de absorção no UV-vis, por voltametria cíclica e diferencial, ou por XPS permitiram, dependendo da família de catalisadores, correlacionarem dados que traduzissem a distância entre os orbitais HOMO-LUMO ou a densidade eletrônica sobre o centro metálico com a atividade catalítica ou determinadas características poliméricas. Em termos estruturais, alguns efeitos observados por EXAFS nos sistemas individuais parecem ser conseqüências dos fatores eletrônicos, observados por absorção molecular e XPS, que afetam estes sistemas.

A potencial transferência eletrônica entre as espécies componentes de uma combinação de metallocenos pode ter efeito sobre os parâmetros estruturais dos constituintes da combinação, motivando um comportamento diferenciado destes sistemas e dificultando a predição das propriedades dos produtos de polimerização. Para a combinação de metallocenos, a atividade catalítica e as propriedades dos polímeros obtidos não se mostraram como uma simples função resultante da soma relativa das atividades e propriedades dos polímeros obtidos com os metallocenos na forma individual. As medidas de voltametria demonstram a transferência eletrônica entre as espécies componentes da combinação e sua influência sobre parâmetros cinéticos como tempo de meia-vida e taxas de velocidade de consumo e decomposição que por sua vez vem a afetar a atividade catalítica e as propriedades dos polímeros obtidos. As deconvoluções dos cromatogramas de GPC ilustram a dificuldade em se obter resultados previsíveis mediante a simples combinação relativa dos metallocenos individuais e demonstram que a simples combinação não possibilita a obtenção de um sistema catalítico capaz de gerar um aumento na polidispersão dos polímeros obtidos.

O próximo passo em nosso estudo foi a heterogeneização dos sistemas combinados através da imobilização sobre a superfície de suportes inorgânicos. A imobilização de metalocenos sobre suportes pode alterar a contribuição de efeitos eletrônicos e estruturais das espécies homogêneas através do efeito textural e eletrônico desempenhado pela superfície, e conseqüentemente, influenciar a atividade catalítica, bem como as características dos polímeros formados.

Dentre os sistemas combinados estudados, escolhemos o sistema Cp_2ZrCl_2 1:1 $(nBuCp)_2ZrCl_2$ para prosseguir com o estudo dos sistemas suportados. Optou-se por um sistema de mesmo centro metálico para se evitar que condições reacionais pudessem causar prejuízo a uma das espécies. As características que determinaram a escolha do $(nBuCp)_2ZrCl_2$ para fazer a combinação com Cp_2ZrCl_2 , e a escolha da relação molar das espécies que compõe a mistura foram a maior atividade catalítica obtida com esta combinação, a maior cristalinidade e peso molecular intermediário entre os polímeros obtidos com este sistema. Tais características tornam-se importantes do ponto de vista de processamento, visto que polímeros obtidos por sistemas suportados tendem a ter maior peso molecular que os polímeros obtidos por sistemas similares homogêneos e que uma maior cristalinidade pode agregar melhores propriedades mecânicas e reológicas aos polímeros obtidos.

6

**METALOCENOS HÍBRIDOS SUPORTADOS
SOBRE SÍLICA**

6.1. SISTEMAS HÍBRIDOS UTILIZANDO SÍLICAS COMO SUPORTE

Conforme anteriormente comentado (item 2.3.1.1.), grupos silanol são capazes de reagir com ligantes lábeis como cloretos de organometálicos e alcóxidos, com eliminação de um ou mais dos ligantes originais. Em nosso caso, zirconocenos são imobilizados sobre a superfície da sílica através da eliminação do ligante cloreto com um átomo de hidrogênio de um grupo silanol do suporte levando à formação da espécie suportada.

As sílicas empregadas neste estudo dividem-se em cinco grupos de acordo com o método de síntese. A sílica xerogel foi preparada por método sol-gel usando alcóxidos como precursores e seca sob condições normais de pressão. A aerogel também foi preparada por método sol-gel, mas seca sob condições super-críticas. As sílicas comerciais também foram preparadas por método sol-gel, mas usando sódio silicato, que reage com ácido mineral para formar um sol-gel, sendo lavado para a remoção dos sais de produto antes de ser seco e classificado. A sílica cristalina, MCM-41 é preparada através da mistura de tetraetilortosilicato (TEOS) em uma solução alcalina com um alquil-amônio, geralmente brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTBA). Após o tratamento térmico em autoclave e após lavagem, é feita a calcinação para remoção do material orgânico, liberando os poros hexagonais característicos deste sólido. Finalmente, a crisotila, de origem mineral, passa por uma lavagem ácida para remoção de óxido de magnésio (brucita) e calcinação para remoção do material orgânico, mantendo ao final do tratamento a forma fibrosa ¹²⁸.

6.1.1. Caracterização dos catalisadores suportados

6.1.1.1. O teor de metal imobilizado

Teores de metal em torno de 0,40 % Zr/SiO₂ foram observados na literatura para zirconocenos fixados pelo método de *grafting* utilizando sílicas como suporte ¹⁵⁶. No caso desta tese, onde uma combinação de metalocenos (Cp₂ZrCl₂ e (nBuCp)₂ZrCl₂) é imobilizada sobre a superfície do suporte na forma seqüencial, não se pode negligenciar o fato da reação de superfície estar ocorrendo em duas etapas, e que o teor de Zr pode ser resultante majoritariamente do primeiro metaloceno (Cp₂ZrCl₂) adicionado. Um catalisador foi preparado onde inicialmente Cp₂ZrCl₂ foi reagido com a sílica, seguido da reação de (nBuCp)₂ZrCl₂ em concentração molar 3 vezes superior a do Cp₂ZrCl₂. De

acordo com as medidas de RBS, o teor de metal aumentou após as sucessivas imobilizações: inicialmente 0,28 % Zr/SiO₂ (54 % do teor total de metal) para imobilização de Cp₂ZrCl₂, e 0,51 % Zr/SiO₂ (46 % do teor total de metal) após a reação com (nBuCp)₂ZrCl₂. Esse resultado sugere que um excesso (três vezes mais) do segundo metaloceno é necessário para garantir um teor igualitário entre as duas espécies fixadas, ou seja, partindo de uma solução de relação molar 1:3 de Cp₂ZrCl₂ e (nBuCp)₂ZrCl₂ obteríamos um catalisador suportado com a relação molar 1:1 entre os dois metalocenos.

A Tabela 21 mostra os teores de metal fixado, determinados por RBS, para os diferentes sistemas suportados, resultantes da imobilização de 1:1 Cp₂ZrCl₂ e (nBuCp)₂ZrCl₂ sobre sílicas comerciais (Grace 956, 955 e 948 que geraram os catalisadores suportados G56, G55 e G48, respectivamente), sílica sintetizada (Hidrolítica que gerou o catalisador HID), sílica aerogel (Aerogel que gerou o catalisador AER), sílica cristalina (MCM-41 que gerou o catalisador M41) e fibrosa (Crisotila lixiviada que gerou o catalisador ICR).

Tabela 21. Teor de metal fixado nos sistemas suportados resultantes.

Sistema catalítico	Teor de Zr (% Zr/SiO ₂)
G56	0,51
G55	0,33
G48	0,35
HID	0,50
AER	0,15
M41	0,84
ICR	0,20

As variações observadas nos teores de metal imobilizado sobre a superfície dos suportes podem ser decorrências do número e acessibilidade de grupos OH na superfície desses suportes, bem como de suas propriedades texturais. A reação de superfície entre os metalocenos e sílica pode ser facilmente monitorada através da técnica de espectroscopia molecular no infravermelho. Grupos silanol absorvem na região de 3800 – 3600 cm⁻¹. Dessa forma, a fim de verificar se os teores observados são decorrentes da saturação da

superfície, devido ao consumo total de grupos silanol, o espectro da superfície da sílica foi monitorado por DRIFTS. A Figura 44 mostra o espectro do catalisador suportado G56, contendo o equivalente a 0,51 % Zr/SiO₂, ou seja, o teor máximo de imobilização dos dois zirconocenos sobre esse suporte (vide tabela 21).

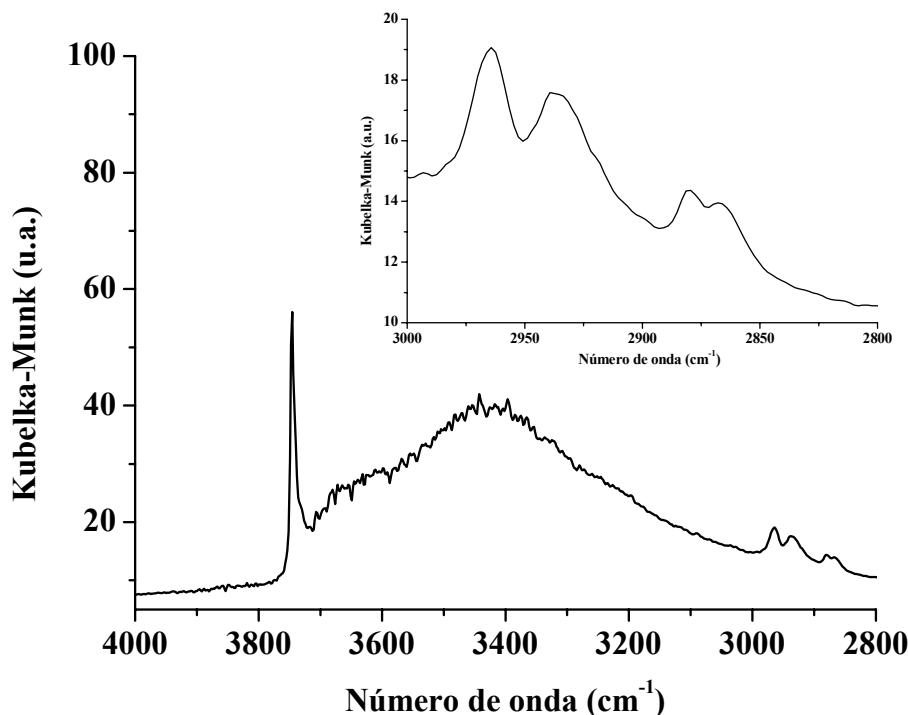
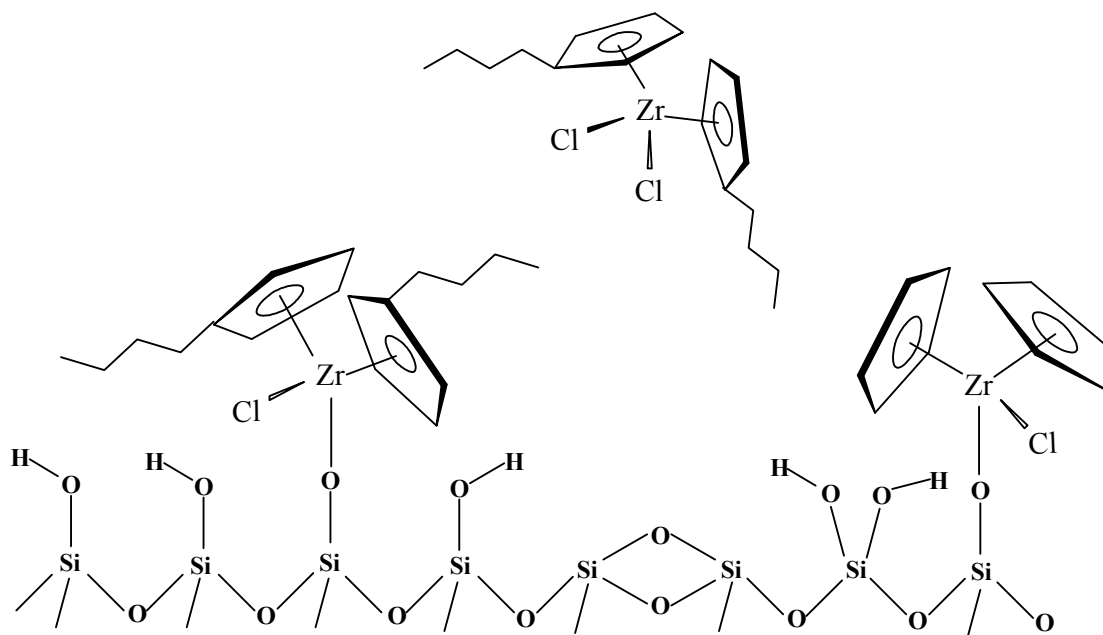


Figura 44. Espectro de DRIFTS do catalisador G56. Detalhe: expansão da região entre 3000 e 2800 cm⁻¹.

A banda em 3747 cm⁻¹ é atribuída aos grupos silanol isolados.¹⁰⁴ As bandas entre 2964 e 2936 cm⁻¹ (vide detalhe da Figura 44) correspondem respectivamente aos estiramentos assimétricos $\nu_a(\text{CH}_3)$ e $\nu_a(\text{CH}_2)$, enquanto as bandas entre 2880 e 2864 cm⁻¹, correspondem, respectivamente, aos estiramentos simétricos $\nu_s(\text{CH}_3)$ e $\nu_s(\text{CH}_2)$.²³⁷ Espectros similares foram observados para os demais sistemas suportados. No entanto, a Figura 44 mostra que, após a imobilização de ambos os metalocenos, existem ainda grupos silanol remanescentes e passíveis de reagir com as moléculas de metalocenos em solução, o que por sua vez, poderia acarretar um aumento no teor zircônio fixado. Apesar do excesso de metaloceno em solução, seu teor resultante ao final da imobilização parece estar limitado à acessibilidade aos grupos silanol. Dessa forma, efeitos estéricos desempenhados pelos ligantes dos metalocenos já fixados na superfície do suporte parecem impedir o acesso das moléculas em solução aos grupos silanol residuais, conforme ilustrado no Esquema 31. Resultados similares já foram citados na literatura²³⁸.



Esquema 31. Impedimento estérico causado pelos metalocenos imobilizados após a fixação na superfície.

A Figura 45 mostra a correlação entre o teor de metal imobilizado e a área da banda em 3747 cm^{-1} , atribuída aos grupos silanol isolados residuais.

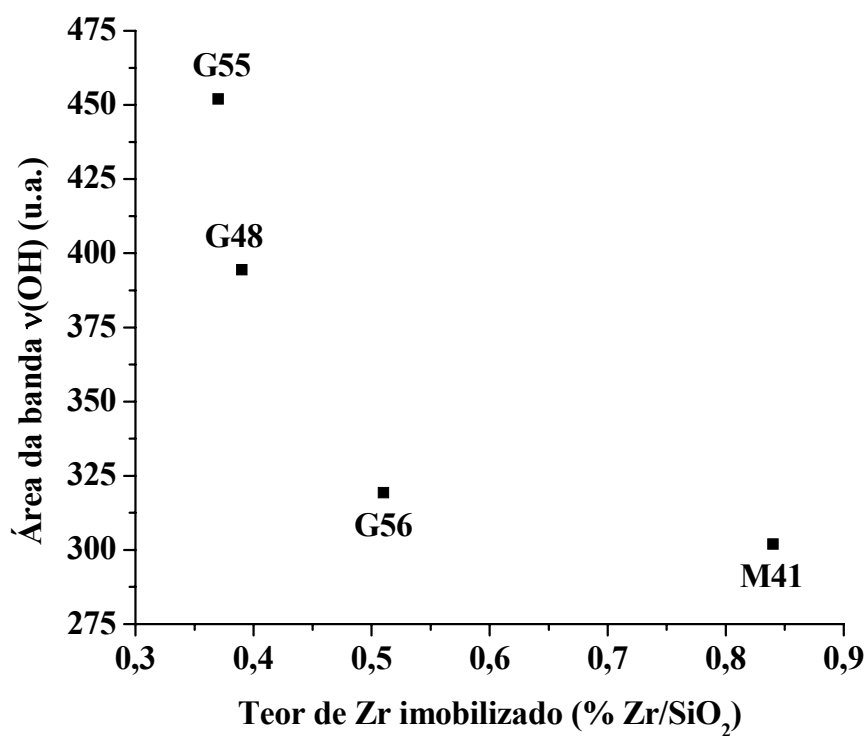


Figura 45. Correlação entre o teor de metal imobilizado e a área da banda dos grupos silanol isolados.

Nota-se uma correlação inversa entre a área desta banda e o teor de metal imobilizado evidenciando que a reação de superfície leva ao consumo dos grupos silanol de superfície. No entanto, mesmo para um mesmo tipo de suporte (sílicas comerciais Grace 956, 955 e 948), o teor de OH consumido (avaliado pela redução da área da banda $\nu(\text{OH})$) parece depender das propriedades intrínsecas (texturais) do suporte.

A distribuição de Zr nos catalisadores resultantes foi avaliada por medidas de SEM-EPMA. A Figura 46 apresenta uma micrografia típica desses sistemas (catalisador G56). A morfologia esférica do suporte é mantida após o preparo do catalisador. Além disso, o mapeamento de Zr no catalisador mostra uma distribuição uniforme de Zr, sugerindo que o procedimento de preparação leva a uma boa dispersão de metal obtida sobre os suportes.

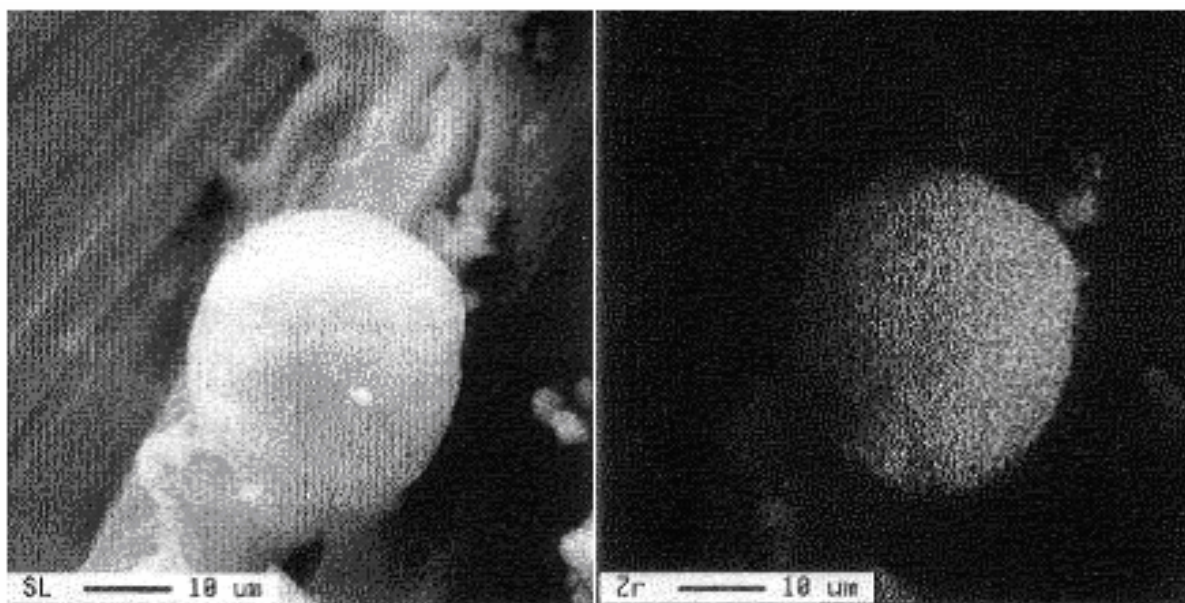


Figura 46. SEM (esquerda) e EDX (direita) do catalisador G56.

A lixiviação das espécies fixadas na superfície foi avaliada pela medida do teor de Zr no eluato por ICP-OES, após o contato de MAO sob as condições de polimerização. De acordo com a Tabela 22, teores de Zr extremamente baixos ($1,77 - 7,27 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ou seja, $0,0005 - 0,0014 \% \text{ Zr/SiO}_2$) foram detectados.

Tabela 22. Concentração de Zr no eluato dos catalisadores suportados.

Catalisador	Concentração ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Concentração (% Zr/SiO ₂)
G56	4,13	0,0008
AER	< LOD	< LOD
HID	7,27	0,0014
M41	1,77	0,0005

LOD: Limite de detecção = $0,2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

A concentração expressa em termos de percentagem (% Zr/SiO₂) apresentada na Tabela 22, se comparada aos teores de metal imobilizado mostrados na Tabela 21, sugerem que a lixiviação de Zr nos sistemas é desprezível, assegurando que os metalocenos encontram-se efetivamente ligados quimicamente, de forma estável, sobre o suporte.

6.1.1.2. A natureza eletrônica dos metalocenos suportados

Conforme comentado anteriormente (item 4.2), metalocenos necessitam ser ativados por MAO para gerar a espécie ativa e esta pode ser monitorada através dos deslocamentos das bandas LMCT no UV-vis.

Com o propósito de verificar se algum efeito eletrônico causado pela superfície do suporte pode interferir na transferência de carga entre ligante e metal de forma a alterar o comportamento desses organometálicos, os metalocenos suportados sobre a superfície das sílicas foram investigados através de espectroscopia de refletância difusa na região do ultravioleta-visível (DRS-UV-vis).

Os sistemas suportados sobre sílicas apresentaram bandas de absorção entre 256 e 260 nm (Figura 47), valores de comprimentos de onda que concordam com a literatura para zirconocenos^{144,239,240}. A banda mostrada entre 256 e 261 nm foi atribuída às transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ do sistema aromático ciclopentadienil.

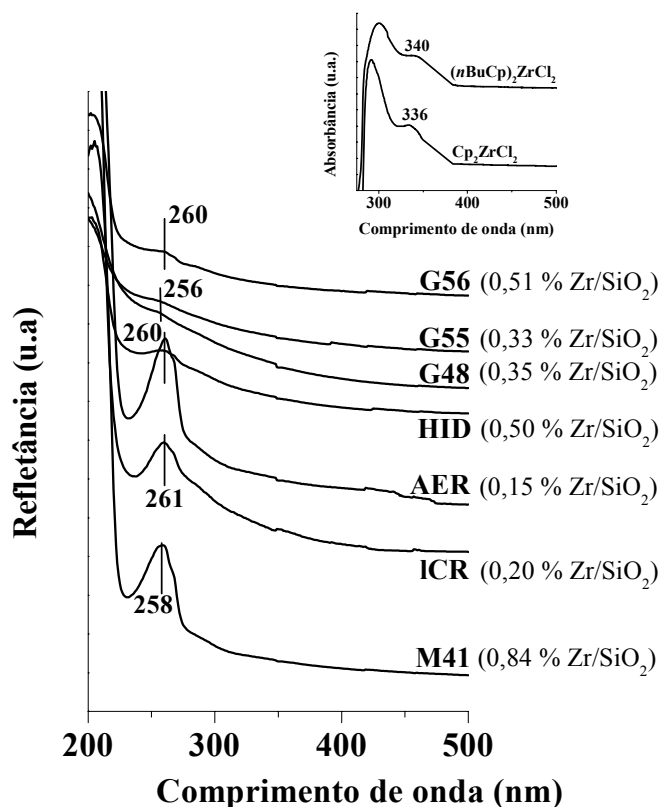


Figura 47. Espectro de DRS-UV-vis do sistema Cp13 suportado sobre sílicas de diferentes naturezas. Resolução: 1 nm, massa de amostra: 100 mg. No detalhe o espectro de absorvância no UV-vis das espécies homogêneas.

As absorções em comprimentos de onda mais baixos para os sistemas suportados, em relação aos metallocenos precursores homogêneos (vide detalhe na Figura 47), podem ser decorrentes da perda de um ou dois átomos de cloro do zirconoceno pela reação com os grupos silanol isolados, deslocando a banda de absorção. A substituição de átomos de cloro por átomos de oxigênio (do suporte) na esfera de coordenação do metalloceno, no caso suportado, se traduz em redução no comprimento de onda, que por sua vez significa maior energia para transferência de carga na transição eletrônica devido a uma desestabilização de LUMO na direção do anel para o átomo de Zr, indicando uma redução na deficiência eletrônica do metal.

Conforme observado na Tabela 21, o teor de metal imobilizado na superfície dos suportes para os sistemas sobre sílica está na faixa de 0,15 a 0,84 % de Zr/SiO₂. De acordo com a Figura 47, o sistema AER, apesar de possuir o menor teor de metal imobilizado, apresentou a banda de maior intensidade. Esse comportamento poderia ser atribuído a alguma característica textural, como menor absorvância em relação às demais sílicas utilizadas, já que se trata de uma sílica aerogel, com tamanho médio de partícula de 1 μm

(1.000 nm), ou seja, um material composto de partículas de tamanho da mesma ordem de grandeza que a faixa de comprimento de onda utilizado ²⁴¹. Desta forma, uma menor absorbância levaria a uma maior refletância, originando a banda de maior intensidade em relação às demais sílicas, que possuem tamanho médio de partícula entre 50 e 75 μm (50.000 a 75.000 nm).

Esses catalisadores suportados, analogamente aos sistemas homogêneos, em condições de polimerização necessitam ser ativados pelo MAO. Panchenko *et al.* ²⁴⁰ sugerem, a partir de estudos espectroscópicos, que a espécie ativa metilada em metallocenos suportados é a mesma espécie postulada para metallocenos homogêneos (item 5.3.2.). A Figura 48 mostra que quando comparados, os espectros dos catalisadores antes e após a adição de MAO, permitem verificar o deslocamento batocrômico na banda de UV-vis.

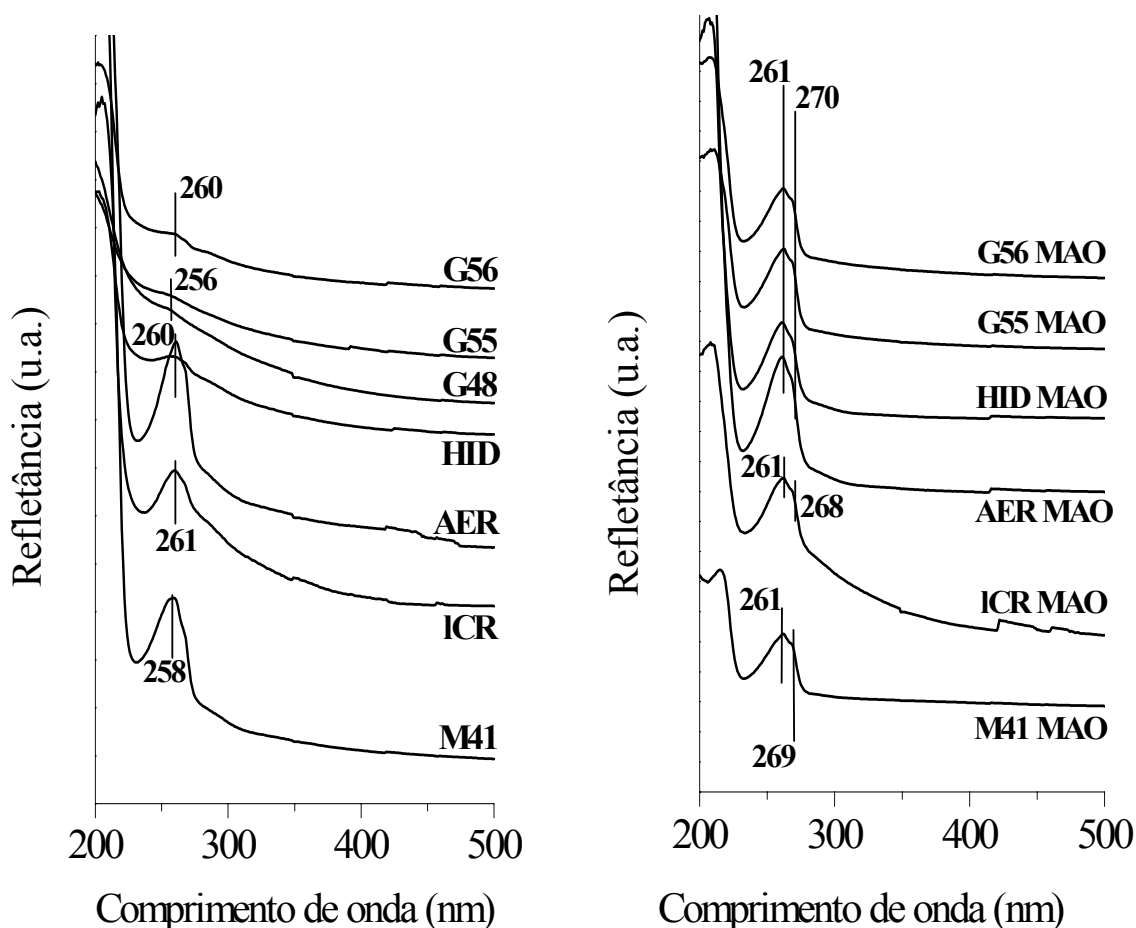


Figura 48. Espectro de DRS-UV-vis do sistema Cp13 suportado sobre sílicas e ativado com MAO na relação molar $[\text{Al}/\text{Zr}] = 300$. Resolução: 1 nm.

A banda em 270 nm pode ser atribuída ao deslocamento batocrômico da banda LMCT, causado pela abstração do átomo de cloro do metaloceno e formação da espécie ativa para polimerização^{40,242}.

Como o deslocamento da banda de absorção, após a adição do MAO, é o mesmo para todos os sistemas suportados sobre sílicas, nenhum efeito eletrônico diferenciado imposto pela natureza das diferentes sílicas pode ser detectado por absorciometria no UV-vis.

Estudos de voltametria cíclica dos sistemas suportados sobre sílicas foram feitas no intuito de verificar a interação eletrônica entre os metalocenos imobilizados ou entre os metalocenos e a superfície dos suportes.

A Figura 49 mostra o voltamograma de pulso diferencial para os complexos Cp_2ZrCl_2 e $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ cujo processo de eletrodo $\text{Zr}^{\text{IV/III}}$ ocorre em torno de -1,3 V e 1,7 V, respectivamente. Na combinação dos dois metalocenos na forma suportada, observa-se um alargamento do sinal quando comparado com as curvas do metalocenos isolados suportados, o que é coerente com a contribuição da redução do centro metálico em cada complexo.

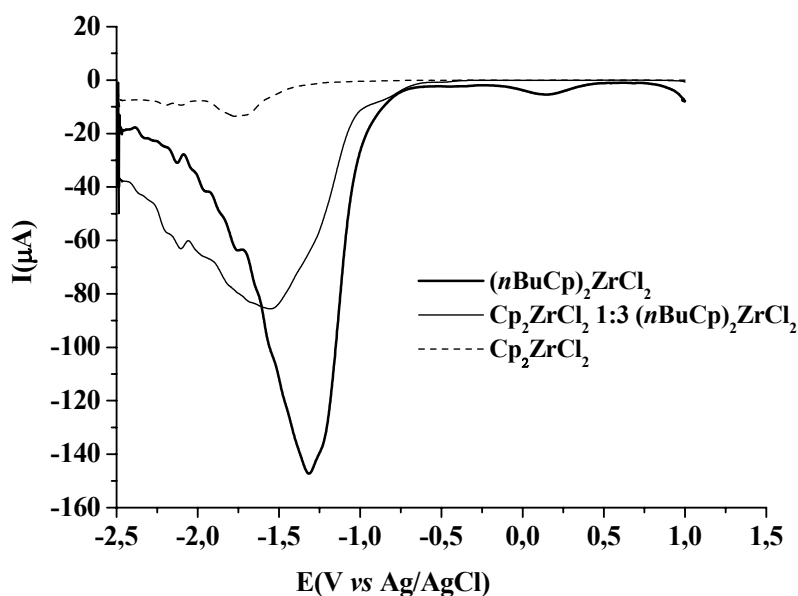


Figura 49. Voltamogramas de pulso diferencial para metalocenos suportados em sílica. $V = 25 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

Em analogia aos estudos efetuados em solução, atribuí-se o sinal em -1,3 V à redução do Zr(IV)/Zr(III) da mistura dos metalocenos imobilizados.

A Figura 50 apresenta os sinais de voltametria cíclica de pulso diferencial (VPD) dos catalisadores suportados.

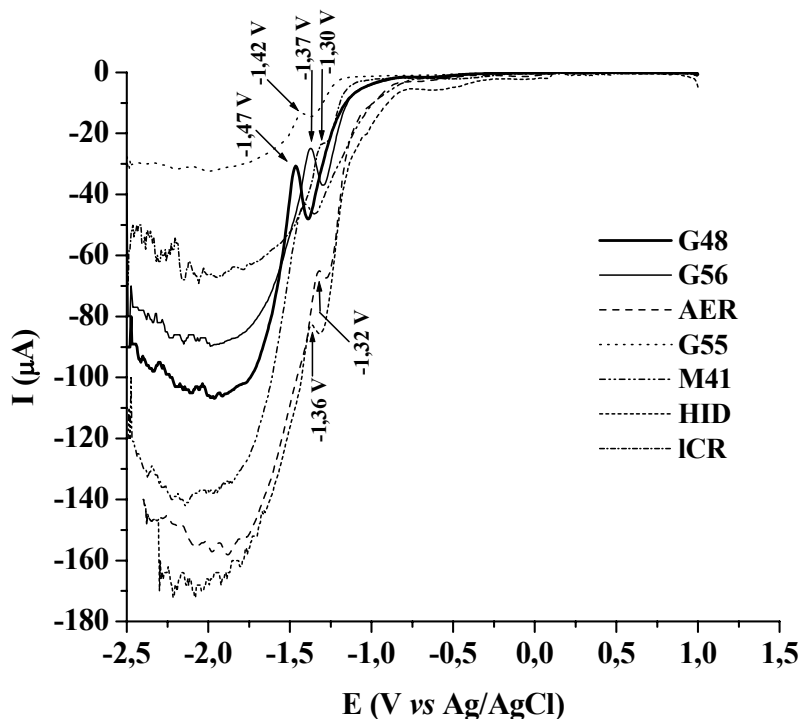


Figura 50. Voltamogramas de pulso diferencial para G48, G56, AER, G55, M41, HID e ICR, $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Para os catalisadores suportados sobre sílicas comerciais verifica-se um sinal catódico em -1,37 V para G56, -1,47 V para G48 e -1,42 V para G55. Na região entre -1,7 à -2,3 V há processos redox centrados no metal, tal como ocorre em solução. Os catalisadores M41, HID, AER e ICR apresentam sinal catódico em torno de -1,32 V.

A heterogeneização dos metalocenos manteve a distinção no comportamento, observada por voltametria cíclica, para os sistemas precursores homogêneos, contudo, o comportamento já não pode ser relacionado à atividade catalítica. Fatores adicionais decorrentes da heterogeneização parecem influenciar o processo redox nos sistemas imobilizados.

6.1.1.3. Características texturais dos catalisadores suportados

6.1.1.3.1. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio

A forma das isotermas de nitrogênio e dos *loops* de histerese dos sistemas catalíticos trazem informações sobre o formato dos poros sobre a superfície do catalisador. A Figura 51 representa as isotermas de adsorção/dessorção dos sete sistemas suportados.

De acordo com a Figura 51, as isotermas correspondem ao tipo IV na classificação BDDT ^[12], típica de materiais mesoporosos ^{77,243}. A principal característica da isoterma de tipo IV é o *loop* de histerese, que é associada à ocorrência de condensação nos poros. O platô na isoterma em uma alta razão P/P₀ indica poros cheios.

Os *loops* de histerese das isotermas dos sistemas G56, G55, G48, AER e M41 são do tipo H1 (a histerese é exibida em uma faixa de P/P₀ entre 0,2 e 0,3), de acordo com a classificação da IUPAC, frequentemente associados a materiais porosos consistindo de canais cilíndricos bem definidos ou aglomerados de esferas uniformes compactas separadas por fendas. Os *loops* de histerese de HID e ICR são do tipo H4 (a histerese é exibida em uma faixa de P/P₀ maior que 0,5): HID possui *loops* associados a poros em forma de estreitas fendas, enquanto que o *loop* de histerese da ICR é atribuído a poros cilíndricos e poros em forma de fendas.

A área específica também foi determinada pela adsorção de nitrogênio antes e após a fixação dos zirconocenos (Tabela 23). As três sílicas comerciais apresentaram área na faixa de 210 - 263 m²·g⁻¹. A xerogel preparada pela rota hidrolítica apresentou uma área elevada, de 650 m²·g⁻¹. A sílica cristalina (MCM-41) apresentou área 958 m²·g⁻¹ e a crisotila lixiviada, área de 294 m²·g⁻¹. A aerogel apresenta uma área específica elevada (600 m²·g⁻¹) típica e intrínseca a materiais secos sob condições supercríticas ²⁴⁴.

[12] A classificação para isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio para materiais mesoporosos é baseada em seis isotermas de adsorção/dessorção estudadas por S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming e E. Teller ²⁴⁵, publicada pela IUPAC em 1985. ⁷⁷

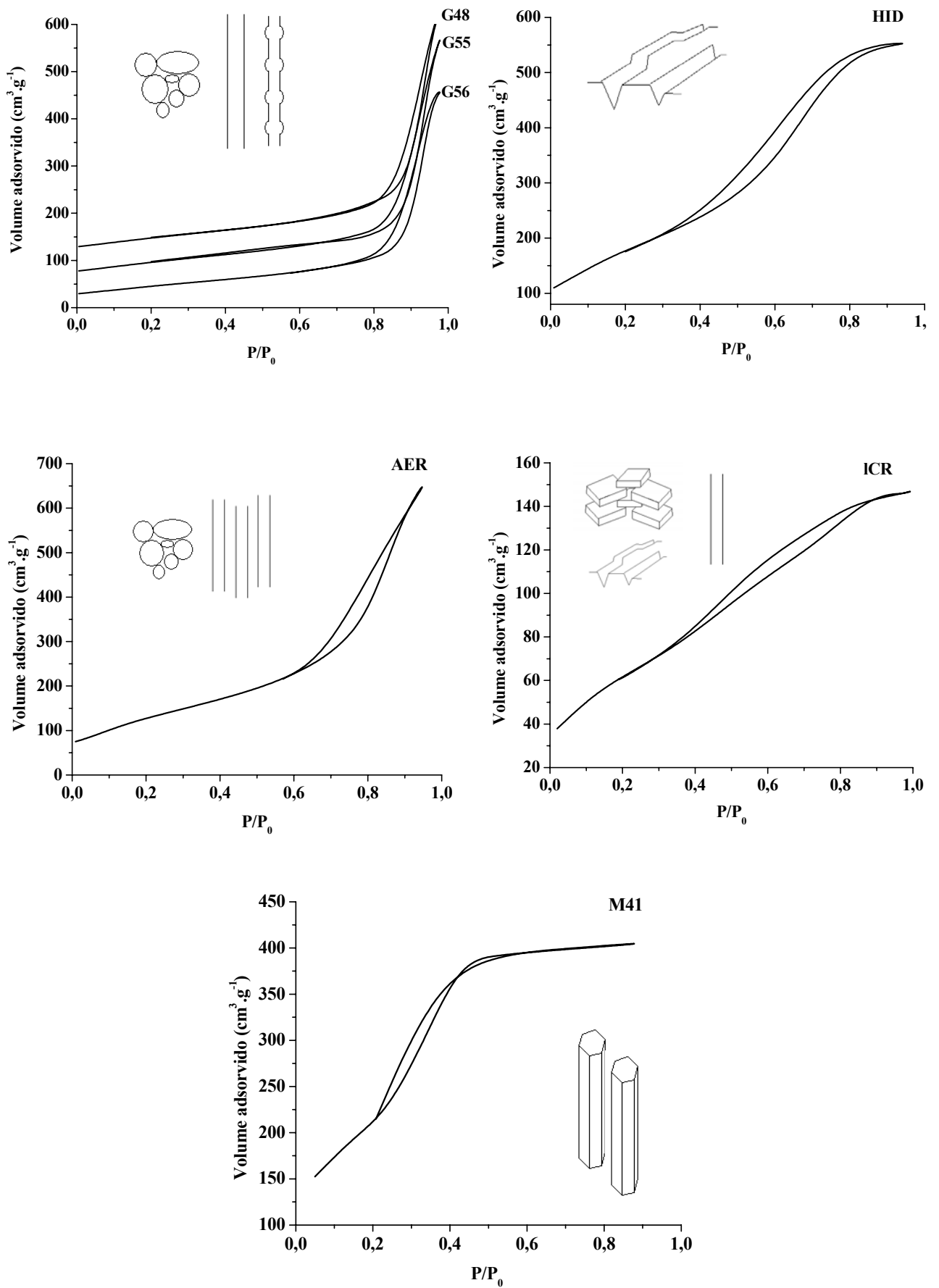


Figura 51. Isotermas e *loops* de histerese dos sistemas catalíticos. No detalhe, os tipos de poros classificados segundo os *loops* de histerese.

Tabela 23. Adsorção de nitrogênio dos sistemas antes e após a imobilização de metalocenos sobre a superfície das sílicas.

Sílica	Antes da imobilização						Após imobilização						
	Área específica (m ² .g ⁻¹)	Área de mesoporos (m ² .g ⁻¹)	Área de microporos (m ² .g ⁻¹)	Volume de mesoporos (cm ³ .g ⁻¹)	Volume de microporos (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro de poro (Å)	Sistema catalítico	Área específica (m ² .g ⁻¹)	Área de mesoporos (m ² .g ⁻¹)	Área de microporos (m ² .g ⁻¹)	Volume de mesoporos (cm ³ .g ⁻¹)	Volume de microporos (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro de poro (Å)
G 956	210 ± 3	158	52	0,7264	0,0226	271	G56	200 ± 3	155	45	0,7053	0,0187	145
G 955	260 ± 4	206	54	0,4855	0,0230	238	G55	244 ± 2	201	43	0,3847	0,0161	128
G 948	263 ± 4	216	47	0,3899	0,0242	279	G48	249 ± 3	230	19	0,3729	0,0011	118
Hidrolítica	650 ± 2	2	648	0,8851	0,6970	52	HID	341 ± 0	3	338	0,4684	0,4430	39
Aerogel	601 ± 3	3	598	1,0459	0,4300	78	AER	462 ± 2	2	460	0,8074	0,3220	58
MCM-41	958 ± 18	792	166	0,9042	0,1580	25	M41	768 ± 1	706	62	0,7153	0,0750	24
Crisotila lixiviada	294 ± 14	294	0	0,2179	0	48	ICR	226 ± 0	226	0	0,1960	0	39

Para os sistemas G56, G55 e G48, suportados sobre sílicas comerciais, houve uma redução na área específica de aproximadamente 6%. Entretanto, a área no interior dos microporos reduziu em 13 % para G56, 20 % para G55 e 60 % para G48. Estas observações sugerem que a maior parte das espécies teria sido fixada no interior dos poros.

Para o sistema suportado sobre a sílica xerogel no sistema HID, a área específica já é totalmente dada pela área interior dos microporos. Após a imobilização houve uma redução de 48 % na superfície dos microporos. No caso do sistema AER, foi observada uma redução de aproximadamente 23 % na área específica e área dos microporos.

Para o sistema M41, praticamente não houve redução no diâmetro de poro após a imobilização dos metalocenos. No entanto, observou-se redução no volume de microporos indicando que a imobilização dos metalocenos dentro destes poros não está bloqueando a entrada dos mesmos. As mesmas características são observadas no caso do sistema ICR, que possui mesoporos com formato de fendas e apresenta baixa redução no diâmetro de mesoporo após a imobilização dos metalocenos: aproximadamente 23 %.

6.1.1.3.2. Influência das propriedades texturais sobre o teor de metal imobilizado

Conforme anteriormente discutido, o teor máximo de zirconoceno fixado apresentado na Tabela 21 não é limitado pela disponibilidade de grupos silanol sobre a superfície, mas provavelmente a sua acessibilidade para reagir com os metalocenos em solução. Segundo Ogasawara,¹⁰⁷ a densidade de grupos silanol decresce de $4,5 \text{ OH}\cdot\text{nm}^{-2}$ para uma sílica totalmente hidroxilada (submetida meramente a tratamento a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, sob vácuo, visando a remoção de água fisicamente adsorvida) a $1,5 \text{ OH}\cdot\text{nm}^{-2}$, após tratamento a $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Desta forma, utilizando os valores de área específica e teor de Zr imobilizado para cada catalisador, podemos estimar de forma indireta, a densidade de grupos silanol presente na superfície das sílicas utilizadas como suportes. Os valores de densidade obtidos são mostrados na Tabela 24.

Tabela 24. Densidade de Zr fixado por unidade de área.

Sistema catalítico	Zr·nm ⁻²
G56	0,17
G55	0,09
G48	0,11
HID	0,10
AER	0,02
M41	0,07
ICR	0,06

Conforme indicado pela Tabela 24, em relação ao valor de 1,5 OH·nm² estimado por Ogasawara, só uma pequena quantidade de grupos silanol foi utilizada na imobilização dos metalocenos.

No que se refere ao número de grupos silanol, diferenças observadas na literatura foram atribuídas à presença de grupos silanol internos e a uma distribuição muito heterogênea de grupos silanol resultantes de rotas sintéticas²⁴⁶. No entanto, Bergna¹⁰⁸ afirma que a estrutura da superfície da sílica é fortemente dependente do método de preparação. Essa afirmação, em nosso caso, leva-nos a concluir que apesar do excesso de metaloceno na solução adicionada ao suporte durante a preparação do catalisador, o teor de metaloceno imobilizado está limitado à acessibilidade aos grupos silanol. Estas observações e estimativas concordam com o verificado anteriormente e ilustrado no Esquema 31, de que os efeitos estéricos desempenhados pelos ligantes dos metalocenos já fixados na superfície do suporte limitam o acesso das moléculas em solução aos grupos silanol residuais, explicando os baixos valores encontrados para a densidade de Zr por unidade de área.

6.1.1.3.3. Polaridade de superfície nos catalisadores suportados

No modelo BET, a constante " C "^[13] é um indicador para a polaridade da superfície^{247,248}. A relação entre este valor e o teor de metal fixado é representada na Figura 52.

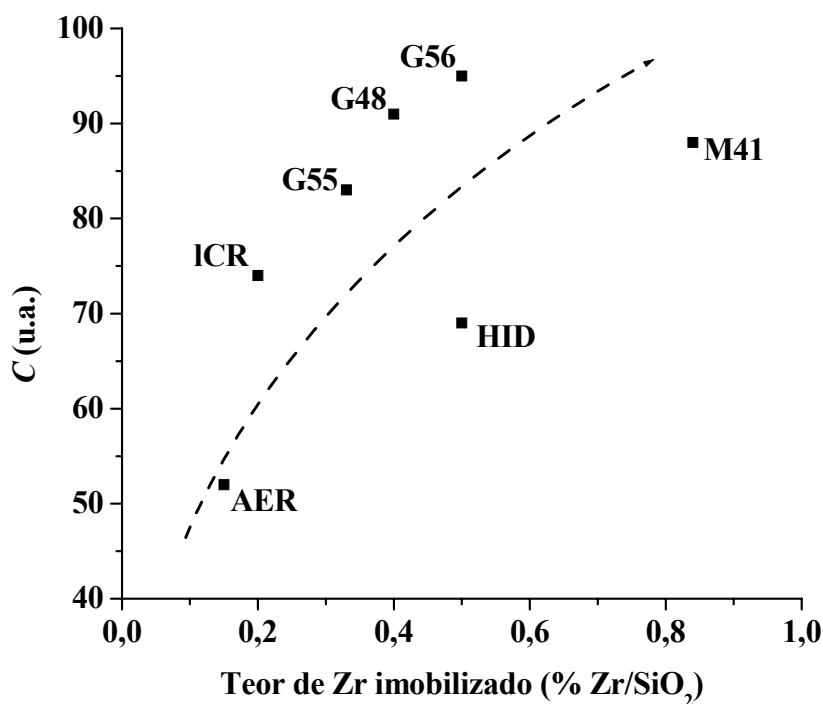


Figura 52. Efeito do teor de metal sobre a constante C do modelo BET.

A Figura 52 mostra uma tendência de que o aumento do teor de Zr fixado na superfície do suporte leva ao aumento da polaridade de superfície (C) para os catalisadores suportados sobre as sílicas.

A concentração de recobrimento na superfície (Γ) proposta por Amati e Kováts²⁴⁹ é uma metodologia que considera o recobrimento a partir do número de átomos de carbono, determinados por análise elementar, que recobrem a superfície do suporte, sendo expressa em $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$. Esta metodologia também pôde ser relacionada à polaridade de superfície (C), como mostra a Figura 53.

^[13] A declividade da reta traçada através da relação linear entre os pontos da isoterma de adsorção nos limites $0,05 < P/P_0 < 0,35$ e o valor do ponto de intersecção na reta y ($1/V_{\text{gás ads}} \cdot [(P_0/P) - 1]$) levam a relação $C = 1 + (\text{declividade}/\text{intersecção na reta y})$, originando o valor da constante C .^{77,243,247,248}

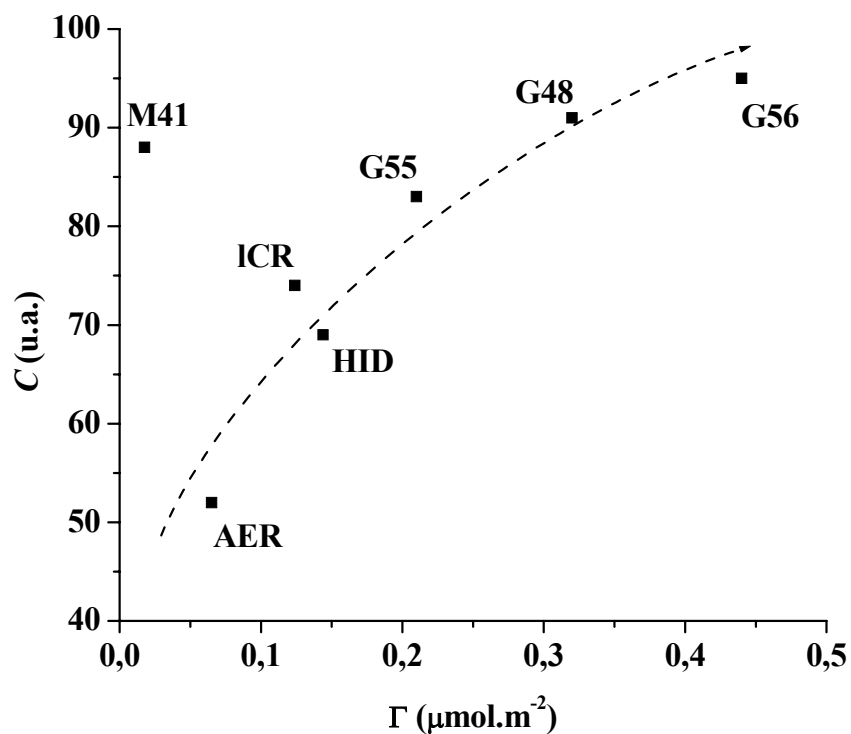


Figura 53. Efeito da concentração de recobrimento de superfície (Γ) sobre a polaridade de superfície (C).

