

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Heterogeneização de Metalocenos por  
Encapsulamento em Suportes Funcionais**

TESE DE DOUTORADO

Adriano Giraldi Fisch

**Porto Alegre**

**2009**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

# **Heterogeneização de Metalocenos por Encapsulamento em Suportes Funcionais**

Adriano Giraldi Fisch

Tese de Doutorado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Pesquisa e desenvolvimento de processos.

**Orientador:**

**Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos**

**Co-orientador:**

**Prof. Dr. Argimiro Resende Secchi**

**Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros de Cardozo**

**Porto Alegre**

**2009**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese *Heterogeneização de Metalocenos por Encapsulamento em Suportes Funcionais*, elaborada por Adriano Giraldi Fisch, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia.

Comissão Examinadora:

---

Dra. Adriane Simanke - BRASKEM S.A.

---

Prof. Dra. Ione Malif Baibich - IQ/UFRGS

---

Prof. Dr. Reinaldo Giudici - USP

## Agradecimentos

Gostaria de agradecer aos Profs. João Henrique Z. dos Santos, Argimiro R. Secchi e Nilo S. M. de Cardozo pela orientação indispensável durante a tese e, também, pela amizade. Um agradecimento especial ao Prof. João B. P. Soares da University of Waterloo que me recebeu e orientou durante o período sandwich em Waterloo.

Agradecimentos também são dados aos profs.: Ione M. Baibich (IQ/UFRGS) pelas discussões de FTIR, Fernanda C. Stedile (IQ/UFRGS) pelas análises de RBS, Nádyá P. da Silveira (IQ/UFRGS) pelas análises e discussões de SAXS, Maria C. Alves (IQ/UFRGS) pelas análises e discussões de EXAFS, Michele O. de Souza (IQ/UFRGS) pela ajuda no preparo das amostras de TEM, Zênis N. da Rocha (IQ/UFBA) pelas análises e discussões de VPD, Paolo R. Livotto (IQ/UFRGS) pela modelagem molecular dos catalisadores, Cláudio Radtke (IQ/UFRGS) pelas análises de XPS, Paulo Brenner (IQ/UFRGS) pelas análises de DSC e Griselda B. Galland (IQ/UFRGS) pelas análises de RMN. Também agradeço ao colega Marco A. Silva (Braskem) pelas análises de GPC.

Também gostaria de agradecer aos colegas do laboratório K-106 pelos momentos de convivência agradável ao longo desse período e pelas valorosas discussões.

O agradecimento mais importante vai para a minha família pelo apoio, incentivo e compreensão durante esses últimos 4 anos. Não poderia deixar de agradecer especialmente a minha esposa, que teve uma participação muito especial durante esse tempo.

## Resumo

As técnicas mais tradicionais usadas para a heterogeneização de metallocenos apresentam restrições quanto à atividade catalítica, ativação com MAO e controle da distribuição de massa molar do polímero. Essas restrições são atribuídas aos efeitos estéricos e eletrônicos não coordenados realizados pelo suporte sobre o complexo imobilizado. Por exemplo, para um bom desempenho do catalisador em termos de atividade, o suporte deve atuar apenas como um veículo, enquanto que para ativar em baixas concentrações de MAO, o suporte deve exercer parte do papel deste, provavelmente, através de efeitos eletrônicos. Nesse sentido, o suporte ideal deve ter um ajuste entre ser inerte e funcional, de forma que os efeitos sobre metalloceno imobilizado sejam mais adequados ao melhor desempenho do catalisador resultante. Tendo em vista esse cenário, esta tese tem o objetivo de investigar a viabilidade da rota de encapsulamento na heterogeneização de metallocenos como forma de controle de parâmetros estéricos e eletrônicos e, conseqüentemente, de desempenho do catalisador na polimerização de  $\alpha$ -olefinas. Assim, catalisadores foram sintetizados por encapsulamento do metalloceno em sílica via rota sol-gel não-hidrolítica. Nesse método, o metalloceno é imobilizado na ausência de uma ligação covalente com o suporte, sendo fixado por efeitos estéricos realizados pela estrutura do mesmo. O metalloceno sofre efeitos eletrônicos de sítios de coordenação insaturada oriundos da inserção de diferentes heteroátomos na rede de sílica, tal como Ti e W, o que permite controlar a ação do suporte sobre o metalloceno. Através do método de encapsulamento, o catalisador foi ativado com uma baixa concentração de MAO (representando Al/Zr= 50). A atividade catalítica foi superior em aproximadamente 100 vezes àquela obtida com catalisadores à base de óxidos de caráter fortemente ácidos, tal como a sílica sulfatada. Com esses catalisadores também foi possível obter polímeros com distribuição de massa molar larga, com PD atingindo 40. Esse efeito é atribuído à ação de um agente de coordenação, no caso o 1-hexeno, que coordena ao centro metálico do metalloceno, mas não é inserido, devido às restrições de espaço nas vizinhanças do sítio ativo. A presença do 1-hexeno na esfera de coordenação altera a cinética de reação, especialmente a razão entre as taxas de propagação e terminação de cadeia, levando ao alargamento da distribuição de massa

molar do polímero produzido. Os efeitos de restrição de espaço dentro do ambiente de polimerização, isto é, dentro do poro, também leva à formação de fibras para polímeros de ultra alta massa molar. Esse resultado é atribuído ao processo de polimerização por extrusão que ocorre dentro do poro, e que é possível devido à morfologia da estrutura do suporte sintetizado, no caso lamelar, onde o metaloceno é encapsulado preferencialmente. Polímeros que apresentam uma microestrutura cristalina na forma de fibras tem potencial ganho de propriedades mecânicas que são diretamente relacionadas com a organização das cadeias e com a cristalinidade do polímero. A partir dos resultados obtidos, pode-se verificar que nos catalisadores produzidos por encapsulamento existe um balanço adequado entre o suporte inerte e o suporte funcional, que exerce um papel significativo no desempenho do catalisador, tanto em termos estéricos quanto eletrônicos.

## Abstract

The catalysts performance of most metallocene-supported catalyst is not satisfactory in terms of activation with MAO, catalyst activity and control of molecular mass distribution despite the immobilization method. These restrictions are attributed to both electronic and spatial effects performed by the support on the immobilized complex. For instance, the support should play the role of vehicle in order to get a more similar specimen between homogeneous and supported active site in terms of structure and also to avoid the limitation imposed by reaction with a reduced number of reactive groups from the support surface. On the other hand, the support should play the role of a reactant, interacting with the immobilized metallocene in order to perform part of the functions of MAO on the catalyst activation. In this sense, the support must play a functional role on activation and stabilization of the complex. Taking into consideration the aforementioned functions of support, in the ideal catalyst the support should play a balanced role between a vehicle, carrying the metallocene into the reaction medium, and a reactant, interacting with the metallocene. However, it is possible to infer that the desired support functions are not compatible considering the state-of-art of the heterogeneization methodologies. Therefore, the present thesis aims to investigate the encapsulation method for heterogeneization of metallocene complex as a way to control the electronic and spatial parameters, and consequently the catalyst performance on the  $\alpha$ -olefins polymerization. Catalysts were synthesized by metallocene encapsulation using non-hydrolytic sol-gel route. In this method, the metallocene is not bonded to the support, but it is fixed by means of spatial restrictions which are carried out by the support structure itself. Electronic effects are impinged on the metallocene complex from the coordination unsaturated sites present in the support structure. The control of these effects are possible by employing heteroatoms in the silica structure, such as Ti and W, which allows to tune the interaction strength between support and metallocene. Through this method, the catalyst is activated using lower MAO concentration (typically Al/Zr= 50). The catalytic activity is approximately hundredfold higher than that obtained from catalysts based on acid supports, such as sulfated silica. Polymer with broad molecular mass distribution (with PD up to 40) also is obtained from

catalysts produced by encapsulation method. This result is attributed to a coordination effect performed by 1-hexene, for instance, that is able to coordinate to metallocene metal center but is not able to be inserted into the growth polymer chain due to spatial restrictions. The presence of the 1-hexene around the coordination sphere of the metal changes the reaction kinetic, especially the reaction rate ratio between propagation and termination reactions, leading to a polymer of broad molecular mass distribution. The spatial restriction inside de pore also leads to the formation of fibers of polymers with ultra high molecular weight. This microcrystalline structure is obtained from the process of polymer extrusion through the pore, which depends on the textural and morphological parameters of the support. Polymer having this nature of microcrystalline structure shows a potential gain of mechanical properties, mainly those directly related to the chain morphology and polymer density. Taking into account the aforementioned results, it is possible to infer that in the catalysts produced by encapsulation the support plays a balanced role between a vehicle and a reactant, where spatial and electronic effects tune the performance of the catalyst on the polymerization.



# Sumário

<b>Lista de figuras .....</b>	<b>x</b>
<b>Lista de tabelas .....</b>	<b>xv</b>
<b>Lista de símbolos e abreviações .....</b>	<b>xviii</b>
<b>1. Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>6</b>
2.1 Catalisadores metallocenos suportados .....	6
2.1.1 Suportes .....	7
2.1.2 Imobilização do metalloceno no suporte .....	13
2.2 Novo Ambiente de Imobilização .....	19
<b>3. Materiais e Métodos Experimentais .....</b>	<b>21</b>
3.1 Reagentes .....	21
3.2 Procedimentos Experimentais .....	22
3.2.1 Preparação dos catalisadores .....	22
3.2.2 Testes de polimerização .....	23
3.2.3 Caracterização dos catalisadores e polímeros .....	25
<b>4. Encapsulamento de Complexos Metalocênicos .....</b>	<b>31</b>
4.1 Estudos e Considerações Preliminares .....	31
4.2 Imobilização de Metallocenos via Encapsulamento .....	33
4.2.1 Síntese de encapsulamento .....	34
4.2.2 Caracterização dos catalisadores .....	36
4.2.3 Estudo teórico do ambiente de imobilização em sílica .....	56
4.3 Imobilização de Metallocenos em Óxidos Binários via Encapsulamento .....	58
4.3.1 Encapsulamento em sílica-titânia .....	58
4.3.2 Encapsulamento em sílica-tungstênio .....	71
4.4 Considerações Finais .....	78
<b>5. Polimerização com Metallocenos Encapsulados: Efeitos Estéricos do Suporte .....</b>	<b>79</b>
5.1 Desempenho dos Catalisadores na Polimerização de Eteno .....	79
5.2 Produção de UHMWPE com Microestrutura Cristalina Orientada .....	83
5.2.1 Testes de polimerização e caracterização do polímero .....	84
5.2.2 Propriedades mecânicas do polímero .....	91
5.2.3 Morfologia da partícula de polímero .....	93
5.3 Controle da Distribuição de Massa Molar de Polímeros .....	94
5.4 Considerações Finais .....	99

<b>6. Polimerização com Metallocenos Encapsulados: Efeitos Eletrônicos do Suporte</b> .....	<b>101</b>
6.1 Catalisadores Ativos com Baixas Razões de MAO .....	101
6.1.1 Desempenho dos catalisadores à base de sílica-titânia .....	102
6.1.2 Desempenho dos catalisadores à base de sílica-tungstênio .....	105
6.2 Considerações Finais.....	106
<b>7. Estudo da Cinética de Polimerização e Formação do Polímero</b> .....	<b>107</b>
7.1 Modelo Cinético e Estimação de Parâmetros .....	107
7.1.1 Modelagem matemática da cinética de polimerização.....	107
7.1.2 Estimação de parâmetros para $Cp_2TiCl_2$ encapsulado em sílica.....	111
7.1.3 Estimação de parâmetros para $EtInd_2ZrCl_2$ encapsulado e enxertado em sílica .....	115
7.1.4 Simulações dos catalisadores encapsulados.....	124
7.2 Modelo de Fragmentação do Suporte .....	126
7.2.1 Modelagem matemática da fragmentação.....	126
7.2.2 Análise do processo de fragmentação via simulação.....	131
7.2.3 Cálculo do coeficiente de difusão baseado em dados estruturais do meio difusivo e da molécula em difusão.....	140
7.2.4 Cálculo de taxas de reação para sistemas com impedimentos estéricos ...	145
7.2.5 Simulações da fragmentação considerando meio de reação variável .....	147
7.3 Considerações Finais.....	150
<b>8. Suporte Funcional: Balanço Ótimo entre Efeitos Estéricos e Eletrônicos</b> .....	<b>153</b>
8.1 Efeitos Estéricos.....	153
8.2 Efeitos Eletrônicos .....	156
<b>9. Conclusões</b> .....	<b>161</b>
<b>Apêndice A - Detalhamento da Modelagem Matemática da Cinética de Polimerização</b> .....	<b>163</b>
<b>Referências</b> .....	<b>166</b>

## Lista de figuras

<b>Figura 2.1:</b> Ilustração dos possíveis mecanismos de fragmentação.....	10
<b>Figura 2.2:</b> Ilustração da interação entre partículas no modelo de tensão proposto inicialmente por Kittilsen, Swendsen e McKenna (2003). .....	11
<b>Figura 2.3:</b> Principais grupos hidroxilas presentes na superfície da sílica: (a) isolada, (b) vicinal com ponte de hidrogênio e (c) geminal. Adaptado de Severn et al (2005). .....	13
<b>Figura 2.4:</b> Imobilização do metaloceno sobre sílica após o tratamento térmico através da ligação $\mu$ -oxo com hidroxila isolada (a) e com hidroxila vicinal (b). Espécie ativa formada após ativação com MAO (c). Adaptado de Severn et al (2005). .....	14
<b>Figura 2.5:</b> Sítio ativo formado com o suporte tratado previamente com MAO ou TMA. Adaptado de Severn et al (2005). .....	16
<b>Figura 2.6:</b> Sítio ativo formado com o suporte tratado previamente com um espaçador vertical (a) e horizontal (b). Adaptado de Severn et al (2005). .....	17
<b>Figura 2.7:</b> Forma de fixação, via adsorção, do metaloceno sobre magnésio tetracoordenado do $MgCl_2$ (Soga, Arai e Uozumi, 1997). .....	17
<b>Figura 2.8:</b> Sílica sulfata como suporte ácido para imobilização de metalocenos. ....	18
<b>Figura 2.9:</b> Espécie ativa altamente eletrofílica formada na imobilização do metaloceno sobre suportes ácidos. ....	18
<b>Figura 3.1:</b> Rotas de heterogeneização do metaloceno em sílica via encapsulamento....	23
<b>Figura 3.2:</b> Espectro de espalhamento Rutherford típico. ....	25
<b>Figura 3.3:</b> Imagem típica da análise de SAXS obtida para os catalisadores encapsulados (a) e detalhe da imagem nas vizinhanças do atenuador de feixe (b). .....	28
<b>Figura 3.4:</b> Esquema dos somatários angular e radial a partir da matriz de intensidade obtida da imagem de SAXS. ....	28
<b>Figura 4.1:</b> Esquema representando o metaloceno suportado através da técnica de encapsulamento. ....	32
<b>Figura 4.2:</b> Rotas de heterogeneização do metaloceno em sílica via encapsulamento....	35
<b>Figura 4.3:</b> UV-DRS dos catalisadores encapsulados CpZr/c11, CpZr/c21 e CpZr/d e do $Cp_2ZrCl_2$ puro inserido para comparação.....	37
<b>Figura 4.4:</b> Espectros de FTIR dos catalisadores encapsulados: (a) CpZr/c11, (b) CpZr/c21, (c) CpZr/d e (d) $Cp_2ZrCl_2$ preparados em pastilhas de KBr. N° de varreduras: 24. Resolução: $4\text{ cm}^{-1}$ . .....	38
<b>Figura 4.5:</b> Espectro de massa no modo positivo do catalisador encapsulado CpZr/d. ...	39
<b>Figura 4.6:</b> Atribuições do espectro de massa do catalisador encapsulado CpZr/d para $m/z= 169$ e $189$ . .....	40
<b>Figura 4.7:</b> Atribuições do espectro de massa do catalisador encapsulado CpZr/d para $m/z= 155, 156, 172, 222, 281$ e $285$ . .....	40
<b>Figura 4.8:</b> Espectro de EXAFS e a respectiva transformada de Fourier do $Cp_2ZrCl_2$ não suportado (a,b), suportado via <i>grafting</i> em $SiO_2$ (a,b) e encapsulado em $SiO_2$ (c,d) e em $SiO_2-TiO_2$ (c,d). .....	41
<b>Figura 4.9:</b> VPD dos catalisadores encapsulados CpZr/c11 e CpZr/d. ....	44

<b>Figura 4.10:</b> Difratoogramas de XRD do catalisador (a) $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ encapsulado em sílica (MeSi/c11), (b) do suporte c11 sintetizado sem metaloceno e com tolueno e (c) do suporte c11 sintetizado sem metaloceno e sem tolueno. ....	46
<b>Figura 4.11:</b> Difratoograma do catalisador MeSi/c11 calcinado a $500^\circ\text{C}$ . ....	48
<b>Figura 4.12:</b> Perfil típico de SAXS para os catalisadores sintetizados por encapsulamento. ....	48
<b>Figura 4.13:</b> Esquema representativo da formação da partícula de sílica a partir da aglomeração das partículas primárias. ....	49
<b>Figura 4.14:</b> Relacionamento entre o ângulo de cone do metaloceno e o valor $\alpha_2$ . ....	51
<b>Figura 4.15:</b> Gráfico de Porod para avaliar a distribuição de tamanho de partícula. ....	51
<b>Figura 4.16:</b> TGA dos catalisadores: (a) MeSi/c11, (b) sílica produzida pelo método c11 (sem metaloceno e sem tolueno) e (c) MeSi/c11 previamente calcinado a $500^\circ\text{C}$ . A linha sólida representa a massa perdida durante o aquecimento e a linha pontilhada a sua derivada em relação a temperatura. ....	52
<b>Figura 4.17:</b> Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador MeSi/c11. ....	53
<b>Figura 4.18:</b> Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador MeSi/c11 evidenciando as estruturas primárias esféricas constituintes da partícula de sílica. ....	54
<b>Figura 4.19:</b> Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador MeSi/c11 evidenciando as estruturas lamelares constituintes da partícula de sílica. ....	54
<b>Figura 4.20:</b> Homogeneidade de composição ao longo da partícula do catalisador CpTi/c11 obtida por microscopia eletrônica de varredura com energia dispersa de raios-X (SEM/EDX): (a) direção de análise e (b) contagem elementar ao longo da direção considerada. ....	55
<b>Figura 4.21:</b> Estruturas propostas a partir de cálculos teóricos das interações entre o metaloceno e diferentes estruturas de óxidos. A energia de estabilização ( $E_s$ ) é associada à força de interação. ....	56
<b>Figura 4.22:</b> Espectros de FTIR dos catalisadores encapsulados: (a) CpZr/d10; (b), CpZr/d30; (c) CpZr/d50 e (d) CpZr/d70. N° de varreduras: 24. Resolução: $2\text{ cm}^{-1}$ . ....	60
<b>Figura 4.23:</b> Espectro de FTIR do $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ (homogêneo). ....	61
<b>Figura 4.24:</b> Espectro de refletância difusa no UV do (a) CpZr/d10, (b) CpZr/d30, (c) CpZr/d50 e (d) CpZr/d70 (linhas sólidas) e as suas deconvoluções (linhas pontilhadas). ....	62
<b>Figura 4.25:</b> Área relativa (%) de cada pico identificado por UV-DRS. ....	63
<b>Figura 4.26:</b> Espectro infravermelho da adsorção de CO a baixa temperatura no catalisador CpZr/d70. ....	64
<b>Figura 4.27:</b> Voltamograma de pulso diferencial do suporte d50 em solução aquosa. ...	65
<b>Figura 4.28:</b> Voltamograma de pulso diferencial dos suportes d70 (a) e d50 (b) (solução aquosa, $\text{pH}=3$ , $v=100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ). ....	65
<b>Figura 4.29:</b> Voltametria de pulso diferencial do suporte d70 em solução aquosa para diferentes pH ( $v=100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ). ....	66
<b>Figura 4.30:</b> Voltamograma de pulso diferencial (a) do catalisador CpZr/d70 em solução aquosa para diferentes pH em varredura catódica ( $v=100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) e (b) do suporte d70 e catalisador CpZr/d70 em varredura anódica (solução aquosa, $v=100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ). ....	66

<b>Figura 4.31:</b> Voltamograma de pulso diferencial dos catalisadores CpZr/d10, CpZr/d30, CpZr/d50, e CpZr/d70 (solução aquosa, $v= 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ).....	67
<b>Figura 4.32:</b> Estruturas propostas a partir de cálculos teóricos das interações entre o metalloceno e as diferentes estruturas presentes nos óxidos binários. A energia de estabilização ( $E_s$ ) é associada à força de interação.....	70
<b>Figura 4.33:</b> Espectro de FTIR do catalisador CpZr/w10 e do suporte w10. ....	72
<b>Figura 4.34:</b> Espectro de UV-DRS do catalisador CpZr/w10 e do suporte w10. ....	72
<b>Figura 4.35:</b> Deconvolução do espectro de UV-DRS do catalisador CpZr/w10. ....	73
<b>Figura 4.36:</b> Espectro fotoelétrico de raios-X de alta resolução (XPS) na região do W $4f^{5/2}$ e $4f^{7/2}$ para o suporte w10. ....	73
<b>Figura 4.37:</b> Espectro fotoelétrico de raios-X de alta resolução (XPS) na região do O 1s para o suporte w10.....	74
<b>Figura 4.38:</b> Espectro fotoelétrico de raios-X de alta resolução (XPS) na região do Si 2p para o suporte w10. ....	74
<b>Figura 4.39:</b> Espectro fotoelétrico de raios-X de alta resolução (XPS) na região do Zr $3d^{5/2}$ e $3d^{3/2}$ para o catalisador w10. ....	75
<b>Figura 4.40:</b> Voltamograma de pulso diferencial do suporte w10 em solução aquosa (pH= 3). Varreduras catódica e anódica ( $v= 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ).....	76
<b>Figura 4.41:</b> Voltamograma de pulso diferencial do suporte w10 em solução aquosa em pH= 1 e 3. Varredura catódica ( $v= 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ).....	76
<b>Figura 4.42:</b> Voltamograma de pulso diferencial do catalisador CpZr/w10 em solução aquosa em pH= 1-5. Varredura catódica ( $v= 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ).....	77
<b>Figura 4.43:</b> Voltamograma de pulso diferencial do suporte w10 (linha pontilhada) e do WO <sub>3</sub> (linha contínua) em solução aquosa em pH= 1-5. Varredura catódica ( $v= 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ).....	77
<b>Figura 5.1:</b> Micrografias SEM das partículas de polímero obtidas na polimerização de eteno com o catalisador CpZr/c11 de 50-100 $\mu\text{m}$ . ....	81
<b>Figura 5.2:</b> DSC dos polietilenos: experimentos 1(a), 2 (b), 3 (c), 4 (d), 5 (e) e 6 (f) da Tabela 5.3. ....	86
<b>Figura 5.3:</b> Cristalinidade ( $\chi$ ) e temperatura de fusão ( $T_m$ ) dos polietilenos (exp. 1-6 da Tabela 5.3) determinados a partir da primeira e segunda varredura do DSC. ....	87
<b>Figura 5.4:</b> Micrografias SEM do polímero (exp. 1 da Tabela 5.3) evidenciando (a) detalhes da morfologia fibrosa orientada e (b) não-orientada. (c) Detalhe da micrografia (a). ....	89
<b>Figura 5.5:</b> Micrografias SEM do polímero (exp. 6 da Tabela 5.3) evidenciando a existência de fibras de diâmetro reduzido e flóculos para polímeros de menor massa molar (a). Detalhe da micrografia (b). ....	90
<b>Figura 5.6:</b> Difratoograma de raios-X dos polímeros de diferente $M_w$ : experimentos 1 (a), 4 (b), 5(c) e 6 (d) da Tabela 5.3. ....	90
<b>Figura 5.7:</b> Módulo de armazenamento (a), módulo de perda (b) e fator de amortecimento (c) para UHMWPE de microestrutura orientada (exp. 1 da Tabela 5.1) em comparação com UHMWPE e PEAD comerciais. Setas indicam transições $\alpha$ em (c). ....	92
<b>Figura 5.8:</b> Micrografias SEM do catalisador (a) e da partícula de polímero (b). ....	93
<b>Figura 5.9:</b> (a) Massa molar média ( $M_w$ ) e (b) polidispersão ( $PD$ ) dos poli(etileno-co-1-hexeno) obtidos em função do volume de 1-hexeno adicionado.....	96

<b>Figura 5.10:</b> Deconvolução da distribuição de massa molar dos co-polímeros de eteno-1-hexeno em distribuições de Flory ( $PD= 2$ ): (a) exp. 3, (b) exp. 4 e (c) exp. 5 na Tabela 5.5. ....	97
<b>Figura 6.1:</b> Influência da temperatura na atividade e no massa molar média ( $M_w$ ) do polímero obtido com o catalisador CpZr/w10. ....	106
<b>Figura 7.1:</b> Atividade catalítica (a) e $M_w$ (b) em função da temperatura de polimerização para o catalisador CpTi/c11. ....	112
<b>Figura 7.2:</b> Vazão de alimentação de eteno (a,c) e temperatura de polimerização (b,d) para os experimentos G (a,b) e I (c,d) da Tabela 7.2. Em (b) e (c) é indicado a variação de temperatura máxima ( $\Delta T_{max}$ ) encontrada em relação ao valor nominal do experimento. ....	112
<b>Figura 7.3:</b> Erro relativo da predição para CpTi/c11. ....	114
<b>Figura 7.4:</b> Avaliação da predição do modelo (linha, quadrado vazio) contra os dados experimentais (quadrado cheio) em função da temperatura para o catalisador CpTi/c11 tanto na atividade (a) quanto no $M_w$ (b). ....	115
<b>Figura 7.5:</b> Atividade catalítica (a, c, e) e $M_w$ (b, d, f) em função da temperatura de polimerização (a, b), tempo de polimerização (c, d) e pressão de eteno (e, f) para o catalisador EtInd/c11. ....	116
<b>Figura 7.6:</b> Erro relativo da predição para EtInd/c11. ....	118
<b>Figura 7.7:</b> Avaliação da predição do modelo (linha, quadrado vazio) contra os dados experimentais (quadrado cheio) para o catalisador CpTi/c11 tanto na atividade (a, d, e) quanto no $M_w$ (b, d, f). ....	118
<b>Figura 7.7:</b> Avaliação da predição do modelo (linha, quadrado vazio) contra os dados experimentais (quadrado cheio) para o catalisador CpTi/c11 tanto na atividade (a, d, e) quanto no $M_w$ (b, d, f). Continuação. ....	119
<b>Figura 7.8:</b> Atividade catalítica (a) e $M_w$ (b) em função da pressão de eteno para o catalisador EtInd <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /gSiO <sub>2</sub> . ....	120
<b>Figura 7.9:</b> Variação do termo empírico adicional da constante cinética de terminação por monômero ( $k_{tM}$ ) em função da pressão de eteno ( $P_M$ ), ou concentração no meio reacional ( $M$ ). ....	121
<b>Figura 7.10:</b> Erro relativo da predição para EtInd <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /gSiO <sub>2</sub> . ....	123
<b>Figura 7.11:</b> Avaliação da predição do modelo (linha, quadrado vazio) contra os dados experimentais (quadrado cheio) em função da pressão de eteno para o catalisador EtInd/gSiO <sub>2</sub> tanto na atividade (a) quanto no $M_w$ (b). ....	124
<b>Figura 7.12:</b> Simulações da influência da temperatura sobre a atividade catalítica (a) e o $M_w$ (b) para o catalisador CpTi/c11. Pressão eteno= 10 bar, [Ti]= $10^{-5}$ , Al/Zr= 500, tempo= 60 min. ....	124
<b>Figura 7.13:</b> Influência da pressão de eteno sobre o $M_w$ para EtInd/c11 e EtInd <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /gSiO <sub>2</sub> . Condições de simulação: temperatura= 60°C, [Zr]= $10^{-5}$ , Al/Zr= 500, tempo= 60 min. ....	125
<b>Figura 7.14:</b> Perfil do momento de ordem zero ( $\mu_0$ ) em função do tempo para os catalisadores EtInd/c11 e EtInd <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /gSiO <sub>2</sub> . Condições de simulação: pressão de eteno= 6 bar, temperatura= 60°C, [Zr]= $10^{-5}$ , Al/Zr= 500 e tempo= 60 min. ....	126
<b>Figura 7.15:</b> Esquema ilustrando o balanço de forças envolvidas na fragmentação do suporte. ....	128
<b>Figura 7.16:</b> Tempo para fragmentação total da partícula em função da resistência à compressão do suporte ( $\lambda$ ). ....	132

<b>Figura 7.17:</b> Tempo para fragmentação total em função do volume de poro do suporte. ....	132
<b>Figura 7.18:</b> Perfil de distribuição inicial de metaloceno na partícula (a,c,e) e o correspondente perfil do fator de fragmentação (b,d,f). Seta pontilhada denota o avanço da fragmentação na partícula. ....	135
<b>Figura 7.19:</b> Efeito da pressão de eteno no perfil de fragmentação para as resistências de compressão da sílica (a) $\lambda = 2 \times 10^9$ e (b) $1 \times 10^9$ Pa. ....	136
<b>Figura 7.20:</b> Tempo para fragmentação total em função da difusividade do monômero. ....	136
<b>Figura 7.21:</b> Perfil da concentração de monômero na partícula (a,c,e) e o correspondente perfil do fator de fragmentação (b,d,f) para diferentes difusividades: $10^{-11}$ (a,b), $10^{-12}$ (c,d) e $10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (e,f). Seta pontilhada denota o avanço da fragmentação na partícula (continuação). ....	138
<b>Figura 7.22:</b> Tempo para fragmentação total da partícula em função da constante de propagação ( $k_p$ ). Simulações A-D usando 0,5% e A'-D' 1,5% Zr/SiO <sub>2</sub> . ....	138
<b>Figura 7.23:</b> Estrutura do polímero em solução semi-diluída (inchado moderadamente) e sua dimensão de malha (de Gennes, 1979) ....	141
<b>Figura 7.24:</b> Constante de propagação ( $k_p$ ) corrigida pelo efeito da pressão no poro. ...	147
<b>Figura 7.25:</b> Perfil de frente de fragmentação ao longo da partícula considerando a variação do coeficiente de difusividade do eteno no poro ( $D_{A-ef}$ ). ....	148
<b>Figura 7.26:</b> Coeficiente de difusão efetivo ( $D_{A-ef}$ ) do eteno no poro ao longo do tempo em diferentes raios da partícula de catalisador. Linha sólida, $z = 0,2$ , linha traçada, $z = 0,5$ e linha pontilhada, $z = 0,8$ . ....	148
<b>Figura 7.27:</b> Taxa de polimerização (a) e concentração de eteno (b) ao longo do tempo ( $z = 0,5$ ). ....	149
<b>Figura 7.28:</b> Simulações para diferentes diâmetros de partícula: (a) concentração de monômero ao longo do tempo em $z = 0,5$ e (b) tempo total de fragmentação. ....	150
<b>Figura 7.29:</b> Perfil de fragmentação para a partícula com diâmetro de 200 $\mu\text{m}$ . ....	150
<b>Figura 8.1:</b> Correlação entre diâmetro médio de poros e distância interplanar da lamela ( $d_{001}$ ) para os catalisadores sintetizados. ....	154
<b>Figura 8.2:</b> Correlação entre volume de poros e o teor de TiO <sub>2</sub> /(SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> ). ....	155
<b>Figura 8.3:</b> Relação entre o teor de metaloceno incorporado por encapsulamento e o potencial de redução do Zr <sup>4+/3+</sup> . ....	157
<b>Figura 8.4:</b> Relação entre a atividade catalítica e o potencial de redução do Zr <sup>4+/3+</sup> para diferentes razões Al/Zr. ....	157
<b>Figura 8.5:</b> Correlação entre a atividade catalítica e o teor de Ti <sup>4+</sup> pentacoordenado no suporte SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> (Al/Zr = 1000). ....	159
<b>Figura 8.6:</b> Espécie ativa bimetálica formada a partir do metaloceno, MAO e ponte de TMA (Zurek e Ziegler, 2004). ....	159
<b>Figura 8.7:</b> Estruturas de sítio ativo propostas, mostrando interações entre o oxigênio e o centro ácido do suporte e o anel Cp e metila do metaloceno. ....	160

## Lista de tabelas

<b>Tabela 2.1:</b> Densidade de hidroxilas tipicamente encontradas em alguns materiais usados como suportes de metalocenos (Severn et al, 2005). .....	13
<b>Tabela 2.2:</b> Concentração de grupos hidroxila isolados e com ponte de hidrogênio ( $n^\circ \text{ OH.nm}^{-2}$ ) para diferentes sílicas-géis em função da temperatura de tratamento (Gillis-D'Hamers et al, 1992). .....	14
<b>Tabela 2.3:</b> Atividade, massa molar média e polidispersão de diversos metalocenos suportados diretamente sobre sílica (M/SiO <sub>2</sub> ) e em sílica previamente tratada com MAO (M/MAO/SiO <sub>2</sub> ) na polimerização de eteno (Guimarães, Stedile e Santos, 2003). .....	16
<b>Tabela 3.1:</b> Reagentes utilizados na síntese de catalisadores e testes de polimerização. ....	21
<b>Tabela 4.1:</b> Descrição dos metalocenos usados na imobilização por encapsulamento....	34
<b>Tabela 4.2:</b> Razão mássica Si/Cl durante a síntese sol-gel da rota <b>c11</b> . ....	36
<b>Tabela 4.3:</b> Incorporação de Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> na matriz via encapsulamento determinada por RBS. ....	36
<b>Tabela 4.4:</b> Atribuições dos espectros de FTIR. ....	39
<b>Tabela 4.5:</b> Distâncias Zr-C ( $d_{\text{Zr-C}}$ ) e Zr-O ( $d_{\text{Zr-O}}$ ) encontradas por EXAFS para os metalocenos encapsulados CpZr/ <b>c11</b> e CpZr/ <b>d</b> . ....	42
<b>Tabela 4.6:</b> Área específica e diâmetro de poro médio típicos dos catalisadores produzidos por encapsulamento. ....	45
<b>Tabela 4.7:</b> Detalhamento e dimensões características dos <i>halos</i> identificados nos espectros de XRD dos diferentes catalisadores. ....	47
<b>Tabela 4.8:</b> Dimensão fractal ( $\alpha$ ), comprimento característico ( $\xi$ ) e raio de giro ( $R_g$ ) para os diferentes metalocenos encapsulados. ....	50
<b>Tabela 4.9:</b> Estatística da composição elementar (em % atômico) ao longo da partícula do catalisador CpTi/ <b>c11</b> . ....	55
<b>Tabela 4.10:</b> Densidade eletrônica líquida do Zr ( $\rho_{\text{Zr}}$ ) e distância entre o Zr e C da metila ( $d_{\text{Zr-C}}$ ) para Cp <sub>2</sub> Zr <sup>+</sup> CH <sub>3</sub> encapsulado. ....	57
<b>Tabela 4.11:</b> Razões molares usadas na síntese dos catalisadores pelas reações dadas nas Equações 4.12 e 4.13. ....	59
<b>Tabela 4.12:</b> Teor de Zr/e(SiO <sub>2</sub> :TiO <sub>2</sub> ) e TiO <sub>2</sub> /(SiO <sub>2</sub> :TiO <sub>2</sub> ) determinados por RBS e área específica via método BET. ....	59
<b>Tabela 4.13:</b> Estruturas possíveis encontradas a partir da caracterização (FTIR e UV-DRS) dos diferentes catalisadores. ....	68
<b>Tabela 4.14:</b> Densidade eletrônica líquida para Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> encapsulado estimados a partir de cálculos teóricos. ....	71
<b>Tabela 4.15:</b> Teores de Zr/(SiO <sub>2</sub> -WO <sub>3</sub> ) e WO <sub>3</sub> /(SiO <sub>2</sub> -WO <sub>3</sub> ) determinados por RBS e características texturais do suporte obtidas pelo método BET. ....	71
<b>Tabela 4.16:</b> Comparação das energias de ligação (eV) encontradas para o W, O e Si entre o suporte <b>w10</b> e o catalisador CpZr/ <b>w10</b> . ....	75
<b>Tabela 4.17:</b> Estruturas possíveis encontradas a partir da caracterização (UV-DRS e XPS) para o suporte <b>w10</b> e catalisador CpZr/ <b>w10</b> . ....	77
<b>Tabela 5.1:</b> Resultados da polimerização de eteno para Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> encapsulado pelas rotas <b>c11</b> , <b>c21</b> e <b>d</b> . ....	80



<b>Tabela 5.2:</b> Resultados da polimerização de eteno com os diferentes catalisadores produzidos por encapsulamento via rota sol-gel não-hidrolítica. ....	82
<b>Tabela 5.3:</b> Testes de polimerização de eteno com o catalisador $Cp_2TiCl_2/c11$ . ....	85
<b>Tabela 5.4:</b> Razão de intensidade entre os picos (200) e (110) dos polímeros. ....	91
<b>Tabela 5.5:</b> Experimentos de co-polimerização de eteno e 1-hexeno com o catalisador $EtInd_2ZrCl_2$ encapsulado em $SiO_2$ . ....	94
<b>Tabela 5.6:</b> Polimerização de eteno com o catalisador <i>dual-site</i> : $(Cp_2TiCl_2+EtInd_2ZrCl_2)/c11$ . ....	99
<b>Tabela 5.7:</b> Polimerização de eteno com o catalisador <i>dual-site</i> : $(Cp_2HfCl_2+EtInd_2ZrCl_2)/c11$ . ....	99
<b>Tabela 6.1:</b> Atividade dos catalisadores $CpZr/d10$ , $CpZr/d30$ , $CpZr/d50$ e $CpZr/d70$ para diferentes razões de $[Al/Zr]_{MAO}$ . ....	102
<b>Tabela 6.2:</b> Testes de pré-ativação com o catalisador $CpZr/d70$ . ....	103
<b>Tabela 6.3:</b> Caracterização dos polímeros produzidos com os catalisadores $CpZr/d10$ , $CpZr/d30$ , $CpZr/d50$ e $CpZr/d70$ para diferentes razões de $[Al/Zr]_{MAO}$ . ....	104
<b>Tabela 6.4:</b> Atividade do catalisador $CpZr/w10$ para diferentes razões de $[Al/Zr]_{MAO}$ e $[Al/Zr]_{TEA}$ e caracterização do polímero. ....	105
<b>Tabela 7.1:</b> Mecanismo cinético genérico (ver, por exemplo, Brintzinger et al, 1995; Resconi et al, 2000; e Rappé, Skiff e Casewit, 2000; Bochmann, 2004). ....	108
<b>Tabela 7.2:</b> Condições de polimerização e resultados dos experimentos utilizados na estimação dos parâmetros cinéticos do catalisador $CpTi/c11$ . ....	111
<b>Tabela 7.3:</b> Mecanismo cinético selecionado para $CpTi/c11$ . ....	113
<b>Tabela 7.4:</b> Parâmetros cinéticos estimados para $CpTi/c11$ . ....	114
<b>Tabela 7.5:</b> Matriz de correlação dos parâmetros cinéticos estimados para $CpTi/c11$ . ....	114
<b>Tabela 7.6:</b> Condições de polimerização e resultados dos experimentos utilizados na estimação dos parâmetros cinéticos do catalisador $EtInd/c11$ . ....	115
<b>Tabela 7.7:</b> Valores estimados dos parâmetros cinéticos do catalisador $EtInd/c11$ . ....	117
<b>Tabela 7.8:</b> Matriz de correlação dos parâmetros estimados para $EtInd/c11$ . ....	117
<b>Tabela 7.9:</b> Condições de polimerização e resultados dos experimentos utilizados na estimação dos parâmetros cinéticos do catalisador $EtInd_2ZrCl_2/gSiO_2$ (Kim, 1998). ....	120
<b>Tabela 7.10:</b> Mecanismo cinético selecionado para $EtInd_2ZrCl_2/gSiO_2$ . ....	122
<b>Tabela 7.11:</b> Valores estimados dos parâmetros cinéticos do catalisador $EtInd_2ZrCl_2/gSiO_2$ . ....	123
<b>Tabela 7.12:</b> Matriz de correlação dos parâmetros estimados para $EtInd_2ZrCl_2/gSiO_2$ . ....	123
<b>Tabela 7.13:</b> Variação da atividade catalítica em função da pressão de eteno para os catalisadores $EtInd/c11$ e $EtInd_2ZrCl_2/gSiO_2$ . Condições de simulação: temperatura= 60°C, $[Zr]= 10^{-5}$ , $Al/Zr= 500$ , tempo= 60 min. ....	125
<b>Tabela 7.14:</b> Cinética de polimerização usado no modelo de fragmentação. ....	127
<b>Tabela 7.15:</b> Parâmetros do modelo empregados na simulação, salvo quando dito o contrário. ....	131
<b>Tabela 7.16:</b> Massa específica do polímero na frente de fragmentação. ....	133
<b>Tabela 7.17:</b> Massa específica do polímero na frente de fragmentação ( $t_{pol}= 4s$ ). ....	133
<b>Tabela 7.18:</b> Conversão de parâmetros cinéticos da Equação Arrhenius para a teoria do estado de transição (Nakamura e Tsutsui, 1980). ....	147
<b>Tabela 7.19:</b> Parâmetros que afetam o tempo e perfil de fragmentação. ....	151

<b>Tabela 8.1:</b> Teores de Zr/suporte determinados por RBS para os catalisadores CpZr/ <b>c11</b> , CpZr/ <b>d10</b> e CpZr/ <b>w10</b> : efeito da interação com o suporte. ....	156
<b>Tabela 8.2:</b> Excesso de carga aproximado para sítios de coordenação insaturada formados a partir de $Ti^{4+}$ , $W^{6+}$ e $W^{5+}$ . ....	158

## Lista de símbolos e abreviações

Símbolo	Descrição	Unidade
a	atividade catalítica	$\text{kg}_{\text{pol.}} \cdot \text{mol}_{\text{Zr}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
$C_{\text{metal}}$	concentração molar de Zr no meio reacional	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
$D_{\text{A-amor}}$	difusividade de A no polímero amorfo	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$D_{\text{A-mi}}$	difusividade de A no polímero semi-cristalino	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$D_{\text{A-solv}}$	difusividade de A no solvente	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$D_{\text{M}}$	difusividade do monômero	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$D_{\text{r}}$	concentração de polímero morto de tamanho r	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
$d_{\text{Zr-C}}$	distância interatômica Zr-C	Å
$d_{\text{Zr-Cl}}$	distância interatômica Zr-Cl	Å
$d_{\text{Zr-O}}$	distância interatômica Zr-O	Å
E	energia exercida pelo polímero nas paredes do poro	Pa
$E'$	energia despendida pelo do suporte à pressão exercida pelo polímero	Pa
$E_{\text{coh}}$	energia coesiva	$(\text{J} \cdot \text{m}^{-3})^{0.5}$
$E_{\text{s}}$	energia de estabilização	$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
$E_{\text{a}}$	energia de ativação	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$f_{\text{amor}}$	fração volumétrica de polímero amorfo inchado	-
$F_{\text{M}}$	vazão de alimentação de monômero no reator	$\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$
$f_{\text{solv}}$	fração volumétrica de solvente no polímero amorfo inchado	-
H	concentração de hidrogênio	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
I	concentração de impureza	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
K	modulo <i>bulk</i> do polímero	Pa
$k_{\text{d}}$	constante cinética de desativação de sítio ativo por impureza	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$k_{\text{p}}$	constante cinética de propagação de cadeia	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$k_{\text{t}\beta}$	constante cinética de terminação de cadeia por eliminação beta	$\text{s}^{-1}$
$k_{\text{tM}}$	constante cinética de terminação de cadeia por monômero	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$k_{\text{o}}$	constante pré-exponencial de Arrhenius	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}; \text{s}^{-1}$
$k_{\text{o}}$	constante auxiliar	-
M	concentração de monômero	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
$M_{\text{v}}$	massa molar media viscosimétrica	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
$M_{\text{A}}$	massa molar de A	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
$M_{\text{c}}$	massa molar crítica do polímero	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
$M_{\text{cr}}$	massa molar crítica entre entrelaçamentos	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
$M_{\text{e}}$	massa do polímero entre entrelaçamentos	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
$M_{\text{M}}$	massa molar do monômero	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
$M_{\text{n}}$	massa molar média ponderada pela número de cadeias	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
$m_{\text{pol}}$	massa de polímero	g
$M_{\text{solv}}$	massa molar do solvente	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
$M_{\text{w}}$	massa molar média ponderada pela massa de cadeias	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
N	número de Avogadro	átomos. $\text{mol}^{-1}$

<b>Símbolo</b>	<b>Descrição</b>	<b>Unidade</b>
P	pressão	bar
P( $\xi$ )	probabilidade de encontrar uma dado volume livre	-
PD	polidispersão	-
P <sub>H</sub>	pressão parcial de hidrogênio	bar
P <sub>M</sub>	pressão parcial de monômero	bar
P <sub>M</sub>	pressão parcial de monômero	bar
P <sub>r</sub>	concentração de polímero vivo de tamanho r	mol.L <sup>-1</sup>
r	dimensão raio do catalisador	m
R	constante dos gases ideais	kJ.mol <sup>-1</sup> .k <sup>-1</sup>
R <sub>g</sub>	raio de giro	nm
r <sub>A</sub>	raio característico de A	Å
R <sub>cat</sub>	raio do catalisador	μm; m
R <sub>M</sub>	taxa de consumo de monômero	mol.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>
R <sub>p</sub>	taxa de polimerização	mol.L <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>
S <sub>d</sub>	concentração de sítio desativado	mol.L <sup>-1</sup>
S <sub>E</sub>	concentração de sítio ativo formado a partir do Zr-Et	mol.L <sup>-1</sup>
S <sub>H</sub>	concentração de sítio ativo formado a partir do Zr-H	mol.L <sup>-1</sup>
S <sub>M</sub>	concentração de sítio ativo formado a partir do Zr-Me	mol.L <sup>-1</sup>
T	temperatura	°C; K
t	tempo	s
T <sub>f</sub>	temperatura de formação de polímero	K
T <sub>m</sub>	temperatura de fusão do polímero	°C; K
V	volume	m <sup>3</sup>
V <sub>amor</sub>	volume livre do polímero 100% amorfo	m <sup>3</sup> .kg <sup>-1</sup>
V <sub>p</sub>	volume de poro	m <sup>3</sup>
V <sub>part</sub>	volume da particular de catalisador no raio r	m <sup>-3</sup>
V <sub>r</sub>	volume reacional	m <sup>3</sup>
V <sub>solv</sub>	volume livre do solvente	m <sup>3</sup> .kg <sup>-1</sup>
Z	dimensão raio do catalisador adimensional	-
<b>Letras gregas</b>		
ΔG	energia livre de barreira	kJ.mol <sup>-1</sup>
ΔG <sub>elastic</sub>	energia livre elástica	J.mol <sup>-1</sup>
ΔH <sub>m</sub>	calor de fusão do polímero	kJ.mol <sup>-1</sup>
ΔH <sub>vap</sub>	calor de vaporização do solvente	J.mol <sup>-1</sup>
ΔE	energia de penetração	kJ.mol <sup>-1</sup>
ΔH <sup>±</sup>	entalpia do estado de transição	kJ.mol <sup>-1</sup>
ΔS <sup>±</sup>	entropia do estado de transição	kJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>
ΔV <sup>±</sup>	volume de ativação do estado de transição	L.mol <sup>-1</sup>
Γ	fator de fragmentação	-
ϑ <sub>cat</sub>	volume específico de poro	cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup>
α	dimensão fractal; constante auxiliar	-
β	fator de imobilização de cadeia do polímero semi-cristalino; constante auxiliar	-
χ	grau de cristalinidade do polímero	-

<b>Símbolo</b>	<b>Descrição</b>	<b>Unidade</b>
$\chi_{FH}$	parâmetro de Flory-Huggins	-
$\delta_{solv}$	parâmetro de interação do solvente	$(J.m^{-3})^{0.5}$
$\delta_{pol}$	parâmetro de interação do polímero	$(J.m^{-3})^{0.5}$
$\phi$	produto $\vartheta_{cat}\rho_{cat}$	-
$\lambda$	resistência à compressão do suporte	Pa
$\lambda_0$	momento de ordem zero do polímero morto ou distância de deslocamento de referência	mol.L <sup>-1</sup>
$\lambda_1$	momento de primeira ordem do polímero morto	mol.L <sup>-1</sup>
$\lambda_2$	momento de segunda ordem do polímero morto	mol.L <sup>-1</sup>
$\lambda_{A-amor}$	distância de deslocamento de A no polímero amorfo	Å
$\lambda_{A-solv}$	distância de deslocamento de A no solvente	Å
$\mu_0$	momento de ordem zero do polímero vivo	mol.L <sup>-1</sup>
$\mu_1$	momento de primeira ordem do polímero vivo	mol.L <sup>-1</sup>
$\mu_2$	momento de segunda ordem do polímero vivo	mol.L <sup>-1</sup>
$v_A$	volume molar no ponto de ebulição normal de A	m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
$\rho$	massa específica	g.m <sup>-3</sup>
$\rho_c$	massa específica do polímero cristalino	kg.m <sup>-3</sup>
$\rho_{cat}$	massa específica do catalisador	kg.m <sup>-3</sup>
$\rho_{pol}$	massa específica do polímero semi-cristalino	kg.m <sup>-3</sup>
$\rho_{Zr}$	densidade eletrônica do Zr	kcal.mol <sup>-1</sup>
$\tau$	razão entre taxa de propagação e terminação de cadeias	-
$v$	volume molar da unidade estrutural	cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>
$v_a$	fração volumétrica de polímero amorfo no polímero semi-cristalino inchado	-
$\rho_a$	massa específica do polímero amorfo	kg.m <sup>-3</sup>
$v_s$	fração volumétrica de solvente no polímero semi-cristalino inchado	-
$v_c$	fração volumétrica de polímero cristalino no polímero semi-cristalino inchado	-
$\xi$	dimensão da malha; comprimento característico	Å; nm
<b>Abreviações</b>		
MAO	metilaluminoxano	
TMA	trimetilalumínio	
TEOS	tetraetilortosilicato	
TiPT	tetraisopropiltitanato	
TEA	triethylalumínio	
TF	transformada de Fourier	
Cp	ciclopentadienila	

# Capítulo 1

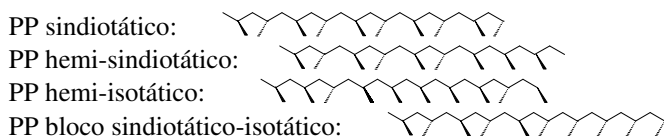
## Introdução

Catalisadores para a produção de poliolefinas têm sido continuamente estudados desde o advento do primeiro catalisador Ziegler-Natta. Ao longo desses esforços, diferentes tipos de complexos foram investigados, dentre eles os metallocenos. O titanoceno,  $Cp_2TiCl_2$ , ativado com um alquil alumínio foi estudado na década de 50, entretanto, não apresentou uma atividade suficientemente alta para justificar uma aplicação industrial. A aplicação industrial desses catalisadores tornou-se uma possibilidade após os estudos de Sinn e Kaminsky no final da década de 70 (Sinn e Kaminsky, 1980). Seus estudos introduziram o co-catalisador metilaluminoxano (MAO), formado pela hidrólise parcial do trimetil alumínio (TMA), como agente de ativação. Com esse co-catalisador, os metallocenos passam a apresentar uma de suas principais características: a alta atividade catalítica (Sinn e Kaminsky, 1980; Wilke, 1995; Mülhaupt, 1995; Soga e Shiono, 1997). A partir desse momento, iniciam-se as pesquisas para solucionar outros problemas relacionados à adaptação dos metallocenos às plantas industriais já existentes, que operam com catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos em sua grande maioria. Além disso, pesquisas visando o desenvolvimento de novos complexos metallocênicos e não-metallocênicos (os então denominados pós-metallocenos) e que não estão cobertos por patentes continuam sendo realizadas (Kaminsky, 2000; Kaminsky, 2001; Gibson e Spitzmesser, 2003; Kaminsky e Piel, 2004).

Os metallocenos apresentam três características marcadamente importantes: (i) a alta atividade catalítica, já mencionada, (ii) a possibilidade de produzir polímeros estereo-específicos<sup>1</sup>, tais como polipropileno sindiotático, hemitático e de bloco (Ciardelli, Altomare e Michelotti, 1998; Coates, 2000), e (iii) a produção de polímeros dotados de

---

1



estreita distribuição de massa molar, devido à existência de um sítio único ativo preponderante, que lhes infere boas propriedades mecânicas (Sinn e Kaminsky, 1980; Kaminsky, 2000). Essas características são claramente o reflexo da esfera de coordenação do metal de transição, onde o balanço adequado entre simetria, efeitos estéricos e eletrônicos determina a cinética de reação e as características do polímero sintetizado (Nakamura e Tsutsui, 1980; Alt e Köppl, 2000). Indubitavelmente, a alta atividade e a possibilidade de produção de diversos tipos de polímeros sintetizados são características vantajosas. Entretanto, a distribuição estreita de massa molar apresenta dois lados. Polímeros de estreita distribuição de massa molar exibem melhores propriedades mecânicas, como já mencionado, mas, por outro lado, são difíceis de serem processados, especialmente em altas massas molares (Chien, 1995; Khare et al, 1998; Hlatky, 2000).

Os processos industriais de polimerização em lama (*slurry*), massa (*bulk*) e fase gás são usados para produzir poliolefinas de alta densidade e cristalinidade, como por exemplo, polietileno de alta densidade e polipropileno isotático. Nesses sistemas de polimerização, o polímero formado é insolúvel no solvente, ou no gás de fluidização, o que caracteriza um processo heterogêneo. Para gerar uma partícula de polímero adequada aos processos industriais, os metalocenos precisam ser heterogeneizados em um suporte insolúvel também insolúvel no meio de reação (Ciardelli, Altomare e Michelotti, 1998; Hlatky, 2000). O metaloceno suportado é posto para polimerizar em um novo ambiente, que deve dispor de fatores estéricos e eletrônicos apropriados à obtenção da atividade catalítica e propriedades poliméricas desejadas. Nesse caso, estas podem ser iguais ou diferentes daquelas encontradas no processo de polimerização com catalisador não suportado (Ray, 2002). Em princípio, é desejável que o catalisador metalocênico suportado continue exibindo a mesma atividade, apresente uma maior resistência à degradação térmica, tenha uma menor susceptibilidade à desativação (bimolecular e por envenenamento) e sintetize um polímero de maior massa molar e com possibilidade de alargamento da sua distribuição em comparação ao sistema não suportado (Kristen, 1999; Ray, 2002). Entretanto, essas características nem sempre são obtidas no catalisador final.

Sem qualquer dúvida, o complexo metalocênico imobilizado não é inerte ao suporte (Hlatky, 2000; Severn et al, 2005). A simples presença de tal estrutura volumosa no entorno do metaloceno reflete em efeitos estéricos e eletrônicos de menor ou maior ordem, que acabam por influenciar a cinética de reação e as propriedades do polímero de forma positiva ou negativa. Com o intuito de encontrar um suporte ideal, tal como é o  $MgCl_2$  para o  $TiCl_4$  nos catalisadores Ziegler-Natta, muitos estudos têm tratado da problemática da imobilização de metalocenos através do desenvolvimento de métodos de heterogeneização e/ou novos materiais que possam ser utilizados como suporte (Severn et al, 2005).

Sob um ponto de vista geral, a imobilização de metalocenos, seguindo as rotas mais conhecidas, envolve a ligação do complexo ao suporte através de uma ligação covalente  $\mu$ -oxo (Ciardelli, Altomare e Michelotti, 1998). Claramente, a quantidade de metaloceno imobilizado depende da quantidade de hidroxilas disponíveis no suporte (Guimarães, Stedile e Santos, 2003). Seguindo esse protocolo, o catalisador sintetizado apresenta uma atividade inferior àquela do complexo não suportado, e somente em altas concentrações de MAO (Guimarães, Stedile e Santos, 2003). Esse resultado é o reflexo da formação de poucos sítios

aptos à polimerização, devido à ligação inadequada entre metaloceno e suporte e ao difícil acesso ao metaloceno imobilizado, tanto para o MAO quanto para o monômero (Quijada et al, 1998). Catalisadores ativos em baixas concentrações de MAO já foram sintetizados pela imobilização prévia do MAO no suporte (Ciardelli, Altomare e Michelotti, 1998; Kaminsky e Winkelbach, 1999; Kristen, 1999). Nesse tipo de imobilização, o metaloceno encontra-se em uma forma ativa muito semelhante ao sistema não suportado, sendo fixado ao suporte apenas pela interação com o contra-íon formado pelo MAO que recobre a superfície. Devido a essa característica, a morfologia da partícula de polímero formada com esse catalisador pode não ser boa, pois existe uma potencial lixiviação do metaloceno para o meio reacional, por falta de uma ligação covalente adequada para a sua fixação (Kaminsky e Winkelbach, 1999; Kristen, 1999, Kaminsky, 2006). A imobilização do complexo metalocênico em suportes com caráter extremamente ácidos, que se dá através de uma ligação covalente, também permite a ativação do metaloceno em baixas concentrações de MAO, mas, nesse caso, a atividade encontrada não é adequada (Ahn e Marks, 1998; Nicholas, Ahn e Marks, 2003). Provavelmente, a menor atividade está relacionada à interação do suporte ácido com o metaloceno, que é adequada para a ativação e inadequada para a inserção de olefinas.

Conforme anteriormente mencionado, os metalocenos apresentam uma restrição de aplicação imposta pela dificuldade de processamento da resina, principalmente em altas massas molares. Diversos metalocenos suportados levam à produção de polímeros de maior massa molar em relação ao caso não suportado, mas a distribuição de massa molar continua estreita ou não se permite um controle efetivo sobre essa propriedade por alguma variável do processo de polimerização (Severn et al, 2005). Para tentar solucionar esse problema, diferentes técnicas propõe o controle da reatividade dos sítios ativos, possibilitando regular adequadamente propriedades mecânicas com a processabilidade da resina. Nesse sentido, catalisadores híbridos foram sintetizados, tais como Ziegler-Natta/metaloceno, Ziegler-Natta/não-metalocenos e não-metalocenos/metalocenos (Severn et al, 2005; Nowlin et al, 2006). Ainda nessa mesma direção, combinações de diferentes metalocenos, isto é, com diferentes reatividades, foram testados (D'Agnilo, Soares e Penlides, 1998). A formulação adequada de catalisadores híbridos permite o controle da distribuição de massa molar do polímero, pois cada tipo de complexo produz um polímero de diferente massa molar média, o que resulta no alargamento da distribuição (Cho, Choi e Lee, 2000). Entretanto, os polímeros produzidos acabam perdendo, pelo menos em parte, algumas propriedades poliméricas exclusivas dos metalocenos, quando não são combinados apenas complexos metalocênicos. Por sua vez, a combinação de dois metalocenos não propicia um bom controle da distribuição de massa molar no processo industrial, limitando a produção de resinas de diferentes especificações (Nowlin et al, 2002).

Em resumo, nenhum dos ambientes gerados pelas rotas de imobilização de metalocenos já estudadas é capaz de superar as deficiências dos catalisadores em termos de (i) atividade catalítica reduzida, (ii) ativação com alta concentração de MAO e (iii) controle da distribuição de massa molar inadequado. Assim, esse cenário motiva a pesquisa de novas rotas de imobilização ou de novos suportes, ou mesmo ambos, para a heterogeneização de metalocenos.



A imobilização adequada do metaloceno exige que o suporte atue de forma funcional sobre o complexo, influenciando a cinética de ativação e de polimerização. Essas qualidades estão certamente ligadas à funcionalidade que o suporte exerce sobre o metaloceno encapsulado através de efeitos eletrônicos e estéricos. Além disso, a quantidade imobilizada de metaloceno não pode ficar limitada à disponibilidade de grupos funcionais adequados à geração de uma espécie ativa para garantir uma maior atividade catalítica. Nesse último caso, o suporte deveria ser estericamente e eletronicamente inerte, isto é, apenas carregar o metaloceno, em um contrasenso com as demais exigências.

Dentre as técnicas disponíveis para sintetizar catalisadores heterogêneos, nenhuma atende às exigências necessárias para a imobilização adequada dos metalocenos, nas condições discutidas anteriormente, porque (i) não preservam a estrutura do metaloceno (caso da co-precipitação e deposição/precipitação), (ii) ligam o metaloceno à superfície (caso da deposição/precipitação e *grafting*), ou mesmo, (iii) não garantem a adequada fixação do metaloceno ao suporte (caso da impregnação) (Che e Bonneviot, 1988; Lambert e Che, 2001). Entretanto, a técnica de encapsulamento de complexos em uma matriz é amplamente usada para sistemas biológicos, devido à capacidade de imobilizar e manter as propriedades e reatividades do imobilizado. Como exemplos de complexos encapsulados têm-se: (i) metaloproteínas (tal como a hemoglobina), sem a perda de suas reatividades químicas (Dunn et al, 1998), (ii) enzimas (tal como a lipase), sem a perda das atividades biológicas (Kato et al, 2002) e (iii) células vivas (tal como a *Saccharomyces cerevisiae*), sem a perda da sua capacidade de reprodução (Livage, 1997).

Na técnica de encapsulamento, a imobilização do complexo é realizada concomitantemente à síntese do suporte, que é produzido por um método sol-gel adequado. Dentro da rede de óxido formada, o complexo fica retido por efeitos estéricos, sem a necessidade de uma ligação química covalente entre ambos. Nessas condições, as características principais do complexo são preservadas e, também, algumas propriedades são melhoradas, tais como maior estabilidade térmica e menor susceptibilidade à desativação (Livage, 1997; Dunn, 1998; Kato et al, 2002).

Nessa tese, a hipótese do uso da técnica de encapsulamento na heterogeneização de metalocenos é questionada, tendo em vista o seu retrospecto de uso e as suas características peculiares. Ao nosso conhecimento, a aplicação da imobilização via encapsulamento na síntese de catalisadores para polimerização de  $\alpha$ -olefinas não é relatada na literatura, até o presente momento. No intuito de utilizar o encapsulamento, algumas características do catalisador devem ser consideradas no tocante à imobilização de complexos metalocênicos e às exigências que foram ponderadas e discutidas como necessárias para o seu melhor desempenho:

- Preservação da integridade do metaloceno durante a síntese do óxido via processo sol-gel;
- Permanência do metaloceno no suporte durante a polimerização;

- Acesso ao metaloceno para o co-catalisador e monômero (balanço do efeito estérico);
- Ativação do complexo em concentrações reduzidas de MAO (balanço do efeito eletrônico);
- Geração de sítio(s) ativo(s) de alta atividade catalítica (balanço do efeito eletrônico);
- Controle da reatividade do(s) sítio(s) gerado(s) ao longo da polimerização (balanço do efeito eletrônico).