A Figura 53 mostra uma relação direta entre Γ e a constante C . No entanto, M41 desvia da tendência proposta. A concentração de recobrimento de superfície proposta por Amati e Kováts é dependente da área específica do suporte. Neste caso, o sistema M41 é o sistema com maior área específica, aproximadamente duas ou três vezes superior à área dos demais sistemas, além de ter fixado entre duas e cinco vezes mais metal. Dessa forma, talvez, esse sistema catalítico não seja passível de comparação com os demais catalisadores suportados dessa série.

6.1.1.4. Características estruturais dos metallocenos suportados

Avaliamos como a influência das propriedades texturais da superfície dos suportes poderiam influenciar fatores estruturais dos metallocenos, como as distâncias de ligação dos átomos de Zr aos átomos vizinhos.

Os sinais de EXAFS ($k^1 \chi(k)$) (Figura 54) dos zirconocenos suportados sobre sílicas mostram oscilações até 7 \AA^{-1} . Os sistemas G56, G55, G48, AER e ICR mostram perfis similares às oscilações máximas e mínimas coincidentes. O sistema HID apresenta um perfil mais achatado em relação aos demais, enquanto M41 produz dois picos de oscilação máxima. De uma forma geral, os sinais são muito ruidosos, provavelmente devido aos baixos teores de metal fixados e à natureza desorganizada dos sistemas (contrariamente a sistemas cristalinos, por exemplo), de forma que, por sua vez, acarreta um achatamento do sinal de EXAFS.

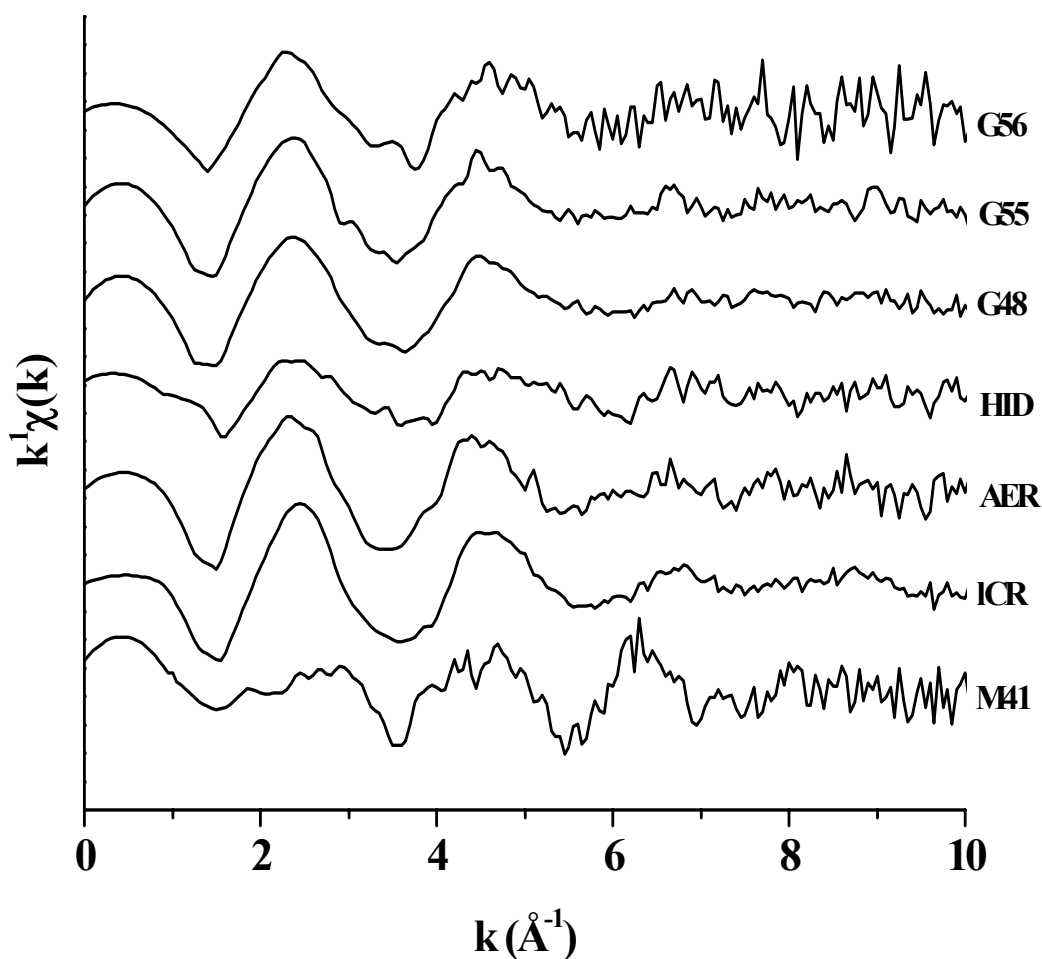


Figura 54. Sinais de EXAFS dos catalisadores suportados sobre sílicas.

A Figura 55 mostra as Transformadas de Fourier dos sinais obtidos. Os picos principais estão centrados em aproximadamente 1,4 Å para todas as amostras, que se estende, em função do alargamento até aproximadamente 2 Å.

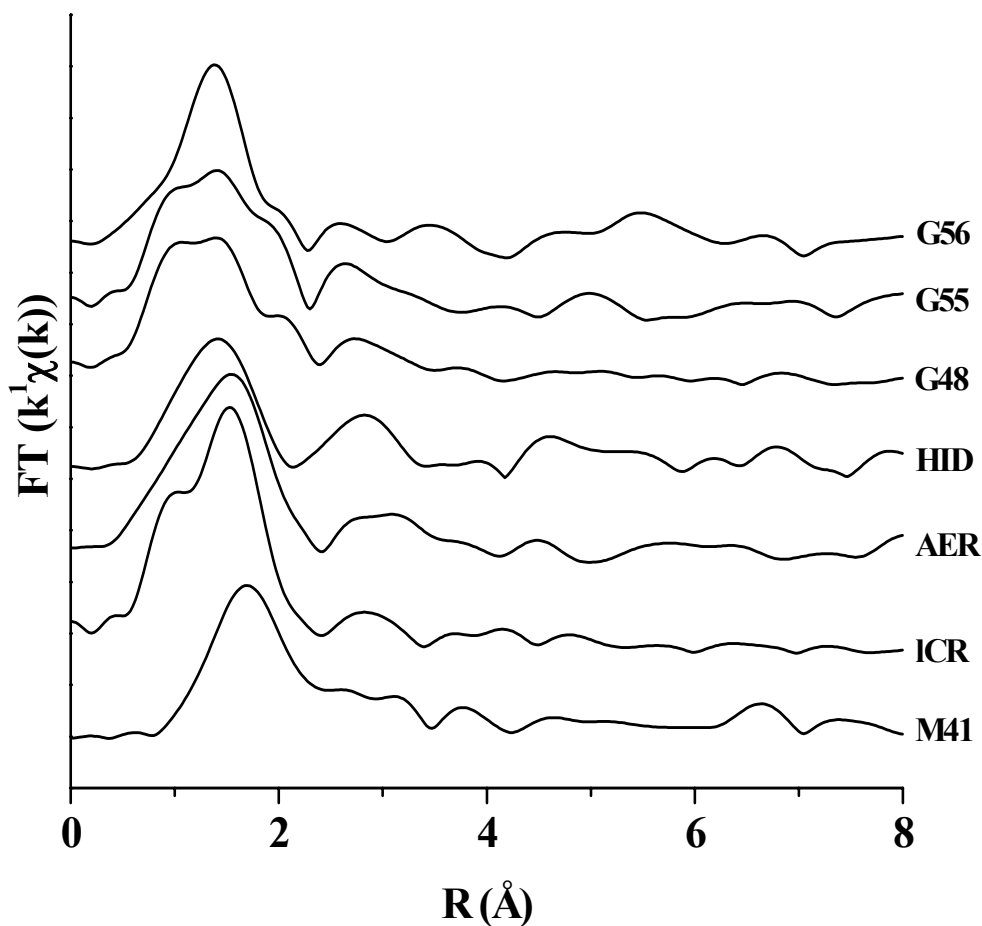


Figura 55. Transformas de Fourier dos sinais de EXAFS dos catalisadores suportados sobre sílicas.

Durante os ajustes, a baixa relação sinal/ruído apresentada pelos espectros não possibilitou o ajuste de parâmetros estruturais além dos primeiros vizinhos: os pares de átomos Zr-C e Zr-O. Todos os demais picos que aparecem após o primeiro são muito afetados por ruído, e por isso, não se pode afirmar com precisão que correspondam a verdadeiras distâncias nos sistemas. Tratamento semelhante foi feito por Vaarne *et al.*²²⁹ em um zirconoceno suportado em sílica e Jezequel *et al.*²⁵⁰ em hafnoceno suportado sobre sílica. Nos sistemas investigados nesta tese, um problema que observamos durante os

ajustes é que não havia reprodutibilidade nos valores de N e sigma, tornando imprecisa uma escolha entre os melhores valores, já que são parâmetros altamente correlacionados.

Desta forma, optou-se pela análise das estruturas através apenas dos valores das distâncias interatômicas (R) mostradas na Tabela 25.

Tabela 25. Resultados obtidos através do ajuste do primeiro pico da FT. R é a distância^[14] interatômica e χ^2 é a qualidade^[15] do ajuste.

Sistema	Par	R	χ^2
G56	Zr-C	1,50 ± 0,02	0,8
	Zr-O	2,02 ± 0,02	
G55	Zr-C	1,92 ± 0,02	0,8
	Zr-O	2,07 ± 0,02	
G48	Zr-C	1,95 ± 0,02	0,7
	Zr-O	2,09 ± 0,02	
HID	Zr-C	2,17 ± 0,02	0,9
	Zr-O	1,98 ± 0,02	
AER	Zr-C	2,00 ± 0,02	0,4
	Zr-O	2,14 ± 0,02	
ICR	Zr-C	1,86 ± 0,02	0,5
	Zr-O	2,05 ± 0,02	
M41	Zr-C	2,20 ± 0,02	1,2
	Zr-O	2,05 ± 0,02	

$$E_0 = \text{Zr-C: } -7,5 \text{ eV e Zr-O: } -3,5 \text{ eV.}^{[16]}$$

Os resultados demonstram que as distâncias dos pares Zr-C variam entre 1,5 e 2,2 Å, ou seja, observa-se uma redução na distância do par Zr-C dos metallocenos suportados

^[14] A medida de distância interatômica (R) tem precisão de 1 %¹⁸³⁻¹⁸⁷.

^[15] A qualidade do ajuste é estimada segundo a média das oscilações de EXAFS observadas e calculadas sendo que menores valores (próximos de 1) asseguram um ajuste de melhor qualidade^{186,187}.

^[16] E_0 é ajustado e mantido constante para cada par de átomos avaliados com a finalidade de corrigir o deslocamento das funções de fase e amplitude¹⁸⁶.

em relação aos metallocenos homogêneos, cujos valores para Cp_2ZrCl_2 e $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ foram, respectivamente 2,34 e 2,35 Å.

Conforme a Figura 56, os resultados obtidos por EXAFS demonstram uma redução na distância interatômica Zr-C à medida que o suporte apresenta maior diâmetro de poros. O sistema ICR apresenta-se mais afastado desta tendência, provavelmente, tendo em vista que seu suporte é constituído de poros mais distintos quanto ao formato: fendas entre as fibras²⁵¹.

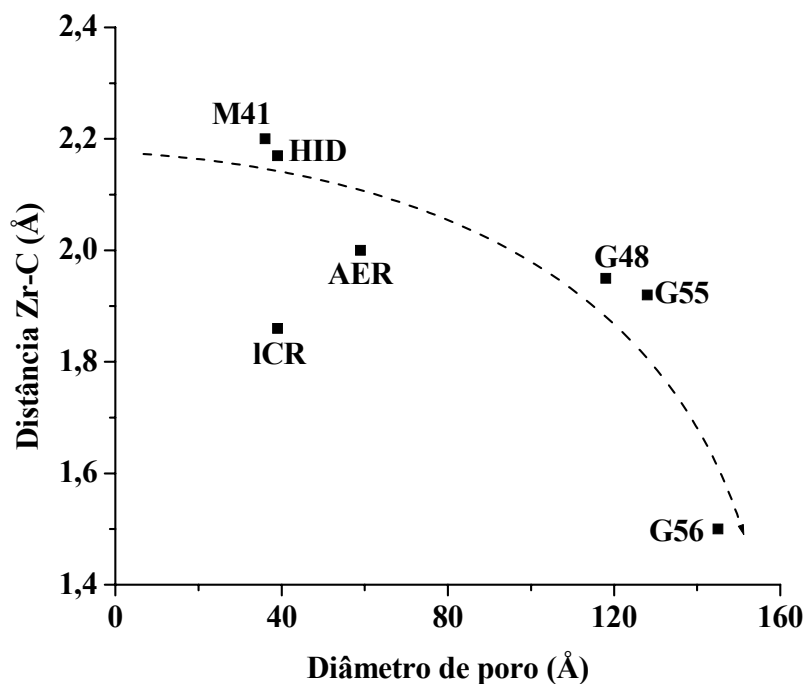
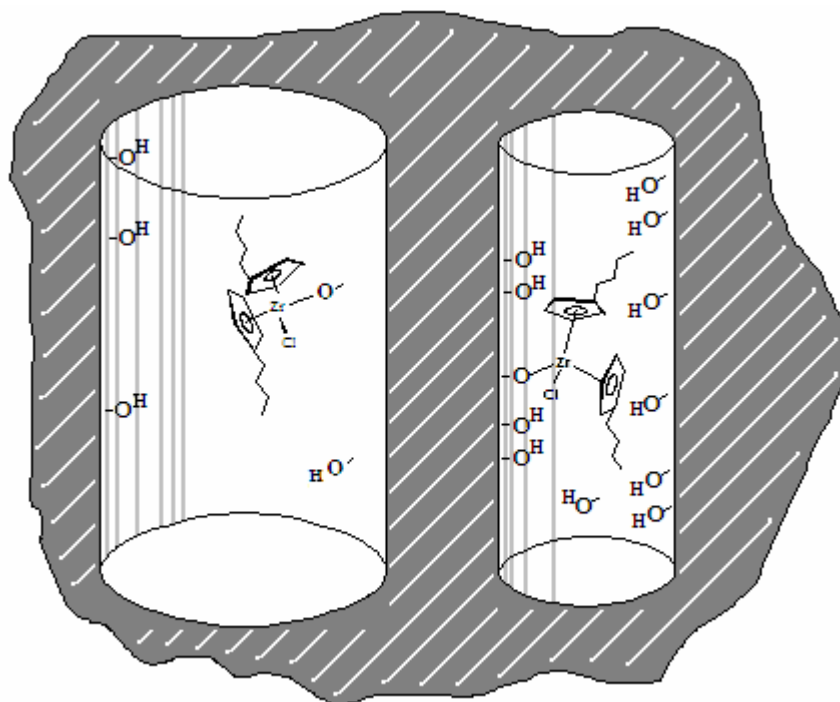


Figura 56. Redução na distância do par Zr-C em função do aumento do diâmetro de poro.

O significado dos dados representados na Figura 56 pode sugerir que o metaloceno fixado no interior dos poros está sujeito à alguma interação com a superfície, neste caso, com as paredes dos poros, que contribuem para a variação da distância do par Zr-C metaloceno fixado.

O efeito da superfície poderia ser originado pela quantidade de grupos silanol nas paredes dos poros. No caso de pequenos poros, a proximidade dos grupos silanol residuais com o metaloceno pode estar causando alguma interação e provocando o aumento na distância Zr-C.

Para verificar esta possibilidade, utilizamos espectroscopia de infravermelho para checar a existência ou não de grupos silanol intra-globulares na região de 3650 cm^{-1} ,¹⁰⁴ e verificamos a existência de grupos silanol residuais intra-globulares no espectro de infravermelho do catalisador M41 e em menor quantidade para o catalisador G56. Podemos então sugerir que menores poros podem possuir maior quantidade de grupos silanol que não foram usados na imobilização dos metallocenos, mas que podem interagir com os metallocenos imobilizados, devido a sua proximidade dado ao menor diâmetro do poro, de forma a aumentar a distância Zr-C, conforme ilustrado pelo Esquema 32.



Esquema 32. Poro de maior diâmetro (esquerda) e poro de menor diâmetro (direita) com grupos silanol intra-globulares.

A concentração de recobrimento na superfície (Γ) proposta por Amati e Kováts²⁴⁹ também pôde ser relacionada à distância Zr-C dos metallocenos imobilizados na superfície do suporte, como mostra a Figura 57.

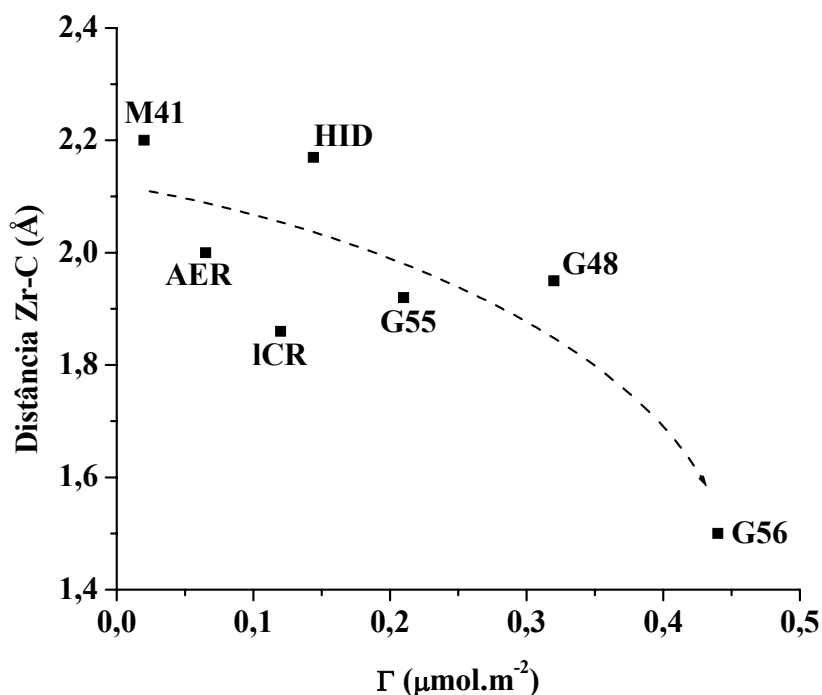


Figura 57. Efeito da concentração de recobrimento de superfície (Γ) sobre a distância Zr-C dos metallocenos suportados.

Como visto anteriormente na Figura 53, o aumento da concentração de recobrimento é acompanhado do aumento na polaridade da superfície do catalisador. Este aumento de polaridade parece ter como consequência um efeito sobre a distância de ligação Zr-C. Uma maior proximidade entre zirconocenos suportados, e consequentemente entre anéis Cp, poderia levar eventualmente a uma repulsão local entre os anéis aromáticos dos metallocenos, o que poderia vir a acarretar uma redução na distância Zr-C. No entanto, no caso dos catalisadores M41 e G56 com valores de C semelhantes, só a polaridade de superfície não é suficiente para explicar a variação na distância Zr-C.

6.1.1.5. A micro-estrutura das partículas de catalisador

As sílicas e os catalisadores suportados obtidos foram caracterizados pela técnica de Espalhamento de Raios-X em Baixo Ângulo (SAXS).

A estrutura multi-escala de uma partícula fractal^[17] pode ser estudada por SAXS²⁵³ através das diferenças nas densidades eletrônicas do material através do perfil de intensidade de espalhamento de raios-X²⁵⁴⁻²⁵⁸, que é determinado experimentalmente como um vetor de espalhamento q gerando o gráfico $I(q) \times q$.

A Figura 58 apresenta curvas típicas de SAXS, plotadas como $I(q) \times q$, para as sílicas utilizadas como suporte dos sistemas catalíticos. Podem ser identificadas duas regiões distintas nas curvas, através das diferentes declividades plotadas utilizando ajuste linear. O ponto onde as retas se interceptam (qb) corresponde à escala espacial das partículas primárias (ξ), calculada pela expressão $\xi = 2\pi/qb$.

A aglutinação destas partículas de tamanho ξ leva à formação de agregados²⁵⁹ que compõem os grãos de sílica e do catalisador suportado.

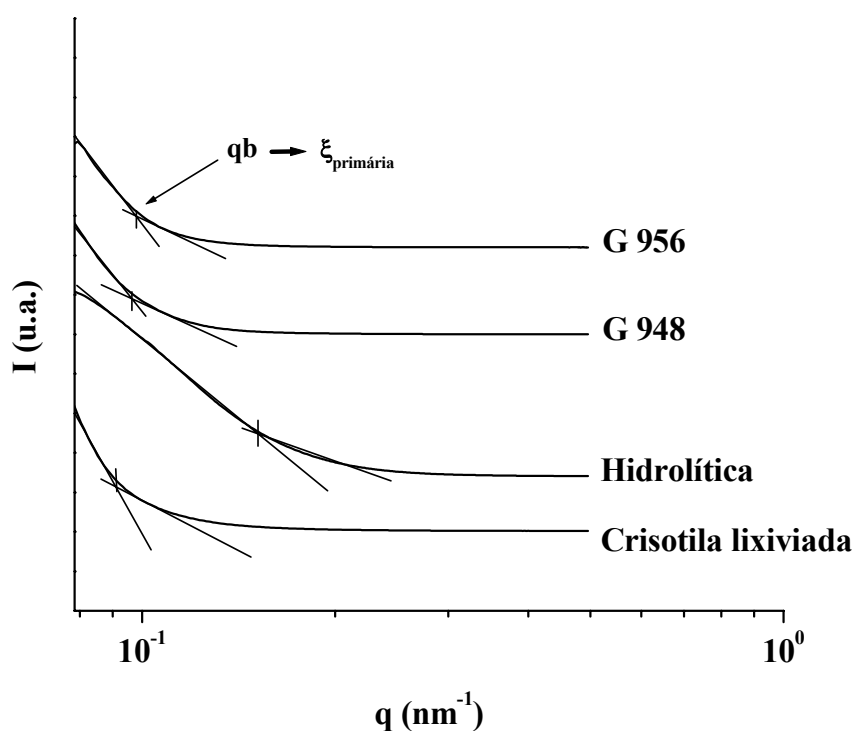


Figura 588. Curvas de SAXS, plotadas como $I(q) \times q$, para as sílicas utilizadas como suportes dos sistemas catalíticos.

[17] Os fractais são formas geométricas, com padrões complexos que se repetem infinitamente, de forma iterativa, mesmo limitados a uma área finita, que não são passíveis de serem representados pela geometria clássica (Euclidiana). Objetos fractais possuem uma simetria de dilatação, de propagação, podendo ser randômica ou determinística. Se ampliados, a porção amplificada assemelha-se à original, ou seja, à medida que a resolução de observação aumenta, o objeto continua parecendo o mesmo: ele é auto-similar. Trata-se de uma forma de expressar dimensões (complementarmente à dimensão Euclidiana (que considera linha, superfície e sólido) e à dimensão topológica (na qual um objeto deve ser cortado para ser dividido em duas partes iguais)). Nesse sentido existe fractal de massa, de superfície e de tempo.²⁵²

A declividade das curvas na região de ξ tem coeficiente maior que -3,5 para todas as amostras na região onde $q < q_b$. Na região onde $q > q_b$ possui coeficientes de -1,4 e -2,7 para a crisotila lixiviada e a sílica hidrolítica, respectivamente, enquanto para as sílicas comerciais o coeficiente é $\geq -3,0$, sendo que estes coeficientes correspondem a materiais não fractais. O valor de ξ pode fornecer informações a respeito da estrutura das partículas após a imobilização dos metalocenos, já que é no interior dos poros e espaços entre partículas que estas espécies ficam fixadas, conforme sugerido pelos dados calculados pelo método BET.

A Figura 59 apresenta as curvas de SAXS, plotadas como $I(q) \times q$, para os sistemas catalíticos suportados sobre as sílicas.

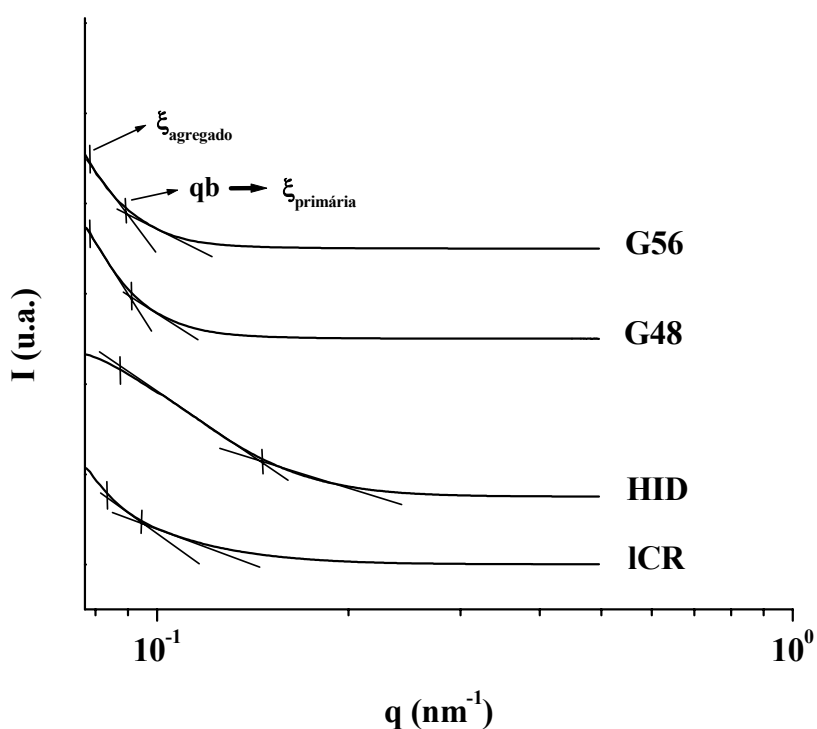


Figura 59. Curvas de SAXS, plotadas como $I(q) \times q$, para os sistemas catalíticos suportados sobre as sílicas.

A Figura 59 mostra curvas de SAXS dos sistemas catalíticos de mesmo perfil em relação às curvas de SAXS obtidas para as sílicas. Quanto aos valores de escala espacial das partículas primárias (ξ), houve um aumento destes valores em alguns sistemas após a imobilização dos metalocenos, conforme mostrado na Tabela 26.

Tabela 26. Escala espacial das partículas primárias dos suportes e catalisadores e dos agregados de partículas dos catalisadores.

Sílica	$\xi_{\text{primária}}$ (nm)	Catalisador	$\xi_{\text{primária}}$ (nm)	ξ_{agregado} (nm)
G 956	40	G56	45	76
G 948	37	G48	42	75
Hidrolítica	20	HID	20	40
Crisotila lixiviada	19	ICR	19	59

A Tabela 26 mostra que para as sílicas comerciais houve aumento na escala espacial das partículas primárias após a imobilização dos metalocenos, ou seja, as partículas de catalisador são compostas por partículas de maior escala que no suporte puro original.

Já para os sistemas HID e ICR não se notam diferenças nas escalas espaciais das partículas primárias antes e após a imobilização dos metalocenos.

A escala espacial dos agregados (ξ_{agregado}) formados pela aglomeração das partículas primárias também foi estimada tomando como base o primeiro ponto do ajuste linear da declividade da primeira região que antecede qb. A maior parte dos sistemas parecem serem formados por agregados de 2 partículas primárias com exceção do sistema ICR, com escala de agregado de aproximadamente 3 vezes superior à escala da partícula primária.

Quanto às influências das propriedades texturais dos suportes sobre os valores de ξ_{agregado} após a imobilização, o maior espalhamento de raios-X observado no espectro de SAXS e que leva ao cálculo de tamanho de escala de agregado de partícula, é consequência de espaços vazios na amostra, neste caso, presença de poros. Desta forma, como visto anteriormente com as características texturais, o aumento no teor de metaloceno imobilizado sobre a superfície dos suportes eleva o valor da polaridade de superfície (C) das partículas de catalisador. A Figura 60 mostra que este aumento na polaridade parece ter levado ao aumento na escala espacial de agregados de partículas.

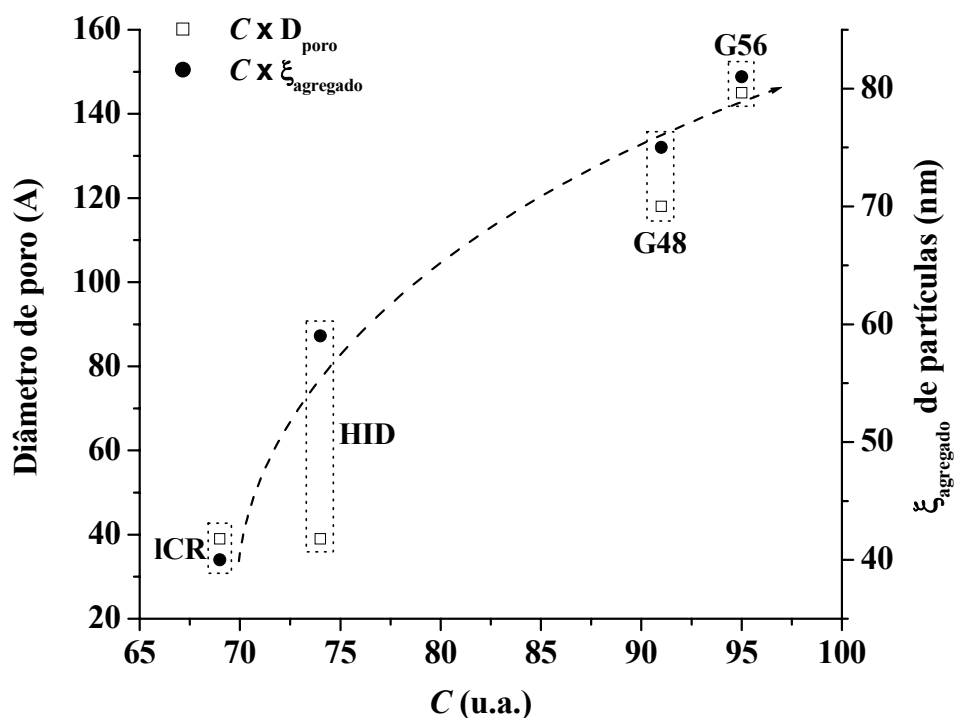


Figura 59. Influência da polaridade de superfície das partículas de catalisador sobre o tamanho dos poros e agregados de partículas.

6.1.1.6. Características morfológicas das partículas de catalisador

Microscopia de força atômica (AFM) é uma técnica complementar às técnicas de adsorção de nitrogênio (método BET) e de SAXS, que auxilia na caracterização de superfícies micro- e mesoporosas²⁶⁰. No caso de catalisadores suportados, imagens de AFM complementam resultados obtidos pela adsorção de nitrogênio, através da elucidação do formato das entradas de poros, suas dimensões e tipos de relevo (com fendas ou orifícios e a morfologia das partículas).

Para os catalisadores suportados sobre as sílicas comerciais G55 e G48 (Figura 61), as imagens de AFM mostram a homogeneidade no formato de grãos e poros. Os mesoporos destes sistemas são observados na forma de poros com forma de fendas entre os grãos compactos, com largura da ordem de 130 Å, confirmando as medidas obtidas por BET (Tabela 23).

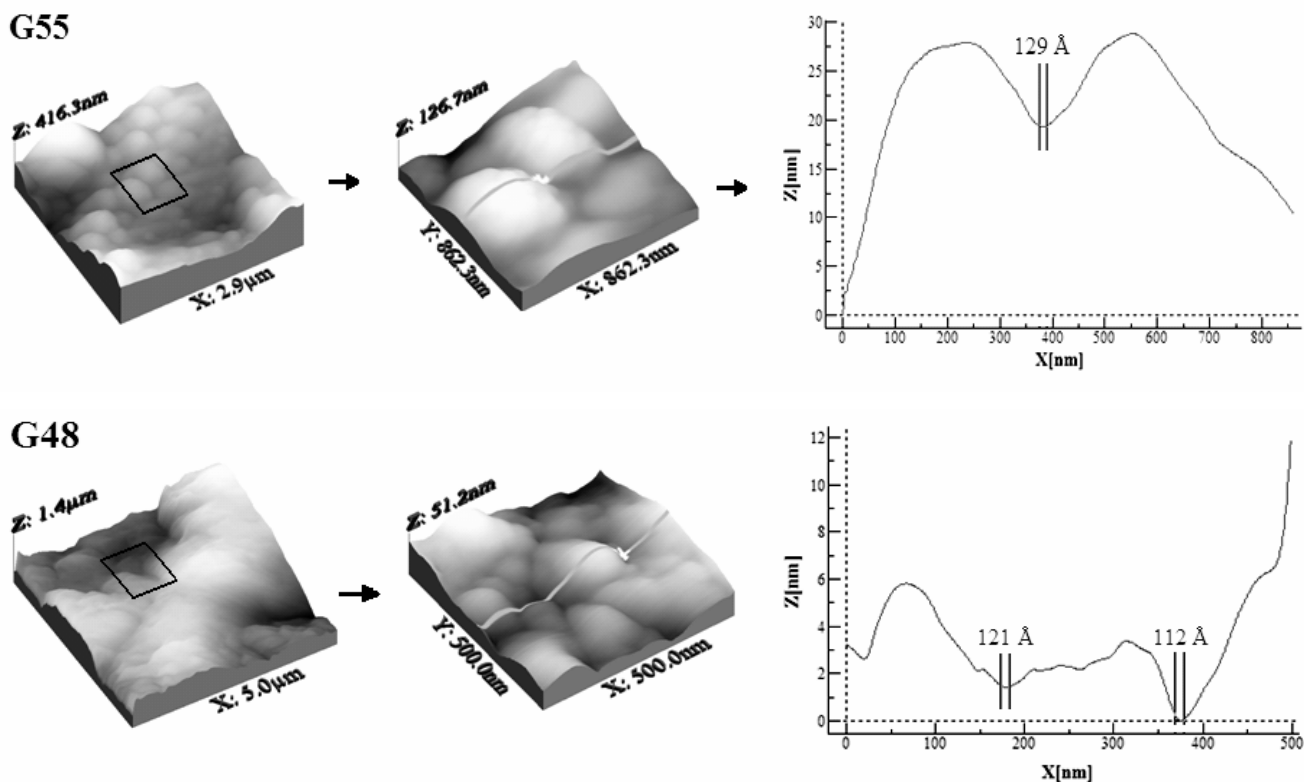


Figura 60. Catalisadores G55 e G48 observados por AFM.

Para o catalisador suportado sobre a sílica obtida pelo método sol-gel, HID (Figura 62) com uma área específica elevada, observa-se uma superfície rugosa composta por pequenas partículas, apresentando mesoporos com diâmetro na faixa de 55 Å.

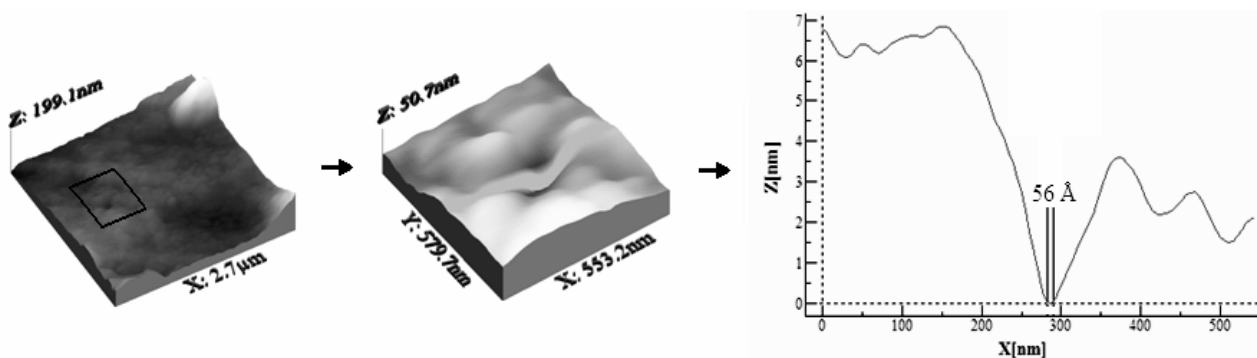


Figura 61. Catalisador HID observado por AFM.

O sistema AER (Figura 63) mostra um perfil diferenciado das demais: grande quantidade de pequenos fragmentos cercado fragmentos maiores. Isso oferece uma grande quantidade de partículas e fendas que aumentam a área, mesmo com mesoporos na ordem de 80 Å de diâmetro.

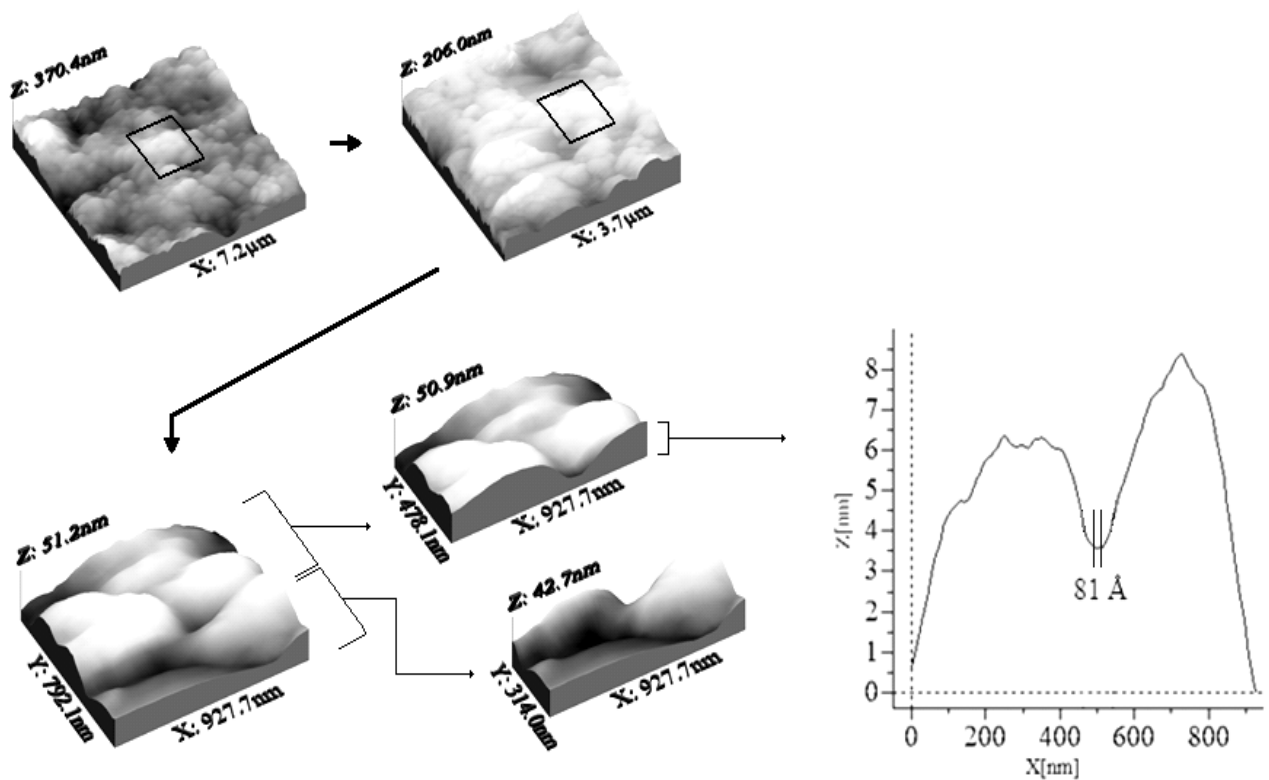


Figura 62. Catalisador AER observado por AFM. O corte em perfil no relevo mostra as medidas de um poro com forma de fenda na superfície.

Para os sistemas M41 e ICR não foi possível verificar o tamanho dos poros por AFM. Utilizou-se a técnica então para avaliar apenas morfologia (Figura 64) e tamanho de partículas.

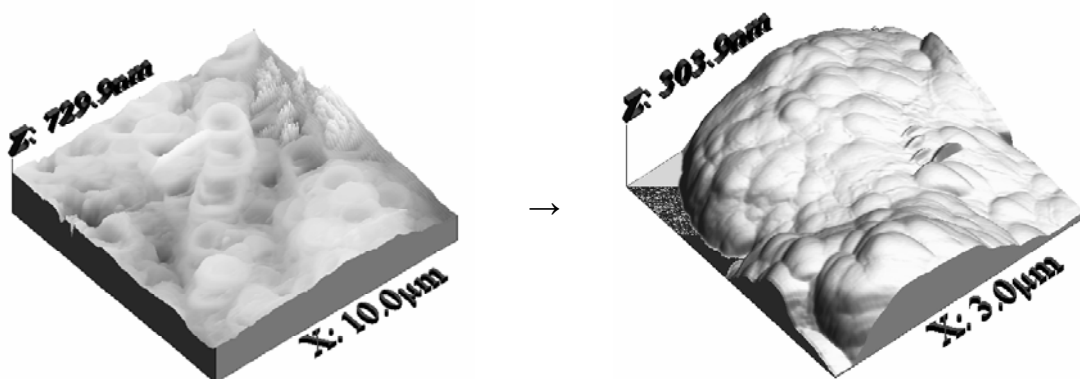


Figura 63. Imagens de AFM do suporte MCM-41 (esquerda) e do sistema catalítico M41 (direita).

A Figura 64 mostra que após a imobilização dos metalocenos houve uma modificação na morfologia do grão, que ficou irregular e teve seu diâmetro médio reduzido de 1,7 para 0,23 μm . Provavelmente, a imobilização dos zirconocenos acarreta uma desagregação das partículas que constituem o grão.

O sistema suportado sobre sílica fibrosa (Figura 65) apresentou regularidade no tamanho das camadas que compõe o grão.

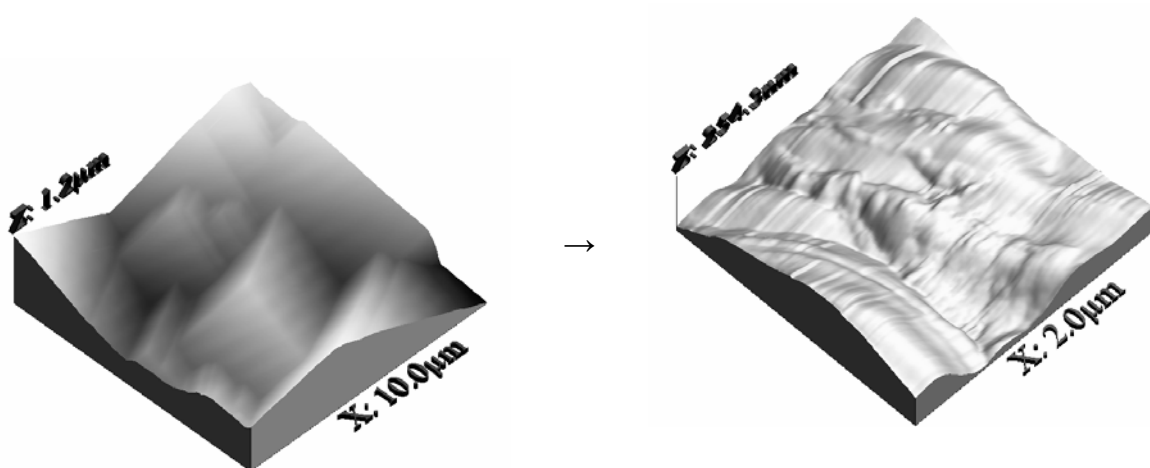


Figura 64. Imagens de AFM do suporte Crisotila (esquerda) e do sistema catalítico ICR (direita).

As fibras presentes no suporte antes da imobilização apresentam-se sobrepostas na forma de camadas possuindo uma microestrutura organizada com uma espessura média de 0,2 μm de espessura. Após a imobilização dos metalocenos, as camadas não apresentam mais a organização mostrada pelo suporte, mas conservam a estrutura na forma de fibra, agora com tamanho de camada reduzida para 0,13 μm.

Para os catalisadores G56 e HID, pode-se confirmar através de AFM, o tamanho de agregado (ξ_{agregado}) calculado por SAXS. As partículas em escala de nanômetro (nm) vistas nas imagens são aglomerados formados por agregados de partículas, como mostrado na Figura 66.

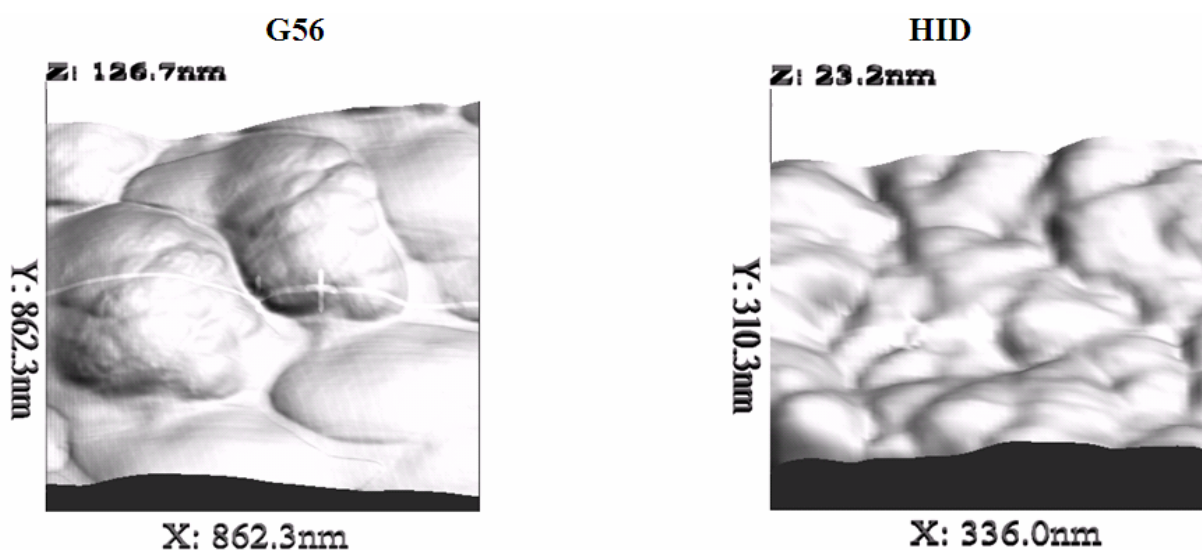


Figura 65. Imagem de superfície dos sistemas G56 e HID mostrando os agregados de partículas.

A Figura 66 ilustra, de forma ampliada, os agregados que formam as partículas. A escala de tamanho das imagens em nanômetros mostra pequenas partículas com aproximadamente 80 nm para G56 e de aproximadamente 40 nm para HID, concordando com as medidas de SAXS (ξ_{agregado} de 76 nm para G56 e 40 nm para HID).

6.1.2. Atividade catalítica dos catalisadores suportados em polimerização de etileno

A atividade catalítica dos catalisadores suportados em ordem decrescente de atividade em polimerização de etileno é mostrada na Figura 67.

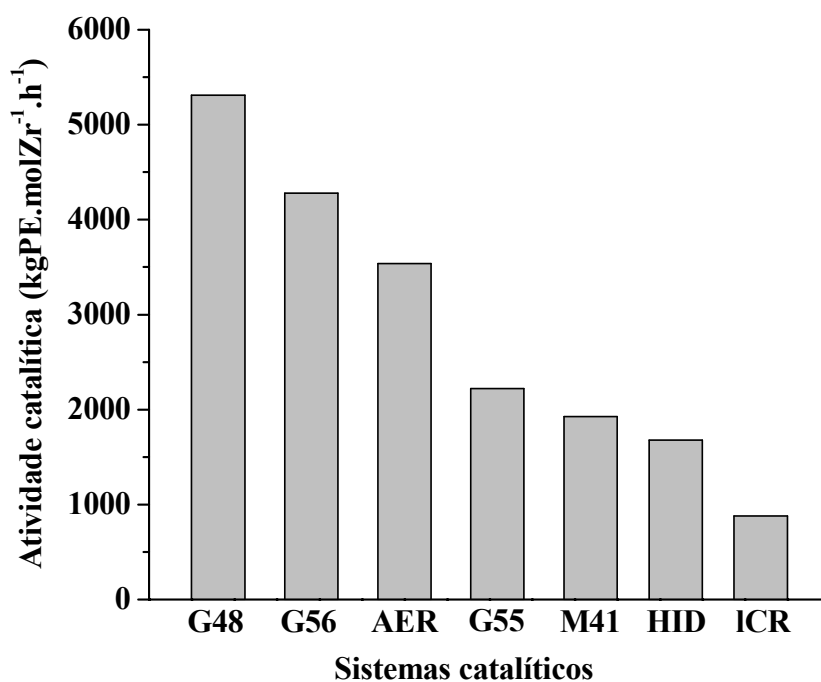


Figura 66. Atividade catalítica em polimerização de etileno dos catalisadores suportados sobre sílicas.

Os sistemas suportados sobre sílicas apresentaram diferentes atividades catalíticas que podem ser reflexo do teor de metal imobilizado bem como pelos fatores estéricos e estruturais imposto pelo suporte aos metalocenos suportados, além dos fatores eletrônicos resultante da interação entre os metalocenos.

6.1.2.1. Influência da natureza eletrônica dos metalocenos suportados sobre a atividade catalítica

A similaridade das bandas de absorção de UV-vis dos sistemas estudados não nos permitiu correlacionar absorção com atividade ou propriedades dos polímeros obtidos de forma direta, como as correlações obtidas com os metalocenos homogêneos. Uma tentativa de correlacionar a diferença entre a banda de absorção do sistema suportado e a banda de absorção do sistema suportado ativo (após a adição do co-catalisador MAO) é mostrada na Figura 68.

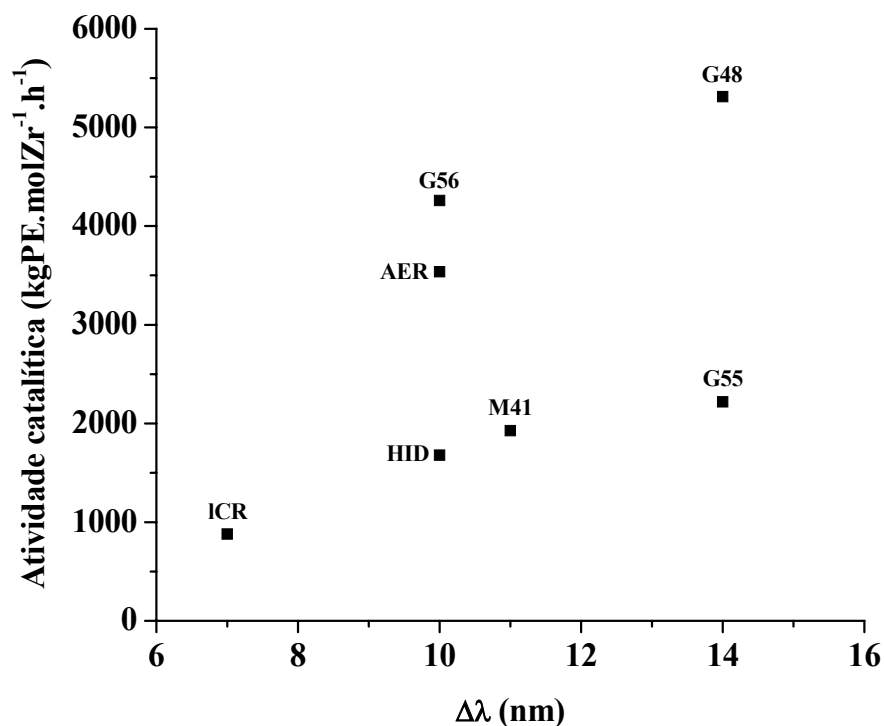


Figura 67. Relação entre atividade catalítica e a diferença da banda de absorção do sistema suportado e a banda de absorção do sistema suportado ativo após a adição de MAO.

A maior parte dos sistemas concorda com a tendência sugerida de que o aumento na diferença do deslocamento batocrômico após a adição de MAO e formação da espécie ativa parece levar ao aumento da atividade catalítica. No entanto, sendo os metalocenos imobilizados de mesma natureza, fica evidente que é o tipo de suporte e suas propriedades que têm influência sobre a atividade catalítica em polimerização de etileno.

6.1.2.2. Influência do método de síntese da sílica sobre a atividade catalítica

A Figura 69 mostra a correlação entre a natureza dos suportes de sílica e a atividade catalítica. Os dados são apresentados em cinco grupos: sílica fibrosa, sílica xerogel, sílica cristalina, sílica aerogel e sílicas comerciais. Para cada catalisador suportado, teor de metal fixado também foi incluído.

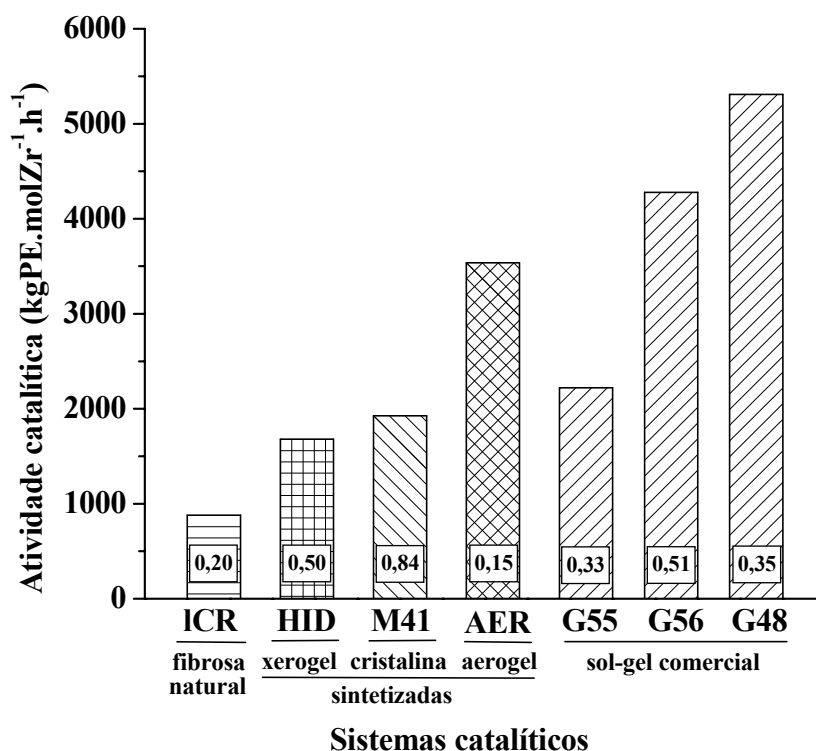
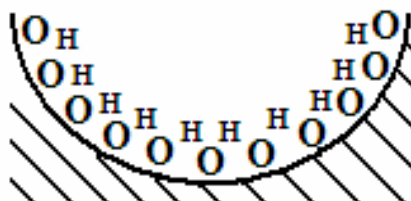


Figura 69. Relação entre o tipo de sílica e a atividade do sistema catalítico na reação de polimerização. Teor de Zr (% Zr/SiO₂) no detalhe das barras.

De acordo com a Figura 69, a maior atividade catalítica foi obtida com o catalisador fixado sobre sílicas comerciais Grace 956 e Grace 948, seguida pela que foi preparada sobre sílica aerogel (AER). A menor atividade catalítica foi obtida com o sistema suportado sobre a sílica fibrosa ICR. Estas diferenças não podem ser associadas ao teor de metal fixado, uma vez que sistemas suportados com teores semelhantes de Zr (compare, por exemplo, ICR e AER) exibiram comportamentos completamente opostos em termos de atividade catalítica.

Iler¹⁰⁶ observou que em poros com diâmetro inferior que 100 Å, a curvatura negativa (Esquema 33) leva os grupos silanol a se aproximarem, favorecendo a formação de pontes de hidrogênio e aumentando, assim, a estabilidade dos grupos silanol, e conseqüentemente dificultando a desidroxilação.



Esquema 33. Proximidade dos grupos silanol em um poro com diâmetro inferior a 100 Å.

A proximidade dos grupos silanol pode promover a geração de espécies bidentadas, que são conhecidas pela inatividade em polimerização. Tal fenômeno já foi citado na literatura na investigação do efeito do tratamento térmico da sílica (e, portanto sobre a densidade de grupos silanol) sobre o teor de zirconocenos imobilizados na superfície e sobre a atividade catalítica. Um maior número de grupos silanol (gerados em um tratamento térmico a baixas temperaturas) leva a um maior teor de metal imobilizado, mas os metalocenos suportados são menos ativos em polimerização de etileno²⁴⁶.

De acordo com a Tabela 23, as sílicas hidrolítica, aerogel e MCM-41 apresentam diâmetro de poro inferior a 100 Å. O alto teor de metal observado para HID e M41 pode ter gerado espécies bidentadas, que não são ativas em polimerização, levando a uma menor atividade em relação ao sistema AER apesar do maior teor de metal imobilizado na superfície.

A Figura 70 mostra um aumento na atividade catalítica com o aumento no diâmetro de poro. Nos sistemas comerciais, o diâmetro de poro da ordem de 118 a 145 Å, parece não impedir a difusão de monômero até o metaloceno.

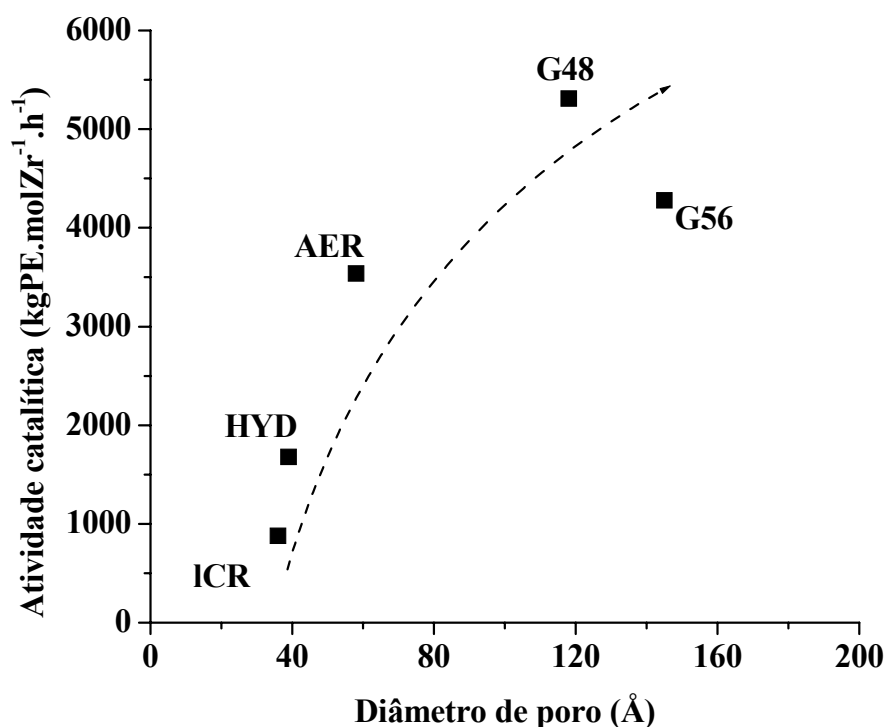


Figura 68. Relação entre diâmetro de poro do suporte e atividade catalítica em polimerização de etileno.

Efeito similar ao mostrado pela Figura 70 foi observado na literatura. Pullukat²⁶¹ também observou que maiores diâmetros de poro na sílica utilizada como suporte para o metaloceno $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ levavam a maior atividade catalítica. No entanto, sua observação foi apenas quantitativa, não ponderando alguma explicação para as observações.

6.1.2.3. Influência das propriedades texturais sobre a atividade catalítica

6.1.2.3.1. Distribuição de tamanho de poros

Sílicas com tamanho de poros entre 50 e 200 Å são as mais escolhidas pela indústria no uso de suportes para catalisadores²⁶². O método de BET possibilita a análise da distribuição de tamanho de poros na faixa de microporos (poros com diâmetro de até 20 Å) e mesoporos (poros com diâmetro entre 20 e 500 Å). Desta forma, uma análise da distribuição de tamanho de poros nas sílicas utilizadas pode determinar a fração de micro- e mesoporos presente nas sílicas e sua relação com atividade catalítica dos sistemas suportados sobre as mesmas.

As curvas de distribuição de tamanho médio dos poros em função da área de poros e do volume dos poros para os sistemas catalíticos suportados sobre as sílicas estão representadas nas Figuras 71 e 72, respectivamente. Notam-se, para todas as curvas, duas regiões: uma de diâmetro de poros entre 10 e 40 Å, caracterizando microporos; e outra região na qual, a partir de 45 e 80 Å, tem-se um alargamento na distribuição dos tamanhos de poros, caracterizada pelo aumento de diâmetro e área destes poros. Para todos os catalisadores há regiões distintas de distribuição de tamanho, G48, G56, G55 e AER entre 50 e 160 Å aproximadamente, e M41, HID e ICR entre 17 e 65 Å, aproximadamente.

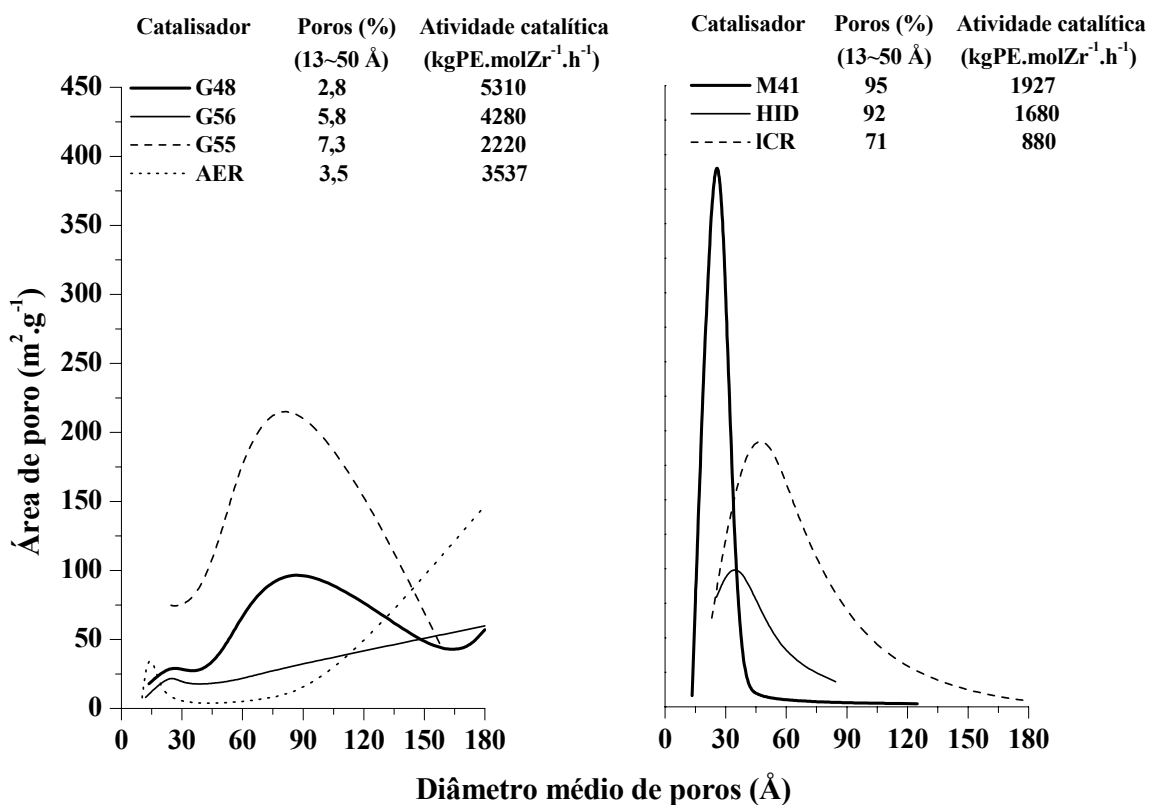


Figura 69. Curva de distribuição de tamanho médio de poros em função da área dos poros.

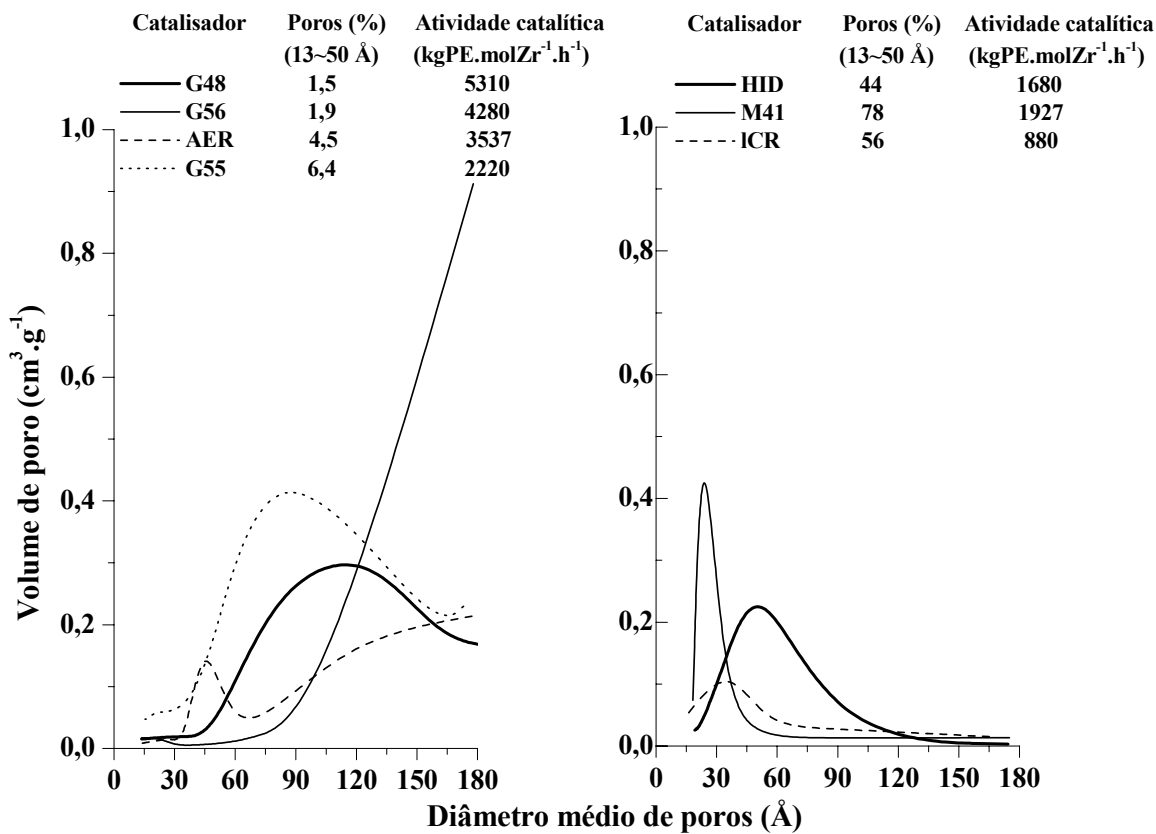


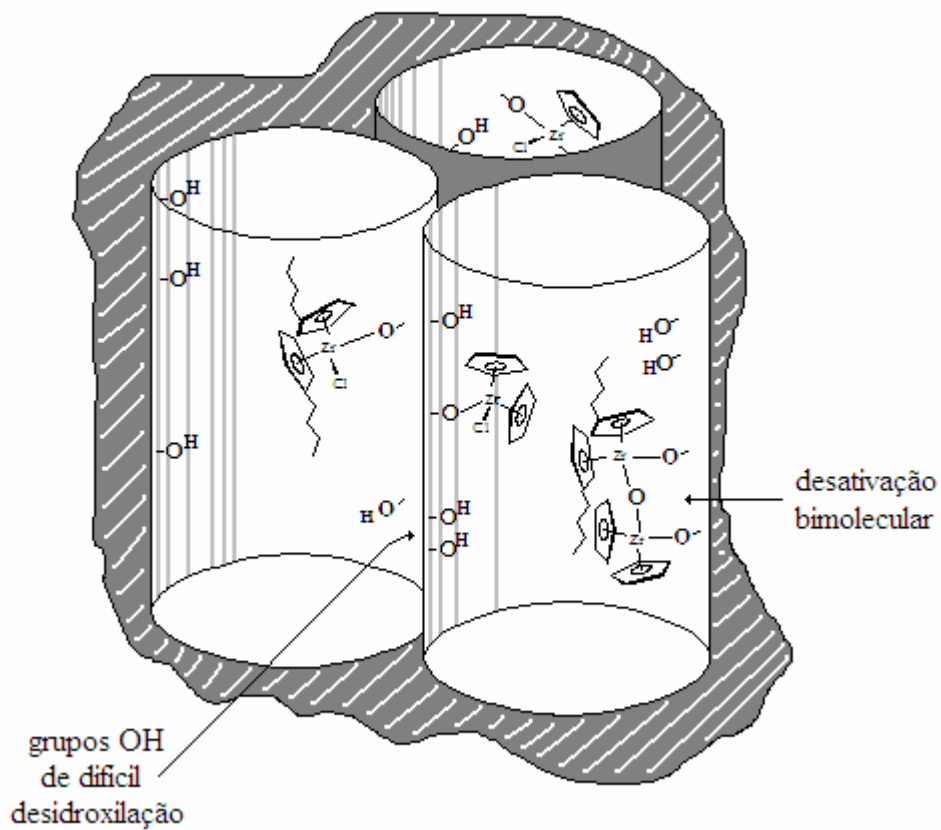
Figura 70. Curva de distribuição de tamanho médio de poros em função do volume de poros.

As curvas foram integradas na totalidade e entre os limites na faixa de 13 a 50 Å e 51 a 180 Å, de forma a se obter o percentual de área de microporos que compõe a área total na faixa de diâmetro dos poros analisados. Dentre as sílicas de menor fração de microporos destacam-se as comerciais com uma relação bem clara da influência dos pequenos poros sobre a atividade catalítica. Os resultados concordam com as observações de McDaniel ⁷⁸ que avaliou várias sílicas com um mesmo valor de área específica, porém, com distribuição de tamanhos de poros diferentes, mostrando que a atividade catalítica em catalisadores suportados aumentava com a redução na fração de pequenos poros, com diâmetro inferior a 100 Å. Em outras palavras, uma maior quantidade de pequenos poros torna a superfície da sílica descontínua, formando obstáculos causados pela redução na espessura das paredes destes poros, neste caso, obstáculos tanto para o catalisador, para o co-catalisador, como para o monômero. Stoilkovic *et al.* ⁷⁹, variando a fração de microporos, simularam matematicamente a criação de obstáculos na superfície da sílica e sua influência sobre a quantidade de sítios cataliticamente ativos, concordando com a redução de atividade em função do aumento na fração de microporos na distribuição de tamanho de poros.

Os resultados mostram que o aumento no percentual de microporos levou à redução na atividade catalítica das sílicas comerciais, sugerindo que, neste caso, a distribuição de tamanho de poros explica a diferença de atividade entre os sistemas suportados sobre sílicas comerciais de mesma natureza como sendo função de propriedades texturais.

Além da superfície descontínua e dos obstáculos impostos pelos pequenos poros, as observações concordam com o proposto por Iler ¹⁰⁶, de que em poros com pequeno diâmetro (Esquema 34) há dificuldade na desidroxilação e imobilização dos precursores metalocenos. Contudo, no caso de imobilização, pode haver ainda desativação bimolecular das espécies devido à proximidade entre as mesmas, reduzindo a atividade catalítica.

Poros de pequeno diâmetro (< 100 Å)



Esquema 34. O efeito causado por poros de pequeno diâmetro na natureza das espécies de metallocenos imobilizados.

6.1.2.3.2. Tamanho de partícula

Neste estudo, o tamanho médio de partícula foi medido por AFM. A Figura 73 relaciona o tamanho de grão do suporte com a atividade catalítica em polimerização de etileno.

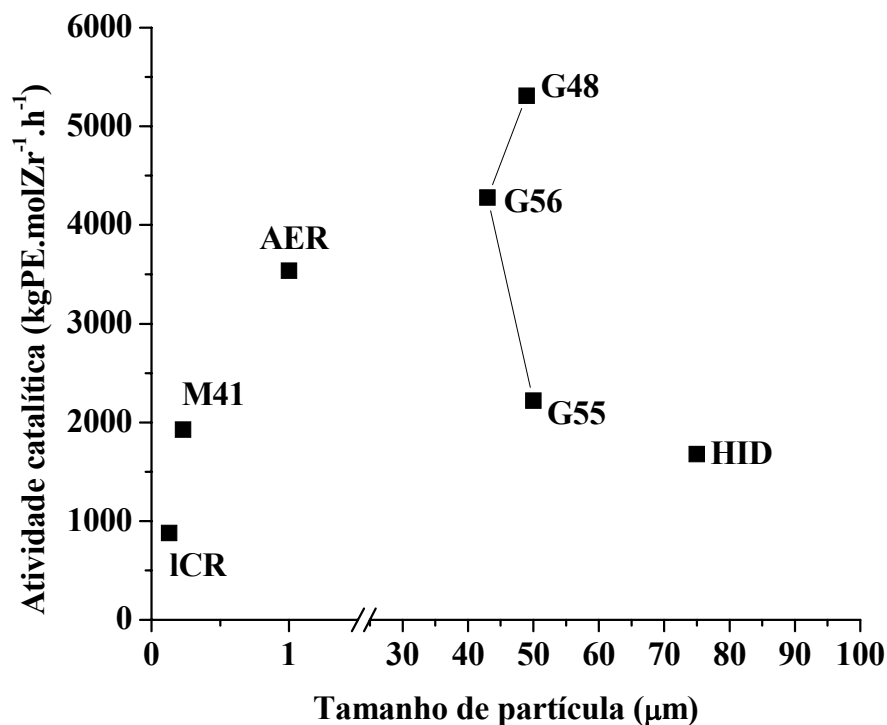


Figura 71. Influência do tamanho da partícula, determinado por AFM, sobre a atividade em polimerização de etileno.

De acordo com a Figura 73, as maiores atividades catalíticas foram obtidas com os sistemas de tamanho médio de partícula da ordem de 50 μm. O sistema com partículas de tamanho médio superior apresentou baixa atividade. As partículas de AER, com tamanho muito menor, obtiveram atividade intermediária. Embora aerogéis similares tenham valores reportados em aproximadamente 50 nm, determinados por SAXS²⁶³, usando AFM verificamos a existência de partículas com tamanho médio de 0,33 μm (330 nm) e uma segunda coleção de partículas de 1,6 μm (1.600 nm) de diâmetro. Os sistemas ICR e M41 possuem os menores tamanhos de partícula (0,13 e 0,23 μm de diâmetro médio de partícula, respectivamente), apresentando baixas atividades. O efeito do tamanho da partícula de catalisador também foi investigado pelo grupo de Fink²⁶⁴. Os autores observaram que partículas com tamanho menor que 10 μm levam a melhores atividades em polimerização de etileno. Nestes sistemas, este comportamento foi explicado em

termos de uma distribuição homogênea e uniforme de co-catalisador MAO sobre a superfície do suporte.

As partículas de HID apresentaram o maior tamanho de partícula e a menor atividade, embora tenham tido o maior teor de metal fixado (da ordem de 0,5 % Zr/SiO₂) o mesmo teor de metal fixado sobre as sílicas comerciais G48, G55 e G56, que exibiram elevada atividade catalítica com menor tamanho de partícula.

6.1.3. Características dos polímeros obtidos

Os polímeros resultantes foram caracterizados por GPC e DSC. A Tabela 27 apresenta o peso molecular, a distribuição de peso molecular (PDI) e cristalinidades (χ). Os dados de atividade também foram incluídos a título de comparação.

Tabela 27. Atividade catalítica e propriedades dos polietilenos resultantes.

Catalisador	Atividade catalítica (kgPE·molZr ⁻¹ ·h ⁻¹)	Mw (kg·mol ⁻¹)	PDI	χ (%)
G56	4280	423	2,0	66,0
G55	2220	338	2,1	49,8
G48	5310	258	1,9	60,4
HID	1680	356	3,0	47,4
AER	3537	343	2,0	53,0
ICR	880	484	1,9	31,0
M41	1927	378	2,1	49,0

[Zr] = 10⁻⁵ mol·L⁻¹; [Al/Zr] = 1000; V = 0,15 L tolueno; P = 1 bar etileno; T = 60 °C; t = 30 min.

De acordo com a Tabela 27, o peso molecular dos polímeros resultantes está entre 258 e 484 kg·mol⁻¹. Polidispersidade (PDI) ficou em torno de 2. O maior alargamento na polidispersidade foi observado no caso de HID.

Os polímeros apresentaram pontos de fusão similares, da ordem de 133 °C, e cristalinidade entre 31 e 66%. No caso das sílicas comerciais, o aumento no peso molecular dos polímeros obtidos foi acompanhado de aumento de cristalinidade.

O sistema M41 produziu polímeros de peso molecular intermediário quando comparados pelos polímeros obtidos por Rahiala *et al.*²⁶⁵ que usou somente Cp₂ZrCl₂

suportado sobre MCM-41 ($431 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$), porém utilizando temperatura de polimerização de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ e pressão de etileno de $2,5 \text{ bar}$. Kumkaew *et al.* ²⁶⁶ suportou $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ sobre MCM-41 obtendo polímeros com baixo peso molecular de ($260 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$). Dong *et al.* ¹¹⁹ também utilizando Cp_2ZrCl_2 suportado no interior dos poros de MCM-41 cita o mecanismo de polimerização por extrusão, no qual as cadeias de polímero são orientadas pelos poros do suporte gerando nano-fibras de polímero com ponto de fusão semelhante ao encontrado neste trabalho. Para metallocenos suportados sobre crisotila não há dados citados na literatura.

A Figura 74 mostra um difratograma de XRD de amostras de polietilenos preparadas com os suportes sílica Grace 948, crisotila e MCM-41. Os cristais ortorrômbicos da fração cristalina de polietileno presente nas amostras apresentam picos de difração em $21,6^\circ$ e $24,0^\circ$ para os polímeros obtidos com os catalisadores G48 e M41, e $21,8^\circ$ e $24,2^\circ$ para o polímero obtido com o catalisador ICR, sugerindo a existência de cristais de cadeias estendidas ^{118,267}. A menor intensidade de difração para o difratograma do polímero obtido com o catalisador ICR concorda com o valor de menor cristalinidade obtido para este polímero ($\chi = 31 \%$). O pequeno halo em torno de $19,5^\circ$ no polímero obtido com o catalisador M41 indica a existência de cadeias dobradas.

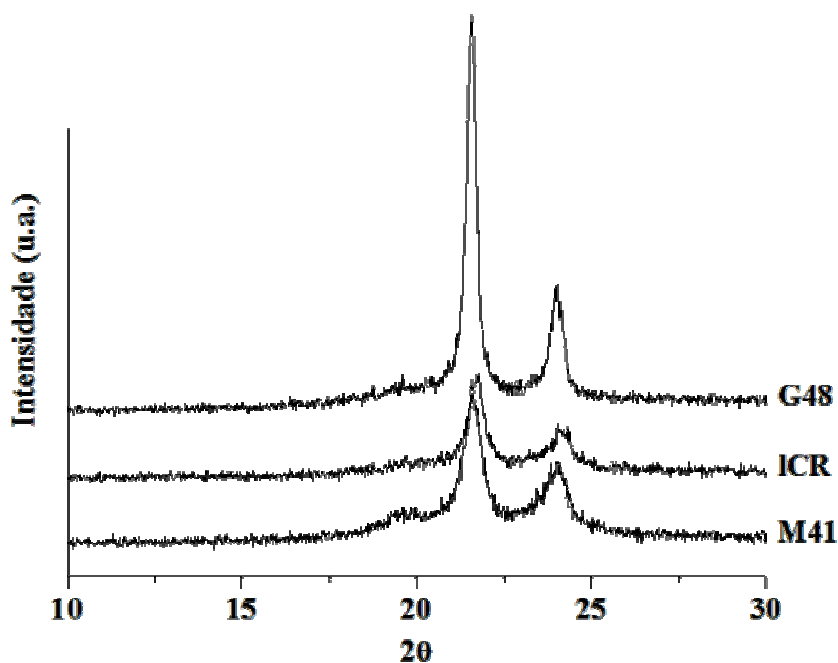


Figura 72. Difratogramas de XRD de polietilenos obtidos com os catalisadores suportados G48, ICR e M41.

As morfologias dos polímeros resultantes foram estudadas utilizando MEV. A Figura 75 mostra as micrografias de SEM dos polímeros obtidos com os catalisadores G48, ICR e M41 revelando a existência de fibras.

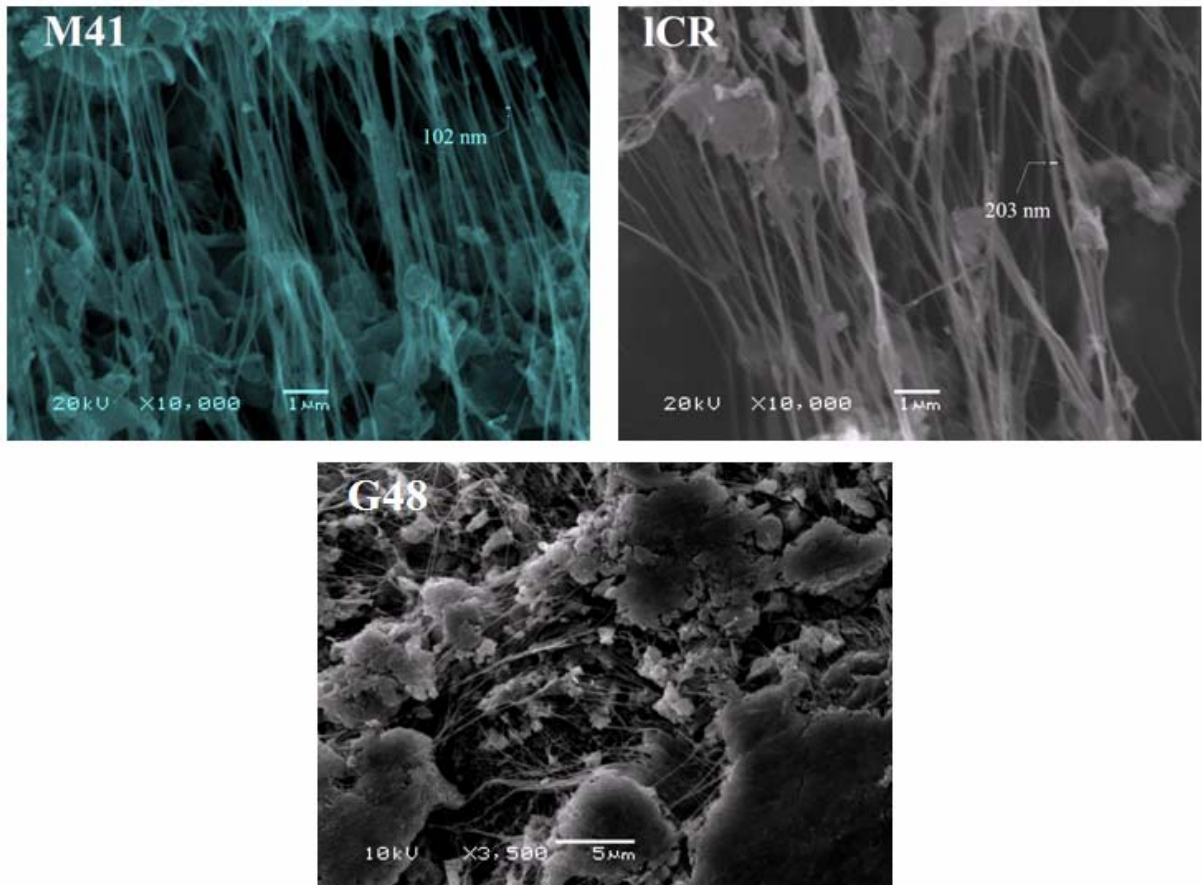


Figura 73. Micrografias de SEM das fibras dos polímeros obtidos com os catalisadores suportados M41, ICR e G48.

O polímero obtido com o catalisador G48 apresenta nano-fibras com tamanho de 20,5 nm, calculado através da técnica de largura de pico a meia altura (FWHM) utilizando os parâmetros adequados para a equação de Scherer. O polímero obtido com o catalisador M41 apresenta morfologia fibrosa com 102 nm de largura e as nano-fibras com tamanho de 12,5 nm. Para o polímero obtido com ICR, as fibras apresentam tamanho de 203 nm de largura e a nano-fibra apresenta tamanho de 13,8 nm.

A Figura 76 mostra a relação entre o diâmetro de poro do suporte do catalisador e o tamanho das nano-fibras dos polímeros obtidos.

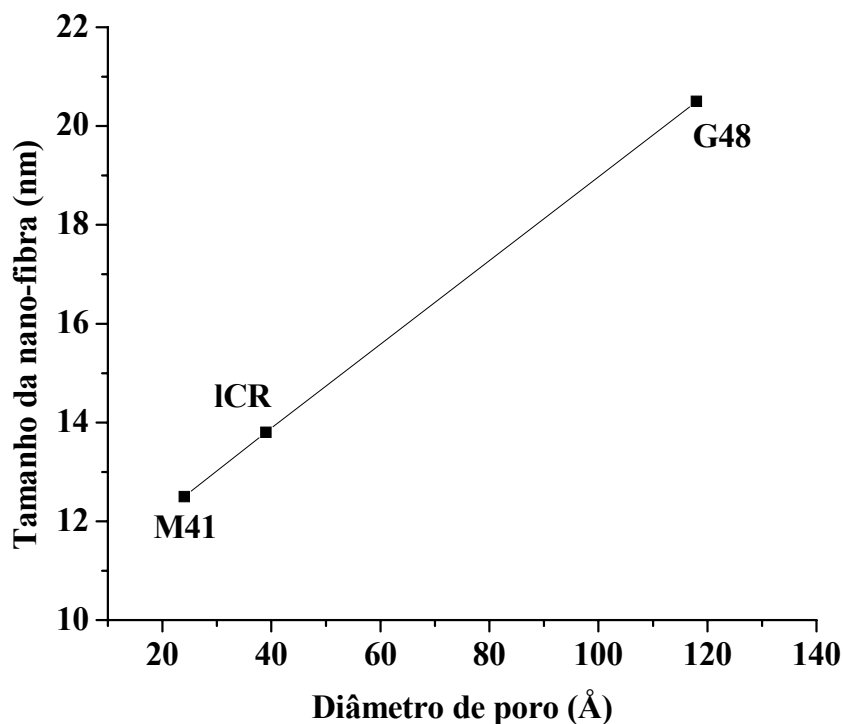


Figura 74. Relação entre o diâmetro de poro dos suportes e o tamanho das fibras dos polímeros obtidos.

Com o aumento do tamanho de poro, as condições de difusão de monômero e reagente aos sítios catalíticos são favorecidas beneficiando o crescimento das cadeias de polímeros. Suportes com menor diâmetro de poros parecem controlar a direção da propagação das cadeias de polímero formando cadeias estendidas, no entanto, não é evidente a influência sobre a cristalinidade. No caso do catalisador ICR, a existência de poros na forma de fendas favorece a formação de uma morfologia mais amorfa em relação aos demais polímeros analisados.

6.1.3.1. Influência das propriedades texturais dos catalisadores sobre as propriedades dos polímeros obtidos

Não há uma tendência evidente entre a natureza das sílicas utilizadas ou a concentração de recobrimento de superfície (Γ) com os pesos moleculares dos polímeros obtidos. Por exemplo, ICR e G56 possuem valores opostos de recobrimento de superfície (0,12 e 0,47 $\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-2}$, respectivamente), e no entanto produzem os polímeros de maior peso

molecular (484 e 423 kg·mol⁻¹, respectivamente). Por outro lado, o peso molecular dos polímeros obtidos com os catalisadores suportados sobre as sílicas comerciais parece ser função do diâmetro de poro, conforme apresentado na Tabela 28.

Tabela 28. Influência do diâmetro de poro sobre o peso molecular (calculado pelo método BET).

Catalisador	Dporo (Å)	Mw (kg·mol ⁻¹)
G56	145	423
G55	128	338
G48	118	258

De acordo com a Tabela 28, para as sílicas comerciais utilizadas como suporte, com o aumento do diâmetro de poro, há um aumento no peso molecular dos polímeros obtidos. Poros maiores ou poros em forma de fenda (ICR) abertos na superfície dos grãos do suporte parecem melhorar as características difusionais do monômero na superfície.

6.1.3.2. Influência da estrutura dos metallocenos sobre as propriedades dos polímeros obtidos

6.1.3.2.1. Peso molecular dos polímeros obtidos

A Figura 77 mostra uma relação entre a distância interatômica Zr-O e o peso molecular dos polímeros obtidos sugerindo que fatores ligados à estrutura dos metallocenos fixados sobre os suportes, podem influenciar as propriedades dos polímeros obtidos.

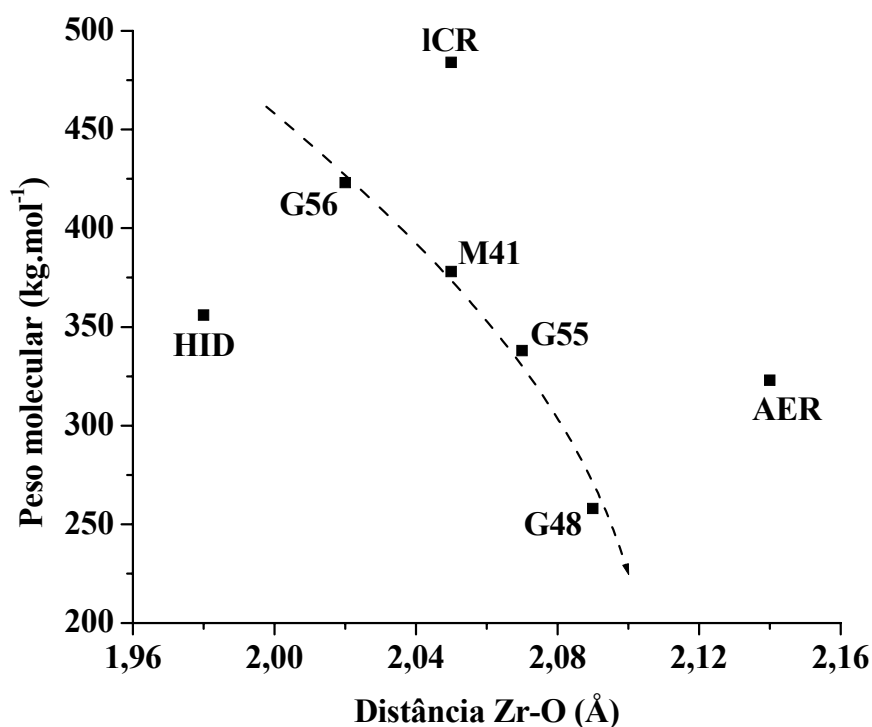
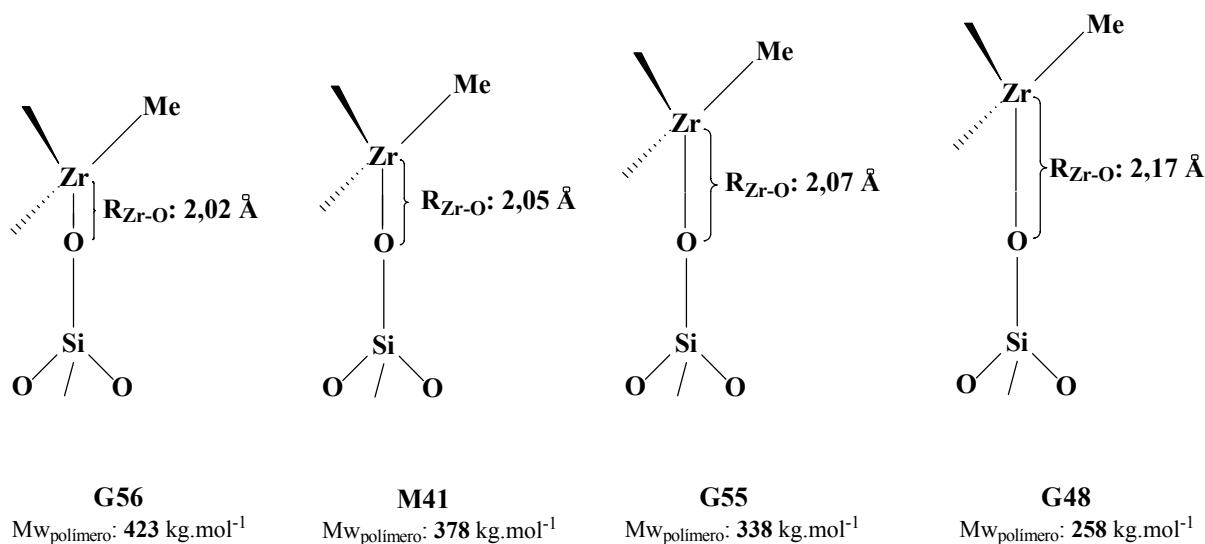


Figura 75. Efeito da distância Zr-O sobre o peso molecular dos polímeros obtidos.

Na Figura 77, dentre os sistemas suportados sobre sílicas comerciais, o sistema G48, gerou o polímero de menor peso molecular. Já foi observado, que o bloqueio de um dos lados do sítio ativo pelo suporte ajuda a reduzir, através de impedimento estérico, a etapa de terminação²⁶⁸. Em outras palavras, a transferência de cadeia por eliminação- β é prejudicada, resultando no crescimento de cadeia de polímero e elevando o peso molecular²⁶⁹. No caso dos sistemas G48, G55, G56 e M41, a técnica de EXAFS, através das medidas de distância interatômica do par Zr-O, sugere que a maior distância interatômica do par Zr-O no sistema G48, deixa este sistema menos impedido de forma a favorecer a etapa de transferência de cadeia levando a um polímero de menor peso molecular em relação aos polímeros obtidos com os sistemas G55, G56 e M41 com menores distâncias Zr-O, conseqüentemente mais impedidos estericamente, conforme mostra o Esquema 35.



Esquema 35. Efeito da distância interatômica do par Zr-O (R_{Zr-O}) sobre o peso molecular dos polímeros obtidos.

Para os demais catalisadores (HID, ICR e AER), a distância do par Zr-O não foi suficiente para explicar o peso molecular dos polímeros obtidos, não levando a uma relação clara com o peso molecular. Possivelmente, nestes casos, características texturais e morfológicas tenham um papel decisivo nas propriedades dos polímeros obtidos.

6.1.3.2.2. Poldispersidade dos polímeros obtidos

Quanto à poldispersidade, a Figura 78 mostra que o aumento na distância Zr-C no metalloceno suportado leva a um alargamento na distribuição de peso molecular dos polímeros obtidos, embora ainda na faixa de monomodal.

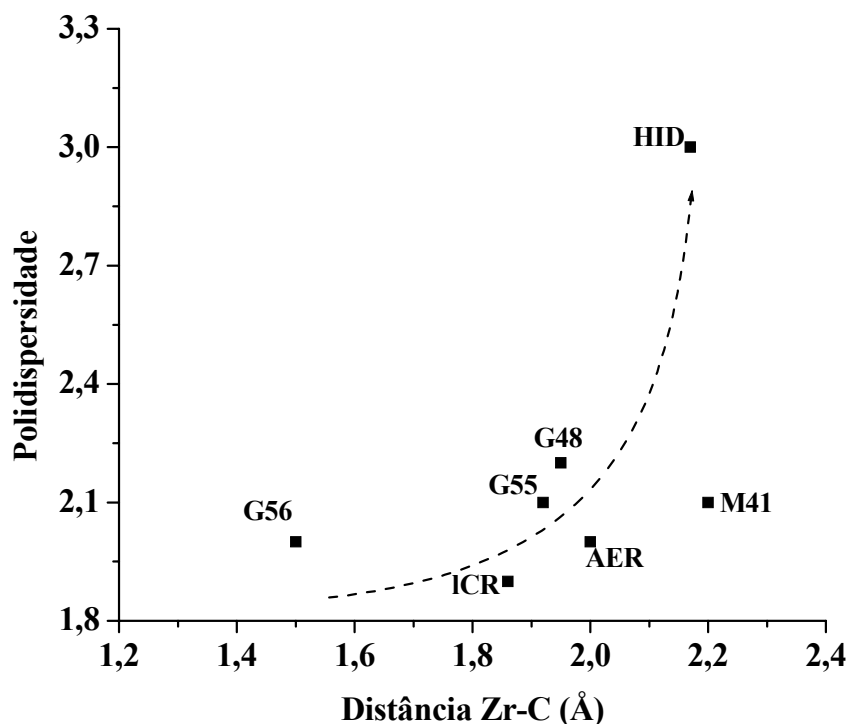


Figura 76. Influência da distância Zr-C sobre a polidispersidade dos polímeros obtidos.

A tendência observada na Figura 78 sugere que uma maior distância Zr-C possa levar a um sistema que coordene a olefina de uma forma mais suscetível a erros de inserção (no caso do etileno pode ser um erro em termos de números de inserções) e terminação de cadeia. O grupo de Brintzinger ²³¹ estudou os efeitos estéricos causados pela estrutura do metaloceno e sua influência sobre as propriedades dos polímeros obtidos, sugerindo que erros de inserção de olefina e terminação da cadeia polimérica no sistema ativo podem ocorrer, levando a um alargamento na polidispersão. Desta forma, assim como já foi visto anteriormente (ítem 5.5.) nos metalocenos homogêneos, o aumento da distância interatômica no metaloceno pode favorecer à produção de polímeros com pequenos desvios de peso molecular, alargando a polidispersidade.

Para verificar o efeito do suporte sobre a contribuição de cada espécie de metaloceno imobilizado, as curvas dos cromatogramas dos polímeros produzidos pelos catalisadores suportados sobre as sílicas foram deconvoluídas segundo a distribuição de Flory, como mostra a Figura 79.

Nas deconvoluções apresentadas, a linha contínua com ruído consiste no dado experimental, a segunda linha contínua representa a curva de soma dos componentes que compõem a curva experimental, a linha tracejada é o ajuste correspondente à contribuição de polímero de menor peso molecular, enquanto que a linha contínua em negrito indica o ajuste da contribuição de polímero de maior peso molecular.

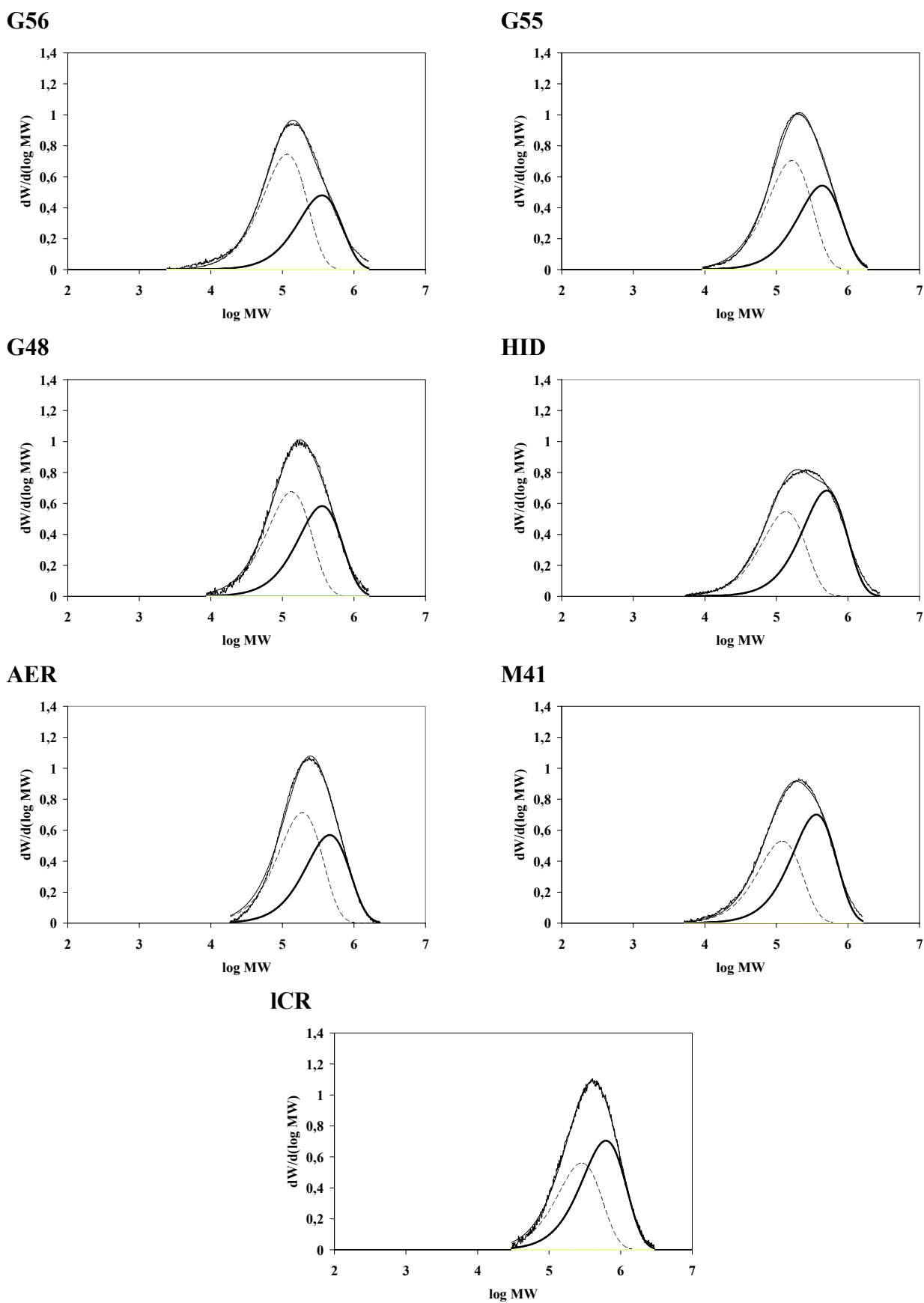


Figura 79. Deconvoluções dos cromatogramas de GPC dos polímeros obtidos com sistemas catalíticos suportados sobre sílicas.