Nesse contexto, esta tese tem o objetivo de investigar a viabilidade da rota de encapsulamento na heterogeneização de metalocenos como forma de controle de parâmetros estéricos e eletrônicos e, conseqüentemente, de desempenho do catalisador na polimerização de  $\alpha$ -olefinas. De forma específica, os objetivos da tese são: (i) correlacionar o efeito eletrônico gerada pela presença de sítios ácidos na estrutura do suporte com o desempenho do catalisador, (ii) avaliar o efeito estérico do ambiente de imobilização na acessibilidade ao metaloceno e, conseqüentemente, no desempenho do catalisador, e, por fim, (iii) ajustar a sinergia de parâmetros estéricos e eletrônicos investigados na formação de um suporte funcional para a imobilização de metalocenos.

De uma forma geral, as metodologias empregadas no intuito de cumprir os objetivos declarados são baseadas em experimentos de síntese de catalisadores e a caracterização destes, síntese de polimerização e caracterização do polímero, desenvolvimento de modelos matemáticos para a cinética de polimerização e fragmentação do catalisador, além de modelagem molecular.

A apresentação da tese é composta de uma revisão bibliográfica dos assuntos pertinentes ao tópico (capítulo 2), do detalhamento dos experimentos realizados, assim como, das técnicas de caracterização e equipamentos usados (capítulo 3), do desenvolvimento da técnica de encapsulamento para metalocenos e a caracterização dos catalisadores sintetizados (capítulo 4), de testes de polimerização, enfatizando os efeitos estéricos e eletrônicos do suporte sobre o metaloceno (capítulos 5 e 6, respectivamente), de estudos de cinética de polimerização e fragmentação do catalisador, usando modelagem matemática (capítulo 7), da apresentação da forma funcional de atuação do suporte sobre o metaloceno (capítulo 8) e, por fim, uma discussão das principais conclusões desse estudo (capítulo 9).

## Capítulo 2

### Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é apresentada uma revisão de tópicos sobre a tecnologia de polimerização com sistemas metalocênicos suportados com o objetivo de formar uma base de informações para posteriores discussões.

#### 2.1 Catalisadores metalocenos suportados

A relação entre a estrutura química do metaloceno e as propriedades do polímero formado é bastante complexa e depende, além do processo de polimerização empregado, da influência conjunta das condições estéricas, eletrônicas e de simetria molecular. Catalisadores metalocênicos são usados para a produção de diferentes tipos de poliolefinas, incluindo co-polímeros de bloco e polipropileno sindiotático, por exemplo, que dificilmente podem ser obtidos com outros tipos de catalisadores. Tal versatilidade é atribuída à vasta possibilidade de modificações em sua estrutura, alterando características estéricas, eletrônicas e de simetria. Apesar da grande importância da estrutura do metaloceno nas propriedades do polímero, o seu uso é o resultado do emprego do cocatalisador metilaluminoxano (MAO), que possibilitou atingir atividades adequadas ao uso industrial. Revisões detalhadas podem ser encontradas em Alt e Köppl (2000), Cruz et al (2004), Möhring e Coville (2006), e Razavi e Thewalt (2006).

Os processos industriais de polimerização em lama (*slurry*), massa (*bulk*) e fase-gás são usados para produzir poliolefinas, como por exemplo, o polietileno de alta densidade, polietileno linear de baixa densidade e polipropileno isotático. Nesses sistemas de polimerização, o polímero formado é insolúvel no solvente, ou no gás de fluidização, o que caracteriza um processo heterogêneo. Para gerar uma partícula de polímero adequada aos processos industriais, os metalocenos precisam ser heterogeneizados em um suporte também insolúvel no meio de reação (Ciardelli, Altomare e Michelotti, 1998; Hlatky, 2000). O metaloceno suportado é posto para polimerizar em um novo ambiente, que deve dispor de fatores estéricos e eletrônicos apropriados à obtenção da atividade catalítica e propriedades poliméricas desejadas. O desempenho do catalisador suportado em relação à atividade

catalítica e as propriedades do polímero produzido podem ser iguais ou diferentes daquelas encontradas no processo de polimerização com catalisador não suportado (Ray, 2002). Em princípio, é desejável que o catalisador metalocênico suportado continue exibindo a mesma atividade, apresente uma maior resistência à degradação térmica, tenha uma menor susceptibilidade à desativação (bimolecular e por envenenamento) e sintetize um polímero de maior massa molar e com possibilidade de alargamento da sua distribuição em comparação ao sistema não suportado (Kristen, 1999; Ray, 2002). Entretanto, essas características nem sempre são obtidas no catalisador final. Esse fato faz com que sejam necessárias novas pesquisas para o desenvolvimento de catalisadores cada vez mais eficazes. Nesse sentido, pode-se trabalhar, conjuntamente ou não, com novos materiais para suporte, modificações (química ou física) da superfície e novos métodos de imobilização e fixação do complexo à matriz. Paralelamente, pesquisas voltadas à caracterização de catalisadores também desempenham um papel importante no desenvolvimento de novos sistemas, uma vez que permitem o esclarecimento de questões cruciais envolvidas durante a polimerização a partir da identificação da estrutura e da natureza.

Para o desenvolvimento de um catalisador mais adequado, as funções do suporte na polimerização são revistas nesta tese. Não obstante, as técnicas de imobilização e a estrutura dos sítios ativos formados também são revisadas, principalmente em termos de interações com o suporte e de desempenho alcançado na polimerização.

### **2.1.1 Suportes**

Diferentes tipos de materiais têm sido usados como suportes na imobilização de metalocenos (Severn et al, 2005). O sucesso do uso de um determinado material é intrinsicamente dependente de um conjunto de propriedades texturais (arranjo espacial dos poros, área específica e diâmetro médio de poros), além de interações entre o suporte e o complexo imobilizado. Além disso, a não uniformidade das propriedades ao longo da superfície pode levar, se não tratada adequadamente, a diferentes tipos de sítios ativos (Novokshonova et al, 2005). Complementarmente, as condições de polimerização também devem ser consideradas no desenvolvimento e avaliação do desempenho do catalisador metalocênico suportado. Certamente, o mecanismo de reação para um sítio ativo imobilizado sobre um suporte (e dentro de um poro) depende de fatores eletrônicos e estéricos, que, por sua vez, podem ser gerados pelo ambiente ao redor do sítio (Nakamura e Tsutsui, 1980).

Dentre os materiais usados, a sílica amorfa mesoporosa é o suporte empregado preferencialmente, não somente por produzir um catalisador com atividade adequada, mas também, por permitir um controle sobre a morfologia da partícula de polímero em crescimento (Hlatky, 2000; Severn et al, 2005). De uma forma geral, a sílica é formada pela agregação de partículas primárias esféricas de diâmetro de 10-100 nm (Kuramada et al, 1998; Fink et al, 2000; Bergna, 2006), formando partículas finais com diâmetro médio de 10-50  $\mu\text{m}$ , que são usualmente empregadas na polimerização (Przybyla et al, 1999). Há relatos na literatura sobre a influência do tamanho das partículas primárias, ou mesmo da sua disposição, para catalisadores tipo Philips (McDaniel, 2009). Foi identificada uma dependência do tamanho das partículas primárias com a resistência mecânica do material e, conseqüentemente, com fragmentação, tendo grande influência sobre a atividade do

catalisador. Entretanto, o tamanho das partículas primárias não influenciou a massa molar do polímero formado. Já o diâmetro da partícula final de sílica tem influência no desempenho do catalisador e na morfologia da partícula de polímero em crescimento. Partículas de maior diâmetro têm sido relacionadas à problemas de fragmentação e de difusão do monômero, o que reduz a atividade do catalisador, principalmente quando monômeros mais volumosos são usados (Przybyla et al, 1999; Fink et al, 2000). Por exemplo, o período de indução da polimerização, isto é, o tempo para se atingir a máxima taxa de polimerização, é maior para partículas de maior diâmetro (Przybyla et al, 1999).

A área específica das sílicas usadas como suporte varia entre 10-1000  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  (preferencialmente entre 230-350  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) com diâmetro médio de poros de 1-100 nm (principalmente ao redor de 25 nm) (Fink et al, 2000; Pullukat e Hu, 2004; Bergna, 2006; Silveira et al, 2007). Da mesma forma que o diâmetro da partícula de sílica, a sua área específica está relacionada à fragmentação e ao transporte de monômero no interior da partícula (Fink et al, 2000). De uma forma geral, a atividade de catalisadores formados a partir de materiais de maior área específica é relativamente maior que um material de menor área. Esse resultado é atribuído à maior acessibilidade do monômero aos sítios ativos.

A relação do diâmetro médio de poro com a atividade é dada pelos efeitos do diâmetro do poro nas etapas de fragmentação do catalisador e dos possíveis problemas difusivos inerentes ao processo. A massa molar do polímero mostra-se dependente do diâmetro de poro e da sua distribuição (McDaniel, 1983). Para catalisadores à base de óxido de cromo suportado em sílica (Phillips), suportes mesoporosos com 15-38 nm de diâmetro de poro médio levaram à produção de polietilenos de maior massa molar em comparação com suportes de diâmetro de poro menor (Pullukat e Hu, 2004). A mesma tendência foi observada por Silveira et al (2007) para polimerização com metallocenos suportados em sílica. Já McDaniel (2009) apresentou um estudo detalhado, onde mostra que a massa molar do polímero é reduzida e a atividade é aumentada com o aumento do diâmetro de poro médio para catalisadores tipo Phillips. A relação da massa molar do polímero e da atividade com o volume de poro estabelecida nesse trabalho é feita através da fragmentação do catalisador, que é facilitada para suportes que apresentam volume de poro superiores a  $1 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ .

A disposição espacial dos poros exerce uma grande influência nas propriedades do polímero. Exemplos de materiais com poros organizados são zeólitas, SBA-15 e MCM-41 e, também, algumas sílicas. O uso desses suportes tem mostrado que a organização dos poros, ou em outras palavras, do espaço dado para o polímero crescer, pode levar à produção de polímeros com microestrutura cristalina orientada e melhores propriedades mecânicas (Alsyouri 2004; Breese, 2005; Dong et al, 2005; Guo et al, 2005; Campos et al, 2007). Sílicas de morfologia lamelar também são encontradas, mas não há estudos mostrando as qualidades do seu emprego na atividade catalítica ou nas propriedades do polímero obtido. O que mais se aproxima dessa morfologia são os argilominerais, porém esses têm um fator adicional, que é a existência de um cátion separando as lamelas, que deve ser tratado adequadamente quando o objetivo é a imobilização de metallocenos. A razão para a organização da estrutura cristalina do polímero é a necessidade de extrusão da cadeia para fora do poro onde foi sintetizada. Intuitivamente, isso requer que os poros sejam alinhados, com o mínimo de curvas, para que o caminho de extrusão não crie uma grande resistência ao movimento do polímero. Outra

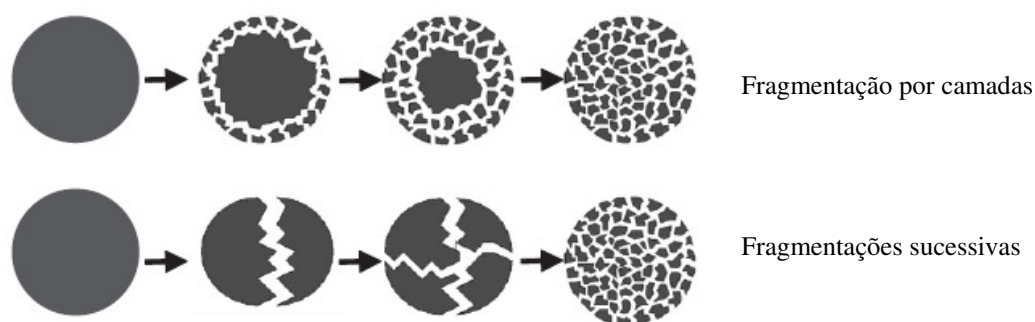
característica é um caminho longo o suficiente para que as cadeias possam cristalizar dentro do poro antes de estarem livres da restrição espacial.

Materiais dos mais variados tipos já foram testados como suportes (Severn et al, 2005) e, de uma forma geral, as mesmas relações podem ser encontradas entre as características texturais do material e o seu desempenho na polimerização.

Uma das principais lacunas presentes no processo de polimerização é o mecanismo de fragmentação do suporte, que ocorre durante os primeiros momentos da reação. A fragmentação depende de propriedades intrínsecas do suporte, tanto texturais como morfológicas, e do metaloceno imobilizado, como a sua reatividade e sua distribuição espacial na partícula. Dois problemas principais surgem de forma antagônica e estão relacionados com a fragmentação. O primeiro deles é a formação de partículas finas de polímero no reator. Uma fragmentação acentuada leva ao desenvolvimento de partículas muito pequenas e que não se mantêm agregadas ao catalisador remanescente durante o curso da polimerização. Alguns fatores que podem contribuir para a geração de finos no reator são aqueles que, de alguma forma, levam a uma taxa de polimerização muito acentuada durante o início da reação, tal como, altas temperaturas, alta concentração de monômero e catalisadores extremamente ativos, por exemplo. Entretanto, características texturais do suporte e do processo de imobilização do metaloceno podem estar envolvidas. O segundo problema é o resultado da não fragmentação do suporte, resultando na maior dificuldade de acesso do monômero aos sítios ativos devido ao preenchimento dos poros pelo polímero. Nesse caso, a dificuldade de acesso acaba por reduzir acentuadamente a taxa de reação. Os fatores que contribuem para isso estão relacionados com as características do catalisador, mas principalmente, com a resistência mecânica do suporte.

A dificuldade inerente à observação experimental da fragmentação do catalisador durante a polimerização é o principal problema relacionado ao seu estudo. Trabalhos já foram desenvolvidos usando isothermas de adsorção-dessorção (BET) e microscopia eletrônica (SEM e TEM associados a EDX) e modelagem matemática com o objetivo de elucidar o mecanismo de fragmentação para diferentes tipos de suportes e nas mais variadas condições experimentais (McDaniel, 1981; Conner et al, 1986; Weist et al, 1989; Niegish et al, 1992; Ruddick e Badial, 1997; Przybyla et al, 1999; Przybyla, Weimann e Fink, 1999; Pizzi, 2000; Pater et al, 2001; Fink, Tesche e Knoke, 2004; Grof, Kosek e Marek, 2005a,b; Merquior et al, 2005, Zheng et al, 2005). Os resultados mais relevantes, geralmente obtidos de técnicas que envolvem diversos tipos de microscopia, mostram que o polímero nascente é forçado a preencher os espaços disponíveis na estrutura do suporte, gerando uma unidade compacta e comprimida de polímero, que exerce uma força acentuada sobre as paredes dos poros, levando à sua fragmentação (Niegisch et al, 1992; Fink, Tesche e Knoke, 2004). Desse contexto surgem duas forças opostas: (i) a pressão exercida pelo polímero sobre as paredes dos poros e (ii) a contra-pressão oriunda da resistência do material do suporte. Considerando que o suporte só fragmenta quando a força de pressão do polímero é superior à resistência da parede do poro, a pressão dentro dos poros é facilmente estimada como da mesma ordem da resistência à compressão do material, que, no caso da sílica, é de aproximadamente  $10^4$  atm (Merquior et al, 2005). Através do emprego de SEM-EDX, alguns fragmentos do suporte, tal como ilhas, foram identificados na extremidade das partículas de polímero produzido com

$\text{CrO}_x$  e metaloceno suportado em sílica (Niegisch et al, 1992; Ruddick e Badial, 1997; Fink, Tesche e Knoke, 2004). Entretanto, tal mecanismo de difusão dos fragmentos através da partícula não são comumente reportados para a polimerização com catalisadores Ziegler-Natta à base de  $\text{MgCl}_2$ . O perfil de fragmentação mostrou-se bastante dependente da distribuição do catalisador e co-catalisador ao longo do raio da partícula. As observações experimentais mostram que a fragmentação ocorre por camadas, também denominada de *shrinking core*, quando o suporte exibe uma distribuição homogênea, qualitativa e quantitativa, de sítios ativos (Laurence e Chiovetta, 1983; Przybyla et al, 1999; Fink et al, 2000; Zeng et al, 2005). Outro mecanismo é a fragmentação sucessiva do catalisador, também conhecido como *bisection* (Conner et al, 1990). Na realidade, a fragmentação deve ocorrer pela combinação desses dois mecanismos e, dependente da massa (ou volume) de polímero formado em determinada região do catalisador (Weickert et al, 1999). A Figura 2.1 ilustra os dois mecanismos de fragmentação.



**Figura 2.1:** Ilustração dos possíveis mecanismos de fragmentação.

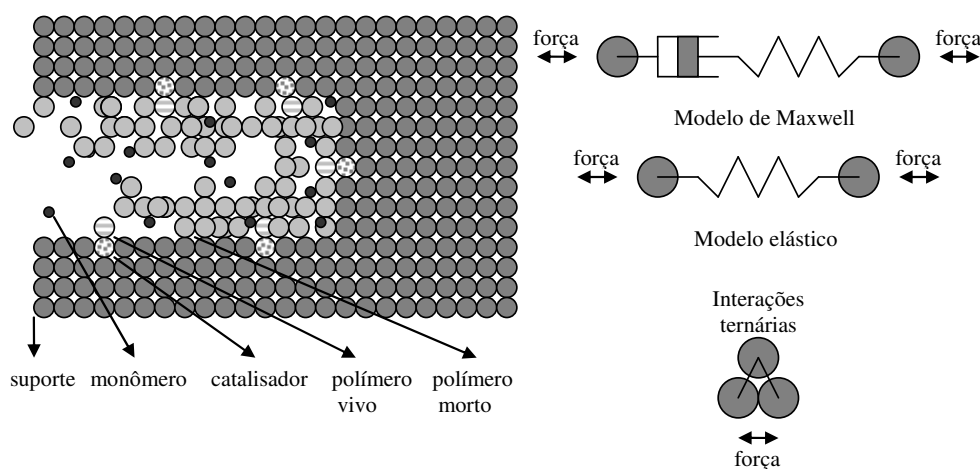
O tamanho dos fragmentos de catalisador, que ficam retidos entre o polímero formado, foi identificado por microscopia eletrônica e estimado da ordem de 10 nm, após uma polimerização de 1 h de propeno por metaloceno imobilizado em sílica (Fink, Tesche e Knoke, 2004).

Modelos matemáticos para polimerização têm sido propostos para explicar, através da fragmentação, resultados experimentais encontrados para a distribuição de tamanho de partículas, alargamento de polidispersão, aumentos e reduções de taxa de reação e dificuldades no controle de temperatura, por exemplo. Alguns modelos fazem inferências à fragmentação de maneira indireta, através do uso de um perfil da dispersão dos fragmentos do suporte catalítico ou da espécie ativa, no polímero em crescimento, que juntos vão integrar a partícula final. Esses modelos, como o modelo de centro sólido e o modelo multigrão, contemplam os instantes de tempo a partir da fragmentação, isto é, eles simulam a partir do final da fragmentação, assumindo um perfil para a distribuição das partículas fragmentadas segundo o modelo escolhido (exemplos podem ser encontrados em Singh e Merrill, 1971; Nagel, Kirillov e Ray, 198; Seppälä e Auer, 1990; Hutchinson et al, 1992; Kittilsen et al, 2001; Estenez e Chiovetta, 2001; Chen e Liu, 2005; Fontes e Mendes, 2005). A descrição do sistema de acordo com esse método é útil na simplificação do sistema matemático e na avaliação de variáveis como o perfil de temperatura e de concentração de monômeros na partícula em crescimento. Os resultados finais sobre o desempenho da reação podem ser relacionados indiretamente à fragmentação, porém um acompanhamento efetivo de seu

mecanismo em função de variáveis do processo não pode ser obtido, assim como, conclusões sobre a dinâmica da fragmentação podem ser extraídas da simulação. Outros modelos, ainda baseados no modelo multigrão, usam um fator de crescimento de partícula para inserir a fragmentação no modelo e avaliar a frente de fragmentação (Alexiades e Andes, 2008).

Um modelo para a fragmentação foi apresentado por Pizzi (2000), no qual a partícula foi discretizada de acordo com o modelo multigrão e a frente de fragmentação foi dada na fronteira do processo de difusão do monômero no interior da partícula catalítica. Já um modelo fenomenológico foi proposto por Merquior, Lima e Pinto (2002), considerando o balanço entre a força mecânica interna, exercida pelo polímero nascente, e a resistência do suporte catalítico. Esse modelo permite avaliar os diferentes mecanismos de fragmentação e identificar as condições mais favoráveis de reação para a minimização de partículas finas de polímero através da definição de alguns índices. Entretanto não foram apresentados perfis da frente de fragmentação dentro da partícula. Esse modelo corresponde aos primeiros estágios da reação de polimerização, isto é, do início da reação até a fragmentação ocorrer. Um modelo para os primeiros momentos da polimerização, incluindo a fragmentação, e crescimento da partícula foi realizado considerando a teoria fractal (Huo et al, 2003).

Um modelo mais completo da fragmentação foi proposto inicialmente por Kittilsen, Swendsen e McKenna (2003) e depois estendido por Grof et al (2003), Grof, Kock e Mareck (2005a,b) e Horáková, Grof e Kosek (2007). Esse modelo apresenta a partícula de catalisador discretizada em partículas menores, tal como o sistema multigrão, e usa um esquema de tensões para modelar interações entre elas. Vários tipos de partículas são usadas na discretização, representando duas fases poliméricas (uma que expande e outra que não), duas fases do suporte (contendo e não contendo sítios ativos) e, também, partículas que representam os vazios do suporte. Cada um dos tipos usados na descrição do catalisador tem sua própria propriedade elástica ou visco-elástica e de transporte do monômero, de forma a representar as interações entre as diferentes partículas vizinhas e, conseqüentemente, a fragmentação. A Figura 2.2 mostra esquematicamente a discretização da partícula em crescimento adotada nesse modelo.



**Figura 2.2:** Ilustração da interação entre partículas no modelo de tensão proposto inicialmente por Kittilsen, Swendsen e McKenna (2003).



Claramente, as dificuldades surgem desde a definição do número de cada tipo de partícula, da sua disposição na partícula final e no equacionamento dos critérios, ou propriedades, que levam ao movimento de cada uma, aproximando ou afastando, resultando na fragmentação. Além disso, a carga computacional para simular esse modelo é bastante elevada. Como vantagem, o modelo permite, após definições adequadas das suas variáveis, uma excelente descrição visual das partículas fragmentadas e do crescimento da partícula de polímero, que é condizente, qualitativamente, com os resultados experimentais observados.

Curiosamente, nenhum dos modelos apresentados relacionam diretamente o perfil de fragmentação com as características morfológicas e texturais do catalisador. Isso acaba por dificultar a validação quantitativa dos modelos contra experimentos de polimerização, principalmente pela incapacidade de definir e relacionar as variáveis de controle do processo, quando somada às restrições de observação experimental da fragmentação. Como resultado, a capacidade de predição dos modelos pode ser avaliada apenas qualitativamente. Assim, o estudo da fragmentação passa pela necessidade de desenvolvimento de um modelo fenomenológico, baseado em propriedades físicas facilmente mensuráveis do polímero e suporte e, também, de fácil implementação matemática.

Um modelo para o transporte do monômero ao sítio ativo imobilizado no suporte também deve ser acoplado ao modelo de fragmentação. Muitos trabalhos têm empregado a difusão como único mecanismo de transporte envolvido na polimerização (Singh e Merrill, 1971; Nagel, Kirillov e Ray, 1980; Seppälä e Auer, 1990; Hutchinson et al, 1992). Entretanto, Weickert et al (1999) apontaram que apenas a difusão não pode explicar os resultados experimentais, principalmente para catalisadores de alta atividade, e que o mecanismo principal deveria ser a advecção, devido à existência de um gradiente de pressão dentro da partícula (nos poros) e o meio reacional externo. Esse gradiente, que garantiria o transporte advectivo, seria criado pelo rápido consumo de monômero pelos sítios ativos. Porém, os autores desconsideraram que, pelo menos durante a fragmentação, existe uma pressão dentro dos poros exercida pelo polímero em crescimento e que pode ser estimada, por exemplo, da ordem de  $10^4$  atm a partir da resistência mecânica da sílica (Merquior, Lima e Pinto (2002). Essa pressão no interior dos poros é muito superior àquela do meio reacional, o que levaria a uma inversão do fluxo advectivo.

Outra questão relacionada ao processo de difusão é o valor da constante de difusão do monômero no meio. Tem-se publicado diferentes valores de difusividade para o monômero durante a polimerização. Entretanto, para a difusividade do eteno em tolueno para as polimerizações em lama, são estimados valores da ordem de  $10^{-9}$  a  $10^{-12}$   $m^2.s^{-1}$  (Singh e Merrill, 1971; Nagel, Kirillov e Ray, 1980; Floyd et al, 1986a,b; Sliepcevic et al, 2000; Kittilsen e McKenna, 2001; Kittilsen et al., 2001; McKenna e Soares, 2001; Fontes e Mendes, 2005). Na maioria dos casos, esta predição é baseada em medidas experimentais realizadas em condições de não-reação ou, ainda, as predições são feitas considerando apenas o solvente como meio difusivo. Efeitos importantes são negligenciados, tais como sorção do solvente e/ou monômero, cristalinidade do polímero e dimensão do componente em difusão. A correlação proposta por Michaels and Bixler, usada por Hutchinson, Chen e Ray (1992), permite estimativas das difusividades considerando o tamanho do componente em difusão, temperatura e a fração de polímero cristalino, porém, não considera nenhum efeito do

inchamento do polímero. Neste sentido, uma correlação que contemple todos esses efeitos simultaneamente na predição das difusividades, ao que se conhece, ainda não foi desenvolvida.

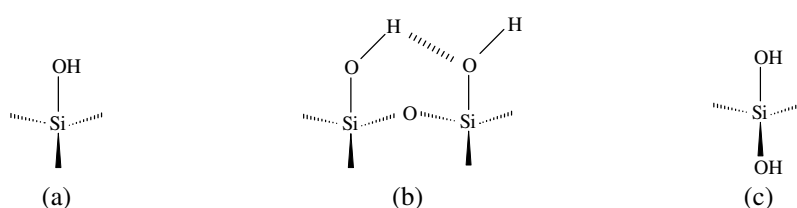
### 2.1.2 Imobilização do metaloceno no suporte

A forma de fixação do metaloceno ao suporte é outro fator importante para a obtenção de um catalisador adequado. Quase sem exceção, a fixação envolve uma ligação química entre o metaloceno e um grupo funcional da superfície do suporte. Na maioria dos materiais listados anteriormente, a imobilização do complexo metalocênico se dá, direta ou indiretamente, através da ligação covalente com o grupo hidroxila (silanol para o caso específico da sílica) existentes na superfície dos poros dos materiais. Entretanto, existem diferentes maneiras de realizar essa fixação, resultando em tipos específicos de sítios ativos. Além disso, o suporte pode exercer interações adicionais, que modificam tanto a atividade do catalisador resultante quanto as propriedades do polímero gerado.

A superfície de um suporte pode apresentar diferentes tipos e quantidades de hidroxilas, dependendo da natureza do material, conforme mostrado na Tabela 2.1. Os principais tipos encontrados são: hidroxila isolada, ilustrada na estrutura (a) na Figura 2.3, hidroxilas vicinais com ponte de hidrogênio, ilustradas na estrutura (b) na Figura 2.3 e hidroxilas geminais, ilustradas na estrutura (c) na Figura 2.3 (Fink et al 2000; Santos et al, 2000a; Bianchini, Bichinho e Santos, 2002; Severn et al, 2005).

**Tabela 2.1:** Densidade de hidroxilas tipicamente encontradas em alguns materiais usados como suportes de metalocenos (Severn et al, 2005).

Material	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
Densidade de hidroxilas (n° OH.nm <sup>-2</sup> )	1-10	10-12	5-8	3



**Figura 2.3:** Principais grupos hidroxilas presentes na superfície da sílica: (a) isolada, (b) vicinal com ponte de hidrogênio e (c) geminal. Adaptado de Severn et al (2005).

Para produzir um catalisador com atividade adequada, o suporte deve ser previamente tratado físico- e/ou quimicamente, de forma a uniformizar ou reduzir a quantidade e tipos de hidroxilas, eliminando as que possivelmente resultariam em sítios inativos. O método físico empregado é baseado na desidroxilação da superfície por tratamento térmico a vácuo ou sob fluxo de gás inerte para retirar água adsorvida ou reduzir o número de grupos hidroxila indesejadas, ou ainda, ambos. Normalmente, tratamentos sob fluxo de gás (nitrogênio ou argônio) são conduzidos em temperaturas superiores àquelas das metodologias que empregam vácuo. A Tabela 2.2 mostra um estudo mais detalhado sobre a redução do número de

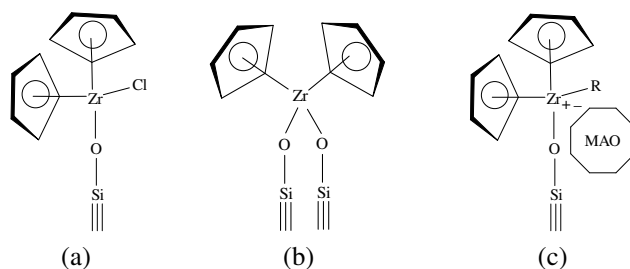
hidroxilas em função da temperatura de ativação para 3 diferentes sílicas géis (Gillis-D'Hamers et al, 1992).

**Tabela 2.2:** Concentração de grupos hidroxila isolados e com ponte de hidrogênio ( $n^{\circ}$  OH.nm<sup>-2</sup>) para diferentes sílicas-géis em função da temperatura de tratamento (Gillis-D'Hamers et al, 1992).

Sílica	A		B		C	
Diâmetro médio de poro (nm)	4,1		6,9		12,9	
Área específica (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	593		416		317	
T (°C)	OH <sub>isolado</sub>	OH <sub>ponte</sub>	OH <sub>isolado</sub>	OH <sub>ponte</sub>	OH <sub>isolado</sub>	OH <sub>ponte</sub>
100	1,25	3,70	0,63	4,96	1,03	3,66
200	1,27	3,27	0,98	3,70	1,31	2,92
300	1,21	2,63	2,60	1,52	1,25	2,52
400	1,69	1,00	2,46	0,78	1,34	1,72
500	1,28	0,34	1,94	0,34	1,12	1,12
600	1,08	0,15	1,40	0,15	1,43	0,29
700	0,85	0,02	1,05	0,05	1,18	0,03
800	0,83	0,00	0,90	0,00	0,90	0,00

Como apresentado na Tabela 2.2, o tratamento térmico leva à redução do número de grupos silanóis. No caso apresentado, os tipos vicinal com ponte de hidrogênio e isolado foram acompanhados durante o tratamento térmico. O dados claramente mostram a perda da ponte de hidrogênio entre os silanóis vizinhos, com a consequente formação do grupos silanol isolado. A temperatura de maior concentração de grupos silanol isolado é entre 300-400°C.

A imobilização do metaloceno com as hidroxilas da superfície da sílica é realizada através de uma ligação  $\mu$ -oxo, formada com os cloretos (ou hidretos) do metaloceno. Os sítios produzidos a partir dos grupos silanol do tipo isolado (Figura 2.4a) levam à formação de sítios ativos, enquanto que os grupos geminais e vicinais, tendem a formar sítios inativos (Figura 2.4b). Isso se deve ao consumo de cloros (ou hidretos) no metaloceno durante a imobilização, que seriam usados na posterior ativação do complexo (alquilação e formação do par iônico) (Bianchini, Bichinho e Santos, 2002). Conforme visto na Tabela 2.2, o número de hidroxilas isoladas é máximo quando a sílica é tratada entre 300-400°C, independentemente da sua área específica ou diâmetro médio de poro. A Figura 2.4c ilustra o sítio ativo formado pela espécie metalocênica catiônica imobilizada por um grupo hidroxila isolado e estabilizada pelo contra-íon formado pelo MAO.



**Figura 2.4:** Imobilização do metaloceno sobre sílica após o tratamento térmico através da ligação  $\mu$ -oxo com hidroxila isolada (a) e com hidroxila vicinal (b). Espécie ativa formada após ativação com MAO (c). Adaptado de Severn et al (2005).

Os catalisadores formulados pela imobilização direta do metaloceno na sílica apresentam uma menor atividade catalítica em relação ao complexo não suportado (Guimarães, Stedile e Santos, 2003). Esse resultado é o reflexo da formação de poucos sítios aptos à polimerização, devido à ligação inadequada entre metaloceno e suporte e, também, ao difícil acesso ao metaloceno imobilizado, tanto para o MAO quanto para o monômero (Quijada et al, 1998). Haag et al (2001 e 2003) mostraram que o metal de transição sofre uma redução de densidade eletrônica quando ligado ao oxigênio do suporte. Adicionalmente, Silveira (2008) mostrou que a distância Zr-Cp é reduzida quando o metaloceno é imobilizado, provavelmente, para compensar a redução da densidade eletrônica do Zr, como mostrado por Haag et al (2001 e 2003). Certamente, e do ponto de vista eletrônico apenas, esse efeito de redução da densidade eletrônica do Zr pela ligação com o oxigênio do suporte, que agora faz parte da esfera de coordenação do metaloceno, leva à uma maior força de ligação entre o Zr e a metila do polímero em crescimento, aumentando a barreira energética para inserção de olefinas coordenadas em relação ao caso homogêneo. Esse efeito é ainda maior quando inseridos os devidos efeitos estéricos do suporte, que passa a atuar como um ligante volumoso, dificultando o acesso do monômero ao sítio ativo.

Um melhor desempenho dos metalocenos suportados é obtido quando a superfície do óxido é modificada através de um tratamento prévio com MAO, ou mesmo um alquilalumínio comum (como trimetilalumínio, TMA), o que inclusive, permite que o metaloceno seja ativado com uma razão Al/metál próxima de 500 ao invés de 1000-2000. A razão dessa redução está no desempenho parcial de uma das funções do MAO pelo suporte, que pode ser considerado como um ligante volumoso. A adsorção do TMA ou MAO pelo suporte pode ser avaliada a partir do teor de alumínio fixado na superfície. Guimarães, Stedile e Santos (2003) encontraram uma fixação de 3 e 10% de Al na SiO<sub>2</sub>, respectivamente para esses dois alquilalumínios. Devido ao MAO ser um componente volumoso, ele apresenta ainda um efeito estérico sobre os grupos hidroxila residuais da superfície, impedindo uma reação subsequente. Diferentes metalocenos têm sido suportados sobre sílica modificada com MAO ou TMA (Guimarães, Stedile e Santos, 2003), sempre exibindo uma menor atividade catalítica em relação ao sistema homogêneo devido, provavelmente, ao número reduzido de sítios ativos. Complementarmente, Novokshonova et al (2005) verificaram que a sílica quando tratada previamente com MAO, apresenta uma redução da disponibilidade de metilas reativas do MAO, devido à sua reação com os grupos hidroxilas do suporte, causando também, uma redução no desempenho do MAO na ativação do metaloceno. Quanto à massa molar, os polímeros obtidos a partir de metalocenos suportados tendem a ter uma maior massa molar, indicando um decréscimo das reações de terminação por eliminação beta. O emprego da alumina modificada com MAO ou alquilalumínio produz um catalisador mais ativo em comparação à sílica, porém apresenta problemas com a morfologia da partícula (Harrinson et al, 1998). A Tabela 2.3 mostra os resultados de massa molar e polidispersão para uma seqüência de diferentes metalocenos.

**Tabela 2.3:** Atividade, massa molar média e polidispersão de diversos metalocenos suportados diretamente sobre sílica ( $M/SiO_2$ ) e em sílica previamente tratada com MAO ( $M/MAO/SiO_2$ ) na polimerização de eteno (Guimarães, Stedile e Santos, 2003).

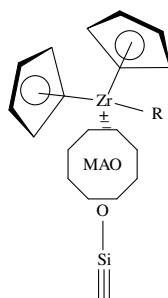
	Homogêneo			$M/SiO_2$			$M/MAO/SiO_2$		
	$M_w^a$	PD	Ativ <sup>b</sup>	$M_w^a$	PD	Ativ <sup>b</sup>	$M_w^a$	PD	Ativ <sup>b</sup>
(MeCp) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	0,4	2,0	181	1,5	3,4	58,3	1,4	2,4	91,8
Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	0,1	2,6	57,7	1,9	2,8	27,6	0,6	2,5	54,0
( <i>n</i> BuCp) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	0,8	2,5	73,4	1,5	2,4	26,0	1,2	2,4	48,9
Et(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	0,8	2,0	80,7	2,2	2,2	28,8	2,0	2,5	43,2
( <i>i</i> BuCp) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	1,0	2,5	83,9	1,4	2,9	52,8	1,2	2,5	23,9
EtInd <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	1,9	2,0	77,0	-	-	Traços	2,2	2,4	4,9

condições: tolueno, 60 °C,  $[Zr]= 10^{-5}$  M, Al/Zr= 2000, 30 min, P. eteno= 1 bar

a-  $g_{pol} \cdot mol_{Zr}^{-1} \cdot h^{-1} (\times 10^{-5})$

b-  $kg \cdot mol^{-1}$

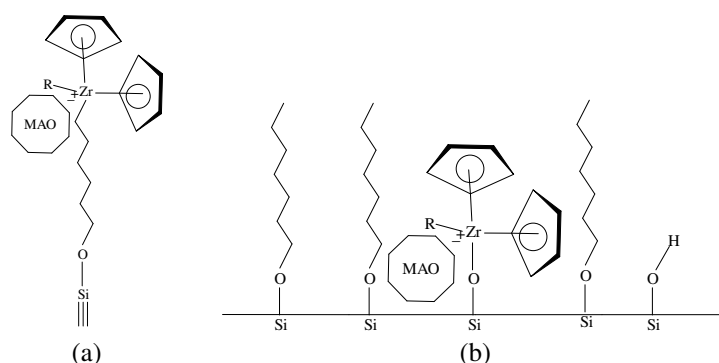
Como a espécie ativa formada permanece imobilizada sobre uma camada de MAO ou TEA quando o suporte foi tratado previamente com um desses componentes, conforme esquematizado na Figura 2.5, a imobilização do metaloceno se dá tão somente por interações entre o metaloceno e o MAO e não mais pela ligação  $\mu$ -oxo com a hidroxila. A natureza dessa interação é semelhante àquela encontrada do complexo ativo formado pelo cátion metalocênico e o MAO, como contraíon. Devido a essa semelhança, a atividade catalítica e as propriedades do polímero obtidas, incluindo estéreo- e regioseletividade, são muito semelhantes àsquelas do complexo em solução (Ciardelli, Altomare e Michelotti, 1998; Kaminsky e Winkelbach, 1999; Kaminsky, 2006). Entretanto, como essa interação não é forte o suficiente, catalisadores formados pela imobilização de metalocenos em suportes pré-tratados com MAO, ou alquilalumínios, tendem a lixiviar a espécie ativa para o meio reacional durante a polimerização (Kaminsky e Winkelbach, 1999; Kaminsky, 2006).



**Figura 2.5:** Sítio ativo formado com o suporte tratado previamente com MAO ou TMA. Adaptado de Severn et al (2005).

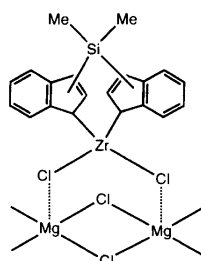
A superfície dos suportes também pode ser modificada pela reação dos grupos hidroxilas com agentes químicos, tal como silanos (clorosilanos e alcóxisilanos, por exemplo). Nesse caso, o metaloceno permanece fixo à superfície, mas a uma distância maior, uma vez que os compostos usados para a modificação servem como grupos espaçadores verticais (Figura 2.6a). Esses sistemas catalíticos apresentam uma maior atividade que o seu análogo sem modificação da superfície, que é atribuída à menor interação do suporte com o sítio ativo (Alonso et al, 2004). A imobilização de  $TiCl_4$  usando espaçadores (típico catalisador Ziegler-Natta) resultou em um polímero de maior massa molar e menor

polidispersão (Pullukat e Hu, 2004). Agentes de modificação podem também ser adicionados com o objetivo de reduzir o número de hidroxilas disponíveis na superfície para a ligação do metaloceno. Nesse método, os metalocenos ficam mais distanciados entre si, diminuindo a possibilidade de desativação bimolecular e, por conseguinte, levando a um aumento da atividade do catalisador. Quando empregado dessa forma, o agente de modificação serve como um espaçador horizontal, conforme mostrado na Figura 2.6b (Santos et al, 2000a).



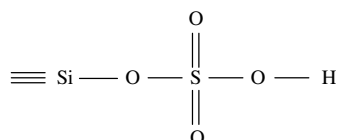
**Figura 2.6:** Sítio ativo formado com o suporte tratado previamente com um espaçador vertical (a) e horizontal (b). Adaptado de Severn et al (2005).

O  $\text{MgCl}_2$ , que é amplamente usado para catalisadores Ziegler-Natta, não exibe um desempenho satisfatório quando comparado com a sílica, devido à baixa atividade, à pobre morfologia da partícula de polímero em crescimento ou à lixiviação do complexo previamente imobilizado para o meio reacional (Soga, Arai e Uozumi, 1997; Ochedzan-Siodlak e Nowakowska, 2004). Entretanto, um tratamento químico prévio do suporte pode levar a catalisadores que não necessitam MAO para a ativação e, também, mais estereoespecíficos na polimerização de propeno (Soga e Kaminaka, 1993). A dispensa do MAO para ativação se dá pela coordenação do metaloceno aos sítios de caráter fortemente ácido de Lewis, formados a partir do magnésio tetracoordenado na estrutura do  $\text{MgCl}_2$  (Chien, 1999; Hlatky, 2000). Segundo Conte e Marques (2001),  $\text{Et(Flu)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MgCl}_2$  mostrou um desempenho inferior em termos de atividade quando comparado ao  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MgCl}_2$ . Os autores atribuíram esse resultado ao maior volume molar do  $\text{Et(Flu)}_2\text{ZrCl}_2$ , o que dificulta a sua imobilização, via adsorção, na superfície do  $\text{MgCl}_2$ . Dentre os diversos métodos testados para a imobilização de  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  sobre  $\text{MgCl}_2$ , a ativação prévia do  $\text{MgCl}_2$  a  $110^\circ\text{C}$ , e a subsequente imobilização do metaloceno a  $30^\circ\text{C}$ , levou à formação do catalisador de melhor desempenho. A Figura 2.7 ilustra a fixação do metaloceno sobre a superfície do  $\text{MgCl}_2$  (Soga, Arai e Uozumi, 1997).



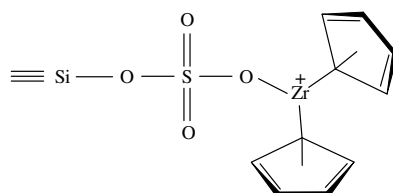
**Figura 2.7:** Forma de fixação, via adsorção, do metaloceno sobre magnésio tetracoordenado do  $\text{MgCl}_2$  (Soga, Arai e Uozumi, 1997).

Suportes ácidos têm sido empregados por produzir catalisadores ativados apenas com alquil alumínio comum (como trietilalumínio ou triisobutilalumínio). Exemplos de tais suportes são:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , zeólitas,  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , além de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfatados (ver estrutura da Figura 2.8), sendo que esses três últimos são ácidos de Brønsted fortes. Esse forte caráter ácido advém da maior eletronegatividade do S em relação ao metal original (Si, Zr ou Al nos exemplos apresentados), reduzindo a densidade eletrônica sobre o átomo de oxigênio e, conseqüentemente, tornando mais covalente a ligação S-O. A menor carga negativa sobre o átomo de oxigênio enfraquece a ligação O-H, aumentando o caráter ácido.



**Figura 2.8:** Sílica sulfata como suporte ácido para imobilização de metalocenos.

Sobre essas superfícies ácidas, a imobilização do metaloceno se dá através de uma ligação com a hidroxila, formando uma espécie ativa altamente eletrofílica após a alquilação, uma vez que a densidade eletrônica estará deslocada para o átomo de oxigênio (Ahn e Marks, 1998; Nicholas, Ahn e Marks, 2003; Jensen et al, 2006; Ikenaga et al, 2007; Martin et al, 2007; Jayaratme et al, 2007). Nessa interação, claramente, o suporte desempenha parcialmente o papel do contra-íon formado pelo MAO, que não é utilizado, estabilizando o complexo catiônico. Diferentemente, a sílica parcialmente desidroxilada não desempenha este papel porque não tem um caráter suficientemente ácido, necessitando do MAO como parte integrante do complexo ativo. A Figura 2.9 mostra a espécie ativa formada sobre a superfície de suportes com caráter ácido forte, tal como  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfatados, por exemplo.



**Figura 2.9:** Espécie ativa altamente eletrofílica formada na imobilização do metaloceno sobre suportes ácidos.

Além de uma espécie altamente eletrofílica, os suportes sulfatados tendem a gerar um maior número de sítios ativos para a polimerização, provavelmente devido ao melhor aproveitamento das hidroxilas disponíveis na formação de sítios pelo uso da ponte sulfônica (Nicholas, Ahn e Marks, 2003; Severn et al, 2005).

Zeólitas, em especial, possibilitam alterar os cátions presentes na sua estrutura, o que permite um controle das interações eletrônicas sobre o metaloceno imobilizado e, também, sobre a atividade do catalisador formado. Entretanto, a atividade do catalisador obtido é inferior àquela obtida com a sílica, mas algumas propriedades do polímero, como isoespecificidade no caso da polimerização de propeno, são melhoradas (Koo e Woo, 2003). Marques e Moreira (2003) também identificaram um aumento na massa molar do polímero

sintetizado a partir da imobilização do  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  em H-ZSM-5, tratada previamente com MAO, em comparação com o caso homogêneo.

Metalocenos também têm sido suportados sobre polímeros funcionalizados, em geral poliestireno, permitindo a obtenção de distribuições largas de massa molar, inclusive bimodais (Jens et al, 2004). Segundo Meverden e Ford (1997), o sucesso dessa técnica está relacionado ao número de grupos funcionais disponíveis para a fixação do metaloceno, que deve ser suficiente para evitar a extração de metalocenos não ligados durante a polimerização. Cabe salientar, que de uma forma geral, suportes poliméricos apresentam a desvantagem de apresentarem uma temperatura de trabalho relativamente baixa (em comparação a suportes inorgânicos) e de propiciarem a oclusão dos sítios catalíticos devido à mobilidade das cadeias poliméricas (Severn et al, 2005). Contudo, no tocante à imobilização de catalisadores metalocênicos, a vantagem do uso de suportes poliméricos tem sido atribuída à uma melhor interação e compatibilidade entre o sistema catalítico e o polímero gerado.

De uma forma geral, catalisadores metalocênicos produzem polímeros de menor massa molar média e de distribuição estreita em relação aos catalisadores Ziegler-Natta (Sinn e Kaminsky, 1980; Kaminsky, 2000). Entretanto, diversos metalocenos suportados levam à produção de polímeros de maior massa molar em relação aos não suportados, mas com uma distribuição de massa molar ainda estreita (Severn et al, 2005). Polímeros de estreita distribuição de massa molar exibem melhores propriedades mecânicas, mas, por outro lado, são difíceis de serem processados, especialmente em altas massas molares (Chien, 1995; Khare et al, 1998; Hlatky, 2000). Para tentar solucionar esse problema, diferentes técnicas propõem o controle da reatividade dos sítios ativos, baseados na experiência ganha com os catalisadores Ziegler-Natta, possibilitando regular adequadamente propriedades mecânicas com a processabilidade da resina. Nesse sentido, catalisadores híbridos foram sintetizados, tais como Ziegler-Natta/metaloceno, Ziegler-Natta/não-metalocenos e não-metalocenos/metalocenos (Severn et al, 2005; Nowlin et al, 2006). Ainda nessa mesma direção, a combinação de diferentes metalocenos, isto é, com diferentes reatividades, foram também testadas (D'Agnilo, Soares e Penlides, 1998). A formulação adequada de catalisadores híbridos permite o controle da distribuição de massa molar do polímero, pois cada tipo de complexo produz um polímero de diferente massa molar média, o que resulta no alargamento da distribuição (Cho, Choi e Lee, 2000). Entretanto, os polímeros produzidos acabam perdendo, pelo menos em parte, algumas propriedades poliméricas exclusivas dos metalocenos, quando não são combinados apenas complexos metalocênicos. Por sua vez, a combinação de dois metalocenos não propicia um bom controle da distribuição de massa molar no processo industrial, limitando a produção de resinas de diferentes especificações (Nowlin et al, 2002).

## 2.2 Novo Ambiente de Imobilização

Como apresentado nessa revisão, as diferentes técnicas de imobilização não produzem um catalisador metalocênico suportado capaz de superar adequadamente restrições como: a ativação com concentração elevada de MAO e a falta de controle sobre a distribuição de massa molar. O ambiente de imobilização propiciado ao metaloceno exerce uma ação sobre o seu desempenho, tanto eletrônica quanto estérica. Nesse sentido, o próprio ambiente de



imobilização deve ser visto como o meio de ação sobre as características reativas do metaloceno. Para tanto, uma sinergia entre parâmetros eletrônicos e estéricos do suporte sobre o metaloceno deve existir, resultando em algumas características do catalisador, como:

- Preservação da integridade do metaloceno;
- Imobilização independente qualitativamente e quantitativamente de grupos funcionais do suporte;
- Permanência do metaloceno no suporte durante a polimerização;
- Distribuição homogênea do metaloceno ao longo da partícula do suporte;
- Acesso ao metaloceno para o co-catalisador e monômero (balanço do efeito estérico);
- Ativação do complexo em concentrações reduzidas de MAO (balanço do efeito eletrônico);
- Geração de sítio(s) ativo(s) de alta atividade catalítica (balanço do efeito eletrônico);
- Controle da reatividade do(s) sítio(s) gerado(s) ao longo da polimerização (balanço do efeito eletrônico);

Dentre as técnicas disponíveis para sintetizar catalisadores heterogêneos, nenhuma atende às exigências necessárias para a imobilização adequada dos metalocenos, nas condições discutidas anteriormente, porque (i) não preservam a estrutura do metaloceno (caso da co-precipitação e deposição/precipitação), (ii) ligam o metaloceno à superfície (caso da deposição/precipitação e *grafting*), ou mesmo, (iii) não garantem a adequada fixação do metaloceno ao suporte (caso da impregnação) (Che e Bonneviot, 1988; Lambert e Che, 2001). Entretanto, a técnica de encapsulamento de complexos em uma matriz é amplamente usada para sistemas biológicos, devido à capacidade de imobilizar e manter as propriedades e reatividades do imobilizado. Como exemplos de complexos encapsulados têm-se: (i) metaloproteínas (tal como a hemoglobina), sem a perda de suas reatividades químicas (Dunn et al, 1998), (ii) enzimas (tal como a lipase), sem a perda das atividades biológicas (Kato et al, 2002) e (iii) células vivas (tal como a *Saccharomyces cerevisiae*), sem a perda da sua capacidade de reprodução (Livage, 1997).

Na técnica de encapsulamento, a imobilização do complexo é realizada concomitantemente à síntese do suporte, que é produzido por um método sol-gel adequado. Dentro da rede de óxido formada, o complexo fica retido por efeitos estéricos, sem a necessidade de uma ligação química covalente entre ambos. Nessas condições, as características principais do complexo são preservadas e, também, algumas propriedades são melhoradas, tais como maior estabilidade térmica e menor susceptibilidade à desativação (Livage, 1997; Dunn, 1998; Kato et al, 2002).

Assim, os capítulos seguintes desta tese tratam da investigação da viabilidade da rota de encapsulamento na heterogeneização de metalocenos como forma de controle de parâmetros estéricos e eletrônicos e, conseqüentemente, de desempenho do catalisador na polimerização de  $\alpha$ -olefinas.

## Capítulo 3

# Materiais e Métodos Experimentais

Neste capítulo são apresentados detalhes das técnicas experimentais utilizadas na preparação, caracterização e testes de polimerização dos diversos catalisadores sintetizados.

### 3.1 Reagentes

A Tabela 3.1 apresenta a lista de reagentes utilizados na preparação dos catalisadores e nos testes de polimerização, assim como, o método de purificação adicional, quando utilizado.

**Tabela 3.1:** Reagentes utilizados na síntese de catalisadores e testes de polimerização.

Reagente	Fornecedor
$Cp_2ZrCl_2$	Sigma-Aldrich
$Cp_2TiCl_2$	Sigma-Aldrich
$Cp_2HfCl_2$	Sigma-Aldrich
$EtInd_2ZrCl_2$	Sigma-Aldrich
$Et(IndH)_2ZrCl_2$	Sigma-Aldrich
$(^nBuCp)_2ZrCl_2$	Sigma-Aldrich
$(^iBuCp)_2ZrCl_2$	Sigma-Aldrich
$(^tBuCp)_2ZrCl_2$	Sigma-Aldrich
$SiCl_4$ 99%	Sigma-Aldrich
$Si(OEt)_4$ (tetraetilortossilicato, TEOS) 98%	Sigma-Aldrich
$Ti(O^iPr)_4$ (tetraisopropiltitanato, TiPT) 97%	Sigma-Aldrich
$FeCl_3$ 98% <sup>1</sup>	Sigma-Aldrich
Tolueno <sup>2</sup>	Synth
Hexano <sup>2</sup>	Synth
Heptano <sup>2</sup>	Synth
TEA (triethylalumínio) 25% em solução de tolueno	Sigma-Aldrich
TiBA (triisobutilalumínio) 25% em solução de tolueno	Sigma-Aldrich
MAO (metilaluminoxano) 5% em solução de tolueno	Akzo-Nobel, Chemtura, Sigma-Aldrich
M-MAO (modificado com TiBA) 5% em solução de tolueno	Akzo-Nobel
Na (sódio metálico)	Synth
Benzofenona	Synth
Argônio (99,99%)	White-Martins
Nitrogênio (99,99%)	White-Martins
Eteno grau polimerização (99,99%)	White-Martins
1-Hexeno (99%) <sup>2</sup>	White-Martins

1- Purificação: secagem à vácuo por 12 h antes de usar.

2- Purificação: refluxo na presença de sódio metálico e benzofenona.

## 3.2 Procedimentos Experimentais

Os procedimentos experimentais de preparação dos catalisadores, e também de polimerização, foram realizados sob atmosfera inerte, utilizando-se da técnica de Schlenk para evitar a desativação dos complexos metallocenos envolvidos na síntese.

### 3.2.1 Preparação dos catalisadores

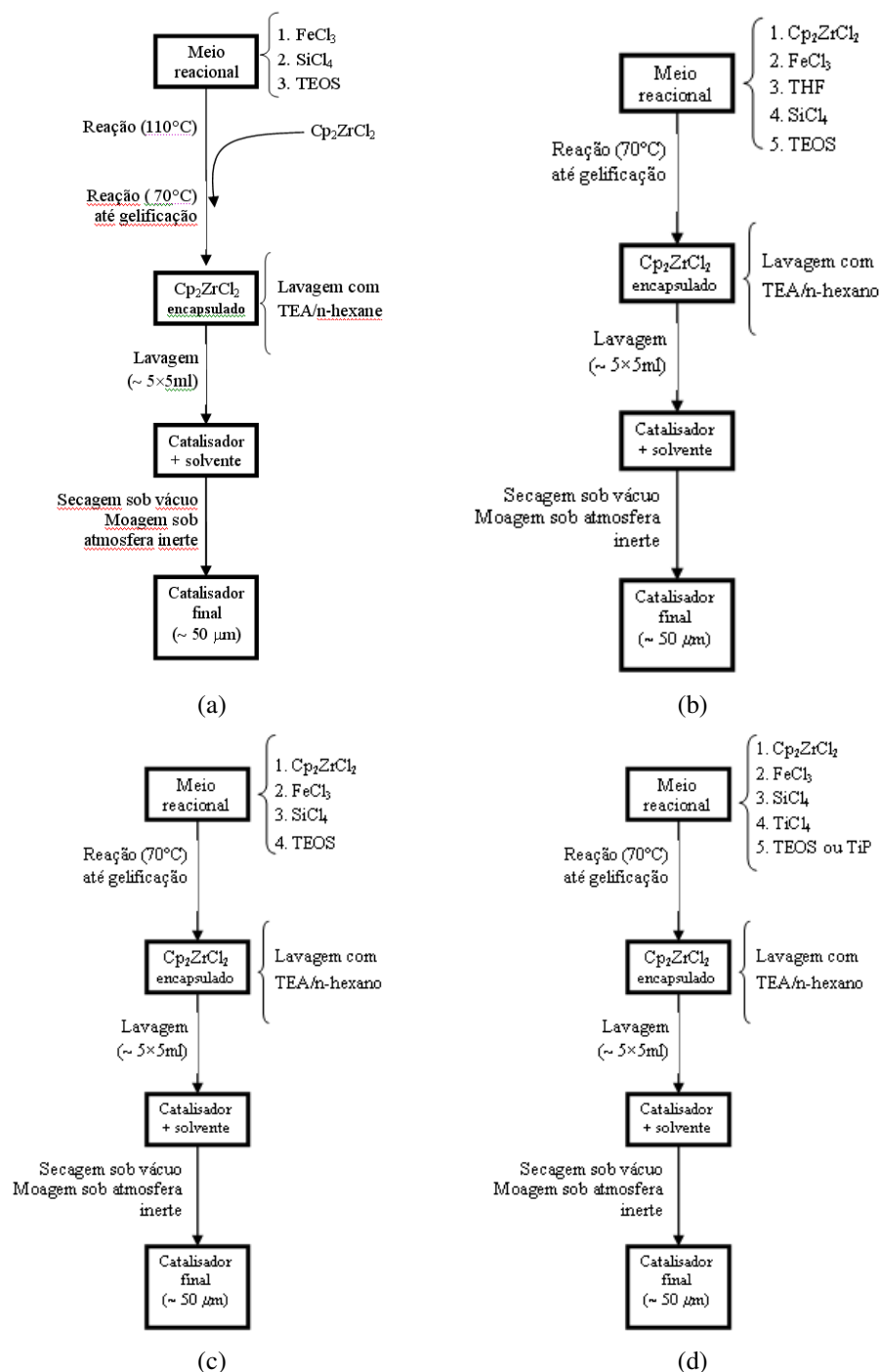
A preparação dos catalisadores foi realizada via método sol-gel não-hidrolítico (Hay e Haval, 1998 e Bourget et al, 1998). Uma rota típica de sol-gel não-hidrolítico envolve a reação de polimerização por condensação de um alcóxido e um cloreto, que podem ser do mesmo metal ou não, na presença de um ácido de Lewis que serve de catalisador. Quatro rotas diferentes foram testadas visando estudar as possíveis implicações sobre o catalisador final e estão esquematizadas na Figura 3.1.

Na rota **a**, foi realizada uma reação prévia entre o  $\text{SiCl}_4$  ( $4 \text{ cm}^3$ ) e TEOS ( $3,8 \text{ cm}^3$ ) na presença do cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ; 0,02 g) que atua como ácido de Lewis. Esta reação foi realizada a  $100^\circ\text{C}$ , conforme indicado por Hay e Haval (1998) e Bourget et al. (1998) por 2 h. Após, o sistema foi resfriado a  $70^\circ\text{C}$  e o metalloceno foi adicionado (0,3 g dissolvidos em  $5 \text{ cm}^3$  de tolueno). A reação prosseguiu por mais 5 h a  $70^\circ\text{C}$ . A razão molar entre  $\text{SiCl}_4$  e TEOS foi 2:1.

Na rota **b**, o zirconoceno (0,3 g) foi adicionado juntamente com o  $\text{FeCl}_3$  (0,02 g) na presença de um solvente coordenante (THF,  $20 \text{ cm}^3$ ). Após,  $\text{SiCl}_4$  e TEOS foram adicionados e a reação prosseguiu a  $70^\circ\text{C}$  por 5 h. A razão molar entre  $\text{SiCl}_4$  e TEOS foi 2:1.

Na rota **c**, o zirconoceno (0,3 g) é dissolvido em tolueno ( $2 \text{ cm}^3$ ), seguido pela adição do  $\text{FeCl}_3$  (0,02 g). Em seguida, é adicionado o  $\text{SiCl}_4$  e o TEOS. A reação prossegue a  $70^\circ\text{C}$  até a gelificação. Após, o sólido é lavado com solução de trietilalumínio e seco em vácuo por 12 h. Para esta rota foi ainda avaliada a influência das razões molares entre  $\text{SiCl}_4$  e TEOS para 1:1 (**c11**) e 2:1 (**c21**).

Na rota **d**, o metalloceno é dissolvido em tolueno ( $1 \text{ cm}^3$ ), seguido pela adição do  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$  e TEOS. Nesta rota não há a necessidade de adição de  $\text{FeCl}_3$  uma vez que o  $\text{TiCl}_4$  também é um ácido de Lewis. A reação prossegue a  $70^\circ\text{C}$  até a gelificação. Após, o sólido é lavado com solução de trietilalumínio e seco em vácuo por 12 h. Para esta rota as razões molares entre  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$  e TEOS para 1:1:2.



**Figura 3.1:** Rotas de heterogeneização do metaloceno em sílica via encapsulamento.

### 3.2.2 Testes de polimerização

Os testes de polimerização foram realizados basicamente em dois tipos de reatores. Os catalisadores foram testados primeiramente em um reator de vidro com pressão máxima de 1 bar absoluto. Posteriormente, polimerizações foram realizadas em um reator de aço que possibilita o estudo dos efeitos de variáveis experimentais, tais como a temperatura e pressão, sobre o desempenho do catalisador e as propriedades do polímero. Polimerizações na ausência de solvente também foram realizadas para avaliar a morfologia das partículas de polímero nascente. Os procedimentos experimentais estão descritos abaixo.

*Polimerização em reator de vidro:* a reação foi realizada em 150 mL de solvente em um reator de 300 mL com jaqueta para o controle de temperatura. Para cada experimento, uma quantidade de catalisador equivalente a  $10^{-5}$  M de metal foi suspensa em aproximadamente 5 mL de tolueno e transferida para o reator sob atmosfera inerte por meio de seringa. Da mesma forma, uma determinada quantidade de co-catalisador correspondendo a razão Al/metal desejada foi adicionada. O reator foi selado e o monômero foi injetado de forma a manter a pressão de 1 bar. Após o tempo de reação desejado, metanol acidificado foi injetado e os produtos da reação foram filtrados, lavados com água deionizada e secos sob vácuo por 12 h a  $60^{\circ}\text{C}$ .