Todos os sistemas têm as curvas de distribuição de peso molecular similares nos perfis, mas ligeiramente diferentes quanto ao peso molecular médio.

A área das curvas-componentes que compõem a curva do cromatograma é proporcional à atividade catalítica do metaloceno correspondente. Assim, pode-se afirmar que nos sistemas G56, G55, G48 e AER, a fração de polímero de menor peso molecular está em maior quantidade, enquanto que nos sistemas HID, M41 e ICR, a fração de polímero de maior peso molecular é que está em maior quantidade.

Os sistemas suportados sobre sílicas comerciais apresentam uma fração de menor peso molecular que reduz em quantidade, concordando com os valores de peso molecular obtidos. O sistema HID apresenta a curva de cromatograma mais larga, condizente com a maior polidispersidade (PDI = 3). Ao contrário, o sistema AER apresenta uma curva mais estreita juntamente com o sistema ICR, porém os dois sistemas apresentam diferenças nas distribuições de peso molecular embora apresentem a mesma polidispersidade. O sistema AER possui uma maior fração de polímero de menor peso molecular enquanto que ICR possui uma maior fração de polímero de mais alto peso molecular. O sistema M41 possui uma distribuição mais larga e uma maior fração de polímero de peso molecular mais alto.

O estudo envolvendo o uso de dois metalocenos imobilizados sobre a superfície da sílica demonstrou efeitos texturais, morfológicos e estruturais do suporte sobre a estrutura resultante dos metalocenos suportados, e por sua vez, os efeitos sobre a performance destes catalisadores em termos de atividade catalítica e propriedades dos polímeros obtidos. No entanto, alguma influência eletrônica que pudesse ser causada pelo suporte sobre os metalocenos imobilizados não pôde ser avaliada, visto que, como anteriormente mencionado, a sílica tem como característica baixa acidez.

A alternativa escolhida para o estudo dos efeitos eletrônicos do suporte na imobilização dos metalocenos reside no uso de suportes como alumina ou sílicas com átomos metálicos incorporados à estrutura com a finalidade de aumentar a acidez na superfície criando, além dos efeitos causados pela sua textura, morfologia e estrutura, algum efeito eletrônico sobre os metalocenos imobilizados. Neste sentido, alumino-silicatos, sílica-zircônia, crisotila na forma natural, e sílica funcionalizada com MAO podem ser usados como suportes para metalocenos resultando num conjunto de materiais com variados aspectos eletrônicos, texturais e estruturais capazes de agregar um desempenho diferenciado ao catalisador, e às propriedades dos polímeros gerados, e que será objeto do capítulo seguinte.

7

**METALOCENOS HÍBRIDOS SUPORTADOS
SOBRE ALUMINO-SILICATOS, ALUMINA,
CRISOTILA E SÍLICA-ZIRCÔNIA**

7.1. SISTEMAS HÍBRIDOS UTILIZANDO ALUMINO-SILICATOS, ALUMINA, CRISOTILA E SÍLICA-ZIRCÔNIA

Materiais mesoporosos como alumino-silicatos, alumina, crisotila e sílica-zircônia possuem hidroxilas que podem se apresentar em altas concentrações, como nas sílicas amorfas. Alguns grupos podem atuar como sítios para a imobilização de (*grafting*) metallocenos e, assim como nas sílicas, essas hidroxilas são capazes de reagir com ligantes tais como cloretos organometálicos e alcóxidos, com a eliminação de um ou mais dos ligantes originais. Neste capítulo, zirconocenos foram imobilizados sobre os suportes acima citados pela eliminação do ligante cloreto com átomos de hidrogênio dos grupos OH de superfície.

7.1.1. Caracterização dos catalisadores suportados

7.1.1.1. Teor de metal imobilizado

A Tabela 29 apresenta os teores de metal imobilizado, determinados por RBS, para os diferentes sistemas suportados, resultantes da imobilização na relação molar 1:1 Cp_2ZrCl_2 e $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ sobre os suportes estudados: sílica-zircônia (que gerou o sistema NHI), sílica-MAO (que gerou o sistema SMAO), alumina (que gerou o sistema ALU), SBA-15 (que gerou o sistema S15), ITQ-2 (que gerou o sistema IT2), MCM-22 (que gerou o sistema M22), e a crisotila natural (que gerou o sistema nCR). De acordo com a Tabela 29, o teor de metal encontrado foi entre 0,2 e 1,0 % Zr/SiO_2 ou $\text{Zr}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Tabela 29. Teor de metal imobilizado nos sistemas suportados.

Catalisador	Teor de Zr (% Zr/SiO_2)
NHI	0,41
SMAO	1,00
ALU	0,90 ^b
S15	0,42
IT2	0,61
M22	0,51
nCR ^c	0,21

^a ZrCl_4 foi usado como catalisador ácido de Lewis durante a síntese, resultando um total de 12,9 % de Zr/SiO_2 no suporte. O teor mostrado na Tabela 29 acima refere-se ao teor de Zr oriundo dos metallocenos; ^b Suportado sobre Al_2O_3 , logo % $\text{Zr}/\text{Al}_2\text{O}_3$; ^c A crisotila apresentou teores de 10,4 % de Mg e 2,5 % de Fe, determinados através de SEM-EDX.

O teor de metaloceno imobilizado sobre SBA-15 foi de 0,4 % Zr/SiO₂. Na literatura encontramos relatos de teores entre 6,8 e 10,0 % Zr/SiO₂ sobre SBA-15. Entretanto, estes valores não são comparáveis porque o catalisador suportado foi obtido após síntese em *situ* através da metalação dos ligantes ciclopentadienila imobilizados,²⁷⁰ enquanto em nosso caso é dependente do número de grupos silanol disponíveis na superfície.

A imobilização sobre MCM-22 levou a 0,5 % Zr/SiO₂. Para a crisotila nativa, a quantidade de metaloceno foi muito menor (0,2 % Zr/SiO₂). Conforme comentado anteriormente, não há referências disponíveis sobre a imobilização de metalocenos sobre crisotilas.

Para alumina, 90 % do zirconoceno que foi posto e contato com o suporte foi imobilizado. A superfície da alumina é caracterizada por cinco tipos de grupos silanol, diferentes na acidez de Brønsted dependendo da geometria octaédrica ou tetraédrica. Além disso, tal suporte pode levar à formação de sítios ácidos e básicos de Lewis^{86,250}. Estas características aliadas ao fato desse suporte apresentar um grande número de grupos OH deve ter influência sobre o maior teor de metal imobilizado.

A lixiviabilidade das espécies enxertadas na superfície foi avaliada (Tabela 30) submetendo o catalisador ao contato com MAO sob condições de polimerização, seguido por filtração. O teor de Zr no eluente foi medida por ICP-OES.

Tabela 30. Concentração de Zr no eluato dos catalisadores suportados.

Catalisador	Concentração ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Concentração (% Zr/SiO ₂)
NHI	< LOD	< LOD
SMAO	3,01	0,0007 ^a
ALU	0,94	0,0003
IT2	2,46	0,0005

LOD: Limite de detecção = 0,2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$; ^aConcentração de Zr/Al₂O₃

De acordo com a Tabela 30, muito pouca quantidade de Zr lixiviado (0,9 – 3,0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) foi determinada. Portanto, tal como para os sistemas suportados sobre sílicas (item 6.1.), a lixiviação dos metalocenos nestes sistemas suportados é praticamente desprezível.

7.1.1.2. A natureza eletrônica dos metallocenos suportados

No espectro apresentado pela Figura 80 os metallocenos suportados sobre alumina, SBA-15 e ITQ-2 apresentaram um deslocamento batocrômico após a adição de MAO, observando-se o mesmo comportamento dos metallocenos suportados sobre sílicas.

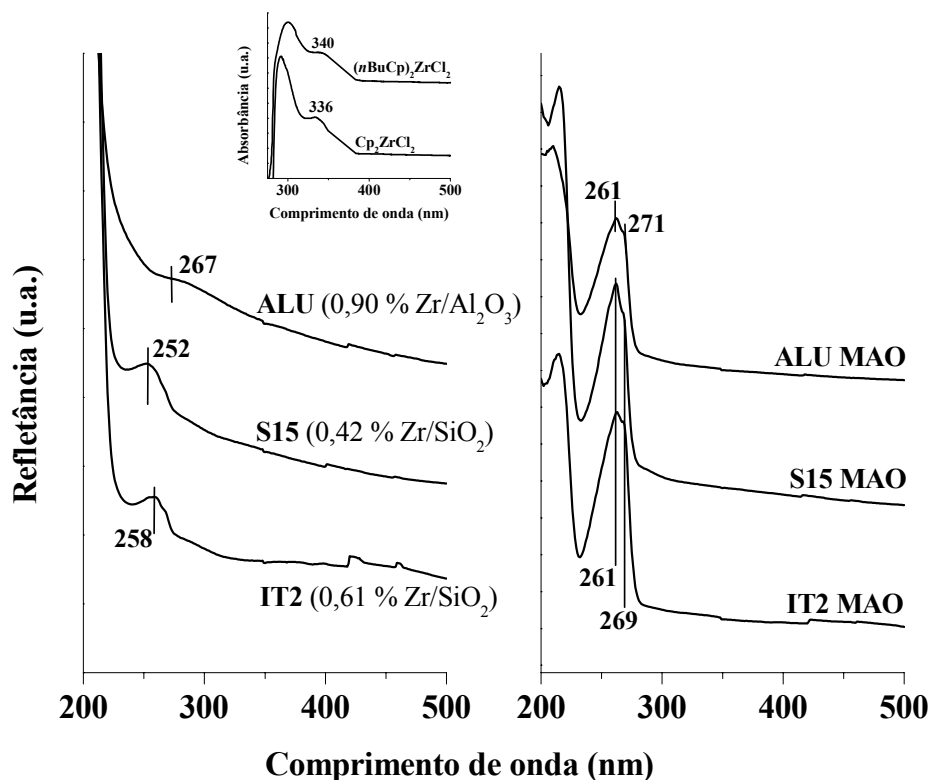


Figura 80. Espectro de UV-vis-DRS do sistema Cp13 suportado sobre Alumina, SBA-15 e ITQ-2 (esquerda) e após a ativação com MAO na relação molar $[Al/Zr] = 300$ (direita). Resolução: 1 nm, massa de amostra: 100 mg. No detalhe o espectro de absorvância no UV-vis das espécies homogêneas.

No sistema ALU, a diferença no comprimento de onda na absorção, em relação aos sistemas suportados sobre sílicas (256 a 260 nm contra os 267 nm observados para sistemas suportados sobre alumina), pode ser consequência da presença dos diferentes sítios ácidos de Lewis na superfície da alumina^{86,250}.

Nos espectros mostrados na Figura 80, os sistemas suportados sobre SBA-15 e ITQ-2 apresentam bandas de absorção no comprimento de onda em 252 e 258 nm, ligeiramente menores que nos metallocenos suportados sobre sílicas e menores em relação aos metallocenos suportados sobre alumina. Após a metilação do metalloceno com MAO, o comprimento de onda sofre o deslocamento batocrômico esperado até 269 nm.

Assim como nas sílicas, nenhum efeito eletrônico diferenciado imposto pela natureza dos diferentes suportes pode ser detectado por absorciometria no UV-vis.

Estudos de voltametria cíclica dos sistemas suportados sobre os alumino-silicatos, zircônia e alumina foram feitas no intuito de verificar a interação eletrônica entre os metalocenos imobilizados e a superfície dos suportes. A Figura 81 apresenta os sinais de voltametria cíclica de pulso diferencial (VPD) dos catalisadores suportados.

Para o catalisador SMAO, um sinal em -1,35 V mais largo que os sinais apresentados pelos outros sistemas, sugere uma provável disposição dos metalocenos na superfície do catalisador. O sinal largo na faixa de -1,9 a -2,2 V parece possuir contribuição do $Zr^{IV/III}$ no Cp_2ZrCl_2 e $(nBuCp)_2ZrCl_2$, bem como da espécie monometilada dos metalocenos da mistura.

O catalisador M22 apresenta um sinal catódico em -1,4 V de perfil semelhante ao do SMAO, atribuído ao processo $Zr^{IV/III}$ nos metalocenos, porém de menor intensidade.

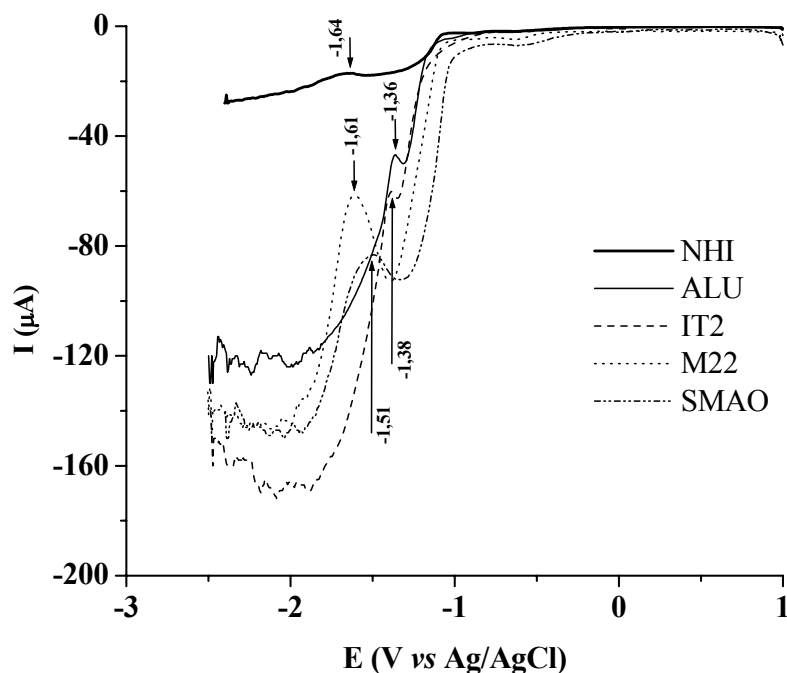


Figura 81. Voltamogramas de pulso diferencial para SMAO, M22, IT2, ALU e NHI, $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Os catalisadores IT2 e ALU apresentam sinais catódicos em torno de -1,32 V e suas intensidades em relação ao catalisador M22 são menores. A intensidade do sinal para estes catalisadores não pode ser atribuída aos valores de teores metálicos (Tabela 29) já que os mesmos variam sem co-relação com a intensidade de sinal.

Para o catalisador NHI (com aproximadamente 13 % de Zr/SiO₂ incorporado à rede de sílica), verificou-se através da voltametria de pulso diferencial (Figura 82) um sinal catódico em -1,55 V que pode ser atribuído ao Zr^{IV/III} na mistura dos metalocenos, além de sinais menos negativos ao redor de -0,88 V e -0,65 V, provavelmente atribuído ao Zr^{IV/III} que interage com o suporte.

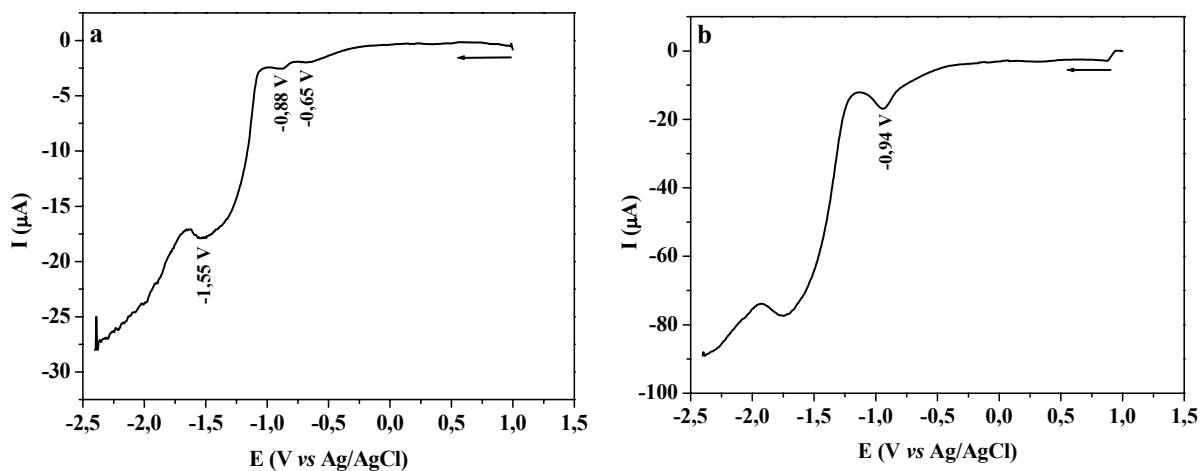


Figura 82. Catalisador NHI (12,9 % Zr/SiO₂): (a) voltamograma de pulso diferencial $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (b) voltamograma de onda quadrada, Freq. = 60 Hz.

A Figura 82b ilustra o voltamograma de onda quadrada (VWS) para o referido catalisador. Verifica-se o destaque do sinal ao redor de -0,94 V e um sinal catódico largo em -1,7 a -1,8 V que pode ser atribuído ao processo de redução do Zr^{IV/III} em Cp₂ZrCl₂. Nos demais sistemas têm-se sinal catódico entre -1,3 V e -1,5 V, atribuído à mistura dos metalocenos. Para o referido catalisador não há o destaque do sinal catódico na faixa entre -2,0 a -2,4 V, sugerindo que o processo de redução, aqui sem a presença de co-catalisador, do eletrodo Zr^{IV} para Zr^{III} é de fato, resultado da interação com o suporte.

Para o catalisador S15, o perfil do VPD, registrado com velocidade de varredura de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ apresentou sinal duplo em aproximadamente de -1,35 V, como mostrado na Figura 83a. Há ainda sinais em potencial mais negativo que sugerem uma possível estabilização do Zr(IV). Por outro lado há um sinal catódico (-0,6 V) em potencial menos negativo, o que sugere uma provável interação entre os metalocenos e o suporte, alterando a densidade eletrônica do Zr(IV) de modo a torná-lo mais susceptível ao processo redox. No voltamograma de onda quadrada (Figura 84b), registrado com frequência de 5 Hz, há destaque de sinais catódicos em -1,7 V e -2,2 V, que podem ser ocasionados pela redução do centro metálico em Cp₂Zr^{IV/III}Cl₂ e Cp₂Zr^{III/II}Cl₂. Também é verificada uma alteração do perfil na faixa entre -1,3 e -1,4 V em relação ao voltamograma de pulso diferencial sugerindo um maior consumo do (nBuCp)₂ZrCl₂ na superfície do eletrodo.

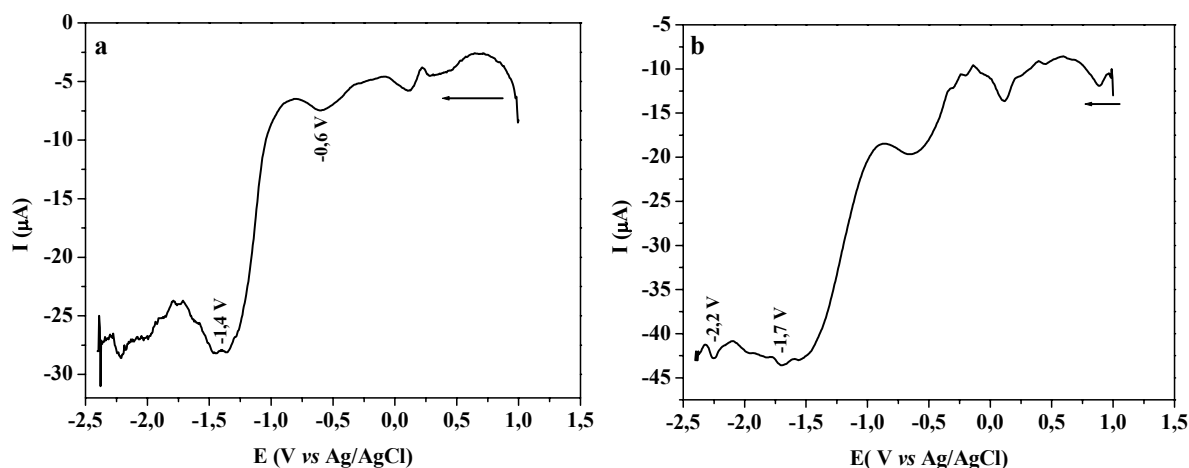


Figura 83. Catalisador S15: (a) voltamograma de pulso diferencial $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; (b) voltamograma de onda quadrada, Freq. = 5 Hz.

Essa proposta é confirmada com o perfil do voltamograma de onda quadrada registrado com o dobro da frequência (Figura 84). Pode ser verificado ainda um destaque dos sinais em potenciais menos negativos o que deve ser oriundo da interação entre metalocenos e suporte.

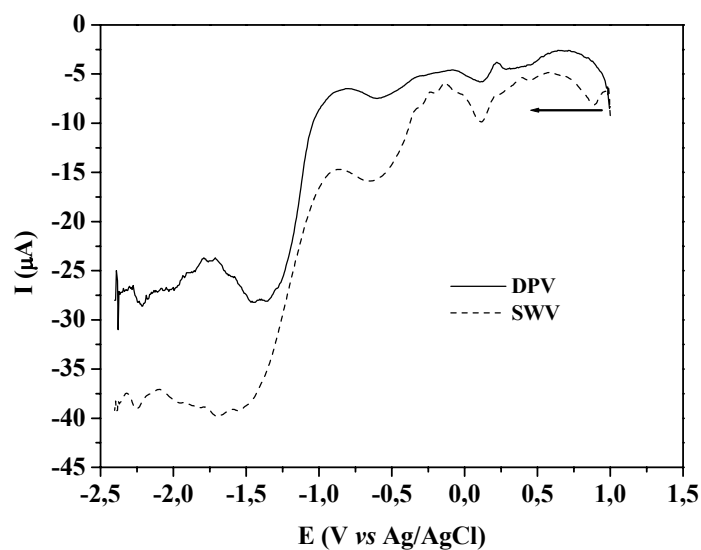


Figura 84. Voltamogramas de pulso diferencial (DPV, $v = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) e onda quadrada (SWV, Freq. = 10 Hz) para o catalisador S15.

7.1.1.3. Características texturais das partículas de catalisador

7.1.1.3.1. Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio

Os perfis das isotermas de nitrogênio dos *loops* de histerese dos sistemas catalíticos fornecem informação sobre a forma dos poros sobre a superfície catalítica. A Figura 85 mostra as isotermas de adsorção-dessorção para os sete catalisadores suportados.

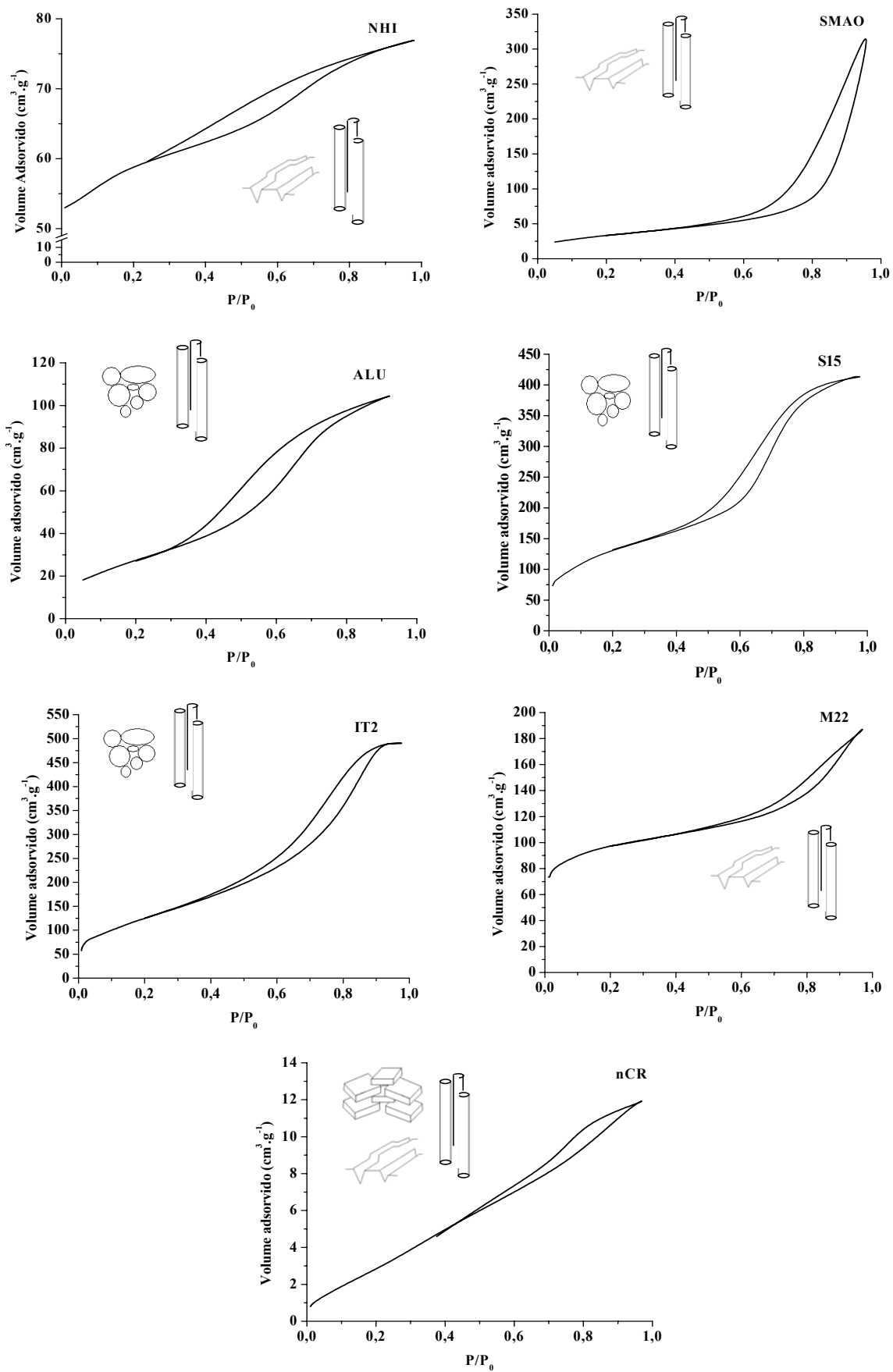


Figura 85. Isotermas e *loops* de histerese dos catalisadores suportados sobre sílicas. No detalhe, os tipos de poros classificados segundo os *loops* de histerese.

De acordo com a Figura 85, as isotermas correspondentes são do tipo IV na classificação BDDT, típicas de materiais mesoporosos⁷⁷. A principal característica das isotermas do tipo IV é o *loop* de histerese, que é associado com a ocorrência de condensação no poro. O platô na isoterma em uma alta razão P/P_0 indica completo enchimento dos poros.

De acordo com a classificação da IUPAC, os *loops* de histerese das isotermas de S15, IT2 e ALU são do tipo H1, sendo associados a materiais porosos consistindo de poros cilíndricos bem definidos ou aglomerados compactos de esferas uniformemente separados por fendas. Os *loops* de histerese das isotermas de NHI, SMAO, M22, e nCR são do tipo H4 sendo associados a poros cilíndricos e poros no formato de fendas estreitas (nCR).

A área específica dos suportes também foi determinada por adsorção de nitrogênio antes e depois da imobilização dos zirconocenos (Tabela 31). A sílica xerogel preparada pela rota não-hidrolítica tem área específica de $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Os quatro silicatos apresentam área na faixa de $398\text{-}958 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. A alumina tem área específica em torno de $140 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. A crisotila apresentou área de $23 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Para todos os sistemas, houve uma redução na área específica após a imobilização. No sistema NHI houve uma redução de área de 90 %, tendo havido redução na área dos microporos de 95 %. Neste sistema, a área dos microporos é responsável por 79 % da área específica, ou seja, a redução de 95 % na área dentro destes poros após a imobilização é a maior responsável pela grande redução de área específica, sugerindo que o zirconoceno está quase totalmente dentro dos poros, obstruindo-os. Nos demais sistemas, a redução de área varia entre 19 e 44 %.

Para o sistema S15, não há praticamente redução no diâmetro de poro após a imobilização, mas há redução no volume de microporo, indicando que as espécies dentro destes poros não bloqueiam a entrada destes, permitindo por sua vez, o acesso do monômero e do catalisador aos sítios catalíticos. A mesma característica foi observada no caso da nCR, que é um suporte com poros na forma de fendas, e apresenta baixa redução no diâmetro de poro após o enxerto, aproximadamente de 11 %, também permitindo fácil acesso de monômero e co-catalisador ao centro metálico.

Tabela 31. Adsorção de nitrogênio dos sistemas antes e após a imobilização de metalocenos sobre a superfície dos suportes.

Suporte	Antes da imobilização						Após imobilização						
	Área específica (m ² ·g ⁻¹)	Área de mesoporos (m ² ·g ⁻¹)	Área de microporos (m ² ·g ⁻¹)	Volume de mesoporos (cm ³ ·g ⁻¹)	Volume de microporos (cm ³ ·g ⁻¹)	Diâmetro de poro (Å)	Sistema catalítico	Área específica (m ² ·g ⁻¹)	Área de mesoporos (m ² ·g ⁻¹)	Área de microporos (m ² ·g ⁻¹)	Volume de mesoporos (cm ³ ·g ⁻¹)	Volume de microporos (cm ³ ·g ⁻¹)	Diâmetro de poro (Å)
Sílica - zircônia	193 ± 10	41	152	0,0393	0,0728	38	NHI	18 ± 0	11	7	0,0057	0,0029	36
Sílica MAO	121 ± 1	109	12	0,5051	0,0043	131	SMAO	99 ± 0	89	10	0,3291	0,0027	84
Alumina	137 ± 1	26	11	0,1923	0,0127	52	ALU	103 ± 1	95	7	0,1004	0,0646	42
SBA-15	518 ± 0	417	101	0,6537	0,0453	50	S15	463 ± 0	371	92	0,6059	0,0401	50
ITQ-2	723 ± 8	576	147	0,7047	0,1243	15	IT2	478 ± 0	467	11	0,4396	0,0574	14
MCM-22	398 ± 23	50	348	0,0118	0,1662	19	M22	313 ± 0	102	211	0,0448	0,1052	19
Crisotila natural	23 ± 0	17	6	0,0208	0,0012	44	nCR	14 ± 0	9	5	0,0064	0,0056	39

Os valores de diâmetro de poro obtidos para os suportes concordam com os valores de literatura, ^{251,271-274}. No entanto, para MCM-22 e ITQ-2 os diâmetros de poro foram relativamente altos (19 e 15 Å, respectivamente). A estrutura destes suportes é constituída de microporos de anéis de 10 membros (10MR – *members ring*) – aproximadamente 5 Å (MCM-22) e 12 MR - aproximadamente 7 Å (ITQ-2) ^{275,276}. Para M22 e IT2, não há possibilidade de imobilização de metaloceno dentro dos poros, pois eles são muito pequenos: 5 e 7 Å, respectivamente. Portanto, nestes sistemas, os metalocenos devem estar imobilizados sobre a superfície externa ou sobre as bordas dos microporos.

7.1.1.3.2. Influência das propriedades texturais sobre o teor de metal imobilizado

Conforme comentado anteriormente (item 6.1.1.3.2.), Ogasawara ¹⁰⁷ determinou que a densidade de grupos silanol de superfície para uma sílica hidroxilada tratada a 450 °C é de 1,5 OH·nm². A estequiometria da reação de superfície pode ser estimada utilizando os valores de área específica e o teor de Zr imobilizado para cada catalisador. Os resultados são apresentados na Tabela 32.

Tabela 32. Densidade de Zr fixado por unidade de área.

Sistema catalítico	Zr·nm ⁻²
NHI	1,50
nCR	0,98
SMAO	0,67
ALU	0,60
S15	0,06
IT2	0,08
M22	0,11

Na Tabela 32 podemos identificar três grupos de catalisadores que são diferenciados pela faixa de densidade de Zr imobilizado sobre a superfície. Os catalisadores NHI e nCR, com densidades de valores próximos ao calculado por Ogasawara para sílicas, mas que alcançam estes valores devido a uma área específica muito baixa, 18 e 14 m²·g⁻¹, respectivamente. O grupo formado pelo catalisador SMAO

com 23 % de MAO funcionalizado sobre a superfície e o catalisador suportado sobre alumina (ALU), e que por estas características, não devem seguir a mesma estimativa feita para a densidade de Zr e que, além disto, possuem valores próximos de área específica, entre 99 e 103 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. E por último, o grupo formado pelos catalisadores S15, IT2 e M22, com densidade de Zr entre 0,06 e 0,11 $\text{Zr}\cdot\text{nm}^2$, com área específica acima dos 300 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e apresentando valores similares aos verificados quando sílicas foram utilizadas como suportes. No caso destes catalisadores podemos relacionar a densidade de Zr com a área específica, conforme a Figura 86.

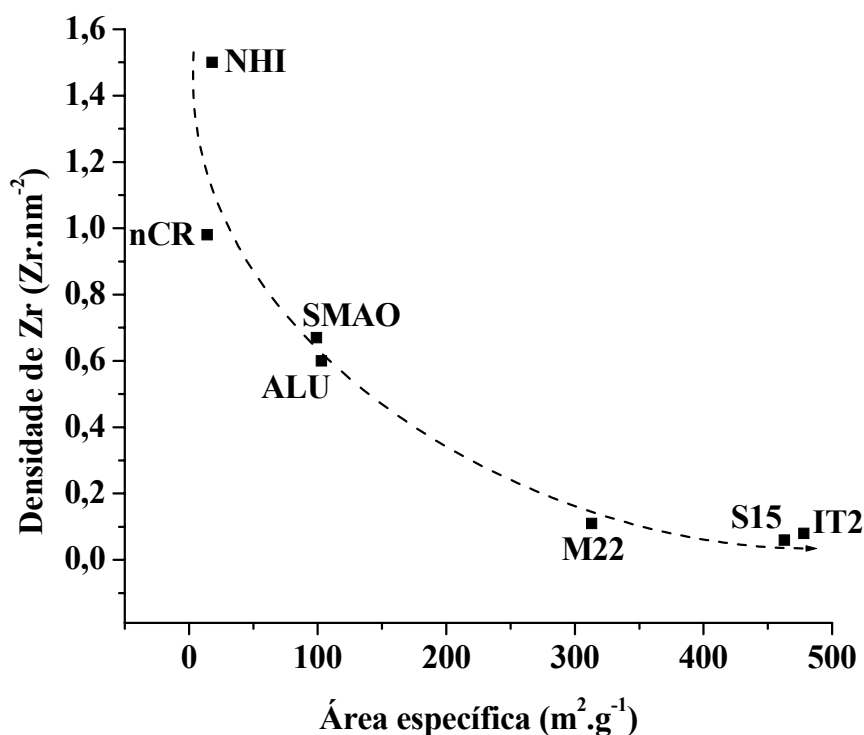


Figura 86. Relação entre a densidade de Zr e a área específica dos catalisadores.

Observa-se na Figura 86 que suportes dotados de uma área específica mais elevada acarretam uma densidade de átomos de Zr mais baixa.

7.1.1.4. Características estruturais dos metalocenos suportados

Os sinais de EXAFS ($k\cdot\chi(k)$) (Figura 87) dos zirconocenos suportados sobre sílicas apresentam oscilações até acima de 6 Å^{-1} . Os sistemas NHI, SMAO, ALU, S15, IT2, M22 e nCR possuem perfis similares com oscilações máximas e mínimas coincidentes. O sistema NHI mostra um perfil achatado em relação aos demais e produz dois picos de

oscilação máxima. Os sinais são muito ruidosos, provavelmente devido aos baixos teores de metal fixados e a maior ou menor cristalinidade das sílicas utilizadas.

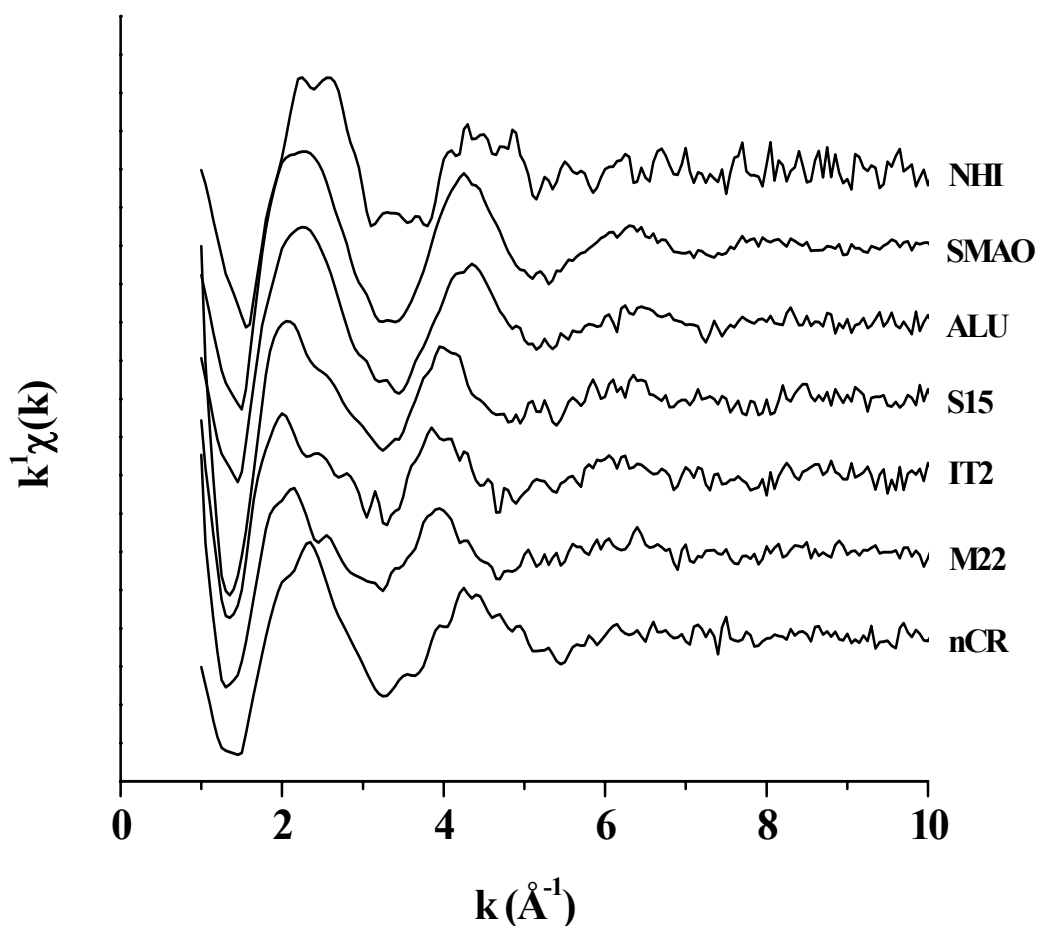


Figura 877. Sinais de EXAFS dos catalisadores suportados.

Os sistemas com maior razão sinal/ruído são SMAO e ALU. S15, IT2 e M22 apresentam forte ruído de fundo já no pico de máxima oscilação entre 2 e 3 \AA , dificultando o tratamento e a extração das Transformadas de Fourier (TF) e ajuste dos parâmetros.

A Figura 88 mostra as Transformadas de Fourier dos sinais obtidos. Para NHI, SMAO, ALU e nCR, os picos estão centrados em aproximadamente 1,5 \AA . Já para S15, IT2 e M22, os picos estão centrados em aproximadamente 1,3 \AA . Todos se estendem, em função do alargamento, até aproximadamente 2 \AA .

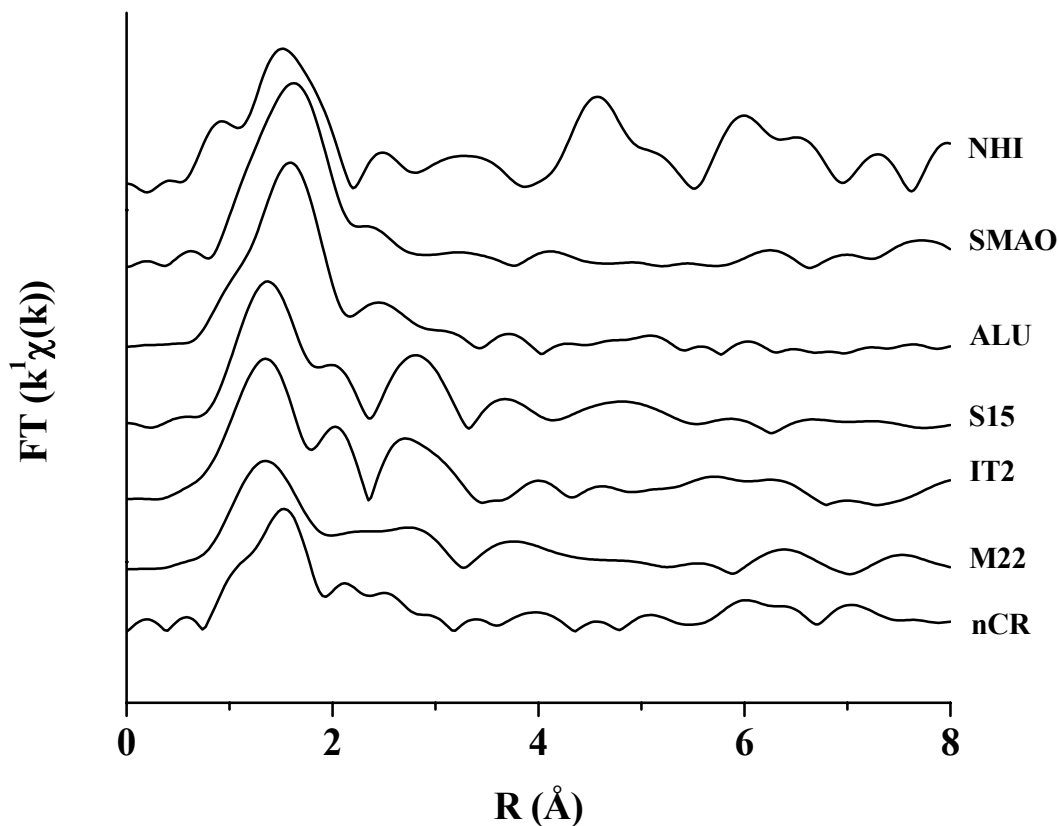


Figura 78. Transformadas de Fourier dos sinais de EXAFS.

Assim como no tratamento dado aos sistemas suportados sobre sílicas, para o ajuste foi usado o máximo possível dos espectros obtidos. No entanto, a baixa relação sinal/ruído apresentada não possibilitou o ajuste de parâmetros estruturais além dos primeiros vizinhos: os pares de átomos Zr-C e Zr-O. Todos os demais picos que aparecem após o primeiro, são muito afetados por ruído e por isso não se pode afirmar com precisão que correspondam a verdadeiras distâncias nos sistemas. Novamente foi observado durante os ajustes que não havia reprodução nos valores de N e sigma, tornando imprecisa uma escolha entre os melhores valores. Desta forma, as estruturas foram analisadas segundo os valores das distâncias interatômicas (R) mostradas na Tabela 33.

Tabela 33. Resultados obtidos através do ajuste do primeiro pico da TF. R é a distância interatômica e χ^2 é a qualidade do ajuste.

Sistema	Par	R	χ^2
NHI	Zr-C	2,20 ± 0,02	1,2
	Zr-O	2,05 ± 0,02	
SMAO	Zr-C	2,01 ± 0,02	1,1
	Zr-O	2,17 ± 0,02	
ALU	Zr-C	2,09 ± 0,02	0,9
	Zr-O	2,19 ± 0,02	
S15	Zr-C	2,03 ± 0,02	1,5
	Zr-O	2,14 ± 0,02	
IT2	Zr-C	2,09 ± 0,02	1,4
	Zr-O	2,02 ± 0,02	
M22	Zr-C	2,05 ± 0,02	1,9
	Zr-O	2,14 ± 0,02	
nCR	Zr-C	2,21 ± 0,02	1,9
	Zr-O	2,23 ± 0,02	

$E_0 = \text{Zr-C: } -7,5 \text{ eV e Zr-O: } -3,5 \text{ eV.}$

Os resultados demonstram que as distâncias dos pares Zr-C variam entre 2,01 e 2,21 Å observando-se que a tendência na redução da distância interatômica no par Zr-C do metalocenos suportado em relação aos metalocenos homogêneos, como já visto no caso dos metalocenos suportados sobre sílicas, permanece. O complexo metaloceno parece se ajustar devido à perda de um cloreto e a fixação sobre a superfície da sílica.

Em relação aos sistemas suportados sobre sílicas, os valores nas distâncias interatômicas dos pares Zr-C e Zr-O também são ligeiramente maiores.

As distâncias interatômicas dos pares Zr-O parecem sofrer algum efeito frente à polaridade de superfície apresentada pelos suportes, como mostra a Figura 89.

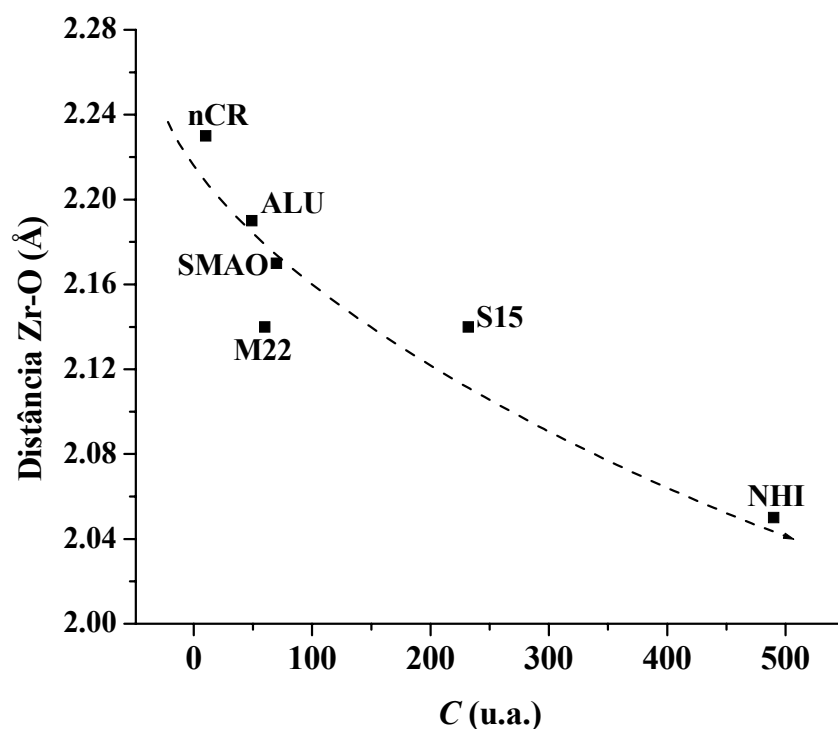


Figura 89. Influência da polaridade (obtida por BET) de superfície sobre a distância interatômica Zr-O.

Conforme a Figura 89, os resultados obtidos por EXAFS demonstram que a distância interatômica Zr-O reduz com o aumento na polaridade de superfície. Resultado diferente daquele encontrado para metalocenos suportados sobre sílicas, onde não foi possível verificar se a polaridade de superfície apresentara efeito sobre a estrutura dos metalocenos imobilizados sobre a superfície dos suportes.

7.1.1.5. A micro-estrutura das partículas de catalisador

Os suportes mesoporosos e os catalisadores suportados obtidos foram caracterizados pela técnica de Espalhamento de Raios-X em Baixo Ângulo (SAXS).

O mesmo procedimento utilizado na caracterização das sílicas e dos catalisadores suportados derivados foi usado para os suportes mesoporosos e os catalisadores obtidos com eles. Os sistemas foram investigados quanto a sua natureza fractal e para verificar se havia alguma influência dos metalocenos imobilizados sobre a estrutura das partículas dos catalisadores obtidos.

A Figura 90 apresenta curvas típicas de SAXS, plotadas como $I(q) \times q$, para os sólidos mesoporosos utilizados como suporte dos sistemas catalíticos. Podem ser identificadas duas regiões distintas nas curvas, através das diferentes declividades plotadas utilizando ajuste linear. O ponto onde as retas se interceptam (qb) corresponde à escala espacial das partículas primárias (ξ), calculada pela expressão $\xi = 2\pi/qb$.

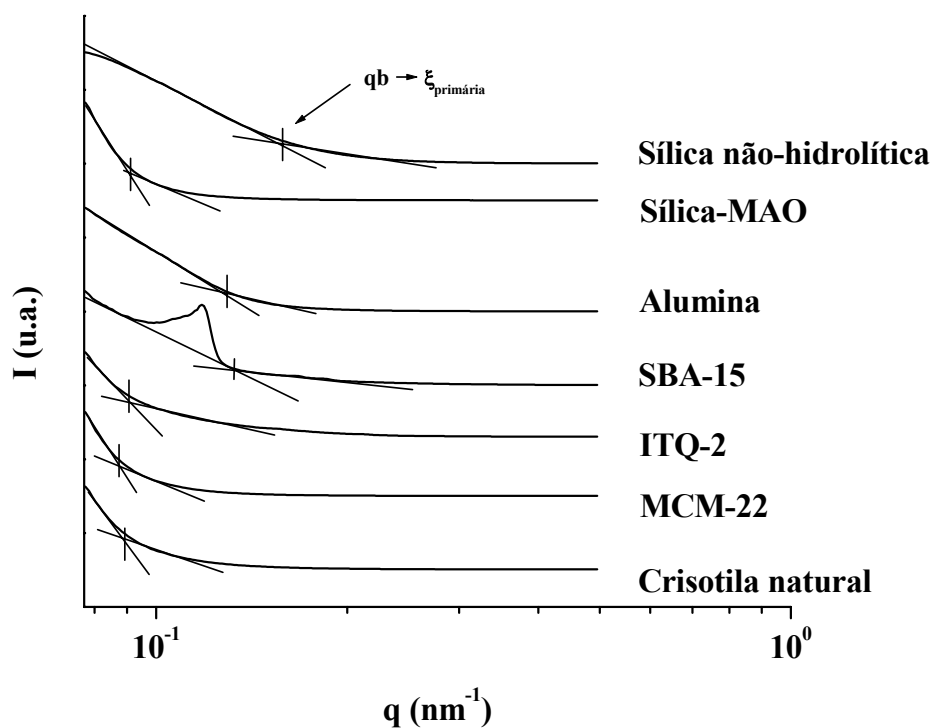


Figura 90. Curvas de SAXS, plotadas como $I(q) \times q$, para os sólidos mesoporosos utilizados como suportes dos sistemas catalíticos.

A declividade das curvas possui coeficientes maiores que -3,0 para todas as amostras, sendo que estes coeficientes correspondem a materiais não-fractais. Já o valor de ξ pode fornecer informações a respeito da estrutura das partículas e dos aglomerados de partículas após a imobilização dos metalocenos.

A Figura 91 apresenta as curvas de SAXS, plotadas como $I(q) \times q$, para os sistemas catalíticos suportados sobre os sólidos mesoporosos.

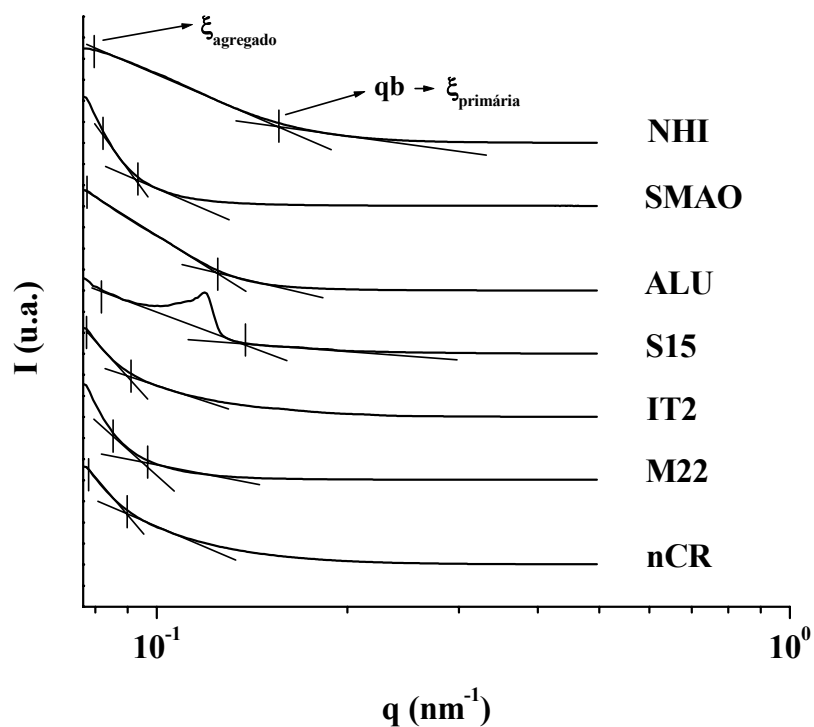


Figura 91. Curvas de SAXS, plotadas como $I(q) \times q$, para os sistemas catalíticos suportados sobre os sólidos mesoporosos.

A Figura 91 mostra curvas de SAXS dos sistemas catalíticos de mesmo perfil em relação às curvas de SAXS obtidas para os suportes (Figura 90). Os coeficientes de declividade são muito semelhantes, não havendo influência dos metallocenos imobilizados sobre a superfície das sílicas a ponto de ter causado modificações estruturais na superfície dos sistemas catalíticos.

Quanto aos valores de escala espacial de partículas primárias ($\xi_{\text{primárias}}$) e dos agregados ($\xi_{\text{agregados}}$), notamos diferenças nos valores em alguns sistemas após a imobilização dos metallocenos, conforme mostrado na Tabela 34.

Tabela 34. Escala espacial das partículas primárias dos suportes e dos catalisadores.

Suporte	ξ (nm)	Catalisador	$\xi_{\text{primárias}}$ (nm)	$\xi_{\text{agregados}}$ (nm)
Sílica não-hidrolítica	18	NHI	19	72
Sílica-MAO	49	SMAO	51	80
Alumina	28	ALU	33	55
SBA-15	15	S15	15	79
ITQ-2	27	IT2	27	66
MCM-22	43	M22	51	75
Crisotila natural	35	nCR	19	53

A Tabela 34 mostra que, com exceção dos sistemas catalíticos S15 e nCR, houve aumento na escala espacial da partícula primária após a imobilização dos metalocenos, ou seja, as partículas de catalisador são compostas por partículas de maior tamanho que no suporte puro original. O sistema S15 manteve a escala espacial da partícula mesmo após a imobilização, e o sistema nCR reduziu em quase 50 % a escala espacial após a imobilização. Tratando-se de uma sílica fibrosa, o processo de imobilização pode levar ao desmembramento das fibras de crisotila, levando a uma redução na escala espacial da partícula.

A escala espacial dos agregados (ξ_{agregado}) formados pela aglomeração das partículas primárias foi estimada tomando como base o primeiro ponto do ajuste linear da declividade da primeira região que antecede q_b . Os sistemas parecem serem formados por agregados de 2 a 5 partículas primárias.

7.1.1.6. Características morfológicas das partículas de catalisador

Microscopia de força atômica (AFM) é uma técnica complementar que auxilia na caracterização de superfície de materiais micro- e mesoporosos, e que tem sido utilizada para a determinação do tamanho de partícula e o grau de rugosidade de superfícies em geral^{260,277,278}. Nesta tese, as imagens de AFM complementam os resultados obtidos pela adsorção de nitrogênio, através da elucidação da forma das entradas dos poros, suas dimensões, e tipo de relevo (com fendas ou orifícios e morfologia das partículas).

Para o catalisador suportado sobre a sílica obtida pelo método sol-gel não-hidrolítico, NHI, a Figura 92 apresenta grandes partículas com superfície mais lisa, justificando uma menor área superficial. De acordo com as medidas de AFM, o diâmetro de poro é de 40 Å, localizado nas fendas entre grãos, concordando com os dados de BET.

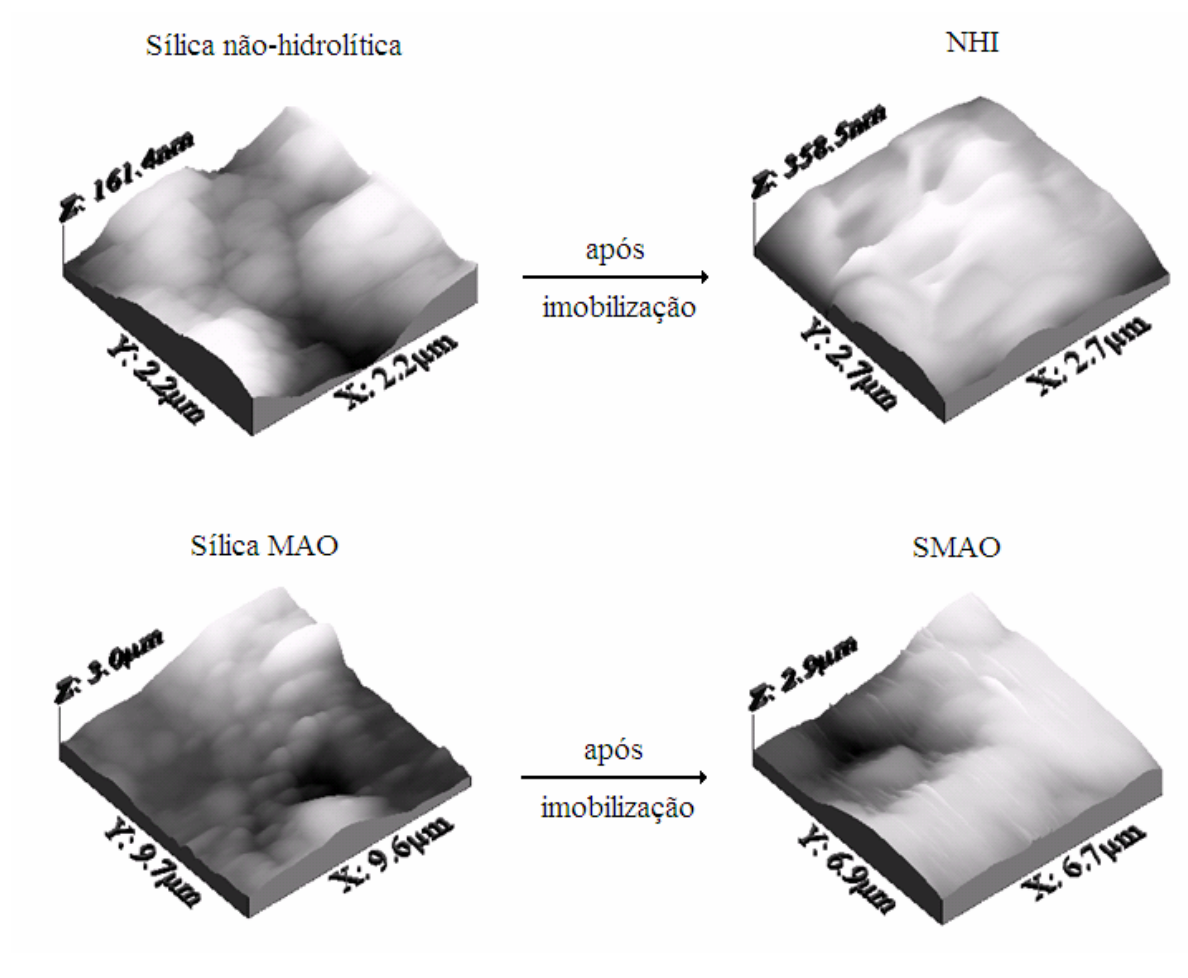


Figura 92. Imagens de AFM dos suportes Sílica não-hidrolítica e Sílica MAO e os respectivos sistemas catalíticos NHI e SMAO.

A sílica comercial da Witco, com 23 % de alumínio proveniente da funcionalização prévia com MAO, manteve a morfologia após a immobilização dos metalocenos.

De acordo com a Figura 93, os suportes mostraram redução no tamanho de partícula após a imobilização. No caso do sistema ALU e IT2, a imobilização de metalocenos foi acompanhada pela modificação da morfologia dos grãos, que se tornou irregular.

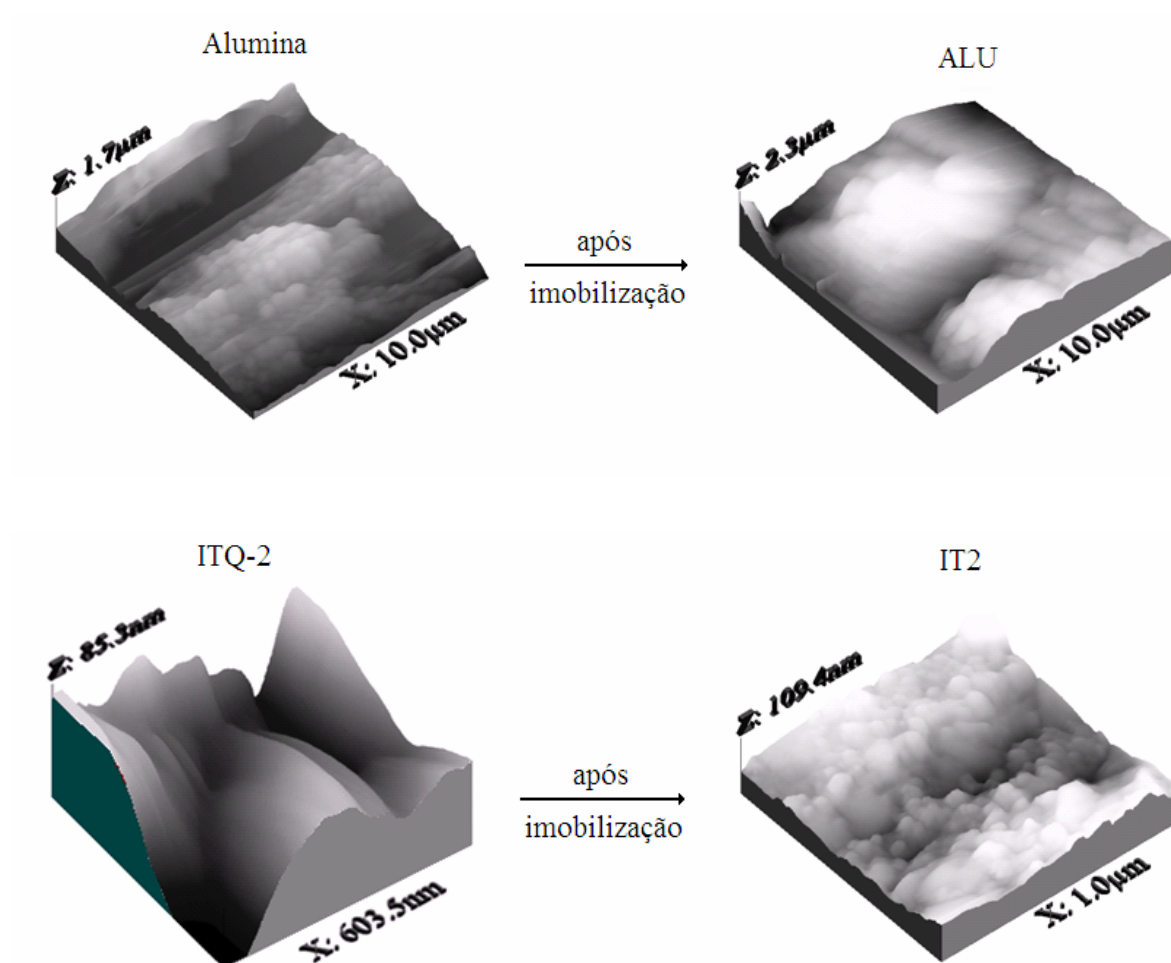


Figura 93. Imagens de AFM dos suportes Alumina e ITQ-2 e dos respectivos sistemas catalíticos ALU e IT2.

Para SBA-15 e MCM-22, a morfologia dos grãos foi mantida (Figura 94).

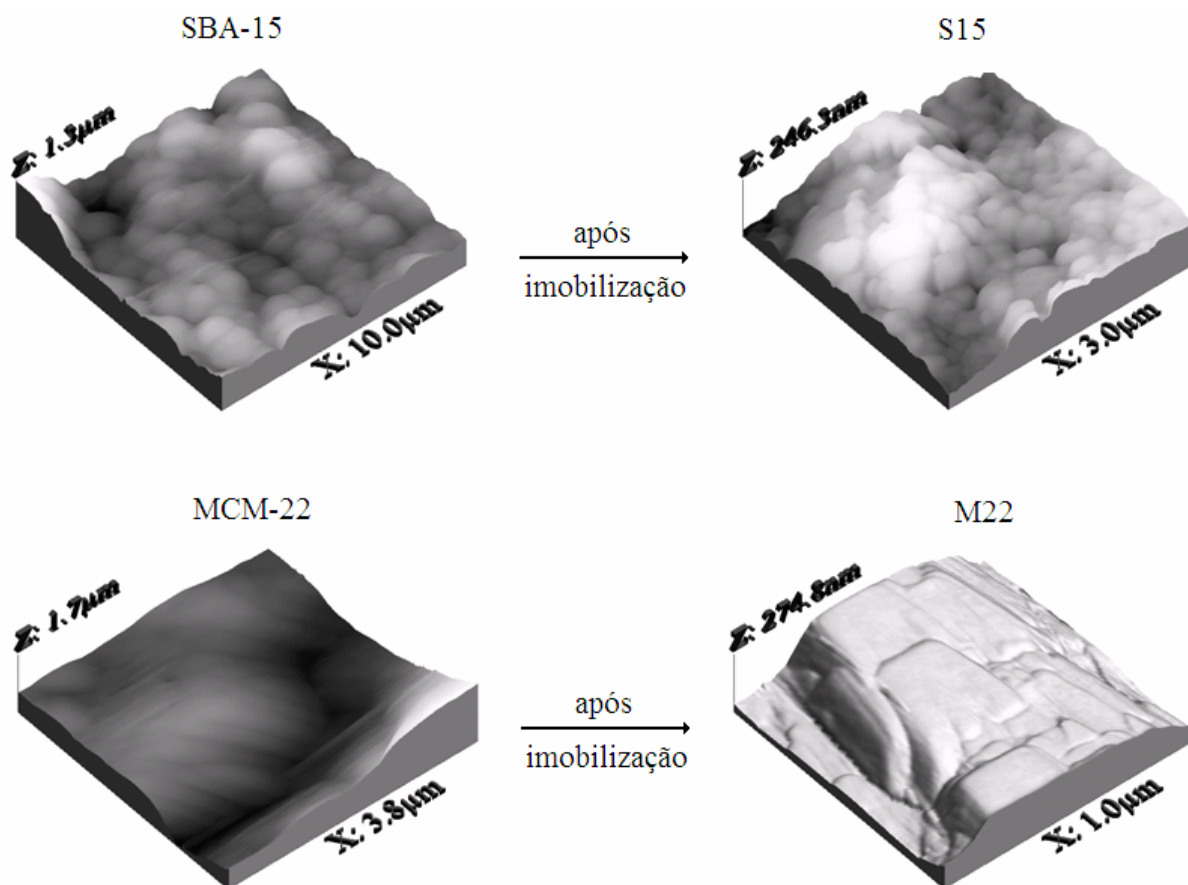


Figura 94. Imagens de AFM dos suportes SBA-15 e MCM-22 e dos respectivos sistemas catalíticos S15 e M22.

A crisotila (Figura 95) apresenta uma forma regular e simetria no tamanho das folhas. As camadas de 0,2 μm de espessura na crisotila mostrada por AFM foram reduzidas para 0,17 μm na nCR. Entretanto, a forma da fibra foi preservada.

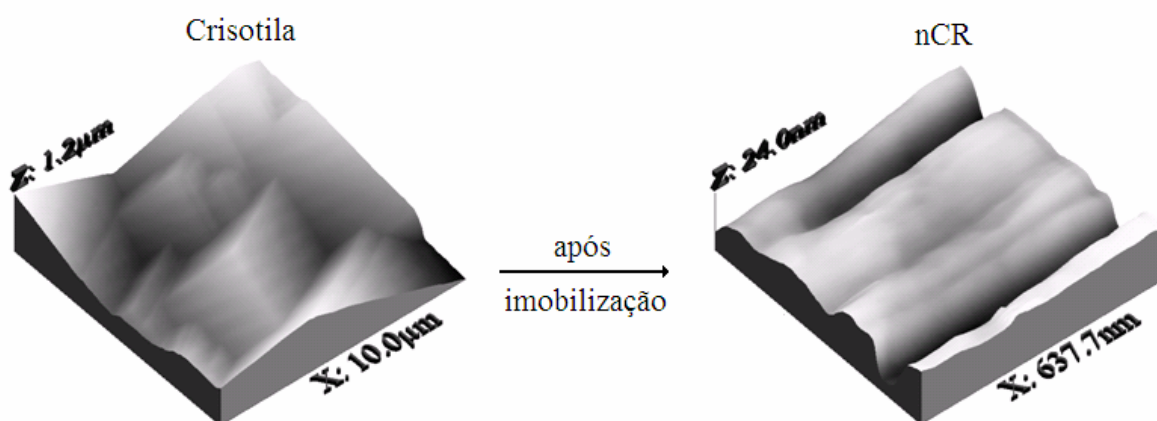


Figura 95. Imagens de AFM do suporte Crisotila e o sistema catalítico nCR.

Para os catalisadores IT2, M22, nCR, S15 e SMAO, foi possível confirmar por AFM, o tamanho de agregado (ξ_{agregado}) calculado por SAXS. Os agregados de partículas são mostrados na Figura 96.

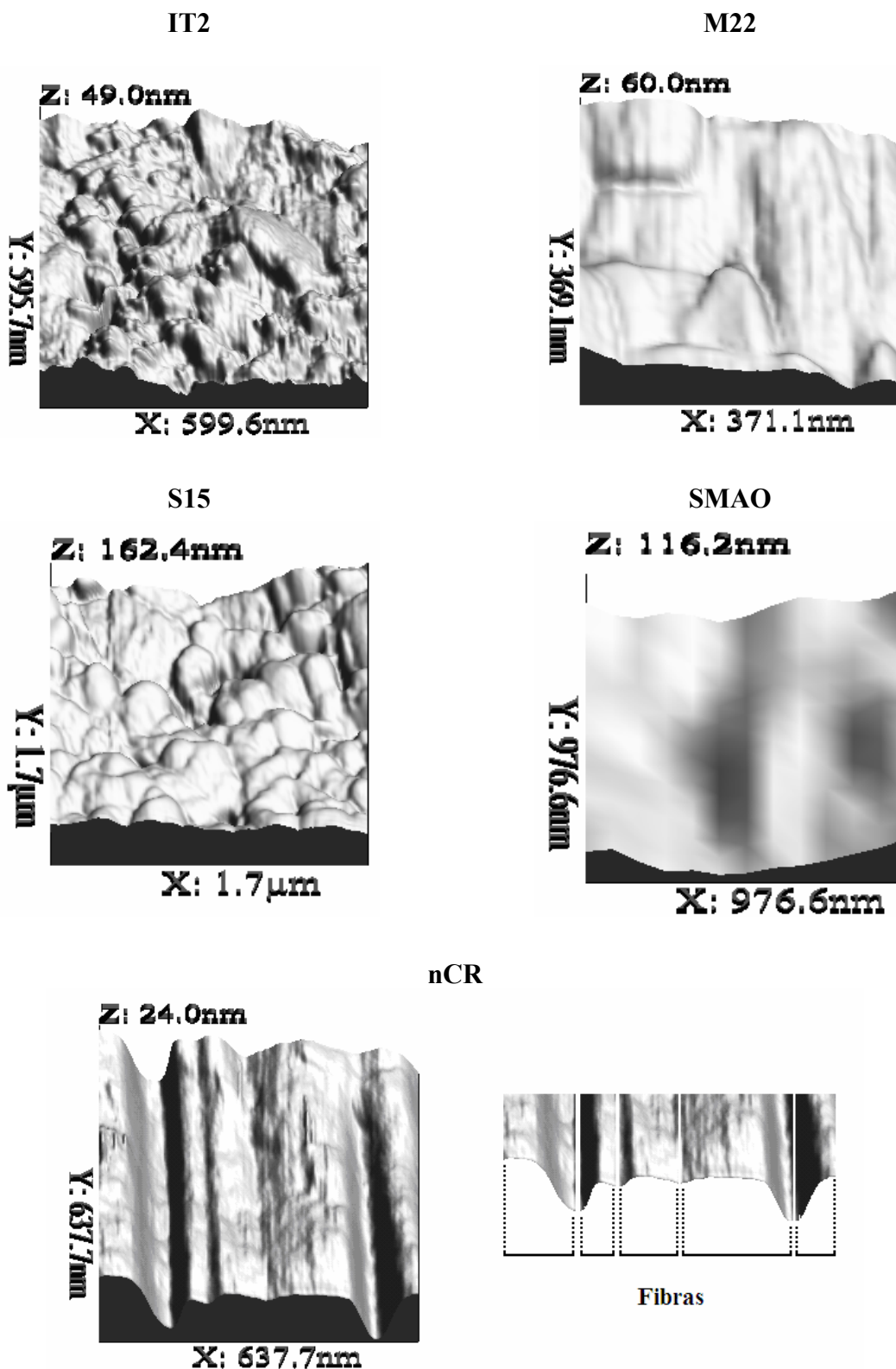


Figura 96. Imagem de superfície dos catalisadores IT2, M22, S15, SMAO e nCR mostrando os agregados de partículas na forma de fibras.

A Figura 96 mostra, de forma ampliada, os agregados que formam as partículas. Para o catalisador IT2 os agregados apresentam tamanho entre 57 e 61 nm, próximo à faixa calculada por SAXS (66 nm). Para M22 foram observados agregados com tamanho

de aproximadamente 75 nm, bem próximos ao calculado de 75 nm. Para S15 constatamos a existência de agregados um pouco maiores que o calculado por SAXS (79 nm), com tamanho entre 93 e 125 nm. O catalisador SMAO possui tamanho de agregado de partículas primárias calculado em 80 nm de diâmetro, e com AFM constatou-se a existência de agregado com aproximadamente 90 nm de diâmetro. Já para o catalisador nCR, o tamanho de agregado calculado foi de 53 nm. No entanto, fibras com largura entre 47 e 67 nm foram observadas. É interessante notar que em algumas destas fibras é possível visualizar pequenas placas ou pedaços com o tamanho de aproximadamente 50 nm.

7.1.2. Atividade catalítica dos catalisadores suportados em polimerização de etileno

A atividade catalítica dos catalisadores suportados em polimerização de etileno é mostrada em ordem decrescente na Figura 97.

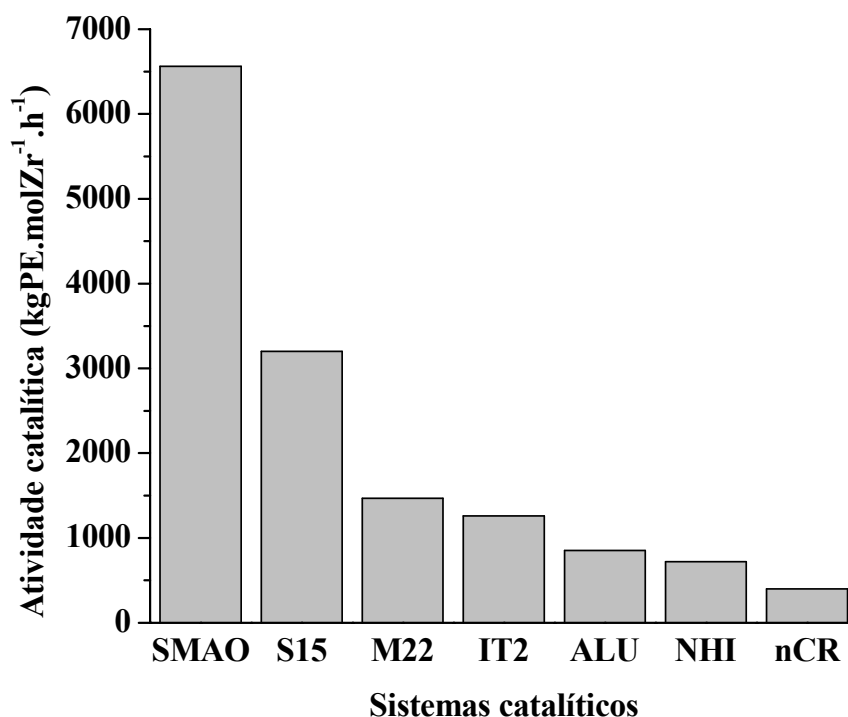


Figura 97. Atividade catalítica em polimerização de etileno dos catalisadores suportados.

Assim como nos sistemas suportados sobre sílicas, os sistemas suportados sobre sílica-MAO, alumina, alumino-silicatos, sílica-zircônia e crisotila apresentam diferentes atividades catalíticas que podem ser reflexo do teor de metal imobilizado além de fatores estéricos e estruturais impostos pelo suporte aos metalocenos, bem como de fatores eletrônicos resultantes da interação entre os metalocenos.

7.1.2.1. Influência da natureza eletrônica dos metallocenos suportados sobre a atividade catalítica

A similaridade das bandas de absorção de UV-vis dos sistemas estudados, apesar dos suportes de diferentes naturezas, não nos permitiu correlacionar absorção no UV-vis com atividade ou com propriedades dos polímeros obtidos de forma direta, como fora o caso das correlações obtidas com os metallocenos homogêneos. No entanto, a diferença entre a banda de absorção do sistema suportado e a banda de absorção do sistema suportado ativo após a adição do co-catalisador MAO leva a uma correlação com a atividade catalítica mostrada na Figura 98.

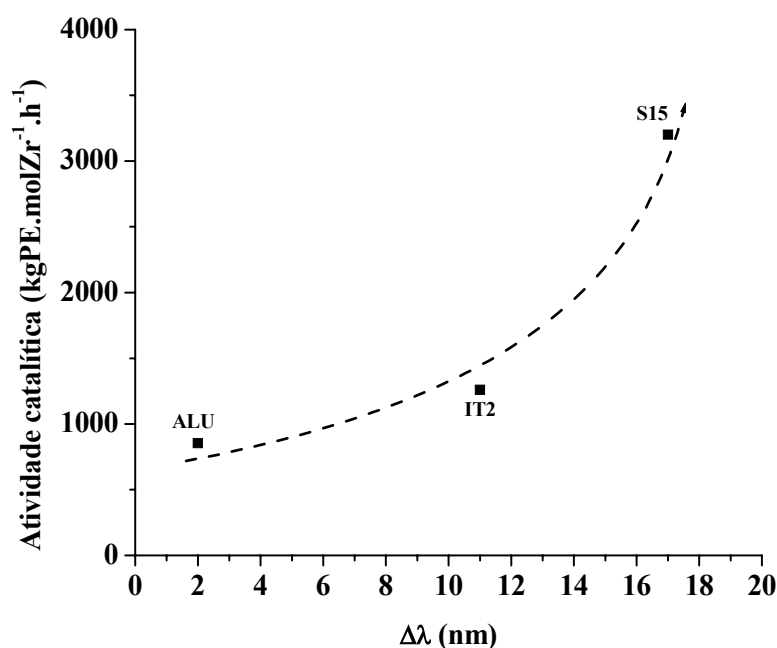


Figura 979. Relação entre atividade catalítica e a diferença da banda de absorção do sistema suportado e a banda de absorção do sistema suportado ativo após a adição de MAO.

A tendência sugerida, de que o aumento na diferença do deslocamento batocrômico após a adição de MAO e a formação da espécie ativa parece levar ao aumento da atividade catalítica é mais clara nos sistemas suportados sobre os materiais mesoporos. No caso destes materiais, os átomos de alumínio incorporados à rede de silício durante a síntese do suporte (no caso dos sistemas IT2 e S15) e a acidez conferida pela alumina à superfície do sistema ALU parece ter influência sobre os deslocamentos verificados evidenciando melhor a tendência.

A voltametria cíclica destes catalisadores heterogêneos sugere uma influência dos suportes sobre a *performance* dos mesmos. As diferentes intensidades de sinais reveladas

pelos voltamogramas indicam um comportamento diferenciado entre os sistemas e a superfície do suporte, como mostrado pela Figura 99.

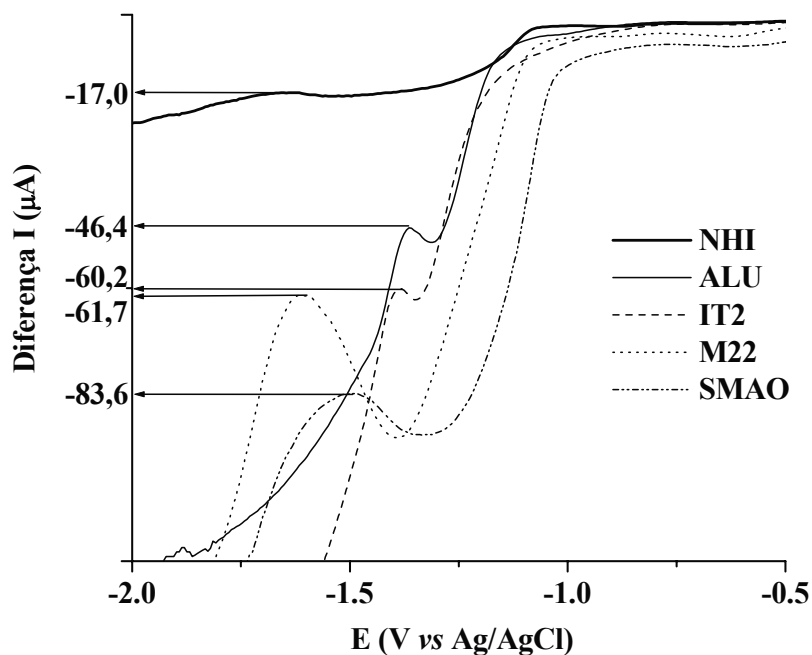


Figura 99. Diferença entre os sinais de intensidade obtidos na voltametria de pulso diferencial.

O suporte com maior quantidade de alumínio na superfície (SMAO) e em decorrência disso, maior acidez, possui o sinal de menor intensidade, contudo, maior atividade. A mesma tendência entre atividade e a diferença na intensidade é mostrada na Figura 100.

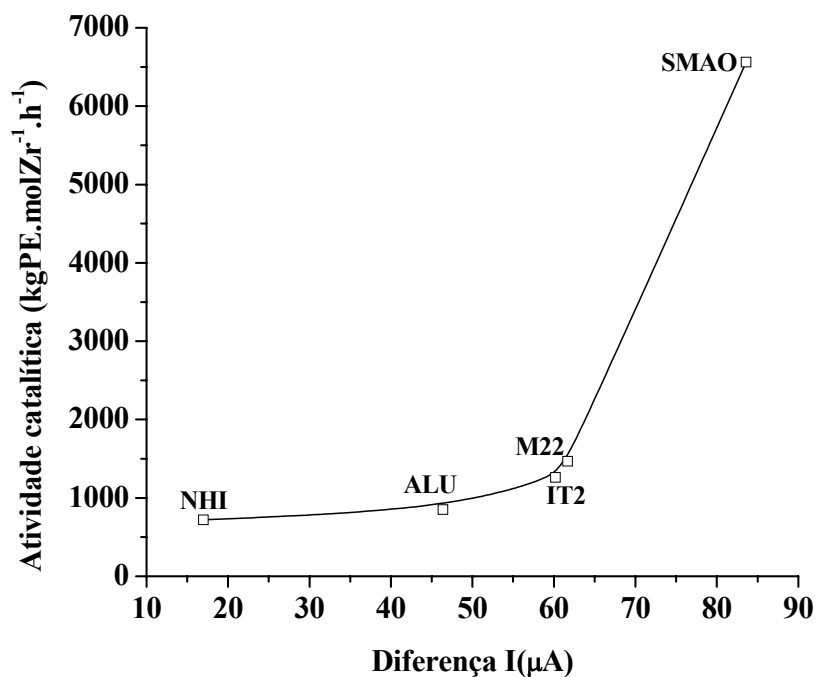


Figura 100. Relação entre a intensidade do sinal e a atividade catalítica.

7.1.2.2. Influência do método de síntese do suporte sobre a atividade catalítica

De acordo com a Figura 101, a maior atividade catalítica foi obtida com o catalisador utilizando sílica comercial pré-funcionalizada com MAO como suporte. No caso de aluminossilicatos, a maior atividade catalítica foi observada para o sistema que utilizou SBA-15 como suporte. Os metalocenos suportados sobre a crisotila apresentaram a menor atividade catalítica.

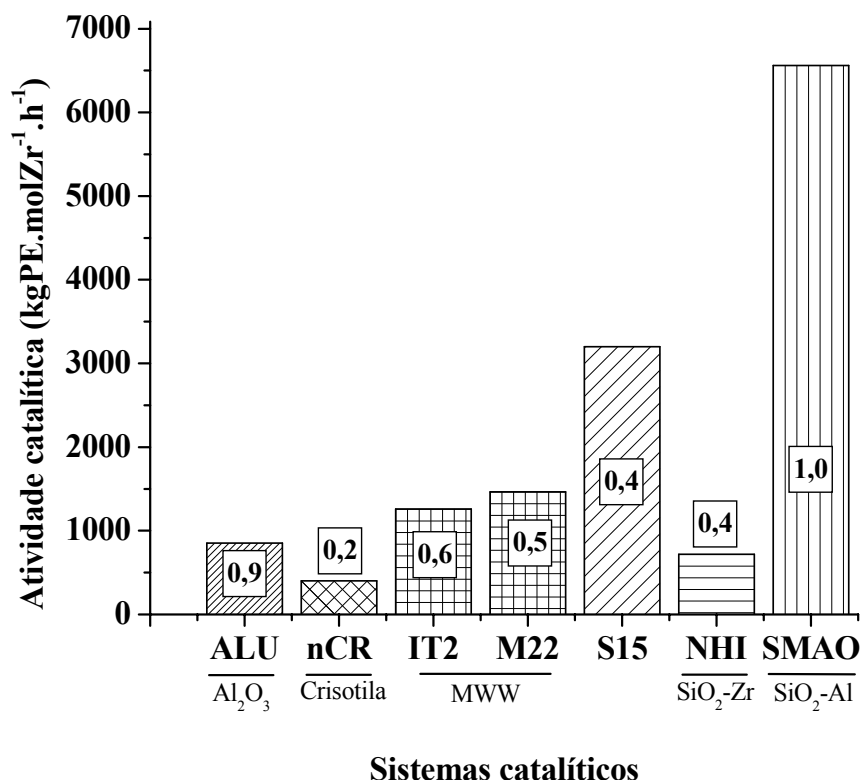


Figura 101. Atividade catalítica dos metalocenos suportados em polimerização de etileno. Os teores de metal imobilizado (% Zr/SiO₂; e para ALU % Zr/Al₂O₃) encontram-se incluídos nas barras.

Estas diferentes atividades catalíticas não podem ser associadas ao teor de metal imobilizado, pois alguns sistemas suportados apresentam teores similares (compare, por exemplo, ALU e SMAO, NHI e S15 ou S15 e M22) e, entretanto, não exibem atividade catalítica comparável em polimerização de etileno. Isso sugere que as características texturais resultantes dos diferentes métodos de síntese parecem ter influência sobre a atividade catalítica. Por exemplo, sílica-MAO (na Figura 101 classificada como SiO₂-Al) é o suporte com o maior diâmetro de poro (84 Å). Em tal sistema, há bastante espaço para permitir que os metalocenos sejam imobilizados dentro dos poros tornando fácil o acesso

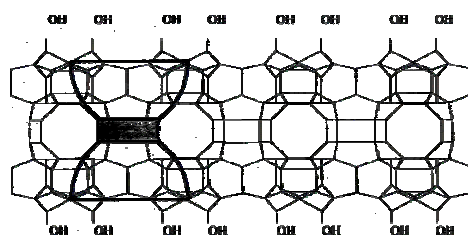
ao co-catalisador (MAO) e ao monômero (etileno). No caso dos alumino-silicatos, S15 mostrou ser o sistema mais ativo. SBA-15 é um material mesoporoso com diâmetro de poro de 50 Å^{279,280}. Novamente, tal dimensão de poro sugere que a imobilização possa ocorrer dentro dos poros.

De acordo com a Figura 101, uma atividade muito baixa foi observada no caso das IT2 e M22. Nestes sistemas, ambos os suportes pertencem a classe MWW^{[18] 276}. A estrutura da MCM-22 e da ITQ-2 é constituída de canais 10 MR (*members ring* - anéis de 10 membros) (aprox. 5 Å) e canais 12 MR (aprox. 7 Å) de diâmetro, respectivamente^{275,276}. Portanto, é muito improvável que o metalloceno possa passar pelos canais e ser imobilizado no interior das cavidades. O mesmo poderia ser válido para o MAO, que de acordo com Babushkin e Brintzinger²⁸², tem diâmetro cinético de aproximadamente 12,5 Å. Portanto, para estes sistemas, é muito provável que o metalloceno esteja imobilizado sobre as bordas dos poros e sobre a superfície externa do suporte. Isto poderia garantir acesso fácil do co-catalisador e do monômero aos sítios ativos.

O sistema nCR exibiu a menor atividade catalítica. Já foi visto (item 6.1.) que o tratamento ácido aumenta a superfície da crisotila em cerca de 10 vezes, enquanto no caso do volume acumulado de poro, aumenta aproximadamente 20 vezes. Este aumento de área parece estar ligado ao aumento de atividade catalítica, no caso da nCR em comparação a ICR.

Não obstante, os resultados observados na Figura 101 não podem ser justificados completamente através de resultados de propriedades de textural. A alumina empregada como suporte tem poros com diâmetro médio de 52 Å, similar ao medido para S15. Entretanto, este sistema mostrou-se três vezes mais ativo que ALU. Logo, a natureza dos

[18] MWW: zeólitas deste tipo possuem estrutura que contém dois sistemas de poros independentes, um sistema formado por poros com anéis de 10 membros interconectados e de 4 a 5,5 Å de diâmetro, e um segundo sistema de 12 membros formados por cavidades maiores com 18,2 × 7,1 Å conectadas entre si e com a superfície externa através de janelas de 10 membros.^{276,281}



grupos de superfície é também um importante fator. A alumina é conhecida por possuir grupos de caráter anfóteros, com sítios ácidos e básicos de Lewis. A presença destes grupos deve afetar de algum modo a atividade catalítica.

A natureza das espécies metalocênicas imobilizadas também deve influenciar a atividade catalítica. Iler¹⁰⁶, conforme anteriormente comentado, propôs que em sílicas com diâmetro de poro inferior a 100 Å, a curvatura negativa mantém os grupos silanol próximos, favorecendo a formação de pontes de hidrogênio e aumentando a estabilidade dos grupos silanol durante a reação de desidroxilação. A proximidade dos grupos silanol pode promover a geração de espécies bidentadas, conhecidas pela inatividade em polimerização. Este fenômeno já foi reportado na literatura na investigação do efeito do tratamento térmico da sílica (e, portanto, da densidade de grupos silanol) sobre o teor de zirconocenos imobilizados e sobre a atividade catalítica. Legrand *et al.*²⁴⁶ citam o caso em que um grande número de grupos silanol, em um suporte que sofreu um tratamento térmico a temperatura baixa, acarretou a imobilização de um teor de metal mais alto. Contudo, os metalocenos suportados resultantes foram menos ativos em polimerização de etileno. Dentre os sistemas estudados neste capítulo, exceto o sistema suportado sobre Sílica-MAO (SMAO), todos os demais sistemas possuem mesoporos com diâmetro inferior a 100 Å (Tabela 31). Assim, uma eventual formação de espécies bimoleculares nestes sistemas pode ser responsável pela baixa atividade catalítica.

7.1.2.3. Influência das propriedades texturais sobre a atividade catalítica

7.1.2.3.1. Distribuição de tamanho de poros

Conforme verificado para os catalisadores suportados sobre sílicas (item 6.1.2.3.1.), a quantidade de microporos em relação à quantidade de poros totais influencia a atividade catalítica através da criação de obstáculos na superfície do suporte sugerindo que a menor atividade pode ser devida à difusão limitada de MAO ou de monômero ao centro metálico imobilizado dentro de canais ou poros de pequeno diâmetro²⁸⁰. O efeito da distribuição do tamanho de poros sobre a atividade catalítica foi verificado para os catalisadores, tanto em função da área de poro, quanto para o volume de poro, conforme as Figuras 102 e 103.

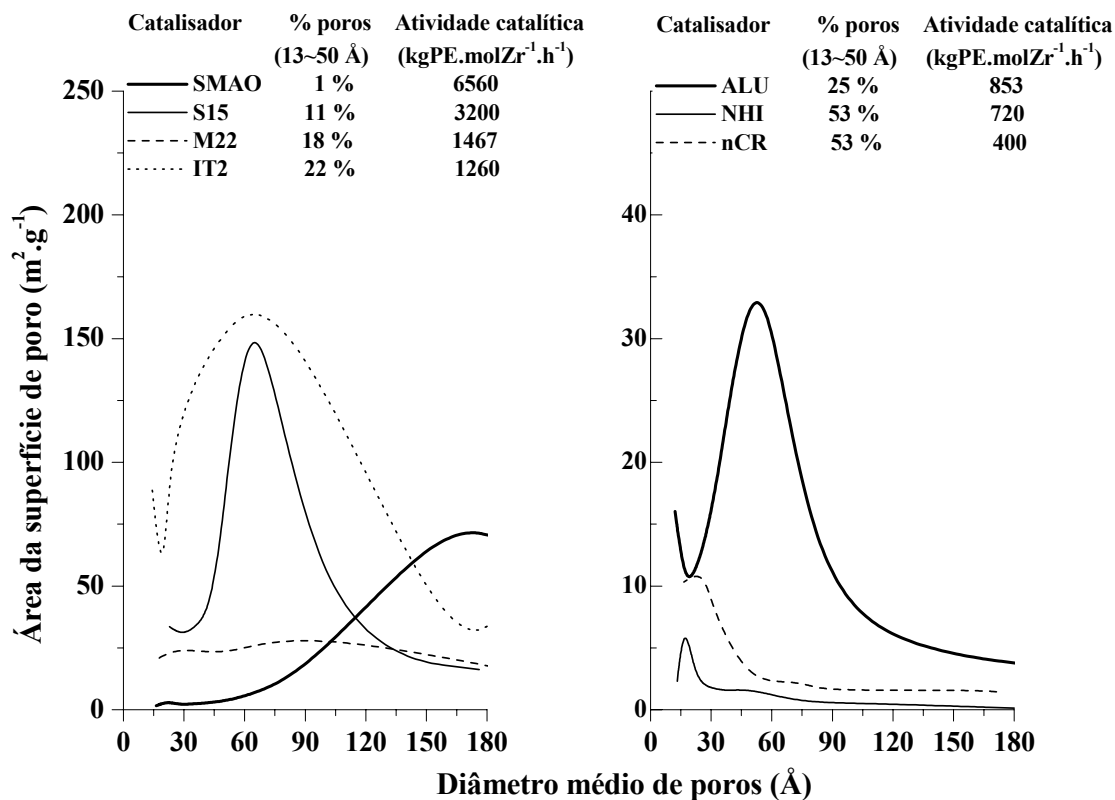


Figura 102. Curvas de distribuição de tamanho médio de poros em função da área dos poros.

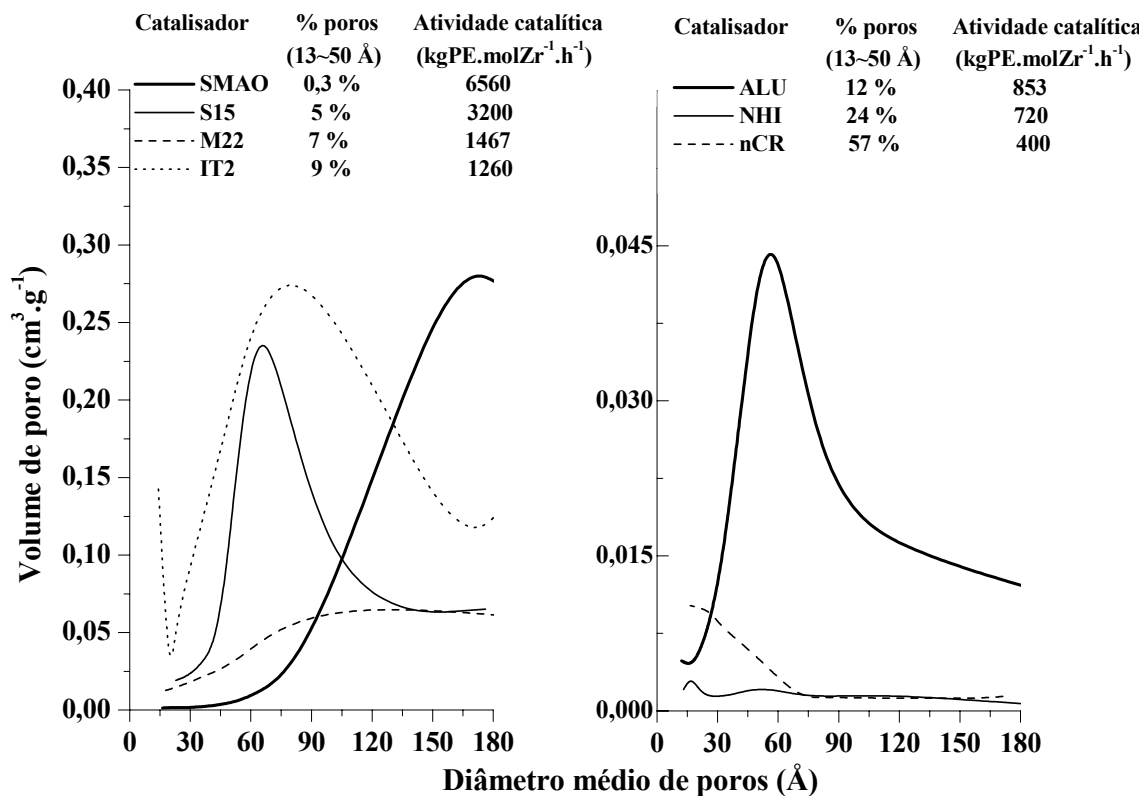


Figura 103. Curvas de distribuição de tamanho médio de poros em função da área dos poros.

Todas as curvas de distribuição de tamanho de poros das Figuras 102 e 103 apresentam duas regiões: uma de diâmetro de poros entre 10 e 50 Å, caracterizando microporos; e outra região onde, a partir de 50 e 80 Å, tem-se um alargamento na distribuição dos tamanhos de poros, caracterizada pelo aumento de diâmetro destes poros.

As curvas foram integradas na totalidade e entre os limites na faixa de 13 a 50 Å e 51 a 180 Å, de forma a se obter o percentual de área de microporos que compõe a área total na faixa de diâmetro dos poros analisados.

O aumento na quantidade de microporos leva à redução da atividade catalítica e dentre os catalisadores com menor fração de microporos destacam-se SMAO, S15, M22 e IT2 com as melhores atividades. Para os sistemas ALU, NHI e nCR, a atividade catalítica torna-se reduzida de acordo com o aumento da fração de microporos.

Desta forma, os resultados obtidos concordam com as tendências observadas para os sistemas suportados sobre sílicas e reforçam a hipótese de que a atividade catalítica é muito influenciada pelas características texturais do suporte utilizado, neste caso específico, a distribuição do tamanho de poros.