*Polimerização em reator de aço:* a reação foi realizada em 180 mL de solvente em um reator de 300 mL com serpentina para o controle de temperatura. Para cada experimento, uma quantidade de catalisador equivalente a  $10^{-5}$  M de metal foi suspensa em aproximadamente 5 mL de tolueno e transferida para o reator sob atmosfera inerte por meio de seringa. Em seguida, um volume de co-catalisador, correspondendo à razão Al/metal desejada, foi adicionado. O reator foi selado e o monômero foi injetado de forma a manter a pressão desejada. Após o tempo de reação, metanol acidificado foi injetado e os produtos da reação foram filtrados, lavados com água deionizada e secos sob vácuo por 12 h a  $60^{\circ}\text{C}$ . Para experimentos de co-polimerização com co-monômero líquido, o co-monômero foi adicionado logo após o solvente, seguindo o procedimento anteriormente descrito para a adição do catalisador, co-catalisador e monômero.

*Testes de polimerização sem a presença de solvente:* a polimerização foi realizada usando-se um tubo de vidro (com dimensões aproximadas de 5 cm de diâmetro e 20 cm de altura) com uma placa porosa formada a partir de vidro sinterizado. O reator era equipado com um camisa de aquecimento para controle de temperatura e, ainda, acoplado à alimentação de eteno e nitrogênio na parte inferior do mesmo. Para cada experimento, um leito de 30 g de NaCl (previamente seco e moído até atingir um diâmetro de partícula de aproximadamente  $100\ \mu\text{m}$ ) foi adicionado ao reator sob um contra-fluxo de nitrogênio. O catalisador (aproximadamente  $10^{-6}$  mol de metal) foi ativado separadamente e adicionado ao reator também sob contra-fluxo de nitrogênio. O fluxo de nitrogênio foi desligado e iniciado o fluxo de eteno (aproximadamente 0,5 bar absoluto de pressão), prosseguindo por 30-60 min. Ao final da reação, o leito foi vertido para um Bequer contendo água deionizada, permitindo a separação do polímero por flotação.

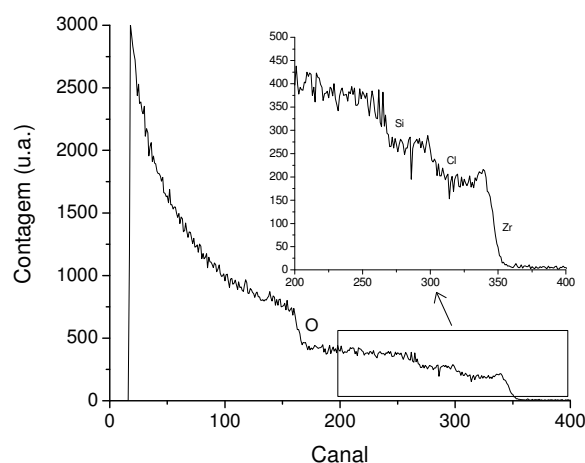
*Testes de lixiviação do catalisador:* testes de lixiviação foram realizados para verificar a possível extração do complexo imobilizado para o meio reacional (solvente) por ação do MAO, ou até mesmo, do próprio solvente. O teste é realizado com uma massa de catalisador correspondente a  $10^{-5}$  M de metal que é deixada em contato com MAO (Al/metal= 2000) a  $60^{\circ}\text{C}$  durante 1 h. Após, o sistema é filtrado com o uso de um filtro sinterizado sob atmosfera inerte. A solução é transferida para o reator de polimerização vidro (150 mL) e posta a polimerizar conforme descrito anteriormente. Paralelamente, uma alíquota da solução segue para a determinação de Zr por ICP OES.

### 3.2.3 Caracterização dos catalisadores e polímeros

As análises foram realizadas na UFRGS em sua maioria, salvo quando indicado o contrário.

*Espectroscopia de espalhamento Rutherford (RBS):* As análises foram realizadas em um acelerador de partículas tipo Tandem usando um feixe de  $\text{He}^{2+}$  com 2 MeV de energia. Nessa técnica, o feixe é direcionado sobre a amostra e após o choque com os seus átomos, as partículas de  $\text{He}^{2+}$  são retroespalhadas elasticamente em um campo de Coulomb e detectadas por um detector estado sólido (Si(Li)), que quantifica as partículas de determinada energia que o atingem. Durante a análise, a pressão na câmara é mantida em  $10^{-7}$  mbar através do emprego de uma bomba de membrana e um bomba turbomolecular.

Um exemplo de espectro particularmente obtido para metais imobilizados em óxidos é mostrado na Figura 3.2. Como é possível observar, o espectro é basicamente composto de degraus. Cada degrau corresponde a um elemento identificado pela energia de espalhamento detectada em cada canal do detector. No tratamento de dados, a razão entre os degraus, adequadamente corrigidas pela seção de choque, resulta na razão molar dos elementos de interesse. Também pode-se utilizar a derivada do espectro após a redução do ruído nos dados, transformando os degraus em picos, o que facilita a quantificação em determinados casos. Assim, a determinação dos elementos de interesse é feita semi-quantitativamente, obtendo-se, por exemplo, as razões molares  $\text{Zr/Si}$  e  $\text{Ti/Si}$ , que podem ser facilmente convertidas nas respectivas razões mássicas  $\text{Zr/SiO}_2$  e  $\text{Ti/SiO}_2$ . Para automatizar o cálculo, um protocolo para a determinação de metais via RBS baseado na derivada do espectro foi desenvolvido e implementado em Matlab.



**Figura 3.2:** Espectro de espalhamento Rutherford típico.

*Espectroscopia de emissão ótica induzida por plasma (ICP OES):* Um ICP OES da PerkinElmer (Optima 2000DV) foi usado para a quantificação de metal no teste de lixiviação do catalisador. As amostras foram digeridas em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (10% v/v) a  $160^\circ\text{C}$  por 9 h. Um sistema de dispersão Scott e um nebulizador GemCone foram usados na alimentação da amostra. As determinações foram realizadas em triplicatas e as medidas foram confrontadas contra uma curva de calibração prévia.

*Espectroscopia no infravermelho (FTIR):* As medidas de FTIR foram realizadas em um Shimadzu FTIR 8300 com 32 varreduras e resolução de 1 a 4  $\text{cm}^{-1}$  dependendo da análise. As amostras foram analisadas no modo transmissão na forma de pastilhas de KBr. Para análises de catalisadores em atmosfera inerte foi utilizada uma célula inerte com janela de  $\text{CaF}_2$ . A mesma célula foi utilizada para os experimentos de adsorção de CO a baixa temperatura ( $-196\text{ }^\circ\text{C}$ ) para a identificação de sítios ácidos.

*Espectroscopia no ultravioleta de reflectância difusa (UV-DRS):* Para as medidas de UV-DRS foi usado um espectrômetro Varian Cary 100. As amostras foram analisadas na forma de pastilhas ou em pó em atmosfera inerte utilizando-se de um porta amostra adequado ao caso.

*Espectroscopia de emissão de fóton induzido por Raios-X (XPS):* Os espectros de XPS foram obtidos em uma estação de ultra-alto vácuo equipada com um analisador hemisférico eletrostático modelo SPHERA da empresa alemã OMICRON. Os fotoelétrons foram gerados com uma fonte de Raios-X com ânodo de alumínio Al, cuja linha K-alpha (a mais intensa) possui uma energia de 1486,6 eV. As regiões correspondentes aos níveis internos dos elementos investigados no presente trabalho foram obtidas com uma energia de passagem de 20 eV. O ângulo entre a normal à superfície da amostras e o eixo de detecção do analisador foi fixo em  $53^\circ$  para todas as medidas. As amostras em pó foram aderidas em uma fita adesiva condutora elétrica (cobre) para evitar efeitos de carregamento nos espectros obtidos. As energias de ligação das regiões investigadas foram referidas ao carbono de contaminações presente em todas as amostras (C 1s - 285 eV).

*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<sup>1</sup> (LNLS, Campinas). 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 foram preparadas a partir do pó de catalisador em câmara de luvas usando fita Kapton<sup>®</sup> 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 IFEFFIT e o programa Winxas foram usados na análise dos dados de EXAFS. O sinal de EXAFS na região entre 2,0 e 12,0  $\text{\AA}^{-1}$  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  $R$

---

<sup>1</sup> 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 ( $10^3\text{ \AA}$ ) até os Raios-X ( $10^{-1}\text{ \AA}$ ), desta forma tendo aplicação na determinação de distâncias interatômicas e intermoleculares <sup>183-187</sup>.

usando o deslocamento de fase teórica e funções de amplitude deduzidas do código FEF7. Os dados de entrada para o código FEF7 foram providos pelo programa ATOMS. 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.

*Espectroscopia de massas por tempo de voo<sup>2</sup> com desorção-ionização induzida por laser (LDI-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. A calibração do equipamento foi realizada com 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, a melhor caracterização foi obtida na ausência da matriz, devido à existência de um forte grupo cromóforo já presente nos metalocenos (Volkis et al, 2006; Duderstadt et al, 2007).

*Difração de Raios-X (XRD):* As análises de XRD foram realizadas em um difratômetro Rigaku DMAX 2200 equipado com tubo de Cu e um monocromador secundário, um goniômetro theta-theta Ultima e um cintilador (NaI(Tl)). Um controlador de temperatura programável (PTC-30) da Rigaku também foi utilizado para as medidas em diferentes temperaturas com uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  entre as diferentes temperaturas e um tempo de homogeneização de 2 min. para a medida. As amostras foram analisadas em pó na temperatura ambiente.

*Espalhamento de Raios-X a baixos ângulos (SAXS):* As medidas de SAXS foram realizadas usando radiação síncrotron no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas) no comprimento de onda  $\lambda = 0,1488\text{ nm}$ . Um detector de estado-sólido foi usado (CCD, MAR 160) para registrar as imagens em duas dimensões (2D) com  $1048 \times 1048$  pixels. O intervalo de variação do ângulo de espalhamento foi  $0,02\text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 0,49\text{ \AA}^{-1}$ , com  $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$ . As amostras foram analisadas na forma de pó em um porta amostra de aço-inox fechado com janelas de mica. O sinal da amostra foi corrigido pela medida do branco.

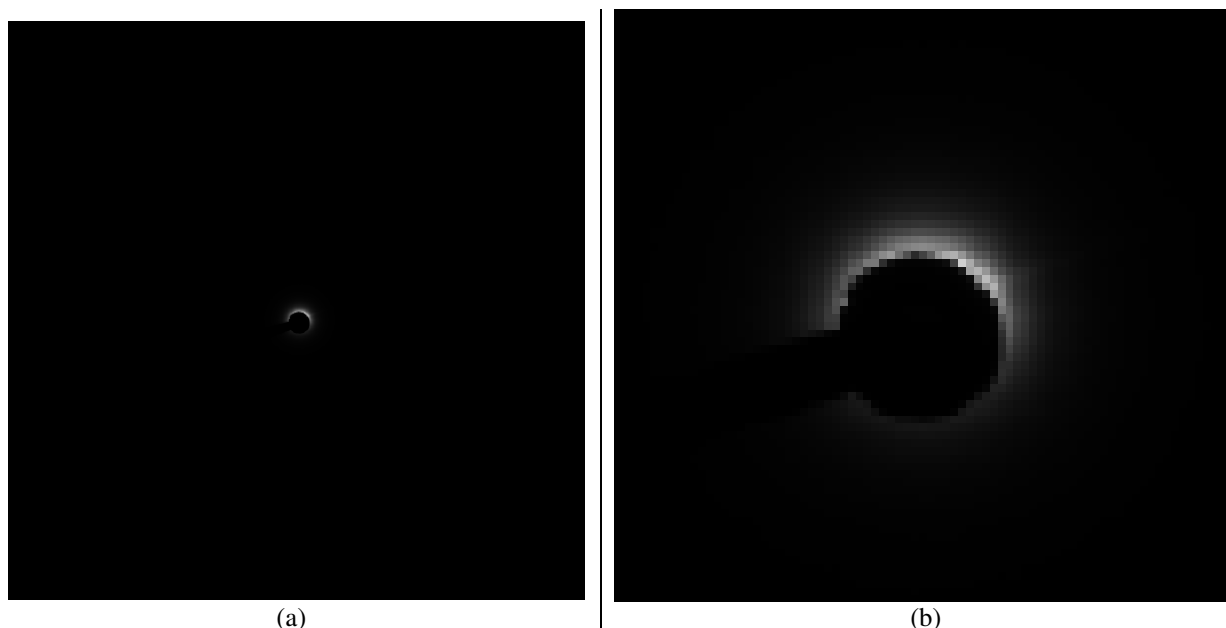
Uma imagem típica obtida por SAXS é mostrada na Figura 3.3. O tratamento da imagem para a obtenção do espectro é feito convertendo a escala de intensidade em uma matriz  $1048 \times 1048$ , que corresponde a cada pixel da imagem. A partir da matriz e com o uso de funções trigonométricas adequadas, é feito a soma angular das intensidades para um determinado raio. Para tanto, deve-se primeiro retirar os dados centrais que se referem ao atenuador do feixe. Assim, a soma é realizada partir da borda do atenuador, considerando raio zero. A Figura 3.4 ilustra a soma angular e radial para formar o espectro integral da amostra.

---

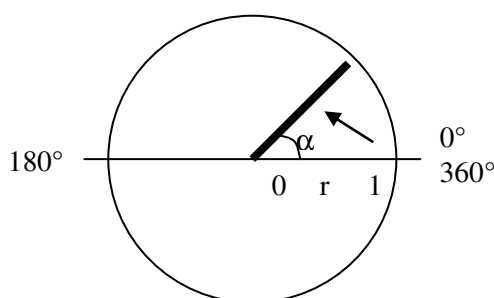
<sup>2</sup> TOF-MS: Detector de íon por tempo de voo (*time-of-flight*) acoplado a um espectrômetro de massas. No TOF, após a amostra sofrer desorção/ionização por *laser*, os íons da amostra são lançados com a mesma energia adquirindo velocidade inversamente proporcional a raiz quadrada da massa, portanto, maiores fragmentos alcançam velocidades menores sendo separados em função do tempo de voo para atingir o detector.



Certamente, soma parcial, tanto angular quanto radial, é mais relevante e pode ser realizada para certos casos.



**Figura 3.3:** Imagem típica da análise de SAXS obtida para os catalisadores encapsulados (a) e detalhe da imagem nas vizinhanças do atenuador de feixe (b).



**Figura 3.4:** Esquema dos somatórios angular e radial a partir da matriz de intensidade obtida da imagem de SAXS.

Nesta tese, um protocolo foi desenvolvido e implementado em Matlab<sup>®</sup> para o tratamento dos dados de SAXS, o que permitiu trabalhar os dados não tratados da análise fora do LNLS.

*Voltametria de pulso diferencial (VPD):* As medidas de voltametria de pulso diferencial foram realizadas com o uso de um potenciostato/galvanostado (PARC, modelo 273). A célula eletroquímica consistiu de três eletrodos. Carbono vítreo, usado como eletrodo de trabalho para a VC e rede de Pt para a eletrólise. Um eletrodo de Ag/AgCl foi usado com eletrodo de referência e fio de Pt como eletrodo auxiliar. Os dados eletroquímicos foram obtidos em solução de acetonitrila com  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de tetrafluoroborato de tetrabutilamônio como eletrólito de suporte. No voltamograma nenhuma onda anódica ou catódica foi ilustrada na ausência dos complexos em cada faixa de potencial avaliada. Todas as soluções foram desaeradas através de borbulhamento contínuo de argônio.

*Microscopia eletrônica de varredura com Espectroscopia de energia dispersa de Raios-X (SEM/EDX):* Um microscópio eletrônico JSM 5800 da JEOL com energia dispersiva de Raios-X acoplado foi empregado em 10 e 20 kV. Quando EDX foi utilizado, as amostras foram recobertas apenas com carbono para evitar a sobreposição de picos.

*Microscopia eletrônica de transmissão (TEM):* As microscopias de transmissão foram realizadas no Centro de Microscopia da UFSC usando um microscópio eletrônico JEM 1011 (JEOL) com difração de elétrons com energia de aceleração de 100 kV. A amostra de catalisador foi preparada por deposição sobre um *grid* a partir de sua diluição em acetona e após sonificação desta. Um *grid* com subdivisões internas em polímero formando um malha menor (aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ ) foi utilizado, o que permitiu a sustentação das partículas durante a análise.

*Isotermas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  (BET):* As isotermas de adsorção de  $\text{N}_2$  foram realizadas em um Gemini Micromeritics. As amostras foram pré-aquecidas a 70°C durante 8 h sob vácuo. A área superficial foi determinada usando o método de Brunauer-Emmet-Teller (BET) a -196°C no intervalo de  $0,01 < P/P_{\text{atm}} < 0,35$ . O diâmetro médio de mesoporo e sua distribuição foram calculadas usando o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) com os padrões Halsey considerando a isoterma de dessorção. O volume de microporo foi calculado usando o método t-plot e a isoterma padrão de Harkins e Jura.

*Cristalinidade ( $\chi$ ) e temperatura de fusão ( $T_m$ ):* A cristalinidade e a temperatura de fusão do polímero foram determinadas em DSC (TA Instruments) calibrado previamente com Índio para correções de linha de base e ponto de fusão. As análises foram realizadas com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min no intervalo de temperatura de 40 a 160°C (primeira varredura de fusão), 160 a 40°C (varredura de cristalização) e 40 a 160°C (segunda varredura de fusão). A cristalinidade foi calculada para as duas varreduras de fusão com o objetivo de obter informações relevantes sobre o processo de cristalização e sobre a microestrutura do polímero durante a polimerização. Quando não houve essa intenção, a cristalinidade foi calculada com os dados do segundo aquecimento. A cristalinidade foi estimada a partir da Equação 3.1, independentemente do ciclo de aquecimento usado.

$$\chi = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100\%}} \times 100 \quad (3.1)$$

onde  $\Delta H_f$  é o calor de fusão medido pelo DSC em  $\text{J.g}^{-1}$  e  $\Delta H_{100\%}$  é o calor de fusão do polímero 100% cristalino, que tem valor típico de  $293 \text{ J.g}^{-1}$ .

*Massa molar média e polidispersão:* A massa molar média e a polidispersão dos polímeros foram determinados em cromatografia de permeação em gel (GPC) de alta temperatura usando um cromatógrafo Waters 150 CV equipado com detector de índice de refração e três colunas (Styragel HT3, HT5 e HT6E). As corridas foram realizadas com aproximadamente 2 mg de amostra a 140 °C com o fluxo de  $1 \text{ mL.min}^{-1}$  de 1,2,4 triclorobenzeno (TCB). As colunas foram calibradas com padrões de PS, PEBD e PP. As análises de algumas amostras foram realizadas na University of Waterloo, onde foi utilizado

um cromatógrafo da PolymerChar equipado com detectores de infravermelho (IR) e espalhamento de luz, além do viscosímetro, operado nas mesmas condições. Para os dois equipamentos, os valores usados das constantes de Mark-Houwink para o polietileno linear em TCB a 140 °C foram  $K= 3,95 \times 10^{-4}$  mL/g e  $a= 0,726$ .

Polímeros de alta massa molar tiveram a massa molar média ponderal ( $M_w$ ) estimada a partir da sua massa molar média viscosimétrica ( $M_v$ ), que, por sua vez, foi determinada via viscosidade intrínseca usando um viscosímetro de Ostwald da Cannon-Fenske. As soluções dos polímeros foram preparadas pela dissolução do polímero em decahidronaftaleno (decalina) a 150°C. As medidas de tempo de escoamento foram realizadas a 135 °C. A viscosidade intrínseca ( $[\eta]$ ) foi calculada pela Equação 3.2, onde  $c$  é a concentração da solução (0,06-0,12 g.dL<sup>-1</sup>),  $\eta_{sp} = ((\text{tempo escoamento})_{\text{solução}} / (\text{tempo escoamento})_{\text{solvente}} - 1)$  e  $K_M = 0.32$ .

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}}{e^{K_M [\eta] c}} \quad (3.2)$$

A massa molar média viscosimétrica ( $M_v$ ) foi estimada usando a correlação de Kuhn-Mark-Houwink-Sakura (Equação 3.3), onde  $K= 4,75 \times 10^{-4}$  dL.g<sup>-1</sup> e  $\alpha= 0.725$  são as constantes para polietileno linear em decalina a 135 °C (Scholte et al, 1984).

$$[\eta] = K M_v^\alpha \quad (3.3)$$

Uma aproximação da massa molar média ponderal ( $M_w$ ) pode ser obtida a partir do  $M_v$  pela correlação dada na Equação 3.4 (Scholte et al, 1984) desde que conhecida a polidispersão ( $PD$ ) do polímero. Para polímeros sintetizados com catalisadores metallocênicos, e em condições constantes de polimerização, pode-se considerar  $PD= 2$  como uma boa aproximação.

$$M_w = M_v (PD)^{\frac{1-\alpha}{2}} \quad (3.4)$$

*Análise dinâmico-mecânica (DMA):* as análises dinâmico-mecânicas dos polímeros foram feitas em um equipamento T.A. Instruments, modelo Q800 V7.0 Build 113. As amostras foram cortadas com geometria retangular (comprimento, largura, espessura). O tipo de porta amostra foi *clamp tension* para filme. A máquina foi operada em modo DMA multi-frequência para tensão. As amostras foram analisadas em uma variação de temperatura de -100°C a 150°C, com uma taxa de aquecimento de 3°C.min<sup>-1</sup>.

## Capítulo 4

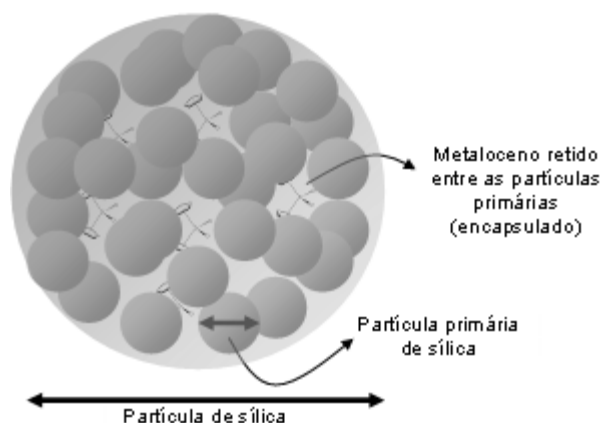
# Encapsulamento de Complexos Metalocênicos

Este capítulo apresenta a metodologia de preparo de catalisadores metalocênicos suportados em óxidos via encapsulamento pelo método sol-gel e a caracterização estrutural dos mesmos, procurando definir o ambiente no qual o metaloceno está imobilizado.

### 4.1 Estudos e Considerações Preliminares

A maioria dos métodos para a imobilização de metalocenos sobre óxidos relatados na literatura fazem uso de algum tipo de ligação química, covalente ou iônica, entre o suporte e o complexo metalocênico (Severn et al, 2005). Conforme relatado na revisão bibliográfica sobre o tópico, o suporte exerce grande influência sobre o desempenho do metaloceno, levando a alterações significativas na produtividade do catalisador e nas propriedades do polímero. Os efeitos do suporte sobre o metaloceno são oriundos de ligações químicas e também de interações significativas (com energia superior a  $10 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) entre grupos funcionais residuais do suporte e as espécies catalíticas geradas sobre a superfície, além de efeitos estéricos devido à morfologia do suporte. É importante ressaltar que alguns efeitos do suporte sobre o metaloceno são desejados e necessários para a aplicação industrial, ou mesmo, são indispensáveis para a obtenção de certos tipos de polímeros. Entre esses efeitos pode-se citar: (i) a redução da quantidade de MAO necessária para a ativação do complexo, (ii) maior proteção do metaloceno contra a desativação, (iii) maior estabilidade térmica do metaloceno e (iv) o controle da microestrutura cristalina do polímero pela morfologia do suporte (Jeffrey, 1997; Severn et al, 2005).

No estudo apresentado nesta tese, a imobilização do metaloceno no suporte foi realizada concomitantemente com a síntese da sílica. Dentro da rede de óxido formada, o complexo fica retido por efeitos estéricos, sem a necessidade de uma ligação química covalente ou iônica entre ambos (Livage, 1997). A Figura 4.1 ilustra o ambiente de imobilização do metaloceno via encapsulamento.



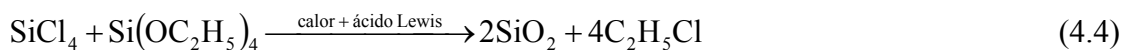
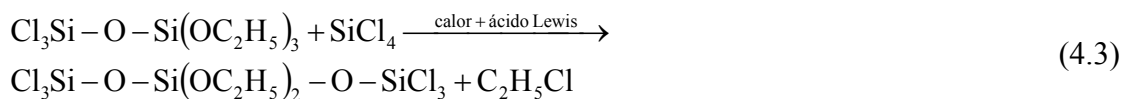
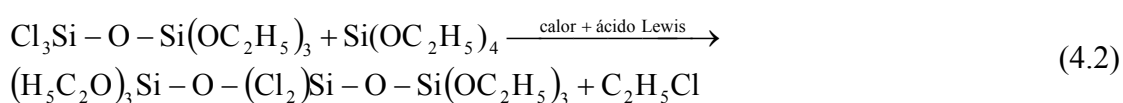
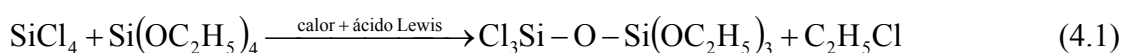
**Figura 4.1:** Esquema representando o metaloceno suportado através da técnica de encapsulamento.

Técnicas semelhantes têm sido aplicadas para a heterogeneização de espécies, tais como: (i)  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PdCl}_2$ , usado na síntese de fármacos (Talhami et al, 2006), (ii) metaloproteínas (tal como a hemoglobina), sem a perda de suas reatividades químicas (Dunn et al, 1998), (iii) enzimas (tal como a lipase), sem a perda das atividades biológicas (Kato et al, 2002) e (iv) células vivas (tal como a *Saccharomyces cerevisiae*), sem a perda da sua capacidade de reprodução (Livage, 1997).

No entanto, e apesar de seu emprego em diversas áreas, a literatura não apresenta até o momento qualquer estudo sobre a aplicação da imobilização via encapsulamento para a síntese de catalisadores para polimerização de olefinas. Uma das principais vantagens que essa metodologia vem apresentando é a preservação das características do complexo a ser imobilizado, isto é, das suas propriedades e reatividades. Em comparação com o método de *grafting*, que é o mais empregado para heterogeneização de metalocenos em sílica, pode-se esperar que o método de encapsulamento permita: (i) um aumento na quantidade de complexo imobilizado (já que o encapsulamento independe da disponibilidade e acessibilidade de grupos silanol, necessários para garantir a reação com o complexo), (ii) redução da geração de espécies bidentadas, oriundas da reação de dois ligantes (cloro) do metaloceno com grupos silanol vicinais, que geram sítios inativos e (iii) uma melhor distribuição do complexo ao longo da partícula de sílica. Além disso, efeitos eletrônicos podem ser potencialmente inseridos e controlados através do uso de suportes com centros ácidos, isto é, que tenham metais de coordenação insaturada, tal como  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  por exemplo.

A tecnologia de sol-gel permite a produção de sólidos de forma simples, além de possibilitar o controle da morfologia da partícula (esfericidade, diâmetro e área específica, por exemplo) e a modificação do óxido com materiais orgânicos ou inorgânicos (funcionalização da superfície). Um dos principais empregos do método sol-gel é a obtenção de materiais de composição uniforme, inclusive nas escalas de 10-100 nm (Hench e West, 1990). De uma forma geral, dois procedimentos experimentais, baseados no método sol-gel, são bastante difundidos na literatura: o primeiro, e mais empregado, envolve a hidrólise e condensação de um alcóxido metálico em meio básico ou ácido. O segundo método consiste na reação de polimerização por condensação de um alcóxido e um cloreto, que podem ser do mesmo metal ou não, na presença de um ácido de Lewis que serve de catalisador. Nesta segunda rota não há

o emprego de água e, por isso, é denominada não-hidrolítica. Tendo em vista que os complexos metallocênicos são degradados na presença de umidade e oxigênio, a primeira rota pode ser descartada de imediato para o emprego na heterogeneização de metallocenos. As Equações 4.1-4.3 representam esquematicamente as reações envolvidas na rota sol-gel não-hidrolítica compreendendo tetracloreto de silício ( $\text{SiCl}_4$ ) e tetraetil ortosilicato ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , TEOS), catalisada por um ácido de Lewis ( $\text{FeCl}_3$ , por exemplo), para a produção de  $\text{SiO}_2$ . Os cloretos e o grupo etóxi são os grupos reativos da policondensação, que é iniciada pela reação dada na Equação 4.1. Os grupos reativos residuais prosseguem em reação como mostrado nas Equações 4.2 e 4.3. A estequiometria global é dada pela Equação 4.4. Ao longo do tempo, uma rede tridimensional e amorfa do óxido é formada.



Durante o preparo do óxido, o meio reacional passa por diversas fases. Inicialmente, todos os reagentes são líquidos e uma solução é formada. Após algum tempo, uma fase sol é formada a partir do crescimento da rede de óxido. Prosseguindo a reação, o tamanho das estruturas aumenta cada vez mais e, ao atingir uma dimensão suficientemente grande, o meio reacional torna-se viscoso, caracterizando a fase gel (gelificação). Nesse ponto, a mobilidade das cadeias é reduzida e as reações envolvidas ocorrem lentamente. As condições experimentais para secagem do gel têm grande influência sobre o diâmetro de poro médio, devido a efeitos de contração do poro (Hench e West, 1990).

Invariavelmente, a reação estequiométrica é difícil de ser atingida e grupos reativos residuais devem permanecer no produto final. Na presente tese, uma etapa de lavagem do sólido com tetraetil alumínio (TEA) teve como objetivo consumir grupos etóxi residuais, que potencialmente poderiam atuar como venenos catalíticos.

## 4.2 Imobilização de Metallocenos via Encapsulamento

O encapsulamento de metallocenos foi realizado concomitantemente à síntese da sílica pelo método sol-gel não-hidrolítico, baseado nos estudos de Hay e Haval (1998) e Bourget et al (1998), a fim de averiguar eventuais reações entre o metalloceno e reagentes envolvidos. Tais reações podem levar a modificações estruturais do complexo, ou mesmo, a sua degradação completa com a perda da atividade catalítica. Desta forma, modificações foram feitas no sentido de evitar, ou minimizar, a degradação do metalloceno durante a síntese por ação do calor e por reação com algum dos grupos reativos. A relação entre a rota de síntese e

a atividade catalítica em polimerização de etileno foi tomada como resposta para fins de otimização do protocolo de encapsulamento dos metallocenos.

### 4.2.1 Síntese de encapsulamento

Escolheu-se por imobilizar diferentes metallocenos (ver Tabela 4.1) em uma matriz de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), e também sílica-titânia ( $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ), com o objetivo de: (a) avaliar algumas rotas de encapsulamento, (b) caracterizar os catalisadores, (c) avaliar a influência de diferentes estruturas do complexo metalocênico sobre a morfologia do suporte e (c) avaliar o desempenho dos catalisadores (mostrado no Cap. 4).

**Tabela 4.1:** Descrição dos metallocenos usados na imobilização por encapsulamento.

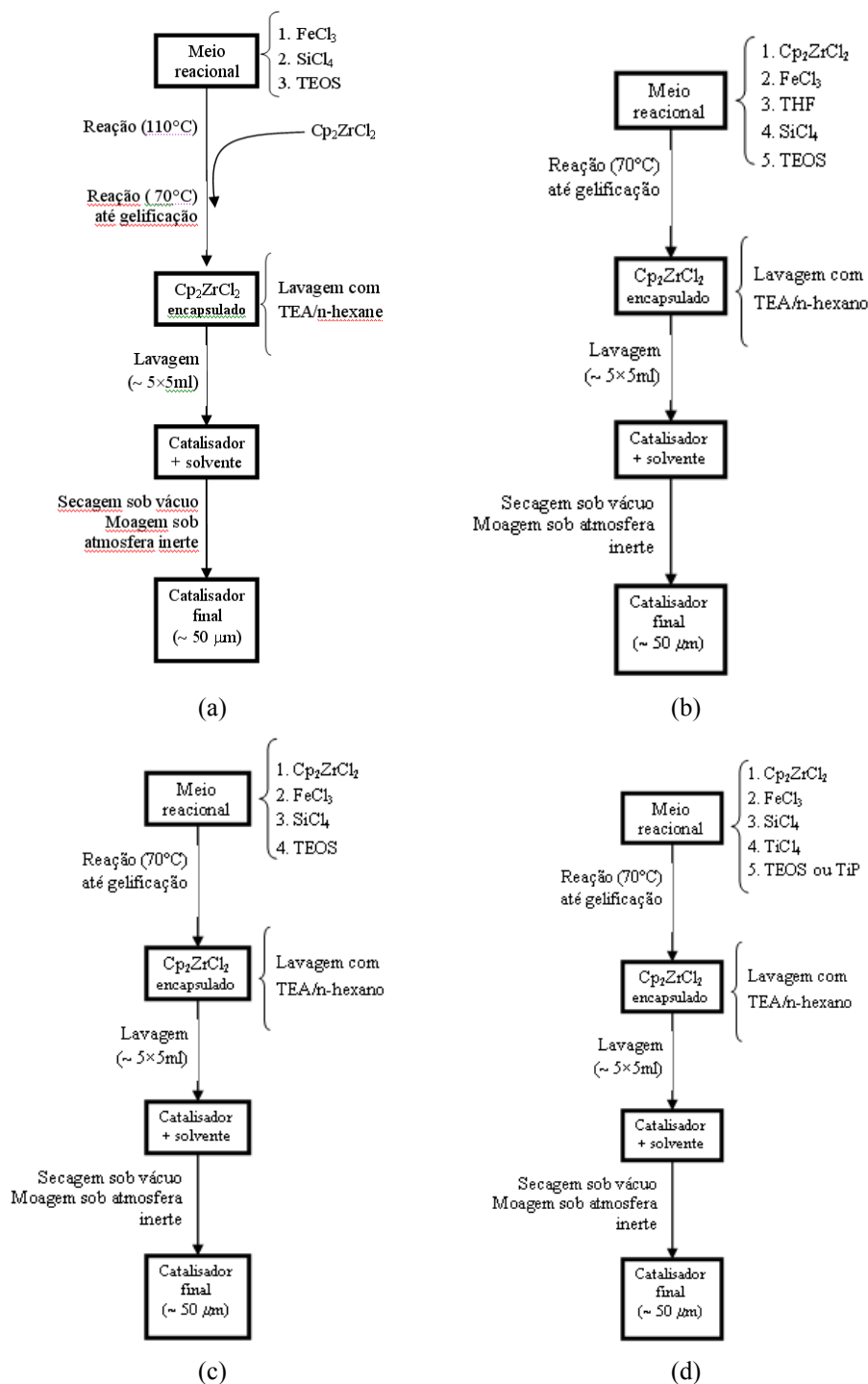
<b>Metaloceno</b>	<b>Suporte</b>	<b>Metaloceno/rota</b>
$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$	$\text{SiO}_2$	$\text{CpZr/c11}$
$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$	$\text{SiO}_2$	$\text{CpZr/c21}$
$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$	$\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$	$\text{CpZr/d}$
$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$	$\text{SiO}_2$	$\text{CpTi/c11}$
$\text{Cp}_2\text{HfCl}_2$	$\text{SiO}_2$	$\text{CpHf/c11}$
$\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$	$\text{SiO}_2$	$\text{EtInd/c11}$
$\text{Et(IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$	$\text{SiO}_2$	$\text{EtIndH/c11}$
$\text{Me}_2\text{Si(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$	$\text{SiO}_2$	$\text{MeSi/c11}$
$(^n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	$\text{SiO}_2$	$n\text{Bu/c11}$
$(^i\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	$\text{SiO}_2$	$i\text{Bu/c11}$
$(^t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	$\text{SiO}_2$	$t\text{Bu/c11}$

De acordo com a Tabela 4.1, os metallocenos investigados eram dotados de diferentes centros metálicos ( $M = \text{Zr, Ti e Hf}$ ), de diferentes esferas de coordenação, dadas pelos substituintes no anel ciclopentadienila,  $(\text{RCp})_2\text{ZrCl}_2$  ( $R = \text{H, } ^n\text{Bu, } ^i\text{Bu, } ^t\text{Bu}$ ) e, também, pela presença de pontes ( $\text{Et} = \text{etileno}$ ) entre os anéis ( $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$  e  $\text{Et(IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ ).

Além disso, quatro rotas diferentes foram investigadas, conforme descrição na Parte Experimental. Para facilitar a discussão, o esquema das rotas é reproduzido na Figura 4.2.

As sínteses realizadas seguindo as rotas **a** e **b** não levaram a uma gelificação. Isso pode ser atribuído ao volume de solvente utilizado, que poderia estar retardando, ou até mesmo impedindo, a cinética de formação do óxido. A rota **c**, que usa um volume reduzido de solvente, levou à formação do gel em aproximadamente 4 h. Tendo essa rota como base, foram testadas algumas razões  $\text{SiCl}_4\text{:TEOS}$  ( $1:1 \rightarrow \text{c11}$  e  $2:1 \rightarrow \text{c21}$ ) e a substituição de parte do  $\text{SiCl}_4$  por  $\text{TiCl}_4$ , originando a rota **d** ( $\text{TiCl}_4\text{:SiCl}_4\text{:TEOS} = 1:1:2$ ). Além disso, essa rota também foi usada para testar o encapsulamento em  $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ , substituindo o  $\text{TiCl}_4$  por  $\text{WCl}_6$  na devida proporção estequiométrica (rota **d** modificada).

Os sólidos resultantes foram caracterizados por um conjunto de técnicas complementares visando a descrição dos sistemas em termos do teor de metalloceno suportado, de propriedades estruturais e texturais e, também, da natureza química das espécies. Além disso, estudos teóricos foram realizados para investigar possíveis interações entre o complexo imobilizado e a estrutura do óxido que o envolve.



**Figura 4.2:** Rotas de heterogeneização do metaloceno em sílica via encapsulamento.

Um acompanhamento da evolução da reação sol-gel para a rota **c11** foi realizada controlando-se quantitativamente os elementos Si e Cl via microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de energia dispersa de Raios-X (SEM-EDX). Isso permitiu estabelecer uma razão entre os elementos analisados e, assim, avaliar a conversão dos reagentes na formação do óxido quando ocorre a formação visual da fase gel. Durante a reação, uma alíquota do meio reacional foi retirada e colocada diretamente sobre um porta-amostra para secar ao ar. Conforme mostrado na Tabela 4.2, a razão Si/Cl obtida a partir de 3



horas é próxima da unidade, o que significa que a reação atinge uma alta conversão para esse tempo de reação. Entretanto, nesse tempo ainda não é visível a formação da fase gel, que irá aparecer claramente em aproximadamente 4 horas, mas a viscosidade do meio reacional é bastante elevada. É importante ressaltar que pode haver conversão, com a possível perda de cloro, devido à hidrólise do meio reacional pela umidade do ar durante o preparo da amostra para a microscopia. Apesar desse fato, os resultados apontam uma evolução da reação de forma nítida, permitindo definir o tempo o que torna válido os dados apresentados. Assim, a conversão dos reagentes no tempo de reação, que inicialmente foi baseada na formação visual da fase gel, pode ser considerada adequada.

**Tabela 4.2:** Razão mássica Si/Cl durante a síntese sol-gel da rota **c11**.

Tempo (h)	Si/Cl
0	0,39 <sup>a</sup>
1	4,70
2	52,63
3	97,01

a- Calculado pela estequiometria da reação.

#### 4.2.2 Caracterização dos catalisadores

A influência da rota de encapsulamento sobre o teor de metal imobilizado foi avaliada, conforme é mostrado na Tabela 4.3. Comparando os catalisadores CpZr/**c11** e CpZr/**c21**, o teor de Zr é menor no CpZr/**c21** devido à maior massa de óxido formada. A razão para tal pode estar relacionada à maior conversão, devido ao excesso de SiCl<sub>4</sub> no meio reacional. Já na rota **d**, um maior teor de metal foi encontrado sem usar excesso de tetracloreto (neste caso SiCl<sub>4</sub> + TiCl<sub>4</sub>). O teor de metal no catalisador pode estar relacionado, de alguma forma, com o ambiente de imobilização gerado pela presença do titânio quando incorporado à rede de óxido formado. O catalisador CpZr/**d** apresentou um teor de 10% de TiO<sub>2</sub>.

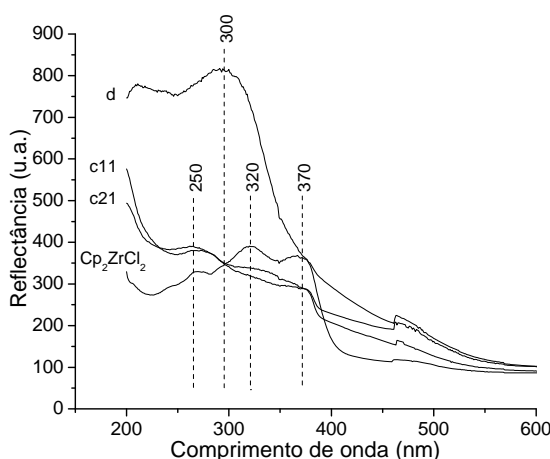
**Tabela 4.3:** Incorporação de Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> na matriz via encapsulamento determinada por RBS.

Metaloceno/rota	Metaloceno encapsulado (% Zr) <sup>a</sup>	Matriz
CpZr/ <b>c11</b>	1,02	SiO <sub>2</sub>
CpZr/ <b>c21</b>	0,60	SiO <sub>2</sub>
CpZr/ <b>d</b>	1,55	(SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> )

a- Valor teórico: 1,50 % Zr.

Os catalisadores foram também analisados por UV-DRS (Figura 4.3). Nos catalisadores CpZr/**c11** e CpZr/**c21** são observadas duas bandas. As bandas centradas em 370 e em 250 nm são atribuídas à transferência de carga ligante-metal (LMCT) Cp→Zr e as transições envolvendo o metal, respectivamente (McKittrick e Jones, 2004). Essas bandas também foram encontradas no espectro do Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> puro, conforme esperado. Todavia, o espectro do Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> puro mostra uma banda centrada em 320 nm, atribuída à transferência LMCT Cl→Zr, que não é evidente em nenhum dos Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> encapsulados (CpZr/**c11** ou CpZr/**c21**). A menor intensidade da banda de transferência LMCT Cl→Zr nos catalisadores

encapsulados pode ser decorrente do baixo teor de metaloceno encapsulado. Alternativamente, esse resultado pode ser também atribuído à reação do Cl com TEA durante o processo de lavagem, alquilando o complexo metalocênico. O espectro eletrônico do catalisador CpZr/d é significativamente diferente, mostrando uma banda larga em 300 nm, atribuída a LMCT O→Ti (Murata et al, 2003; Costa et al, 2005). Esse resultado é um indicativo da incorporação do Ti à matriz de óxido através da formação da ligação Si-O-Ti. As duas bandas relativas ao Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> são sobrepostas pela banda do Ti e não aparecem no catalisador CpZr/d. Os resultados de UV-DRS são importantes e evidenciam que a degradação do metaloceno devido à possíveis reações com os reagentes ou subprodutos da reação sol-gel pode ser desconsiderada.



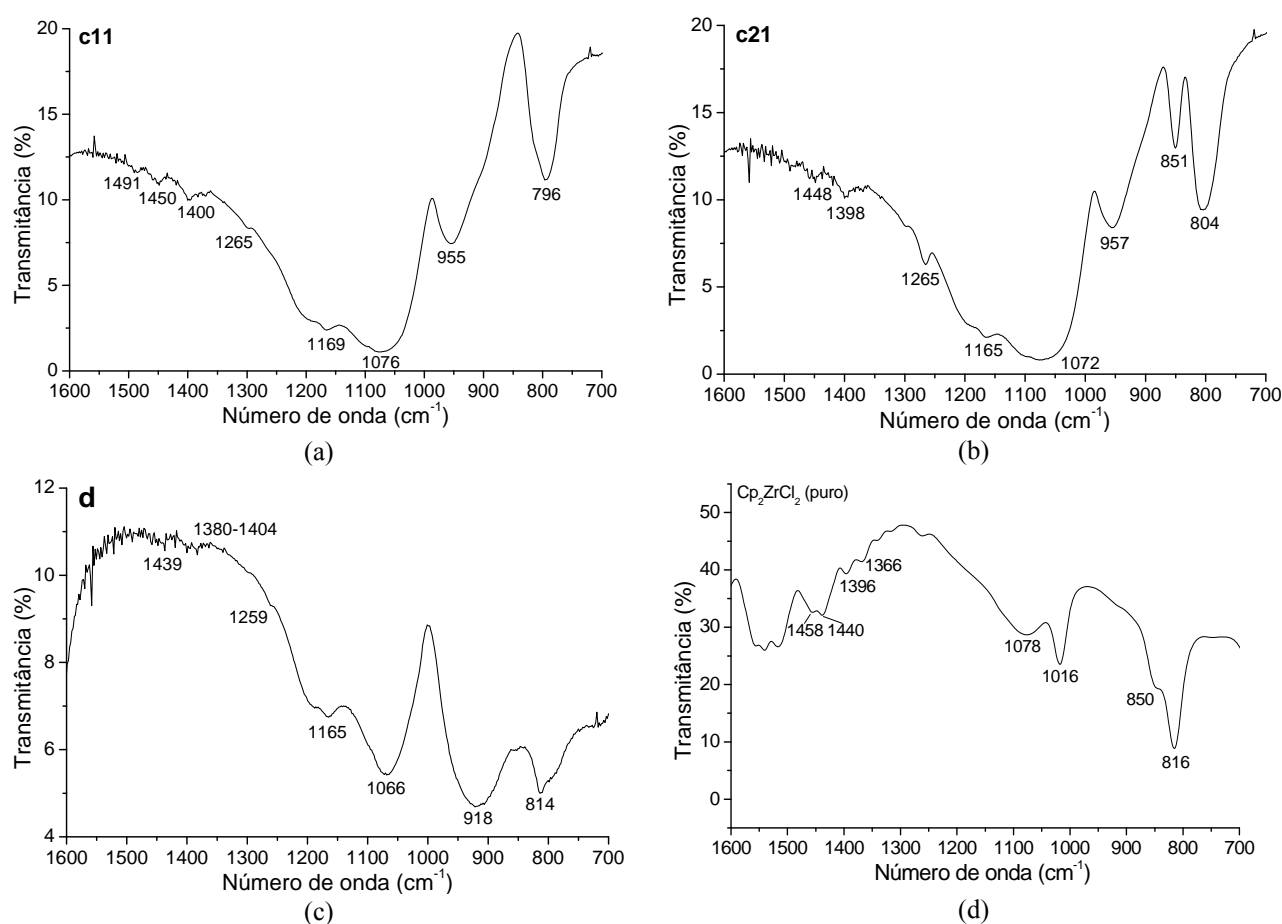
**Figura 4.3:** UV-DRS dos catalisadores encapsulados CpZr/c11, CpZr/c21 e CpZr/d e do Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> puro inserido para comparação.

Os espectros resultantes da análise dos catalisadores CpZr/c11, CpZr/c21 e CpZr/d por FTIR são mostrados na Figura 4.4. A matriz de sílica pode ser observada pelo pico centrado em 1072 cm<sup>-1</sup>, encontrado nos catalisadores CpZr/c11, CpZr/c21 e CpZr/d, que é atribuído ao estiramento assimétrico Si-O em Si-O-Si (Vansant, Van der Voort e Vrencken, 1995). Esse pico tem sido relacionado à formação de uma estrutura cíclica volumosa de sílica (Bellamy, 1975; Khrisman, Stout e Watanabe, 1990). O pico ao redor de 1165 cm<sup>-1</sup> é atribuído à SiO<sub>2</sub> tetraédrica em uma rede tridimensional. O pico adicional, localizado em 1259-1265 cm<sup>-1</sup> e que apresentou maior intensidade no CpZr/c21, é relacionado à presença de estruturas de SiO<sub>2</sub> amorfa formadas por placas (Khrisman, Stout e Watanabe, 1990). Esse resultado evidencia que o excesso de SiCl<sub>4</sub>, usado na rota c21, favorece a formação de diferentes tipos de estruturas de sílica.

O efeito da segunda esfera de coordenação, que pode impor defeitos à rede do óxido, é identificado no estiramento simétrico (Si-O) em Si-O-X em torno de 950 cm<sup>-1</sup> (Naydevov, Tosheva e Sterte, 2002). Defeitos pontuais dessa natureza podem ser identificados nos catalisadores CpZr/c11 e CpZr/c21. Da mesma forma, o pico localizado em 918 cm<sup>-1</sup> foi observado somente no catalisador CpZr/d e é atribuído ao estiramento simétrico (Si-O) de SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> tetraédrico ligado a Ti, o que confirma a incorporação do Ti à rede do óxido (Davis e Liu, 1997; Gürboga, Tel e Altas, 2006; Shifu e Gengyu, 2006).

Os picos localizados na região de  $1300\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ , que não estão bem definidos nos espectros, são atribuídos ao estiramento C-C e C-H do anel Cp em complexos  $\eta^5$ , que é o caso do  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (Tsutsui, 1971; Colthup, 1990; Turunen e Pakkanen, 2007). Os picos de  $796\text{-}814\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos à vibração C-H fora-do-plano. Esse mesmo pico é encontrado em mais alto número de onda ( $816\text{ cm}^{-1}$ ) no espectro do  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  puro (Figura 4.4d), evidenciando algum tipo de interação do suporte com o metalloceno.

Alguns picos atribuídos ao anel Cp podem também ser relacionados à presença de anel aromático, como o tolueno, que pode ser residual da síntese. Os picos ao redor de  $800$  e  $950\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídos à deformação fora-do-plano simétrica e angular do CH em benzenos monobstituídos, respectivamente. Já os picos ao redor de  $1450$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$  são atribuídos à deformação lateral e simétrica do anel, respectivamente. O pico em  $3000\text{ cm}^{-1}$  (não mostrado) é associado ao estiramento C-H em (=)C-H em compostos aromáticos (Lambert et al, 1987; Silverstein, Bassler e Morrill, 1991).



**Figura 4.4:** Espectros de FTIR dos catalisadores encapsulados: (a)  $\text{CpZr/c11}$ , (b)  $\text{CpZr/c21}$ , (c)  $\text{CpZr/d}$  e (d)  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  preparados em pastilhas de KBr. N° de varreduras: 24. Resolução:  $4\text{ cm}^{-1}$ .

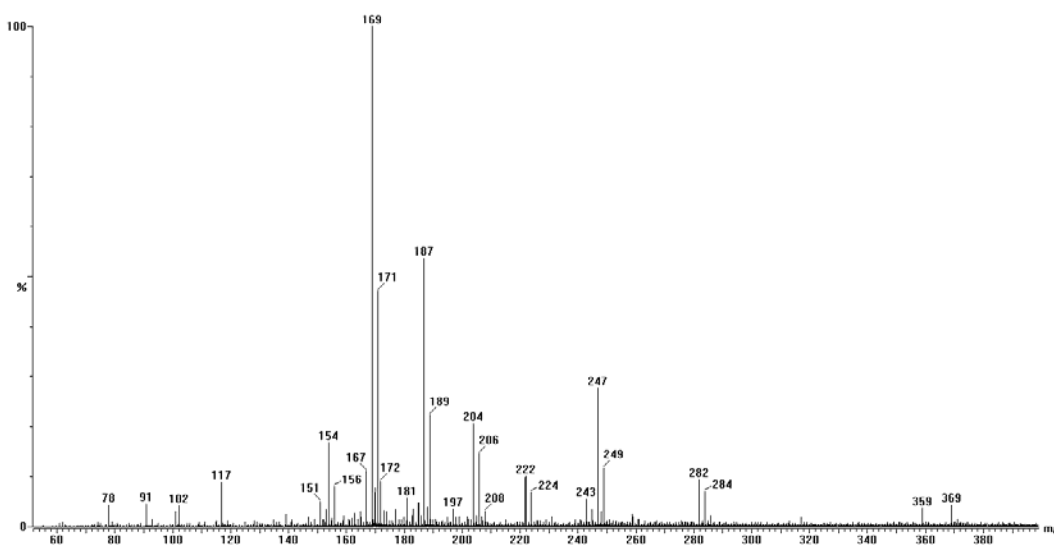
A Tabela 4.4 mostra de forma resumida as principais atribuições de FTIR discutidas.

**Tabela 4.4:** Atribuições dos espectros de FTIR.

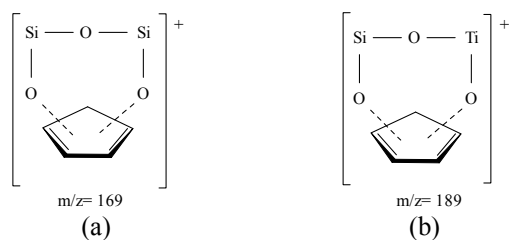
Nº de Onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição
796-814 (metaloceno encapsulado)	deformação fora-do-plano do C-H do anel Cp
816 (metaloceno puro)	
918	estiramento assimétrico do Si-O em Si-O-Ti
950	defeitos em Si-O da rede de sílica
1072	estiramento assimétrico do Si-O em Si-O-Si
1165	SiO <sub>2</sub> tetraédrico em rede tridimensional
1259-1265	SiO <sub>2</sub> amorfo formado por placas
1300-1400	estiramento simétrico ou assimétrico de C-C e C-H do anel Cp em ligação η <sup>5</sup>

Refs.: Tsutsui (1971); Bellamy (1975); Lambert et al (1987); Colthup (1990); Khrisman, Stout e Watanabe (1990); Silverstein, Bassler e Morrill (1991); Vansant, Van der Voort e Vrencken (1995); Davis e Liu (1997); Naydevov, Tosheva e Sterte (2002); Gürboga, Tel e Altas (2006); Shifu e Gengyu (2006); Turunen e Pakkanen (2007).

Os catalisadores CpZr/**c11**, CpZr/**c21** e CpZr/**d** foram analisados usando espectroscopia de massas por tempo de voo com dessorção-ionização induzida por laser (LDI-TOF-MS). Os espectros obtidos foram muito semelhantes. Um espectro típico obtido é mostrado na Figura 4.5 e, como é possível observar, a espécie de maior intensidade apresentou m/z= 169.

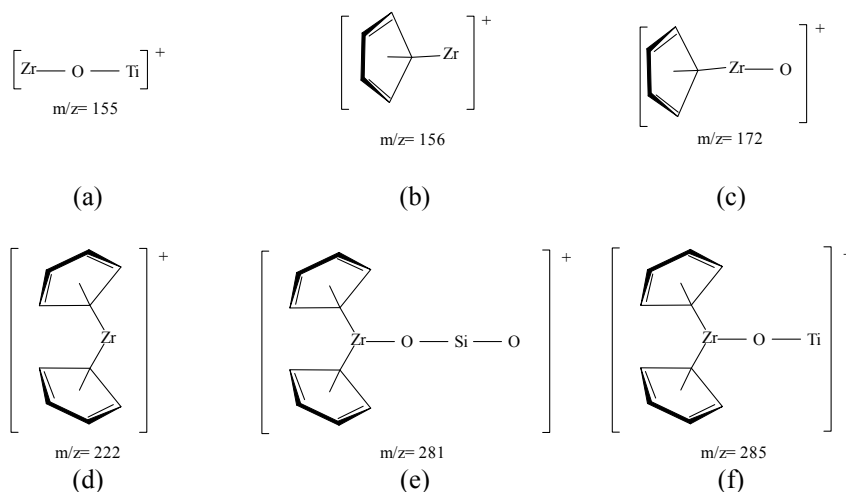
**Figura 4.5:** Espectro de massa no modo positivo do catalisador encapsulado CpZr/**d**.

Poucos estudos têm utilizado LDI- ou MALDI-TOF-MS na caracterização de complexos metallocênicos. Dentre estes poucos exemplos pode-se citar o trabalho de Santos et al (2000b), Duderstadt et al (2007) e Silveira (2008). Certamente, o grande número de picos encontrados na Figura 4.5 advém de espécies formadas por diversos mecanismos de fragmentação e reações paralelas. O pico em m/z= 169 é atribuído à espécie mostrada na Figura 4.6a a partir da fragmentação do complexo metallocênico e do suporte. De forma similar, o pico em m/z= 189 é associado à espécie ilustrada na Figura 4.6b. A menor intensidade do pico em m/z= 189, que tem a presença de Ti na estrutura, está em concordância com a menor concentração desse elemento na matriz, que é equivalente à apenas 10 % em massa de TiO<sub>2</sub>/(SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>).



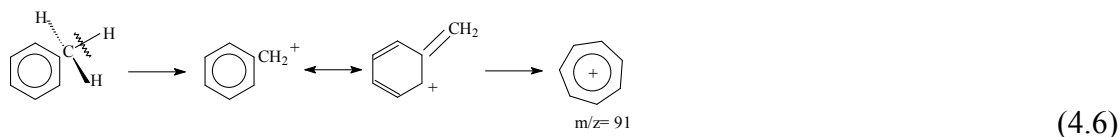
**Figura 4.6:** Atribuições do espectro de massa do catalisador encapsulado CpZr/d para  $m/z=169$  e 189.

Já os picos em  $m/z=155$ , 156, 172, 222, 281 e 285, de menor intensidade em relação ao  $m/z=169$ , são atribuídos as espécies mostradas na Figura 4.7. Espécies similares foram propostas para catalisadores preparados em sílicas híbridas (Santos et al, 2000b) e via *grafting* a partir de  $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$  em sílica (Silveira, 2008).



**Figura 4.7:** Atribuições do espectro de massa do catalisador encapsulado CpZr/d para  $m/z=155$ , 156, 172, 222, 281 e 285.

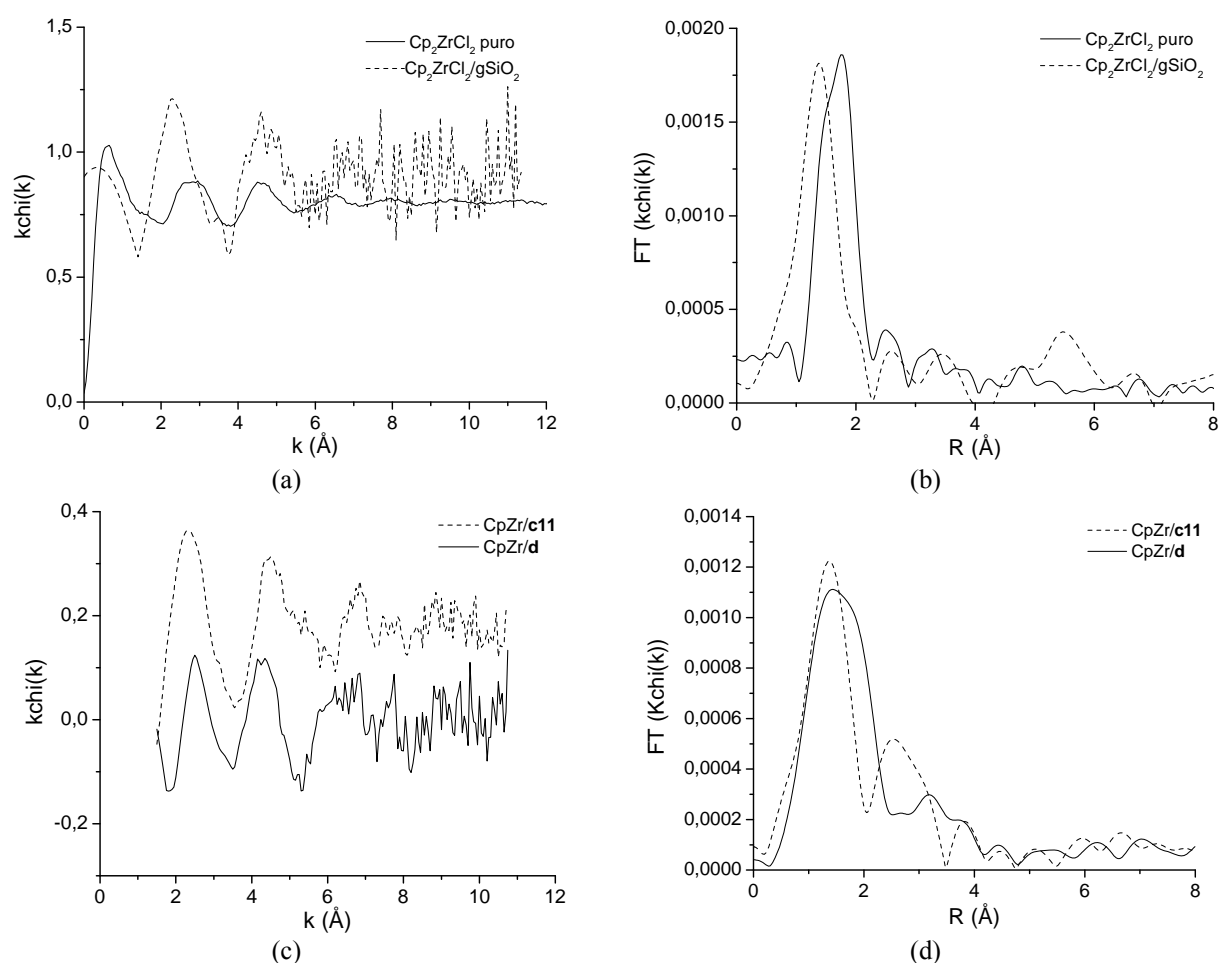
Os picos de menor intensidade em  $m/z=77$  e 91 podem ser associados à fragmentação de tolueno remanescente da síntese sol-gel, conforme mostrado nas Equações 4.5 e 4.6, sendo que nesse último caso, ocorre a formação do íon trophilium.



As espécies que foram atribuídas aos picos em  $m/z=155$ , 172, 281 e 285 evidenciam uma ligação entre o metalloceno e o suporte para a fixação do complexo à matriz. Contrariamente, os picos em  $m/z=169$  e 189 indicam que o metalloceno não está ligado ao suporte pelo Zr, mas tendo forte interação com o oxigênio da rede de óxido via o anel Cp.

Indícios dessa interação foram encontrados na análise de FTIR, pelo deslocamento dos picos associados ao estiramento C-C e C-H do anel, em comparação ao complexo não suportado. Tendo em vista a maior intensidade do sinal em  $m/z = 169$  e  $189$ , pode-se dizer que o complexo metalocênico encontra-se preferencialmente encapsulado, isto é, livre de uma ligação evidente com o suporte.