7.1.2.3.2. Tamanho de partícula

A Figura 104 correlaciona o tamanho médio da partícula de catalisador com a atividade catalítica em polimerização de etileno.

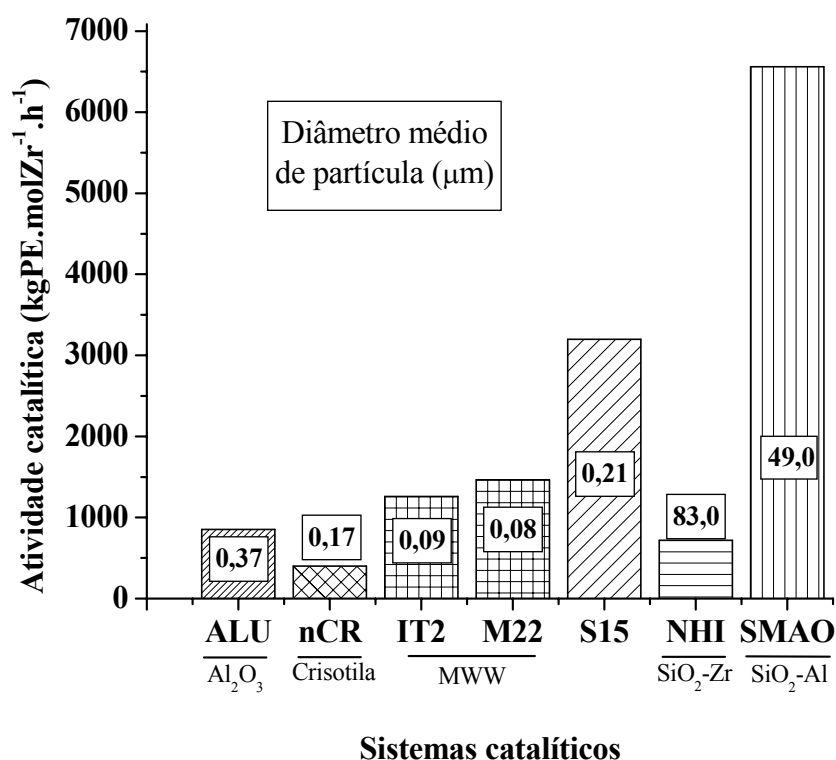


Figura 104. Influência do diâmetro médio de partícula sobre a atividade catalítica.

Diferenças no tamanho da partícula para um mesmo grupo de catalisadores (IT2 e M22) são muito pequenas e não apresentam uma tendência clara entre tamanho de partícula de catalisador e atividade catalítica. No entanto, para um determinado tamanho de partícula, a atividade catalítica é mais alta. O grupo de Fink ²⁶⁴ observou que pequenas partículas favorecem a distribuição de MAO sobre a superfície do grão tornando-os mais ativos. De acordo com a Figura 104, a maior atividade catalítica foi obtida com o sistema SMAO, confirmando a observação prévia feita para os sistemas suportados sobre sílicas na quais maiores atividades catalíticas foram obtidas com sistemas com tamanho médio de partícula na faixa de 10 μm .

7.1.2.3.3. Efeito das características estruturais dos metallocenos suportados sobre a atividade catalítica

Quanto à influência da estrutura dos metallocenos suportados sobre a atividade catalítica na polimerização de etileno, a Figura 105 apresenta dados de distância interatômica para o par Zr-C mostrando que o aumento nesta distância parece levar a uma redução na atividade catalítica.

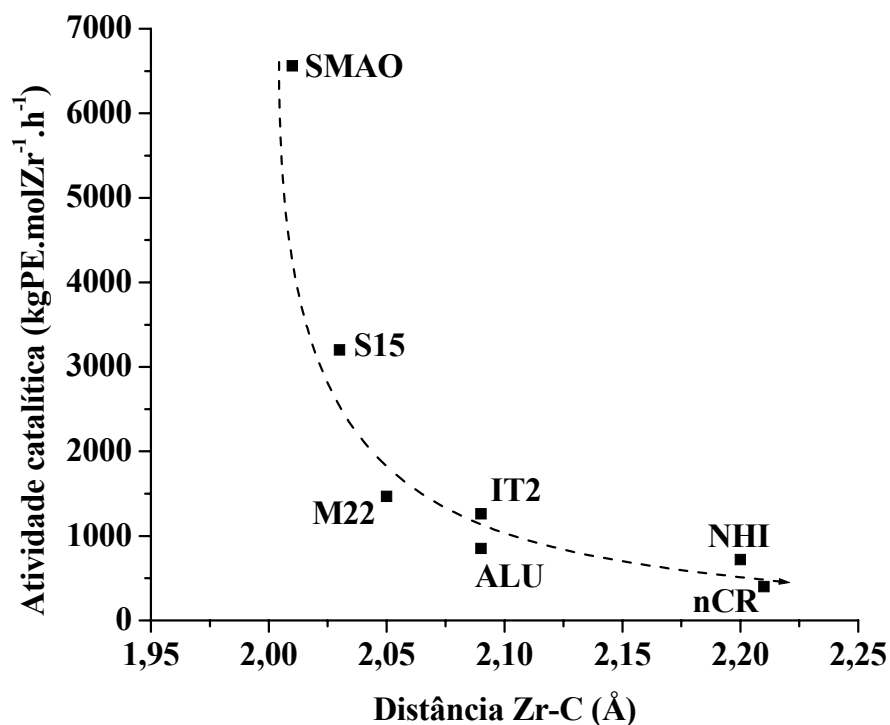


Figura 105. Efeito da distância interatômica no par Zr-C sobre a atividade catalítica dos sistemas suportados.

A Figura 105 mostra que os catalisadores mais ativos, SMAO, S15, M22 e IT2, possuem os metallocenos imobilizados que apresentam distâncias médias Zr-C na faixa entre 2,01 e 2,09 Å e também os catalisadores que apresentam os suportes com distribuição de tamanho de poro mais favorável, com uma fração menor de pequenos poros (Figuras 102 e 103). Observa-se para estes catalisadores que poros menores levam ao aumento na distância Zr-C, um efeito já observado para os catalisadores suportados sobre sílicas (item 6.1.1.4.), e que pode estar relacionado à proximidade dos metallocenos imobilizados dentro de pequenos poros, bem como a proximidade com as paredes de poros de diâmetro pequeno.

7.1.3. Características dos polímeros obtidos

Os polímeros resultantes foram caracterizados por GPC e DSC. A Tabela 35 apresenta peso molecular (M_w), índice de polidispersão (PDI), cristalinidade (χ) e temperatura de fusão (T_m). Dados relativos à atividade catalítica também foram incluídos.

Tabela 35. Atividade catalítica e propriedades dos polietilenos obtidos.

Sistema catalítico	Atividade ($\text{kgPE}\cdot\text{molZr}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	M_w ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)	PDI	χ (%)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)
NHI	720	306	2,4	55	134
SMAO	6560	388	2,2	15	132
ALU	853	351	2,2	47	134
S15	3200	273	2,5	43	133
IT2	1260	477	2,0	41	133
M22	1467	275	2,1	35	133
nCR	400	254	2,0	43	133

[Zr] = 10^{-5} mol·L⁻¹; [Al/Zr] = 1000; V = 0,15 L (tolueno); P = 1 bar (etileno);
T = 60 °C; t = 30 min.

O sistema NHI produziu polímeros com peso molecular intermediário em relação aos demais sistemas e dentro da faixa obtida com os polímeros produzidos por sílicas comerciais. O sistema S15 foi um dos catalisadores que obteve polímeros com menor peso molecular entre os polímeros resultantes (273 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$), valores similares aos encontrados por Carrero *et al.*²⁸³ que utilizou (*n*BuCp)₂ZrCl₂ imobilizado sobre SBA-15. Turunen e

Pakkanen ²⁷⁰, utilizando temperaturas de polimerização maiores (80 °C), obtiveram polímeros de peso molecular um pouco mais alto (313 kg·mol⁻¹) immobilizando Cp₂ZrCl₂ sobre este suporte. A presença de dois metallocenos sobre o mesmo suporte pode influenciar as etapas de transferência ou terminação de cadeia, gerando polímeros com pesos moleculares relativamente menores, mesmo conduzindo a reação de polimerização a temperaturas baixas (60 °C). Os polímeros produzidos pelo sistema ALU apresentaram maior peso molecular (351 kg·mol⁻¹) se comparados aos polímeros obtidos por Tian *et al.* ²⁸⁴ que usaram Cp₂ZrMe₂ e por Harrison *et al.* ²⁸⁵ que usaram Et(Ind)₂ZrCl₂. Ambos os trabalhos reportam pesos moleculares da ordem de 150 kg·mol⁻¹. No caso do M22, o polímero resultante tem peso molecular (275 kg·mol⁻¹) similar ao obtido com o sistema S15. Os sistemas IT2 e SMAO geraram polímeros com os maiores pesos moleculares: 477 e 384 kg·mol⁻¹, respectivamente. Para MCM-22, ITQ-2 e crisotila não há dados reportados na literatura.

A polidispersão dos polímeros foi na faixa de 2,0 a 2,5, típica de polímeros obtidos por catalisadores do tipo “sítio único” (*single site*). Para os catalisadores suportados sobre os alumino-silicatos, a característica conhecida como "polimerização por extrusão", na qual o crescimento do polímero se dá do metalloceno immobilizado dentro dos mesoporos até a superfície da partícula ^{279,280,286}, também não trouxe qualquer influência sobre a polidispersão, temperatura de fusão ou cristalinidade dos polímeros obtidos.

Todos os polímeros mostraram temperaturas de fusão similares (cerca de 133 °C). Já as cristalinidades variaram entre 15 e 55 % e, ao contrário de Burkett *et al.* ²⁸⁷, que observaram relação entre a espessura das paredes dos poros e distâncias entre poros do suporte com a cristalinidade e temperatura de fusão dos polímeros, não encontramos relação entre nossos dados, obtidos através do método BET, com cristalinidade ou temperatura de fusão.

A Figura 106 mostra os difratogramas de raios-X das amostras de polietilenos obtidas com os catalisadores suportados ALU, NHI, M22 e IT2. Os cristais ortorrômbicos da fração cristalina das amostras de polietilenos apresentaram picos de difração em 21,7° e 24,1° para os polímeros obtidos com os catalisadores ALU, NHI, M22 e, 21,6° e 23,9 ° para os polímeros obtidos com o catalisador IT2, sugerindo a existência de cristais de cadeias estendidas ^{118,119}. O pequeno halo em torno de 19,5°, principalmente nos polímeros obtidos por ALU e NHI, indicam a existência de cadeias dobradas.

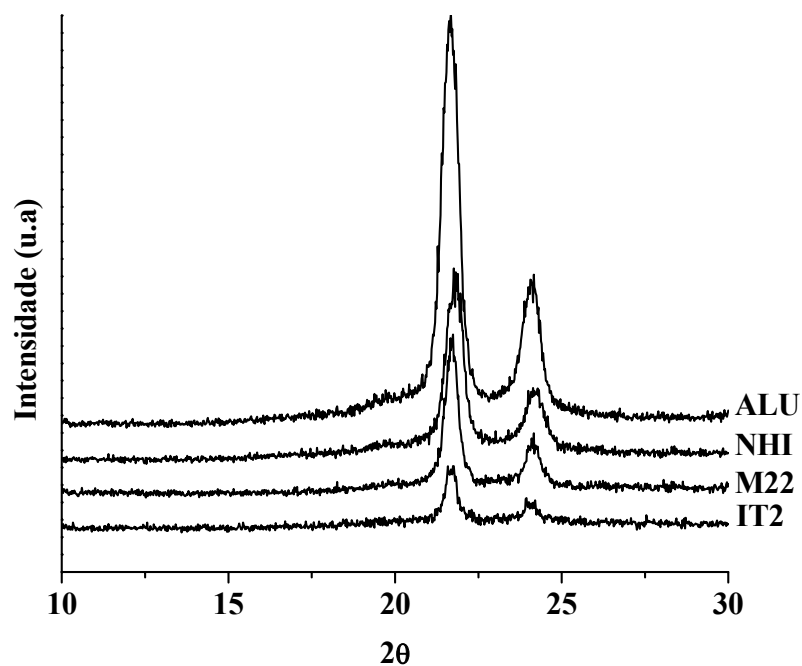


Figura 106. Difratomogramas de XRD de polietilenos obtidos com os catalisadores suportados ALU, NHI, M22 e IT2.

As morfologias dos polímeros resultantes foram estudadas utilizando SEM. A Figura 107 mostra as micrografias de SEM dos polímeros obtidos com os catalisadores ALU, NHI e M22 mostrando a existência de fibras de polímeros.

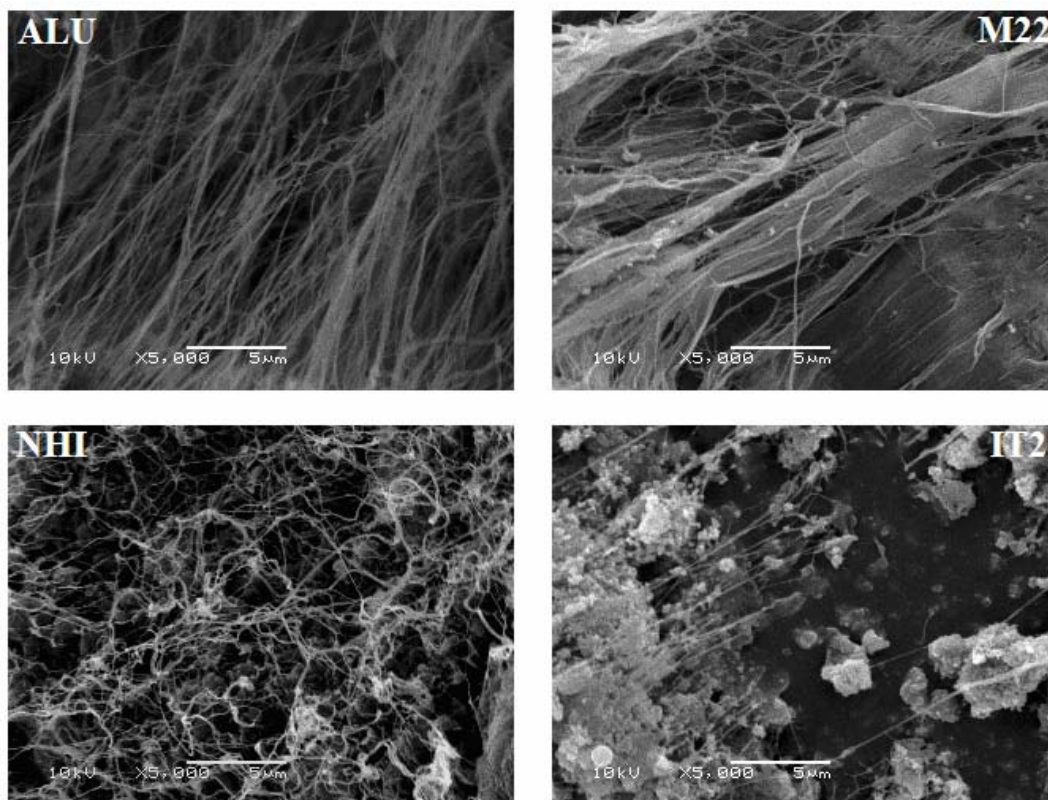


Figura 107. Micrografias de SEM das fibras de polímeros obtidos com os catalisadores suportados ALU, M22, NHI e IT2.

Os polímeros obtidos com os catalisadores NHI, ALU e M22 apresentaram nanofibras com tamanho entre 15,2 e 39,9 nm, calculado através do método de largura do pico a meia altura (FWHM). O polímero obtido com o catalisador IT2 apresentou baixa quantidade de fibras. Provavelmente o suporte deslaminado ITQ-2, utilizado como suporte do catalisador IT2, acarreta uma esfoliação durante a polimerização resultando em uma morfologia amorfa. A Figura 108 mostra um espectro de XRD do suporte ITQ-2 indicando a ausência de picos característicos de uma estrutura lamelar, confirmando a delaminação.

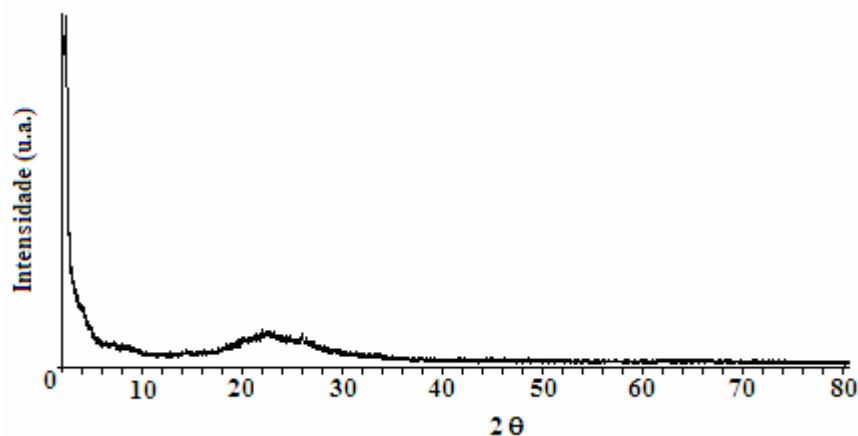


Figura 108. Difratograma de XRD do suporte ITQ-2 que originou o catalisador suportado IT2.

7.1.3.1. Influência da estrutura dos metallocenos sobre as propriedades dos polímeros obtidos

7.1.3.1.1. Peso molecular dos polímeros obtidos

Conforme anteriormente mostrado (item 6.1.3.2.1.), para metallocenos suportados sobre sílicas, podemos novamente comprovar a relação entre a distância interatômica Zr-O e o peso molecular dos polímeros obtidos pelos catalisadores mostrando que fatores ligados à estrutura dos metallocenos fixados sobre os suportes, podem influenciar as propriedades dos polímeros obtidos, conforme a Figura 109.

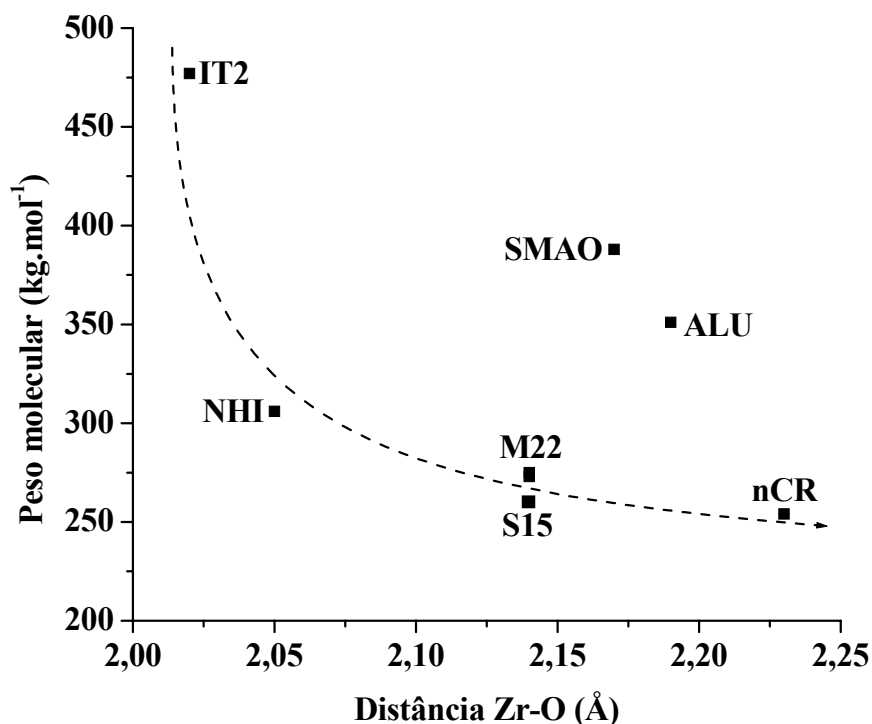
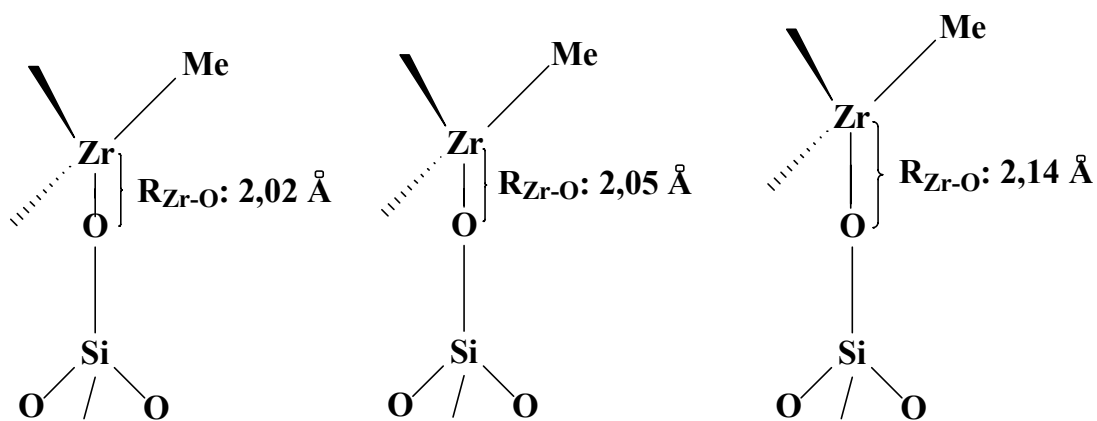


Figura 109. Efeito da distância Zr-O sobre o peso molecular dos polímeros obtidos.

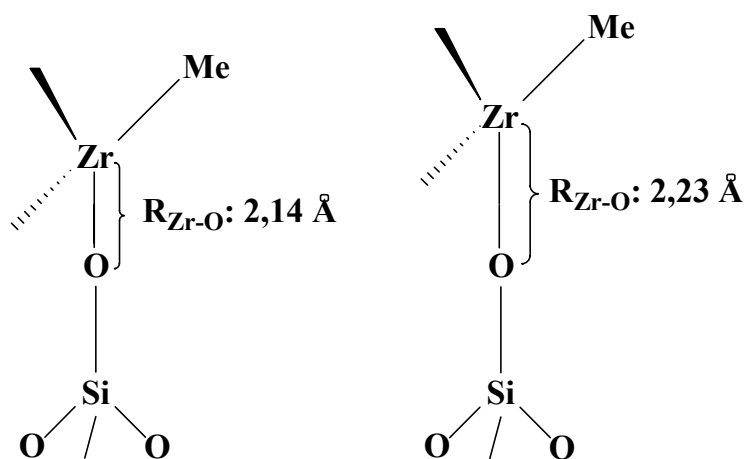
Na Figura 109, afastam-se da tendência observada, os pesos moleculares dos polímeros obtidos com os sistemas SMAO e ALU, o primeiro possuindo 23 % de MAO pré-funcionalizado na superfície de sílica e o segundo, utilizando alumina como suporte. Nos demais catalisadores, fica clara a tendência de que o aumento na distância Zr-O leva à redução no peso molecular dos polímeros. O bloqueio de um dos lados do sítio ativo pelo suporte ajuda a reduzir, através de impedimento estérico, a etapa de terminação,²⁶⁸ elevando o peso molecular dos polímeros²⁶⁹. No caso dos sistemas NHI, S15, IT2, M22 e nCR, a maior distância interatômica do par Zr-O sugere que um menor impedimento favorece a etapa de terminação de cadeia levando a um polímero de menor peso molecular em relação aos polímeros obtidos com os demais sistemas com menores distâncias Zr-O, conseqüentemente mais impedidos estericamente, conforme mostra o Esquema 36.



IT2
 $MW_{polimero}: 477 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$

NHI
 $MW_{polimero}: 306 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$

M22
 $MW_{polimero}: 275 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$



S15
 $MW_{polimero}: 273 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$

nCR
 $MW_{polimero}: 254 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$

Esquema 36. Efeito da distância interatômica do par Zr-O (R_{Zr-O}) sobre o peso molecular dos polímeros obtidos.

7.1.3.1.2. Polidispersidade dos polímeros obtidos

Para verificar o efeito do suporte sobre a contribuição de cada espécie de metaloceno imobilizado, as curvas dos cromatogramas dos polímeros produzidos pelos catalisadores suportados sobre os suportes mesoporosos foram deconvoluídas segundo a distribuição de Flory, como mostra a Figura 110.

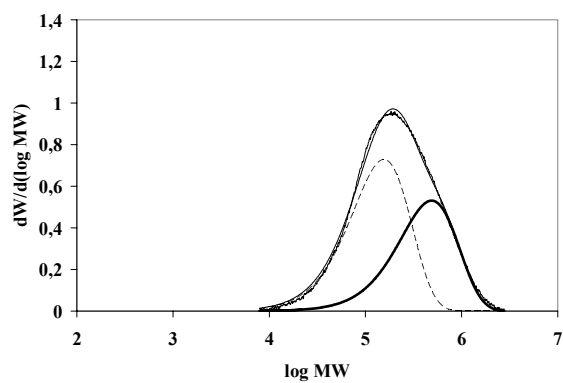
Nas deconvoluções apresentadas, a linha contínua com ruído consiste no dado experimental, a segunda linha contínua representa a curva de soma dos componentes que compõem a curva experimental, a linha tracejada é o ajuste correspondente à contribuição de polímero de menor peso molecular, enquanto que a linha contínua em negrito indica o ajuste da contribuição de polímero de maior peso molecular.

Todos os sistemas têm as curvas de distribuição de peso molecular similares nos perfis, mas ligeiramente diferenciadas quanto ao peso molecular médio.

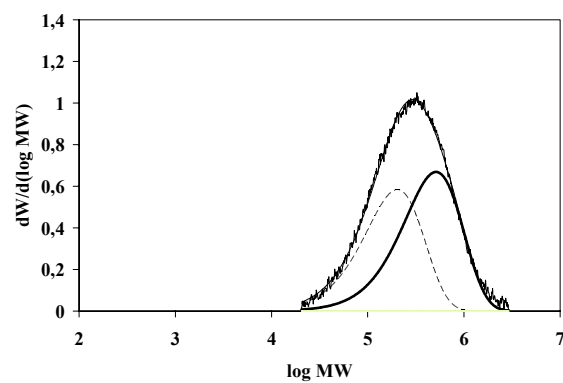
A área das curvas componentes que compõem a curva do cromatograma é proporcional à atividade catalítica do metaloceno correspondente. Assim, pode-se afirmar que, nos catalisadores NHI, ALU, M22 e nCR, a fração de polímero de menor peso molecular está em maior quantidade, enquanto que no catalisador SMAO, a fração de polímero de maior peso molecular é que está em maior quantidade.

Para o catalisador S15, as duas frações ocupam a mesma proporção alcançando a polidispersão de 2,5, o maior alargamento observado. Carrero *et al.*²⁸³ produziram polietilenos com polidispersão entre 2,7 e 3,9 utilizando $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ suportado sobre SBA-15 e $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. No entanto, os autores fizeram uso da técnica de imobilização por impregnação e não exploraram a possível lixiviação de espécies ativas que teriam comportamento homogêneo produzindo polímeros de pesos moleculares diferentes das espécies suportadas e que, neste caso, poderiam levar ao alargamento da polidispersão.

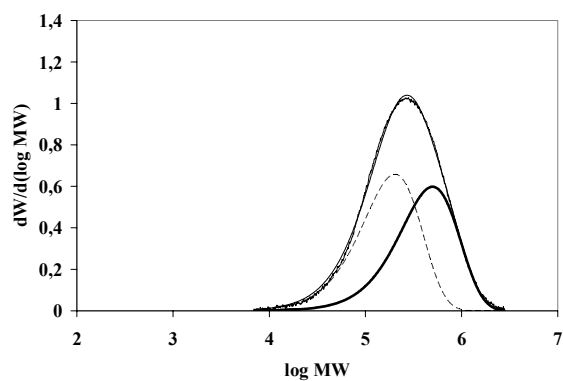
NHI



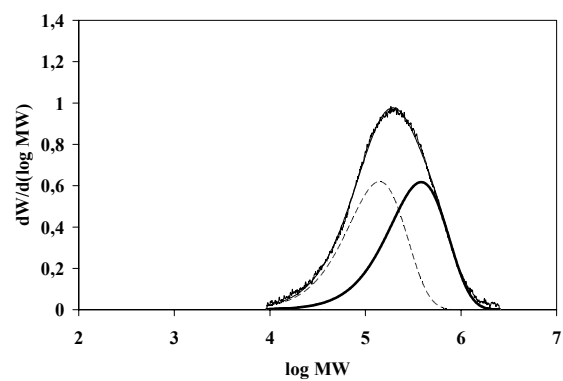
SMAO



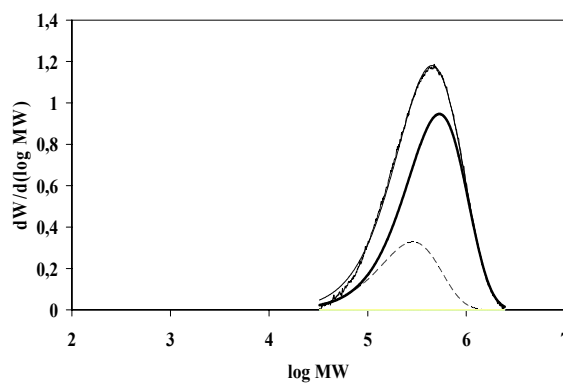
ALU



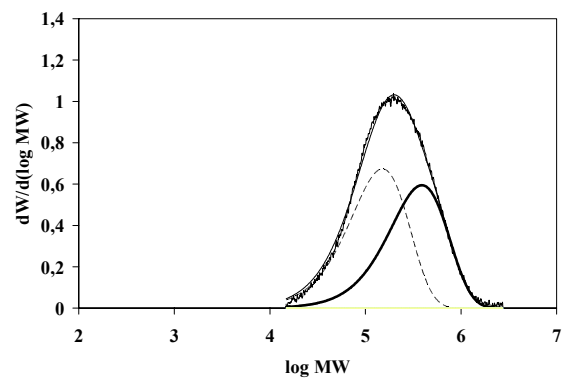
S15



IT2



M22



nCR

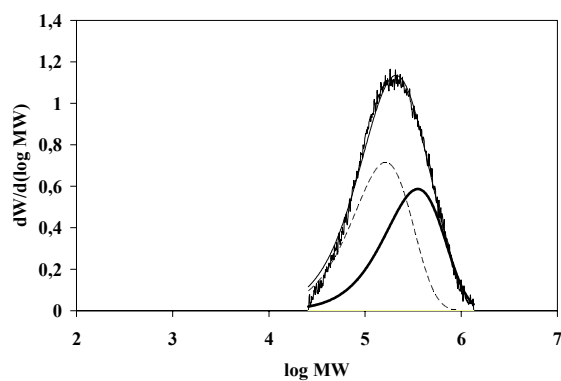


Figura 110. Deconvoluções dos cromatogramas de GPC dos polímeros obtidos com sistemas catalíticos suportados sobre materiais mesoporosos.

Para o catalisador IT2, o cromatograma tem a forma mais estreita e apresenta dois picos de deconvolução onde o pico que representa o maior peso molecular está sobrepondo completamente o pico que representa o polímero de menor peso molecular, ou seja, a deconvolução neste caso poderia ser representada por um só pico de distribuição de peso molecular. Isto parece estar de acordo com a estrutura da superfície do suporte (ITQ-2) utilizado para este catalisador, que a partir de um alumino-silicato precursor (MCM-22) que sofre um processo de esfoliação, apresenta seus poros em forma de cálice com a entrada mais larga e aberta para a superfície, permitindo aos metalocenos suportados, livre acesso ao monômero e ao MAO mantendo o comportamento de sítio único na qual não há nenhum indício de alargamento de polidispersidade dos polímeros obtidos.

Como se tem os mesmos metalocenos imobilizados sobre os suportes e com reação de polimerização conduzida sob mesmas condições, torna-se clara a influência da natureza e das características texturais destes suportes sobre a estrutura dos metalocenos imobilizados com conseqüências sobre o peso molecular dos polímeros obtidos.

A Tabela 36 apresenta o efeito causado pela distância interatômica na ligação Zr-O (R_{Zr-O}) sobre a fração de maior peso molecular obtida da deconvolução dos cromatogramas de GPC dos polímeros obtidos.

Tabela 36. Frações de polímero de baixo peso molecular calculados a partir da deconvolução das curvas de GPC.

Catalisador	R_{Zr-O} (Å)	Fração (%)	M_n (kg·mol ⁻¹) (da fração de maior peso molecular)	PDI
IT2	2,02	75	267	2,0
NHI	2,05	43	262	2,4
M22	2,14	46	194	2,1
S15	2,14	50	191	2,5
nCR	2,23	43	176	2,0

Conforme a Tabela 36, a deconvolução das curvas de GPC mostra que o aumento da distância Zr-O leva à redução na fração de polímero de menor peso molecular. No entanto, a redução na fração não é suficiente para evitar que o peso molecular do polímero aumente. No caso destes catalisadores parece seguro afirmar que o peso molecular dos polímeros obtidos sofre a maior influência da estrutura dos metallocenos utilizados, enquanto que a atividade tem sua maior influência oriunda das propriedades do suporte utilizado.

7.1.4. Combinação entre diferentes metallocenos híbridos suportados

A estratégia de misturar catalisadores suportados no intuito de verificar a potencialidade de alargamento da polidispersão também foi explorada. Existem na literatura poucas referências utilizando esta prática para mesmos metallocenos. Schilling *et al.*¹³⁴ prepararam diferentes sílicas adicionando TMA e pequenas quantidades de H₂O com a finalidade de gerar MAO *in situ* para em uma segunda etapa, imobilizar zirconocenos. A mistura dos sistemas suportados sobre as diferentes sílicas em reator de polimerização levou a obtenção de polímeros que apresentaram alargamento na polidispersão. Existem trabalhos utilizando suportes de diferentes naturezas, como sílica e MgCl₂ para metallocenos e TiCl₄¹³⁷, mas esta alternativa está fora do escopo desta tese.

Utilizamos misturas em reator, mantendo a proporção 1:1, de sistemas suportados em diferentes sílicas e a mistura de sistemas suportados sobre sílicas e sobre alumino-silicatos. A Tabela 37 mostra que estes catalisadores misturados geraram um polímero com estreita PDI e temperatura de fusão típica de polietilenos de alta densidade. As atividades catalíticas e pesos moleculares dos polímeros obtidos não se mostraram proporcionalmente relativas aos sistemas individuais nem aos teores de zircônio.

Como já discutido anteriormente, os teores de metal imobilizado não refletem a atividade evidenciando a influência do tipo de suporte sobre a atividade catalítica. Por exemplo, em relação ao sistema combinado G48 e M41, M41 possui um pouco mais que o dobro de metal imobilizado que o sistema G48, contudo, menos da metade da atividade de G48. Independente do teor de metal imobilizado, a atividade catalítica do sistema combinado deveria levar a um sistema de atividade proporcionalmente relativa aos catalisadores isolados. No entanto, isso não é o observado. A atividade esperada para o sistema G48:M41 era de 3619 kgPE·molZr·h⁻¹, porém o valor encontrado foi de 1980 kgPE·molZr·h⁻¹. Todavia, neste caso, o peso molecular medido correspondeu ao teórico.

Para o sistema G48:AER a atividade catalítica da combinação apresenta um valor muito similar ao valor calculado, contudo o desvio em termos de peso molecular do polímero obtido é bem alto.

Os desvios mais aceitáveis, na faixa de 10%, são para o sistema G48:IT2 onde a atividade catalítica e peso molecular dos polímeros apresentam desvios mas não tão distantes do valor calculado.

Tabela 37. Atividades catalíticas dos catalisadores metallocenos individuais, atividade teórica esperada pela mistura 1:1 e a atividade real; pesos moleculares individuais, peso molecular teórico esperado pela mistura e peso molecular real; polidispersão temperaturas de fusão/cristalização e cristalinidade dos polímeros obtidos.

Proporção 1:1	G48/AER	G48/M41	G48/IT2
Zr/SiO ₂ (%)	0,35 / 0,15	0,35 / 0,84	0,35 / 0,61
Atividades individuais (kgPE·molZr·h ⁻¹)	5310 / 3537	5310 / 1927	5310 / 1260
Atividade prevista (kgPE·molZr·h ⁻¹)	4423	3619	3285
Atividade real (kgPE·molZr·h ⁻¹)	4307	1980	2827
Mw individual (kg·mol ⁻¹)	258 / 343	258 / 378	258 / 477
Mw previsto (kg·mol ⁻¹)	301	318	368
Mw real (kg·mol ⁻¹)	447	311	343
PDI	1,9	2,5	2,2
T _F /T _C (°C)	133/115	136/112	134/115
χ (%)	50	43	57

[Zr] = 10⁻⁵ mol·L⁻¹; [Al/Zr] = 1000; V = 0,15 L (tolueno); P = 1 bar (etileno); T = 60 °C; t = 30 min.

Sob este aspecto, a influência da porosidade, em nosso caso do suporte, já foi observada no que diz respeito à atividade catalítica em catalisadores metallocenos. Neste caso, uma mistura de sistemas com poros de pequeno diâmetro pode ter efeito sobre a distribuição de MAO aos centros metálicos na superfície do suporte através de um efeito de “separação ou filtração” da fração de TMA causado pela porosidade de suportes como nos sistemas AER, M41 e IT2 conforme notado pelo grupo de Sano^{288,289}. Este efeito pode explicar em parte a razão pela qual a mistura G48/AER (onde G48 e AER possuem poros com diâmetros de 118 Å e 58 Å, respectivamente) possui uma atividade catalítica coerente com a atividade dos sistemas isolados e sugere que, reduzindo o tamanho de poros de um dos componentes da mistura, além da queda natural na atividade proporcionada pela formação de obstáculos de superfície já comentada, pode haver um efeito de porosidade sobre o MAO, atuando principalmente sobre G48/M41 e G48/IT2, onde a maior redução no diâmetro de poros do catalisador M41 (24 Å) e IT2 (14 Å) acompanha a redução na atividade catalítica, embora os valores de atividade proporcionados pela misturas apresentem desvios em relação às atividades relativas aos sistemas isolados.

Parece evidente que as diferenças observadas na atividade catalítica e no peso molecular dos polímeros obtidos se devem ao tipo de suporte utilizado, sua natureza e características texturais. No entanto, apesar das diferentes características de cada catalisador suportado e ainda ao uso de uma mistura de sistemas suportados sobre diferentes suportes e adicionados na forma drop in no reator de polimerização, não foi possível criar, com estes suportes, um ambiente diferenciado para influenciar a performance das espécies ativas levando ao alargamento na PDI. O próximo capítulo busca estabelecer uma correlação entre os parâmetros estruturais, eletrônicos e morfológicos para os sistemas suportados estudados.

8

**CORRELAÇÃO ENTRE PARÂMETROS
TEXTURAIS E A NATUREZA DAS ESPÉCIES
SUPPORTADAS E SUA *PERFORMANCE*
CATALÍTICA**

Para todos os catalisadores suportados, a imobilização de metalocenos sobre a superfície dos suportes mostrou-se dependente de características texturais. As espécies imobilizadas ao primeiro contato da solução com a superfície do suporte também desempenharam influência sobre o teor final imobilizado devido ao efeito estérico causado pelos ligantes substituintes no anel aromático, como no caso do metaloceno $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$.

Como todos os suportes possuem características texturais próprias, a simples análise do efeito do teor de metal sobre as propriedades dos catalisadores não é a melhor maneira de iniciar o estudo das características dos mesmos. Para isto, foi calculada a distribuição de metal sobre a superfície na forma de densidade de átomos de Zr por unidade de área (nm^2), apresentada na Figura 111.

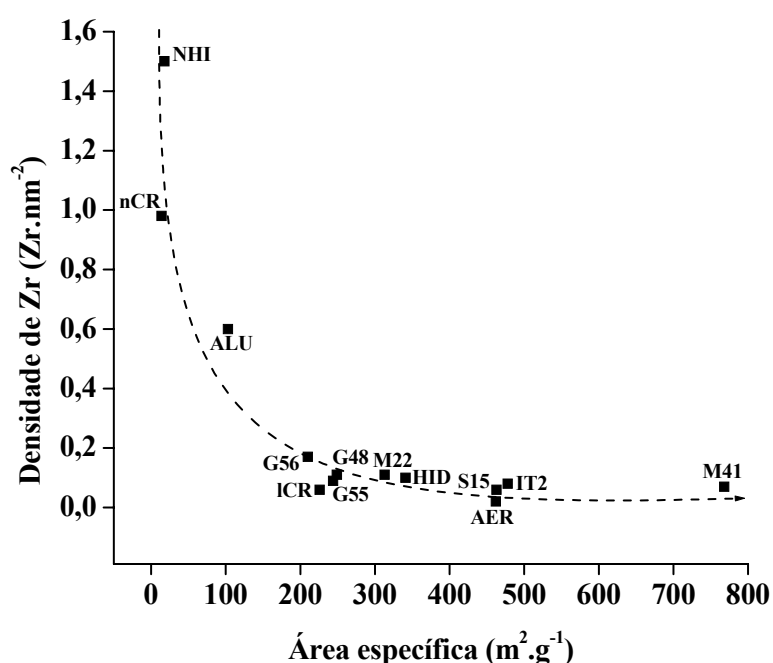


Figura 111. Densidade de átomos de Zr pela unidade de área específica dos sistemas suportados.

Na Figura 111 pode-se classificar os sistemas em 3 grupos: o catalisador NHI, com 12,9 % de Zr/SiO_2 incorporado a rede de sílica, caracterizando um suporte com características de base de Lewis e o catalisador nCR com 10,4 % de Mg e 2,5 % de Fe; o catalisador ALU, com sítios ácidos e básicos de Lewis, consequência do tratamento térmico a $450\text{ }^\circ\text{C}$ a que foi submetido antes da imobilização dos metalocenos; e os catalisadores suportados sobre sílica e alumino-silicatos.

Uma maior densidade de átomos de Zr por unidade de área poderia levar os catalisadores a apresentarem maiores atividades, devido à maior quantidade de sítios

catalíticos ativos ou devido à maior quantidade de sítios que garantiriam uma maior robustez aos efeitos de envenenamento. A Figura 112 mostra as atividades catalíticas dos catalisadores em função da densidade de átomos de Zr.

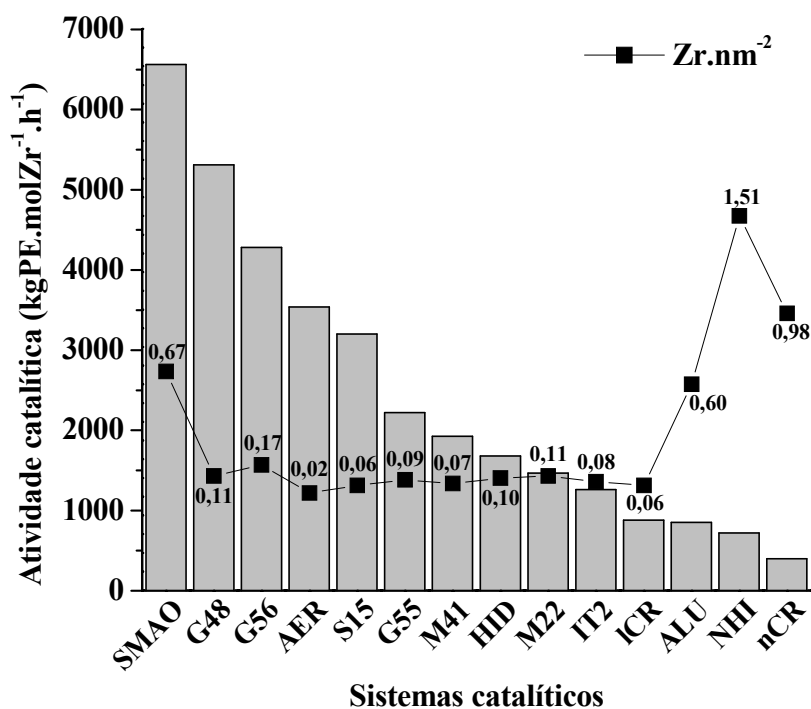


Figura 112. Atividades catalíticas dos catalisadores suportados e densidades de átomos de Zr por unidade de área.

A Figura 112 mostra que há uma variação das atividades catalíticas, apesar das densidades de átomos de Zr serem similares para a maioria dos suportes. Os catalisadores NHI, nCR e ALU, embora apresentem elevada densidade de átomos de Zr sobre a superfície, mostram as menores atividades catalíticas. Neste sentido, uma maior densidade de átomos de Zr sugere aproximação entre os sítios catalíticos e a formação de espécies bimoleculares, cataliticamente inativas.

Com o propósito de verificar a possibilidade de formação de espécies bimoleculares em poros de diâmetro menor que 100 Å, a técnica de MALDI-TOF-MS, na qual a ionização por desorção de matriz a laser utilizando um detector TOF^[19]-MS foi utilizada. A Figura 113 apresenta os espectros de massa dos íons positivos dos catalisadores HID e G56.

^[19] TOF-MS: Detector de íon por tempo de voo (*time-of-flight*) acoplado a um espectrômetro de massas. No TOF, após a amostra sofrer desorção/ionização por *laser*, os íons da amostra são lançados com a mesma energia adquirindo velocidade inversamente proporcional a raiz quadrada da massa, portanto, maiores fragmentos alcançam velocidades menores sendo separados em função do tempo-de-voo que levarão para atingir o detector.

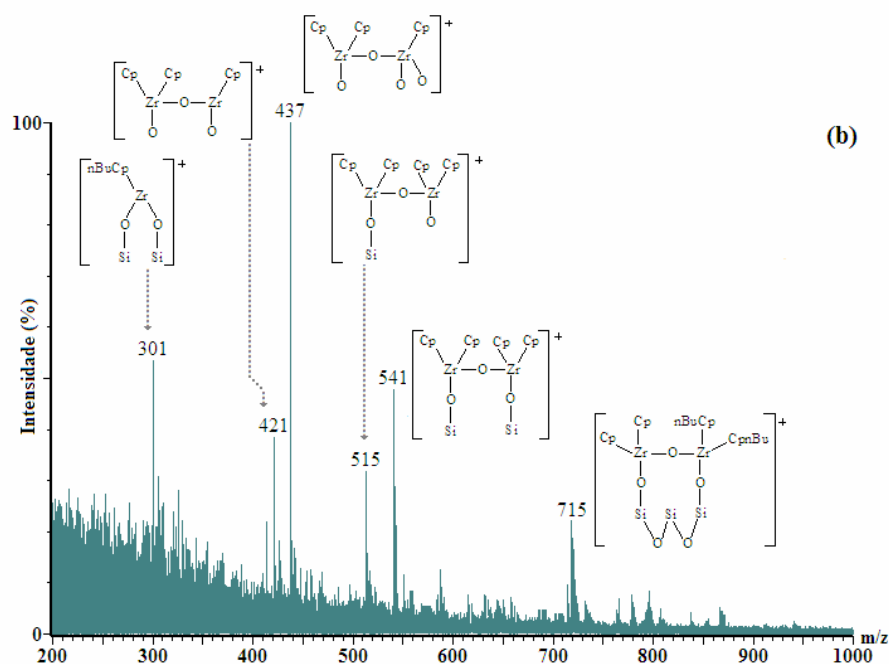
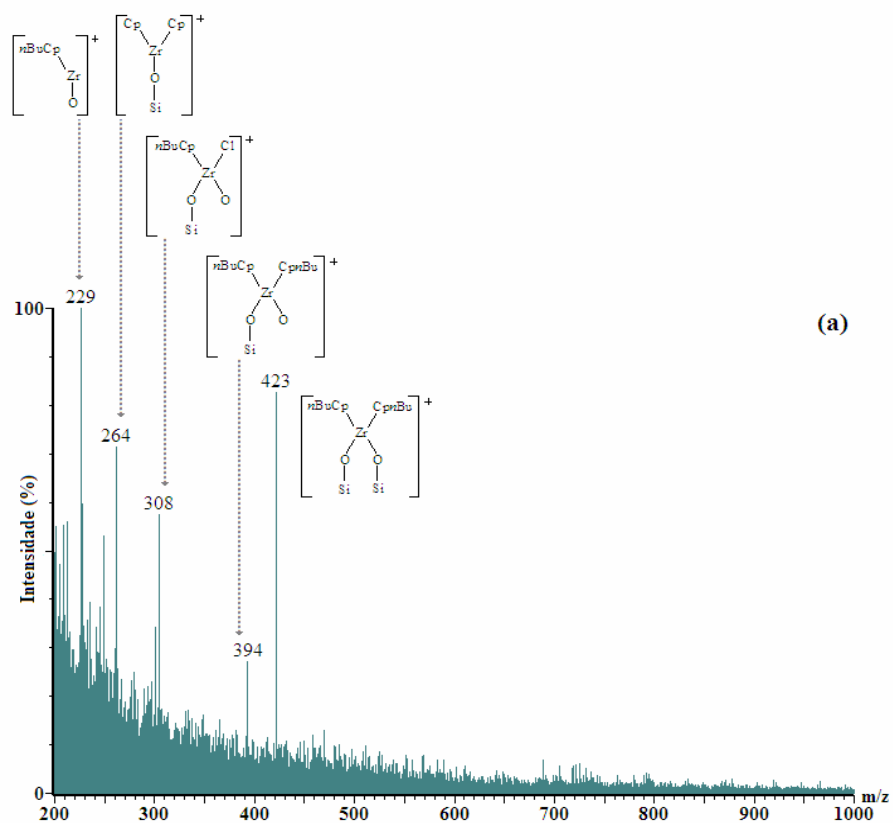
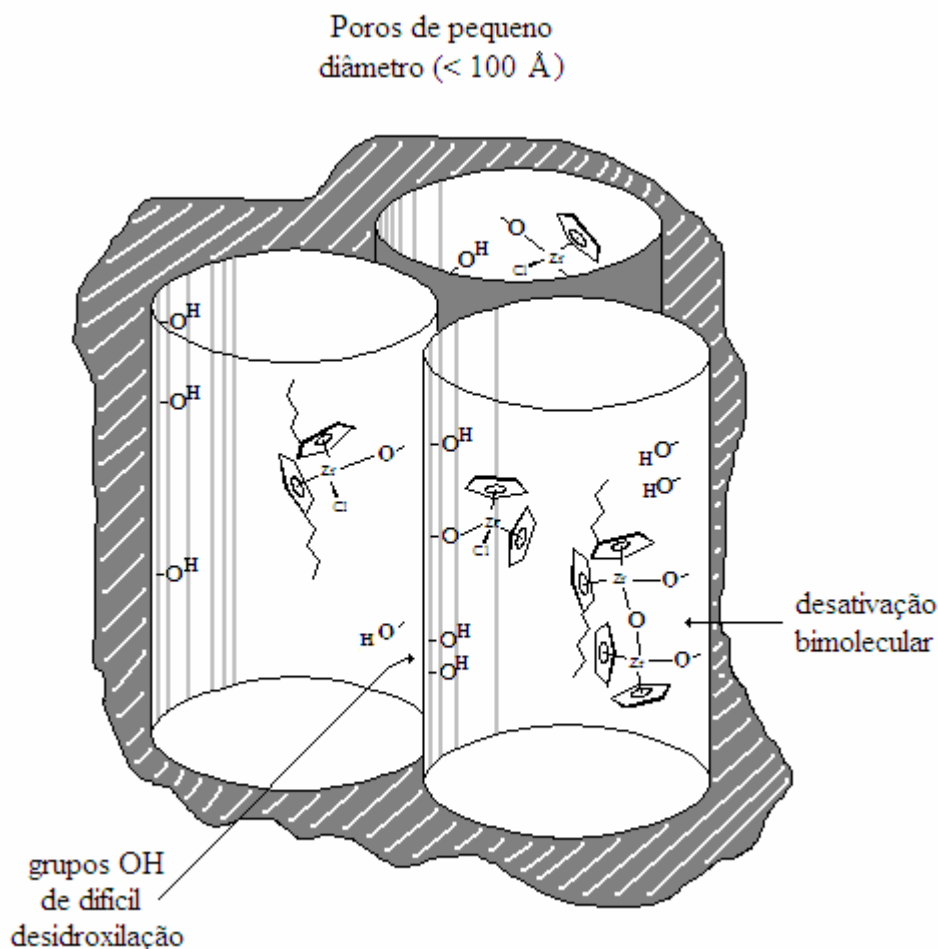


Figura 113. Espectro de MALDI-TOF-MS dos íons positivos (m/z 200-1000) para os catalisadores G56 (a) e HID (b) e atribuição das espécies potencialmente presentes.