Os catalisadores CpZr/c11 e CpZr/d foram analisados por espectroscopia de absorção de Raios-X (EXAFS) com o objetivo de avaliar a estrutura atômica local ao redor do Zr. A Figura 4.8a,b mostra os sinais de EXAFS e as suas respectivas transformadas de Fourier (TF) obtidos para o Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> não suportado (puro) e suportado via *grafting* em sílica. Por sua vez, a Figura 4.8c,d mostra o mesmo para os catalisadores encapsulados CpZr/c11 e CpZr/d.



**Figura 4.8:** Espectro de EXAFS e a respectiva transformada de Fourier do Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> não suportado (a,b), suportado via *grafting* em SiO<sub>2</sub> (a,b) e encapsulado em SiO<sub>2</sub> (c,d) e em SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (c,d).

A transformada de Fourier (TF) do Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> puro apresenta um pico principal próximo a 1,8 Å (sem correção de fase), enquanto que o Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> suportado em SiO<sub>2</sub> apresenta o pico respectivo deslocado para distâncias mais curtas, em torno de 1,4 Å (também sem correção de fase). Com a adsorção do Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> no suporte a distância média do Zr com os átomos vizinhos é mais curta do que quando o metaloceno está puro. Pode-se

também ressaltar que as amplitudes das TFs permanecem as mesmas sugerindo que a adsorção no suporte não conduz a um aumento na desordem ao redor do Zr.

No caso dos dois catalisadores nota-se que as TFs apresentam amplitude mais baixa do que na Figura 4.8a,b, sugerindo em uma primeira análise que o Zr se encontra nos catalisadores encapsulados em um ambiente químico mais desordenado. Além disso, o catalisador CpZr/c11 apresenta 2 picos definidos, o primeiro permanece em 1,4 Å e aparece um novo pico em 2,6 Å associado a segundos vizinhos. O catalisador CpZr/d apresenta um primeiro pico mais largo.

Para melhor entender as modificações ocorridas foram feitos ajustes dos diferentes picos das TFs e os resultados das distâncias obtidas estão apresentados na Tabela 4.5. Como os resultados de EXAFS foram realizados na borda K do Zr (17998 eV) e levando em conta que o Zr está diluído nos catalisadores encapsulados, a relação sinal ruído é baixa e o erro associado aos números de coordenação e desordem são bastante altos. Dessa forma, optou-se por apresentar unicamente os valores das distâncias de ligação.

A Tabela 4.5 mostra as distâncias interatômicas encontradas entre Zr-C, que nesse caso representa a distância média entre o Zr e os carbonos do anel Cp, Zr-O e Zr-Cl. A distância Zr-C ( $d_{Zr-C}$ ) do complexo metalocênico quando suportado sobre SiO<sub>2</sub> via *grafting* é mais curta do que no complexo metalocênico puro. Aparece também uma distância Zr-O, que é atribuída à interação do metaloceno com o substrato. Esse resultado está em concordância com a análise qualitativa da TF descrita anteriormente.

**Tabela 4.5:** Distâncias Zr-C ( $d_{Zr-C}$ ) e Zr-O ( $d_{Zr-O}$ ) encontradas por EXAFS para os metalocenos encapsulados CpZr/c11 e CpZr/d.

	$d_{Zr-C}$ (Å)	$d_{Zr-O}$ (Å)	$d_{Zr-Cl}$ (Å)
CpZr/c11	2,39	2,03	-
CpZr/d	2,78	2,17	-
Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> <sup>a</sup>	2,34	-	2,50
Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /gSiO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	1,50	2,02	-

a- Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (Silveira et al, 2008b).

b- Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> imobilizado via *grafting* em SiO<sub>2</sub> (Silveira et al, 2008b).

De forma oposta ao método *grafting*, a distância Zr-C ( $d_{Zr-C}$ ) do complexo metalocênico quando encapsulado é maior que aquela do próprio complexo não suportado. O catalisador CpZr/d, onde o suporte é o óxido binário SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, apresenta uma maior  $d_{Zr-C}$  em relação ao CpZr/c11, onde o suporte é apenas SiO<sub>2</sub>. Silveira et al (2008b) apontaram que a  $d_{Zr-C}$  é influenciada por interações do anel Cp com grupos silanóis remanescentes na superfície da sílica, que, quando existentes, levam ao aumento dessa distância. Indícios de uma interação entre o suporte e o anel Cp já foram apontados por FTIR e LDI-TOF-MS e, agora, a maior distância Zr-C reforça essas evidências, dando suporte à hipótese levantada. Essa interação é mais significativa quando o metaloceno está encapsulado em suportes ácidos tipo SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>.

Os resultados de EXAFS também apontam à presença do oxigênio na esfera de coordenação do Zr. Como pode-se observar na Tabela 4.5, a distância Zr-O ( $d_{Zr-O}$ ) estimada é muito semelhante àquela encontrada para o catalisador sintetizado via *grafting* em SiO<sub>2</sub>, principalmente para o CpZr/c11. Esse resultado evidencia que os efeitos do ambiente de imobilização sobre o metaloceno não se restringem apenas à interação via o anel Cp. O catalisador CpZr/d, onde o Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> é encapsulado em SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, apresenta uma maior distância Zr-O em relação ao catalisador CpZr/c11, onde o suporte é somente SiO<sub>2</sub>. Esse resultado é um indício da imobilização preferencial do metaloceno nas regiões formadas por Si-O-Ti em vez de regiões Si-O-Si. A preferência do metaloceno pela imobilização em SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> também foi verificada pelo maior teor de metaloceno encapsulado nesse suporte encontrado via RBS.

Mudanças no número de coordenação e no comprimento de ligação devido à diferenças na primeira esfera de coordenação refletem as variações eletrônicas do complexo quando este interage com o suporte de forma tridimensional (Van Santen, 1991). As diferenças de estrutura no complexo metalocênico encapsulado entre os catalisadores CpZr/c11 e CpZr/d podem ser decorrentes das alterações do ambiente de imobilização dos respectivos suportes SiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, tal como a presença de sítios de coordenação insaturada no caso do óxido binário.

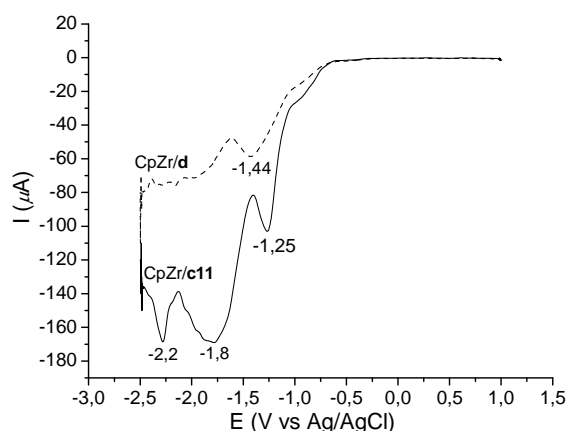
Cabe ressaltar que os espectros de EXAFS não indicam a presença de cloro na esfera de coordenação do Zr. É importante lembrar que os resultados de UV-DRS não indicavam a LMCT Cl→Zr. Esses dois resultados confirmam a hipótese de alquilação do metaloceno pelo TEA durante a síntese do catalisador.

A partir dos resultados de UV-DRS, FTIR, LDI-TOF-MS e EXAFS é possível concluir que o metaloceno não se encontra inerte ao suporte no ambiente de imobilização propiciado pelo encapsulamento, apresentando diferenças na estrutura e na esfera de coordenação. Os resultados indicam que a esfera de coordenação é formada pelos anéis Cp, etila e o oxigênio da rede de óxido. Certamente, essas mudanças podem interferir no desempenho do complexo durante a polimerização em termos de atividade e propriedades do polímero gerado.

Os catalisadores CpZr/c11 e CpZr/d foram caracterizados por voltametria de pulso diferencial (VPD). Conforme observado na Figura 4.9, o espectro do CpZr/c11 mostra a presença de três picos catódicos, localizados em -1,25, -1,80 e -2,20 V. O pico em -1,25 V é relacionado ao processo de redução do Zr<sup>4+</sup>→Zr<sup>3+</sup>, conforme mostrado pela Equação 4.7 (Costa et al, 2005; Silveira et al, 2008a). Esse pico está deslocado em comparação ao obtido para o mesmo complexo metalocênico não suportado (-1,70 V), evidenciando a existência de alguma forma de interação entre o metaloceno e o suporte. Além disso, esse deslocamento indica que o Zr encontra-se com uma menor densidade eletrônica que o complexo original não suportado. O pico localizado em -1,80 V, que é comparável ao valor encontrado para o metaloceno não suportado (-1,90 V), é atribuído à redução que ocorre a partir do complexo [Cp<sub>2</sub>Zr<sup>3+</sup>Cl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, conforme Equação 4.8. Já o pico em -2,20 V é relacionado à redução do Zr<sup>3+</sup>→Zr<sup>2+</sup> (Equação 4.9), que é possível devido à perda de um dos anéis Cp.







**Figura 4.9:** VPD dos catalisadores encapsulados CpZr/c11 e CpZr/d.

O catalisador CpZr/d exibe um perfil diferente, tendo apenas um pico localizado em -1,44 V, que é mais largo e menos intenso que o pico equivalente no catalisador CpZr/c11 (-1,25 V). Além disso, o valor do pico é menor que o do catalisador CpZr/c11, o que indica que a densidade eletrônica do Zr no catalisador CpZr/d é maior. No catalisador CpZr/d, somente o pico referente à redução  $Zr^{4+/3+}$  foi observado. A inibição da ocorrência das demais reações de redução pode ser interpretada como a ação do ambiente ao redor do metaloceno, que de alguma forma está estabilizando o complexo, evitando uma redução da densidade eletrônica do Zr. Vale salientar que o catalisador CpZr/d é formado a partir do óxido binário  $SiO_2-TiO_2$ , exibindo ligação Si-O-Ti. Os resultados apresentados para ambos os catalisadores corroboram com as evidências que indicam uma interação entre o metaloceno e o suporte obtidas por FTIR, LDI-TOF-MS e EXAFS.

As propriedades texturais dos catalisadores foram analisadas por adsorção e desorção de  $N_2$  (Tabela 4.6). Comparando os diferentes catalisadores CpZr/c11, CpTi/c11, CpHf/c11 e EtInd/c11, que foram produzidos usando a mesma rota (c11), é possível perceber que a área específica depende da estrutura do metaloceno encapsulado. A maior área específica foi de  $170 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , encontrada para o catalisador EtInd/c11, formado a partir do encapsulamento do  $EtInd_2ZrCl_2$ . Os catalisadores CpZr/c11 e CpZr/c21, que foram sintetizados por diferentes rotas, mas tendo o mesmo metaloceno encapsulado, mostram áreas específicas semelhantes. Por outro lado, o catalisador CpZr/d, que foi sintetizado usando  $SiO_2-TiO_2$  como matriz, apresentou uma área específica de  $370 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , sugerindo uma forte influência da titânio sobre a textura do suporte. Outro resultado importante é o volume de poro reduzido para todos os catalisadores. A influência da estrutura do metaloceno ou do tipo de suporte não foi observada no diâmetro de poro médio, que foi praticamente constante para todos os catalisadores. A área específica reduzida pode ser o resultado do uso de pouco solvente (em comparação com métodos hidrolíticos), levando à formação de um material com baixa retenção do mesmo após a gelificação. O solvente retido na rede serve para modelar os canais de poros que são formados durante a secagem. Como consequência, a falta de solvente no gel pode levar a uma

dependência acentuada da textura em função da estrutura do metaloceno e uma íntima relação do metaloceno com a rede estrutural do óxido (Bergna, 2006).

**Tabela 4.6:** Área específica e diâmetro de poro médio típicos dos catalisadores produzidos por encapsulamento.

Metalloceno/rota	Catalisador <sup>a</sup>	Área específica (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Diâmetro de poro (nm)	Volume de poro (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>
CpZr/c11	Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /eSiO <sub>2</sub>	17 ± 0,040	3,0	0,01
CpZr/c21	Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /eSiO <sub>2</sub>	15 ± 0,032	3,2	0,01
CpZr/d	Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /e(SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> )	370 ± 0,105	3,5	0,32
CpTi/c11	Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub> /eSiO <sub>2</sub>	29 ± 0,038	3,1	0,02
CpHf/c11	Cp <sub>2</sub> HfCl <sub>2</sub> /eSiO <sub>2</sub>	48 ± 0,046	2,6	0,03
EtInd/c11	EtInd <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /eSiO <sub>2</sub>	170 ± 0,041	2,6	0,10

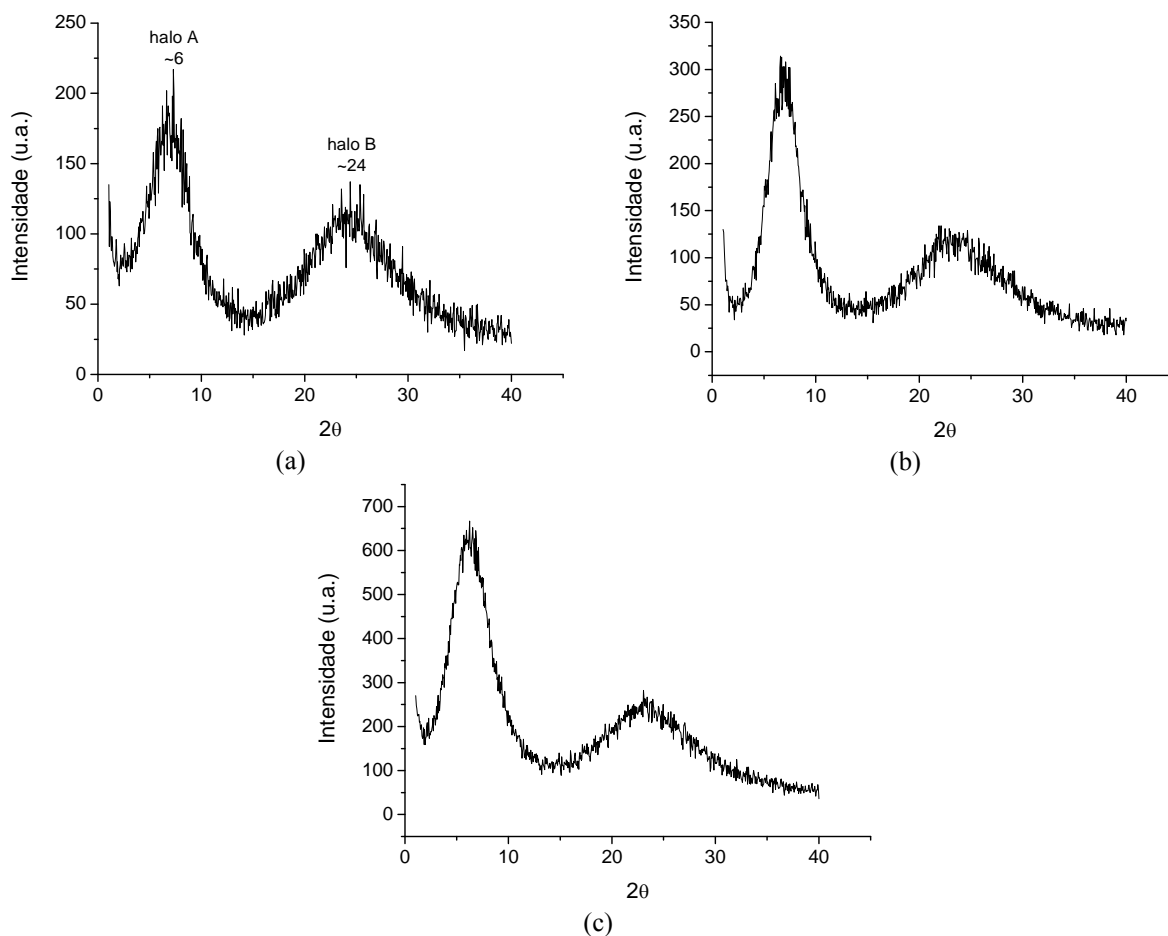
a- A letra “e” na descrição do catalisador denota encapsulado.

b- Pela isoterma de BET, o volume de poro é calculado por  $V_p = D_p \cdot A / 4$ , que considera o poro cilíndrico e com extremidades abertas.

É importante ressaltar que esses valores de área específica são muito diferentes daqueles encontrados para sílicas comerciais usadas como suportes de metalocenos. Por exemplo, as sílicas Grace 948, 955 e 956 têm área específica de 230-250 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e diâmetro médio de poro de 25 nm (Silveira et al, 2007). O principal problema que pode ser associado com a baixa área específica e o pequeno diâmetro de poro é a potencial dificuldade de acesso aos sítios ativos do monômero durante a polimerização.

A estrutura dos catalisadores gerados foi analisada por XRD (Figura 4.10) que mostra a presença de dois *halos* (nomeados A e B). O *halo* em aproximadamente 24° é atribuído à sílica cristobalita e evidencia que parte do material é amorfo, tanto para a rota c11 quanto para a c21 (não mostrada). O catalisador CpZr/d apresentou um *halo* na região de 20-30° atribuído potencialmente à sílica cristobalita e à titânia anatase. Já o *halo* que aparece em torno de 6° para a sílica pode ser associado à presença de estruturas de forma lamelar não-organizadas. Para a sílica-titânia, o mesmo *halo* aparece em aproximadamente 4°.

*Halos* em ângulos relativamente baixos, tal como 6°, não são típicos para sílicas preparadas via métodos sol-gel (hidrolíticos ou não). Por essa razão, atribuições da origem do *halo* A não são encontradas facilmente na literatura de forma explícita. É possível especular que uma fração considerável da sílica obtida pelo método sol-gel é formada por domínios lamelares (placas) em analogia às estruturas em lâminas de silicatos como a crisotila e talco, que apresentam *halos* em 12°, e algumas sílicas com uma organização lamelar, que por sua vez, apresentam *halos* na região de 2°-7° (Sicard et al, 2001; Tran et al, 2006; Henrist, Rulmont e Cloots, 2007; Yu-Xiang et al, 2007). A inexistência de outros *halos* em ângulos mais elevados (além daquele centrado em 24°) indica que as lamelas não estão organizadas, isto é, empilhadas de forma regular. No mesmo sentido, deve-se mencionar que o pico de baixa intensidade no FTIR na região de 1259-1265 cm<sup>-1</sup> já indicava uma estrutura diferenciada da rede de sílica.



**Figura 4.10:** Difratoogramas de XRD do catalisador (a)  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  encapsulado em sílica ( $\text{MeSi}/\mathbf{c11}$ ), (b) do suporte  $\mathbf{c11}$  sintetizado sem metaloceno e com tolueno e (c) do suporte  $\mathbf{c11}$  sintetizado sem metaloceno e sem tolueno.

Em casos específicos, materiais mesoporosos, isto é, contendo uma organização estrutural, podem ser obtidos a partir da utilização de compostos que funcionam como um molde (*template*), tal como surfactantes, e mesmo solventes, de polaridade adequada em um processo sol-gel não-hidrolítico (Niederberger, Bartl e Stucky, 2002; Niederberger, 2007). Alguns catalisadores foram sintetizados usando o método  $\mathbf{c11}$  com modificações com o intuito de encontrar uma possível origem do *halo* em  $6^\circ$ . Em uma primeira tentativa, um catalisador foi sintetizado sem a presença do metaloceno. Entretanto, o difratograma ainda apresenta o *halo* A, conforme mostra a Figura 4.10b, descartando a possibilidade do metaloceno como causa direta e única da existência do *halo*. Em uma segunda tentativa, um catalisador foi sintetizado sem o metaloceno e sem o tolueno. Da mesma forma que a tentativa anterior, o *halo* A ainda é identificado no difratograma (Figura 4.10c). Conforme visto, a estrutura relacionada ao *halo* A não é um resultado da presença do metaloceno, ou mesmo do tolueno, visto que a sílica sintetizada sem esses compostos ainda apresenta o *halo* em aproximadamente  $6^\circ$ . Nesse caso, a possível formação de lamelas pode ser atribuída exclusivamente ao método de síntese utilizado, no caso, sol-gel não-hidrolítico.

Difratoogramas foram obtidos para diferentes catalisadores (isto é, diferentes metalocenos encapsulados) e também para o óxido que serve de suporte. De acordo com os

dados da Tabela 4.7, o *halo* A do suporte **c11** aparece em 6,94°, mas é deslocado para um valor inferior quando um metalloceno está encapsulado. Isso significa que a distância interplanar característica da estrutura ( $d_{001}$ ) aumenta com a presença do complexo (em torno de 3 Å). Já o *halo* B sofre um efeito contrário, mas em uma escala muito inferior em comparação ao *halo* A, o que permite desprezar a alteração.

Tran et al (2006) estudou a expansão das lamelas de sílica usando poli(ácido acrílico) para aplicação em materiais nanoestruturados. Nesse trabalho, um *halo* inicial em 6,5° é deslocado para 5,8°, correspondendo a uma aumento de  $d_{001}$  de 15 Å, quando o ácido é adicionado à estrutura lamelar da sílica. Em comparação com esse trabalho, o metalloceno exibe uma influência de curto alcance no processo de formação, ou organização, das lamelas durante a síntese do óxido, uma vez que leva ao aumento da distância interplanar das mesmas.

**Tabela 4.7:** Detalhamento e dimensões características dos *halos* identificados nos espectros de XRD dos diferentes catalisadores.

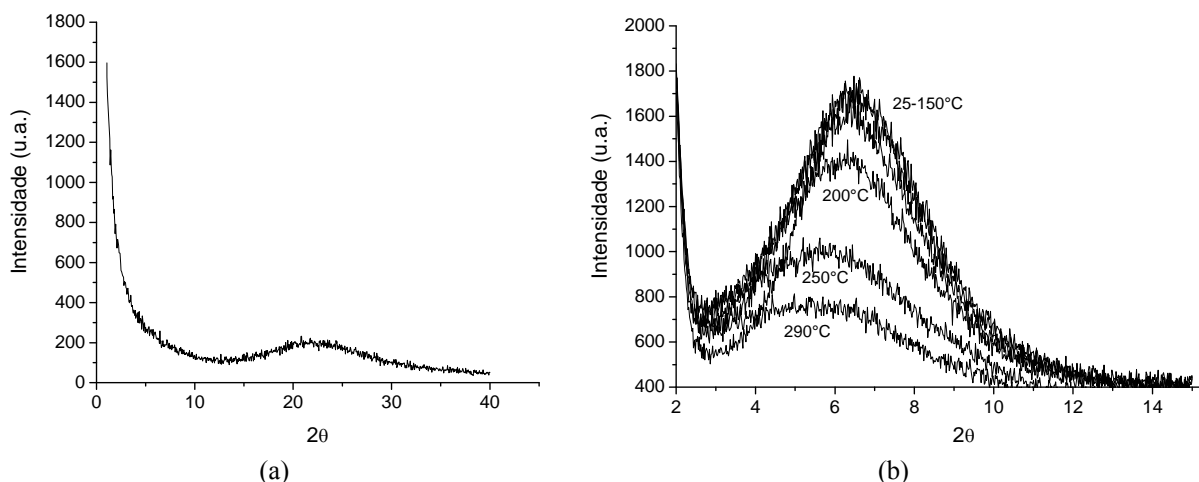
Sistema	<i>Halo</i> A <sup>a</sup>			<i>Halo</i> B <sup>a</sup>		
	2 $\theta$	Å <sup>-1</sup>	$d_{001}$ <sup>b</sup> (Å)	2 $\theta$	Å <sup>-1</sup>	$d_{001}$ <sup>b</sup> (Å)
<b>c11</b>	6,94	0,49	12,80	23,38	1,64	3,83
MeSi/ <b>c11</b>	6,93	0,48	12,95	24,06	1,72	3,66
nBu/ <b>c11</b>	6,69	0,47	13,35	23,93	1,67	3,77
IndH/ <b>c11</b>	6,47	0,45	14,06	24,52	1,71	3,68
CpTi/ <b>c11</b>	5,79	0,41	15,24	24,60	1,73	3,63
<b>d</b>	4,45	0,32	19,52	25,18	1,77	3,55
CpZr/ <b>d</b>	3,99	0,26	24,00	25,10	1,77	3,55

a- Localização dos picos como indicado na Figura 3.6a.

$$b- d_{001} = \frac{1,54}{2 \sin(\theta)}$$

Outro estudo de XRD foi realizado para a caracterização específica do *halo* A. Em um primeiro momento, o catalisador MeSi/**c11** foi calcinado de 25 a 500°C na taxa em 0,1 °C.min<sup>-1</sup>. Após a calcinação, o *halo* A não aparece no difratograma (Figura 4.11a), indicando uma reorganização da estrutura original, ou mesmo a sua conversão para outra estrutura mais estável.

O estudo de Tran et al (2006) mostrou que a temperatura tem o efeito de espaçar as lamelas de sílica, com o desaparecimento do *halo* em 6° em temperaturas relativamente baixas (85°C). Para encontrar a influência da temperatura na estrutura relacionada ao *halo* A, difratogramas foram tomados durante a calcinação do catalisador MeSi/**c11** a uma taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>. Conforme os difratogramas da Figura 4.11b, a intensidade da estrutura em questão é reduzida gradativamente a partir de 150-200°C. Também é visível um alargamento e deslocamento do *halo* A para ângulos inferiores ao original (aproximadamente 5°).

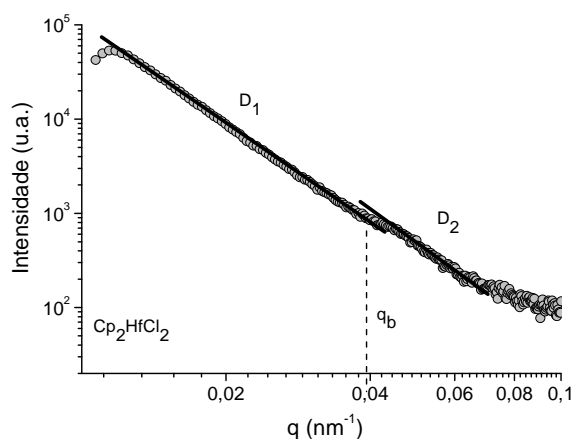


**Figura 4.11:** Difratoograma do catalisador MeSi/c11 calcinado a 500°C.

Os resultados apresentados mostram que a possível estrutura organizacional das lamelas não é mantida após a calcinação lenta, desaparecendo completamente em temperaturas maiores que 290°C. Essa temperatura é superior àquela encontrada no trabalho de Tran et al (2006), indicando uma maior estabilidade das pilhas de lamelas.

Para obter maiores informações sobre a forma estrutural dos catalisadores, os diferentes sistemas (ver Tabela 4.1) foram analisados por SAXS. Em comparação ao XRD, a técnica de SAXS mostra características das estruturas que constituem a amostra em uma escala maior, o que permite dizer que essas duas técnicas são complementares.

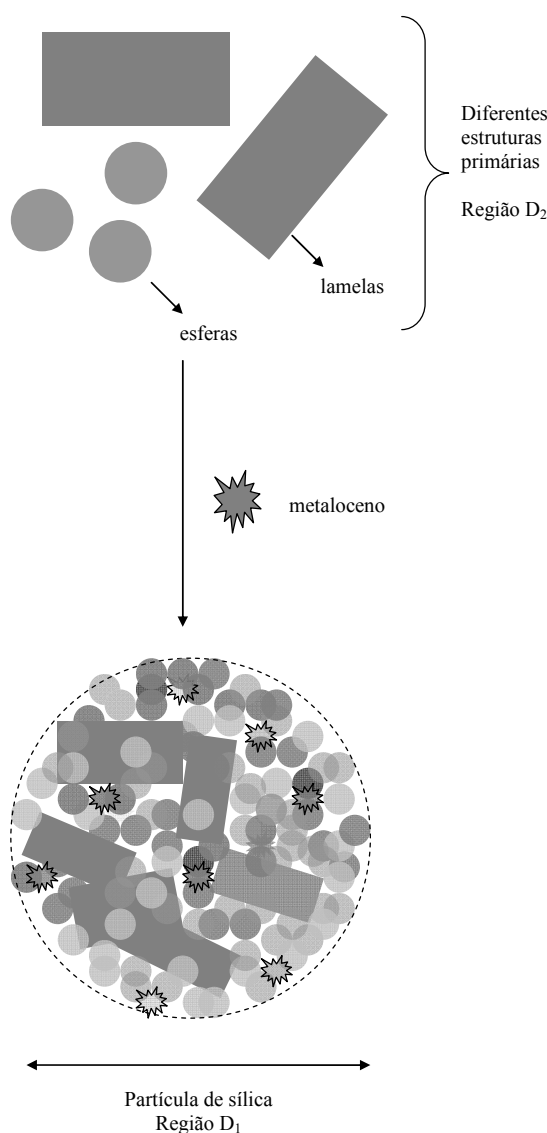
Os catalisadores sintetizados exibiram um perfil de SAXS conforme mostrado na Figura 4.12. Duas regiões distintas podem ser facilmente identificadas a partir do ponto  $q_b$ :  $D_1$  para  $q < q_b$  e  $D_2$  para  $q > q_b$ . Um comprimento característico ( $\xi$ ), que corresponde à escala espacial das partículas analisadas no ponto  $q_b$ , pode ser calculado como  $\xi = 2\pi/q_b$ . Esse ponto pode ser entendido como a escala espacial limite entre as estruturas observadas.



**Figura 4.12:** Perfil típico de SAXS para os catalisadores sintetizados por encapsulamento.

As duas regiões presentes no perfil de espalhamento de SAXS estão relacionadas à presença de estruturas internas com características morfológicas distintas. O perfil de

espalhamento para a região  $D_1$ , que ocorre em  $q < q_b$ , traz informações sobre as características morfológicas de estruturas com dimensões maiores que  $\xi$  (que foi calculado no ponto  $q_b$ ). Por outro lado, o perfil de espalhamento da região  $D_2$ , traz informações de estruturas de dimensões menores que  $\xi$ . Considerando que as partículas de sílica são formadas pela agregação de partículas primárias, com dimensões da ordem de 5 a 20 nm, a região  $D_2$  pode ser relacionada com as características morfológicas das partículas primárias. Já a região de  $D_1$ , evidencia as características da estrutura formada pela agregação das partículas primárias. A Figura 4.13 mostra um esquema exemplificando as dimensões analisadas para cada região. Por consequência,  $\xi$  pode ser entendido como a dimensão característica das partículas primárias. Considerando as informações já obtidas do XRD, as estruturas primárias podem ser duas: esféricas e lamelares.



**Figura 4.13:** Esquema representativo da formação da partícula de sílica a partir da aglomeração das partículas primárias.

A partir do perfil de espalhamento de SAXS é ainda possível calcular parâmetros relacionados à estrutura da matéria, tal como a dimensão fractal. O perfil de espalhamento (I)

é proporcional ao expoente  $\alpha$ , que é usualmente relacionado à dimensão fractal, conforme mostrado pela Equação 4.10. O expoente  $\alpha$  foi avaliado para cada região ( $\alpha_1$  para  $D_1$  e  $\alpha_2$  para  $D_2$ ) pelo ajuste da reta dada pela Equação 4.10, quando ajustada aos dados experimentais da região de interesse. Os dados de SAXS também permitem estimar o raio de giro ( $R_g$ ) das partículas a partir do regime de Guinier, obedecendo à condição  $qR_g \ll 1$ , isto é,  $q \rightarrow 0$ . Neste limite, a intensidade  $I$  pode ser aproximada pela Equação 4.11, que quando linearizada, permite calcular o  $R_g$  pelo ajuste dos dados experimentais à reta. A Tabela 4.8 mostra os resultados de  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\xi$  e  $R_g$  encontrados para cada catalisador sintetizado.

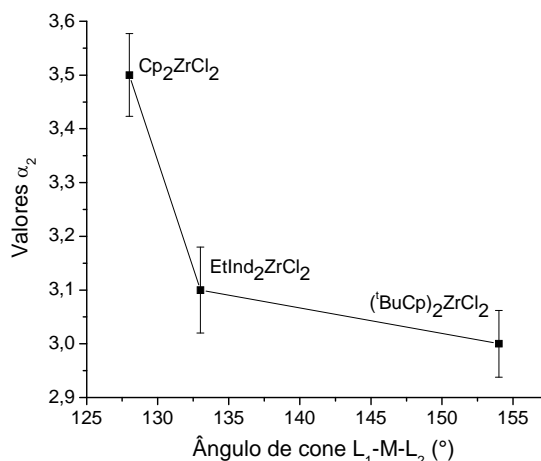
$$I = Aq^{-\alpha} \quad (4.10)$$

$$I = I_0 e^{-\frac{q^2 R_g^2}{3}} \quad (4.11)$$

**Tabela 4.8:** Dimensão fractal ( $\alpha$ ), comprimento característico ( $\xi$ ) e raio de giro ( $R_g$ ) para os diferentes metallocenos encapsulados.

Metalloceno/rota	Metalloceno	Suporte	$\alpha_1$ (região $D_1$ )	$\alpha_2$ (região $D_2$ )	$\xi$ (nm)	$R_g$ (nm)
CpZr/c11	Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	3,2	3,5	15,7	9,5
CpZr/c21	Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	3,1	3,4	15,6	9,6
CpZr/d	Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	(SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> )	3,3	3,8	15,7	9,7
CpTi/c11	Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	3,3	3,5	15,7	9,8
CpHf/c11	Cp <sub>2</sub> HfCl <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	3,4	3,3	15,7	9,2
EtInd/c11	EtInd <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	3,4	3,1	15,7	9,3
EtIndH/c11	Et(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	3,1	2,1	15,3	9,6
nBu/c11	( <i>n</i> BuCp) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	3,1	-	-	10,6
<i>i</i> Bu/c11	( <i>i</i> BuCp) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	3,4	3,2	16,1	10,0
<i>t</i> Bu/c11	( <i>t</i> BuCp) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	3,1	3,0	15,7	9,8

Conforme explicado anteriormente, a região  $D_2$  fornece informação sobre estruturas com dimensões menores que  $\xi$ . Assim, é esperado que essa região evidencie informações sobre a influência da estrutura do complexo metallocênico no processo de formação da sílica, tendo em vista que o metalloceno está retido nos interstícios formados a partir da aglomeração das partículas primárias e possui uma dimensão molecular de mesma ordem. Conforme mostrado na Tabela 4.8, todos os valores de  $\alpha_1$  estão entre 3,1 e 3,4, e são relacionados à estruturas fractais de superfície (Hiemenz, 1997). Entretanto, não foi identificada qualquer relação entre  $\alpha_1$  e as características estruturais dos metallocenos. Por sua vez, os valores de  $\alpha_2$  estão entre 3,0 e 3,8, com exceção do EtIndH/c11 e CpZr/c11, que tem  $\alpha_2$  de 2,1 e 3,8, respectivamente. Além disso, uma correlação foi estabelecida entre valores de  $\alpha_2$  e o ângulo de cone dos metallocenos, que pode ser interpretado como uma medida do impedimento estérico da estrutura do complexo, conforme mostrado na Figura 4.14 (Cruz et al, 2004).

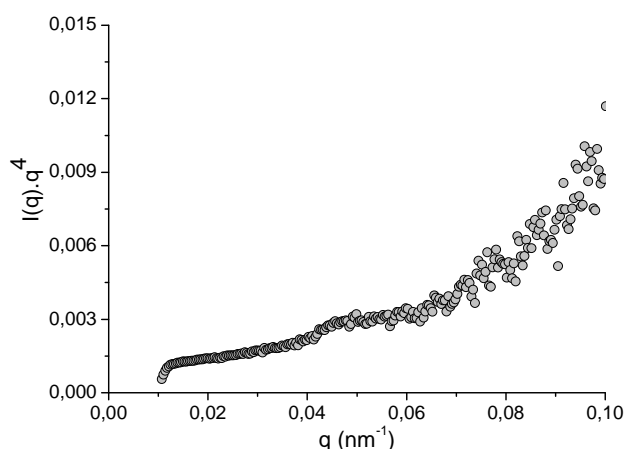


**Figura 4.14:** Relacionamento entre o ângulo de cone do metaloceno e o valor  $\alpha_2$ .

O catalisador formado pelo óxido binário SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (CpZr/**d** na Tabela 4.7), que foi sintetizado substituindo parte do SiCl<sub>4</sub> pelo seu equivalente molar em TiCl<sub>4</sub> (ver rota **d** na Figura 4.2), mostra o mais alto valor de  $\alpha_2$ . Neste caso, a presença do titânio parece afetar a estrutura da partícula com dimensão inferior a  $\xi$ , isto é, dentro das partículas primárias.

O comprimento característico ( $\xi$ ) das partículas primárias foi estimado ser da ordem de 16 nm para todos os catalisadores pela relação  $\xi = 2\pi/q_b$ . Analogamente, a Tabela 4.7 mostra que o raio de giro ( $R_g$ ) encontrado é da ordem de 10 nm, sendo comparável à metade do comprimento característico das partículas primárias ( $\xi \sim 2R_g = 20$  nm). Assim, nenhuma influência da estrutura do metaloceno sobre a dimensão das partículas primárias foi observada claramente.

A distribuição do tamanho das estruturas formadoras da partícula de sílica pode ser avaliada usando o gráfico de Porod típico ( $(I(q) \times q^4)$ ), mostrado na Figura 4.15. Como é possível observar, existe apenas um ponto de inflexão localizado em aproximadamente  $0,045 \text{ nm}^{-1}$ , que está relacionado às estruturas na região D<sub>2</sub>, sugerindo que as partículas primárias têm uma distribuição larga de tamanho (Rigacci et al, 2001).

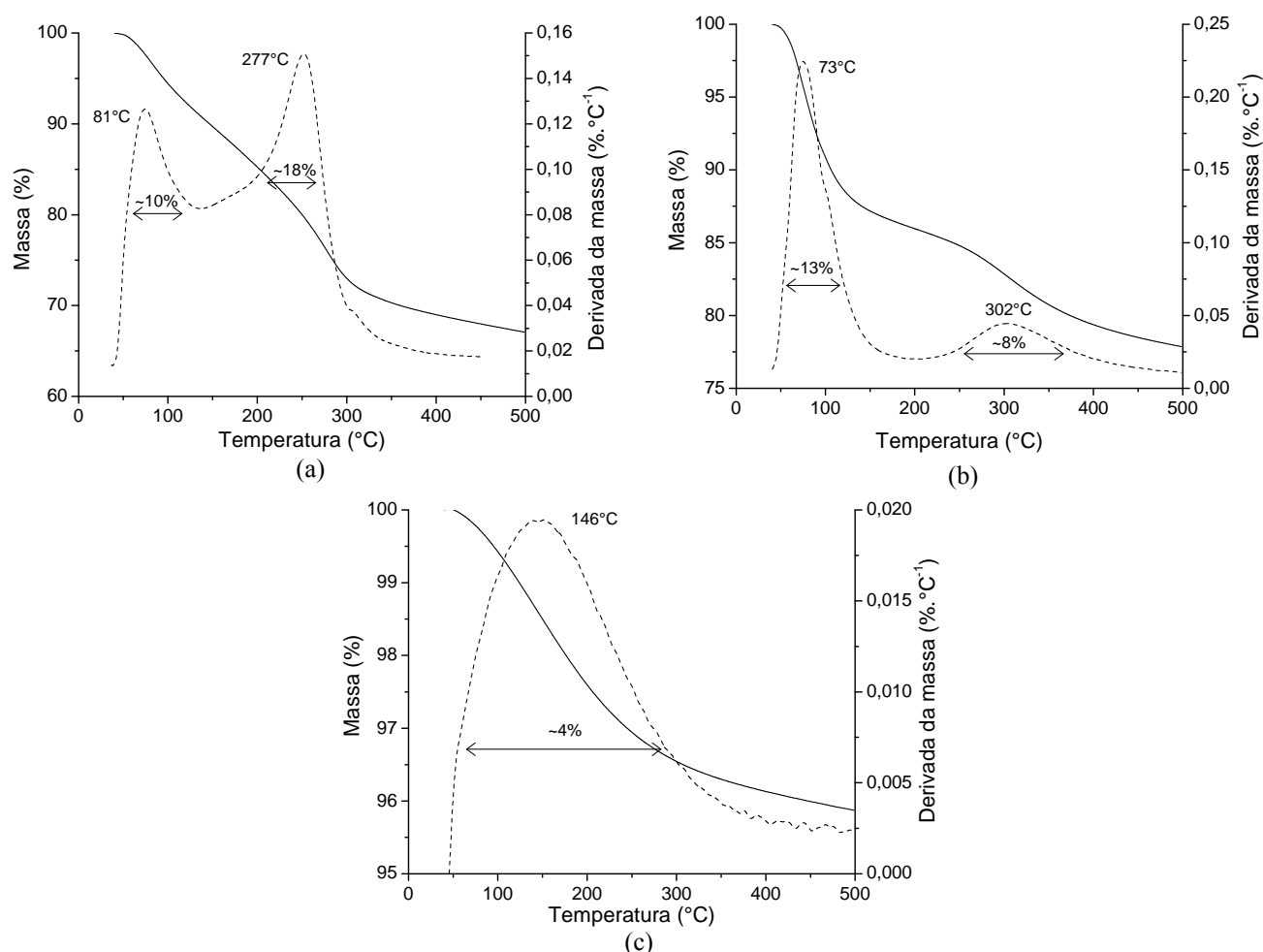


**Figura 4.15:** Gráfico de Porod para avaliar a distribuição de tamanho de partícula.



O estudo de SAXS mostra que a partícula de suporte produzida pela rota sol-gel, juntamente com a imobilização do complexo metalocênico, pode ser interpretada pelo modelo de agregação de partículas primárias, a exemplo de Boukari, Lin e Harris (1997) e Kuramada et al (1998). As partículas primárias têm uma dimensão de aproximadamente 16 nm, independentemente do metaloceno encapsulado. Entretanto, o metaloceno mostrou ter uma influência sobre a estrutura morfológica das partículas primárias como indicado pela relação entre a dimensão fractal e o impedimento estérico dos metaloceno. Esse resultado corrobora com os resultados de XRD, que mostram uma influência da estrutura do metaloceno sobre o *halo* A (em aproximadamente  $6^\circ$ ) que corresponde a 1,3 nm. Levando em conta estes resultados, o complexo metalocênico parece estar retido entre as partículas primárias, lamelas e esferas, conforme esperado.

Análise termogravimétrica (TGA) foi realizada para o catalisador MeSi/c11 com o intuito de avaliar a perda de massa na região 40-500°C (Figura 4.16a).

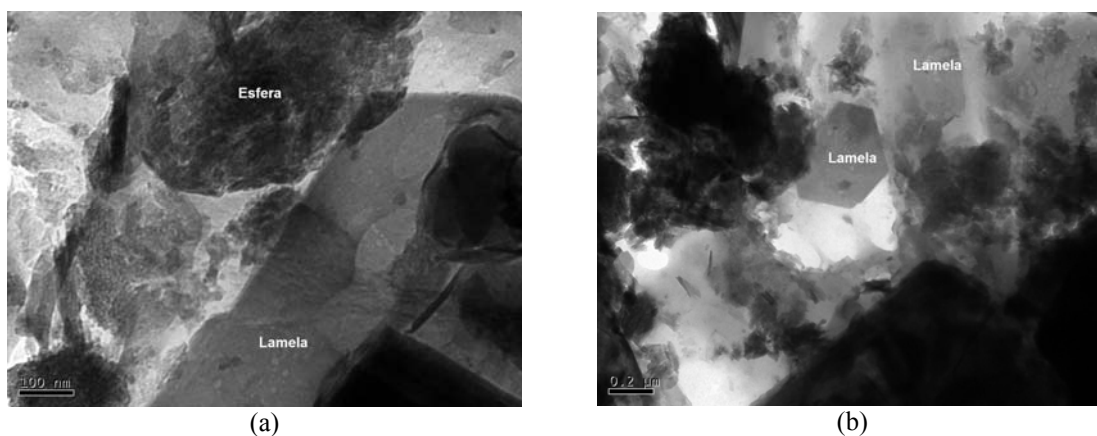


**Figura 4.16:** TGA dos catalisadores: (a) MeSi/c11, (b) sílica produzida pelo método c11 (sem metaloceno e sem tolueno) e (c) MeSi/c11 previamente calcinado a 500°C. A linha sólida representa a massa perdida durante o aquecimento e a linha pontilhada a sua derivada em relação a temperatura.

O resultado de TGA mostra que o catalisador perde massa continuamente durante quase todo o aquecimento, mas duas temperaturas podem ser destacadas, 81 e 277°C. A massa final de aproximadamente 70% da original não corresponde ao valor esperado, calculado a partir da decomposição térmica apenas para o catalisador, uma vez que este não representa mais de 2% em massa do mesmo (ver resultados de RBS). Dessa forma, alguma matéria orgânica adicional deve permanecer encapsulada junto com o metaloceno. A resposta mais direta para essa questão recai sobre o tolueno, que é usado para dispersar o metaloceno no meio reacional, assim como, em reagentes não consumidos ( $\text{SiCl}_4$  e TEOS). Para confirmar essa hipótese, foi realizado um TGA para a sílica da rota **c11**, produzida sem o uso do metaloceno e do tolueno (Figura 4.16b), e para o catalisador MeSi/**c11** calcinado previamente a 500°C (Figura 4.16c).

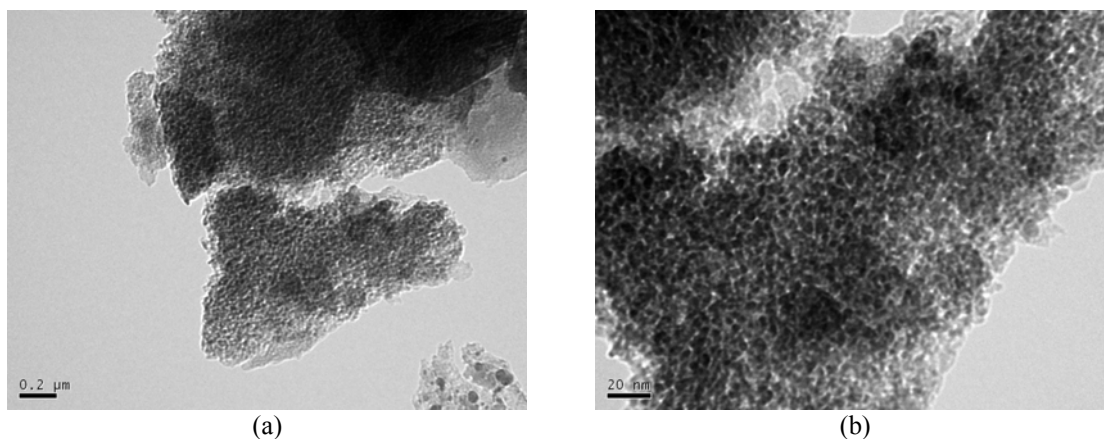
Comparando o resultado do catalisador e do correspondente suporte (Figura 4.16a e b, respectivamente), pode-se observar que o percentual de massa perdido em temperaturas entre 70-80°C é bastante semelhante. Entretanto, o percentual perdido em temperaturas próximas a 300°C é menor para o suporte (sintetizado sem metaloceno e sem tolueno). Além disso, deve-se salientar a redução da perda de massa entre os dois picos de perda principal, mostrando que existe uma perda contínua e substancial de material. Considerando as dificuldades de interpretação, pode-se atribuir a perda de massa em temperaturas próximas a 70°C à evaporação, ou decomposição, dos reagentes não consumidos. Já na faixa de temperatura mais ampla (entre 100-300°C), a perda de massa pode ser devida ao tolueno e metaloceno. De acordo com o trabalho de Brown (1989), a temperatura de degradação de metalocenos foi de aproximadamente 300°C, corroborando com a interpretação sugerida. Complementando essa interpretação, o resultado do catalisador previamente calcinado ainda apresenta uma pequena perda de massa na região intermediária (Figura 4.16c).

Uma confirmação visual das estruturas constituintes da partícula de óxido produzida pelo método sol-gel não-hidrolítico pode ser obtida por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Uma das maiores dificuldades do uso de TEM é a preparação das amostras. Nesse estudo, o catalisador foi depositado sobre um *grid* formado por malhas de aproximadamente 200  $\mu\text{m}$  a partir de uma dispersão em álcool etílico do catalisador. Os resultados da caracterização por XRD indicam a possibilidade da sílica ser formada por estruturas lamelares, tal como placas, e também esféricas. Conforme observado na Figura 4.17, essas duas estruturas estão presentes na sílica, confirmando as hipóteses feitas.

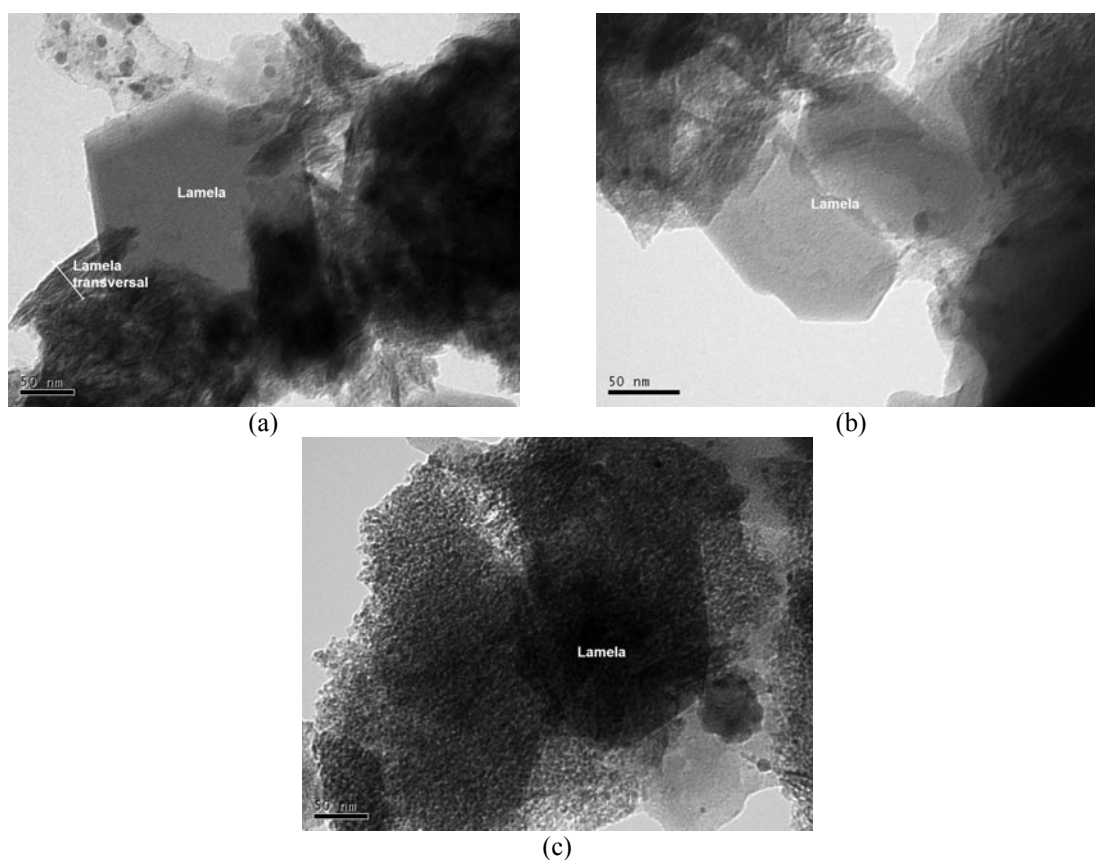


**Figura 4.17:** Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador MeSi/**c11**.

A Figura 4.18 mostra em detalhes as estruturas primárias esféricas. A partir da Figura 4.18b é possível dizer que o diâmetro dessas partículas esféricas não é superior à 10 nm. Esse resultado é totalmente coerente com o resultado de SAXS, que indica um diâmetro de 16 nm. Provavelmente, a diferença está relacionada com a técnica de SAXS que não permite analisar uma região formada apenas por esféricas e, assim, reporta uma média das estruturas presentes. Já as diferentes micrografias da Figura 4.19 mostram claramente as estruturas lamelares que ajudam a formar a partícula de sílica em conjunto com as estruturas esféricas.



**Figura 4.18:** Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador MeSi/c11 evidenciando as estruturas primárias esféricas constituintes da partícula de sílica.

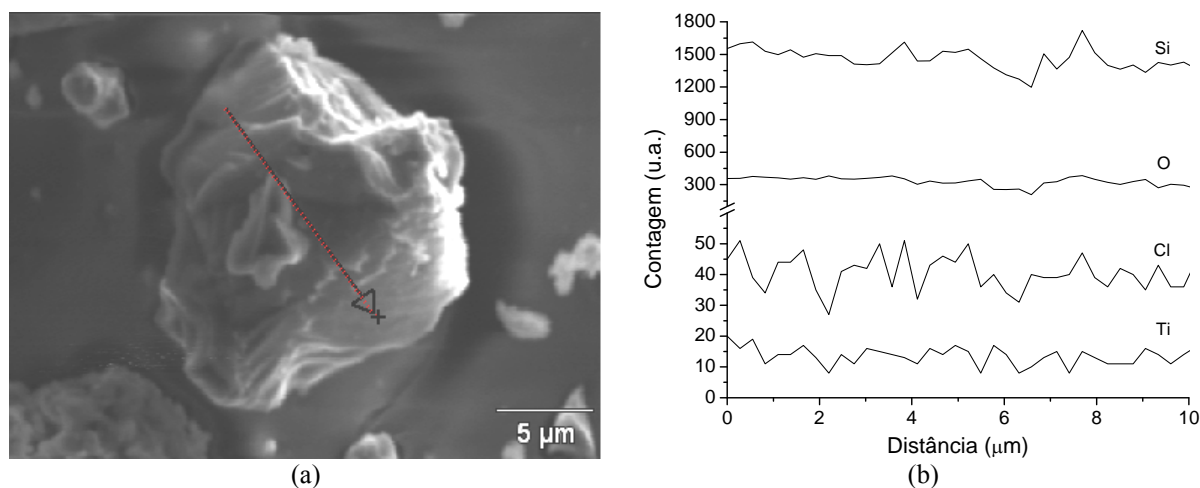


**Figura 4.19:** Microscopia eletrônica de transmissão do catalisador MeSi/c11 evidenciando as estruturas lamelares constituintes da partícula de sílica.

De uma forma geral, as lamelas exibem uma forma hexagonal com dimensões aproximadas de  $50 \times 100$  nm. Em comparação com as partículas primárias esféricas, as lamelas são significativamente maiores. Isso fica evidente na Figura 4.19c, que mostra as partículas esféricas em um primeiro plano e, mais ao fundo, a sombra de uma lamela. Algumas estruturas de formato alongado e estriado também são identificadas na Figura 4.19a e b. Essas estruturas são, provavelmente, agrupamentos de lamelas, vistos na secção transversal. A espessura desses agrupamentos de lamelas pode ser estimada entre 30-50 nm, conforme mostrado na Figura 4.19a.

A partir do emprego de TEM é possível analisar o comportamento de difração dos elétrons do feixe incidente. Esse comportamento foi analisado mas, infelizmente, não foi possível um registro do resultado devido à restrições técnicas do microscópio no momento. O difratograma apresentou *spots* em formato hexagonal, lembrando a forma encontrada nas micrografias da Figura 4.19, o que evidencia uma estrutura cristalina das lamelas.

A homogeneidade da composição química do catalisador  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  encapsulado em  $\text{SiO}_2$  (CpTi/c11) sintetizado foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersa de raios-X (SEM/EDX). A Figura 4.20 mostra a distribuição de elementos ao longo da partícula e a Tabela 4.9 mostra a estatística desses dados. Conforme visto, a concentração dos elementos analisados ao longo da partícula pode ser considerada constante, principalmente para o Ti, que é relacionado ao complexo metallocênico encapsulado. Esse resultado é especialmente importante, pois confirma que não existe segregação do metalloceno da fase sólida durante a síntese do suporte, que poderia acontecer devido à maior solubilidade do complexo no tolueno.



**Figura 4.20:** Homogeneidade de composição ao longo da partícula do catalisador CpTi/c11 obtida por microscopia eletrônica de varredura com energia dispersa de raios-X (SEM/EDX): (a) direção de análise e (b) contagem elemental ao longo da direção considerada.

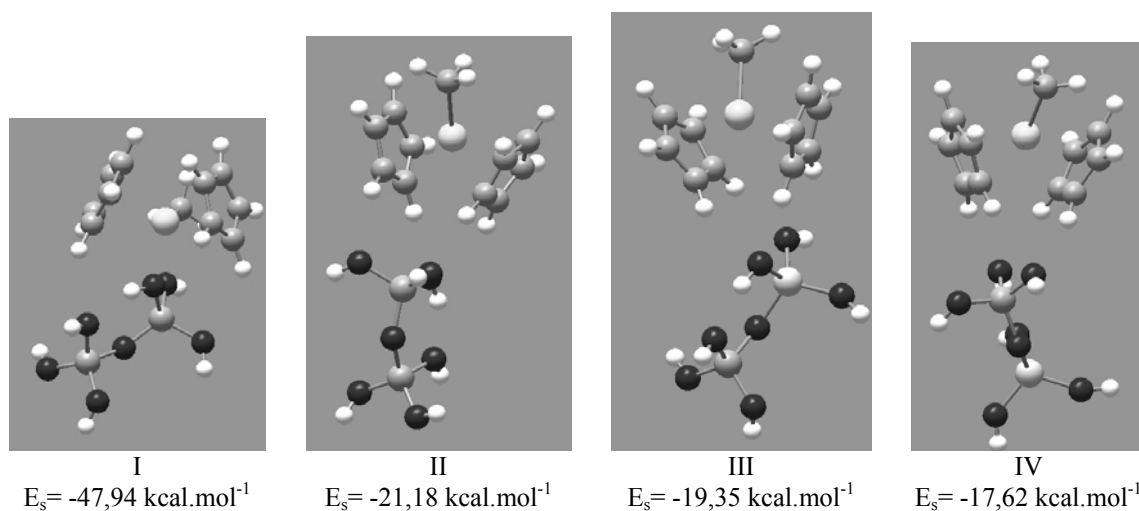
**Tabela 4.9:** Estatística da composição elemental (em % atômico) ao longo da partícula do catalisador CpTi/c11.

Elemento	Si	O	Cl	Ti
% atômico médio	44,6	55,3	0,22	0,16
Desvio padrão	12,8	12,9	0,23	0,26

### 4.2.3 Estudo teórico do ambiente de imobilização em sílica

Cálculos teóricos foram realizados para investigar a existência de interações entre o metaloceno encapsulado e o suporte. O metaloceno foi modelado como  $\text{Cp}_2\text{Zr}^+\text{CH}_3$ , simulando um sítio já ativo, isto é, com uma cadeia de polímero em crescimento. Para os suportes foram usados modelos simplificados da sílica  $(\text{HO})_3\text{Si-O-Si}(\text{OH})_3$  e da sílica-titânia  $(\text{HO})_3\text{Si-O-Ti}(\text{OH})_3$ . A simplificação para as estruturas do suporte foram necessárias para permitir a solução do problema de otimização.

Dois tipos de interações foram encontradas para os sistemas analisados. O primeiro tipo envolve os hidrogênios do anel Cp do metaloceno e os oxigênios do modelo de óxido, tal como mostrado nas estruturas II-IV da Figura 4.21. As estruturas que exibem esse tipo de interação tem uma energia de estabilização ( $E_s$ ), que pode ser associada à força de interação, de 17-22  $\text{kcal.mol}^{-1}$ . As interações envolvendo átomos hidrogênios que exibem  $E_s$  dessa magnitude são classificadas como de força moderada à forte (Jeffrey, 1997). O segundo tipo de interação ocorre entre o Zr e os oxigênios do óxido (estrutura I da Figura 4.21). Essa última interação mostrou-se muito mais estável que a primeira, com uma energia de estabilização ( $E_s$ ) muito superior (aproximadamente 48  $\text{kcal.mol}^{-1}$ ) e que pode ser claramente associada à uma ligação covalente entre o metaloceno e o oxigênio do óxido. Interações dessa natureza são esperadas entre o metaloceno e o grupo siloxano para uma imobilização direta (sem espaçadores) do complexo metalocênico em sílica (sem tratamento prévio) via *grafting*. Dessa forma foi considerado que as estruturas com interações via o anel Cp do metaloceno são representativas do sistema encapsulado. A interação entre o anel Cp e o oxigênio do suporte foi apontada por LDI-TOF-MS, dando validade aos resultados da simulação.



**Figura 4.21:** Estruturas propostas a partir de cálculos teóricos das interações entre o metaloceno e diferentes estruturas de óxidos. A energia de estabilização ( $E_s$ ) é associada à força de interação.

A Tabela 4.10 mostra a carga eletrônica líquida sobre o Zr ( $\rho_{\text{Zr}}$ ) e a distância entre o Zr e o C da metila ( $d_{\text{Zr-C}}$ ) dos sistemas estudados e, também, do complexo ativo isolado para comparação. Conforme os resultados tabelados, o metaloceno que sofre interação via anel Cp exibe  $\rho_{\text{Zr}}$  e  $d_{\text{Zr-C}}$  semelhantes à do complexo isolado, com exceção da interação envolvendo o oxigênio ligado ao Ti no sistema binário Si-O-Ti, que apresenta uma carga similar a

encontrada para a interação Zr-O (tipo *grafting*). Uma maior densidade eletrônica do Zr para o sistema Si-O-Ti em relação ao sistema Si-O-Si já foi apontada por voltametria de pulso diferencial (VPD). A estrutura que reflete um complexo imobilizado via *grafting* exibe uma  $d_{Zr-C} = 2,30 \text{ \AA}$ , que é um valor maior que o encontrado para o metaloceno não suportado e, também, para o metaloceno encapsulado.

**Tabela 4.10:** Densidade eletrônica líquida do Zr ( $\rho_{Zr}$ ) e distância entre o Zr e C da metila ( $d_{Zr-C}$ ) para  $Cp_2Zr^+CH_3$  encapsulado.

Sistema	Interação	$E_s$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )	$\rho_{Zr}$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )	$d_{Zr-C}$ (Å)
Si-O-Si	Zr-O(Si) <sup>a</sup>	-47,94	0,82	2,30
	H(Cp)-O(Si) <sup>b</sup>	-21,18	0,81	2,22
Si-O-Ti	H(Cp)-O(Si) <sup>c</sup>	-19,35	0,81	2,22
	H(Cp)-O(Ti) <sup>d</sup>	-17,62	0,82	2,22
$Cp_2Zr^+CH_3$ <sup>e</sup>	-	-	0,81	2,22

a- Estrutura I da Figura 4.21.

b- Estrutura II da Figura 4.21.

c- Estrutura III da Figura 4.21.

d- Estrutura IV da Figura 4.21.

e- Complexo ativo isolado.