O catalisador HID possui suporte com poros de diâmetro médio de 39 Å, enquanto o suporte utilizado para o catalisador G56 apresenta poros com diâmetro médio de 145 Å. Em ambos os casos, o íon $[\text{SiOH}]^+$ com m/z 45 está presente, indicando a presença da

ligação SiO e grupos SiOH residuais na superfície. Para os dois catalisadores, picos em m/z 91 indicam a presença de Zr e picos em m/z 128 a presença do fragmento $ZrCl^+$. Para o catalisador G56 o espectro mostra picos principais em m/z 229, 264, 308, 394 e 423, relativos a fragmentos das espécies na forma monometálica, e após m/z 423, uma seqüência de picos de baixa intensidade relativos a fragmentos SiO. Já para o catalisador HID, o pico em m/z 301 indica o fragmento $[nBuCpZrOOSiSi]$, e a partir de m/z 421 indicam a existência de fragmentos com massa molecular equivalente a fragmentos de metallocenos na forma bimolecular, com picos principais em m/z 421, 437, 515, 541 e 715. Picos de baixa intensidade com diferença de m/z 17 parecem representar a perda de grupos OH intra-globulares e estão em maior número no espectro de massas de HID.

O maior número de espécies bimoleculares encontrados no espectro de massas de HID concorda com a hipótese de que em poros de menor diâmetro ($< 100 \text{ \AA}$), a aproximação entre os grupos OH intra-globulares facilitaria a formação de espécies bimoleculares, conforme representado no Esquema 37.

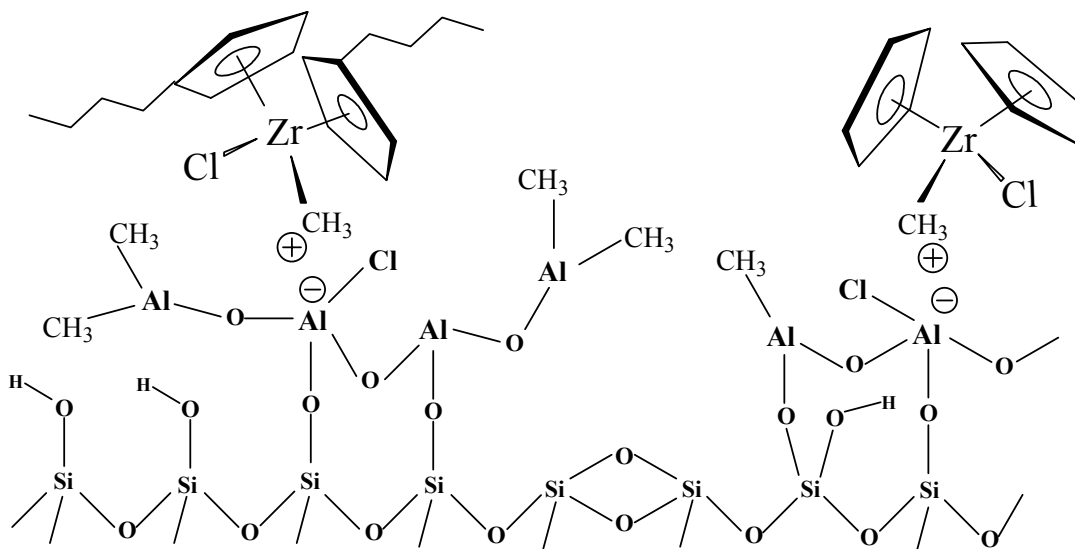


Esquema 37. O efeito causado por poros de pequeno diâmetro na natureza das espécies suportadas geradas.

Através dos espectros de massas (Figura 113 (b)) também foi possível verificar que as espécies bimoleculares formadas podem ser geradas a partir da associação de duas moléculas de Cp_2ZrCl_2 ou por uma molécula de Cp_2ZrCl_2 e outra de $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$. Não foi observado pico relativo à associação de duas moléculas de $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ possivelmente pelo impedimento estérico causado pelos substituintes *n*-butila do anel aromático.

Os sistemas suportados sobre sílicas e alumino-silicatos apresentam diferentes atividades, sendo que nestes grupos os sistemas suportados sobre sílicas apresentam as maiores atividades.

Diferentemente dos demais catalisadores, SMAO apresenta a maior atividade catalítica. O catalisador SMAO apresenta 23 % de Al funcionalizado sobre o suporte de sílica. Neste caso, os metallocenos interagem com os grupos metila do MAO ¹⁴⁴ e é possível que o próprio MAO aja como espaçador entre os sítios ativos ²⁹⁰, evitando a desativação bimolecular, como ilustrado pelo Esquema 38, e explicando o comportamento oposto ao observado com os sistemas com grande densidade de átomos de Zr.



Esquema 38. Interação do metalloceno com o MAO funcionalizado sobre a superfície do catalisador SMAO.

O grupo silanol da sílica pode reagir com grupos Al-CH₃ do MAO, estes últimos por sua vez, interagem com o Cl⁻ do metalloceno fixando o catalisador. A maior atividade observada para o catalisador SMAO também pode ser atribuída à estabilização dos cátions zirconocenos pela acidez de Lewis induzida pela presença de MAO sobre a sílica, concordando com McDaniel⁷⁸ e outros autores^{144,291,292} de que uma acidez adequada do suporte elevaria a atividade catalítica.

A espectrometria de massas do catalisador SMAO, usando MALDI-TOF-MS, mostra um espectro no qual podemos verificar a existência de picos com *m/z* 91, 128, 155 e 171 referentes às espécies zirconocênicas, como representado pela Figura 114.

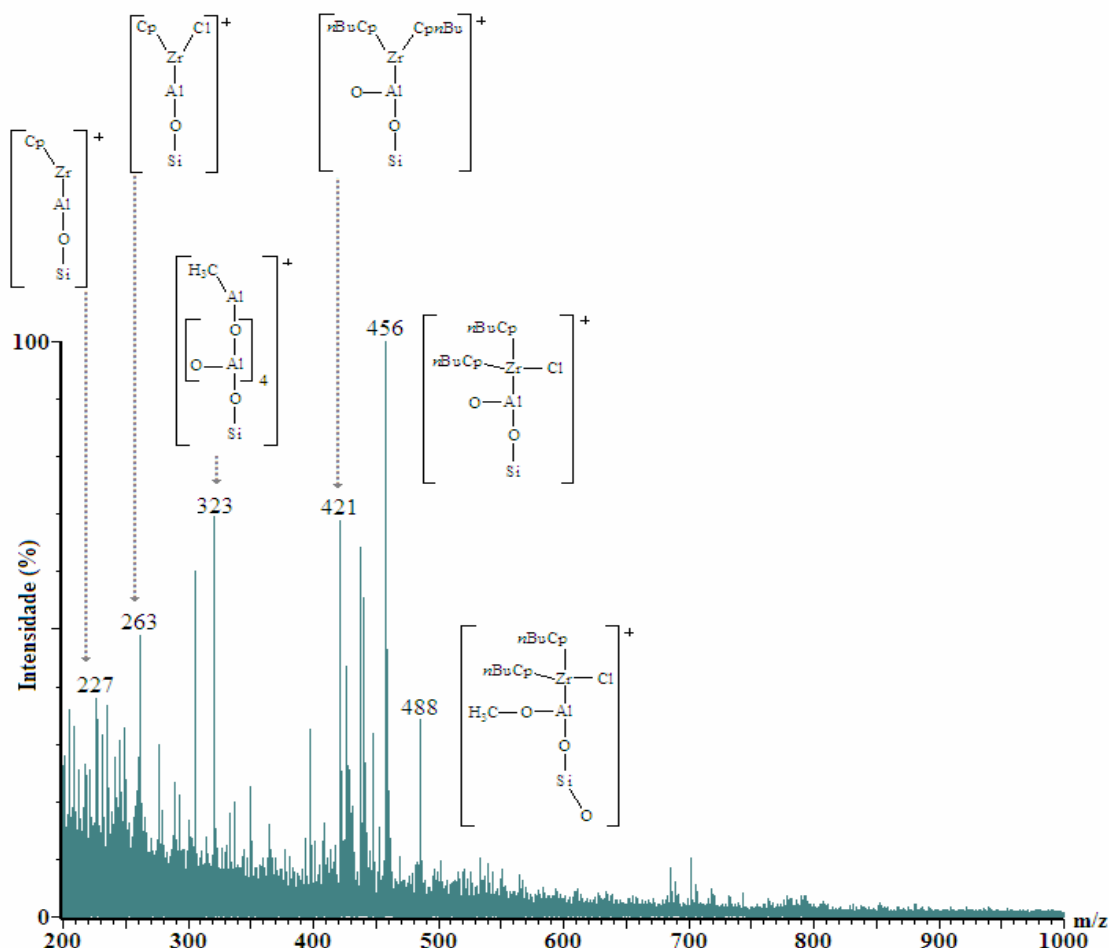


Figura 114. Espectro de MALDI-TOF-MS (*m/z* 200-1000) para o catalisador SMAO e atribuição das espécies potencialmente presentes.

A partir de valores de m/z 227 até m/z 365, verificam-se picos que indicam a presença de fragmentos do metaloceno Cp_2ZrCl_2 imobilizado sobre o Al do MAO e este último, ligado ao Si do suporte. Em m/z 323, um pico de grande intensidade pode ser atribuído ao fragmento composto pela seqüência $[Si-O[-Al-[O]-O-]_n-Al(CH_3)]$ podendo confirmar a existência de grupos espaçadores responsáveis pela não formação ou redução na quantidade de espécies metalocênicas bimoleculares que levariam a uma queda na atividade catalítica. Entre m/z 421 e 488, a presença de picos relativos a fragmentos de $(nBuCp)_2ZrCl_2$ ligados ao Al do MAO que por sua vez está ligado ao Si do suporte são detectados. Após m/z 488, há uma sucessão de picos de baixa intensidade com diferença de m/z 43, possivelmente indicando a rede de $[-Al-O-]$ proveniente do MAO ou m/z 44 indicando a rede $[-Si-O-]$ do suporte.

Por outro lado, em uma concepção oposta à simples idéia de que o MAO apenas seja imobilizado sobre a superfície da sílica, Tait e Ediaty ¹¹² propõem que em uma superfície recoberta com o MAO, esse alquilalumínio desempenha o papel de um líquido bidimensional sobre qual as espécies de zirconocenos deslizam. Isso confere um caráter de catalisador homogêneo para esses sistemas suportados, cuja atividade é bem mais elevada, se comparada aos sistemas imobilizados diretamente sobre o suporte.

No caso dos catalisadores suportados sobre as sílicas e alumino-silicatos, a diferença entre as atividades parece estar ligada aos fatores texturais dos suportes, como mostra a Figura 115.

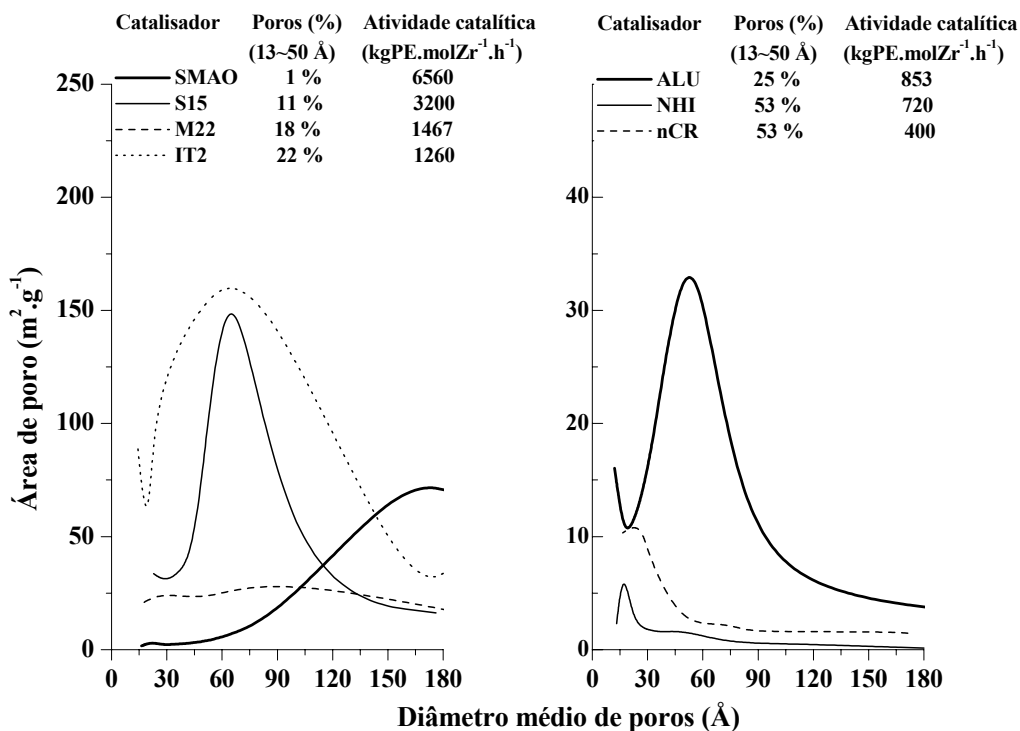
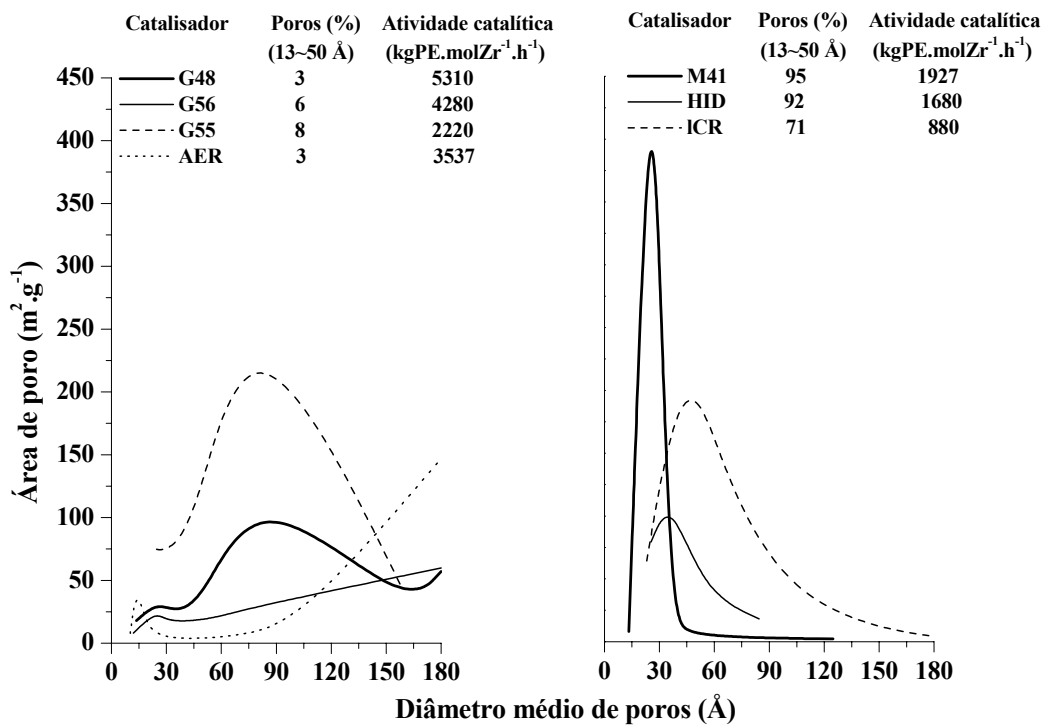


Figura 80. Curva de distribuição de tamanho médio de poros em função da área dos poros. Em cima: distribuição de tamanho para catalisadores suportados sobre sílicas. Em baixo: distribuição de tamanho para catalisadores suportados sobre alumino-silicatos.

Conforme a Figura 115, a distribuição de tamanho de poros na superfície dos suportes sugere um efeito da textura sobre a atividade catalítica. Como visto anteriormente, uma maior fração de poros de pequeno diâmetro ($< 100 \text{ \AA}$) parece oferecer restrições difusionais ao monômero e ao co-catalisador, devido aos obstáculos causados pelos poros de menor diâmetro na superfície. Neste caso, um maior número de obstáculos poderia levar a uma maior rugosidade de superfície.

Para verificar a rugosidade na superfície das partículas dos catalisadores utilizamos AFM determinando a rugosidade RMS^[20] cuja relação com a atividade catalítica é mostrada na Figura 116.

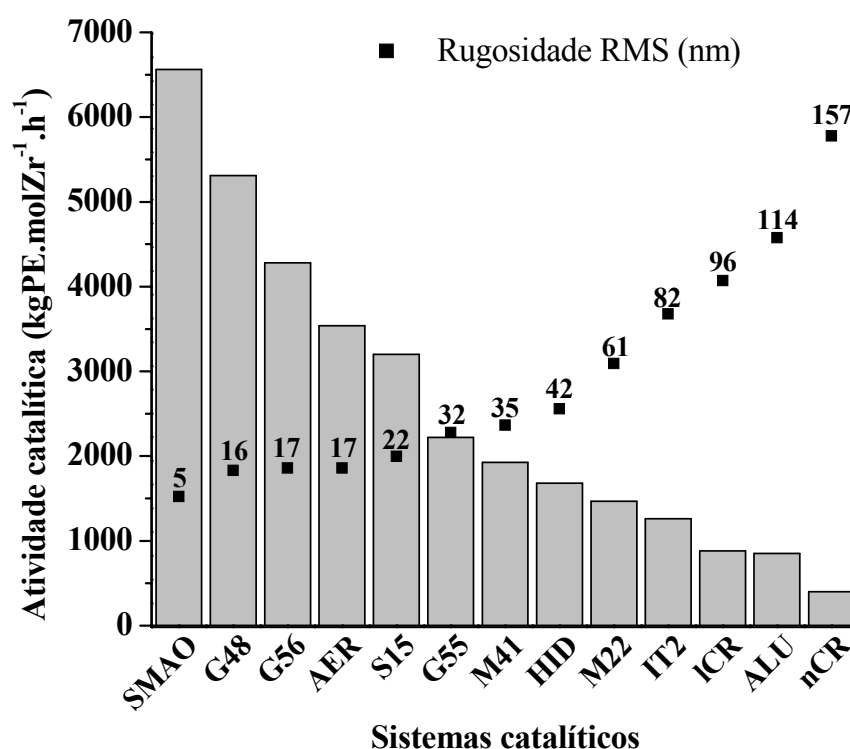


Figura 116. Rugosidade RMS de superfície dos catalisadores suportados obtidos através de AFM.

A rugosidade RMS da superfície dos catalisadores concorda com a tendência observada para a atividade, de que um maior número de obstáculos, causados pela maior quantidade de pequenos poros, leva a uma menor atividade catalítica.

^[20] A rugosidade RMS (*root mean square* = raiz quadrada média) descreve as flutuações de altura de uma superfície em torno da altura média.²⁹³

Cabe salientar que a relativa baixa rugosidade identificada no sistema SMAO poderia ser uma razão complementar à excelente *performance* atribuída a esse tipo de suporte comercial funcionalizado (vide, por exemplo, Escalona *et. al.* ¹⁴⁸). Em outras palavras, a baixa rugosidade presente no suporte SMAO pode ser uma das razões desse suporte permitir a obtenção de metalocenos suportados bastante ativos.

No entanto, as características texturais não influenciaram a atividade catalítica somente através de efeitos estéricos. As distâncias interatômicas médias para o par de átomos Zr-C, determinadas através de EXAFS, sugerem que características texturais também podem influenciar a estrutura dos metalocenos imobilizados, como mostra a Figura 117.

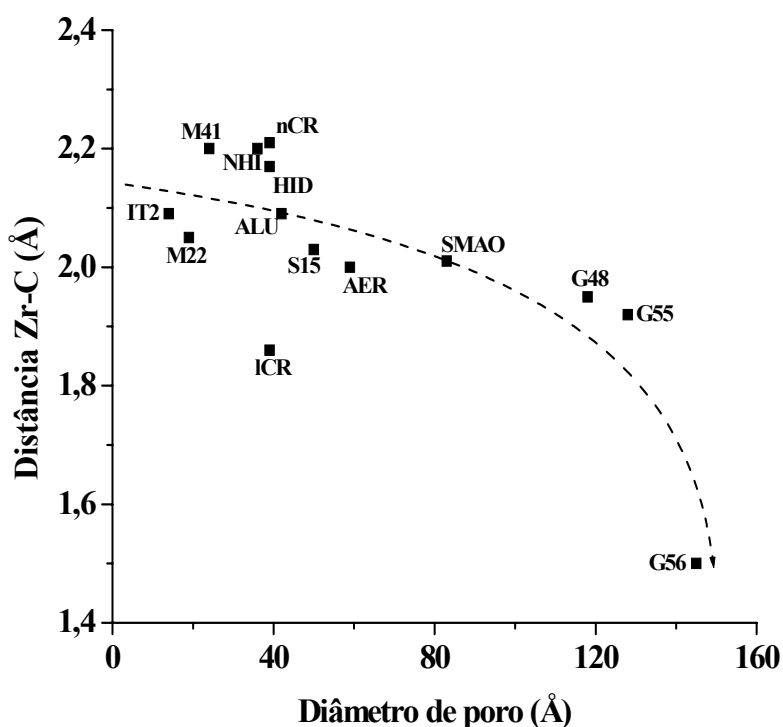
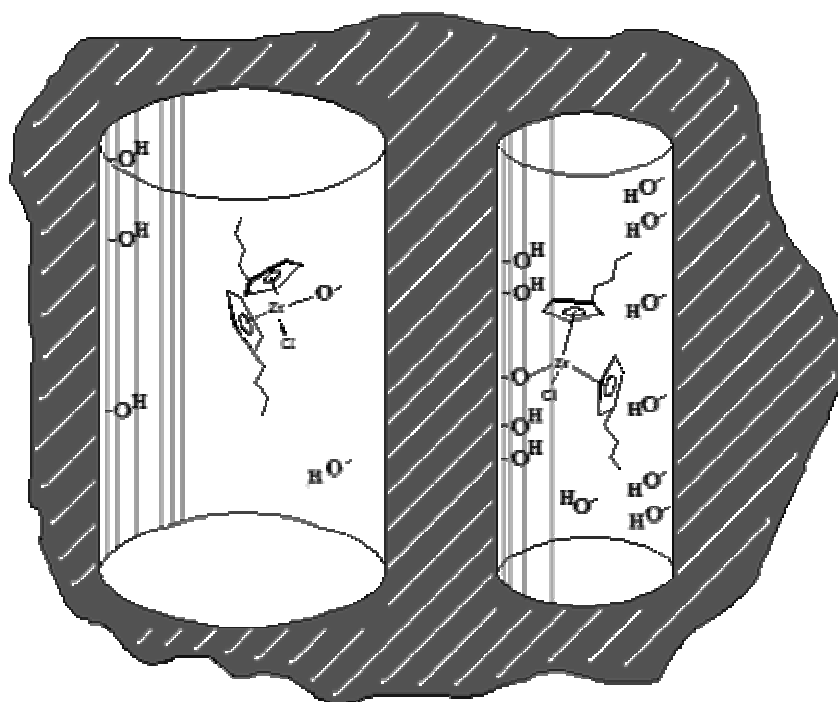


Figura 117. Influência das propriedades texturais sobre a distância Zr-C.

Uma possível interação entre silanois intra-globulares (Esquema 39), observados em poros de menor diâmetro (item 6.1.1.4.) poderia levar a um pequeno afastamento e aumento na distância Zr-C dos metalocenos suportados influenciando as velocidades nas etapas de coordenação e propagação de cadeia, interferindo na atividade catalítica.



Esquema 39. Possível interação entre grupos silanol e os metalocenos suportados no interior de poros de pequeno diâmetro.

Tendo-se observado que a textura influenciou a estrutura do metaloceno suportado, verificamos o efeito da distância Zr-C sobre a atividade, conforme a Figura 118.

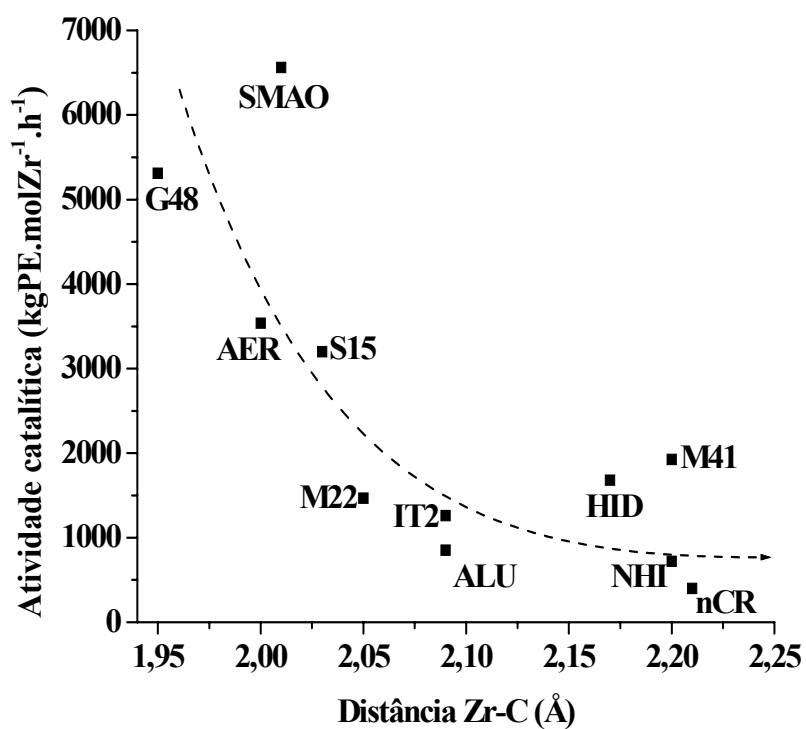


Figura 118. Efeito da distância Zr-C sobre a atividade catalítica.

A Figura 118 demonstra que o aumento na distância Zr-C está acompanhada de uma tendência de queda na atividade catalítica.

Outra característica dos catalisadores suportados foi o peso molecular do polímero produzido em reação de polimerização de etileno. Neste caso, apenas para catalisadores suportados sobre sílicas comerciais observamos uma relação direta entre propriedades texturais e peso molecular dos polímeros obtidos, onde o aumento no diâmetro de poro leva ao aumento no peso molecular (item 6.1.3.1.) contribuindo para a difusão de monômero e crescimento da cadeia de polímero.

Outro efeito observado foi que, para os catalisadores suportados, a polaridade da superfície do suporte influenciou a distância de ligação entre o metal e a superfície, neste caso a distância interatômica média do par Zr-O, como mostra a Figura 119.

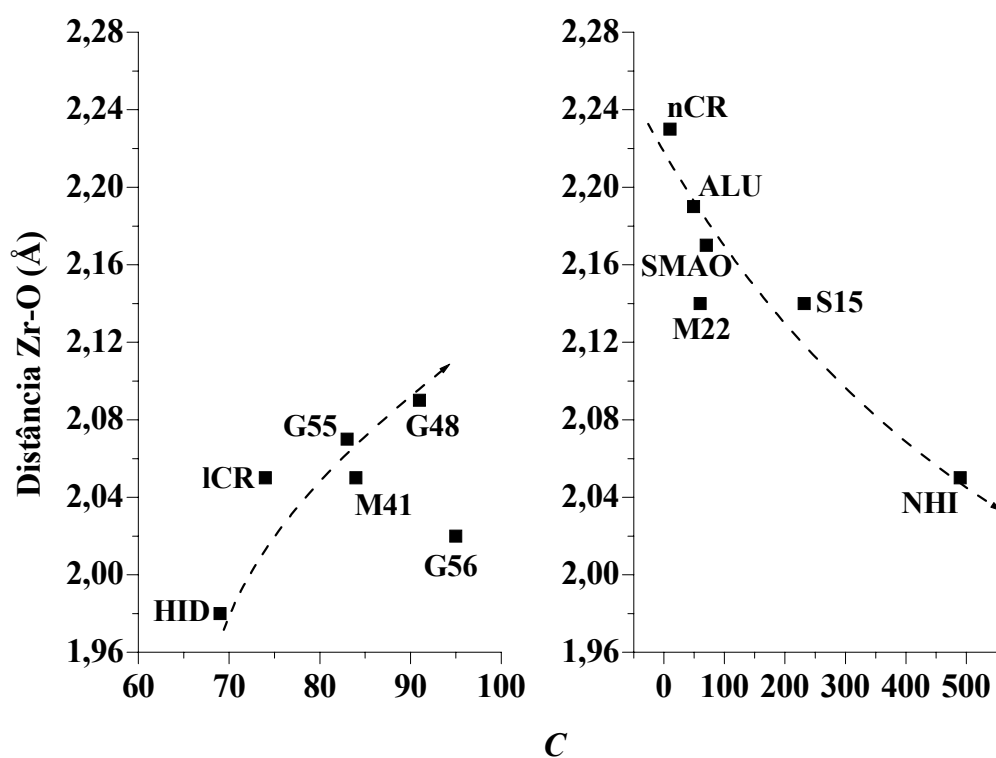


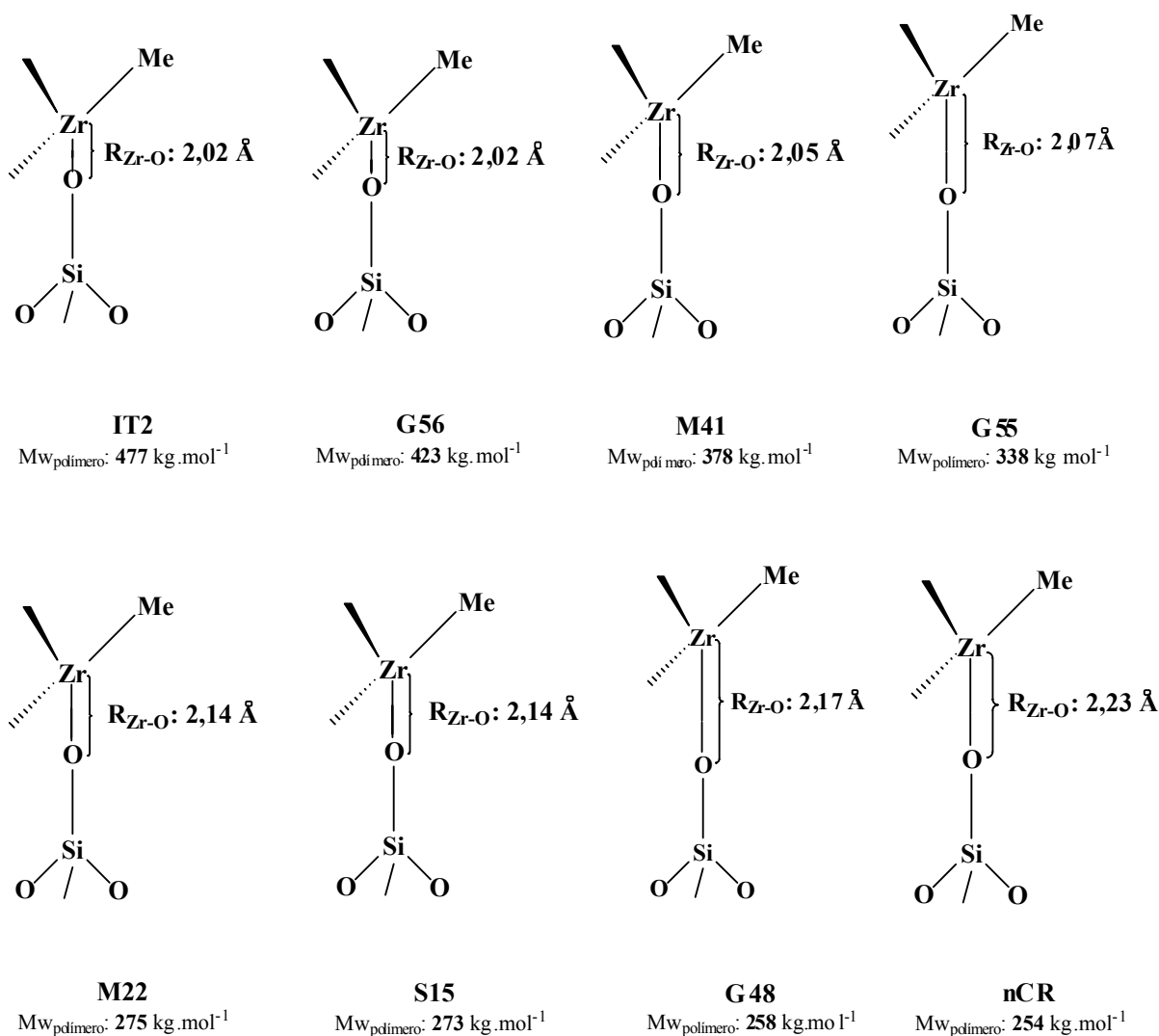
Figura 119. Influência da polaridade de superfície sobre a distância interatômica Zr-O.

Para os dois grupos de catalisadores, observam-se tendências opostas. Para os catalisadores suportados sobre sílicas, o aumento na polaridade de superfície leva ao aumento na distância Zr-O. Já para os catalisadores suportados sobre alumino-silicatos, o aumento na polaridade de superfície leva a uma redução na distância Zr-O.

Para os catalisadores suportados sobre alumino-silicatos, a polaridade avaliada pela constante *C* das medidas de adsorção de nitrogênio encontra-se inversamente relacionada com a distância Zr-O. Um aumento da polaridade da superfície dos mesoporosos,

provavelmente induzida pela presença de sítios ácidos de Lewis (Zr^+ , Al^+) deve atuar sobre o átomo de oxigênio da ligação superfície-O-Zr, deslocando a densidade eletrônica em direção ao suporte, acarretando, por sua vez, uma redução na distância Zr-O. Um comportamento oposto é verificado no caso das sílicas, onde a gama de variação de C é bem menor (70-100), assim como da distância Zr-O (1,98-2,10 Å). Nesse caso, a polaridade pode estar sendo gerada pela natureza por características texturais do suporte, que de alguma forma venham a influenciar na distância Zr-O.

Conforme o Esquema 40, o aumento na distância Zr-O leva à redução no peso molecular dos polímeros obtidos.



Esquema 40. Efeito da distância interatômica do par Zr-O sobre o peso molecular dos polímeros obtidos.

Como mostrado anteriormente em cada grupo de suportes (ítens 6.1.3.2.1. e 7.1.3.1.1.), os sistemas SMAO, ALU, NHI, HID, AER e ICR desviam da tendência

observada. Os motivos deste desvio podem ser os teores elevados de alumínio no suporte (SMAO), a natureza do suporte (ALU e NHI) ou características texturais destes suportes, como formato de poros (ICR) ou mesmo diâmetro e distribuição de poros.

Dados estruturais dos metalocenos suportados também sugerem que o aumento na distância média Zr-C leva a um alargamento na distribuição de peso molecular dos polímeros obtidos, como mostra a Figura 120.

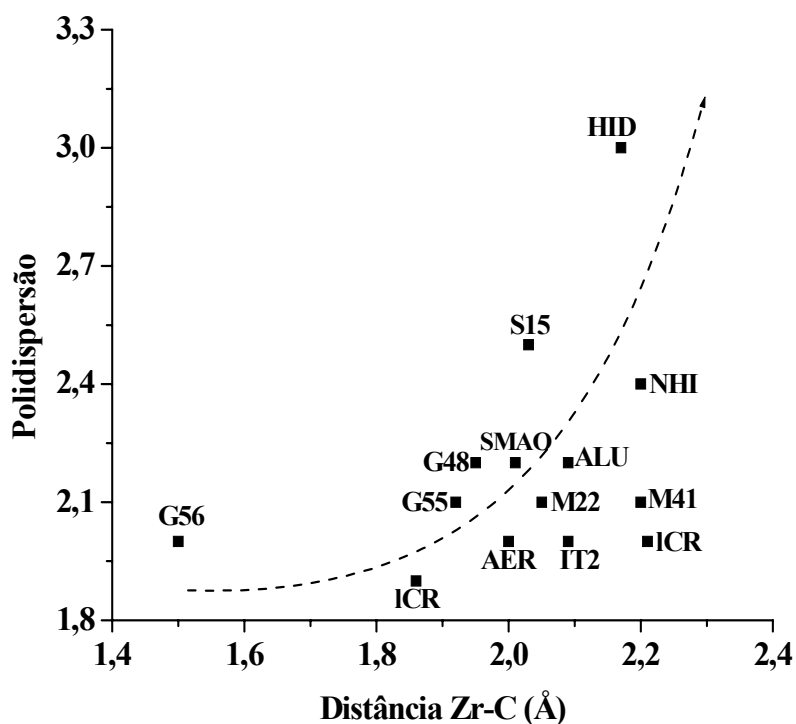


Figura 120. Efeito da distância na ligação Zr-C sobre a polidispersão dos polímeros obtidos.

A Figura 120 mostra que a maior parte dos catalisadores suportados obedecem a uma tendência de alargamento de polidispersidade em função do aumento na distância Zr-C, e que o aumento na distância pode levar a um sistema que coordene a olefina de uma forma mais suscetível a erros de inserção e terminação de cadeia levando a pequenos desvios de peso molecular e ao alargamento, concordando com o observado pelo grupo de Brintzinger²³¹.

Os resultados sugerem que aspectos texturais do suporte podem influenciar a atividade catalítica através da rugosidade da superfície ou de seus efeitos na estrutura dos metalocenos suportados. Esses, por sua vez, determinam as características de peso molecular e polidispersidade dos polímeros gerados. Contudo, a área específica,

propriedade bastante significativa no desenvolvimento de catalisadores suportados em geral, não garante, nem influencia o teor de metalloceno sobre o suporte, mas determina a natureza das espécies catalíticas.

9
CONCLUSÕES

CONCLUSÕES

Para metallocenos sem ponte, aspectos estruturais não são conclusivos para explicar a *performance* destes sistemas. Os fatores eletrônicos continuam sendo a melhor forma de explicar e prever o comportamento desses catalisadores em reação de polimerização de etileno. Para os *ansa*-metallocenos, a presença das pontes entre os anéis, torna estes sistemas mais suscetíveis a efeitos estruturais que eletrônicos; a distância interatômica Zr-C tem efeito sobre a atividade catalítica, enquanto que a distância interatômica Zr-Cl tem conseqüências sobre as propriedades dos polímeros resultantes. Assim, estes efeitos estruturais explicam tanto a atividade catalítica quanto as propriedades dos polímeros obtidos, enquanto que os efeitos eletrônicos pouco contribuem para explicar a *performance* dos sistemas.

Para os sistemas homogêneos híbridos, a atividade catalítica de um sistema composto por dois metallocenos não é resultado apenas da soma das *performances* individuais de cada componente da mistura. A natureza de cada metalloceno, bem como a concentração, influencia a interação eletrônica entre as espécies levando a reações de transferência eletrônica entre as espécies combinadas, aumentando a estabilidade do sítio ativo.

As distinções entre as esferas de coordenação dos dois metallocenos não foram suficientes para causar um alargamento na distribuição de peso molecular dos polímeros obtidos. No entanto, por possuírem estruturas similares, os metallocenos combinados apresentaram atividades catalíticas comparáveis ou superiores aos sistemas individuais.

Para os sistemas suportados, a porosidade do suporte pode levar à desativação dos metallocenos: poros de diâmetro inferior a 100 Å favorecem a formação de espécies bimoleculares, inativas em polimerização de etileno. Além disto, uma maior quantidade destes pequenos poros aumenta a rugosidade da superfície, dificultando a difusão de monômero e reagente aos sítios catalíticos.

O ambiente interno dos poros do suporte apresenta influência sobre a estrutura molecular do metalloceno imobilizado em seu interior através da constatação da redução na distância entre a esfera de coordenação e o átomo de Zr em relação às mesmas distâncias nos metallocenos homogêneos, que creditamos à interação causada pela polaridade de superfície do suporte com o metalloceno. Grupos silanóis intraglobulares localizados em maior número no interior de poros de pequeno diâmetro interagem com o metalloceno aumentando a distância entre os átomos de carbono dos anéis aromáticos e o centro metálico. Este afastamento na distância das ligações Zr-C está acompanhado de queda na

atividade catalítica. Portanto, além de pequenos poros facilitarem a formação de espécies bimoleculares e aumentarem a rugosidade dificultando a difusão de reagentes, a estrutura do poro interage com o metaloceno, reduzindo a atividade catalítica.

O efeito causado pelo diâmetro do poro sobre a estrutura do metaloceno apresenta relação direta com as propriedades dos polímeros obtidos. Um maior afastamento entre o metaloceno e a superfície do suporte leva a geração de polímeros de menor peso molecular. Já o afastamento entre o anel aromático e o centro metálico leva ao aumento na polidispersidade dos polímeros obtidos.

A estrutura de poro dos suportes influencia a morfologia dos polímeros obtidos, uma vez que a formação da cadeia de polímero começa dentro do poro, levando à formação de nano-fibras de polímero.

Assim como nos híbridos homogêneos, os híbridos heterogêneos não geraram polímeros com distribuição de peso molecular mais larga. Os catalisadores preservaram a característica de sítio-único dos precursores homogêneos.

Em suma, essa tese postula que: em sistemas metalocênicos homogêneos híbridos há uma interação entre as espécies em solução de forma que a *performance* resultante é consequência desta interação; já para metalocenos suportados, as características texturais do suporte influenciam a estrutura do catalisador. Assim, dependendo do suporte utilizado pode-se obter polímeros com diferentes pesos moleculares e de diferentes morfologias.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Sinn, H.; Kaminsky, W.; *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99.
2. Kaminsky, W.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1413.
3. Scheirs, J.; *Metallocene-based Polyolefins*; Kaminsky, W. (Edt), West Sussex, 2000, p 5.
4. Soga, K.; Shiono, T.; *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22*, 1503.
5. Chum, P.S.; Swogger, K.W.; *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 797.
6. Cho, H.S.; Choi, K.H.; Choi, D.J.; Lee, W.Y.; *Korean J. Chem. Eng.* **2000**, *17*, 205.
7. Cho, H.S.; Choi, D.J.; Lee, W.Y.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *78*, 2318.
8. Ahn, T.O.; Hong, S.C.; Huh, W.S.; Lee, Y.C.; Lee, D.H.; *Polym. Eng. Sci.* **1999**, *39*, 1257.
9. Forte, M.M.C.; Cunha, F.; dos Santos, J.H.Z.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *175*, 91.
10. Krentsel, B.A.; Kissin, Y.V.; Kleiner, V.J.; Stotskaya, L.L.; *Polymers and Copolymers of Higher α -Olefins*; Hanser: Munich, 1997.
11. Li, X.F.; Hou, Z.M.; *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1842.
12. Huang, R.B.; Koning, C.E.; Chadwick, J.C.; *Macromolecules* **2007**, *40*, 3021.
13. Gómez-Ruiz, S.; Höcher, T.; Prashar, S.; Hey-Hawkins, E.; *Organometallics* **2005**, *24*, 2061.
14. dos Santos, J.H.Z.; Gerbase, A.E.; Rodenbusch, K.C.; Pires, G.P.; Martinelli, M.; Bichinho, K.M.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *184*, 167.
15. Hoskin, A.J.; Stephan, D.W.; *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233*, 107.
16. Alt, H.G.; Köppel, A.; *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1205.
17. Möhring, P.C.; Coville, N.J.; *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 18.
18. Wang, B.; *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 242.
19. Kaminsky, W.; Miri, M.; Sinn, H.; Woldt, R.; *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1983**, *4*, 417.
20. Resconi, L.; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F.; *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253.
21. Lappert, M.F.; Patil, D.S.; Padley, J.B.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 830.
22. Natta, G.; Pino, P.; Mazzanti, G.; Giannini, V.; *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2975.
23. Breslow, D.S.; Newburg, N.R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5072.
24. Natta, G.; Giannini, U.; Mazzanti, G.; Pino, P.; *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 686.
25. Breslow, D.S.; Newburg, N.R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 86.
26. Fink, G.; Schenell, D.; *Angew. Makromol. Chem.* **1982**, *105*, 39.
27. Pasykiewicz, S.; *Polyhedron* **1990**, *92*, 429.
28. Ueyama, N.; Araki, T.; Tani, H.; *Macromolecules* **1974**, *7*, 153.
29. Reichert, K.H.; Meyer, K.R.; *Makromol. Chem.* **1973**, *169*, 163.

30. Dyachkovskii, F.S.; Shilova, A.K.; Shilov, A.E.; *J. Polym. Sci. Part C* **1967**, *16*, 2333.
31. Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H.-J.; Woldt, R.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 390.
32. Tritto, I.; Li, S.X.; Sacchi, M.C.; Locatelli, P.; Zannoni, G.; *Macromolecules* **1995**, *28*, 5358.
33. Kaminsky, W.; Steiger, R.; *Polyhedron* **1988**, *7*, 2375.
34. Nekhaeva, L.A.; Bondarenko, G.N.; Rykov, S.V.; Nekhaev, A.I.; Krentsel, B.A.; Marín, V.P.; Vyshinskaya, L.I.; Khrapova, I.M.; Polonskii, A.V.; Korneev, N.N.; *J. Organomet. Chem.* **1991**, *406*, 139.
35. Cam, D.; Giannini, U.; *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 1049.
36. Reddy, S.S.; Sivaram, S.; *Prog. Polym. Sci.* **1995**, *20*, 309.
37. Zurek, E.; Ziegler, T.; *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 107.
38. Chien, J.C.W.; Wang, B.-P.; *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* **1989**, *27*, 1539.
39. Tait, P.J.T.; In *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization*; Kaminsky, W.; Sinn, H. (Edt.); Proc. Int. Symp.: Hamburg, 1987, p 309.
40. Coevoet, D.; Cramail, H.; Deffieux, A.; *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1451.
41. Coevoet, D.; Cramail, H.; Deffieux, A.; *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1459.
42. Coevoet, D.; Cramail, H.; Deffieux, A.; *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1208.
43. Tait, P.J.T.; Watkins, N.D.; In *Comprehensive Polymer Science*; Allen, G.; Bevington, J.C. (Edt.); Pergamom: Oxford, 1989, p 533.
44. Chien, J.C.W.; Razavi, A.; *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* **1988**, *26*, 2369.
45. Chien, J.C.W.; Wang, B.-P.; *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* **1988**, *26*, 3089.
46. Bueschges, U.; Chien, J.C.W.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1988**, *27*, 1525.
47. Chien, J.C.W.; Rieger, B.; Sugimoto, R.; Mallin, D.T.; Rausch, M.D. In *Catalytic Olefin Polymerization*; Keii, T.; Soga, K. (Edt.); Elsevier-Kodansha: Tokyo, 1990, p 535.
48. Chien, J.C.W.; He, D.-W.; *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* **1991**, *29*, 1603.
49. Alt, H.G.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, *11*, 1703.
50. Spencer, M.S.; In *Catalyst Handbook*; Twigg, M.U. (Edt.); Wolfe Publishing Ltd: Londres, 1989.
51. Chien, J.C.W.; Wang, B.-P.; *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* **1989**, *27*, 1539.
52. Silanes, I.; Ugalde, J.M.; *Organometallics* **2005**, *24*, 3233.
53. Huang, J.; Rempel, J.L.; *Prog. Polym. Sci.* **1995**, *20*, 459.
54. Kaminsky, W.; Bark, A.; Steiger, R.; *J. Mol. Catal.* **1992**, *74*, 109.
55. Henrici-Olivé, G.; Olivé, S.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 105.
56. Janiak, C.; In *Metallocenes*; Togni, A.; Halterman, R.L. (Edt.); Wiley-Verlag: 1998.

57. Kaminsky, W.; *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 3907.
58. Gauthier, W.J.; Collins, S.; *Macromol. Symp.* **1995**, *98*, 223.
59. Möhring, P.C.; Coville, N.; *J. Organomet. Chem.* **1994**, *479*, 1.
60. Ewen, J.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1986**, *25*, 286.
61. Chien, J.C.W.; Wang, B.-P.; *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* **1990**, *28*, 15.
62. Green, J.C.; *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 263.
63. Razavi, A.; *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 347.
64. Tolman, C.A.; *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
65. Coville, N.J.; Loonat, M.S.; White, D.; Carlton, L.; *Organometallics* **1992**, *11*, 1082.
66. Shriver, D.F.; Atkins, P.W.; *Inorganic Chemistry*; Oxford: Nova Iorque, 1999.
67. Hartley, F.R.; Vezey, P.N.; *Adv. Organometal. Chem.* **1977**, *15*, 189.
68. Bailey, D.C.; Langer, S.H.; *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 109.
69. Foger, K.; *Catal. Sci. Tech.* **1984**, *6*, 227.
70. Carnell, P.J.H.; In *Catalyst Handbook*; Twigg, M.V. (Edt.); Manson Publishing: Londres, 1996, p 191.
71. Thomas, J.M.; Thomas, W.J.; *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*; VHC: Weinheim, 1997.
72. Ridler, D.E.; Twigg, M.V.; In *Catalyst Handbook*; Twigg, M.V. (Edt.); Manson Publishing: Londres, 1996, p 225.
73. Goodman, D.R.; In *Catalyst Handbook*; Twigg, M.V. (Edt.); Manson Publishing: Londres, 1996, p 140.
74. McKenna, T.F.; Soares, J.B.P.; *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 3931.
75. Iwasawa, Y.; *Catalysis by Metal Complexes*; D. Reidel Publishing: Amsterdam, 1986.
76. Baney, R.H.; Itoh, M.; Sakakibara, A.; Suzuki, T.; *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1409.
77. Lowell, S.; Shields, J.E.; Thomas, M.A.; Thommes, M.; *Characterization of Porous Solids and Powers: Surface Area, Pore Size and Density*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 2004.
78. McDaniel, M.P.; *Adv. Catal.* **1985**, *33*, 47.
79. Stoiljkovic, D.; Pilic, B.; Bulajic, M.; Durasovic, N.; Ostrovskii, N.; *J. Serb. Chem. Soc.* **2008**, *73*, 97.
80. Alexiadis, A.; Andes, C.; *Appl. Math. Model.* **2008**, *32*, 99.
81. de Souza, M.O.; Rodrigues, L.R.; Pastore, H.O.; Ruiz, J.A.C.; Gengembre, L.; Gauvin, R.M.; de Souza, R.F.; *Microp. Mesop. Mat.* **2006**, *96*, 109.
82. Hulea, V.; Fajula, F.; *J. Catal.* **2004**, *225*, 213.
83. Skupinska, J.; *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 613.

84. Hlatky, G.G.; *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1347.
85. Severn, J.R.; Chadwick, J.C.; Duchateau, R.; Friederichs, N.; *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4073.
86. Knözinger, H.; Ratnasamy, P.; *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1978**, *17*, 31.
87. Spencer, M.S.; In *Catalyst Handbook*; Twigg, M.V. (Edt.); Manson Publishing: Londres, 1996, p 17.
88. Lambert, J.F.; Che, M.; In *Catalysis by Unique Metal ion Structures in Solid Matrices*; Centi, G. (Edt.); Kluwer Academic Publishers: Amsterdam, 2001, p 1.
89. Haber, J; *Pure Appl. Chem.* **1991**, *63*, 1227.
90. Che, M.; Bonneviot, L.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1988**, *44*, 147.
91. Hammawa, H.; Wanke, S.E.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *104*, 514.
92. Fischer, D.; Jungling, S.; Mülhaupt, R.; *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* **1993**, *66*, 191.
93. Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H.J.; Woldt, R.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 390.
94. Wieser, U.; Brintzinger, H.H.; In *Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization-catalysts for a New Millenium*; Blom, R.; Follestad, A.; Rytter, E.; Tilset, M.; Ystenes, M. (Edts.); Springer-Verlag: Heidelberg, 2001. p 3.
95. Vasilenko, I.V.; Kostjuk, S.V.; Kaputsky, F.N.; Nedorezova, P.M.; Aladyshev, A.M.; *Macromol. Chem. Phy.* **2008**, *209*, 1255.
96. Franceschini, F.C.; Tavares, T.T.D.; Greco, P.P.; de Galland, G.B.; dos Santos, J.H.Z.; Soares, J.B.P.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *95*, 1050.
97. Disponível em: www.lyondellbasell.com (acesso em 17.10.2008).
98. Disponível em: www.webofscience.com (acesso em 29.09.2008).
- 99 Kawaguchi, T.; Ono, K.; *J. Non-Cryst. Solids* **1990**, *121*, 383.
100. Karmakar, B.; De, G.; Ganguli, D.; *J. Non-Cryst. Sol.* **2000**, *272*, 119.
101. Hay, J.; Raval, H.; *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **1998**, *13*, 109.
102. Bourgel, L.; Curriu, R.J.P.; Leclercq, D.; Mutin, P.H.; Vioux, A.; *J. Non-Cryst. Sol.* **1998**, *242*, 81.
103. Vansant, E.F.; Van Der Voort, P.; Vrancken K.C.; *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*; Elsevier: Amsterdam, 1995.
104. Morow, A.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1990**, *57*, 161.
105. Tanabe, K.; Misono, M.; Ono, Y.; Hattori, H.; In *New Solid Acids and Bases. Their Catalytic Properties, Studies in Surface Science and Catalysis*; Maier, W.F. (Edt.); Elsevier: Tokio, 1989.

106. Iler, R.K.; *The Chemistry of Silica*, Wiley: Nova Iorque, 1979.
107. Ogasawara, S.; *Shokubai* **1976**, *18*, 124.
108. Bergna, H.E.; *Colloid chemistry of silica: an overview*, In *Colloid Silica: Fundamentals and Applications*; Bergna, H.E.; Roberts, W.O. (Edts.); Taylor and Francis: Boca Raton, 2006, p 9.
109. Yang, R.T.; *Adsorbents. Fundamentals and Applications*; John Wiley & Sons, Inc.: Nova Jersey, 2003.
110. Kaminaka, M.; Soga, K.; *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1991**, *12*, 367.
111. Soga, K.; Kaminaka, M.; *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1992**, *13*, 221.
112. Tait, P.J.; Ediati, R.; In *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*; Kaminsky, W. (Edt.); Springer: Heidelberg, 1999, p 307.
113. Ihm, S.-K.; Chu, K.-J.; Yin, J.-H.; In *Studies in Surface Science and Catalysis Advisory, Proceedings of the International Symposium on Catalyst Design for Tailor-Made Polyolefins*; Delmon, B.; Yates, J.T. (Edts.); Kanazawa, 1994.
114. Bianchini, D.; dos Santos, J.H.Z.; Uozumi, T.; Sano, T.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *185*, 223.
115. Bianchini, D.; Bichinho, K.M.; dos Santos, J.H.Z.; *Polymer* **2002**, *43*, 2937.
116. Kaminsky, W.; Strübel, C.; Lechert, H.; Genske, D.; Woo, S.I.; *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 909.
117. Miller, C.J.; O'Hare, D.; *Chem. Commun.* **2004**, *15*, 1710.
118. Ye, Z.B.; Zhu, S.P.; Wang, W.J.; Alsyouri, H.; Lin, Y.S.; *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2003**, *41*, 2433.
119. Dong, X.C.; Wang, L.; Wang, W.Q.; Yu, H.J.; Wang, J.F.; Chen, T.; Zhao, Z.R.; *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 797.
120. Anwander, R.; Palm, C.; Groeger, O.; Engelhardt, G.; *Organometallics* **1998**, *17*, 2017.
121. Varkey, S.P.; Lobo, R.F.; Theopold, K.H.; *Catal. Lett.* **2003**, *88*, 227.
122. Turunen, J.P.J.; Pakkanen, T.T.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *263*, 1.
123. Dong, X.C.; Wang, L.; Jiang, G.H.; Zhao, Z.R.; Sun, T.X.; Yu, H.J.; Wang, W.Q.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *240*, 239.
124. Dong, X.C.; Wang, L.; Wang, W.Q.; Jiang, G.H.; Chen, Y.; Zhao, Z.R.; Wang, J.J.; *Macromol. Mater. Eng.* **2005**, *290*, 31.
125. Hicks, J.C.; Mullis, B.A.; Jones, C.W.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8426.
126. Schubert, U.; Hüsing, N.; *Synthesis of Inorganic Materials*, Wiley-VCH: Weinheim, 2005.

127. Wypych, F.; Schreiner, W.H.; Mattoso, N.; Mosca, D.H.; Marangoni, R.; Da, C.A.; Bento, S.; *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 304.
128. Fonseca, M.G.; Oliveira, A.S.; Airoidi, C.; *J. Colloid. Interf. Sci.* **2001**, *240*, 533.
129. Lijuan, W.; Anhuai, L.; Changqiu, W.; Xuejun, L.; Xishen, Z.; Dongjun, Z.; Rui, L.; *Act. Geo. Sin.* **2006**, *80*, 180.
130. Fisch, A.; Petry, C.F.; Pozebon, D.; Stedile, F.C.; Cardozo, N.S.M.; Secchi, A.R.; dos Santos, J.H.Z.; *Macromol. Symp.* **2006**, *245–246*, 77.
131. Akhtar, M.N.; Atiqullah, M.; Moman, A.A.; Abu-Raqabah, A.H.; Ahmed, N.; *Macromol. React. Eng.* **2008**, *2*, 339.
132. Choi, K.Y.; Han, J.J.; He, B.; Lee, S.B.; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3920.
133. Carrero, A.; Van-Grieken, R.; Suarez, I.; Paredes, B.; *Polym. Eng. Sci.* **2008**, *48*, 606.
134. Schilling, M.; Bal, R.; Görl, C.; Alt, H.G.; *Polymer* **2007**, *48*, 7461.
135. Li, K.-T.; Dai, C.-L.; Kuo, C.W.; *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 1209.
136. Dong, X.; Wang, L.; Deng, L.; Li, J.; Huo, J.; *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 3111.
137. Park, H.W.; Chung, J.S.; Baeck, S.-H.; Song, I.K.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *255*, 69.
138. Lee, K.-S.; Oh, C.-G.; Yim, J.-H.; Ihm, S.-K.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *159*, 301.
139. Calleja, G.; Van-Grieken, R.; García, R.; Melero, J.A.; Iglesias, J.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *182-183*, 215.
140. Kang, K.K.; Ahn, W.S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *159*, 403.
141. Pavlidou, S.; Papaspyrides, C.D.; *Prog. Polym. Sci.* **2008**, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2008.07.008.
142. dos Santos, J.H.Z.; Dorneles, S.; Stedile, F.C.; Dupont, J.; Forte, M.M.C.; Baumvol, I.J.; *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 5329.
143. dos Santos, J.H.Z.; Larentis, A.; da Rosa, M.; Krug, C.; Stedile, F.C.; Dupont, J.; Forte, M.M.C.; *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 751.
144. Van Grieken, R.; Carrero, A.; Suarez, I.; Paredes, B.; *Europ. Polym. J.* **2007**, *43*, 1267.
145. Kaminsky, W.; Strübel, C.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *128*, 191-200.
146. Burkhardt, T.J.; Brandley, W.B.; U.S. Patent 5,635,437, 1997; *Chem. Abstr.* **1997**, *126*, 225666.
147. Burkhardt, T.J.; Murata, M.; Brandley, W.B.; U.S. Patent 5,240,894, 1993; *Chem. Abstr.* **1993**, *120*, 135396.

148. Muñoz-Escalona, A.; Méndez, L.; Sancho, J.; Lafuente, P.; Peña, B.; Michiels, W.; Hidalgo, G.; Martínez-Nuñez, M.F.; In *Metallorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*, Kaminsky, W. (Edt.); Springer: Heidelberg, 1999, p 381.
149. Lee, D.H.; Lee, H.B.; Lee, Song, S.M.; Hong, S.M.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *71*, 1071.
150. dos Santos, J.H.Z.; Greco, P.; Stedile, F.C.; Dupont, J.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *154*, 103.
151. Chu, K.J.; Soares, J.B.P.; Pendilis, A.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 462.
152. Lee, H.-W.; Park, Y.-H.; *Catal. Today* **2002**, *74*, 309.
153. Chung, J.S.; Cho, H.S.; Ko, Y.G.; Lee, W.Y.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *144*, 61.
154. Lu, H.; Xiao, S.; *Makromol. Chem.* **1993**, *194*, 2095.
155. Ribeiro, M.R.; Deffieux, A.; Portela, M.F.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 1224.
156. Guimarães, R.; Stedile, F.C.; dos Santos, J.H.Z.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *206*, 353.
157. McKittrici, M.W.; Jones, C.W.; *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4758.
158. Kasi, R.M.; Coughlin, E.B.; *Organometallics* **2003**, *22*, 1534.
159. Burkett, S.L.; Soukasene, S.; Milton, K.L.; Welch, R.; Little, A.J.; Kasi, R.M.; Coughlin, E.B.; *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2716.
160. Odian, G.; *Principles of Polymerization*; Wiley: Nova Iorque, 1991, p 86.
161. Luigi, D.; Soares, J.B.P.; Alexander, P.; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 831.
162. Muñoz-Escalona, A.; Hidalgo, G.; Lafuente, P.; Martínez-Nuñez, M.F.; Méndez, L.; Michiels, W.; Peña, B.; Sancho, J.; *Proceeding of 5th International Congress on Metallocene Polymers*; Metallocene Europe: Düsseldorf, 1998, p 73.
163. Speca, A.N.; McAlpin, J.J.; In *Metallocene-Catalyzed Polymers*; Benedikt, G.M.; Goodmall, B.L. (Edts.); Plast Design Library: Nova Iorque, 1998, p 73.
164. Cho, H.S.; Chung, J.S.; Han, J.H.; Lee, W.Y.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *70*, 1707.
165. Cho, H.S.; Chung, J.S.; Ko, Y.G.; Lee, W.Y.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1999**, *121*, 481.
166. Cho, H.S.; Choi, K.H.; Choi, D.J.; Lee, W.Y.; *Korean J. Chem. Eng.* **2000**, *17*, 205.
167. Cho, H.S.; Choi, D.J.; Lee, W.Y.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *78*, 2318.
168. Ko, Y.G.; Cho, H.S.; Choi, K.H.; Lee, W.Y.; *Korean J. Chem. Eng.* **1999**, *16*, 562.
169. Cano, J.; Kunz, K.; *J. Organometal. Chem.* **2007**, *692*, 4411.
170. Kim, J.D.; Soares, J.B.P.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 1427.
171. Kim, J.D.; Soares, J.B.P.; Rempel, G.L.; *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 197.

172. Shamshoum, E.S.; Bauch, C.G.; U.S. Patent 5,847,059, 1998; *Chem. Abstr.* **1998**, *129*, 95833.
173. Shamshoum, E.S.; Lopez, M.; Harris, T.G.; Kim, S.; European Patent 870,779, 1998; *Chem. Abstr.* **1998**, *129*, 276513.
174. Ahn, T.O.; Hong, S.C.; Kim, J.H.; Lee, D.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *67*, 2213.
175. Han, T.K.; Cho, H.K.; Jeung, D.W.; Ko, Y.S.; Woo, S.I.; *Macromol. Chem. Phys.* **1990**, *196*, 2637.
176. Wasilke, J.C.; Obrey, S.J.; Baker, R.T.; Bazan, G.C.; *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1001.
177. D'Agnillo, L.; Soares, J.B.P.; Penlidis, A.; *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 955.
178. D'Agnillo, L.; Soares, J.B.P.; Penlidis, A.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998**, *38*, 831.
179. Crowther, J.; Szui, J.F.; Exxon Mobil Chemical Patents, Inc.; US 132933 (2004); *Chem. Abstr.* *141*, 106866.
180. Soares, J.B.P.; Kim, J.D.; Rempel, G.L.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 1144.
181. Beigzadeh, D.; Soares, J.B.P.; Hamielec, A.E.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *71*, 1753.
182. Soares, J.B.P.; Kim, J.D.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 1408.
183. Margaritondo, G.; *Introduction to Synchrotron Radiation*; Oxford: Nova Iorque, 1992.
184. Antonio, M.R. In *Encyclopedia of Materials Characterization – Surfaces, Interfaces, Thin Films*; Brundle, C.R.; Evans Jr., C.A.; Wilson, S. (Edts.); Butterworth-Heinemann: Nova Iorque, 1992.
185. Waychunas, G.A.; Petiau, J. In *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology*; Hawthorne, F.C. (Edt.); Mineralogical Society of America: Chelsea, 1988, p 429.
186. Yokoyama, T.; In *X-Ray Absorption Fine Structure for Catalysts and Surfaces*; Iwasawa, Y. (Edt.); World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.: Singapura, 1996, p 9.
187. Tada, M.; Iwasawa, Y.; *Annu. Rev. Mater. Res.* **2005**, *35*, 397.
188. Ressler, T.; *J. Synch. Rad.* **1998**, *5*, 118.
189. Rehr, J.J.; Albers, R.C.; *Rev. Mod. Phys.* **2000**, *72*, 621.
190. Ravel, B.; *J. Synchrotron Rad.* **2001**, *8*, 314.
191. Horcas, I.; Fernandez, R.; Gomez-Rodriguez, J.M.; Colchero, J.; Gomez-Herrero, J.; Baro, A.M.; *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, *78*, 013705.
192. Duderstadt, R.E.; Tsuie, B.M.; Macha, S.F.; Limbach, P.A.; *Anal. Chim. Acta* **2007**, *596*, 124.
193. Volkis, V.; Lisovskii, A.; Tumanskii, B.; Shuster, M.; Eisen, M.S.; *Organometallics* **2006**, *25*, 2656.

194. Flory, P.J.; *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University: Nova Iorque 1953.
195. Razavi, A.; Peters, L.; Nafpliotis, L.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *115*, 129.
196. Tian, J.; Huang, B.; *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 923.
197. Lever, A.B.P.; Solomon, E.I.; *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*; John Wiley: Nova Iorque, 1999.
198. Yamamoto, A.; *Organotransition Metal Chemistry: Fundamental Concepts and Applications*; John Wiley: Nova Iorque, 1986.
199. Wang, X.; Chen, L.; Endou, A.; Kubo, M.; Miyamoto, A.; *J. Organomet. Chem.* **2003**, *678*, 156.
200. Lauher, J.W.; Hoffmann, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1729.
201. Giannetti, E.; Nicoletti, G.M.; Mazzocchi, R.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1985**, *23*, 2117.
202. Babkina, O.N.; Chukanova, O.M.; Faingol'd, E.E.; Bravaya, N.M.; *Russian Chem. Bull., Int. Ed.*; **2004**, *53*, 785.
203. Mäkelä, N.I.; Knuutila, H.R.; Linnolahti, M.; Pakkanen, T.A.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 91.
204. Pédeutour, J.-N.; Radhakrishnan, K.; Cramail, H.; Deffieux, A.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *185*, 119.
205. Pédeutour, J.-N.; Cramail, H.; Deffieux, A.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *174*, 81.
206. Pieters, P.J.J.; van Beek, J.A.M.; van Tol, M.F.H.; *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 463.
207. Schvemlein, H.; Tritschler, W.; Kiesele, H.; Brintzinger, H.H.; *J. Organomet. Chem.* **1985**, *293*, 353.
208. Loukova, G.V.; Strelets, V.V.; *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 203.
209. Costa, F.G.; Simplício, L.M.T.; da Rocha, Z.N.; Brandão, S.T.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *211*, 67.
210. Loukova, G.V.; *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *353*, 244.
211. Loukova, G.V.; Strelets, V.V.; *Russian Chem. Bull.* **2000**, *49*, 1037.
212. El-Murr, N.; Chaloyard, A.; Tirouflet, J.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, *10*, 446.
213. Langmaier, J.; Samec, Z.; Varga, V.; Horáček, M.; Choukroun, R.; Mach, K.; *J. Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 323.
214. Strelets, V.V.; *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *114*, 1.
215. Bruce, M.R.M.; Kenter, A.; Tyler, D.R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 639.
216. Vogler, A.; Kunkely, H.; *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *211*, 223.

217. Przybyla, C.; Weimann, B.; Fink, G.; In *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerisation*; Kaminsky, W. (Edt.); Springer: Berlim, 1999, p 333.
218. Bruce, M.R.M.; Sclathni, A.; Tyler, D.R.; *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2546.
219. Lee, I.-M.; Gauthier, W.J.; Ball, J.M.; Iyengar, B.; Collins, S.; *Organometallics* **1992**, *11*, 2115.
220. Gassman, P.G.; Deck, P.A.; Winter, C.H.; Dobbs, D.A.; Cao, D.H.; *Organometallics* **1992**, *11*, 959.
221. Garbassi, F.; Gila, L.; Proto, A.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *101*, 199.
222. dos Santos, J.H.Z.; Ban, H.T.; Teranishi, T.; Uozumi, T.; Sano, T.; Soga, K.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *158*, 541.
223. Haag, M.C.; Krug, C.; Dupont, J.; De Galland, G.B.; Dos Santos, J.H.Z.; Uozumi, T.; Sano, T.; Soga, K.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *169*, 275.
224. Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Nieman, T.A.; *Princípios de Análise Instrumental*; Bookman: São Paulo, 2002.
225. Silverstein, R.M.; Webster, F.X.; Kiemle, D.J.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*; LTC: Rio de Janeiro, 2006.
226. Cotton, F.A.; Wilkinson, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*; John Wiley & Sons: Nova Iorque, 1980.
227. Howell, J.A.; *Ultraviolet and visible molecular absorption spectrometry*, In *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*; Settle, F. (Edt.); Prentice-Hall: New Jersey, 1997, p 486.
228. Burger, P; Hortmann, K; Brintzinger, H.-H.; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 127.
229. Mäkelä-Vaarne, N; Nicholson, D.G.; Ramstad, A.L.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *200*, 323.
230. Wasserman, E.P.; Westwood, A.D.; Yu, Z.; Oskam, J.H.; Duenas, S.L.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *172*, 67.
231. Burger, P; Hortmann, K; Brintzinger, H.-H.; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 127.
232. Fusco, R.; Longo, L.; Proto, A.; Masi, F.; Garbassi, G.; *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 257.
233. Cossee, P.; *J. Catal.* **1964**, *3*, 80.
234. Sarzotti, D.M.; Soares, J.B.P.; Simon, L.C.; Britto, L.J.D.; *Polymer* **2004**, *45*, 4787.
235. Pieters, P.J.J.; van Beek, J.A.M.; van Tol, M.F.H.; *Macromol. Rapid. Commun.* **1995**, *16*, 463.

236. Bueschges, U.; Chien, J.C.W.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1989**, *27*, 1525.
237. Colthup, N.B.; Daly, L.H.; Wiberley, S.E.; *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*; Academic Press: Nova Iorque, 1975.
238. dos Santos, J.H.Z.; Krug, C.; Da Rosa, M.B.; Stedile, F.C.; Dupont, J.; Forte, M.M.C.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *139*, 199.
239. Alonso, C.; Antiñolo, A.; Carrillo-Hermosilla, F.; Carrión, P.; Otero, A.; Sancho, J.; Villaseñor, E.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *220*, 285.
240. Panchenko, V.N.; Zakharov, V.A.; Paukshtis E.A.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *240*, 33.
241. Hüsing, N.; Schubert, U.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 22.
242. Simplicio, L.M.T.; Costa, F.G.; Boaventura, J.S.; Sales, E.A.; Brandão, S.T.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *216*, 45.
243. Webb, P.A.; Orr, Clyde; *Analytical Methods in Fine Particle Technology*; Micromeritics Instrument Co.: Norcross, 1997.
244. Schubert, U.; Hüsing, N.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 22.
245. Brunauer, S.; Deming, L.S.; Deming, W.E.; Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1723.
246. Legrand, A.P.; Hommel, H.; Tuel, A.; Vidal, A.; Balard, H.; Papirer, E.; Levitz, P.; Czernichowski, M.; Erre, R.; Van Damme, H.; Gallas, J.P.; Hemidy, J.F.; Lavalley, J.C.; Barres, O.; Burneau, A.; Grillet, Y.; *Adv. Colloid. Interf. Sci.* **1990**, *33*, 91.
247. Lowen, K.W.; Broge, E.C.; *J. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 16.
248. Osaheni, J.A.; Buddle, S.T.; U.S. Patent 6.193.412, **2001**.
249. Amati, D.; Kováts, E.; *Langmuir* **1987**, *3*, 687.
250. Jezequel, M.; Dufaud, V.; Ruiz-Garcia, M.J.; Carrillo-Hermosilla, F.; Neugebauer, U.; Niccolai, G.; Lefebvre, F.; Bayard, F.; Corker, J.; Fiddy, S.; Evans, J.; Broyer, J.-P.; Malinge, J.; Basset, J.-M.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *123*, 3530.
251. Wang, L.; Lu, C.; Li, X.; Zheng, X.; Zhao, D.; Liu, R.; *Ac. Geo. Sinic.* **2006**, *80*, 180.
252. Harrison, A.; *Fractals in Chemistry*. Oxford Science Publications: Nova Iorque, 1995.
253. Green, D.L.; Lin, J.S.; Lam, Y.-F.; Hu, M.Z.-C.; Schaefer, D.W.; Harris, M.T.; *J. Colloid. Interf. Sci.* **2003**, *266*, 346.
254. Craievich, A.F.; *Mater. Res.* **2002**, *5*, 1.
255. Bale, H.D.; Schmidt, P.W.; *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *53*, 596.
256. Schmidt, P.W.; *The Fractal Approach to Heterogeneous Chemistry: Surface, Colloids, Polymers*. John Wiley: Londres, 1989.

257. Schmidt, P.W.; *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, *24*, 414.
258. Schmidt, P.W. In *Modern Aspects of Small Angle X-Ray Scattering*; Brumberger, H. (Edt); Kluwer Academic: Dordrecht, 1995, p 1.
259. Kurumada, K.; Nakabayashi, H.; Murataki, T.; Tanigaki, M.; *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspec.* **1998**, *139*, 163.
260. Paredes, J.I.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J.M.D.; *Micropor. Mesopor. Mater.* **2003**, *65*, 93.
261. Pullukat, T.J.; *Effect of silica supports on olefin polymerization catalyst performance*, In *Future Technology for Polyolefin and Olefin Polymerization Catalysis*; Terano, M.; Shiono, T. (Edts.); Technology and Education Publishers: Tokyo, 2002, p 147.
262. Weckhuysen, B.M.; Schoonheydt, R.A.; *Catal. Today* **1999**, *51*, 215.
263. Rigacci, A.; Dolle, F.E.; Geissler, E.; Chevalier, B.; Sallée, H.; Achard, P.; Barbieri, O.; Berthon, S.; Bley, F.; Livet, F.; Pajonk, G.M.; Pinto, N.; Rochas, C.; *J. Non-Crystal. Sol.* **2001**, *285*, 187.
264. Pryzbyla, C.; Zechlin, J.; Steinmetz, B.; Tesch, B.; Fink, G.; In *Metalorganic catalysts for synthesis polymerization*; Kaminsky, W. (Edt.) Springer: Berlin, 1999, p 321.
265. Rahiala, H.; Beurroies, I.; Eklund, T.; Hakala, K.; Gougeon, R.; Trens, P.; Rosenholm, J.B.; *J. Catal.* **1999**, *188*, 14.
266. Kumkaew, P.; Wanke, S.E.; Praserthdam, P.; Danumah, C.; Kaliaguine, S.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *87*, 1161.
267. Dong, X.; Wang, L.; Wang, W.; Yu, H.; Wang, J.; Chen, T.; Zhao, Z.; *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 797.
268. dos Santos, J.H.Z.; Krug, C.; Da Rosa, M.B.; Stedile, F.C.; Dupont, J.; Forte, M.M.C.; *J. Mol. Catal. Chem.* **1999**, *139*, 199.
269. Kaminsky, W.; Renner, F.; *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1993**, *14*, 239.
270. Turunen, J.P.J.; Pakkanen, T.T.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *263*, 1.
271. Ciesla, U.; Schüth, F.; *Microp. Mesop. Mat.* **1999**, *27*, 131.
272. Luan, Z.H.; Fournier, J.A.; Wooten, J.B.; Miser, D.E.; *Microp. Mesop. Mat.* **2005**, *83*, 150.
273. Sonwane, C.G.; Ludovice, P.J.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *238*, 135.
274. Wang, L.J.; Lu, A.H.; Wang, C.Q.; Zheng, X.S.; Zhao, D.J.; Liu, R.; *J. Coll. Interf. Sci.* **2006**, *295*, 436.
275. Galletero, M.S.; Corma, A.; Ferrer, B.; Fornés, V.; García, H.; *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 1135.

276. Corma, A.; Diaz, U.; Fornés, V.; Guil, J.M.; Martinez-Triguero, J.; Creyghton, E.J.; *J. Catal.* **2000**, *191*, 218.
277. Wei, Y.; Jin, D.; Brennan, D.J.; Rivera, D.N.; Zhuang, Q.; DiNardo, N.J.; Qiu, K.; *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 769.
278. Chen, M.; Zheng, H.; Shi, C.M.; Zhou, R.X.; Zheng, X.M.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *237*, 132.
279. On, D.T.; Giscard, D.D.; Danumah, C.; Kaliaguine, S.; *Appl. Catal. A: Gen.* **2001**, *222*, 299.
- 280 Stein, A.; Melde, B.J.; Schroden, R.C.; *Adv. Mat.* **2000**, *12*, 1403.
- 281 Meier, W.M.; Olson, D.H.; Baerlocher, C.H.; Atlas of Zeolite Structure Types, 4Ed.; Elsevier: Amsterdam, 1996.
282. Babushkin, D.E.; Brintzinger, H.-H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12.869.
283. Carrero, A.; Van-Grieken, R.; Suarez, I.; Paredes, B.; *Polym. Eng. Sci.* **2008**, *48*, 606.
284. Tian, J.; Wang, S.; Feng, Y.; Li, J.; Collins, S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *144*, 137.
285. Harrison, D.; Couter, I.M.; Wang, S.; Nistala, S.; Kuntz, B.A.; Pingeon, M.; Tian, J.; Collins, S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *128*, 65.
286. Guo, C.; Zhang, D.; Wang, F.; Jin, G.-X.; *J. Catal.* **2005**, *234*, 356.
287. Burkett, S.L.; Soukasene, S.; Milton, K.L.; Welch, R.; Little, A.J.; *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2716.
288. Hagimoto, H.; Doi, K.; Wang, Z.; Uozumi, T.; Oumi, Y.; Sano, T.; Soga, K.; In *Progress and Development of Catalytic Olefin Polymerization*; Sano, T.; Uozumi, T.; Nakatani, H.; Terano, M. (Edt.); Technology and Education Publishers: 2000, Tóquio, p 105.
289. Sano, T.; Doi, K.; Hagimoto, H.; Wang, Z.; Uozumi, T.; Soga, K.; *Chem. Commun.* **1999**, 733.
290. Juan, A.; Damiani, D.; Pistonesi, C.; *Appl. Surf. Sci.* **2000**, *161*, 417.
291. Bianchini, D.; Stedile, F.C.; dos Santos, J.H.Z.; *Appl. Catal. A: Gen.* **2004**, *261*, 57.
292. Costa Vaya, V.I.; Belelli, P.G.; Dos Santos, J.H.Z.; Ferreira, M.L.; Damiani, D.E.; *J. Catal.* **2001**, *204*, 1.
293. Elsholz, F.; Schöll, E.; Scharfenorth, C.; Seewald, G.; Eichler, H.J.; Rosenfeld, A.; *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 103516.
294. Vickroy, V.V.; Schneider, H.; Abbot, R.F.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *50*, 551.
295. Soares, J.B.P.; Hamielec, A.E.; *Polymer* **1995**, *36*, 2257.
296. Kissin, Y.V.; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, *66*, 83.

297. Kissin, Y.V.; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1995**, *33*, 227.
298. McLaughlin, K.W.; Hoeve, C.A.J.; In: Origin of molecular weight distributions in polymer synthesized with heterogeneous Ziegler-Natta catalysts. Quirk, R.P. (Edt.), Transition metal catalysed polymerization. New York: University Press, 1988. p. 337.
299. Soares, K.B.P.; *Polym. React. Eng.* **1998**, *6*, 225.
300. Fylstra, D.; *Interfaces* **1998**, *28*, 29.
301. Lasdon, L.; *ACM Transact. Math. Soft.* **1978**, *4*, 34.

ANEXOS

ANEXO 1
DECONVOLUÇÃO DAS CURVAS DE GPC

DECONVOLUÇÃO DAS CURVAS DE GPC

Através da deconvolução de dados obtidos a partir de cromatogramas de GPC é possível delinear tendências nas frações de diferentes pesos moleculares que compõe um polímero. O método de deconvolução é puramente matemático e baseado na *Distribuição de Composição Mássica* de Flory ¹⁹⁴, tendo sido estudado e utilizado por diversos pesquisadores ²⁹⁴⁻²⁹⁹.

O ambiente de trabalho utilizado é uma planilha do *Microsoft Excel Solver* (Tabela 38) que usa o código de otimização não linear chamado *generalized reduced gradient* (GRG2) ^{300,301}. A esta planilha são alimentados os valores de "logMW" e "W" da tabela de dados obtida do GPC e escolhida uma quantidade de frações molares (n) que compõem a amostra e que levam à melhor resolução do cromatograma. Estabelece-se, então, para cada fração molar, um valor de massa molecular média numérica (Mn) respectiva baseada na Mn específica do polímero obtido pelo GPC. Uma vez realizada a aproximação dos valores, que se pode acompanhar através de uma curva " $dW/d(\log MW) \times \log MW$ " gerada a cada atualização dos dados e que pode ser construído com a planilha, o comando *Solver* é executado e a planilha faz o cálculo de fração molar (x) e suas respectivas massas moleculares numéricas (Mn), baseado no número de frações pré-determinadas.

Assim, por exemplo:

Tabela 38. Fragmento da planilha de Excel usada para a deconvolução de curvas de GPC. (n) número de frações molares componentes da curva de GPC, neste caso $n = 2$; (x) fração molar de cada componente; (Mn) massa molecular numérica média de cada componente; ($\Sigma\Delta 2$) resíduo da curva gerada pela deconvolução; (log MW) e (W) dados obtidos da curva de GPC (para fins ilustrativos colocados apenas os primeiros 4 pontos da tabela).

Deconvolution of MWD using Flory's distributions			
Sample	cpzr_cpti60		
n	1	2	3
x	0,65702	0,34298	0
Mn	72019,7	179599	1
$\Sigma\Delta 2$	0,364121122		
log MW	W	MW	ΣW
3996417	0	9917,84	1
4000325	0,002264	10007,5	0,442386
4004229	0,006325	10097,9	1,67657
4008129	0,008001	10188,9	2,79357

A observação das curvas (Figura 121) resultantes da deconvolução do cromatograma onde $n = 2$ sugere a existência de duas frações de Mn distintas, sendo uma fração com 65,7 % de $M_n = 72019$ e outra com 34,3 % de $M_n = 179599$.

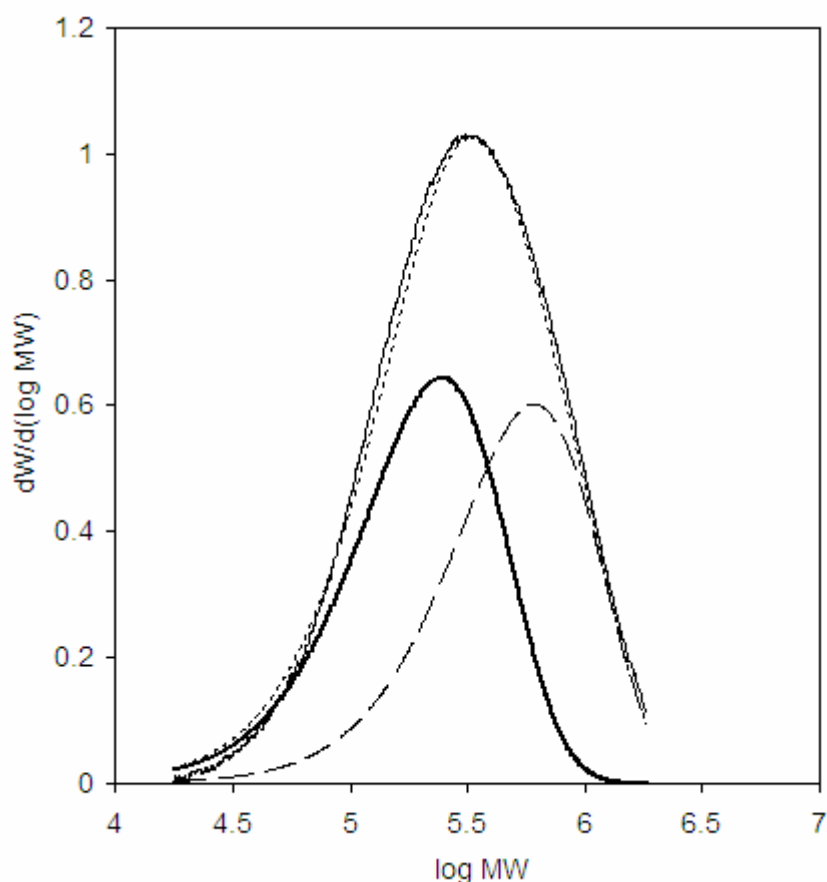


Figura 121. Cromatograma e curvas de deconvolução do polímero obtido com o sistema Cp_2ZrCl_2 1:1 Cp_2TiCl_2 , onde: Cp_2TiCl_2 . — curva de GPC; — fração molar resultante da deconvolução do Cp_2ZrCl_2 ; - · - · fração molar resultante da deconvolução do Cp_2TiCl_2 ; ····· curva soma das espécies componentes.

A escolha do número de frações molares (n) a ser utilizada segue alguns critérios:

- Após a execução do *Solver* pela planilha de cálculo, a repetição ou similaridade (Tabela 39) de valores de peso molecular indica que deve ser corrigido o cálculo reduzindo-se o número de frações. Por exemplo, na Tabela 39 no primeiro cálculo realizado usou-se $n = 4$, levando a repetição de 3 valores de massa molecular (M_n). Como não é coerente a existência de 3 frações de mesma M_n , opta-se por refazer o cálculo, agora com $n = 3$. Novamente 2 frações repetem valores de M_n , inviabilizando o resultado. Nova tentativa é feita fixando-se $n = 2$, e o resultado são duas frações de M_n distintas.

O parâmetro matemático $\Sigma\Delta^2$ indica o resíduo originário do cálculo de soma das frações obtidas e que devem ser iguais ao valor de área da curva de GPC. Portanto, este valor de resíduo deve ser o menor possível para estabelecer a melhor qualidade do

resultado obtido. Por outro lado, qualquer sinal de ruído no cromatograma pode gerar uma curva, sendo necessária uma análise gráfica do cromatograma e das frações geradas pelo cálculo. Desta forma, deve ser feita a exclusão da fração que esboça este ruído e gerado novo cálculo. Por exemplo, na Tabela 39, os valores de $\Sigma\Delta 2$ para $n = 4$ e $n = 3$ são ligeiramente menores que para $n = 1$. No entanto, a repetição de valores de Mn nos dois primeiros cálculos leva-nos a descartar os resultados e considerar o $\Sigma\Delta 2$ maior (0,36502) como sendo o mais aceitável, devido aos valores coerentes de massa molecular obtidas.

Tabela 39. Exemplo dos resultados de cálculo onde se escolheu os valores de n tendo como critério a não repetição de valores de peso molecular das frações (células em cinza). Note que o valor de resíduo ($\Sigma\Delta 2$) do melhor cálculo não é necessariamente o menor.

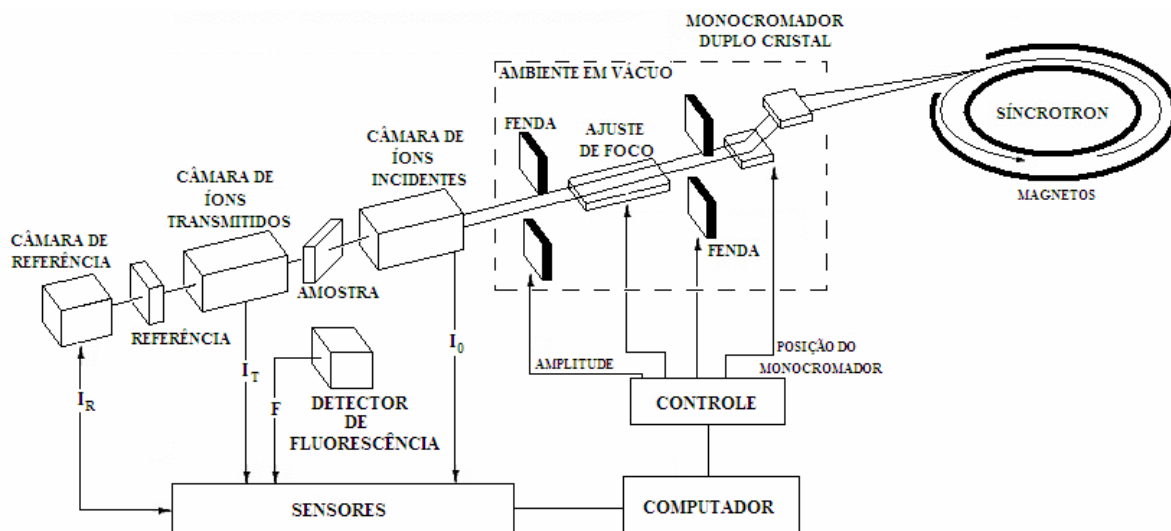
Deconvolution of MWD using Flory's distributions				
Sample	cpzr_cpti60			
n	1	2	3	4
x	0,65701	0,06202	0,163881	0,117082
Mn	72019,6	179600	179597,7	179599,3
$\Sigma\Delta 2$	0,36412			
n	1	2	3	4
x	0,65702	0,07153	0,271457	0
Mn	72019,6	179597	179599,4	1
$\Sigma\Delta 2$	0,36419			
n	1	2	3	4
x	0,65702	0,34298	0	0
Mn	72019,7	179599	1	1
$\Sigma\Delta 2$	0,36502			

ANEXO 2

METODOLOGIA APLICADA AO

TRATAMENTO MATEMÁTICO DE EXAFS

No EXAFS a amostra é irradiada com um feixe de Raios-X, proveniente de um acelerador Síncrotron, e as intensidades incidentes (I_0) e transmitidas (I_T) são analisadas. As medidas de I_0 e I_T são realizadas por 2 câmaras contadoras de íons: uma câmara mede a intensidade incidente e a outra mede a intensidade transmitida, preenchidas com gás, N_2 ou Ar (Esquema 41). A energia de RX fornecida pelo síncrotron é selecionada por um monocromador, sendo que a reflexão do mesmo é escolhida em função da faixa de energia a ser estudada e da resolução experimental desejada.



Esquema 41. Esquema de Anel de radiação Síncrotron. Adaptado de ¹⁸³.

Análise de Dados

Devido ao sinal de absorção de fundo (μ_0), faz-se necessário extrair a estrutura μ do sinal do fundo, através de curvas de ajuste de dados experimentais que utilizam funções polinomiais.

O espectro de EXAFS é obtido como $\chi = [\mu - \mu_0] / \mu_0$. Aqui, χ , μ , e μ_0 são funções de onda do vetor fotoelétron $K(\text{Å})^{-1}$ (Figura 122). Para elementos com $Z \leq 36$, as oscilações de EXAFS $\chi(k)$ são geralmente multiplicadas por uma potência k , normalmente um fator k^3 , com o objetivo de ponderar as oscilações de EXAFS, compensando a amplitude, mais uniformemente na faixa de $4 \leq k \leq 20 \text{ Å}^{-1}$, evitando que oscilações de maior amplitude prevaleçam sobre as menores na determinação de distâncias.

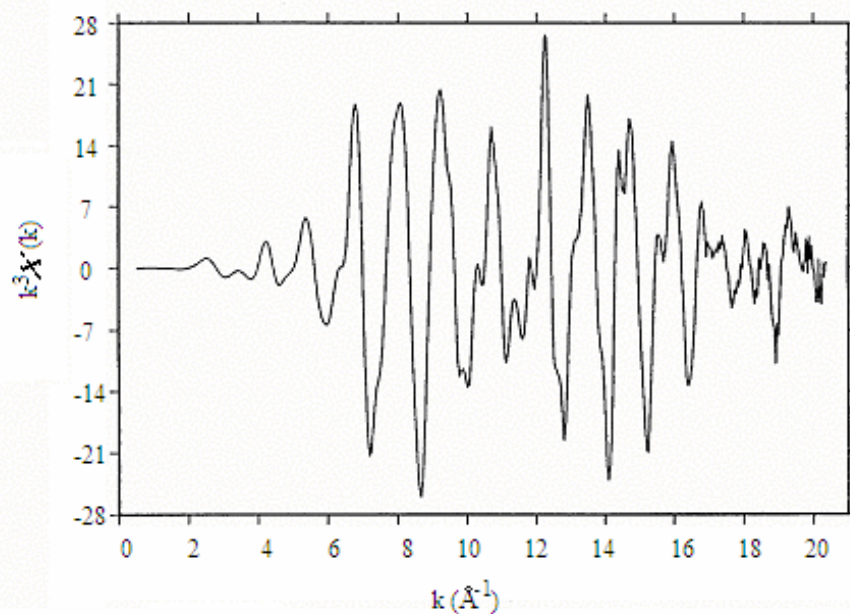


Figura 81. Subtração do sinal de ruído de fundo e normalização.

Extraído o fundo e compensada a amplitude, aplica-se a Transformada de Fourier (FT), que converte a correlação $K^N \chi(K) \times K(\text{Å})^{-1}$, função vetor onda do fotoelétron, na função complementar $\Phi_n(r') \times r'(\text{Å})$, que leva a medida de distância entre o átomo absorvedor e os átomos retroespalhadores.

As contribuições das diferentes esferas de coordenação dos vizinhos em torno do átomo absorvedor aparecem como picos na FT (Figura 123). Estes picos são sempre deslocados de fase, entre 0,2 a 0,5 Å.

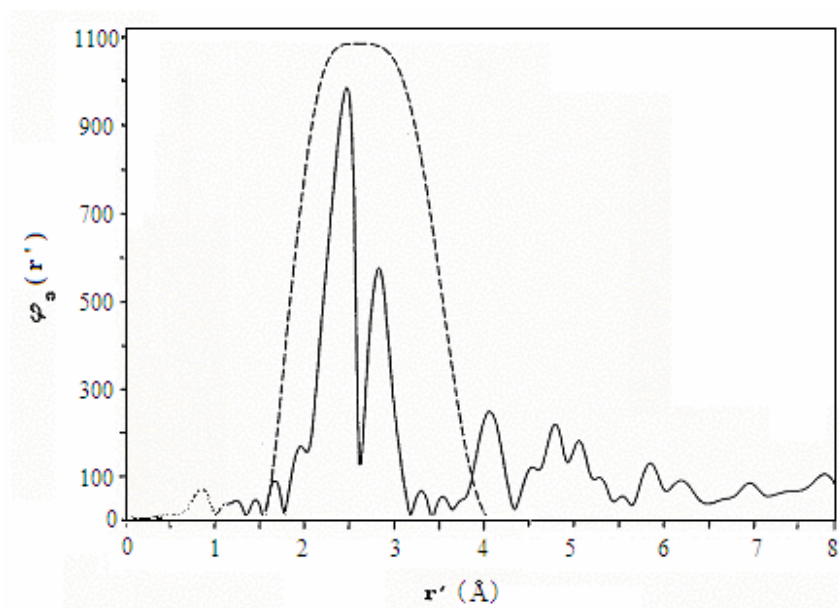


Figura 82. Transformada de Fourier da Figura 122 indica as distâncias entre absorvedor e retroespalhados (átomos vizinhos). Na linha pontilhada entre 1,5 e 4 Å estão os picos de interesse.

Para extrair parâmetros estruturais (distância de ligação, número de coordenação e fator Debye-Waller) com precisão, a FT filtra os dados de EXAFS removendo o ruído de alta frequência e o sinal de fundo residual.

Podem-se isolar os picos de interesse da FT (porção em pontilhado na Figura 123). O produto da filtragem da parte isolada é obtido através da FT inversa (FT^{-1})(Figura 124) e pelo ajuste de valores teóricos ou providos de tabulação empírica de deslocamento de fases e amplitudes.

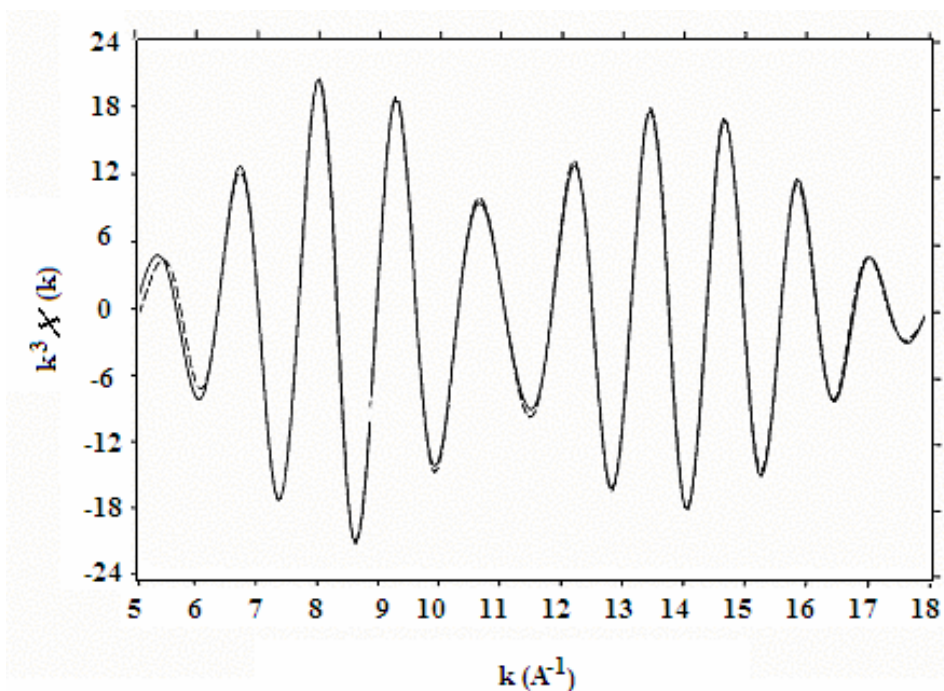


Figura 124. Transformada de Fourier Inversa dos picos entre 1,5 e 4,0 Å da Figura 123 e curva de ajuste (linha pontilhada) para refinar determinação.

Do melhor ajuste é feito nova Transformada de Fourier para extração dos dados, tendo como critério para a definição do melhor ajuste, o menor resíduo obtido entre o ajuste da curva teórica e da curva empírica.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)