Considerando apenas efeitos eletrônicos, a maior densidade eletrônica líquida do Zr ( $\rho_{Zr}$ ) encontrada no sistema Si-O-Ti pela interação com O-Ti sugere uma menor energia de ligação entre o Zr e o C da cadeia polimérica em crescimento (simulada pela metila). Isso estaria associado a uma menor barreira energética para a inserção da olefina, levando à geração de um sítio de maior atividade catalítica em comparação com as interações realizadas com o O-Si. Além disso, a menor energia de ligação do Zr favoreceria a reação de terminação de cadeia por eliminação beta, levando a um polímero de menor  $M_w$ . Uma correlação entre a atividade e a energia de ligação do Zr já foi apresentada na literatura através do emprego de XPS (Haag et al, 2001). Entretanto, ao se considerar os efeitos estéricos envolvidos, a atividade experimental pode ser diferente da predita pelos cálculos teóricos (Haag et al, 2003). Nos trabalhos de Haag et al (2001 e 2003) foi evidenciada uma redução da densidade eletrônica do Zr quando suportado nos mais variados tipos de suporte. Contrariamente, a carga eletrônica do Zr do metaloceno quando encapsulado aumenta de acordo com as predições teóricas, sendo, inclusive, maior que a densidade do complexo não suportado ( $\rho_{Zr} = 0,81 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ).

A partir dos resultados apontados pelos cálculos teóricos, pode-se concluir que o suporte não é inerte ao complexo metalocênico, podendo exercer uma importante função na formação do sítio ativo. A influência do suporte sobre a atividade e também sobre propriedades do polímero foi pertinentemente discutida no capítulo 2, evidenciando o caráter não inerte de alguns suporte ácidos, tal como SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. Devido à essa interação, catalisadores formados a partir desses óxidos serão também abordados em maiores detalhes nesse manuscrito.

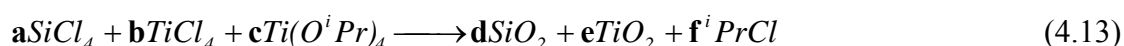
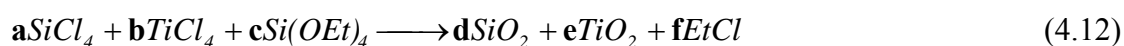
## 4.3 Imobilização de Metalocenos em Óxidos Binários via Encapsulamento

Um dos maiores problemas do uso de metalocenos na indústria é a elevada quantidade de MAO necessário para a ativação do catalisador, que acarreta em custos elevados e, também de segurança, devido à estocagem de grande quantidade de material pirofórico. Para tentar solucionar esse problema, alguns óxidos ácidos, tais como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{AlPO}_4$ , zeólitas,  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , têm sido estudados como suportes para complexos metalocênicos (Ko e Wo, 2003; Marques e Moreira, 2003; Jongsomjit, Ngamposri e Praserthdam, 2005a,b; Jongsomjit, Ngamposri e Praserthdam, 2007; Ikenaga et al, 2007). A interação entre a superfície do óxido e o metaloceno possibilita a redução da quantidade de MAO usada na reação de ativação do complexo. Nesse caso, o suporte desempenha parcialmente a função do MAO (ver discussão no capítulo 2). No caso específico do  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  estudado por Jongsomjit, Ngamposri e Praserthdam (2005b), uma camada de  $\text{TiO}_2$  foi depositada nos poros da sílica gerando estruturas Si-O-Ti envolvendo os grupos silanol. O metaloceno imobilizado via *grafting* sobre essa camada de  $\text{TiO}_2$  mostrou uma maior atividade catalítica, que foi atribuída à maior distância entre o complexo metalocênico e a superfície da sílica. Nesse caso, o  $\text{TiO}_2$  atua como um grupo espaçador. Entretanto, não é possível descartar alguns efeitos eletrônicos, principalmente, devido à sílica-titânia ser um óxido binário bastante ácido. Algumas reações características desse sistema, tal como aminação de fenol e isomerização de 1-buteno e cis-2-buteno, ocorrem em misturas com aproximadamente 90% de  $\text{TiO}_2$  (Knözinger, 1988). Outros sistemas bastante ácidos são as zeólitas e os óxidos  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfatados (Ahn e Marks, 1998; Nicholas, Ahn e Marks, 2003; Ikenaga et al, 2007). Nesses sistemas, a interação do metaloceno com a superfície do suporte ácido permitiu uma redução na quantidade de MAO utilizada na ativação. Entretanto, a atividade é inferior àquela obtida com sílica (Ciardelli, Altomare e Michelotti, 1998).

Tendo em vista esses resultados e a facilidade de produzir óxidos binários via rota sol-gel não-hidrolítica, catalisadores foram encapsulados em  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ , com o objetivo de avaliar a interação do suporte ácido com o metaloceno e a possível redução na quantidade de MAO usado na ativação.

### 4.3.1 Encapsulamento em sílica-titânia

No estudo a seguir,  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  foi encapsulado em  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  seguindo a rota **d** descrita anteriormente. As Equações 4.12 e 4.13 foram usadas na síntese com as razões molares para cada catalisador mostradas na Tabela 4.11.



**Tabela 4.11:** Razões molares usadas na síntese dos catalisadores pelas reações dadas nas Equações 4.12 e 4.13.

Catalisador	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	Rota <sup>a</sup>	TiO <sub>2</sub> /(SiO <sub>2</sub> :TiO <sub>2</sub> ) (%)
CpZr/d10	5	1	6	11	1	24	4.12	10
CpZr/d30	1	1	2	2	1	8	4.12	30
CpZr/d50	1	6	7	8	6	28	4.12	50
CpZr/d70	2	1	3	2	4	12	4.13	70

<sup>a</sup> Equações 4.12 ou 4.13

Os teores de Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> encapsulado e titânio presente na rede de óxido foram determinados por RBS e expressos como % Zr/(SiO<sub>2</sub>:TiO<sub>2</sub>) e TiO<sub>2</sub>/(SiO<sub>2</sub>:TiO<sub>2</sub>), respectivamente (Tabela 4.12).

**Tabela 4.12:** Teor de Zr/e(SiO<sub>2</sub>:TiO<sub>2</sub>) e TiO<sub>2</sub>/(SiO<sub>2</sub>:TiO<sub>2</sub>) determinados por RBS e área específica via método BET.

Catalisador	Zr/(SiO <sub>2</sub> :TiO <sub>2</sub> ) (%)	TiO <sub>2</sub> /(SiO <sub>2</sub> :TiO <sub>2</sub> ) (%)	Área específica (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Diâmetro de poros (nm)
CpZr/d10	1,64	10,80	372	3,5
CpZr/d30	1,84	22,65	353	3,6
CpZr/d50	1,82	46,52	328	3,4
CpZr/d70	1,91	69,06	139	3,2

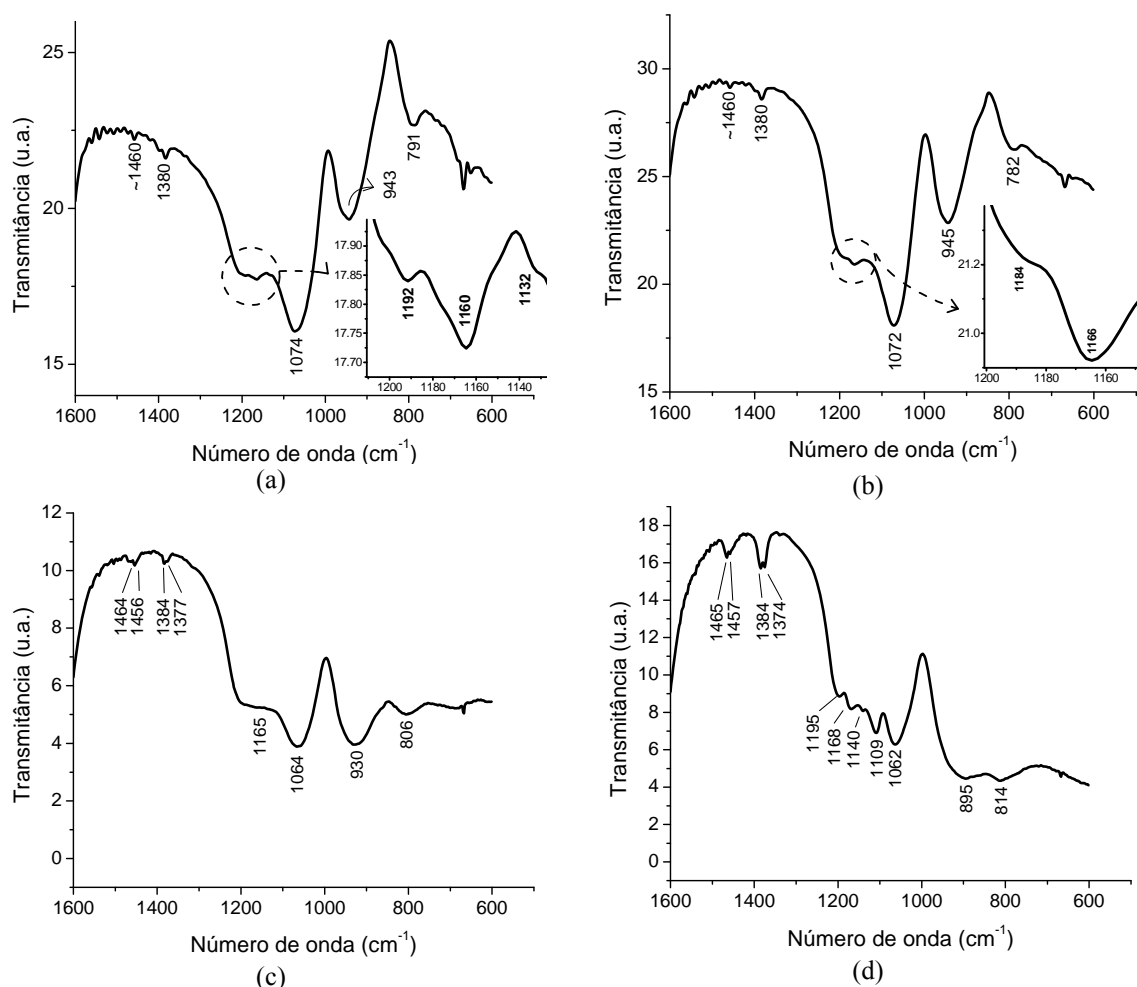
Foi encontrado um teor de Zr entre 1,6-1,9%. O teor de Ti presente na rede ficou próximo aos valores teóricos estimados a partir da estequiometria da reação sol-gel (comparar as Tabelas 4.11 e 4.12). Os catalisadores mostraram um área específica de aproximadamente 350 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, com exceção do catalisador CpZr/d70, que apresentou uma área específica em torno de 140 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. O diâmetro de poros é da ordem de 3,3 nm.

Os catalisadores foram analisados por FTIR (Figura 4.22a-d). Em todos os catalisadores, uma banda larga, localizada entre 1062-1074 cm<sup>-1</sup>, é atribuída ao estiramento assimétrico ν<sub>as</sub>(Si-O), característico da sílica. Os catalisadores CpZr/d10, CpZr/d30 e CpZr/d50 apresentaram uma banda em 930-945 cm<sup>-1</sup>, atribuída ao estiramento simétrico ν<sub>s</sub>(Si-O) de SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, tetraédrico ligado a Ti (Gürboga, Tel e Altas, 2006). A inexistência dessa banda no catalisador CpZr/d70 pode ser atribuída à formação preferencial da ligação Ti-O-Ti, que deve ocorrer devido a uma cinética de reação mais favorável entre Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> e TiCl<sub>4</sub> (ver Equações 4.12 e 4.13).

Todos os catalisadores mostraram um espectro bastante complexo na região de 1100-1200 cm<sup>-1</sup> que, de uma forma geral, encontra-se relacionada à forma estrutural da rede de óxido. O espectro do catalisador CpZr/d10 apresenta bandas em 1192, 1160 e 1132 cm<sup>-1</sup>, enquanto que o CpZr/d30 mostra bandas em 1184 e 1166 cm<sup>-1</sup> e o CpZr/d50 apresenta apenas uma banda em 1165 cm<sup>-1</sup>. Considerando que o teor de Ti nesses catalisadores aumenta de 10 para 50%, respectivamente, é possível sugerir uma influência do Ti na estrutura da rede de óxido binário formada. Para sílicas amorfas, a presença de ombros ao redor de 1200 cm<sup>-1</sup> é atribuída a estiramento Si-O-Si entre duas unidades de SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> tetraédricas invertidas formando uma rede tridimensional (Wypych et al, 2005; Kepinski et al, 2005). Tal estrutura pode ser



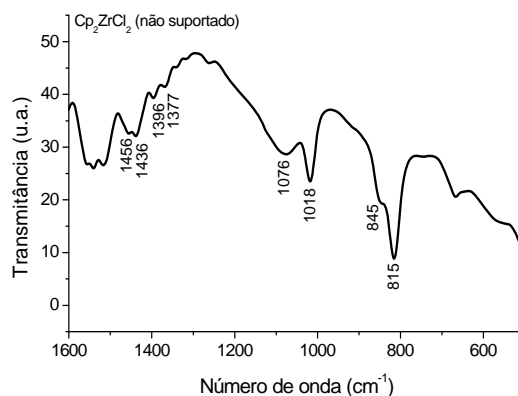
associada à banda em  $1194\text{ cm}^{-1}$  encontrada no catalisador CpZr/d10, que apresenta o menor teor de Ti incorporado (10%). A inexistência dessa banda nos demais catalisadores reforça a proposta da presença preferencial da ligação Si-O-Ti intercalada. A banda localizada em  $1184\text{ cm}^{-1}$  pode ser associada à vibração simétrica de  $\text{TiO}_4$  tetraédrico participante de uma estrutura composta de 4 pontes Ti-O-Si conectadas (Salama, Ali e Mohamed, 2007). Já a banda encontrada em  $1160\text{--}1166\text{ cm}^{-1}$  é atribuída a  $\text{SiO}_2$  com silício tetraédrico em uma rede tridimensional. O catalisador CpZr/d70 mostra uma banda localizada em  $1109\text{ cm}^{-1}$  que é atribuída ao estiramento assimétrico  $\nu_{\text{as}}(\text{Ti-O-Ti})$  de Ti octaédrico (Cao, Yeung e Yue, 2007). Os resultados de FTIR descritos seguramente sugerem a presença de estruturas poliméricas Si-O-Si apenas no catalisador CpZr/d10, isto é, no catalisador com menor teor de Ti. Para maiores teores de Ti, este deve estar em ligações Si-O-Ti ou Ti-O-Ti.



**Figura 4.22:** Espectros de FTIR dos catalisadores encapsulados: (a) CpZr/d10; (b), CpZr/d30; (c) CpZr/d50 e (d) CpZr/d70. N° de varreduras: 24. Resolução:  $2\text{ cm}^{-1}$ .

O duplete em  $1456/1464\text{ cm}^{-1}$ , que aparece nos catalisadores CpZr/d50 e CpZr/d70, podem ser associados ao estiramento C-C do anel Cp em complexos  $\eta^5$  (Tsutsui, 1971; Colthup, 1990; Turunen e Pakkanen, 2007). Essa mesma vibração aparece deslocada para  $1436/1456\text{ cm}^{-1}$  no espectro do  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  homogêneo, mostrado na Figura 4.23 para fins de comparação. O duplete em  $1377/1384\text{ cm}^{-1}$ , que também aparece nos catalisadores CpZr/d50 e CpZr/d70, pode ser associado ao estiramento C-H do anel Cp (Colthup, 1990). A mesma

vibração aparece em 1377/1396  $\text{cm}^{-1}$  no espectro do  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  homogêneo. Esses deslocamentos sugerem um enfraquecimento da coordenação do Cp para o Zr nesses catalisadores, provavelmente, como o resultado de uma interação entre o suporte e o anel Cp, como já mostrado pelos cálculos teóricos.



**Figura 4.23:** Espectro de FTIR do  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (homogêneo).

Diversos sistemas de óxidos binários contendo sílica-titânia têm sido estudados por UV-DRS (Fu, Clarck e Yang, 1996; Davis e Liu, 1997; Gianotti et al, 2003a,b; Murata et al, 2003; Lafond, Mutin e Vioux, 2004; Fraile et al, 2005). De acordo com esses estudos, Ti de diferentes coordenações podem ser identificados em sílicas. Bandas localizadas entre 215-225 nm são associadas a espécies de  $\text{Ti}^{4+}$  tetraédricos, independentemente do número de ligações Si-O-Ti que participem. Uma região intermediária é localizada em 250-290 nm e é atribuída à presença de espécies de  $\text{Ti}^{4+}$  pentacoordenado. Bandas na região de 310-325 nm são relacionadas à presença de  $\text{Ti}^{4+}$  octaédrico ou conjuntos de  $\text{TiO}_x$  (Fraile et al, 2005).

A Figura 4.24a-d mostra os espectros de UV-DRS dos catalisadores  $\text{CpZr/d10}$ ,  $\text{CpZr/d30}$ ,  $\text{CpZr/d50}$  e  $\text{CpZr/d70}$ . Em todos os espectros pode-se observar bandas ao redor de 220 nm e entre 260-270 nm e, ainda, bandas adicionais em 303 e 323 nm para os catalisadores  $\text{CpZr/d50}$  e  $\text{CpZr/d70}$ , respectivamente. Todas as bandas presentes são atribuídas à transferência de carga metal-ligante (LMCT)  $\text{O} \rightarrow \text{Ti}$  das espécies de Ti envolvidas na estrutura do óxido (Murata et al, 2003). Entretanto, foi necessário fazer a deconvolução do espectro para possibilitar a identificação das espécies de Ti existentes (Fraile et al, 2005; Lu et al, 2006; Yang, Shih e Chang, 2006). A deconvolução foi realizada por tentativa-e-erro com o emprego de um número mínimo de funções Gaussianas para evitar a perda de sentido físico dos resultados.

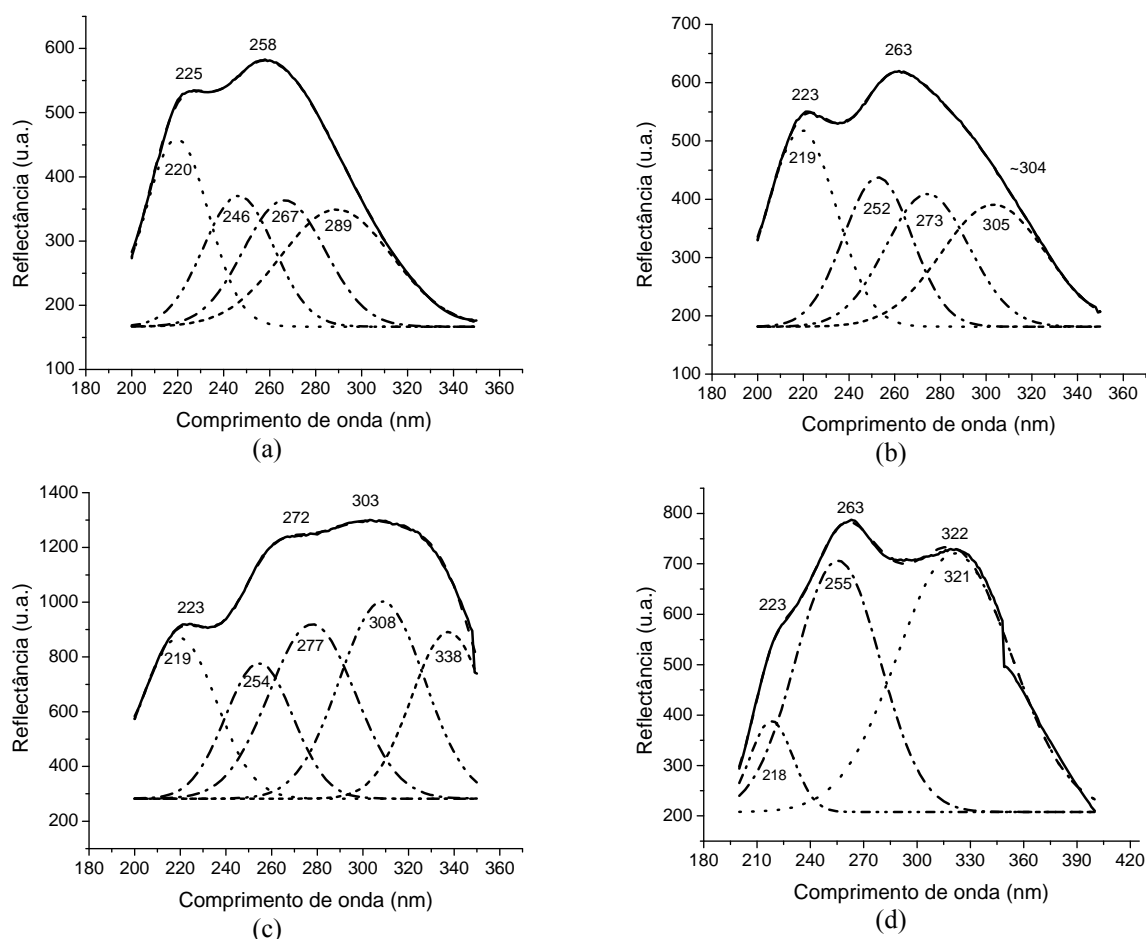
O espectro do catalisador  $\text{CpZr/d10}$  (Figura 4.24a) foi decomposto em 4 curvas centradas em 220, 246, 267 e 289 nm. A banda em 220 nm é associada à presença de  $\text{Ti}^{4+}$  tetraédrico formado a partir da substituição isomórfica do Si por Ti presente em uma das faces do tetraédro formado pelo  $\text{SiO}_4^{4-}$  [41, 42]. As bandas em 246, 267 e 289 nm são atribuídas a espécies pentacoordenadas de  $\text{Ti}^{4+}$  dotadas de diferentes esferas de coordenação (Murata et al, 2003; Lafond, Mutin e Vioux, 2004; Fraile et al, 2005).

O espectro do catalisador  $\text{CpZr/d30}$  (Figura 4.24b) também foi decomposto em 4 curvas localizadas em 219, 252, 273 e 305 nm. A banda em 219 nm é associada a espécies de

Ti<sup>4+</sup> tetraédrico, enquanto que as bandas em 252 e 273 nm são associadas a Ti<sup>4+</sup> pentacoordenado. A banda em 305 nm é atribuída à presença de Ti<sup>4+</sup> octaédrico em espécies oligoméricas (Lafond, Mutin e Vioux, 2004; Gianotti et al, 2003b).

A deconvolução do catalisador CpZr/d50 (Figura 4.24c) mostra as mesmas bandas do CpZr/d30, mas com um deslocamento para maiores comprimentos de onda, e uma nova banda em 338 nm. O deslocamento para maiores comprimentos de onda é um indicativo de microdomínios de TiO<sub>2</sub>, provavelmente devido à alta concentração de Ti existente nesse catalisador (Murata et al, 2003; Lafond, Mutin e Vioux, 2004). A banda em 338 nm poderia ser associada à presença de Ti<sup>4+</sup> octaédrico ou a domínios de TiO<sub>2</sub>, semelhantes aos existentes em TiO<sub>2</sub> puro (bandas em 410 e 380 nm são encontradas para rutila e anatase, respectivamente).

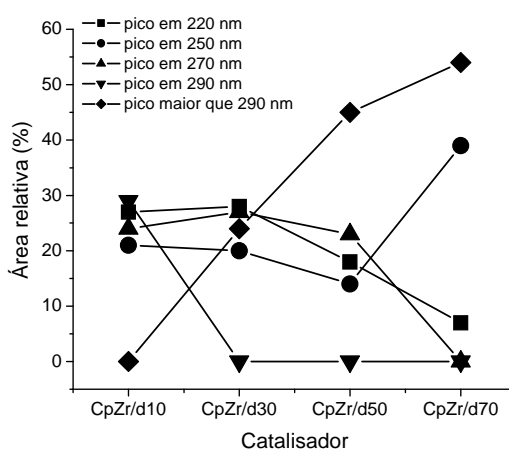
O catalisador CpZr/d70 foi decomposto em 3 curvas muito similares ao espectro original (Figura 4.24d). A banda localizada em 321 nm é atribuída à presença de Ti<sup>4+</sup> octaédrico ou à domínios de Ti, tal como no catalisador CpZr/d50. Essa banda poderia ser atribuída ao processo de transferência de carga (LMCT) Cl→Zr do complexo metalocênico.



**Figura 4.24:** Espectro de refletância difusa no UV do (a) CpZr/d10, (b) CpZr/d30, (c) CpZr/d50 e (d) CpZr/d70 (linhas sólidas) e as suas deconvoluções (linhas pontilhadas).

Os resultados de UV-DRS apontam claramente para a presença de diferentes estruturas de Ti nos catalisadores. A coordenação insaturada do  $Ti^{4+}$  tetraédrico e pentacoordenado leva à formação de sítios ácidos de Lewis. As possíveis interações entre esses ambientes químicos e o metalloceno encapsulado pode influenciar o desempenho do catalisador durante a polimerização. Essas interações foram identificadas pelos resultados de FTIR na região de  $1456-1464\text{ cm}^{-1}$ , mostrando um enfraquecimento da coordenação do Cp para o Zr em relação ao complexo original. Os espectros de UV-DRS não mostraram de forma clara o fenômeno de transferência de carga (LMCT)  $Cp \rightarrow Zr$  (esperado em 370 nm) ou  $Cl \rightarrow Zr$  (esperado em 320 nm) relacionados ao complexo metalloceno encapsulado. Este resultado poderia ser atribuído à baixa concentração do complexo na matriz e à sobreposição de bandas.

Para analisar melhor os resultados de UV-DRS, a área normalizada de cada banda foi calculada levando-se em conta a área total das curvas de deconvolução (Figura 4.25).



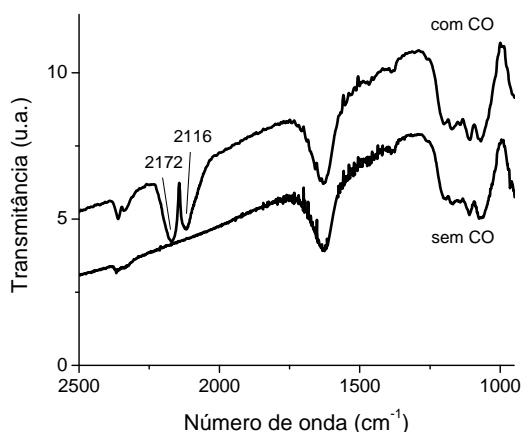
**Figura 4.25:** Área relativa (%) de cada pico identificado por UV-DRS.

A área normalizada das bandas 220 e 270 nm diminuem com o aumento do teor de Ti. A banda em 250 nm também segue essa tendência, com exceção do catalisador CpZr/d70. A banda em 290 nm aparece apenas no catalisador CpZr/d10. De acordo com esses resultados, é possível inferir que o aumento do teor de Ti leva à geração preferencial de espécies octaédricas em estruturas binárias de estrutura Si-O-Ti. Entretanto,  $Ti^{4+}$  pentacoordenado é gerado no catalisador CpZr/d70, onde a maioria do Ti está na estrutura Ti-O-Ti.

O catalisador CpZr/d70 foi caracterizado por FTIR na adsorção de CO a baixas temperaturas para avaliar a presença de sítios ácidos formados a partir de Ti com coordenação insaturada. Estiramento C-O entre  $2185$  e  $2205\text{ cm}^{-1}$  é característico da adsorção reversível de CO em  $TiO_2$ , dependendo da pressão de CO (Davydov, 1990). O espectro obtido na presença de CO exibe duas bandas localizadas em  $2116$  e  $2172\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente (Figura 4.26).

A banda em  $2172\text{ cm}^{-1}$  é associada à adsorção reversível de CO em Ti pentacoordenado isolado em planos (101) e (100) de anatase (Hadjiivanov, Lamotte e Lavalley, 1997; Hadjiivanov, Reddy e Knözinger, 1999; Trukhan et al, 2005; Bonelli et al, 2007). Este resultado evidencia a presença de Ti pentacoordenado no catalisador CpZr/d70,

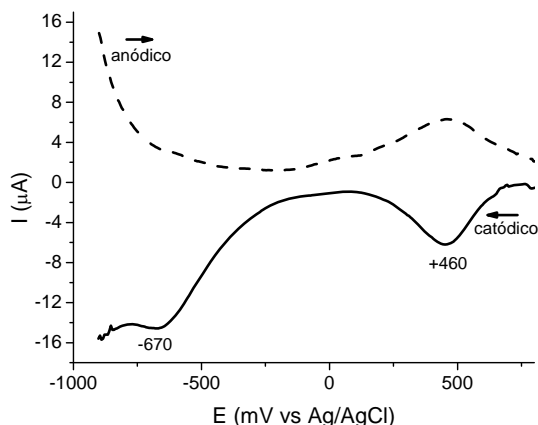
tal como indicado pelos resultados de UV-DRS (banda em 250 nm). O pico em  $2200\text{ cm}^{-1}$ , atribuído à adsorção de CO em Ti tetraédricos, não foi identificado, provavelmente, devido à baixa concentração dessa estrutura. Por outro lado, o pico em  $2116\text{ cm}^{-1}$  não tem sido relacionado na literatura à adsorção de CO em Ti insaturados. Entretanto, FTIR com adsorção de CO tem sido empregado no estudo da natureza de centros catalíticos por metalocenos suportados. Nesses estudos, picos na região de  $2120\text{-}2150\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídos a espécies de Zr em complexos catiônicos (Tatsumi et al, 1985; Han et al, 1996; De Angelis, Sgamellatti e Re, 2000; Panchenko et al, 2004). Essa região é próxima ao pico encontrado em  $2116\text{ cm}^{-1}$ , permitindo atribuí-lo à adsorção de CO no Zr do complexo metalocênico encapsulado.



**Figura 4.26:** Espectro infravermelho da adsorção de CO a baixa temperatura no catalisador CpZr/d70.

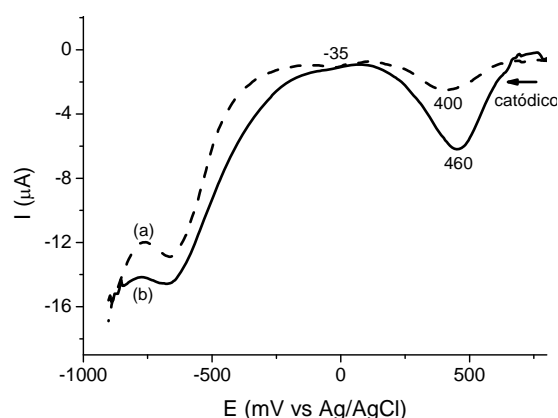
Voltametria cíclica tem sido empregada para caracterizar a estrutura de diferentes óxidos binários de sílica-titânia (Castro-Martins et al, 1993; Castro-Martins, Tuel e Taârit, 1994; Bodoardo et al, 2000). Nesta tese, voltametria de pulso diferencial (VPD) foi usada para obter informação adicional sobre os catalisadores sintetizados. Para facilitar a análise dos resultados, somente o suporte foi sintetizado, isto é, sem o metaloceno encapsulado, seguindo os mesmos procedimentos descritos na seção experimental, e são aqui denominados de **d10**, **d30**, **d50** e **d70**.

A Figura 4.27 ilustra o perfil encontrado para o suporte **d50**, mostrando um pico catódico em  $+460\text{ mV}$  vs Ag/AgCl (Epc1), e o correspondente pico anódico em  $-670\text{ mV}$  vs Ag/AgCl (Epc2). Voltametria cíclica tem sido usada na caracterização do processo redox  $\text{Ti}^{4+/3+}$  em óxidos sílica-titânia (Castro-Martins et al, 1993; Castro-Martins, Tuel e Taârit, 1994; Bodoardo et al, 2000). O estudo de Castro-Martins et al. (Castro-Martins et al, 1993; Castro-Martins, Tuel e Taârit, 1994) relatou que esses óxidos exibem um pico anódico em  $+560\text{ mV}$  contra eletrodo de calomelano saturado (ECS) e um pico anódico em  $+650\text{ mV}$ , sendo ambos atribuídos ao processo redox  $\text{Ti}^{4+/3+}$ . Da mesma forma, Bodoardo et al (2000) encontrou um pico em aproximadamente  $+250\text{ mV}$  contra ECS associado à redução do  $\text{Ti}^{4+}$ . Por analogia a esses resultados, os picos em  $+460\text{ mV}$  e  $-670\text{ mV}$  contra Ag/AgCl, que foram encontrados para o suporte **d50**, podem ser atribuídos ao processo redox  $\text{Ti}^{4+/3+}$ .



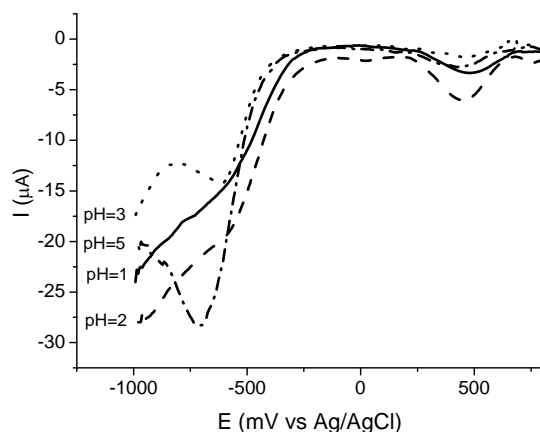
**Figura 4.27:** Voltamograma de pulso diferencial do suporte **d50** em solução aquosa.

De acordo com os resultados de UV-DRS, diferentes tipos de Ti estão presentes nos catalisadores e são caracterizadas pela energia das bandas encontradas. Nos voltamogramas, a presença de picos largos (catódicos e anódicos), assim como o seu deslocamento, podem ser relacionados à existência de diferentes formas de Ti. O suporte **d70** mostra um ombro em -35 mV (Figura 4.28), além do pico catódico em +400 mV, confirmando a presença de diferentes estruturas de  $Ti^{+4}$ .



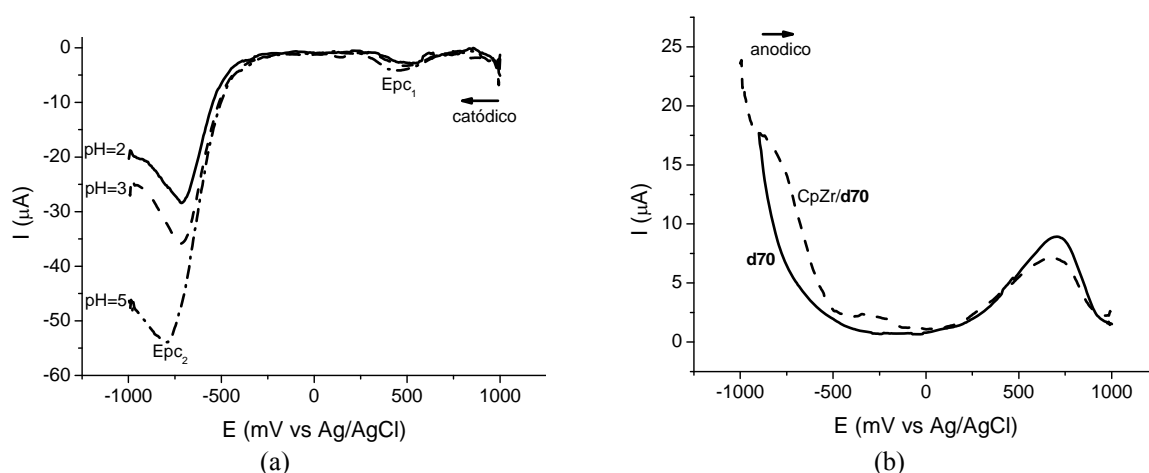
**Figura 4.28:** Voltamograma de pulso diferencial dos suportes **d70** (a) e **d50** (b) (solução aquosa, pH= 3,  $v= 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

Complementarmente, a intensidade e o perfil de onda do pico catódico em -670 mV é dependente do pH, conforme mostrado na Figura 6.9 para o suporte **d70**. Por analogia às espécies de Ti presentes em zeólitas (Bodoardo et al, 2000), é razoável considerar que o processo redox envolve a coordenação de água para os sítios de Ti insaturados (tetraédrico e pentacoordenado), sendo dependente do pH do meio. Na Figura 4.29, o perfil na região de -670 mV é claramente dependente do pH. Esse resultado pode ser relacionado à presença de Ti insaturado, que em solução aquosa forma  $TiO_4(OH)_2$ , reduzindo a água coordenada.



**Figura 4.29:** Voltametria de pulso diferencial do suporte **d70** em solução aquosa para diferentes pH ( $v= 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

O voltamograma do catalisador CpZr/**d70** (com o metaloceno encapsulado) exibe um pico catódico em  $-700 \text{ mV vs Ag/AgCl}$  (Figura 4.30a), atribuído ao processo redox  $\text{Zr}^{4+/3+}$ , e que não aparece no correspondente voltamograma do suporte **d50** (Figura 4.29). Além disso, um ombro em  $-700 \text{ mV}$  pode ser visto para CpZr/**d70** em varredura anódica, mas também não aparece no perfil do suporte **d70** (Figure 4.30b).

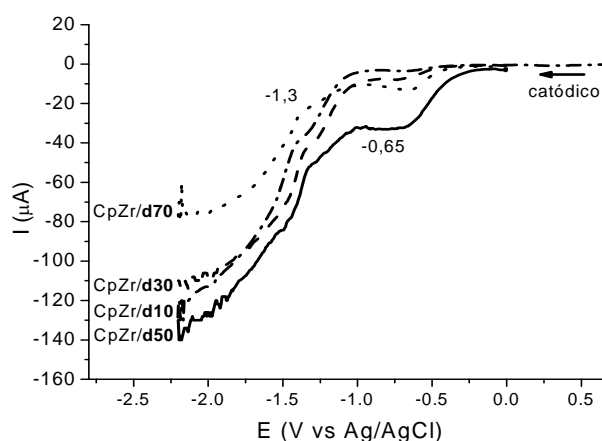


**Figura 4.30:** Voltamograma de pulso diferencial (a) do catalisador CpZr/**d70** em solução aquosa para diferentes pH em varredura catódica ( $v= 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) e (b) do suporte **d70** e catalisador CpZr/**d70** em varredura anódica (solução aquosa,  $v= 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )

Investigações sobre o comportamento eletroquímico de diferentes complexos metalocênicos (Costa et al, 2005; Silveira et al, 2008a) mostram que, na maioria dos casos, os sistemas  $\text{L}_2\text{ZrCl}_2$  (onde L= ciclopentadienila ou indenila) exibem três potenciais de redução, localizados aproximadamente em  $-1,7$ ,  $-1,9$  e  $-2,2 \text{ V}$  contra Ag/AgCl (em solução de acetonitrila). Além desses picos, existe um processo anódico irreversível em potencial positivo que envolve a oxidação do ligante. O pico em  $-1,7 \text{ V}$  é associado à redução do  $\text{Zr}^{4+/3+}$  em concordância com a Equação 4.14. O pico em  $-1,9 \text{ V}$  é atribuído à subsequente redução das espécies de  $\text{Zr}^{3+}$  formadas anteriormente (Equação 4.15). A estrutura  $\text{L}_2\text{Zr}^{\text{III}}\text{Cl}_2^-$  pode perder um ligante L, formando  $\text{LZr}^{\text{III}}\text{Cl}_2$ , que pode sofrer redução, resultando no pico em  $-2,2 \text{ V}$  (Equação 4.16).



Os voltamogramas dos catalisadores CpZr/d10, CpZr/d30, CpZr/d50 e CpZr/d70 (Figura 4.31) mostraram a presença de um pico aproximadamente em -0,65 V contra Ag/AgCl, que é associado ao processo redox do  $Zr^{4+/3+}$ , conforme discutido anteriormente. Além desse pico, a presença de um ombro localizado em -1,3 V contra Ag/AgCl evidencia o processo de redução  $Zr^{3+/2+}$  (Equação 4.15). A intensidade fraca da corrente é uma consequência da baixa concentração do metaloceno encapsulado nos suportes. O processo envolvendo a oxidação do ligante, esperada em -2,2 V, não é evidente nesse estudo (Figura 4.31). A ausência desse pico é, provavelmente, relacionada ao ambiente no qual as espécies estão localizadas e, também, às condições experimentais usadas (soluções aquosas) que limitam o potencial disponível. Complementarmente, é possível identificar que existe um padrão de voltamograma para os catalisadores CpZr/d10, CpZr/d30 e CpZr/d50, que não é seguido pelo CpZr/d70 (ver Figura 4.31). Certamente, esse resultado é atribuído à diferente estrutura desse catalisador e serve como uma evidência adicional para as associações feitas.



**Figura 4.31:** Voltamograma de pulso diferencial dos catalisadores CpZr/d10, CpZr/d30, CpZr/d50, e CpZr/d70 (solução aquosa,  $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

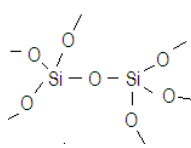
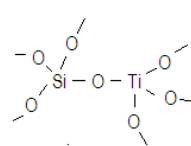
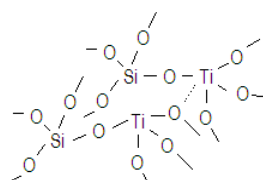
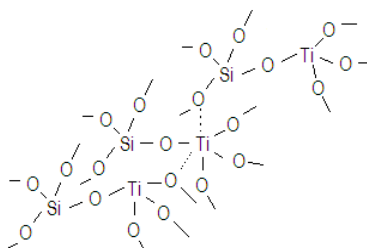
Os resultados descritos mostram que os picos catódicos encontrados para o Zr do complexo metaloceno encapsulado exibem um potencial mais alto (menos negativo) em comparação com o complexo original  $Cp_2ZrCl_2$ . Esse resultado é atribuído às interações entre o complexo encapsulado e a estrutura do suporte ao seu redor, tal como a identificada pelo espectro de FTIR pelo deslocamento dos picos relacionados ao estiramento C-C e C-H do anel Cp em comparação ao espectro do  $Cp_2ZrCl_2$  não suportado. Esse fato certamente pode alterar a densidade eletrônica ao redor do Zr, resultando nos deslocamentos identificados para picos anódicos e catódicos do Zr. Deslocamentos na direção de um potencial menos negativo confirmam um decréscimo na densidade eletrônica, que é caso do  $Cp_2ZrCl_2$  encapsulado. De uma forma geral, a menor atividade catalítica encontrada para metalocenos suportados em



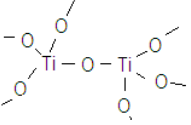
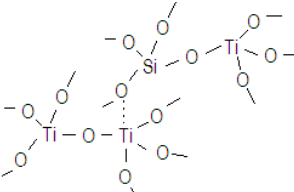
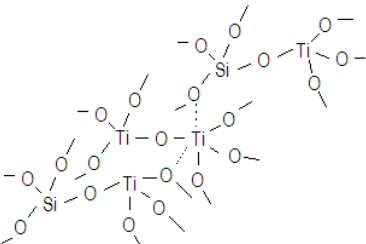
relação ao metaloceno puro é o resultado dos efeitos do suporte sobre o complexo, tanto eletrônicos como estéricos.

A Tabela 4.13 mostra algumas estruturas prováveis e propostas a partir dos resultados de FTIR e UV-DRS. As estruturas de Ti tetraédrico, obtidas da substituição isomórfica do Si por Ti, são mostradas nos itens 1 e 2 da Tabela 4.13. A formação de Ti com número de coordenação superior a 4 é atribuída à existência de interações entre o Ti insaturado e oxigênios próximos. Interação semelhante tem sido indentificada em óxidos binários  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , onde a água é coordenada reversivelmente para o Ti insaturado, convertendo o Ti tetraédrico para pentacoordenado ou, até mesmo, octaédrico (Pickup et al, 2000; Bodoardo et al, 2000; Bonino et al, 2004). Além da água, tem-se relatado que outros tipos de compostos também afetam a coordenação do Ti, tal como a acetonitrila ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ) e a amônia ( $\text{NH}_3$ ) (Bodoardo et al, 2000; Gianotti et al, 2007). Considerando a hipótese de interação, a existência de Ti pentacoordenado e octaédrico são atribuídas aos itens 3-7 na Tabela 4.13.

**Tabela 4.13:** Estruturas possíveis encontradas a partir da caracterização (FTIR e UV-DRS) dos diferentes catalisadores.

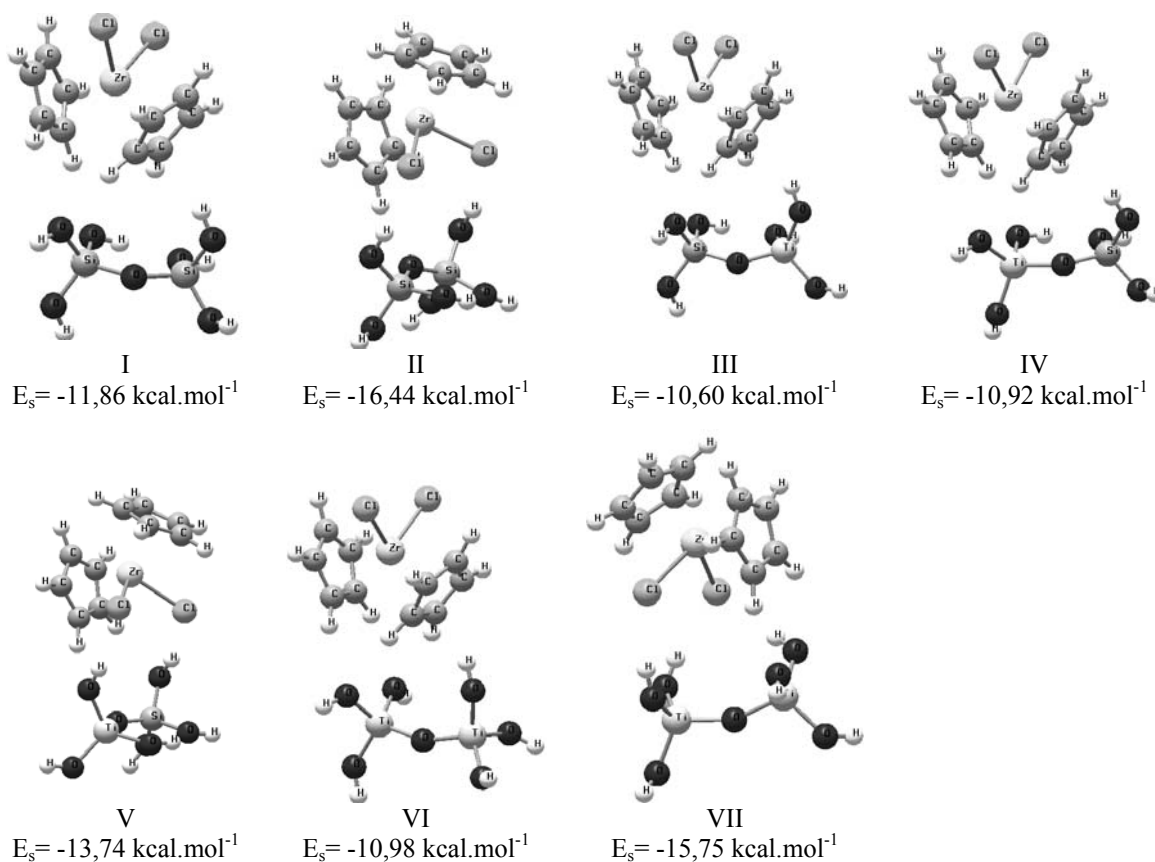
Item	Estrutura	Catalisador e técnica de caracterização
1	Si-O-Si 	CpZr/d10: FTIR ( $1200\text{ cm}^{-1}$ )
2	Si-O-Ti (Ti tetraédrico) 	CpZr/d10, CpZr/d30 e CpZr/d50: FTIR ( $930\text{-}945\text{ cm}^{-1}$ ) UV-DRS ( $\sim 220\text{ nm}$ ) CpZr/d70: UV-DRS ( $\sim 220\text{ nm}$ )
3	Si-O-Ti (Ti pentacoordenado) 	CpZr/d10, CpZr/d30, CpZr/d50 e CpZr/d50: UV-DRS ( $250\text{-}290\text{ nm}$ )
4	Si-O-Ti (Ti octaédrico) 	CpZr/d10, CpZr/d30, CpZr/d50 e CpZr/d50: UV-DRS ( $>290\text{ nm}$ )

**Tabela 4.13:** Estruturas possíveis encontradas a partir da caracterização (FTIR e UV-DRS) dos diferentes catalisadores (cont.).

Item	Estrutura	Catalisador e técnica de caracterização
5	<p>Ti-O-Ti (2 Ti tetraédricos ligados)</p> 	CpZr/d70: FTIR (1109 cm <sup>-1</sup> )
6	<p>Ti-O-Ti (Ti tetraédrico ligado a Ti pentacoordenado)</p> 	CpZr/d70: UV-DRS (250 nm)
7	<p>Ti-O-Ti (Ti tetraédrico ligado a Ti octaédrico)</p> 	CpZr/d70: UV-DRS (>290 nm)

Conforme mostrado pelas técnicas de FTIR e voltametria de pulso diferencial, interações entre a matriz de óxido e o anel Cp reduzem a força de ligação entre o Zr e o Cp. Cálculos teóricos foram realizados no intuito de estudar a natureza dessa interação usando-se um modelo simplificado das estruturas de suporte identificadas. Os resultados apontam dois tipos de interações passíveis de ocorrer: (i) envolvendo os átomos de hidrogênio do anel Cp e os oxigênios do modelo de suporte usado e (ii) envolvendo a interação simultânea entre um hidrogênio do Cp e o oxigênio e, também, entre os cloretos do metaloceno e os grupos silanol do suporte. A Figura 4.32 ilustra essas interações. A interação formada a partir dos cloretos do complexo metalocênico (estruturas II, V and VII da Figura 4.32) é o resultado da simplificação do modelo do suporte, que teve hidrogênios ligados aos oxigênios do suporte para fechar a valência da estrutura. Os hidrogênios foram usados na simplificação para reduzir a dimensão do problema de otimização e tornar factível a sua convergência. Já as interações envolvendo os hidrogênios do anel Cp e os oxigênios do suporte são mostradas nas estruturas I, III, IV e VI da Figura 4.32. Uma medida da força da interação pode ser obtida da energia de estabilização ( $E_s$ ). A estrutura I mostra a interação para Si-O-Si e exibe a maior energia de estabilização ( $E_s = -11,86 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ). Já para Ti-O-Ti (estrutura VI), encontrou-se  $E_s = -10,98 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . As estruturas III e IV são relativas ao Si-O-Ti e exibem valores de  $E_s$  menores que o caso Ti-O-Ti, sendo dependentes do átomo envolvido na interação ( $E_s = -10,60$  and  $-10,92 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , para interações com Si e Ti, respectivamente). Além disso, as interações entre o Cp e a estrutura Ti-O-Ti exibem uma maior intensidade que ambos os casos encontrados para Si-O-Ti. Interações envolvendo hidrogênio são classificadas de intensidade

moderada para energias de ligação entre 4-15 kcal.mol<sup>-1</sup> (Jeffrey, 1997). Assim, as interações encontradas no presente estudo podem ser consideradas de intensidade moderada à forte.



**Figura 4.32:** Estruturas propostas a partir de cálculos teóricos das interações entre o metaloceno e as diferentes estruturas presentes nos óxidos binários. A energia de estabilização (E<sub>s</sub>) é associada à força de interação.

Conforme a Tabela 4.14, a carga eletrônica líquida sobre o Zr é maior para o sistema com estrutura Ti-O-Ti (~0,41 kcal.mol<sup>-1</sup>). Como consequência, é razoável esperar uma menor energia de ligação entre o Zr e o C da cadeia polimérica em crescimento, o que estaria associado a uma menor barreira energética para a inserção da olefina. Uma correlação entre a atividade e a energia de ligação do Zr já foi apresentada na literatura via caracterização por XPS (Haag et al, 2001). Além disso, a menor energia de ligação do Zr favoreceria a reação de terminação de cadeia por eliminação beta, levando a um polímero de menor M<sub>w</sub>. Entretanto, a predição de maior densidade eletrônica para o Zr não é confirmada pelas técnicas de XPS e VPD, que indicam uma menor densidade eletrônica. Essas predições serão confirmadas a partir dos testes de polimerização de eteno dos catalisadores no capítulo 5 e 6.

**Tabela 4.14:** Densidade eletrônica líquida para  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  encapsulado estimados a partir de cálculos teóricos.

Sistema	Densidade eletrônica líquida ( $\text{kcal.mol}^{-1}$ )		
	$\text{Cp}'$	$\text{Cp}''$	Zr
$[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$	0,09	0,09	0,39
$[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]:[\text{Si-O-Si}]^a$	0,12	0,02	0,40
$[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]:[\text{Ti-O-Ti}]^b$	0,13	0,04	0,41
$[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]:[\text{Si-O-Ti}]$ , interação via -O-Si <sup>c</sup>	0,13	0,02	0,40
$[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]:[\text{Si-O-Ti}]$ , interação via -O-Ti <sup>d</sup>	0,12	0,03	0,40

a- Estrutura I na Tabela 4.32.

b- Estrutura VI na Tabela 4.32.

c- Estrutura III na Tabela 4.32.

d- Estrutura IV na Tabela 4.32.

### 4.3.2 Encapsulamento em sílica-tungstênio

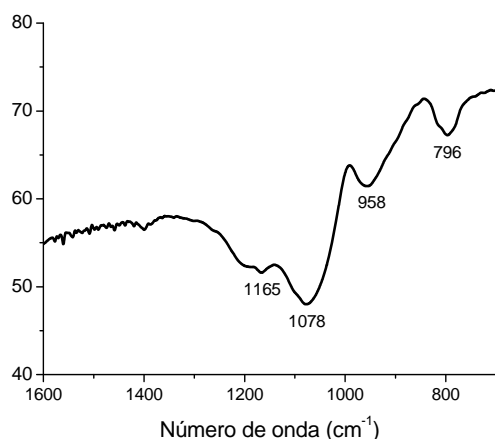
Catalisador à base de óxido binário  $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$  foi sintetizado usando-se a rota **d**, pela substituição do  $\text{TiCl}_4$  por  $\text{WCl}_6$ . As quantidades dos reagentes foram calculadas via estequiometria para um teor de  $\text{WO}_3$  de aproximadamente 10% e 2,0% de  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  encapsulado. Para fins comparativos, também foi sintetizado apenas o suporte, isto é, o óxido binário  $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$  sem o metaloceno encapsulado.

Os teores de metaloceno encapsulado em  $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$  e o teor de  $\text{WO}_3$  formado foram determinados por RBS e são apresentados na Tabela 4.15. A área específica e o diâmetro de poro médio também são mostrados. De acordo com os resultados, o teor de  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  imobilizado foi superior ao valor teórico esperado. Já o teor de  $\text{WO}_3$  foi inferior. Como uma característica da rota sol-gel não-hidrolítica empregada, tanto o catalisador quanto o suporte, mostram uma área específica reduzida, assim como o diâmetro de poro.

**Tabela 4.15:** Teores de  $\text{Zr}/(\text{SiO}_2\text{-WO}_3)$  e  $\text{WO}_3/(\text{SiO}_2\text{-WO}_3)$  determinados por RBS e características texturais do suporte obtidas pelo método BET.

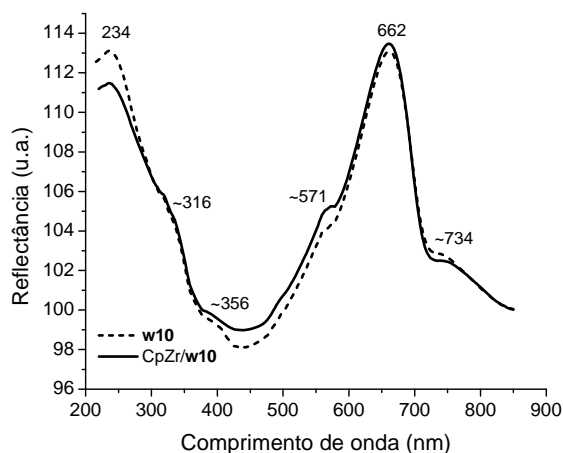
Catalisador	Zr/( $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ ) (%)	WO <sub>3</sub> /( $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ ) (%)	Área específica ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	Diâmetro médio de poro (nm)
CpZr/w10	2,70	7,0	18	8,2
w10	-	8,0	19	8,7

O espectro de FTIR do catalisador CpZr/w10 e do suporte w10 são mostrados na Figura 4.33. O pico localizado em  $1078\text{ cm}^{-1}$  é atribuído ao estiramento assimétrico  $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O})$  característico da rede de sílica. Uma estrutura tetraédrica do  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  em rede tridimensional é caracterizada pelo pico em  $1165\text{ cm}^{-1}$ . O efeito do W em estruturas Si-O-W é identificado pelo pico em  $958\text{ cm}^{-1}$  (Naydenov, Tosheva e Sterte, 2002), evidenciando a inserção do W à rede de sílica e conseqüente formação do correspondente óxido binário.



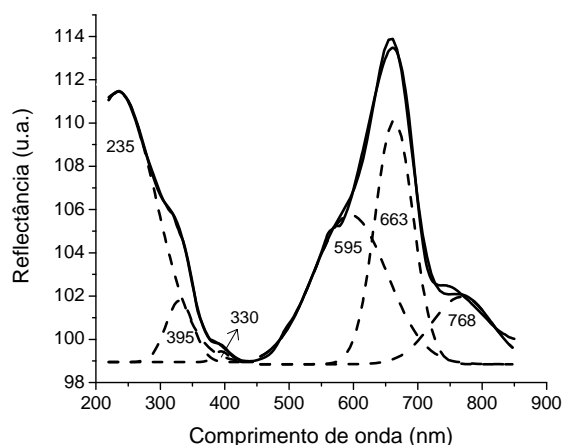
**Figura 4.33:** Espectro de FTIR do catalisador CpZr/w10 e do suporte w10.

O catalisador CpZr/w10 e o suporte w10 foram caracterizados por UV-DRS. A Figura 4.34 mostra o espectro encontrado para ambos. Conforme visto, os espectros são bastante semelhantes, até mesmo na presença, posição e intensidade das bandas menos definidas, tal como ombros. Duas bandas principais podem ser claramente identificadas, localizados em 234 e 662 nm, respectivamente. Além disso, essas duas bandas mostram dois ombros cada uma. Devido à semelhança entre os espectros sem e com metaloceno, nenhuma banda pode ser atribuída aos processos de transferência de carga metal-ligante esperadas para o metaloceno (LMCT Cl $\rightarrow$ Zr e Cp $\rightarrow$ Zr em 320 e 370 nm, respectivamente).



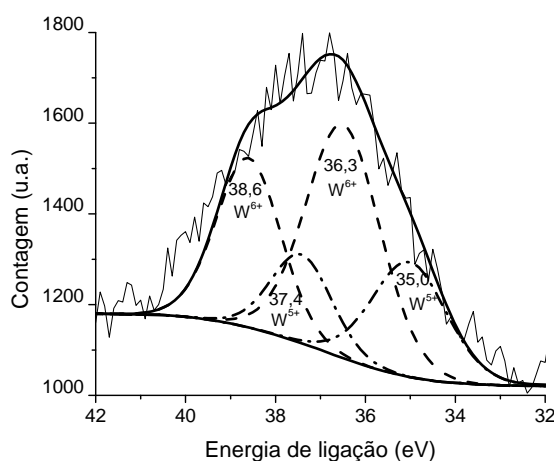
**Figura 4.34:** Espectro de UV-DRS do catalisador CpZr/w10 e do suporte w10.

Para uma melhor interpretação, os espectros foram submetidos à deconvolução (Figura 4.35), seguindo o mesmo método realizado para os catalisadores SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. A banda identificada em 235 nm é associada a estruturas tetraédricas isoladas de WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, tal como a encontrada Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>. A banda em 330 nm também é associada ao W<sup>6+</sup>, porém em simetria octaédrica normal, semelhante àquela encontrada em (NH<sub>4</sub>)W<sub>12</sub>O<sub>41</sub>.5H<sub>2</sub>O. Já a banda em 395 nm pode ser relacionada à simetria octaédrica distorcida de W<sup>6+</sup>, semelhante a banda máxima encontrada para WO<sub>3</sub> (Karakonstantis et al, 1996; Naydenov, Tosheva e Sterte, 2002; Gao et al, 2008). Bandas na região de 400-600 nm são associadas a espécies WO<sub>3</sub> de valência inferior a 6 de simetria octaédrica (Karakonstantis et al, 1996).



**Figura 4.35:** Deconvolução do espectro de UV-DRS do catalisador CpZr/w10.

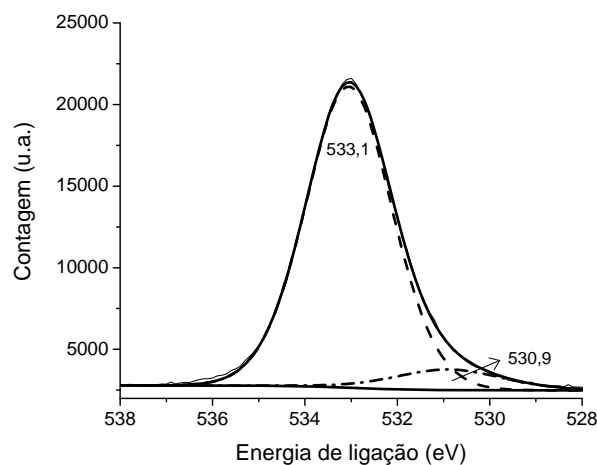
Para caracterizar os dois tipos de tungstênios evidenciados nos resultados de UV-DRS, o catalisador CpZr/w10 e o suporte w10 foram analisados por XPS. A Figura 4.36 mostra o espectro de alta resolução obtido para o suporte w10, onde dois tipos de W são claramente visíveis. As energias de ligação de 38,6 e 36,3 eV caracterizam o  $W^{6+} 4f^{5/2}$  e  $4f^{7/2}$ , respectivamente. Já as energias de ligação de 37,4 e 35,0 eV são atribuídas ao  $W^{5+} 4f^{5/2}$  e  $4f^{7/2}$ , respectivamente. A razão entre os dois tipos,  $W^{5+}/(W^{6+}+W^{5+})$  é 33%. Resultado similar foi encontrado por Gao et al (2008) para tungstênio imobilizado em sílica via *grafting*, com uma razão  $W^{5+}/(W^{6+}+W^{5+})=37\%$  para uma impregnação de 10% de  $WO_3/SiO_2$ . Esse resultado confirma as atribuições e discussões feitas a partir do UV-DRS.



**Figura 4.36:** Espectro fotoelétrico de raios-X de alta resolução (XPS) na região do W  $4f^{5/2}$  e  $4f^{7/2}$  para o suporte w10.

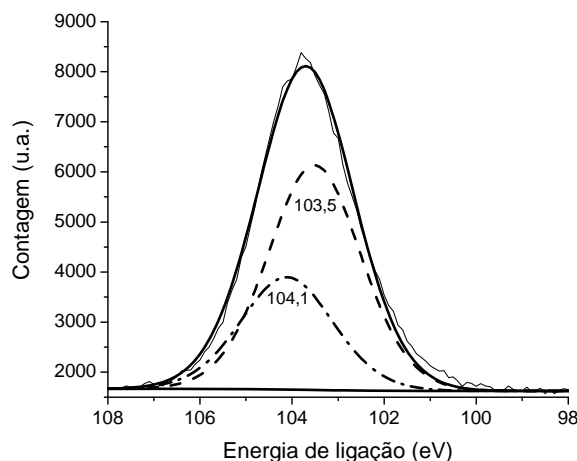
A Figura 4.37 mostra o espectro de XPS de alta resolução para o oxigênio encontrado no suporte w10. A deconvolução do espectro indica que duas espécies de O estão presentes, com energias de ligação de 533,1 e 530,9 eV, respectivamente. Tendo em vista que a energia de ligação do O depende da eletronegatividade dos átomos ligados a ele, o O pertencente ao Si-O-Si deve exibir maior energia de ligação (533,1 eV) que o O do Si-O-W (530,9 eV). Assim, o oxigênio pertencente ao Si-O-W está em um ambiente de maior densidade eletrônica. Para confirmar esse fato, um espectro de alta resolução foi realizado para o  $WO_3$  (espectro não mostrado) e, a energia de ligação W-O-W encontrada foi de 530,7 eV. Esse

valor é muito próximo do valor de 530,9 eV encontrado para o suporte binário Si-O-W, o que confirma a atribuição realizada.



**Figura 4.37:** Espectro fotoelétrico de raios-X de alta resolução (XPS) na região do O 1s para o suporte **w10**.

Duas espécies de Si também foram identificadas na deconvolução do espectro de alta resolução (Figura 4.38). Uma espécie de Si apresentou energia de ligação de 103,5 eV, que é atribuída ao Si tetraédrico em sílicas amorfas. Já a outra espécie apresentou uma energia de ligação de 104,1 eV, que é levemente superior a primeira, e, portanto, menos densa eletronicamente.



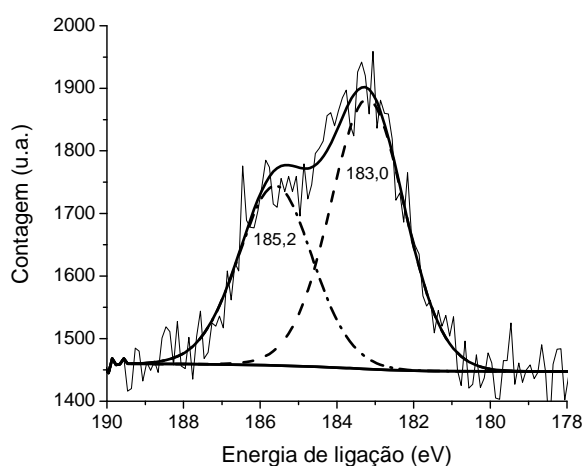
**Figura 4.38:** Espectro fotoelétrico de raios-X de alta resolução (XPS) na região do Si 2p para o suporte **w10**.

O catalisador CpZr/**d10** também foi avaliado por XPS. A Tabela 4.16 mostra a comparação dos resultados de energia de ligação para o W, O e Si entre o suporte **w10** e o catalisador CpZr/**w10**. Os resultados mostram que não há diferença significativa para qualquer elemento. Assim, pode-se concluir que a presença do Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> encapsulado não muda o suporte de forma significativa. Entretanto, deve-se levar em conta que esse resultado pode ser o reflexo da concentração reduzida de metaloceno no óxido binário (2,7% Zr) e, assim, mudanças em alguns elementos podem não ser identificadas.

**Tabela 4.16:** Comparação das energias de ligação (eV) encontradas para o W, O e Si entre o suporte **w10** e o catalisador CpZr/**w10**.

	Suporte <b>w10</b>	Catalisador CpZr/ <b>w10</b>
W	38,6/36,3 e 37,4/35,0	38,6/36,6 e 37,3/34,9
O	533,1 e 530,9	532,8 e 530,9
Si	104,1 e 103,5	104,0 e 103,4

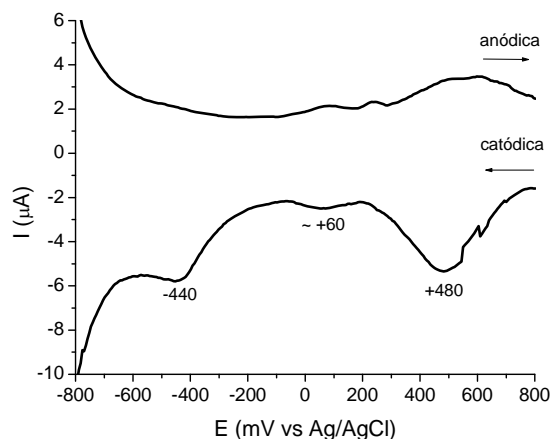
A Figura 4.39 mostra o espectro de alta resolução na região do Zr para o catalisador CpZr/**w10**. Como é possível observar, o Zr exibe uma energia de ligação em dubleto em 185,2/183,0 eV. O valor de energia de ligação para o Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> não suportado é de 181,5 eV (Haag et al, 2001), que quando comparado com o valor obtido para o sistema encapsulado, revela que o Zr é menos denso eletronicamente. Esse resultado colabora com as evidências de voltametria de pulso diferencial (VPD) para metallocenos encapsulados em diferentes suportes.



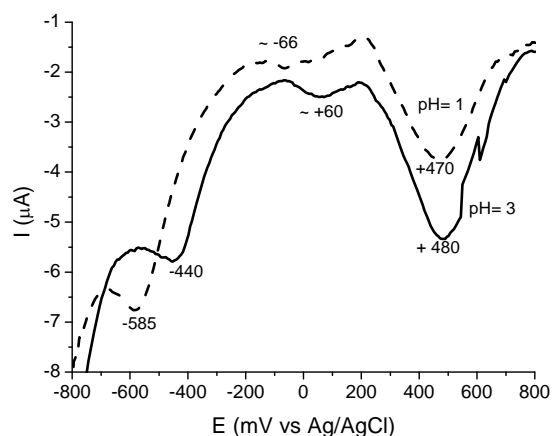
**Figura 4.39:** Espectro fotoelétrico de raios-X de alta resolução (XPS) na região do Zr 3d<sup>5/2</sup> e 3d<sup>3/2</sup> para o catalisador **w10**.

Voltametria de pulso diferencial também foi empregada na caracterização do catalisador CpZr/**w10** e do suporte **w10**. A Figura 4.40 mostra o voltamograma obtido para o suporte **w10**, onde pode ser observado um pico catódico ao redor de +480 mV, que tem um correspondente pico anódico, e um outro pico em -440 mV. Entretanto, esses picos são deslocados para +470 mV e -585 mV, respectivamente, quando a análise foi realizada em pH= 1 (Figura 4.41). Além disso, um pico intermediário, pouco intenso, aparece em +60 mV na varredura catódica, qual é deslocado para -66 mV, tal como os outros picos mais intensos. O pico em +480 mV é atribuído ao processo de redução W<sup>6+/4+</sup> ou W<sup>6+/5+</sup> em formas estruturais que diferem da WO<sub>3</sub> ou mesmo W<sup>5+/4+</sup>, por analogia aos sistemas já estudados (Castro-Martins, S.; Khouzami, S.; Tuel, A.; Taârit, Y. B.; El Murr, N.; Sellami, A. J. *Electroanal. Chem.*; 350 (1993) 15-28). Além disso, a curva potencial-corrente do WO<sub>3</sub> é diferente e não apresenta o pico ao redor de +480 mV, o que colabora para suportar a atribuição feita ao pico.





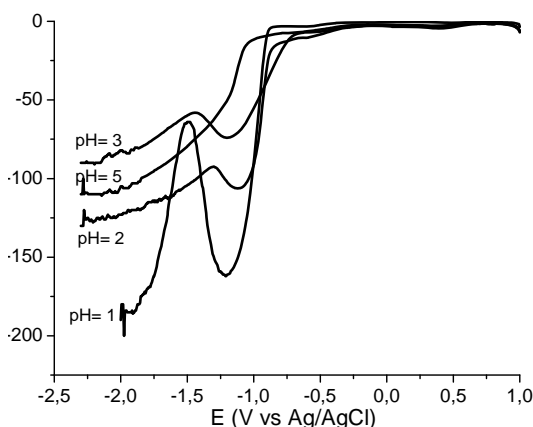
**Figura 4.40:** Voltamograma de pulso diferencial do suporte **w10** em solução aquosa (pH= 3). Varreduras catódica e anódica ( $v= 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ).



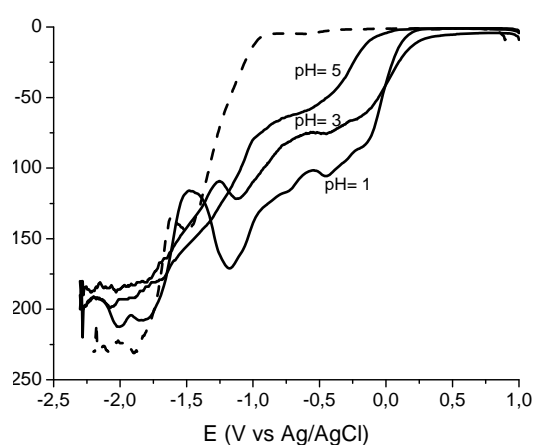
**Figura 4.41:** Voltamograma de pulso diferencial do suporte **w10** em solução aquosa em pH= 1 e 3. Varredura catódica ( $v= 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

A Figura 4.41 evidencia ainda que a posição e a intensidade dos picos catódicos são dependentes do pH do meio. Esse resultado indica que o processo de redução envolve a possível coordenação do íon hidroxônio nos sítios de tungstênio. A influência de íons no processo de redução envolvendo W foi também identificada por Wolcott et al (2006). Resultados similares também foram encontrados e discutidos nessa tese para o sistema  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ .

Na busca de informações sobre o  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  imobilizado no suporte, análises foram realizadas no intervalo de 1 a -2,5 V (vs Ag/AgCl). Um pico em -1,20 V foi encontrado para o catalisador  $\text{CpZr/w10}$  (com metaloceno imobilizado), que aparece intensamente para pH inferiores a 5, conforme mostrado na Figura 4.42. Porém, esse pico não pode ser atribuído tão somente ao processo de redução envolvendo  $\text{Zr}^{4+/3+}$ , pois o próprio suporte **w10** apresenta um pico muito próximo, em -1,45 V (Figura 4.43). Para tentar elucidar esse pico, uma varredura foi feita no mesmo intervalo para  $\text{WO}_3$ , apresentando um pico ao redor de -1,20 V, também com intensidade dependente do pH. Desse resultado o pico nessa região pode ser uma contribuição dos processos de redução envolvendo  $\text{W}^{6+/5+}$  e  $\text{Zr}^{4+/3+}$  da rede de óxido e do metaloceno encapsulado, respectivamente. Devido à esse acoplamento, nada pode ser dito sobre o estado químico nas vizinhanças do metaloceno e sua influência no centro metálico.



**Figura 4.42:** Voltamograma de pulso diferencial do catalisador CpZr/w10 em solução aquosa em pH= 1-5. Varredura catódica ( $v= 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ).



**Figura 4.43:** Voltamograma de pulso diferencial do suporte w10 (linha pontilhada) e do  $\text{WO}_3$  (linha contínua) em solução aquosa em pH= 1-5. Varredura catódica ( $v= 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

**Tabela 4.17:** Estruturas possíveis encontradas a partir da caracterização (UV-DRS e XPS) para o suporte w10 e catalisador CpZr/w10.

Item	Estrutura	Técnica de caracterização
1		UV-DRS (235 nm) XPS (dubleto 38,6/36,3 eV)
2		UV-DRS (330 nm para W de geometria octaédrica normal e 395 nm para W de geometria octaédrica distorcida) XPS (dubleto 38,6/36,3 eV)
3		UV-DRS (595, 665 e 768 nm) XPS (dubleto 37,4/35,0 eV)

Tendo em vista os resultados da caracterização do óxido binário  $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$  e do catalisador gerado a partir desse (CpZr/w10), algumas estruturas são sugeridas na

Tabela 4.17, assim como, as evidências que as caracterizam. A estrutura 1 apresenta  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{W}^{6+}$  em geometria tetraédrica. A estrutura 2 apresenta  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{W}^{6+}$  em geometria octaédrica (normal e distorcida). Provavelmente, a estrutura também deve apresentar um  $\text{Si}^{4+}$  em geometria tetraédrica distorcida, que seria a segunda espécie de Si encontrada, ligada. Já a estrutura 3 é semelhante a 2, mas com  $\text{W}^{5+}$ .

## 4.4 Considerações Finais

Os resultados obtidos através da caracterização dos catalisadores por diferentes técnicas mostraram que o processo sol-gel não-hidrolítico empregado leva à formação de sílicas com estruturas primárias esféricas e lamelares e com diâmetro médio e volume de poro reduzidos. A imobilização do metaloceno dentro desse sistema se dá entre as estruturas primárias, tanto as esféricas quanto as lamelares, com uma influência de curto alcance sobre a organização dessas estruturas. A partir dos resultados é possível concluir que o metaloceno não se encontra inerte ao suporte no ambiente de imobilização propiciado pelo encapsulamento, apresentando diferenças na estrutura e na esfera de coordenação em relação ao complexo não suportado e mesmo em relação ao suporte via *grafting* em sílica. Os resultados indicam que a esfera de coordenação mais provável é formada pelos anéis Cp, etila e o oxigênio da rede de óxido. Certamente, essas mudanças podem interferir no desempenho do complexo durante a polimerização em termos de atividade e propriedades do polímero gerado. A avaliação dos catalisadores obtidos por encapsulamento na polimerização é apresentada e discutida nos capítulos 5 e 6, que relatam os resultados dos testes de polimerização com os catalisadores formados à base de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ . Uma discussão dos efeitos estéricos e eletrônicos do suporte é realizada no capítulo 8.

## Capítulo 5

# Polimerização com Metallocenos Encapsulados: Efeitos Estéricos do Suporte

Neste capítulo é avaliado o desempenho na polimerização e co-polimerização de eteno de diferentes metallocenos encapsulados em  $\text{SiO}_2$ . Os sistemas foram avaliados em relação aos efeitos estéricos do suporte sobre a atividade catalítica e as propriedades poliméricas. É importante ressaltar que o termo estérico nesta tese é usado de forma mais ampla, refletindo qualquer efeito do suporte em relação à problemas de espaço, acesso ou locomoção de espécies. Sempre que possível, outros sistemas catalíticos, em geral o metalloceno não suportado e o imobilizado via *grafting*, foram usados para comparação.

### 5.1 Desempenho dos Catalisadores na Polimerização de Eteno

Inicialmente, o desempenho dos catalisadores  $\text{CpZr/c11}$ ,  $\text{CpZr/c21}$  e  $\text{CpZr/d}$  foi avaliado na polimerização de eteno. A Tabela 5.1 mostra os resultados de atividade catalítica, cristalinidade ( $\chi$ ), temperatura de fusão ( $T_m$ ), massa molar média ponderal ( $M_w$ ) e polidispersão ( $PD$ ) encontrados para diferentes razões  $\text{Al/Zr}$ .

De uma forma geral, os catalisadores sintetizados exibiram atividades levemente superiores em relação àquela obtida via *grafting*, mas inferiores à atividade obtida pelo metalloceno em polimerização homogênea (não suportado). A menor atividade em relação ao catalisador homogêneo pode ser atribuída à redução da conversão dos complexos metallocênicos suportados em sítios ativos. Esse resultado já foi previsto pelas análises de voltametria (ver capítulo 4). Além disso, podem-se confirmar os resultados de UV-DRS, mostrando que as reações envolvidas na síntese da sílica não foram prejudiciais para a integridade do metalloceno, não exibindo uma significativa deterioração do número ou atividade dos sítios formados em comparação ao suportado via *grafting*.

**Tabela 5.1:** Resultados da polimerização de eteno para  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  encapsulado pelas rotas **c11**, **c21** e **d**.

Metaloceno/rota	Al/Zr	Atividade ( $\text{kg}_{\text{pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Zr}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) <sup>a</sup>	$\chi$ (%) <sup>a</sup>	$M_w$ ( $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) <sup>b</sup>	$PD$ <sup>b</sup>
CpZr/ <b>c11</b> $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{eSiO}_2$ (1,02 % Zr/SiO <sub>2</sub> )	2000	3800	135	70	153	2,1
	1500	440	134	51	133	2,6
	1000	160	133	46	130	2,5
CpZr/ <b>c21</b> $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{eSiO}_2$ (0,60 % Zr/SiO <sub>2</sub> )	2000	2800	133	51	230	2,0
	1500	260	132	56	130	3,2
	1000	traços	-	-	-	-
CpZr/ <b>d</b> $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{e}(\text{SiO}_2\text{-TiO}_2)$ (1,55 % Zr/(SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> ))	2000	3600	133	65	124	2,5
	1500	2660	133	59	198	3,2
	1000	2460	134	44	196	2,4
CpZr/ <b>c11</b> $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{eSiO}_2$ (0,50 % Zr/SiO <sub>2</sub> )	2000	4600	-	-	-	-
	2000	400	-	-	-	-
CpZr/ <b>c11</b> <sup>c</sup> $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{eSiO}_2$ (0,71 % Zr/SiO <sub>2</sub> )	2000	400	-	-	-	-
	2000	6000	133	-	100	2,2
$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ homogêneo	1500	5500	133	66	120	2,3
	2000	2600	136	-	90	2,8

Condições de polimerização: reator de vidro (150mL), solvente: tolueno, temperatura: 60°C, tempo: 30 min.,  $[\text{Zr}] = 10^{-5}$ .

a- Calculado usando os dados da segunda corrida do DSC.

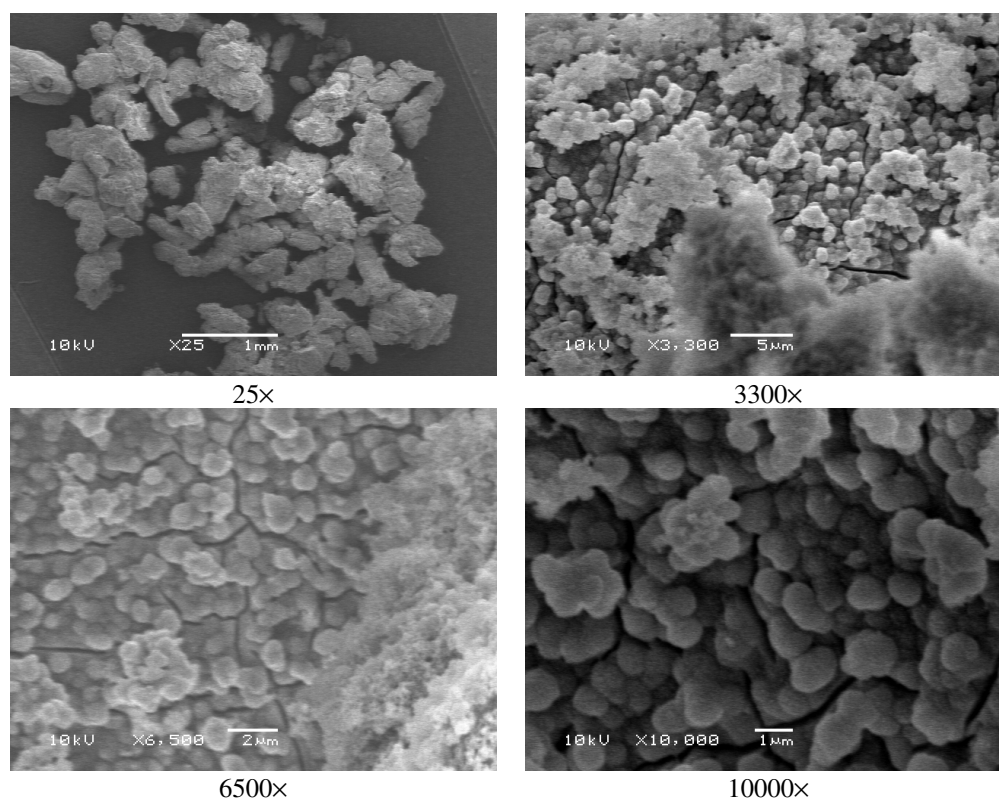
b- Analisado por GPC.

c- Catalisador com diâmetro de partícula entre 50-100  $\mu\text{m}$ .

A atividade catalítica dos catalisadores CpZr/**c11** (1,02% Zr) e CpZr/**c21** (0,6% Zr) caiu significativamente para razões Al/Zr de 1500 e 1000. Tais resultados podem evidenciar: (i) uma dificuldade na formação do sítio ativo por motivos estéricos (uma vez que o catalisador é ativo em razões de Al/Zr mais altas), (ii) uma maior facilidade para a desativação, enfatizando um efeito de proteção de sítio desempenhado pelo MAO e (iii) problemas de fragmentação do suporte. Nesse último caso, a baixa área específica e volume de poro, que leva a um catalisador de porosidade reduzida, pode estar dificultando o acesso do MAO ao metaloceno e, por consequência, gerando um número reduzido de sítios ativos. Esse cenário é particularmente dependente da concentração do MAO no meio de reação que deve difundir até o local em que o metaloceno está encapsulado. Ainda como um resultado desse cenário, um menor número de sítios ativos produz uma menor massa de polímero, que é necessária para fragmentar o suporte e facilitar o acesso dos reagentes, MAO e monômero,

aos sítios ativos. Esta dificuldade de acesso do MAO ao complexo metalocênico em baixas concentrações não é encontrado no catalisador CpZr/**d**, que apresenta uma área específica de  $370 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e um volume de poro de  $0,32 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , corroborando com o contexto descrito anteriormente. Além disso, o suporte  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , usado no catalisador CpZr/**d**, pode estar realizando parte das funções do MAO, fazendo com que a redução na razão Al/Zr não seja um fator relevante na atividade catalítica. Assim, os indícios acima indicam que uma massa de polímero menor é gerada em menores razões Al/Zr, dificultando a fragmentação do catalisador, devido à problemas difusivos no interior do suporte.

Para complementar esses resultados, foi testada a influência do diâmetro de partícula do catalisador na atividade catalítica, uma vez que o metaloceno está retido na estrutura do óxido, e este apresenta uma baixa porosidade. A Figura 5.1 mostra a micrografia SEM do polímero obtido usando o catalisador CpZr/**c11** de diâmetro de partícula entre 50-100  $\mu\text{m}$ .



**Figura 5.1:** Micrografias SEM das partículas de polímero obtidas na polimerização de eteno com o catalisador CpZr/**c11** de 50-100  $\mu\text{m}$ .

É possível observar a presença de partículas esféricas de polímero sobre um residual de catalisador não-fragmentado. Essas partículas de polímero são, provavelmente, formadas a partir de pequenos fragmentos do catalisador, enquanto que os maiores não são capazes de fragmentar adequadamente e permitir polimerização. Conforme os resultados de SAXS, o catalisador está retido entre partículas primárias de 16 nm de diâmetro e, desta forma, a larga camada de óxido ao redor do metaloceno impede, ou dificulta, a quebra do suporte pelo polímero em crescimento e criando dificuldades para difusão do monômero (Zheng et al, 2005; Ruddick e Baddial, 1997). Resultados experimentais similares foram relatados na literatura para metalocenos suportados (Hammawa e Wanke, 2007; Zheng et al, 2005),

catalisadores Ziegler-Natta suportado em sílica (Ruddick e Baddial, 1997) e catalisadores Philipps (Weist, Ali e Naik, 1989). Tais estudos mostram que a fragmentação é altamente relacionada com a resistência física do suporte que fragmenta em pedaços de 0,1 a 20  $\mu\text{m}$  de diâmetro (Zheng et al, 2005; Ruddick e Baddial, 1997; Niegisch et al, 1992; Weist et al, 1989). O problema difusional imposto ao monômero resulta em uma baixa atividade catalítica, conforme foi observado para o catalisador de diâmetro de partícula entre 50-100  $\mu\text{m}$ .

Esse problema de fragmentação é acentuado significativamente quando são encapsulados metallocenos com reatividade relativamente mais baixa, tais como:  $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  e  $\text{Cp}_2\text{HfCl}_2$ . Para superar essa dificuldade, foi investigado o desempenho de catalisadores sintetizados com um maior teor de metal imobilizado, de forma a aumentar a massa de polímero gerada e facilitar a fragmentação do suporte. A Tabela 5.2 mostra a influência do teor de metal sobre a atividade catalítica. Como é possível perceber, o aumento na quantidade de metalloceno encapsulado permitiu obter maiores atividades, provavelmente, devido ao maior acesso do monômero aos centros ativos como uma consequência da fragmentação mais adequada do suporte. A fragmentação é facilitada por uma razão bastante simples. Quando o teor de metalloceno encapsulado é maior há uma redução da massa, ou volume, de suporte não poroso que deve ser fragmentado.

**Tabela 5.2:** Resultados da polimerização de eteno com os diferentes catalisadores produzidos por encapsulamento via rota sol-gel não-hidrolítica.

Metaloceno/rota	Atividade ( $\text{kg}_{\text{pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Zr}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )	
$\text{CpTi/c11}$ $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{eSiO}_2$	traços (0,30 % Ti/SiO <sub>2</sub> )	→ 1400 (1,36 % Ti/SiO <sub>2</sub> )
$\text{CpHf/c11}$ $\text{Cp}_2\text{HfCl}_2/\text{eSiO}_2$	200 (0,44 % Hf/SiO <sub>2</sub> )	→ 2000 (1,45 % Hf/SiO <sub>2</sub> )
$\text{EtInd/c11}$ $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{eSiO}_2$	traços (0,27 % Zr/SiO <sub>2</sub> )	→ 1600 (1,43 % Zr/SiO <sub>2</sub> )

Condições de polimerização: reator de vidro (150mL), solvente: tolueno, temperatura: 60°C, tempo: 30 min.,  $[\text{Zr}] = 10^{-5}$ ,  $\text{Al}_{\text{MAO}}/\text{Zr} = 2000$ .

Problemática de difusão à parte, os catalisadores metallocênicos sintetizados por encapsulamento mostraram uma atividade superior em comparação com o catalisador produzido por *grafting* ( $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{gSiO}_2$ ). Este resultado sugere a formação de sítios ativos mais reativos devido, provavelmente, ao ambiente no qual o metalloceno está encapsulado. Apesar da inexistência de ligação covalente entre o metalloceno e suporte na imobilização, interações foram identificadas pelas análises de FTIR e VPD (voltametria), e confirmadas pelos cálculos teóricos (conforme Capítulo 3), que podem ser responsáveis pela maior atividade.

A estabilidade do metaloceno retido por encapsulamento foi avaliada via teste de lixiviação pelo MAO. O teor de Zr na solução foi determinado por ICP OES e foi de aproximadamente  $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Esse Zr não foi ativo na polimerização de eteno com uma razão Al/Zr= 2000. Dessa forma, a extração de complexos metalocênicos da matriz por ação do MAO, ou mesmo do tolueno, foi considerada insignificante.

Os catalisadores sintetizados produziram polímeros com massa molar média ponderal ( $M_w$ ) superior àquela obtida com o catalisador homogêneo e, também, ao suportado via *grafting*. O aumento do  $M_w$  pode ser devido à morfologia interna do catalisador, que é mesoporoso e tem baixa área específica, dificultando a ocorrência de reações de terminação de cadeia, principalmente aquelas via eliminação beta. A temperatura de fusão ( $T_m$ ) e a cristalinidade ( $\chi$ ) dos polímeros (Tabela 5.1) são valores típicos de polietileno de alta densidade.

Os resultados experimentais obtidos a partir dos testes de polimerização confirmam as evidências sobre a imobilização do metaloceno entre as partículas primárias, e que o método de encapsulamento é passível de ser usado para a síntese de catalisadores de polimerização. Entretanto, esse ambiente de polimerização pode levar a problemas difusionais quando a massa de polímero produzido não é suficientemente alta para permitir a adequada fragmentação do suporte. Tal situação é encontrada quando metalocenos de baixa atividade são encapsulados ou quando baixas razões Al/Zr são usadas. Quando problemas difusionais estão presentes no processo de polimerização, a atividade catalítica de tais sistemas não está relacionada à estrutura molecular do metaloceno e às interações com a vizinhança, conforme seria esperado. Uma forma de superar essa dificuldade de acesso ao metaloceno é o aumento do teor de complexo encapsulado ou a adição de  $\text{TiO}_2$  à rede do óxido, que leva ao aumento da área específica do suporte, conforme os resultados mostrados do sistema encapsulado CpZr/d. Além disso, interações entre o metaloceno e o suporte  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  que influenciam o desempenho do catalisador foram identificadas via FTIR, LDI-TOF-MS, EXAFS e VDP e confirmadas por cálculos teóricos. As propriedades poliméricas indicam que o suporte reduz a ocorrência de reações de terminação, levando à produção de polímeros de maior massa molar.

Além disso, a maior atividade do suporte binário  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , que evidencia uma influência da segunda esfera de coordenação sobre o metaloceno, pode ser destacada a partir dos resultados encontrados. Entretanto, deve-se ter cuidado ao analisar esses dados em comparação aos catalisadores à base de  $\text{SiO}_2$ , devido aos difusivos. A influência das interações entre o suporte e o metaloceno encapsulado nos óxidos binários  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$  foram investigados sistematicamente e são mostrados no Capítulo 6.

## 5.2 Produção de UHMWPE com Microestrutura Cristalina Orientada

Polietileno de ultra-alta massa molar (UHMWPE) é um produto muito atrativo do ponto de vista comercial devido as suas propriedades físicas e mecânicas diferenciadas, tal como alta resistência à abrasão, boa resistência química, à corrosão e à radiação, resistência à fadiga cíclica e boas propriedades de impacto (Marck et al, 1985). Entretanto, UHMWPE é



muito difícil de ser processado devido à alta massa molar e à elevada densidade de entrelaçamento das cadeias. A mobilidade das cadeias excessivamente longas é limitada e a fusão completa do polímero durante o seu processamento é dificilmente atingida, resultando em defeitos de fusão ou contorno de grão. Atualmente, UHMWPE pode ser produzido a partir de catalisadores Ziegler-Natta ou metallocênicos (Starzwsy et al, 2006; Jamjah et al, 2008).

De uma forma geral, as propriedades mecânicas dependem da morfologia individual e do arranjo das cadeias do polímero. Assim, por exemplo, cristais de cadeia estendida levam ao aumento do módulo de tensão e tensão-deformação em comparação à formação lamelar tradicional (Alsyouri, 2004, Wunderlich, 1972). Fibras de polietileno formadas a partir de cristais de cadeia estendida podem ser obtidas de processos pós-reator como, por exemplo, a cristalização de soluções de polímeros ou por cristalização por fusão (*melt-drawing*) ou por solubilização do polímero em um solvente não volátil, formando um gel, que é extrusado e resfriado (*gel-spinning*) (Marck et al, 1985). Como uma alternativa, uma microestrutura fibrosa de polietileno pode ser produzida diretamente no reator de polimerização com o uso de um sistema catalítico adequado. Através desse processo, a fibra é formada *in situ* pela extrusão da cadeia nascente do polímero através dos poros do catalisador. Geralmente, os complexos ativos usados são suportados em óxidos mesoporosos de estrutura orientada e de pequeno diâmetro de poro, tal como MCM-41 e SBA-15 (Dong et al, 2005; Guo et al, 2005; Campos et al, 2007).

Como discutido no capítulo 4, a sílica produzida exibe um certo grau de organização pela presença de lamelas na sua estrutura e pode apresentar alguma influência sobre a estrutura cristalina do polímero, conforme discutido. Para avaliar essa possibilidade,  $Cp_2TiCl_2$  foi encapsulado em  $SiO_2$  seguindo a rota **c11** e usado para polimerizar eteno em diversas condições experimentais de pressão e temperatura. O teor de  $Cp_2TiCl_2$  encapsulado foi de 1,25%  $Zr/SiO_2$ , determinado por RBS. É importante ressaltar que o catalisador apresentou uma área específica de  $29\text{ m}^2.g^{-1}$ , que é inferior a dos suportes mesoporosos. Entretanto, o diâmetro médio de poro de 3,1 nm é semelhante. Conforme relatado anteriormente, uma estrutura organizada do suporte é um fator indispensável para a orientação das cadeias de polímero em crescimento, além do diâmetro de poro reduzido.

### 5.2.1 Testes de polimerização e caracterização do polímero

Polimerizações em lama de eteno foram realizadas em diferentes condições usando o catalisador encapsulado. A Tabela 5.3 mostra que é possível obter polietilenos de diferentes massas molares ( $M_w$ ) dependendo da temperatura e pressão de eteno na polimerização. Polímero de  $M_w$  superiores a  $1000\text{ kg.mol}^{-1}$  foram obtidos quando a polimerização ocorreu em temperaturas entre 30 e  $70^\circ\text{C}$  na ausência de hidrogênio. Além disso, o catalisador mostrou-se bastante sensível à pressão de hidrogênio, permitindo um controle efetivo do  $M_w$  em associação com as demais variáveis experimentais. De forma prática, a presença de hidrogênio permitiu a produção de polietilenos de  $M_w$  entre  $80\text{-}1000\text{ kg.mol}^{-1}$ .

De uma forma geral, a ocorrência de reações de terminação diminui quando um complexo metallocênico é imobilizado em um suporte, devido aos efeitos estéricos e eletrônicos sobre o ambiente de polimerização. Tendo isso em vista, a influência do ambiente

ao redor do metaloceno sobre o  $M_w$  dos polietilenos obtidos é mais significante quando o metaloceno é imobilizado por encapsulamento que por *grafting*, como mostra a comparação com os dados experimentais do  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{gMCM-41}$  e, também, do  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{gSiO}_2$  (Schilling et al, 2007).

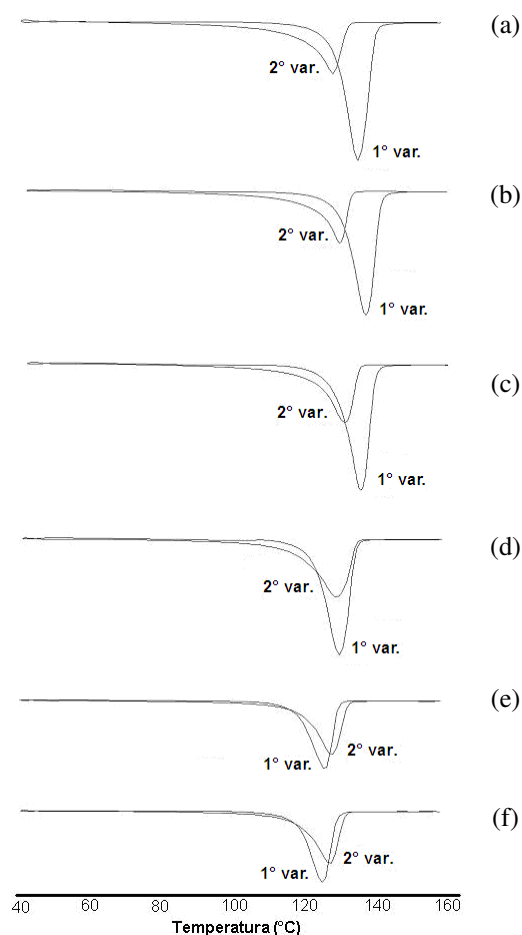
**Tabela 5.3:** Testes de polimerização de eteno com o catalisador  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{c11}$ .

Exp.	Pressão Eteno (bar)	Pressão $\text{H}_2$ (bar)	Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	Atividade ( $\text{kg}_{\text{pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Zr}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )	$M_v$ ( $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$M_w$ ( $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
1	12	0	30	996	2093	2322
2	12	0	50	2010	1774	1969
3	12	0	70	2184	855	950
4	12	0	90	876	521	578
5	12	0	105	210	146	162
6	12	0	120	102	201	223
7	7	0	50	1128	1006	1116
8	7	0	70	378	643	713
9	7	0,7	50	36	76	84
10	7	0,7	70	48	84	93
11	12	0,7	50	828	933	1036
12	12	0,7	70	258	107	119
13	9,5	0,3	60	246	309	343
$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{gSiO}_2^{\text{a}}$	10	-	40	-	-	867
$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{gSiO}_2^{\text{a}}$	10	-	60	-	-	528
$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{gSiO}_2^{\text{a}}$	10	-	80	-	-	214
$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{gMCM41}^{\text{a}}$	10	-	40	-	-	1549
$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{gMCM41}^{\text{a}}$	10	-	60	-	-	232
$\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{gMCM41}^{\text{a}}$	10	-	80	-	-	426

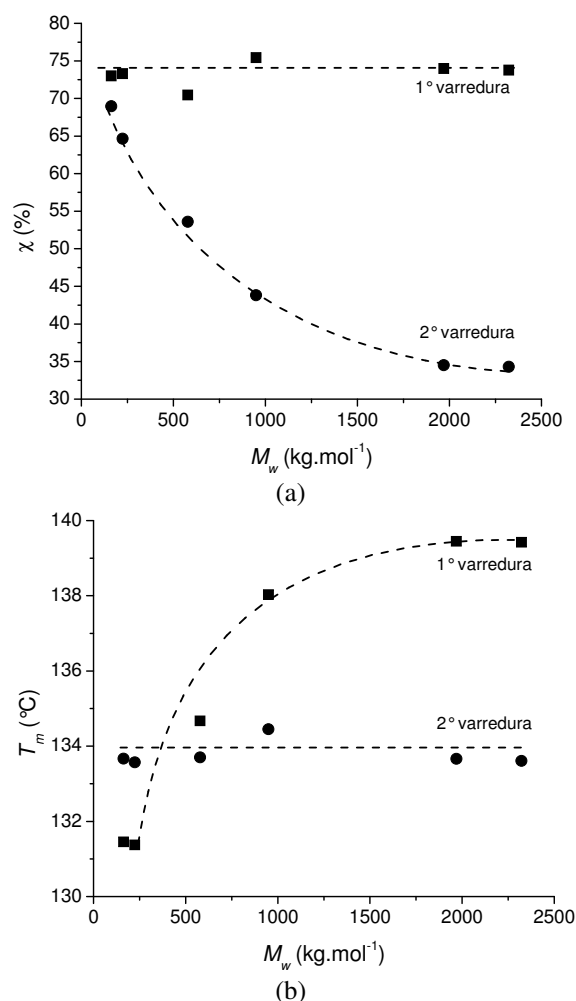
a- dados experimentais de Schilling et al (2007).

Alguns estudos (Alsyouri, 2004; Dong et al, 2005; Guo et al, 2005; Campos et al, 2007) têm relatado a produção de polietileno de alta massa molar a partir de complexos metalocênicos e não-metalocênicos imobilizados em suportes inorgânicos, tal como sílica e alumina mesoporosa, com diâmetro médio de poro de 2,5 e 7,5 nm, respectivamente. Nesses estudos, o polímero apresentou uma microestrutura fibrosa, obtida pela extrusão da cadeia em crescimento através do poro, devido à restrição de espaço. Como um resultado dessa organização estrutural das cadeias, o polímero apresentou temperatura de fusão em torno de  $138^\circ\text{C}$  e uma cristalinidade em torno de 70%. Em um paralelo a esses estudos, a caracterização dos catalisadores, amplamente discutida no capítulo 4, mostra uma baixa área específica, um diâmetro de poro reduzido e uma certa organização lamelar da estrutura da sílica. Dessa forma, as características encontradas são bastante semelhantes e ajudam a justificar uma influência significativa do suporte sobre a alta massa molar obtida para os polímeros em certas condições experimentais.

A cristalinidade dos polietilenos produzidos pelo  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  encapsulado em sílica (experimentos 1-6 da Tabela 5.3) foi analisada por DSC. Ambas varreduras foram consideradas na determinação da cristalinidade e temperatura de fusão. A primeira varredura revela propriedades do polímero nascente sujeitas às condições experimentais de polimerização, enquanto que a segunda varredura reflete as propriedades do polímero fundido e recristalizado nas condições experimentais do DSC (Loos et al, 2002; Loos et al, 2004). A Figura 5.2 mostra que as curvas de DSC dos polímeros diferem significativamente. Em comum, tem-se que a cristalinidade calculada pela primeira varredura é maior que a calculada a partir da segunda. Como ilustrado na Figura 5.3a, a cristalinidade calculada a partir da primeira varredura não é diferente entre os polímeros e é igual a 73%. De forma contrária, a cristalinidade da segunda varredura é claramente correlacionada com o  $M_w$  dos polímeros, exibindo valores de 30 a 70%. Curiosamente, a temperatura de fusão ( $T_m$ ) segue a tendência oposta:  $T_m$  depende do  $M_w$  na primeira varredura e é constante para a segunda (Figure 5.3b).



**Figura 5.2:** DSC dos polietilenos: experimentos 1(a), 2 (b), 3 (c), 4 (d), 5 (e) e 6 (f) da Tabela 5.3.



**Figura 5.3:** Cristalinidade ( $\chi$ ) e temperatura de fusão ( $T_m$ ) dos polietilenos (exp. 1-6 da Tabela 5.3) determinados a partir da primeira e segunda varredura do DSC.

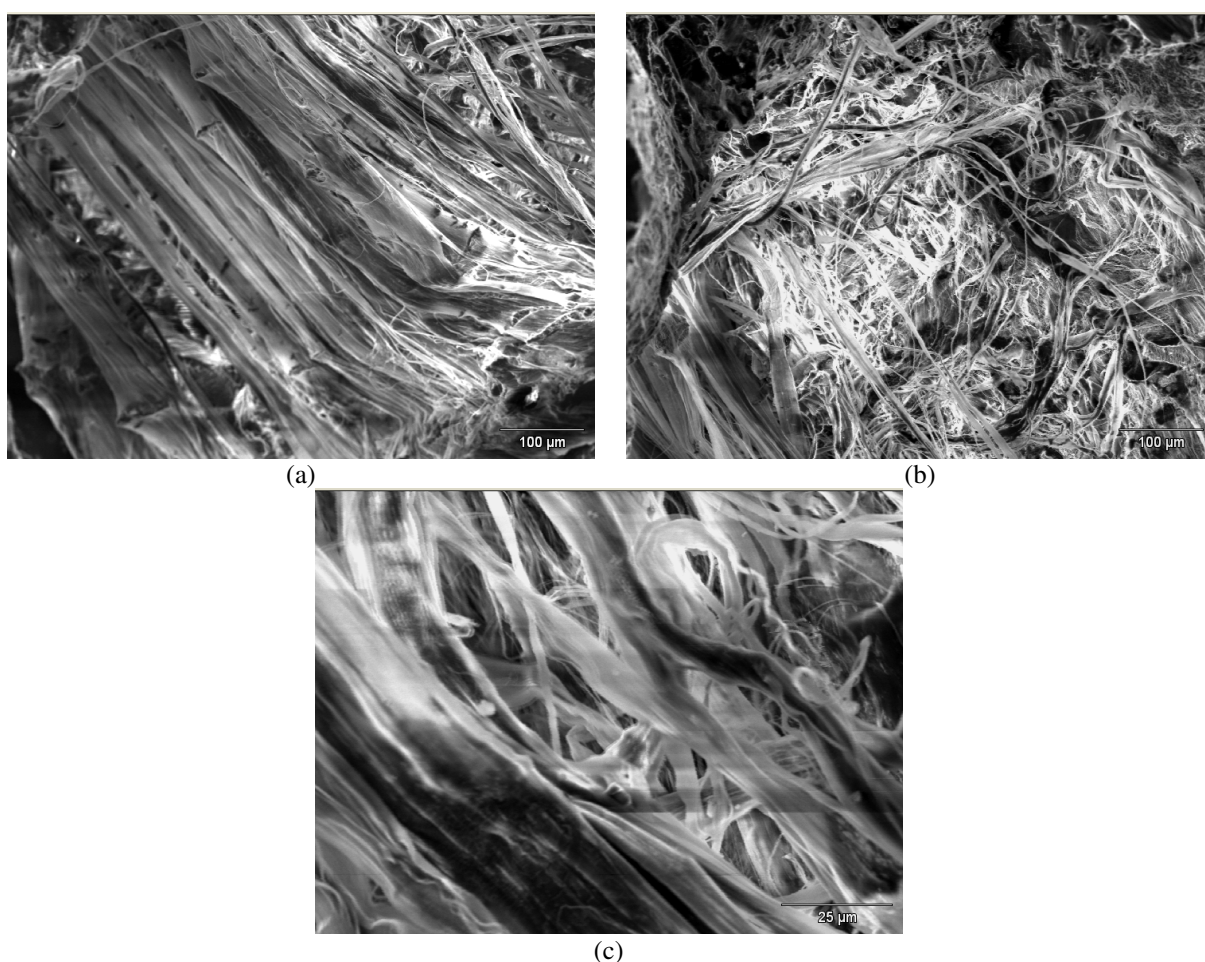
Apesar das diferenças de resultados entre a 1° e a 2° varredura do DSC possam parecer intrigantes em um primeiro momento, elas podem ser adequadamente explicadas a partir da possibilidade de formação de estruturas cristalinas diferentes, isto é, organizadas e não-organizadas, considerando as condições de polimerização e de análise térmica.

Durante a polimerização, o polímero gerado cristaliza quando a temperatura de polimerização é inferior à temperatura de fusão do mesmo. De uma forma geral, a cristalização do polímero ocorre com a formação de cristais lamelares que podem chegar a 26 nm que são dispersos em um domínio amorfo e com entrelaçamentos de cadeia. Tendo em vista as restrições de espaço no interior do poro, que tem diâmetro de 3,1 nm, a cristalização do polímero conforme essa descrição é impossibilitada. Nesse ambiente restrito de espaço, o polímero é obrigado a cristalizar formando uma estrutura cristalina orientada, e termodinamicamente meta-estável. Tal estrutura seria formada durante a polimerização pela extrusão do polímero nos poros do catalisador, tal como um processo de reprodução, ou mesmo mímica, do ambiente de reação (Grubb, 1983). As estruturas orientadas poderiam ser compostas por cristais de cadeia estendida (Wunderlich, 1972) ou cristais lamelares empilhados adequadamente (Wunderlich, 1972; Breese, 2005). Após uma fusão, tal como ocorre na primeira varredura do DSC, essas estruturas originais recrystalizariam na forma mais

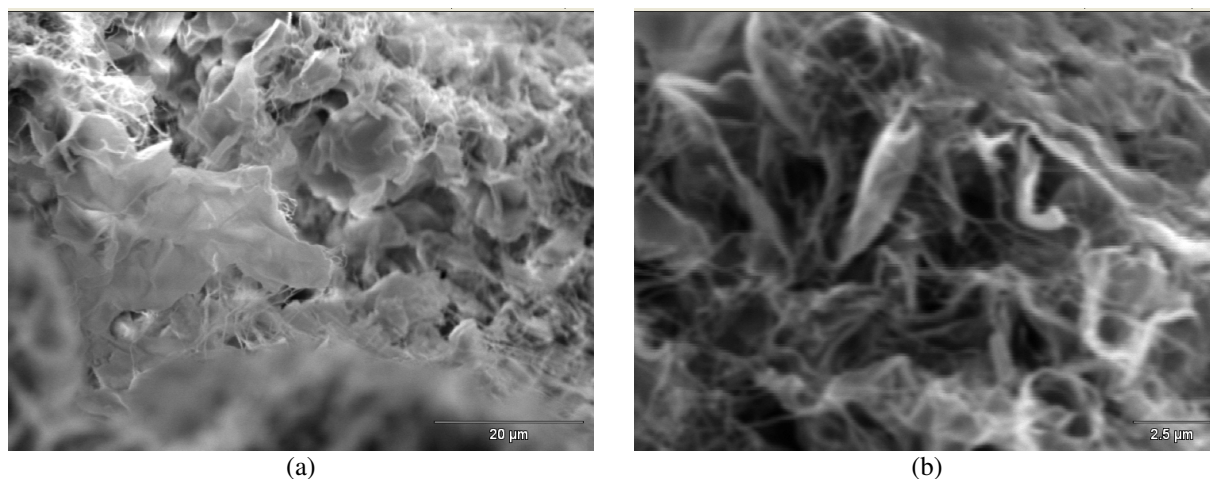
comum e estável, isto é, cristais lamelares não-orientados, uma vez que não há mais qualquer restrição de espaço. Suporte adicional para essa interpretação é dado pela alta cristalinidade dos polímeros observada na primeira varredura, o que indica uma estrutura mais densa, e provavelmente mais organizada, em comparação com a obtida após a fusão (segunda varredura do DSC). Adicionalmente, deve-se observar que na primeira varredura, a quantidade de cristais formado é independente da massa molar do polímero uma vez que fator preponderante na formação dos cristais é a restrição de espaço. Já os resultados da segunda varredura são consistentes com a formação de cristais na forma lamelar não-organizada, onde a cristalinidade depende da cinética de cristalização que, por sua vez, depende diretamente do  $M_w$ , para a formação dos cristais. Entretanto, o tamanho dos cristais (e conseqüentemente a  $T_m$ ) não sofre influência direta do  $M_w$ . Tendo em vista esse mecanismo de polimerização e cristalização dentro do poro, os polímeros que apresentam um  $M_w$  superior a 1000 kg.mol<sup>-1</sup>, e que tem  $T_m$  superior a 138°C na primeira varredura do DSC, são formados preferencialmente por cristais orientados (estendidos ou lamelares empilhados). A redução da  $T_m$  com a redução do  $M_w$  na primeira varredura é atribuída à co-existência de cristais orientados e não-orientados (Dong et al, 2005). Resultados similares já foram descritos na literatura (Alsyouri, 2004; Dong et al, 2005; Guo et al, 2005; Campos et al, 2007), onde cristais organizados produzidos por polimerização por extrusão nos poros foram obtidos usando-se suportes mesoestruturados organizados, tal como zeólitas e MCM-41.

A temperatura de fusão ( $T_m$ ) em torno de 139°C encontrada para os polietilenos de maior massa molar na primeira varredura do DSC pode ser atribuída como um indício da existência de uma microestrutura cristalina organizada, isto é, cristais de cadeia estendida ou cristais lamelares empilhados (Wunderlich, 1972; Breese, 2005, Crist, 2007). Entretanto, outros pesquisadores (Lippits, 2007) têm justificado a alta temperatura de fusão de polietilenos à dificuldade de difusão das cadeias já fundidas do cristal no polímero amorfo e na subsequente fusão de agregados de cristais lamelares. Entretanto, essa justificativa tem sido questionada (Crist, 2007) quando considera-se uma maior energia interfacial específica dos cristais de cadeia estendida. Além disso, a maior  $T_m$  dos polímeros de alta massa molar pode ainda ser atribuída ao sobreaquecimento envolvido na fusão de cadeias muito longas do polímero nas medidas do DSC (Wunderlich, 1972). Para testar a hipótese do sobreaquecimento, medidas de DSC foram feitas a uma taxa de aquecimento de 1 °C.min<sup>-1</sup> para o polímero obtido no exp. 1 da Tabela 5.1. A  $T_m$  da fusão no DSC a 1 °C.min<sup>-1</sup> foi de 138,8°C, enquanto que a 10 °C.min<sup>-1</sup> foi de 139,4°C. Dessa forma, a  $T_m$  não variou significativamente em comparação com a varredura em 10 °C.min<sup>-1</sup>. Sobre um outro aspecto, cristais imperfeitos teriam sua  $T_m$  elevada em taxas de aquecimento menores devido à reorganização e, conseqüente, aumento da espessura do cristal, atingindo um máximo de 26 nm. Já cristais perfeitos, caso dos cristais de cadeia estendida, tendem a reduzir a  $T_m$  (Lippits, 2007) em taxas de aquecimento reduzidas. Assim, a hipótese da maior temperatura de fusão estar relacionada com o sobreaquecimento durante a fusão das cadeias pode ser desconsiderada. Dessa forma, a temperatura de fusão da ordem de 139°C encontrada para os polímeros de maior massa molar na 1ª varredura do DSC é, provavelmente, relacionada à existência de um microestrutura cristalina organizada, formada por cristais de cadeia estendida ou lamelas empilhadas.

A existência de orientação da fração cristalina do polímero contribui para a formação de macroestruturas tais como fibras (Breese, 2005). Evidência direta da morfologia fibrosa obtida a partir da extrusão da cadeia em crescimento através do poro é dada pela Figura 5.4, para o polímero com  $M_w = 2300 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  (exp. 1 da Tabela 5.3). Fibras orientadas e não-orientadas podem ser facilmente distinguidas (Figura 5.4a e b, respectivamente). As fibras mostram um diâmetro médio de aproximadamente  $20 \mu\text{m}$  (mostrado na Figura 5.4c), o que é muito superior ao diâmetro médio de poro do catalisador ( $3,1 \text{ nm}$ ). Esse resultado sugere que as fibras produzidas nos poros são posteriormente agregadas. A quantidade de fibras formada é dependente da massa molar do polímero, como evidenciado pela comparação visual entre os polímeros de  $M_w = 2300 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Figura 5.4) e  $200 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  (Figura 5.5). A presença simultânea de fibras e flóculos é bem clara no polímero de  $200 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Além disso, o diâmetro da fibra é muito inferior àquelas presentes nos polímeros de maior massa molar, não havendo qualquer evidência de agregados (Figura 5.5b). A formação de flóculos pode ser o resultado da fusão das fibras inicialmente formadas, facilitada pela menor massa molar do polímero e maior temperatura de polimerização (nesse caso específico  $120^\circ\text{C}$ ).

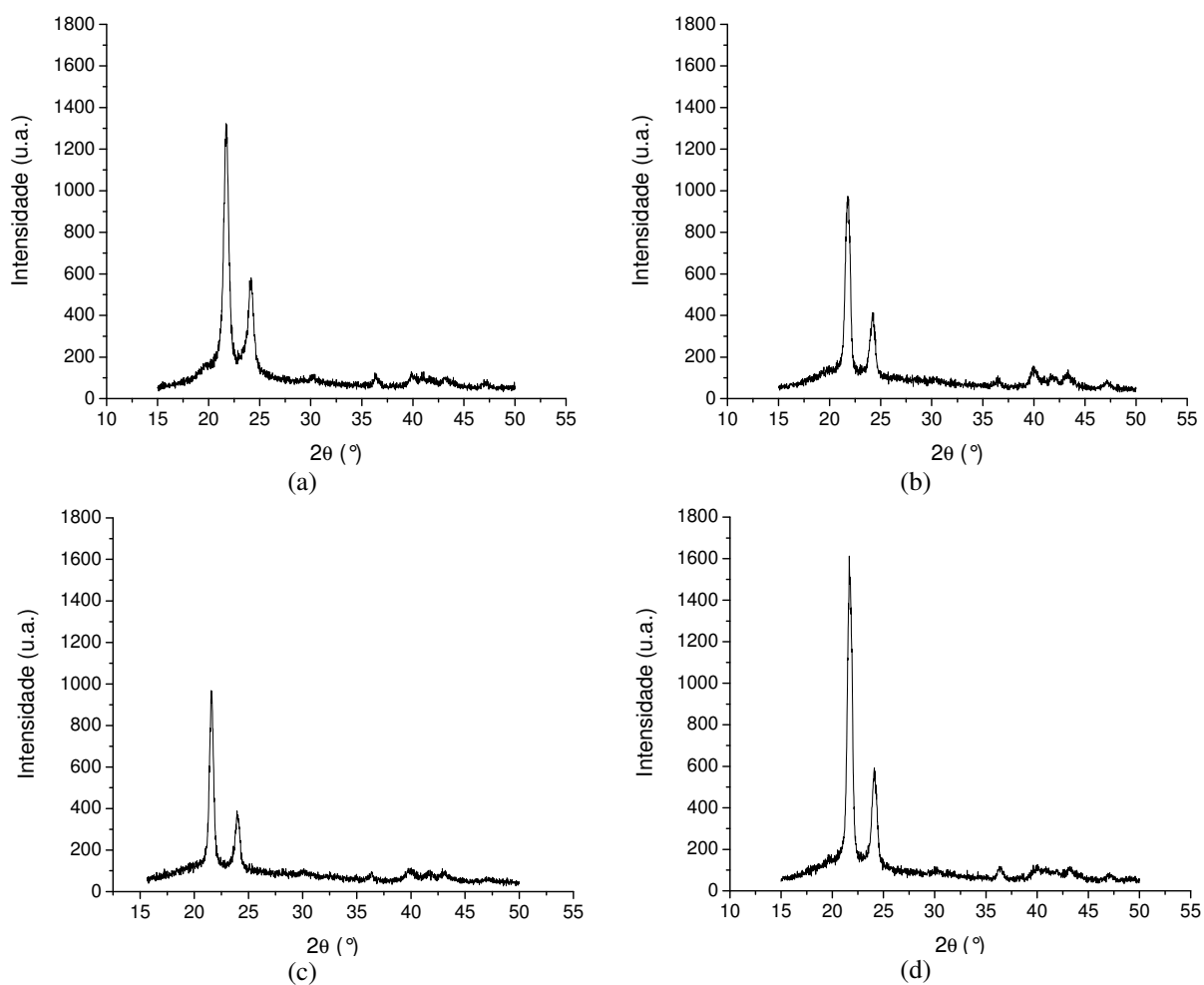


**Figura 5.4:** Micrografias SEM do polímero (exp. 1 da Tabela 5.3) evidenciando (a) detalhes da morfologia fibrosa orientada e (b) não-orientada. (c) Detalhe da micrografia (a).



**Figura 5.5:** Micrografias SEM do polímero (exp. 6 da Tabela 5.3) evidenciando a existência de fibras de diâmetro reduzido e floculos para polímeros de menor massa molar (a). Detalhe da micrografia (b).

Para investigar a dimensão e o empacotamento dos cristais, os polímeros também foram caracterizados por XRD. Os difratogramas obtidos são mostrados na Figura 5.6.



**Figura 5.6:** Difratograma de raios-X dos polímeros de diferente  $M_w$ : experimentos 1 (a), 4 (b), 5(c) e 6 (d) da Tabela 5.3.

Dois picos localizados em aproximadamente 21,7° e 24,1° são bem identificados e atribuídos aos planos (110) e (200), respectivamente, da estrutura ortorrômbica dos cristais (Kageyama, Tamazawa e Aida, 1999). Os picos menos intensos em 40°, 42° e 43° correspondem aos planos (011), (111) e (201), respectivamente. A característica mais relevante entre os difratogramas é a razão de intensidade entre os planos (200) e (110). Tipicamente, essa razão fica entre 0,5 e 0,55 para cristais de cadeia estendida e entre 0,3 and 0,35 para a forma lamelar em polietileno linear de alta densidade (Nair, Naredi e Kim, 2005). Os valores obtidos estão dispostos na Tabela 5.4 e os valores mostram uma tendência de aumento da razão em função da massa molar, aproximando-se do valor teórico de 0,5 para cristais de cadeia estendida. Considerando a posição dos picos, é possível sugerir que a dimensão da célula unitária não é significativamente diferente entre os polímeros, porém, considerando as suas intensidades relativas, as cadeias são empacotadas de forma diferente, dependendo da quantidade de fibras e, também, das condições de polimerização.

**Tabela 5.4:** Razão de intensidade entre os picos (200) e (110) dos polímeros.

Exp.	$M_w$ (kg.mol <sup>-1</sup> )	$r = I_{200}/I_{110}$
5	162	0,37
6	223	0,40
4	578	0,42
1	2322	0,44

### 5.2.2 Propriedades mecânicas do polímero

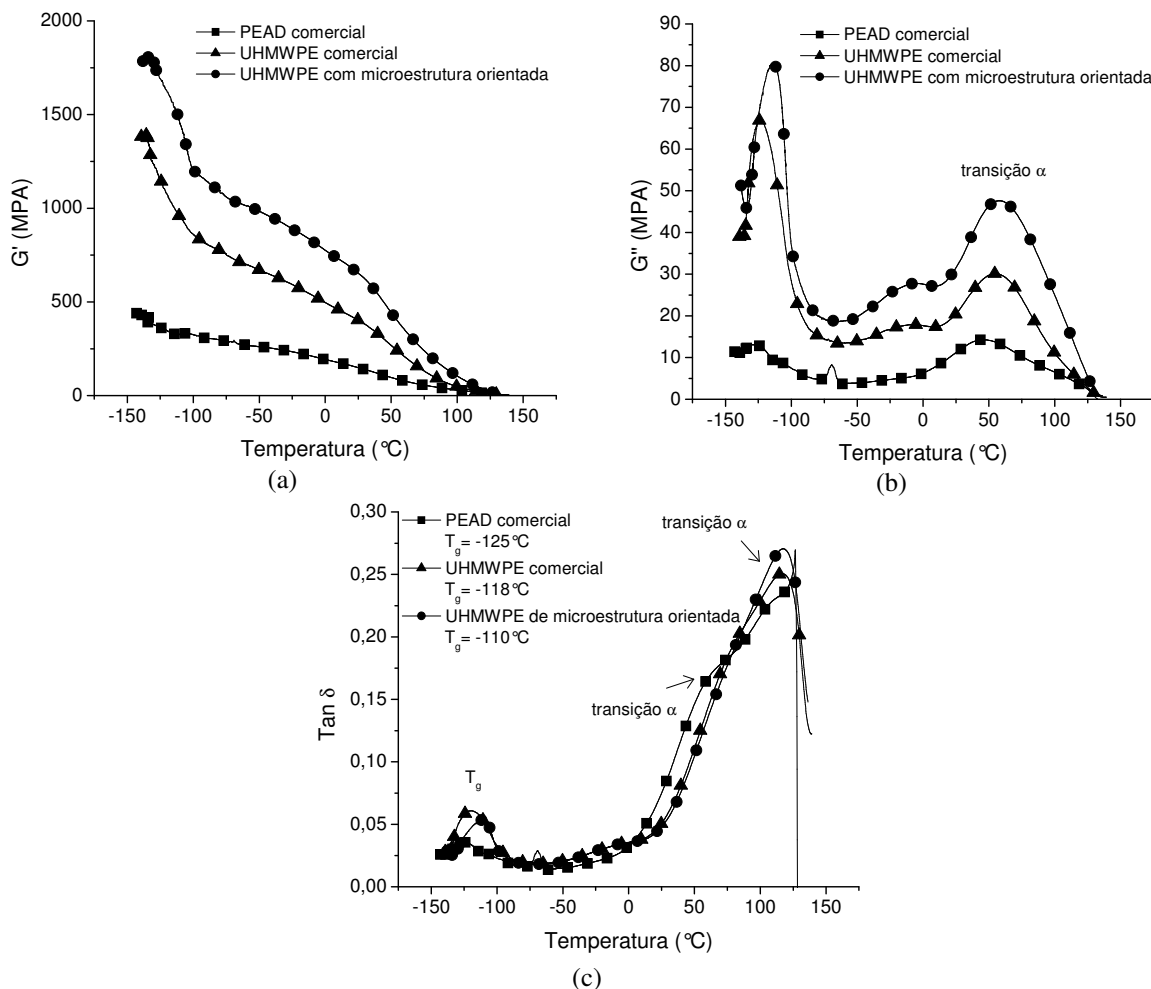
Análise dinâmico-mecânica (DMA) foi realizada para avaliar preliminarmente os potenciais efeitos da microestrutura orientada sobre as propriedades mecânicas dos polímeros de UHMWPE (exp. 1 da Tabela 5.3) em comparação com amostras comerciais de UHMWPE ( $M_w = 8000 \text{ kg.mol}^{-1}$ ) e PEAD. A Figura 5.7 mostra o módulo de armazenamento ( $G'$ ), módulo de perda ( $G''$ ) e fator de amortecimento ( $\tan \delta$ ) das amostras analisadas. O módulo de armazenamento dos polímeros (Figura 5.7a) é significativamente diferente, até mesmo em baixas temperaturas (de -150 a 0°C). O UHMWPE de microestrutura fibrosa exibe o maior módulo, indicando uma estrutura mais organizada e cristalina em comparação com o UHMWPE e PEAD comerciais. Esse resultado se deve à existência de ligações do tipo Van der Waals entre as cadeias na direção da fibra (Lippits, 2007). Sabe-se que o aumento das forças intermoleculares entre cadeias vizinhas contribui para um maior módulo inicial nas curvas de tensão-deformação (Simanke, 2001). A maior compactação da microestrutura também pode levar a ganhos no módulo de compressibilidade volumétrica (módulo *bulk*) e no módulo de tensão, que variam grandemente com a presença de fases móveis na estrutura, como a parte amorfa do polímero (Nitta, 2002; Ritums, 2004). Em contrapartida, e como consequência da maior organização da microestrutura, o alongamento na quebra deve ser reduzido, devido à falta de partes flexíveis na estrutura, capazes de serem facilmente deformadas (Winckholfer e Rothwell, 1986).

A Figura 5.7b mostra que o UHMWPE de microestrutura fibrosa exibe o maior módulo de perda. Um módulo elevado nas proximidades da região de transições  $\alpha$  (entre 30 e



120°C) é um indicativo de ganhos na dissipação de energia, o que sugere ganhos nas propriedades de impacto (Jaynarayanan, Thomas e Joseph, 2008).

O fator de amortecimento (Figure 5.7c) mostra duas transições  $\alpha$  ( $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ ), entre 30 e 120°C, para o UHMWPE e o PEAD comerciais. A transição  $\alpha_1$ , que ocorre em menor temperatura, é associada à mobilidade de partes amorfas existentes entre cristais. Já a transição  $\alpha_2$ , localizada em temperaturas mais elevadas, é relacionada à mobilidade de partes amorfas dentro de cristais (Simanke, 2001). Consequentemente, esse resultado evidencia uma heterogeneidade na microestrutura dos polímeros comerciais, provavelmente originadas a partir de pequenos defeitos e entrelaçamentos. A presença de duas transições  $\alpha$  não é claramente identificada para o UHMWPE de estrutura orientada. Essa ausência de defeitos nas vizinhanças e interior dos cristais facilita a formação de unidades compactas e resulta em ganhos de propriedades específicas. Além disso, a maior temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do UHMWPE orientado confirma a compactação das cadeias em comparação com os polímeros comerciais.

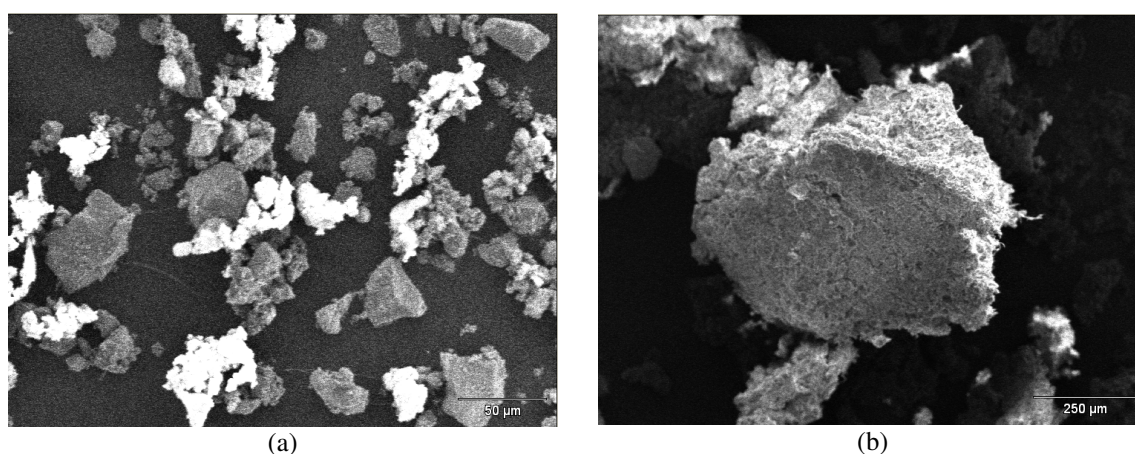


**Figura 5.7:** Módulo de armazenamento (a), módulo de perda (b) e fator de amortecimento (c) para UHMWPE de microestrutura orientada (exp. 1 da Tabela 5.1) em comparação com UHMWPE e PEAD comerciais. Setas indicam transições  $\alpha$  em (c).

Neste momento é importante ressaltar que a preparação das amostras de DMA envolveu a fusão dos polímeros originais. Consequentemente, os resultados discutidos indicam que a microestrutura cristalina lamelar formada a partir da fusão das fibras originais (cristais de cadeias estendidas) exibe uma maior regularidade e compactação, oriundas da ausência de defeitos e entrelaçamentos, em comparação com os polímeros comerciais (UHMWPE e PEAD). De acordo com Breese (2005) e Lippits (2007), a organização em fibras é o principal fator contribuinte para as propriedades mecânicas. Além disso, a organização da microestrutura cristalina não é afetada significativamente por processos de *annealing* em temperaturas levemente inferiores a  $T_m$  do polímero. O resultado encontrado nesta tese mostra que mesmo após uma fusão, a orientação original da microestrutura cristalina ainda permanece, resultando em um ganho de propriedades mecânicas.

### 5.2.3 Morfologia da partícula de polímero

O polímero sintetizado apresentou uma morfologia tipo gel, bastante transparente, certamente devido à absorção do solvente e inchamento do polímero, até mesmo em temperaturas baixas (30°C). Resultado similar também foi relatado por Kageyama, Tamazawa e Aida (1999) para o mesmo tipo de polímero em polimerização em lama. Esse inchamento demasiado do polímero é o resultado da grande interação entre o polímero e o solvente que ocorre com a cadeia estendida. Infelizmente, essa morfologia tipo gel não permite o controle do crescimento da partícula durante a polimerização, reduzindo as possibilidades de aplicação do catalisador. Para investigar o efeito de inchamento sobre a morfologia da partícula em formação, reações em fase-gás, isto é, na ausência de solvente, foram realizadas. Os resultados mostraram que na ausência de solvente, e logo de inchamento, a partícula não sofre deformação (ou mesmo dissolução), como evidenciado pelas micrografias MEV do catalisador e das partículas de polímero (Figura 5.8a e b). Devido à temperatura (70°C), à pressão (< 1 bar) e ao tempo de reação (aproximadamente 1 hora) empregados na polimerização fase-gás, um polímero de baixa massa molar foi obtido (50 kg/mol), sem qualquer indício de fibras na superfície da partícula (Figure 5.8b).



**Figura 5.8:** Micrografias SEM do catalisador (a) e da partícula de polímero (b).

Conforme apresentado, polietileno de ultra-alta massa molar com microestrutura fibrosa foi obtido *in situ* por extrusão nos poros do catalisador  $Cp_2TiCl_2$  encapsulado em  $SiO_2$ . Os polímeros sintetizados mostraram uma microestrutura cristalina mais organizada que a

observada em contra-tipos comerciais, com forte evidências de formação de cristais de cadeia estendida. A microestrutura fibrosa não é mantida após uma fusão e recristalização, mas infere uma organização à nova fase cristalina, no caso lamelar, provavelmente resultando em ganhos de propriedades mecânicas, tal como módulo de compressibilidade, módulo de tensão, maior módulo inicial na tensão-deformação e propriedades de impacto, pela geração de uma microestrutura final compacta e regular.

Todas essas características sugerem que os suportes para sistemas catalíticos que permitem a extrusão do polímero nos poros representam uma rota possível de ser empregada na produção de polímeros de alto desempenho, como o UHMWPE. O estudo realizado mostrou que essa condição é verdadeira também para os catalisadores produzidos por encapsulamento, que apresentam apenas parte do suporte com estrutura lamelar, mas com diâmetro de poro bastante reduzidos.

### 5.3 Controle da Distribuição de Massa Molar de Polímeros

Conforme amplamente discutido no capítulo 4, o ambiente de imobilização é restrito de espaço, o que pode levar a maiores dificuldades para a inserção de (co-)monômeros volumosos. Com objetivo de avaliar a influência desse ambiente de polimerização, experimentos de co-polimerização de eteno e 1-hexeno foram realizados usando  $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$  encapsulado em  $\text{SiO}_2$  (EtInd/c11), sendo avaliada a incorporação do co-monômero e a estereoquímica do polímero produzido. A Tabela 5.5 detalha os experimentos realizados, a atividade catalítica e a caracterização dos polímeros.

**Tabela 5.5:** Experimentos de co-polimerização de eteno e 1-hexeno com o catalisador  $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$  encapsulado em  $\text{SiO}_2$ .

Exp.	1-hexeno (mL)	[1-hexeno]	Atividade ( $\text{kg}_{\text{pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Zr}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\chi$ (%)	[H] <sup>a</sup> (%)
1	0	0	1200	132	54	-
2	1	0,05	225	132	67	0,1
3	3	0,14	180	129	59	0,5
4	5	0,24	192	126	54	0,9
5	7	0,33	140	125	46	1,0
6	10	0,47	135	125	43	1,1

Condições de co-polimerização: pressão de eteno: 7 bar; temperatura: 70°C, tempo: 30 min., Al/Zr= 1000, meio reacional: tolueno (170 mL).

a- Concentração molar de 1-hexeno incorporado no polímero dada por RMN-C<sup>13</sup>.

Conforme visto na Tabela 5.5, a atividade catalítica da co-polimerização é muito inferior àquela da homo-polimerização, e é reduzida com o aumento do volume de 1-hexeno no meio reacional. Esses resultados de atividade claramente indicam que o mecanismo cinético de coordenação e inserção do 1-hexeno na cadeia de polímero leva à uma taxa de polimerização mais lenta. De uma forma geral, a adição de co-monômeros influencia de forma diferente a atividade catalítica, em menor ou maior escala, dependendo do tipo de metaloceno e condições experimentais. Por exemplo, em experimentos de co-polimerização de eteno com 1-hexeno usando o metaloceno  $(\text{Me}_5\text{Cp})\text{ZrCl}_2$ , a atividade catalítica aumentou

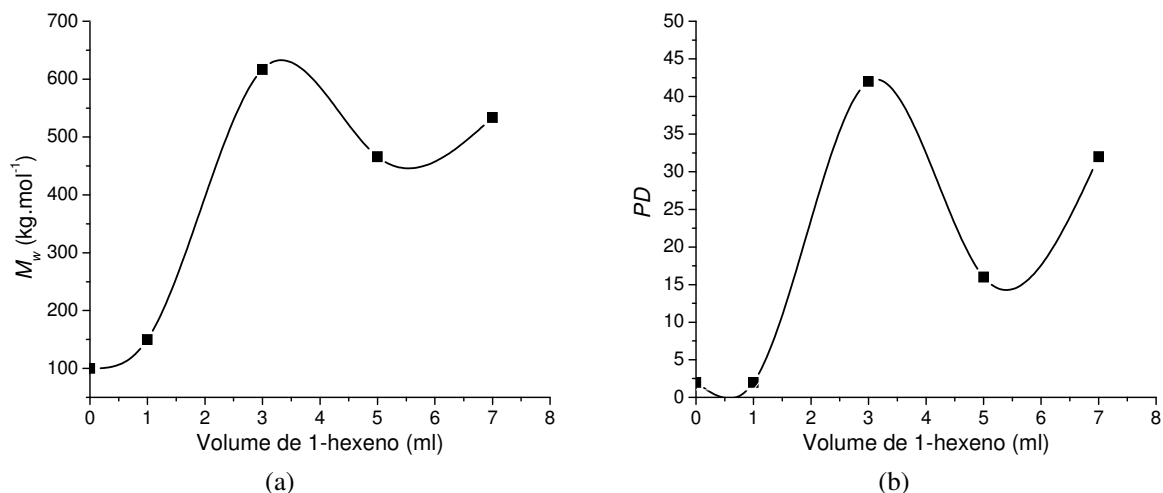
em relação à homo-polimerização com o aumento da quantidade de co-monômero adicionada (Wigum et al, 2002). Galland et al (2004) não encontraram qualquer efeito do co-monômero 1-hexeno no aumento da atividade em relação à homo-polimerização para catalisadores sintetizados a partir do *grafting* de  $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$  sobre sílica modificada com diferentes espaçadores. Já van Grieken et al (2007) encontraram um aumento da atividade na presença de co-monômero 1-hexeno para o catalisador  $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$  imobilizado em  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Entretanto, em altas concentrações de co-monômero ( $> 0,724$  mol/L) a atividade é reduzida em relação à homo-polimerização. Van Grieken et al (2007) relacionou a maior atividade à melhor fragmentação do catalisador devido à presença de co-polímero. Choi et al (2002) e Lee et al (2004) observaram uma forte queda da atividade com o aumento da fração de co-monômero em co-polimerizações de eteno com norborneno usando  $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$ . Diferentemente, Lee et al (2004) relataram que a adição de norborneno em co-polimerizações de eteno usando o metaloceno  $i\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$  leva ao aumento da atividade em relação à homo-polimerização. Esses exemplos ilustram que a origem do efeito do co-monômero na atividade é bastante complexa envolvendo o tipo de suporte, processo de fragmentação e também difusão. Isso faz com que seja difícil inferir sobre esses efeitos nos resultados de atividade descritos na Tabela 5.5.

Conforme mostrado na Tabela 5.5, a incorporação do 1-hexeno é constatada de forma qualitativa através dos resultados de medidas térmicas, como a temperatura de fusão ( $T_m$ ) e a cristalinidade ( $\chi$ ) do co-polímero formado. A  $T_m$  dos polímeros decresce com o aumento do volume de co-monômero adicionado na reação, indicando a sua incorporação na cadeia. O mesmo pode ser visto e dito para a cristalinidade. Os valores de  $T_m$  indicam uma baixa incorporação de co-monômero na cadeia de polímero, fato que é confirmado pelos resultados de ressonância magnética nuclear de carbono (RMN- $\text{C}^{13}$ ), até mesmo quando volumes relativamente grandes de 1-hexeno foram adicionados ao meio reacional. Por exemplo, Galland et al (2004) encontrou incorporações da ordem de 3% com uma concentração de 0,38 M de 1-hexeno no meio reacional.

Os resultados da Figura 5.9a mostram que a massa molar média ( $M_w$ ) tende à aumentar com o aumento do volume de 1-hexeno no meio reacional e, conseqüentemente, incorporado. Em geral, os trabalhos encontrados na literatura mostram o contrário, isto é, a queda do  $M_w$  com a maior incorporação de co-monômero como o resultado típico de co-polimerização de eteno com  $\alpha$ -olefinas, devido à provável existência de reação de terminação de cadeia com a participação do co-monômero (Chien e Nozaki, 1993; Quijada, Galland e Mauler, 1996; Miri et al, 1999; Wigum et al, 2002; Galland et al, 2004).

O resultado mais importante desse estudo é relativo à polidispersão ( $PD$ ) dos co-polímeros obtidos. Como ilustrado na Figura 5.9b, polidispersões extremamente altas foram encontradas, quais não são comuns para catalisadores metalocênicos (suportados ou não). Como os experimentos foram corridos em batelada em relação ao consumo do 1-hexeno, a variação da sua concentração durante a polimerização poderia levar ao alargamento discreto da distribuição de massa molar e, conseqüentemente, ao aumento da  $PD$ , tal como encontrado nos experimentos de Miri et al (1999) e Simanke (2001). Entretanto, a incorporação de co-monômero foi bastante reduzida (com um máximo da ordem de 1%),

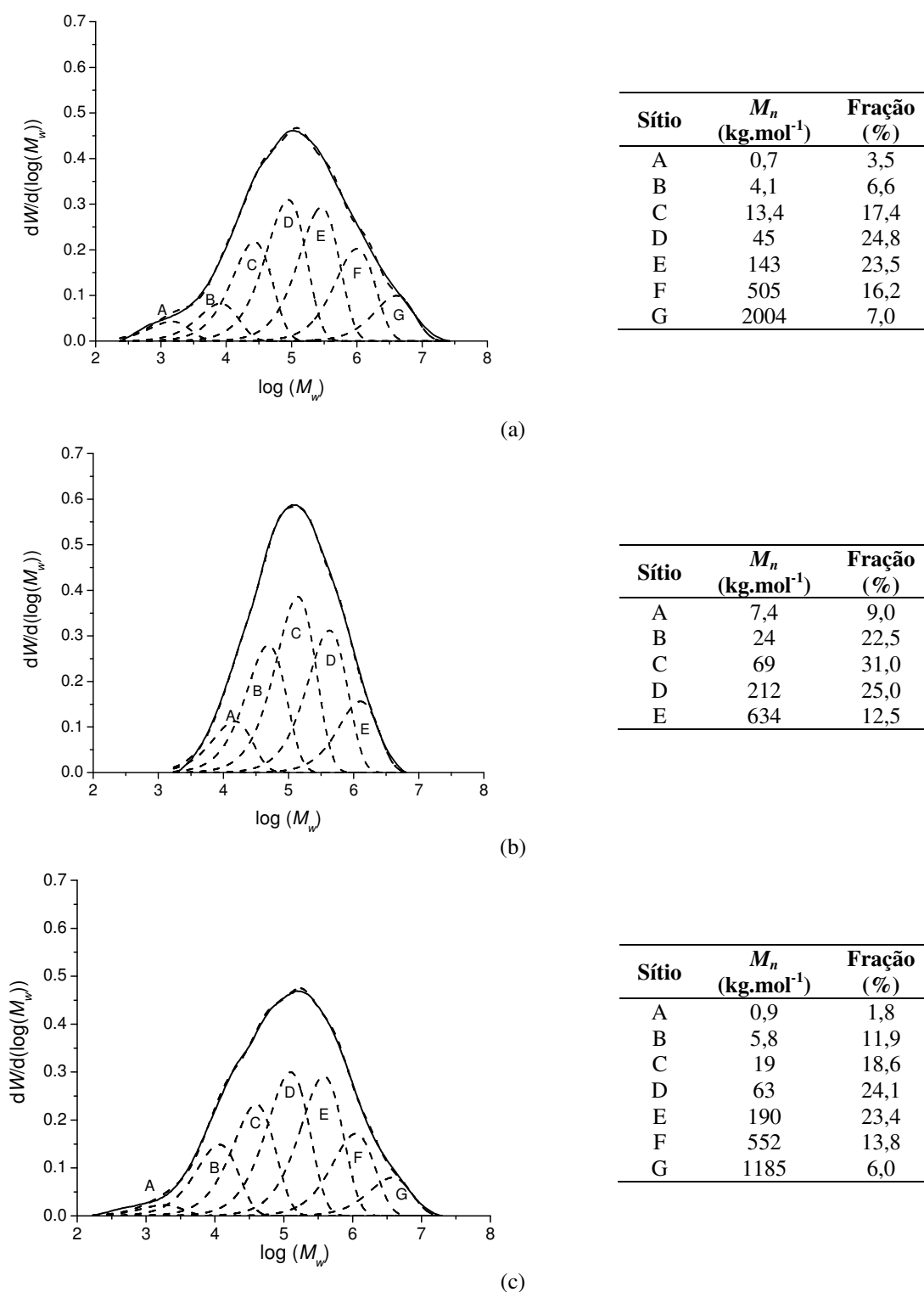
como indicado pelos resultados de RMN- $C^{13}$  (Tabela 5.5), sugerindo que a alta  $PD$  é provavelmente devido à presença de diferentes espécies metalocênicas ativas.



**Figura 5.9:** (a) Massa molar média ( $M_w$ ) e (b) polidispersão ( $PD$ ) dos poli(etileno-co-1-hexeno) obtidos em função do volume de 1-hexeno adicionado.

As curvas de distribuição de massa molar (DMM) dos polímeros foram decompostas de forma a indicar as diferentes frações de polímeros que a compõem, como mostrado na Figura 5.10. Conforme sugerido por Soares (2001), as distintas frações podem ser associadas diretamente aos tipos de sítios ativos que estão atuando no sistema, e que apresentam distintas razões entre taxa de propagação e terminação de cadeia.

A deconvolução das curvas de distribuição de massa molar sugere entre 5 e 7 diferentes tipos de sítios, não necessariamente polimerizando ao mesmo tempo, mas produzindo cada um polímeros de distribuição estreita (isto é,  $PD$  próxima de dois) que, em conjunto, levam ao enorme alargamento da DMM encontrado. Conforme mostrado, a maioria dos sítios produz massa molar média ( $M_n$ ) de 45-70  $\text{kg.mol}^{-1}$ , mas algumas frações são de massa molar ( $M_n$ ) bastante elevadas, inclusive atingindo a região de ultra alta massa molar. Além disso, polímeros de baixa massa molar ( $M_n$ ) são produzidos. Provavelmente, os alargamentos com  $PD$  acima de 30 são devido a essas frações de polímero de ultra alta massa molar e de baixa massa molar. Um indício disso é a variação da  $PD$  com o valor do  $M_w$ , que pode ser observado na comparação direta das Figuras 5.9a e b. Como a massa das frações de elevada massa molar é muito maior, isso acaba tendo um peso significativo na ponderação da massa molar média  $M_w$  em relação ao  $M_n$ . Vale lembrar que o número de cadeias de alta massa molar é relativamente pequeno, representando apenas 6-7% do polímero, o que não é relevante ao cálculo de  $M_n$ . Assim, pode-se esperar que quanto maior for o  $M_w$  maior será a  $PD$  nesses sistemas.



**Figura 5.10:** Deconvolução da distribuição de massa molar dos co-polímeros de eteno-1-hexeno em distribuições de Flory ( $PD=2$ ): (a) exp. 3, (b) exp. 4 e (c) exp. 5 na Tabela 5.5.

A participação do 1-hexeno na formação dos sítios ativos é obscura, pelo menos, à primeira vista. Entretanto, alguns trabalhos mostram que a cinética de co-polimerização é afetado por diferentes fatores. Frauenrath, Keul e Höcker (1999) encontraram um alargamento modesto para poli(1-hexeno) obtido com  $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$  não suportado e relacionaram o resultado à existência de mais de um tipo de sítio, mas não indicaram claramente os fatores

que afetam o equilíbrio entre estes, além da temperatura. A influência de solventes, coordenantes ou não, sobre a atividade catalítica e a incorporação de 1-hexeno já foi mostrada tanto para catalisadores metalocênicos quanto para Ziegler-Natta (Sacchi et al, 2002), evidenciando efeitos de solvatação sobre a reatividade dos sítios. O efeito do solvente na formação dos sítios ativos e, conseqüentemente, da reatividade destes, também já foi mostrado no trabalho teórico de Franceschini et al (2007). Nesse ponto, um paralelo pode ser traçado com a capacidade de solvatação do complexo ativo pelo co-monômero. Como o ambiente de polimerização é espacialmente restrito devido ao reduzido diâmetro de poro, a inserção de co-monômeros grandes, tal como 1-hexeno, é estericamente difícil. Caso, o co-monômero coordene ao centro metálico, mas não seja inserido de imediato, ele acaba por realizar uma espécie de solvatação do complexo ativo. Nesse cenário, a inserção do monômero eteno não é impedida, mas dificultada pela presença da cadeia de 1-hexeno. Os efeitos na taxa de propagação dependeriam da estrutura do complexo solvatado. Em certo momento, o 1-hexeno coordenado pode ser inserido, conforme indicado, pelos resultados de RMN-C<sup>13</sup> na Tabela 5.5. Assumindo esse cenário para a cinética de reação, o 1-hexeno atua como um agente coordentante capaz de regular a reatividade do sítio ativo.

Para avaliar a potencialidade do efeito do agente coordenante no alargamento da distribuição de massa molar de polímeros, catalisadores *dual-site* foram sintetizados por encapsulamento seguindo a rota **c11**, baseados nos estudos de Kim (1998), Kim, Soares e Rempel (1999) e Kim e Soares (2000a,b). Segundo esses estudos, Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>+EtInd<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> e Cp<sub>2</sub>HfCl<sub>2</sub>+EtInd<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> são as duas formulações mais bem sucedidas no controle da DMM através de variáveis como a pressão de eteno e a temperatura de polimerização.

Como pode ser observado na Tabela 5.6 para o catalisador (Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>+EtInd<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>)/**c11**, a polidispersão (*PD*) aumentou levemente, atingindo um máximo de 3,4. Já o catalisador (Cp<sub>2</sub>HfCl<sub>2</sub>+EtInd<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>)/**c11** (Tabela 5.7) apresentou polidispersões mais elevadas, mas em condições de polimerização que não são propriamente adequadas ao processo industrial.

Ambos catalisadores *dual-site* revelam o que já se tem observado e relatado nas poucas tentativas de aplicação industrial dessa classe de catalisadores com o objetivo de controlar a distribuição de massa molar. A utilização de catalisadores *dual-site* estritamente metalocênicos não permite um bom controle da produção de polímero em cada um, o que dificulta a produção de resina com outra especificação no reator com a mesma formulação de catalisador (tanto tipo como fração de cada um na combinação). Como desvantagem, surge o alto custo na pesquisa de formulação e preparo de catalisadores específicos para produzir uma determinada especificação de resina. Para o controle da fração de sítios, o que permite controlar as frações de polímero de alta e de baixa massa molar, tem sido proposta a utilização de monóxido de carbono ou água para uma combinação adequada de determinados metalocenos à base de zircônio e titânio, que produzem polímeros de baixa e de alta massa molar respectivamente (Mink et al, 1996). Uma outra alternativa é a adição extra de determinado metaloceno (para produzir polímero de alta ou de baixa massa molar) no processo operando previamente com um catalisador *dual-site* (Nowlin et al, 2002). A utilização de dois metalocenos diferentes suportados separadamente tem sido proposta, o que permite um controle da massa de polímero produzida diretamente no fluxo de alimentação de

cada catalisador (Tilston, Maheshwari e Davis, 2002). Como deficiência dessa técnica, pode-se citar a necessidade de homogeneização do produto pós-reator. Entretanto, essa tecnologia pode flexibilizar a produção de várias especificações, principalmente aliando-se a diferentes tipos de controle de massa molar do polímero para uma adequada combinação de metalocenos. A utilização de novos processos onde o polímero transita entre diferentes zonas de reação, que apresentam condições de operação distintas, também tem sido posta como um processo para produzir poliolefinas de larga distribuição de massa molar e adequada homogeneidade entre as frações de polímero usando catalisadores metalocênicos *single-site* com grande sucesso (Covezzi, Meier e Mei, 2006).

**Tabela 5.6:** Polimerização de eteno com o catalisador *dual-site*: (Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>+EtInd<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>)/c11.

Exp.	Pressão Eteno (bar)	Temperatura (°C)	M <sub>w</sub> (kg.mol <sup>-1</sup> )	PD
1	3	60	350	2,2
2	6	60	682	2,5
3	10	60	1154	3,0
4	4	30	1460	2,5
5	7	80	325	3,4

Catalisador formado pela mistura 1:1 em massa de Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> e EtInd<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (1,5% total) seguindo a rota de imobilização c11.

**Tabela 5.7:** Polimerização de eteno com o catalisador *dual-site*: (Cp<sub>2</sub>HfCl<sub>2</sub>+EtInd<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>)/c11.

Exp.	Pressão Eteno (bar)	Temperatura (°C)	M <sub>w</sub> (kg.mol <sup>-1</sup> )	PD
1	3	60	486	7,8
2	6	60	762	5,3
3	4	30	1502	16,3
4	7	80	590	2,5

Catalisador formado pela mistura 1:1 em massa de Cp<sub>2</sub>HfCl<sub>2</sub> e EtInd<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (1,5% total) seguindo a rota de imobilização c11.

Frente a esse contexto, os catalisadores *dual-site* não podem ser vistos como a solução mais adequada do ponto de vista industrial, apesar de possibilitarem o alargamento da distribuição de massa molar. Assim, as tecnologias baseadas no controle da taxa de polimerização dos sítios através de diferentes zonas de reação no reator ou diferentes reatividades mostram-se como as mais adequadas, principalmente, devido à facilidade de controle do processo.

## 5.4 Considerações Finais

Os catalisadores sintetizados por encapsulamento mostram-se ativos para a polimerização de eteno, com um desempenho igual ou até mesmo superior ao catalisador produzido via *grafting* do complexo em sílica. Os efeitos estéricos apresentados nesse capítulo são essencialmente relacionados com o diâmetro médio e volume de poros reduzidos, que acabam por dificultar, ou mesmo impedir, a locomoção de espécies dentro da matriz. Assim, o desempenho desses sistemas pode ser reduzido por problemas de acesso do MAO ao complexo ativo, devido ao diâmetro médio e volume de poros reduzido, principalmente para



aqueles metallocenos de menor reatividade, levando à problemas de fragmentação. Esse problema pode ser superado com o aumento da quantidade de metalloceno encapsulado. Outra forma de evitar esse problema difusivo do MAO é usar um suporte que desempenhe parte das funções do MAO, tal como sugerido pelos resultados do catalisador formado à base de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ . O capítulo 6 apresenta os resultados dos experimentos de polimerização com catalisadores binários  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ , com o objetivo de reduzir a necessidade de MAO na ativação do metalloceno. Já o capítulo 7 apresenta um estudo do processo de fragmentação do catalisador como complementação aos resultados experimentais e a discussão apresentada nesse capítulo.

A estrutura parcialmente organizada na forma lamelar do suporte faz com que a microestrutura cristalina do polímero formado seja orientada no sentido do poro, produzindo fibras. Essa organização das cadeias leva a potenciais ganhos de propriedades mecânicas do polímero, principalmente, daquelas que dependem fortemente da cristalinidade do polímero. Esse ganho de propriedades mecânicas é especificamente importante para polímeros de massa molar elevada, tal como UHMWPE, pois é possível de se obter a mesma propriedade em menor massa molar, o que facilitaria o seu processamento. Complementarmente, o capítulo 7 discute os efeitos de parâmetros texturais e morfológicos do suporte na formação de polímeros com maior organização da microestrutura cristalina através do modelo de fragmentação desenvolvido.

A polimerização de  $\alpha$ -olefinas volumosas, tal como 1-hexeno, é dificultada pela restrição de espaço do ambiente de imobilização do metalloceno. Apesar da difícil inserção da olefina, a sua coordenação ao centro metálico exerce uma influência significativa na reatividade do sítio. Esse efeito é bastante significativo e leva ao alargamento da distribuição de massa molar do polímero sintetizado.

As duas últimas características dos sistemas encapsulados são ferramentas potenciais para o balanço entre propriedades mecânicas e processabilidade da resina. Certamente, esse resultado foi propiciado pelos efeitos estéricos do ambiente de imobilização sobre a cinética de polimerização, incluindo, a cristalização do polímero dentro do catalisador.

## Capítulo 6

# Polimerização com Metalocenos Encapsulados: Efeitos Eletrônicos do Suporte

Neste capítulo é avaliado o desempenho do metaloceno  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  encapsulado nos óxidos binários  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$  na polimerização de eteno. Os sistemas foram avaliados em relação aos efeitos eletrônicos do suporte sobre a atividade catalítica e as propriedades poliméricas. Sempre que possível, outros sistemas catalíticos, em geral o metaloceno não suportado e o imobilizado via *grafting*, foram usados para comparação.

### 6.1 Catalisadores Ativos com Baixas Razões de MAO

Um dos maiores problemas do uso de metalocenos na indústria é a elevada quantidade de MAO necessário para a ativação do catalisador, que acarreta em custos elevados e, também de segurança, devido à estocagem de grande quantidade de material pirofórico. Para tentar solucionar esse problema, alguns óxidos ácidos, tal como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{AlPO}_4$ , zeólitas,  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , têm sido estudados como suportes para complexos metalocênicos (Koo e Woo, 2003; Marques e Moreira, 2003; Jongsomjit, Ngamposri e Praserthdam, 2005a,b; Ikenaga et al, 2007). A interação entre a superfície do óxido e o metaloceno possibilita a redução da quantidade de MAO usada na reação de ativação do complexo. Nesse caso, o suporte desempenha parcialmente a função do MAO (ver discussão no Capítulo 2).

Tendo em vista esses resultados e a facilidade de produzir óxidos binários via rota sol-gel não-hidrolítica,  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  foi encapsulado em  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  e em  $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ , com o objetivo de avaliar a interação do suporte ácido com o metaloceno e a possível redução na quantidade de MAO usado na ativação.

### 6.1.1 Desempenho dos catalisadores à base de sílica-titânia

Os catalisadores foram avaliados na polimerização de eteno em comparação com  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  homogêneo ( $\text{CpZr/homo}$ ) e suportado em  $\text{SiO}_2$  via *grafting* ( $\text{CpZr/gSiO}_2$ ), conforme mostrado na Tabela 6.1.

**Tabela 6.1:** Atividade dos catalisadores  $\text{CpZr/d10}$ ,  $\text{CpZr/d30}$ ,  $\text{CpZr/d50}$  e  $\text{CpZr/d70}$  para diferentes razões de  $[\text{Al/Zr}]_{\text{MAO}}$ .

Exp.	Catalisador	$[\text{Al/Zr}]_{\text{MAO}}$	Atividade ( $\text{kg}_{\text{pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Zr}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )
1	$\text{CpZr/d10}$	500	1200
2		1000	1400
3	$\text{CpZr/d30}$	500	600
4		1000	300
5	$\text{CpZr/d50}$	500	60
6		1000	40
7	$\text{CpZr/d70}$	200	40
8		500	3000
9		1000	3700
10		200 <sup>a</sup>	800
11	$\text{CpZr/homo}^b$	1000	5000
12	$\text{CpZr/gSiO}_2^c$	1000	2200

a- MAO e TEA ( $[\text{Al/Zr}]_{\text{TEA}}=100$ ) foram usados juntos no meio de reação para ativação.

b-  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{gSiO}_2$  contendo 0,4 %  $\text{Zr/SiO}_2$  preparado via *grafting*.

c-  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  homogêneo.

Todos os catalisadores foram ativos, mas somente o  $\text{CpZr/d70}$  mostrou uma atividade superior àquela obtida com o  $\text{CpZr/gSiO}_2$ . Conforme previsto pelos resultados de voltametria de pulso, os catalisadores heterogêneos mostraram atividades inferiores a do  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  homogêneo, independente do método de imobilização utilizado. Para os catalisadores sintetizados por encapsulamento, a atividade aumenta na seguinte sequência:  $\text{CpZr/d70} > \text{CpZr/d10} > \text{CpZr/d30} > \text{CpZr/d50}$ . Comparando os catalisadores que apresentam a estrutura binária Si-O-Ti ( $\text{CpZr/d10}$ ,  $\text{CpZr/d30}$  e  $\text{CpZr/d50}$ ), percebe-se que a atividade decresce com o aumento do teor de Ti. De acordo com os resultados de UV-DRS, o aumento do teor de Ti leva à redução das estruturas tetraédricas e pentacoordenadas e ao aumento das estruturas octaédricas nas mesmas condições. Em comparação ao catalisador  $\text{CpZr/d70}$ , que exibe a maior atividade, a presença de Ti octaédrico não pode ser apontada como responsável pela redução na atividade nos catalisador  $\text{CpZr/d10}$ ,  $\text{CpZr/d30}$  e  $\text{CpZr/d50}$ . Por outro lado, o catalisador  $\text{CpZr/d70}$  exibe uma alta concentração de Ti pentacoordenado em relação aos demais. Dessa forma, fica implícita uma dependência entre a atividade catalítica e o teor de Ti pentacoordenado nos suportes sintetizados.

O catalisador  $\text{CpZr/d70}$  também exibiu uma atividade razoável em baixas razões  $[\text{Al/Zr}]_{\text{MAO}}$ , isto é, em concentrações reduzidas de MAO. Para investigar melhor esse resultado prévio, alguns experimentos de pré-ativação do catalisador foram realizados. Nesses experimentos, reações de ativação com trietilalumínio (TEA) em diferentes tempos de contato foram realizadas, seguindo da reação com MAO (Tabela 6.2). Os resultados mostram que é necessário um tempo de contato superior a 2 h para se obter uma atividade considerável após

um pré-contato com TEA. Entretanto, a atividade é levemente superior àquela obtida com a adição direta de MAO ao meio de reação na razão  $[Al/Zr]_{MAO} = 500$  (experimento 8 da Tabela 6.2). De acordo com Tabela 6.2, a redução na razão  $[Al/Zr]_{MAO}$  leva a uma drástica diminuição da atividade para as mesmas condições de pré-ativação (compare experimentos 4 e 3 da Tabela 6.2), enquanto a redução na razão  $[Al/Zr]_{TEA}$  exibe um efeito menos acentuado sobre a atividade (compare experimentos 5 e 3 da Tabela 6.2). Complementarmente, experimentos de pré-ativação conjunta, usando TEA e MAO, foram realizados também para diferentes tempos de contato (experimentos 7-9 da Tabela 6.2). A partir da análise de todos os resultados apresentados é possível verificar que o MAO tem a função de estabilização do sítio ativo e, em menor escala, de agente redutor de impurezas do meio reacional. Entretanto, é necessário uma mínima concentração de MAO, dado pela razão  $[Al/Zr]_{MAO} = 400$ , mesmo depois da pré-ativação com TEA, que pode estar desativando o metaloceno (comparar o experimento 6 da Tabela 6.2 com o 10 da Tabela 6.1). O mesmo processo de desativação parece ocorrer quando a pré-ativação é feita com TEA+MAO (vide experimentos 7-9 da Tabela 6.2).

**Tabela 6.2:** Testes de pré-ativação com o catalisador CpZr/d70.

Exp.	$[Al/Zr]_{MAO}$	$[Al/Zr]_{TEA}$	$[Al/Zr]_{total}$	Atividade ( $kg_{pol} \cdot mol_{Zr}^{-1} \cdot h^{-1}$ )	Pré-ativação
1	400	200	600	300	1 h com TEA
2	400	200	600	2200	2 h com TEA
3	400	200	600	3200	3 h com TEA
4	200	200	400	10	3 h com TEA
5	400	100	500	2150	3 h com TEA
6	200	100	300	170	5 h com TEA <sup>a</sup>
7	400	100	500	260	1 h com TEA + MAO
8	400	100	500	1700	2 h com TEA + MAO
9	400	100	500	500	3 h com TEA + MAO

a- Somente traços de polímero foram obtidos em tempos de contato inferiores a 5 h.

Como evidenciado pelos testes de polimerização (Tabelas 6.1 e 6.2), a atividade catalítica do CpZr/d70, que contém a estrutura Ti-O-Ti, é maior que a dos outros sistemas. Além disso, o catalisador CpZr/d70 também mostrou-se ativo com baixas razões de Al/Zr. Esses resultados certamente são o reflexo do ambiente químico, isto é, das vizinhanças do metaloceno, que exercem parcialmente o papel do MAO no processo de ativação e estabilização do sítio ativo. Conforme mostrado pelas técnicas de FTIR, LDI-TOF-MS, EXAFS e voltametria de pulso diferencial (VPD), interações entre a matriz de óxido e o anel Cp reduzem a força de ligação entre o Zr e o Cp, resultando em um Zr de menor densidade eletrônica, em comparação com o complexo não suportado. A atividade depende da densidade eletrônica do Zr, que está relacionada à força de ligação entre o Zr e a metila da cadeia em crescimento, isto é, com a barreira energética de inserção da olefina. Uma correlação entre a atividade e a energia de ligação do Zr já foi apresentada na literatura (determinada por XPS), mostrando que a atividade varia inversamente com a energia de ligação do Zr, isto é, complexos com Zr eletronicamente mais densos exibem maiores atividades (Haag et al, 2003). Dessa forma, para a obtenção de atividades próximas àquela exibida pelo complexo não suportado, o Zr deve exibir uma densidade eletrônica mais próxima possível deste. Desse ponto de vista e, desconsiderando-se os efeitos estéricos do suporte na cinética de

polimerização, pode-se afirmar que os resultados indicam que o catalisador CpZr/d70 exibe uma densidade eletrônica mais próxima à do complexo não suportado em comparação com os demais catalisadores sintetizados. Esse resultado é sustentado pelos dados de caracterização dos catalisadores por voltametria de pulso diferencial (VPD), que mostraram que o ambiente de imobilização propiciado pelo sistema binário SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> estabiliza o complexo metalocênico, evitando a redução do Zr.

A cristalinidade ( $\chi$ ) e temperatura de fusão ( $T_m$ ) de polímeros são relacionadas com a arquitetura da cadeia e com as condições de polimerização (Loos et al, 2002, Loss et al, 2004; Sharma, 2005). De acordo com a Tabela 6.3, inexistente uma clara correlação entre a cristalinidade e a estrutura do suporte. O mesmo pode ser dito para a temperatura de fusão. Os polímeros exibem cristalinidade e temperatura de fusão típicas de polietileno de alta densidade.

**Tabela 6.3:** Caracterização dos polímeros produzidos com os catalisadores CpZr/d10, CpZr/d30, CpZr/d50 e CpZr/d70 para diferentes razões de [Al/Zr]<sub>MAO</sub>.

Exp.	Catalisador	[Al/Zr] <sub>MAO</sub>	$\chi^d$ (%)	$T_m^d$ (°C)	$M_v$ (kg.mol <sup>-1</sup> )	$M_w$ (kg.mol <sup>-1</sup> )
1	CpZr/d10	500	56	134	160	176
2		1000	41	133	138	152
3	CpZr/d30	500	-	-	- <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>
4		1000	37	134	102	112
5	CpZr/d50	500	34	133	- <sup>b</sup>	- <sup>b</sup>
6		1000	36	134	78	81
7	CpZr/d70	200	-	-	-	-
8		500	54	133	104	114
9		1000	52	133	80	88
10		200 <sup>a</sup>	-	-	-	-
11	CpZr/homo <sup>e</sup>	1000	62	133	46	51
12	CpZr/SiO <sub>2</sub> <sup>c</sup>	1000	-	136	-	90

a- MAO e TEA ([Al/Zr]<sub>TEA</sub>=100) foram usados juntos no meio de reação para ativação.

b- Amostra insolúvel.

c- Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> contendo 0,4 % Zr/SiO<sub>2</sub> preparado via *grafting*.

d- Calculado a partir da segunda corrida do DSC.

e- Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> homogêneo.

De forma geral, os catalisadores produziram polímeros de maior  $M_w$  que os sintetizados pelo Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> homogêneo, ou mesmo o suportado via *grafting*. A partir desse resultado, é possível inferir que o suporte está dificultando a ocorrência das reações de terminação de cadeia, principalmente, via eliminação beta. Os resultados mostram que é plausível uma correlação direta entre  $M_w$  e teor de Ti para os suportes com estrutura Si-O-Ti, com exceção do catalisador CpZr/d70. A redução do  $M_w$  com o aumento da razão Al/Zr é devido ao aumento da ocorrência da reação de terminação com alquilalumínios, tal como o TMA, que pode representar até 30% da solução de MAO (Brintzinger et al, 1995).

### 6.1.2 Desempenho dos catalisadores à base de sílica-tungstênio

O catalisador CpZr/w10 foi avaliado na polimerização de eteno em comparação com o sistema homogêneo e também com o sistema formado a partir do *grafting* do metaloceno sobre zeólita pré-tratado com MAO. A Tabela 6.4 mostra os resultados encontrados.

**Tabela 6.4:** Atividade do catalisador CpZr/w10 para diferentes razões de  $[Al/Zr]_{MAO}$  e  $[Al/Zr]_{TEA}$  e caracterização do polímero.

Exp.	Temp. (°C)	P. Eteno (bar)	$[Al/Zr]_{TEA}$	$[Al/Zr]_{MAO}$	Atividade ( $kg_{pol} \cdot mol_{Zr}^{-1} \cdot h^{-1}$ )	$T_m$ (°C)	$\chi$ (%)	$M_w$ ( $kg \cdot mol^{-1}$ )	PD
1	60	1	-	1000	400	-	-	-	-
2	60	1	500	-	-	-	-	-	-
3 <sup>a</sup>	60	1	500	-	-	-	-	-	-
4	60	1	100	100	950	134	67	-	-
5	70	2	200	50	2100	134	67	45	2,3
6	70	4	200	50	2500	134	68	111	2,4
7	70	8	200	50	4900	135	66	82	1,9
8	30	4	200	50	270	134	54	89	2,4
9	50	4	200	50	5600	134	72	97	2,2
10	90	4	200	50	2290	132	77	125	2,3
11 <sup>b</sup>	60	1	-	1000	3200	133	61	93	-
12 <sup>c</sup>	50	8	500	470	59	139	-	-	-
13 <sup>d</sup>	60	10	-	-	80	-	-	-	-

a- Usado somente o suporte na polimerização para tester alguma possível atividade dos sítios  $WO_3$ .

b- Polimerização com  $Cp_2ZrCl_2$  homogêneo para comparação.  $M_w$  estimado a partir de dados de viscosidade.

c- Dados de Koo e Woo (2003) para a polimerização de eteno com  $Cp_2ZrCl_2$  suportado em zeólita pré-tratada com MAO (na razão explícita na Tabela) e ativada com TEA no momento da polimerização.

d- Dados de Nicholas, Ahn e Marks (2003) para polimerização de eteno com  $Cp_2ZrCl_2$  suportado em alumina sulfatada, sem qualquer ativação.

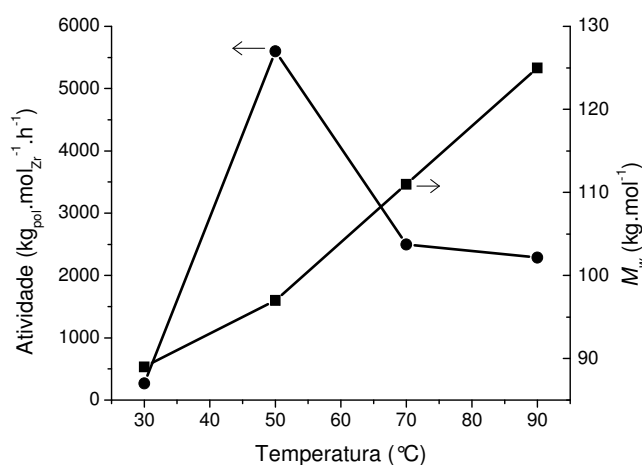
O catalisador mostrou pouca atividade quando ativado apenas com MAO (exp. 1 na Tabela 6.4) e nenhuma atividade quando ativado apenas com TEA (exp. 2 e 3 na Tabela 6.4). Entretanto, a partir da combinação dos dois tipos de alquil alumínio (TEA + MAO) se obtém uma atividade considerável, ainda em relativa baixas razões de  $[Al/Zr]_{TEA}$  e  $[Al/Zr]_{MAO}$  (exp. 5-11 na Tabela 6.4). A atividade do sistema encapsulado sobre  $SiO_2-WO_3$  é muito superior àquela obtida com catalisador sintetizado a partir de suportes ácidos, que tem o objetivo de produzir um catalisador ativo ou ativado apenas com TEA, tais como o *grafting* do  $Cp_2ZrCl_2$  sobre zeólita pré-tratada com MAO e, também, sobre alumina sulfatada (exp. 12 e 13 na Tabela 6.4, respectivamente).

A redução da quantidade de MAO na ativação dos catalisadores obtidos a partir do encapsulamento é o reflexo do ambiente no qual o metaloceno está imobilizado, que executa parte das funções do MAO, tal como discutido para o catalisador CpZr/d70. Entretanto, o encapsulamento em  $SiO_2-WO_3$  mostrou um efeito mais significativo na redução do MAO para ativação.

Tendo em vista os suportes ácidos à base de alumina sulfatada, onde o forte efeito ácido do grupo sulfônico reduz intensamente a densidade eletrônica do Zr, pode-se esperar que o sítio ácido de Lewis formado a partir do W seja mais ácido que o formado pelo Ti.

Entretanto, os sítios ácidos de W devem ser menos ácidos que os formados pela alumina sulfatada, levando em conta os resultados de atividade catalítica e a necessidade de uma pequena quantidade de MAO. Pode-se considerar que o suporte  $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$  propicia um ambiente eletronicamente mais adequado à ativação e, também, à atividade do metaloceno encapsulado.

A variação da atividade e da massa molar do polímero ( $M_w$ ) com a temperatura pode ser vista na Figura 6.1. A atividade exibe um máximo a  $50^\circ\text{C}$ , caindo para temperaturas superiores. Já o  $M_w$  exibe um comportamento atípico, aumentando em função da temperatura. Tendo em vista que a atividade diminui com o aumento da temperatura, o aumento do  $M_w$  é, provavelmente, devido à uma redução na taxa das reações de terminação.



**Figura 6.1:** Influência da temperatura na atividade e na massa molar média ( $M_w$ ) do polímero obtido com o catalisador CpZr/w10.

## 6.2 Considerações Finais

O estudo apresentado mostrou que apesar da aparente imobilização do metaloceno sem o envolvimento de reação química, a composição química do suporte ao redor do complexo encapsulado exerce um papel significativo no seu desempenho. As diferentes espécies de Ti formadas a partir de modificações na rota sol-gel agem de forma diferente sobre o metaloceno, principalmente, devido às interações envolvendo o hidrogênio do anel Cp e o oxigênio do suporte, isto é, O-Si, O-Ti e O-W.

Essas interações permitem ao suporte executar parte das funções MAO na ativação e estabilização dos sítios ativos. Nesse caso, uma menor concentração de MAO é necessária para o catalisador polimerizar. A atividade catalítica dos metalocenos encapsulados em suportes ácidos foi superior àquela obtida por zeólitas.

## Capítulo 7

# Estudo da Cinética de Polimerização e Formação do Polímero

Este capítulo apresenta o estudo sobre a cinética de polimerização e da formação do polímero no interior do catalisador através do emprego de modelagem matemática da reação de polimerização. O objetivo desse estudo é apresentar potenciais diferenças no mecanismo de reação resultantes das interações entre o ambiente de imobilização e o complexo metalocênico. Além disso, é apresentada a importância de parâmetros texturais e morfológicos do suporte e, também, de parâmetros de imobilização do metaloceno, no desempenho do catalisador e na microestrutura do polímero formado.

### 7.1 Modelo Cinético e Estimação de Parâmetros

Reações de polimerização em regime batelada alimentada foram realizadas para os metalocenos  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  e  $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$  encapsulados em sílica, ambos produzidos pela rota **c11**. Os resultados foram comparados com os dados experimentais obtidos previamente com  $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$  suportado em sílica via *grafting*.

#### 7.1.1 Modelagem matemática da cinética de polimerização

Para modelar a reação de polimerização, o mecanismo cinético genérico da Tabela 7.1 foi equacionado usando o tradicional método dos momentos com as constantes cinéticas seguindo a forma exponencial de Arrhenius. Uma descrição detalhada do modelo matemático é dada no Apêndice A. No modelo apresentado, os sítios foram considerados ativados previamente. Dessa forma, a etapa de ativação não foi incluída no modelo cinético. Com o objetivo de simplificar, a constante cinética de propagação ( $k_p$ ) foi considerada independente da presença de cadeia em crescimento no sítio. Com o mesmo intuito, a constante cinética de desativação ( $k_d$ ) foi considerada independente da origem do sítio.



**Tabela 7.1:** Mecanismo cinético genérico (ver, por exemplo, Brintzinger et al, 1995; Resconi et al, 2000; e Rappé, Skiff e Casewit, 2000; Bochmann, 2004).

	Reação	Constante
Primeira inserção de monômero:	$S_M + M \longrightarrow P_1$	$k_p$
	$S_H + M \longrightarrow P_1$	$k_p$
	$S_E + M \longrightarrow P_1$	$k_p$
Propagação:	$P_r + M \longrightarrow P_{r+1}$	$k_p$
Terminação por eliminação beta:	$P_r \longrightarrow D_r + S_H$	$k_{t\beta}$
Terminação por monômero:	$P_r + M \longrightarrow D_r + S_E$	$k_{tM}$
Terminação por H <sub>2</sub> :	$P_r + H_2 \longrightarrow D_r + S_H$	$k_{tH}$
Desativação por impurezas:	$S_H + I \longrightarrow S_d$	$k_d$
	$S_E + I \longrightarrow S_d$	$k_d$
	$S_M + I \longrightarrow S_d$	$k_d$

$S_M$ - sítio ativo.

$S_H$ - sítio ativo formado pela eliminação beta.

$S_E$ - sítio ativo formado pela terminação por monômero.

$S_d$ - sítio desativado.

$M$ - monômero.

$H_2$ - hidrogênio.

$I$ - impurezas.

O balanço para os sítios ativos e desativos foi calculado pelas Equações 7.1-7.4.

$$\frac{dS_M}{dt} = -k_p S_M M - k_d S_M I \quad (7.1)$$

$$\frac{dS_H}{dt} = k_{t\beta} \mu_0 + k_{tH} H \mu_0 - k_p S_H M - k_d S_H I \quad (7.2)$$

$$\frac{dS_E}{dt} = k_{tM} M \mu_0 - k_p S_E M - k_d S_E I \quad (7.3)$$

$$\frac{dS_d}{dt} = k_d S_M I + k_d S_H I + k_d S_E I \quad (7.4)$$

onde  $\mu_0$  é o momento do polímero vivo de ordem zero.

Os momentos do polímero vivo ( $\mu_{ordem}$ ) foram calculados para as ordens zero, 1 e 2, conforme as Equações 7.5-7.7, respectivamente.

$$\frac{d\mu_0}{dt} = k_p S_M M + k_p S_H M + k_p S_E M - k_{t\beta} \mu_0 - k_{tH} H \mu_0 - k_{tM} M \mu_0 \quad (7.5)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = k_p S_M M + k_p S_H M + k_p S_E M + k_p M \mu_0 - k_{i\beta} \mu_1 - k_{iH} H \mu_1 - k_{iM} M \mu_1 \quad (7.6)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_p S_M M + k_p S_H M + k_p S_E M + k_p M (2\mu_1 + \mu_0) - k_{i\beta} \mu_2 - k_{iH} H \mu_2 - k_{iM} M \mu_2 \quad (7.7)$$

Os momento do polímero morto ( $\lambda_{ordem}$ ) foram também calculados para as ordens zero, 1 e 2, conforme as Equações 7.8-7.10, respectivamente.

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = k_{i\beta} \mu_0 + k_{iH} H \mu_0 + k_{iM} M \mu_0 \quad (7.8)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = k_{i\beta} \mu_1 + k_{iH} H \mu_1 + k_{iM} M \mu_1 \quad (7.9)$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = k_{i\beta} \mu_2 + k_{iH} H \mu_2 + k_{iM} M \mu_2 \quad (7.10)$$

A taxa de reação foi calculada pela Equação 7.11. Considerando que os experimentos de polimerização foram realizados em regime batelada alimentada (com adição de monômero para manter uma determinada pressão), a vazão de monômero medida pelo controlador pode ser diretamente relacionada com a taxa de reação de polimerização.

$$R_p = k_p S_M M + k_p S_H M + k_p S_E M + k_p M \mu_0 + k_{iM} M \mu_0 = F_M \quad (7.11)$$

onde  $F_M$  é a vazão instantânea de alimentação de monômero.

Já a atividade catalítica,  $a$ , pode ser calculada pela Equação 7.12.

$$a = \frac{M_M \int_0^{t_p} R_p dt}{C_{metal}} \quad (7.12)$$

onde  $M_M$  é a massa molar do monômero,  $t_p$  é o tempo de polimerização e  $C_{metal}$  é a concentração molar de metaloceno.

As massas molares médias ponderada pelo número de cadeias ( $M_n$ ) e pela massa ( $M_w$ ) foram estimadas a partir dos momentos de tamanho de cadeia, conforme as Equações 7.13 e 7.14. A polidispersão ( $PD$ ), que é uma medida do alargamento da distribuição de massa molar, pode ser estimada pela Equação 7.15.

$$M_n = M_M \frac{\mu_1 + \lambda_1}{\mu_0 + \lambda_0} \quad (7.13)$$

$$M_w = M_M \frac{\mu_2 + \lambda_2}{\mu_1 + \lambda_1} \quad (7.14)$$

$$PD = \frac{M_w}{M_n} \quad (7.15)$$

As concentrações de monômero e hidrogênio no meio reacional foram estimadas usando-se a equação de estado de Soave-Redlich-Kuong, implementada em ASPEN PLUS para simular um vaso de separação *Flash*, em diferentes condições de pressão e temperatura. Com esses resultados de concentração em função da pressão e temperatura foi possível estabelecer as seguintes correlações empíricas:

$$M = 3 \frac{P_M}{T} + 0,04P_M \quad (\text{kmol.m}^{-3}) \quad (7.16)$$

$$H = 0,0432P_H - 0,0053 \frac{P_H}{T} \quad (\text{kmol.m}^{-3}) \quad (7.17)$$

onde  $P_M$  e  $P_H$  são as pressões parciais (bar) de eteno e hidrogênio, respectivamente, e  $T$  é a temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ).

As correlações dadas nas Equações 7.16 e 7.17 são de fácil implementação e solução no gPROMS, o que facilita o trabalho computacional.

O modelo descrito foi implementado em gPROMS devido ao seu pacote de estimação de parâmetros e análise estatística dos resultados. A estimação de parâmetros foi feita pelo método dos mínimos quadrados não-linear (algumas considerações básicas sobre essa técnica de estimação são dadas no Apendice B).

Para uma estimação adequada de parâmetros é necessário que se tenha dados experimentais suficientemente informativos sobre os efeitos dos parâmetros em determinadas variáveis. Medidas de produtividade do catalisador, arquitetura do polímero e propriedades poliméricas são variáveis essenciais na polimerização, devido à forte dependência com parâmetros cinéticos. No estudo que segue, a função objetivo a ser minimizada foi composta pela vazão de alimentação de eteno ( $F_M$ ), pela massa molar média ponderal ( $M_w$ ) e pela polidispersão ( $PD$ ) do polímero. Para evitar que um dos termos da função objetivo tenha ordem de magnitude muito diferente de um outro, as variáveis foram adimensionalizadas adequadamente para a faixa entre 0-1. Para reduzir a interação entre constante pré-exponencial e a sua respectiva energia de ativação, uma mudança de variável na equação de Arrhenius foi realizada conforme Himmelblau (1967), resultando na Equação 7.18.

$$k = k_o e^{\frac{-E_a}{RT}} = k_o' e^{\frac{E_a}{RT_{ref}}} e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (7.18)$$

onde  $k_o'$  é uma constante auxiliar e está relacionada à pré-exponencial.  $T_{ref}$  é uma dada temperatura de referência que, em geral, é a temperatura média entre os experimentos.

### 7.1.2 Estimação de parâmetros para $Cp_2TiCl_2$ encapsulado em sílica

Os dados experimentais usados na estimação dos parâmetros do catalisador  $Cp_2TiCl_2$  encapsulado em sílica (CpTi/c11) são mostrados na Tabela 7.2. Inicialmente, esses experimentos permitem avaliar a influência da temperatura e da pressão parcial de eteno e hidrogênio sobre a atividade catalítica e a massa molar do polímero. Essa análise permite restringir o modelo cinético e reduzir o número de parâmetros a estimar.

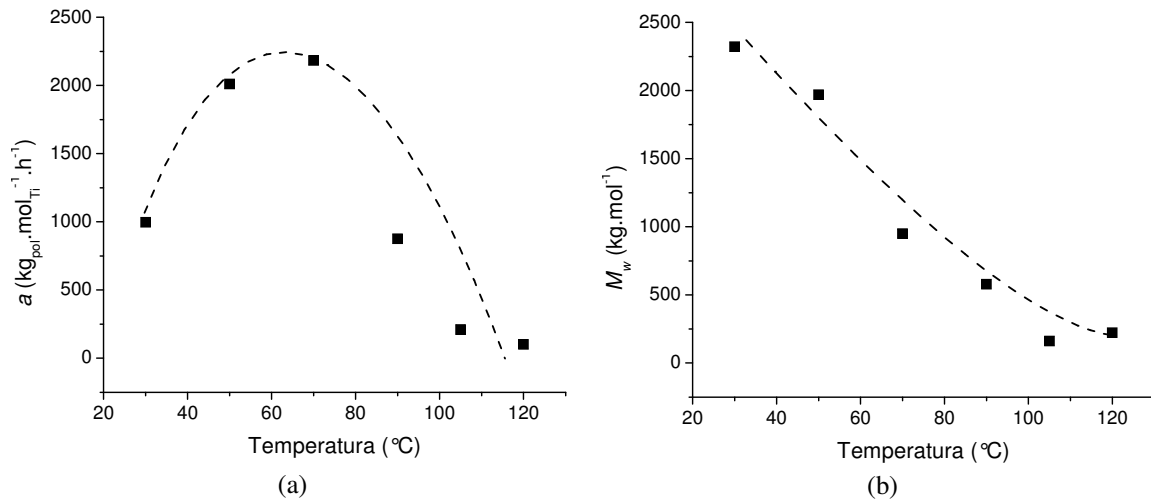
**Tabela 7.2:** Condições de polimerização e resultados dos experimentos utilizados na estimação dos parâmetros cinéticos do catalisador CpTi/c11.

Exp.	Eteno (bar)	H <sub>2</sub> (bar)	Temp. (°C)	Tempo (min)	Atividade (kg <sub>pol</sub> .mol <sub>Ti</sub> <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	$M_v$ (kg.mol <sup>-1</sup> )	$M_w$ (kg.mol <sup>-1</sup> )
A	12	0	30	46	996	2093	2322
B	12	0	50	18	2010	1774	1969
C	12	0	70	20	2184	855	950
D	12	0	90	31	876	521	578
E	12	0	105	39	210	146	162
F	12	0	120	60	102	201	223
G	7	0	50	19	1128	1006	1116
H	7	0	70	29	378	643	713
I	7	0,7	50	34	36	76	84
J	7	0,7	70	30	48	84	93
K	12	0,7	50	26	828	933	1036
L	12	0,7	70	30	258	107	119
M	9,5	0,3	60	30	246	309	343

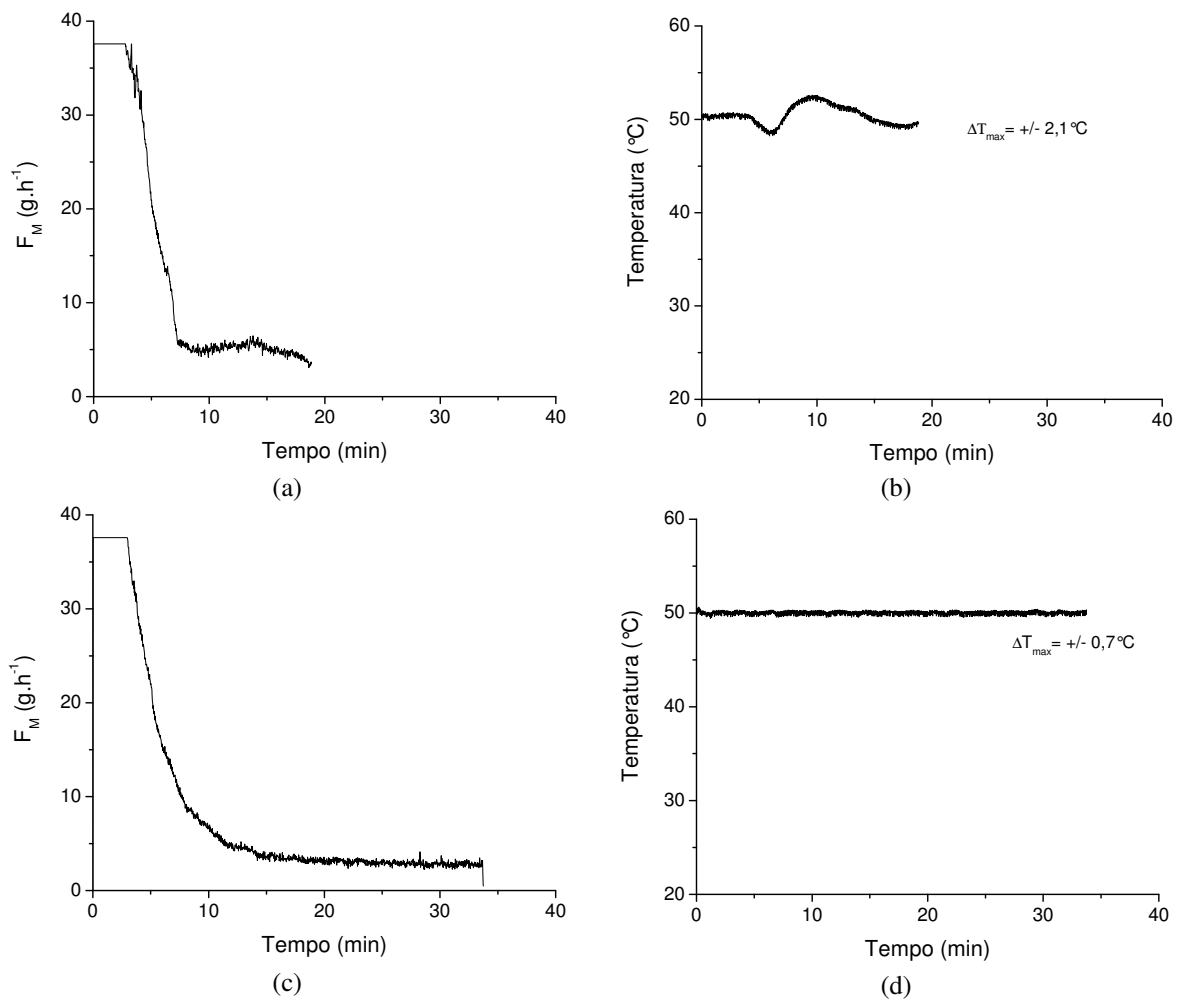
Condição experimental:  $Al_{MAO}/Ti = 500$ ;  $[Ti] = 2 \times 10^{-5}$ .

Erro experimental: atividade =  $\pm 200$  kg<sub>pol</sub>.mol<sub>Ti</sub><sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>,  $M_v = \pm 30$  kg.mol<sup>-1</sup>.

Como se pode notar, a atividade catalítica exibe um máximo em relação à temperatura de polimerização, indicando que a reação de desativação é mais sensível à temperatura que à de propagação (Figura 7.1a). Já o  $M_w$  cai significativamente com o aumento da temperatura, indicando uma maior energia de ativação para a reação de terminação preponderante em relação à propagação (Figure 7.1b). Conforme investigação prévia (Resconi et al, 1992; Resconi, Camurati e Sudmeijer, 1999), o principal mecanismo de terminação para  $Cp_2TiCl_2$  é a eliminação beta para o metal de transição. Além disso, pode-se notar que a presença de H<sub>2</sub> leva a uma considerável queda na atividade catalítica e no  $M_w$  do polímero (comparar exp. I-L com os correspondentes experimentos sem H<sub>2</sub> na Tabela 7.2).



**Figura 7.1:** Atividade catalítica (a) e  $M_w$  (b) em função da temperatura de polimerização para o catalisador CpTi/c11.



**Figura 7.2:** Vazão de alimentação de eteno (a,c) e temperatura de polimerização (b,d) para os experimentos G (a,b) e I (c,d) da Tabela 7.2. Em (b) e (c) é indicado a variação de temperatura máxima ( $\Delta T_{\text{max}}$ ) encontrada em relação ao valor nominal do experimento.

A Figura 7.2 ilustra a vazão de alimentação de eteno e a temperatura do meio reacional para dois experimentos típicos. Um deles, experimento G na Tabela 7.2, apresenta uma atividade elevada, enquanto que o experimento I apresenta uma atividade muito inferior. Como se pode perceber, os experimentos que resultaram em maior massa de polímero, isto é, com uma maior atividade, tiveram maiores variações no controle de temperatura. Esse resultado é atribuído à deposição de polímero sobre a serpentina de refrigeração, o que dificulta a retirada do calor de reação. Apesar dessa variação em relação à temperatura desejada, a estimação de parâmetros não é afetada pois ela é realizada com os dados de  $F_M$  e temperatura ao longo do tempo.

O modelo cinético genérico da Tabela 7.1 foi restringido às reações dadas na Tabela 7.3 para representar de forma efetiva os dados experimentais apresentados. No modelo específico para o metaloceno  $Cp_2TiCl_2$ , a reação de terminação de cadeia por monômero foi retirada pois, de acordo com trabalhos da literatura, esse tipo de reação de terminação não é típico desses metalocenos (Kim e Soares, 2000a,b).

**Tabela 7.3:** Mecanismo cinético selecionado para CpTi/c11.

Reação	Constante
Primeira inserção de monômero:	$S_M + M \longrightarrow P_1$ $k_p$
	$S_H + M \longrightarrow P_1$ $k_p$
Propagação:	$P_r + M \longrightarrow P_{r+1}$ $k_p$
Terminação por eliminação beta:	$P_r \longrightarrow D_r + S_H$ $k_{i\beta}$
Terminação por H <sub>2</sub> :	$P_r + H_2 \longrightarrow D_r + S_H$ $k_{iH}$
Desativação por impurezas:	$S_H + I \longrightarrow S_d$ $k_d$
	$S_M + I \longrightarrow S_d$ $k_d$

$S_M$ - sítio ativo.

$S_H$ - sítio ativo formado pela eliminação beta.

$S_E$ - sítio ativo formado pela terminação por monômero.

$S_d$ - sítio desativado.

$M$ - monômero.

$H_2$ - hidrogênio.

$I$ - impurezas.

A partir do modelo cinético dado na Tabela 7.3, conjuntos de parâmetros cinéticos, incluindo constantes pré-exponenciais e energias de ativação, foram testados no ajuste dos dados experimentais. O melhor conjunto foi determinado, principalmente, pela redução na função objetivo, no caso mínimos quadrados, e pela correlação entre os parâmetros estimados e tendência dos dados. O conjunto mais adequado de constantes cinéticas estimadas e a matriz de correlação entre elas são mostrados nas Tabelas 7.4 e 7.5, respectivamente. Como pode-se perceber, a energia de ativação da reação de terminação por H<sub>2</sub> não foi possível estimar, devido à falta de dados experimentais com relação a essa reação. Assim, o valor de 40 kJ.mol<sup>-1</sup> foi arbitrado para esse parâmetro (Huang e Rempel, 1997).

**Tabela 7.4:** Parâmetros cinéticos estimados para CpTi/c11.

Reação	Constantes <sup>a</sup>	
	$k_0$	$E_a$
Propagação ( $k_p$ )	$4,30(\pm 0,58) \times 10^9 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$48,44(\pm 1,49) \text{ kJ.mol}^{-1}$
Desativação por impurezas ( $k_d$ )	$1,00(\pm 0,63) \times 10^9 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$12,82(\pm 2,10) \text{ kJ.mol}^{-1}$
Terminação por eliminação beta ( $k_{i\beta}$ )	$2,56(\pm 1,75) \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$	$121,97(\pm 6,21) \text{ kJ.mol}^{-1}$
Terminação por H <sub>2</sub> ( $k_{tH}$ )	$1,95(\pm 0,73) \times 10^7 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$40 \text{ kJ.mol}^{-1 \text{ b}}$

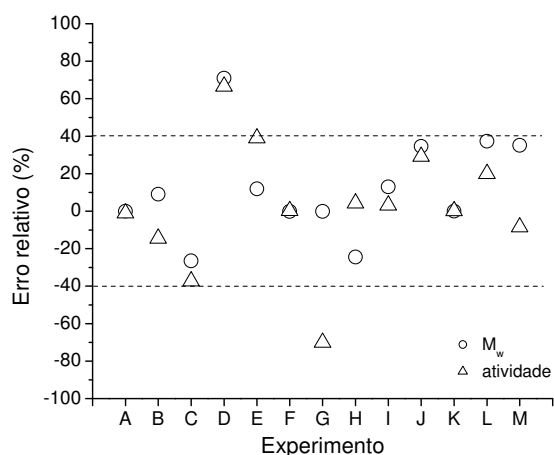
a- Intervalo calculado para 95% de confiança.

b- Valor não estimado.

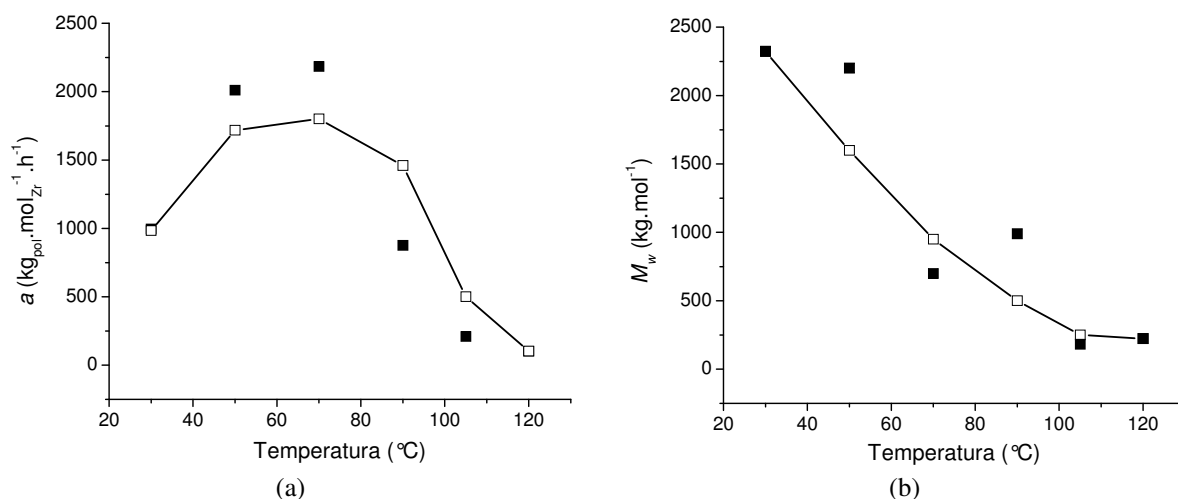
**Tabela 7.5:** Matriz de correlação dos parâmetros cinéticos estimados para CpTi/c11

	$k_{0,i}$	$k_{0,d}$	$k_{0,i\beta}$	$k_{0,tH}$	$E_{a,i}$	$E_{a,d}$	$E_{a,i\beta}$
$k_{0,i}$	1						
$k_{0,d}$	0,896	1					
$k_{0,i\beta}$	-0,474	-0,542	1				
$k_{0,tH}$	0,339	0,203	-0,099	1			
$E_{a,i}$	0,797	0,893	-0,433	0,339	1		
$E_{a,d}$	0,842	0,878	-0,506	0,202	0,846	1	
$E_{a,i\beta}$	-0,687	-0,693	0,661	-0,193	-0,650	-0,064	1

O ajuste do modelo aos dados experimentais de atividade catalítica e  $M_w$  do polímero pode ser analisado na Figura 7.3, que mostra que o erro relativo máximo de predição é cerca de  $\pm 40\%$  do valor experimental. Apesar do valor parecer alto, o ajuste do modelo aos dados experimentais pode ser considerado bom, visto que o resíduo ponderado do ajuste foi de 36,7, e é inferior ao valor  $\chi^2$  para 95% de confiança (71).

**Figura 7.3:** Erro relativo da predição para CpTi/c11.

A capacidade de predição do modelo com os parâmetros estimados é mostrada também na Figura 7.4, onde tem-se a comparação entre os dados preditos pelo modelo e os dados experimentais tanto para a atividade quanto para o  $M_w$  em função da temperatura de polimerização. Os resultados mostram que as simulações do modelo com os parâmetros estimados na Tabela 7.4 é capaz de acompanhar os efeitos da temperatura na atividade e também no  $M_w$  do polímero formado.



**Figura 7.4:** Avaliação da predição do modelo (linha, quadrado vazio) contra os dados experimentais (quadrado cheio) em função da temperatura para o catalisador CpTi/c11 tanto na atividade (a) quanto no  $M_w$  (b).

### 7.1.3 Estimação de parâmetros para EtInd<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> encapsulado e enxertado em sílica

Os dados experimentais usados na estimação dos parâmetros do catalisador EtInd<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> encapsulado em sílica (EtInd/c11) são mostrados na Tabela 7.6 para diferentes condições de polimerização.

**Tabela 7.6:** Condições de polimerização e resultados dos experimentos utilizados na estimação dos parâmetros cinéticos do catalisador EtInd/c11.

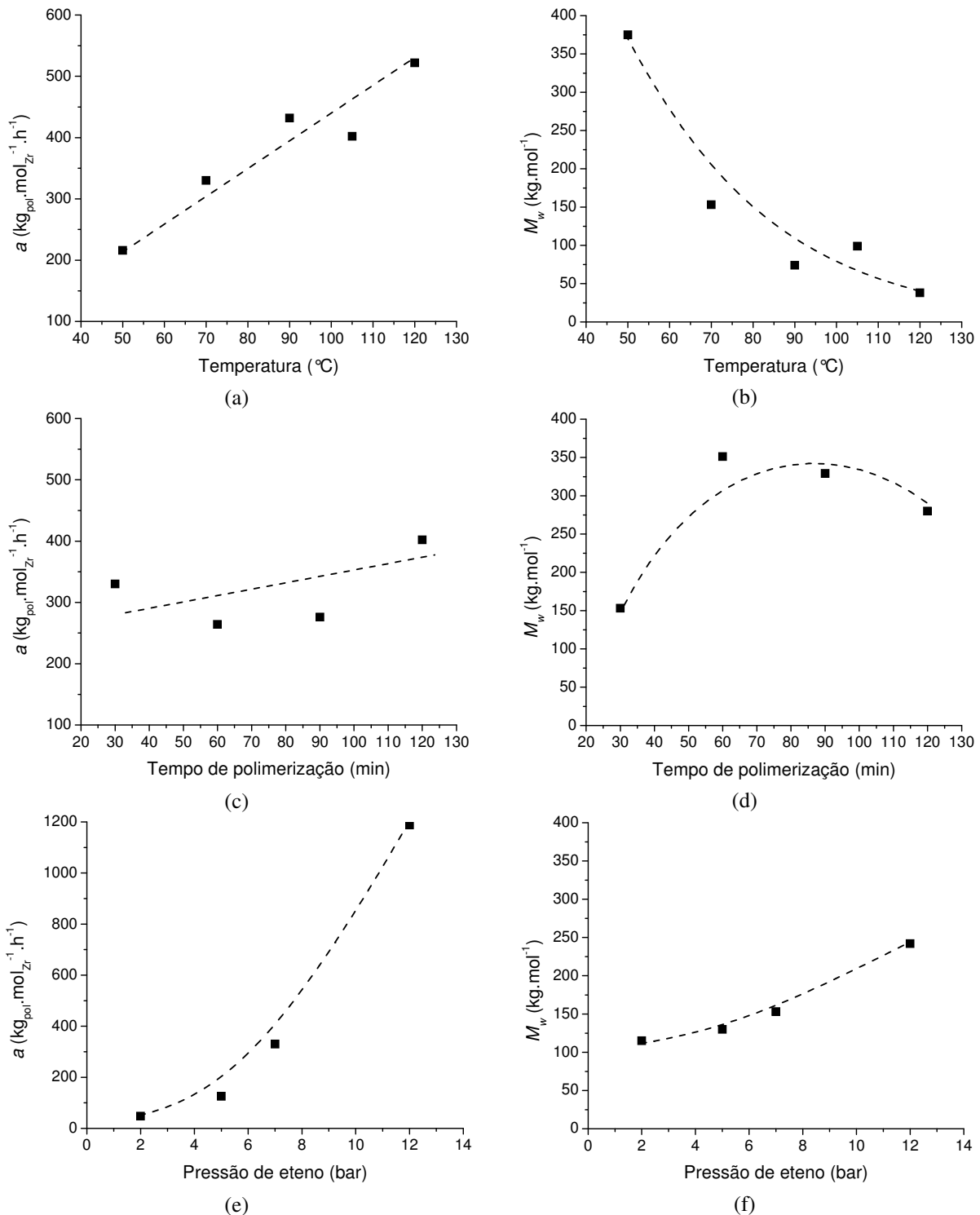
Exp.	Eteno (bar)	H <sub>2</sub> (bar)	Temp. (°C)	Tempo (min)	Atividade (kg <sub>pol</sub> .mol <sub>Zr</sub> <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	$M_p$ (kg.mol <sup>-1</sup> )	$M_w$ (kg.mol <sup>-1</sup> )
A	7	0	50	30	216	338	375
B	12	0	50	30	276	512	568
C	7	0,7	50	30	30	360	399
D	12	0,7	50	21	96	368	408
E	7	0	70	31	330	138	153
F	12	0	70	11	1188	218	242
G	7	0,7	70	30	48	102	113
H	12	0,7	70	30	228	190	210
I	9.5	0,3	60	30	132	394	437
J	2	0	70	40	48	103	115
K	5	0	70	31	126	117	130
L	7	0	90	31	432	66	74
M	7	0	105	30	402	89	99
N	7	0	120	30	522	34	38
O	7	0	70	60	264	316	351
P	7	0	70	90	276	297	329
Q	7	0	70	120	420	250	280
EtInd <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	1	0	60	30	750	-	-

Condição experimental: Al<sub>MAO</sub>/Zr= 500; [Zr]= 2×10<sup>-5</sup>.

Erro experimental: atividade= ±200 kg<sub>pol</sub>.mol<sub>Ti</sub><sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>,  $M_p$ = ±30 kg.mol<sup>-1</sup>.



Inicialmente, esses experimentos permitem avaliar a influência da temperatura e do tempo de polimerização sobre a atividade catalítica e a massa molar do polímero (Figure 7.5). Conforme visto na Figura 7.5a, a atividade cresce continuamente com a temperatura no intervalo estudado. A Figura 7.5b mostra que o  $M_w$  descrece com o aumento de temperatura, indicando um aumento da ocorrência de reações de terminação.



**Figura 7.5:** Atividade catalítica (a, c, e) e  $M_w$  (b, d, f) em função da temperatura de polimerização (a, b), tempo de polimerização (c, d) e pressão de eteno (e, f) para o catalisador EtInd/c11.

A Figura 7.5c mostra que a atividade, logo a taxa de reação, tem um aumento ao longo do tempo. Ao longo do tempo, o  $M_w$  apresenta um máximo em aproximadamente 60 min., decrescendo levemente (Figura 7.5d). Já a Figura 7.5e mostra que a atividade aumenta significativamente com a pressão de eteno, o que é esperado. Um aumento na pressão de eteno leva ao aumento do  $M_w$ , conforme mostrado na Figura 7.5f. Esse último resultado é incomum, visto que um dos principais mecanismos de terminação para esse metaloceno é via monômero, o que resulta em um  $M_w$  independente da pressão de eteno, pois a pressão estaria atuando tanto na propagação quanto na terminação de forma proporcional (Resconi et al, 1992; Kim, 1998; Resconi, Camurati e Sudmeijer, 1999). Esse resultado isolado já é um indício da influência do ambiente de imobilização sobre o mecanismo cinético do metaloceno, reduzindo, ou mesmo eliminando, o mecanismo de terminação via monômero. O catalisador também se mostrou bastante sensível à presença de hidrogênio, tanto em relação à atividade catalítica quanto em relação ao  $M_w$ .

Tal como feito anteriormente, a partir do modelo cinético dado na Tabela 7.1, conjuntos de parâmetros cinéticos, incluindo constantes pré-exponenciais e energias de ativação, foram testados no ajuste do modelo aos dados experimentais, sendo que o melhor conjunto foi determinado, principalmente, pela redução na função objetivo, pela correlação entre os parâmetros e tendência dos dados. O conjunto mais adequado de constantes cinéticas estimadas e a matriz de correlação entre elas são mostrados nas Tabelas 7.7 e 7.8, respectivamente. Como pode-se perceber, as energias de ativação das reações de terminação por monômero e por  $H_2$  não foram estimadas devido à falta de dados experimentais com relação a essas duas reações. Assim, os valores de 60 e 40  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  foram arbitrados para esses parâmetros, respectivamente (Huang e Rempel, 1997).

**Tabela 7.7:** Valores estimados dos parâmetros cinéticos do catalisador EtInd/c11.

Reação	Constantes <sup>a</sup>	
	$k_0$	$E_a$
Propagação ( $k_p$ )	$6,09(\pm 1,63)\times 10^{12} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$72,06(\pm 1,37) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Desativação por impurezas ( $k_d$ )	$1,41(\pm 0,91)\times 10^8 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$9,34(\pm 3,21) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Terminação por eliminação beta ( $k_{t\beta}$ )	$3,52(\pm 2,63)\times 10^{14} \text{ s}^{-1}$	$111,21(\pm 8,79) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Terminação por monômero ( $k_{tM}$ )	$7,08(\pm 0,95)\times 10^{15} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1b}$
Terminação por $H_2$ ( $k_{tH}$ )	$1,06(\pm 0,89)\times 10^6 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1b}$

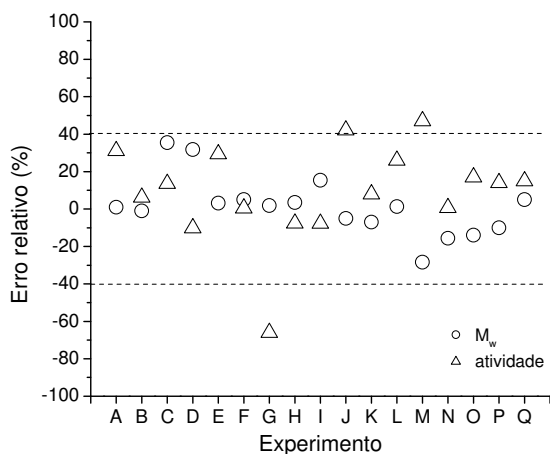
a- Intervalo calculado para 95% de confiança.

b- Não estimado.

**Tabela 7.8:** Matriz de correlação dos parâmetros estimados para EtInd/c11.

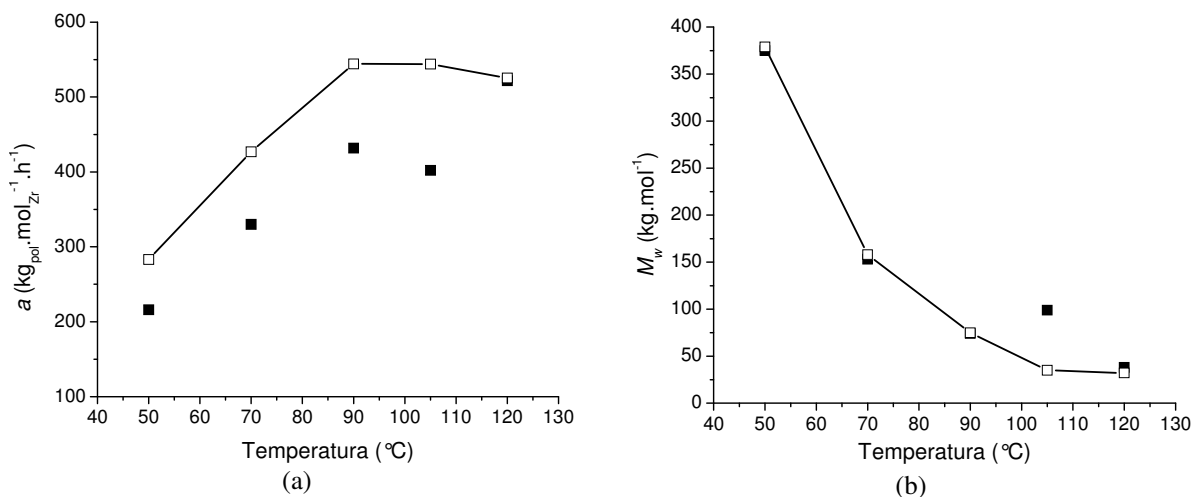
	$k_{0,i}$	$k_{0,d}$	$k_{0,t\beta}$	$k_{0,tM}$	$k_{0,tH}$	$E_{a,i}$	$E_{a,d}$	$E_{a,t\beta}$	$E_{a,tH}$
$k_{0,i}$	1								
$k_{0,d}$	0,792	1							
$k_{0,t\beta}$	-0,671	-0,663	1						
$k_{0,tM}$	0,357	0,248	-0,864	1					
$k_{0,tH}$	0,575	0,544	0,570	-0,825	1				
$E_{a,i}$	0,821	0,813	0,429	0,461	0,653	1			
$E_{a,d}$	0,568	0,528	0,480	0,425	0,385	0,576	1		
$E_{a,t\beta}$	0,771	0,752	0,785	0,697	0,776	0,770	0,736	1	
$E_{a,tH}$	0,671	0,652	0,685	0,987	0,644	0,676	0,676	0,670	1

O ajuste do modelo aos dados experimentais pode ser analisado na Figura 7.6, que mostra o erro relativo da predição. Novamente, o erro máximo é de cerca de  $\pm 40\%$ , tal como encontrado para  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{c11}$ . Apesar do valor parecer alto, o ajuste do modelo aos dados experimentais foi considerado bom, visto que o resíduo ponderado do ajuste foi de 45,5, sendo inferior ao valor  $\chi^2$  para 95% de confiança (95).

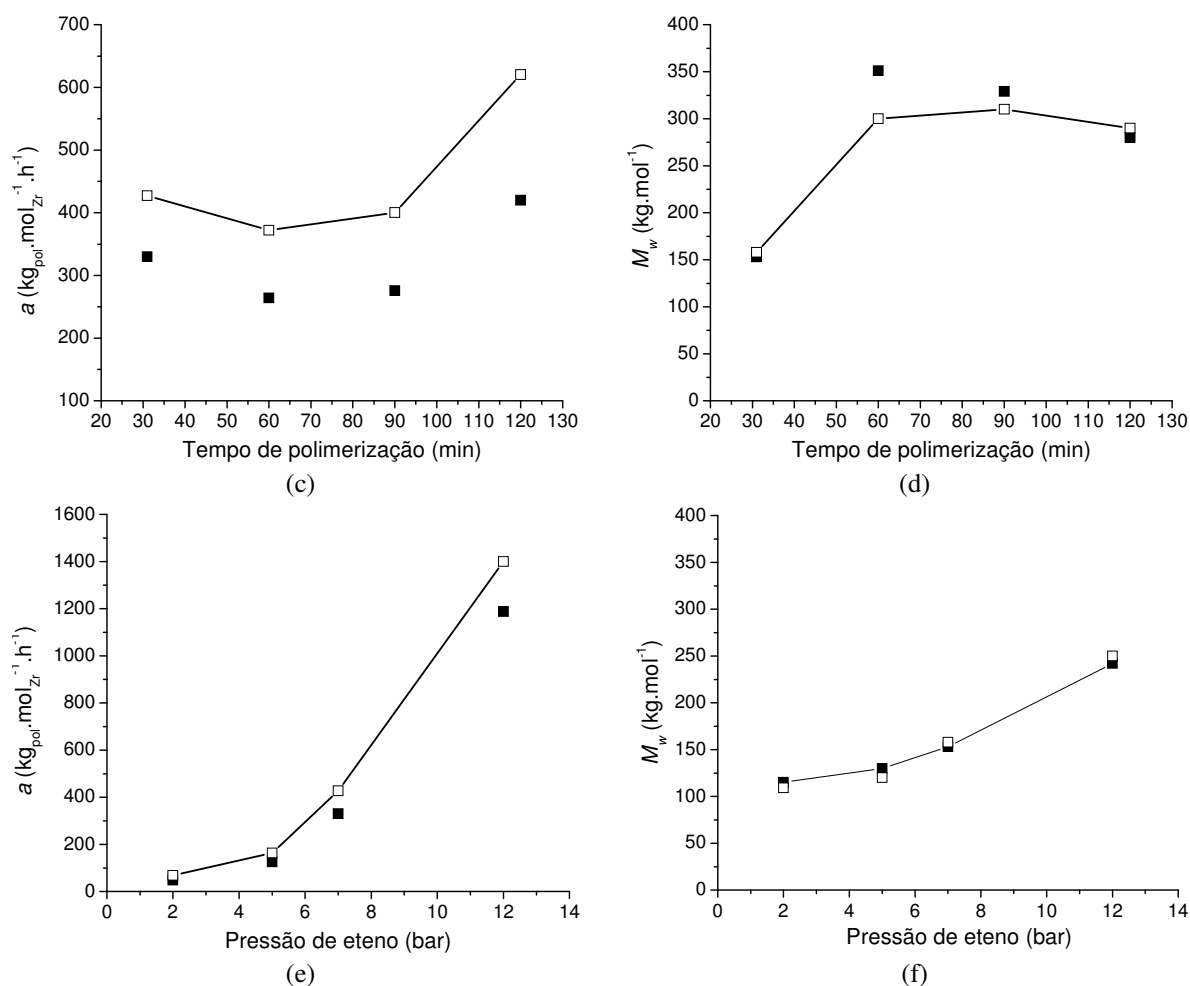


**Figura 7.6:** Erro relativo da predição para EtInd/c11.

A capacidade de predição do modelo com os parâmetros estimados é mostrada também na Figura 7.7, onde tem-se a comparação entre os dados preditos pelo modelo e os dados experimentais tanto para a atividade quanto para o  $M_w$ . Os resultados mostram que o modelo prediz maiores atividades catalíticas em relação aos valores experimentais (ver Figura 7.7a,c,e). Entretanto, os valores de  $M_w$  são preditos adequadamente, isto é, sem qualquer evidência clara de tendência nas predições (ver Figura 7.7b,d,f). Esse resultado sugere que o valor dos parâmetros estimados que são relacionados à constante de desativação é sub-estimado. Já os parâmetros relacionados à contante de propagação são sobre-estimados.



**Figura 7.7:** Avaliação da predição do modelo (linha, quadrado vazio) contra os dados experimentais (quadrado cheio) para o catalisador  $\text{CpTi}/\text{c11}$  tanto na atividade (a, d, e) quanto no  $M_w$  (b, d, f).



**Figura 7.7:** Avaliação da predição do modelo (linha, quadrado vazio) contra os dados experimentais (quadrado cheio) para o catalisador CpTi/c11 tanto na atividade (a, d, e) quanto no  $M_w$  (b, d, f). Continuação.

Para permitir avaliar melhor os efeitos do suporte sobre o mecanismo cinético do complexo metalloceno encapsulado, os parâmetros cinéticos do  $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$  imobilizado via *grafting* também foram estimados ( $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{gSiO}_2$ ). Os dados experimentais usados foram extraídos do trabalho de Kim (1998) e estão resumidos na Tabela 7.9.

Os dados da Tabela 7.9 mostram duas características distintas do sistema *grafting* em relação ao sistema encapsulado: (a) uma maior atividade catalítica e (b) um  $M_w$  inferior. A maior atividade pode ser atribuída à maior razão Al/Zr usada. O menor  $M_w$  é claramente devido à maior ocorrência de reações de terminação para o sistema *grafting* do que para o sistema encapsulado.

A Figura 7.8a mostra o aumento da atividade em função do aumento da pressão de eteno para as temperaturas de 40 e 50°C. Já o aumento da pressão de eteno levou a uma redução do  $M_w$ , indicando um aumento gradual na taxa de terminação por monômero, e estabilizando em aproximadamente 10 bar (Figura 7.8b). Essa característica do sistema *grafting* é diferente daquela encontrada no sistema encapsulado, onde o  $M_w$  aumentou com a pressão de eteno (ver Figura 7.5f).

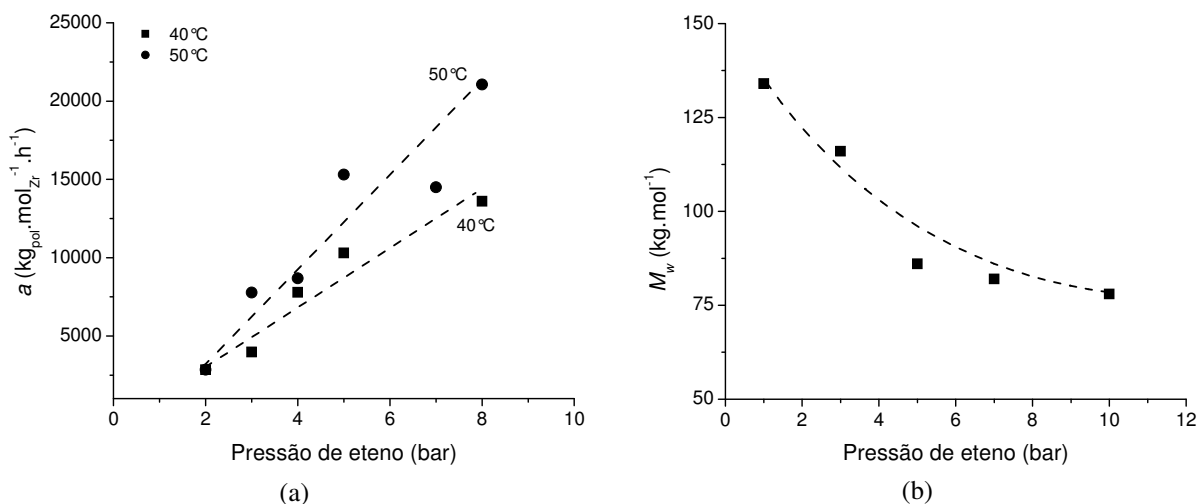
**Tabela 7.9:** Condições de polimerização e resultados dos experimentos utilizados na estimação dos parâmetros cinéticos do catalisador  $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{gSiO}_2$  (Kim, 1998).

Exp.	Eteno (bar)	$\text{H}_2$ (bar)	Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	Atividade ( $\text{kg}_{\text{pol.}} \cdot \text{mol}_{\text{Zr}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )	$M_w$ ( $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
A	2	0,00	40	2850	-
B	3	0,00	40	3970	-
C	4	0,00	40	7780	-
D	5	0,00	40	10300	-
E	8	0,00	40	13600	-
F	1	0,00	50	2850	134
G	2	0,00	50	7773	-
H	3	0,00	50	8680	116
I	5	0,00	50	15300	86
J	7	0,00	50	14500	82
K	8	0,00	50	21060	-
L	10	0,00	50	29700	78
M	1	0,06	50	4800	150
N	1	0,55	50	1244	72
O	3	0,06	50	8930	102
P	3	0,55	50	4400	77
Q	2	1,66	50	960	68
R	7	0,06	50	9860	76
S	5	1,66	50	4300	80
T	13	0,55	50	8180	78
$\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2^{\text{a}}$	1	0	60	5200	112 <sup>b</sup>

Condições de reação:  $[\text{Zr}] = 10^{-5}$ ,  $\text{Al/Zr} = 1000$ , tempo = 45 min.

a- Condições de reação:  $[\text{Zr}] = 10^{-5}$ ,  $\text{Al/Zr} = 1000$ , tempo = 30 min.

b- Calculado a partir do  $M_v$ .

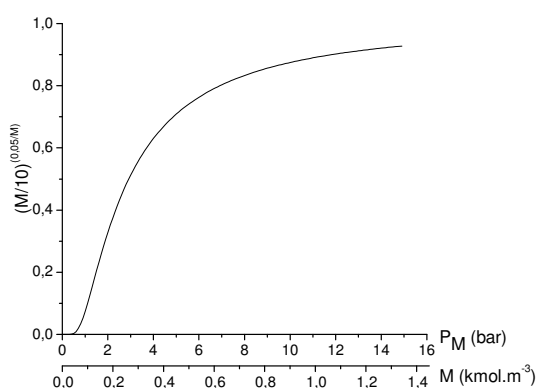


**Figura 7.8:** Atividade catalítica (a) e  $M_w$  (b) em função da pressão de eteno para o catalisador  $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{gSiO}_2$ .

Para modelar o efeito da pressão de eteno sobre o  $M_w$  discutido, foi proposta a adição de um termo empírico à constante cinética de terminação por monômero ( $k_{tM}$ ). A forma final da constante pode ser vista na Equação 7.19, onde  $\alpha$  e  $\beta$  são constantes.

$$k_{tM} = k_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \left(\frac{M}{\alpha}\right)^{\left(\frac{\beta}{M}\right)} \quad (7.19)$$

Uma análise direta sobre o termo adicional permite uma estimativa das constantes  $\alpha$  e  $\beta$ . Inicialmente, considera-se que o termo deva ser quase nulo em baixas pressões de eteno e, em pressões de aproximadamente 10 bar, seja equivalente à unidade. Para tanto, arbitrou-se os valores de  $\alpha = 10$  e  $\beta = 0,05$ . Com esses parâmetros, o termo adicional responde conforme a Figura 7.9 para variações de pressão de eteno, e logo, de concentração no meio reacional.



**Figura 7.9:** Variação do termo empírico adicional da constante cinética de terminação por monômero ( $k_{tM}$ ) em função da pressão de eteno ( $P_M$ ), ou concentração no meio reacional ( $M$ ).

Uma das interpretações do termo adicional é como um fator de probabilidade estérico, sendo geralmente inserido para corrigir o termo pré-exponencial da equação Arrhenius, quando a taxa de reação depende de colisões orientadas entre os reagentes, além de uma energia mínima (dada pela energia de ativação). Outra interpretação, talvez a mais adequada ao caso, é um mecanismo de reação em etapas, especificamente, com a formação de um intermediário (complexo), com a constante de equilíbrio dependente da concentração de monômero (Latham, 1969). Sob o último ponto de vista proposto, o mecanismo cinético é dado pela Equação 7.20, com  $K_{eq} = k_1/k_{-1}$ .



Para a condição de equilíbrio e considerando primeiramente o caso quando  $K_{eq}$  não depende da concentração de monômero ( $M$ ), a constante  $\tau$ , que é a razão entre as taxas de propagação e terminação e é relacionada com a massa molar do polímero, pode ser escrita como dado na Equação 7.21. Tal como escrito,  $\tau$  não depende da concentração de monômero, isto é, a massa molar do polímero é igual para qualquer pressão de reação na condição de equilíbrio. Agora, considerando que a presença de moléculas de monômero ao redor do centro metálico possa estabilizar o produto intermediário, reduzindo  $k_1$  e favorecendo a formação do

produto, fica claro o significado do termo adicionado para corrigir a constante pré-exponencial.

$$\tau = \frac{k_p [M][P_r]}{k_2 \frac{k_1}{k_{1-}} [P_r][M]} = \frac{k_p}{k_2 \frac{k_1}{k_{1-}}} \quad (7.21)$$

Certamente seria possível escrever o modelo cinético integralmente, porém, seria necessário estimar três constantes cinéticas em vez de apenas uma. Visto que as constantes  $\alpha$  e  $\beta$  foram definidas adequadamente a partir da análise funcional do termo para responder aos resultados experimentais, seus valores não foram incluídos na etapa de estimação.

Assim, o modelo cinético final pode ser visto na Tabela 7.10, onde os principais mecanismos de terminação de cadeia são por monômero e por  $H_2$ , sendo excluído do modelo a terminação por eliminação beta, por não ocorrer significativamente para esse sistema (Kim, 1998; Kim e Soares, 2000a,b).

A partir desse modelo cinético, diferentes conjuntos de parâmetros cinéticos foram testados. Devido à falta de dados experimentais em diferentes temperaturas, o que permitiria estimar adequadamente as energias de ativação, esses parâmetros foram arbitrados. O conjunto de constantes pré-exponenciais que melhor ajustou o modelo aos dados experimentais é mostrado na Tabela 7.11. A matriz de correlação entre os parâmetros é dada na Tabela 7.12.

**Tabela 7.10:** Mecanismo cinético selecionado para  $EtInd_2ZrCl_2/gSiO_2$ .

	Reação	Constante
Primeira inserção de monômero:	$S_M + M \longrightarrow P_1$	$k_p$
	$S_H + M \longrightarrow P_1$	$k_p$
	$S_E + M \longrightarrow P_1$	$k_p$
Propagação:	$P_r + M \longrightarrow P_{r+1}$	$k_p$
Terminação por monômero:	$P_r + M \longrightarrow D_r + S_E$	$k_{tM}$
Terminação por $H_2$ :	$P_r + H_2 \longrightarrow D_r + S_H$	$k_{tH}$
Desativação por impurezas:	$S_H + I \longrightarrow S_d$	$k_d$
	$S_E + I \longrightarrow S_d$	$k_d$
	$S_M + I \longrightarrow S_d$	$k_d$

$S_M$ - sítio ativo.

$S_H$ - sítio ativo formado pela eliminação beta.

$S_E$ - sítio ativo formado pela terminação por monômero.

$S_d$ - sítio desativado.

$M$ - monômero.

$H_2$ - hidrogênio.

$I$ - impurezas.

**Tabela 7.11:** Valores estimados dos parâmetros cinéticos do catalisador EtInd<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/gSiO<sub>2</sub>.

Reação	Constantes <sup>a</sup>	
	$k_0$	$E_a$
Propagação ( $k_p$ )	$3,14(\pm 0,37) \times 10^9 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ <sup>b</sup>
Desativação por impurezas ( $k_d$ )	$4,59 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ <sup>b</sup>	$10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ <sup>b</sup>
Terminação por monômero ( $k_{tM}$ )	$2,21(\pm 0,36) \times 10^{19} \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$120 \text{ kJ.mol}^{-1}$ <sup>b</sup>
Terminação por H <sub>2</sub> ( $k_{tH}$ )	$1,87(\pm 0,99) \times 10^8 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ <sup>b</sup>

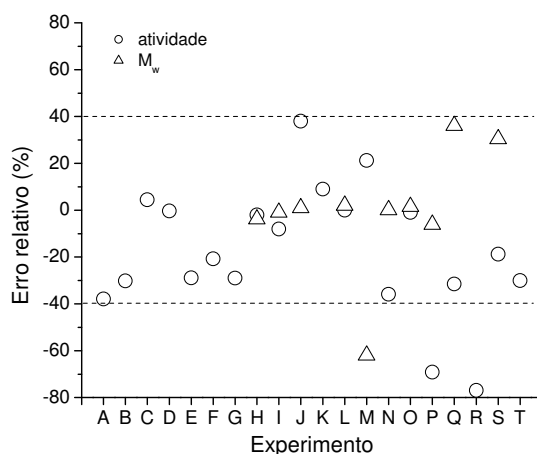
a- Intervalo calculado para 95% de confiança.

b- Não estimado.

**Tabela 7.12:** Matriz de correlação dos parâmetros estimados para EtInd<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/gSiO<sub>2</sub>.

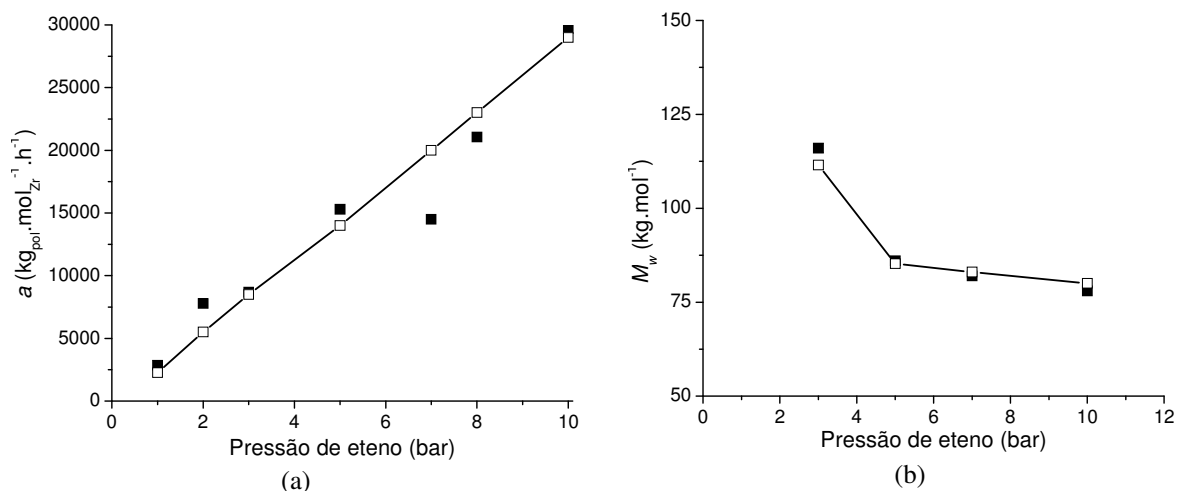
	$k_{0,i}$	$k_{0,tM}$	$k_{0,tH}$
$k_{0,i}$	1		
$k_{0,tM}$	0,988	1	
$k_{0,tH}$	0,855	0,876	1

O ajuste do modelo aos dados experimentais de atividade catalítica e de  $M_w$  do polímero pode ser analisado na Figura 7.10, que mostra o erro relativo da predição. Tal como nos últimos dois casos, o erro máximo foi da ordem de  $\pm 40\%$ . O ajuste do modelo aos dados experimentais também pode ser considerado bom, visto que o resíduo ponderado do ajuste foi de 51,5, sendo inferior ao valor  $\chi^2$  para 95% de confiança (75,6). Além disso, o erro máximo de predição encontrado para os 3 sistemas estudados foi de cerca de  $\pm 40\%$ , o que permite inferir, sem maiores dúvidas, que esse erro está relacionado com o erro experimental.

**Figura 7.10:** Erro relativo da predição para EtInd<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/gSiO<sub>2</sub>.

A capacidade de predição do modelo com os parâmetros estimados é mostrada também na Figura 7.11, onde tem-se a comparação entre os dados preditos pelo modelo e os dados experimentais tanto para a atividade quanto para o  $M_w$  em função da pressão de eteno. Os resultados mostram que as simulações do modelo com os parâmetros estimados na Tabela 7.11 é capaz de acompanhar os efeitos da pressão de eteno na atividade e também no  $M_w$  do polímero formado.

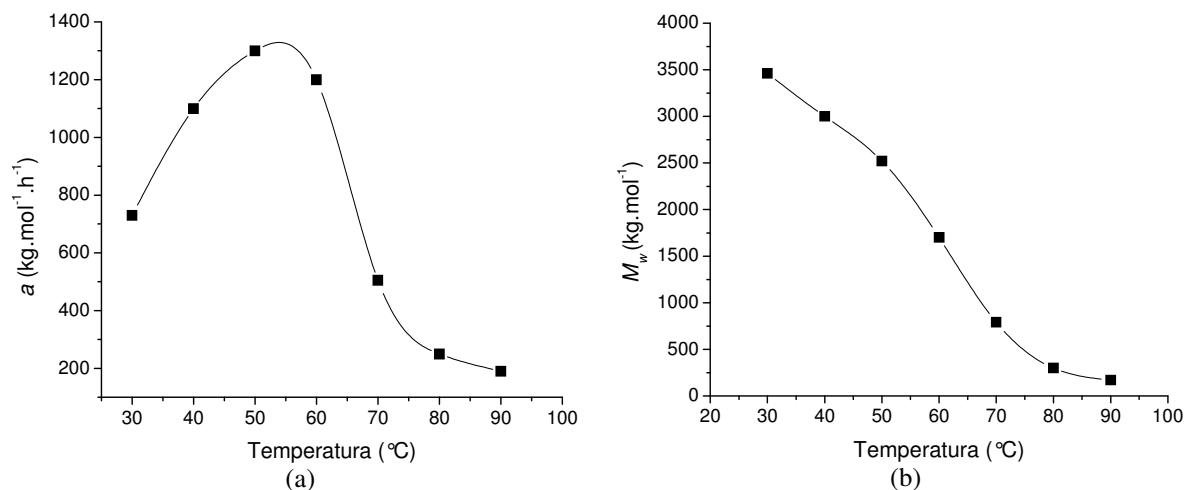




**Figura 7.11:** Avaliação da predição do modelo (linha, quadrado vazio) contra os dados experimentais (quadrado cheio) em função da pressão de eteno para o catalisador EtInd/gSiO<sub>2</sub> tanto na atividade (a) quanto no  $M_w$  (b).

### 7.1.4 Simulações dos catalisadores encapsulados

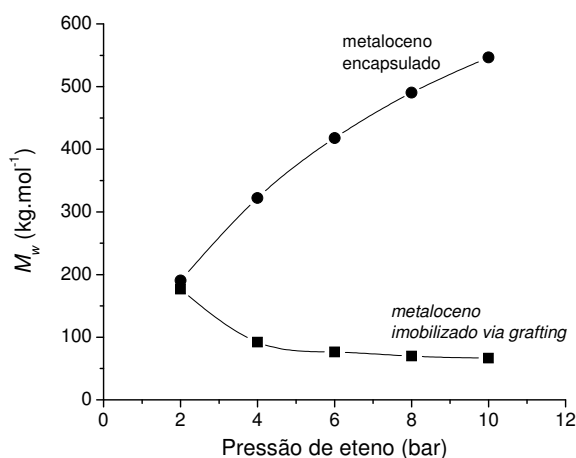
No intuito de avaliar as características preditivas do modelo e os parâmetros estimados, simulações para o catalisador CpTi/c11 foram realizadas para diferentes temperaturas. A Figura 7.12 mostra o efeitos da temperatura sobre o  $M_w$  do polímero e a atividade catalítica. Como pode-se perceber, a atividade catalítica exibe um máximo, caindo acentuadamente em temperaturas elevadas. O  $M_w$  do polímero decresce com a temperatura. Ambos estão de acordo com os resultados experimentais encontrados.



**Figura 7.12:** Simulações da influência da temperatura sobre a atividade catalítica (a) e o  $M_w$  (b) para o catalisador CpTi/c11. Pressão eteno= 10 bar, [Ti]= 10<sup>-5</sup>, Al/Zr= 500, tempo= 60 min.

As simulações do catalisador EtInd/c11 mostram que o  $M_w$  aumenta com a pressão eteno (Figura 7.13). Já o  $M_w$  do polímero obtido com EtInd<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/gSiO<sub>2</sub> é reduzido com o aumento da pressão de eteno. O resultado da simulação para ambos está em concordância com os dados experimentais. Além disso, a função empírica usada para ajustar a taxa da reação de

terminação por monômero para o  $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$  imobilizado via *grafting* em sílica mostrou-se eficiente.



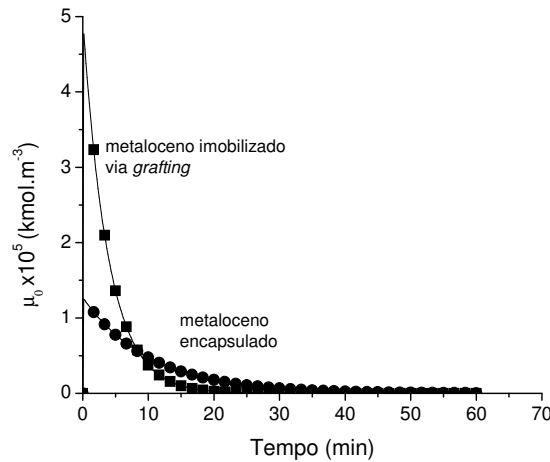
**Figura 7.13:** Influência da pressão de eteno sobre o  $M_w$  para  $\text{EtInd}/\mathbf{c11}$  e  $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{gSiO}_2$ . Condições de simulação: temperatura=  $60^\circ\text{C}$ ,  $[\text{Zr}] = 10^{-5}$ ,  $\text{Al}/\text{Zr} = 500$ , tempo= 60 min.

O aumento de  $M_w$  com a pressão de eteno para o catalisador encapsulado mostra a capacidade de supressão sobre a reação de terminação bimolecular (por monômero), oriunda do ambiente restrito de polimerização. Esse resultado é interessante pois permite um controle maior sobre o  $M_w$ , uma vez que uma faixa maior pode ser atingida.

A atividade do  $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$  encapsulado é aproximadamente 100 vezes inferior ao sistema imobilizado via *grafting* (simulações na Tabela 7.13). Entretanto, a influência da pressão na atividade é mais acentuada para o sistema encapsulado. De acordo com a Figura 7.14, que mostra a variação do momento de ordem zero do polímero vivo ( $\mu_0$ ) ao longo do tempo, a principal diferença entre os sistemas está localizada na reatividade inicial. O sistema *grafting*, apresenta uma alta atividade inicial, isto é, até os 10 min. de polimerização. Em contrapartida, o número de cadeias em crescimento é reduzido significativamente ao longo do tempo devido à desativação. Diferentemente, o sistema encapsulado não apresenta uma alta reatividade inicial, porém, é capaz de manter um maior número de cadeias em crescimento que o sistema *grafting*.

**Tabela 7.13:** Variação da atividade catalítica em função da pressão de eteno para os catalisadores  $\text{EtInd}/\mathbf{c11}$  e  $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{gSiO}_2$ . Condições de simulação: temperatura=  $60^\circ\text{C}$ ,  $[\text{Zr}] = 10^{-5}$ ,  $\text{Al}/\text{Zr} = 500$ , tempo= 60 min.

Pressão eteno (bar)	Atividade ( $\text{kg}_{\text{pol}} \cdot \text{mol}_{\text{Zr}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ )	
	$\text{EtInd}/\mathbf{c11}$	$\text{gSiO}_2$
2	11	990
4	37	1000
6	72	1300
8	110	1600
10	160	1900



**Figura 7.14:** Perfil do momento de ordem zero ( $\mu_0$ ) em função do tempo para os catalisadores EtInd/c11 e EtInd<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/gSiO<sub>2</sub>. Condições de simulação: pressão de eteno= 6 bar, temperatura= 60°C, [Zr]= 10<sup>-5</sup>, Al/Zr= 500 e tempo= 60 min.

## 7.2 Modelo de Fragmentação do Suporte

A fragmentação do suporte mostrou exercer uma importante influência no desempenho dos catalisadores encapsulados, conforme discutido no capítulo 5. Assim, um modelo matemático para a reação de polimerização contemplando a etapa de fragmentação foi desenvolvido com o objetivo de complementar esses resultados experimentais e ajudar a esclarecer a influência do ambiente de polimerização sobre o desempenho do catalisador.

### 7.2.1 Modelagem matemática da fragmentação

O modelo de fragmentação desenvolvido considera que a polimerização ocorre em toda a seção do suporte, que foi modelado como uma esfera, com difusão unidirecional no sentido radial para o monômero ( $M$ ), conforme a Equação 7.22. As Equações 7.23-7.25 são as condições de contorno e iniciais. Não foi assumida qualquer difusão para o cocatalisador (MAO), pois considerou-se que o metaloceno já foi ativado em uma etapa que precede a polimerização. Outro importante parâmetro para analisar a fragmentação é a distribuição do metaloceno ao longo do raio do catalisador ( $r$ ). Nesse estudo, o teor de metaloceno foi considerado constante por massa de catalisador.

$$\frac{\partial M}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (D_M r^2 \frac{\partial M}{\partial r}) - R_M \quad (7.22)$$

Com as seguintes condições de contorno e iniciais:

$$\left. \frac{\partial M}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (7.23)$$

$$M \Big|_{r=R_{cat}} = M_{sol} \quad (7.24)$$

$$M \Big|_{t=0} (0 \leq r \leq R_{cat}) = 0 \quad (7.25)$$

onde  $R_{cat}$  é o raio do catalisador e  $M_{sol}$  é a concentração de monômero na solução.

A taxa de reação do monômero em  $r$  pode ser calculada a partir do modelo cinético, conforme a Equação 7.26.

$$R_M(r, t) = k_p M \left( \sum_1^{\infty} P_r + S_M + S_H \right) \quad (7.26)$$

A massa de polímero produzida em  $r$  é dada pela integração da taxa de reação do monômero ( $R_M$ ), onde  $V_r$  é o volume reacional e  $M_M$  é a massa molar do monômero (Equação 7.27).

$$m_{pol}(r, t) = V_r M_M \int_0^t R_M(r, t) dt \quad (7.27)$$

O mecanismo cinético descrito na Tabela 7.14 usado para modelar as reações envolvidas na polimerização.

**Tabela 7.14:** Cinética de polimerização usado no modelo de fragmentação.

	Reação	Constante <sup>a</sup>
Primeira inserção de monômero:	$S_M + M \longrightarrow P_1$	$k_p = 6,7 \times 10^2 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
	$S_H + M \longrightarrow P_1$	$k_p$
Propagação:	$P_r + M \longrightarrow P_{r+1}$	$k_p$
Terminação por eliminação beta:	$P_r \longrightarrow D_r + S_H$	$k_{i\beta} = 5,7 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$
Desativação por impurezas:	$S_H + I \longrightarrow S_d$	$k_d = 2,1 \times 10^2 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
	$S_M + I \longrightarrow S_d$	$k_d$

a- Constantes cinéticas baseadas no trabalho de Chien e Wang (1990) para polimerização de eteno.

Calculadas para uma temperatura de 60°C.

$S_M$ - sítio ativo.

$S_H$ - sítio ativo formado pela eliminação beta.

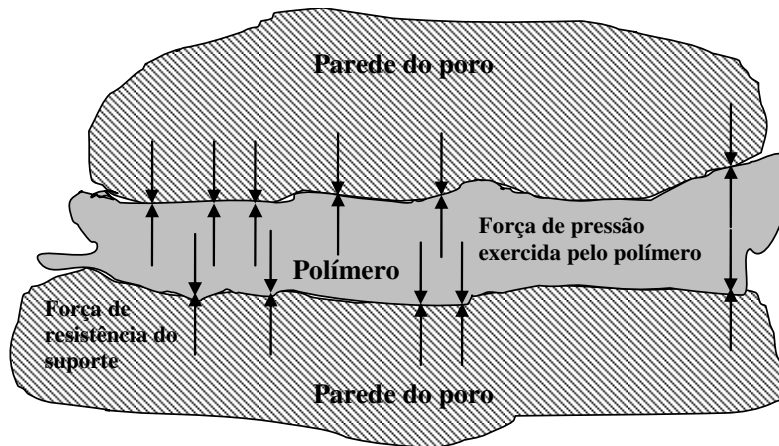
$S_d$ - sítio desativado.

$M$ - monômero.

$H_2$ - hidrogênio.

$I$ - impurezas.

O processo de fragmentação ocorre devido à pressão interna exercida pelo polímero formado dentro dos poros do suporte e que não é capaz de ser dissipada pelo mesmo. Dessa forma, o suporte quebra quando o material não resiste à força de pressão exercida pelo polímero. Caso não ocorra a fragmentação, os poros ficam cheios de polímero, dificultando o acesso do monômero aos sítios ativos e levando à redução da taxa de polimerização. A Figura 7.15 ilustra o balanço das forças envolvidas no processo de fragmentação.



**Figura 7.15:** Esquema ilustrando o balanço de forças envolvidas na fragmentação do suporte.

Tendo em vista o processo de fragmentação de um poro a partir da descrição simplificada representada na Figura 7.15, a energia (ou trabalho) exercida pelo polímero sobre as paredes do poro ( $E$ ) pode ser obtida em função do volume de poro ( $V_p$ ) pela Equação 7.28 (Van Krevelen, 1990). Vale ressaltar que essa relação é válida a partir do momento que o poro está completamente cheio de polímero. Antes dessa condição ser satisfeita, o polímero não exerce pressão sobre as paredes do poro.

$$\frac{dE}{dV_p} = -P = K \quad (7.28)$$

onde  $P$  é a pressão exercida pelo polímero nas paredes do poro e é equivalente ao módulo *bulk* ( $K$ ) do polímero, com um valor típico de  $4,1 \times 10^9$  Pa para polietileno (Merquior, Lima e Pinto, 2002) e com  $K$  definido pela Equação 7.29.

$$K = \frac{-1}{\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} \quad (7.29)$$

O módulo *bulk* ( $K$ ) do polímero pode ser convenientemente estimado pela relação de Grüneisen-Tobolsky, dada na Equação 7.30 (Van Krevelen, 1990), baseada na energia coesiva ( $E_{coh}$ ), no volume molar da unidade estrutural ( $v$ ) (dado na Equação 7.31 para polietilenos), no calor de fusão do polímero ( $\Delta H_m$ ) e na sua cristalinidade ( $\chi$ ) (dada na Equação 7.32 em função da massa específica do polímero).

$$K = 8,04 \left( \frac{E_{coh} + \chi \Delta H_m}{v} \right) \quad (7.30)$$

$$v = 29,4175 \times 10^2 \chi + 31,8 \times 10^2 (1 - \chi) \quad (7.31)$$

$$\chi = \left( \frac{\rho_{pol} + \rho_a}{\rho_c + \rho_a} \right) \left( \frac{\rho_c}{\rho_{pol}} \right) \quad (7.32)$$

Analogamente, a resistência do suporte à pressão exercida pelo polímero ( $E'$ ) é dada pela Equação 7.33, onde  $\lambda$  é a resistência à compressão do suporte (tipicamente  $2,07 \times 10^9$  Pa).

$$\frac{dE'}{dV_p} = \lambda \quad (7.33)$$

Para calcular o  $\rho_{pol}$ , define-se um variável auxiliar  $\rho$  como a razão entre a massa de polímero produzido e o volume de poro disponível para este ocupar, tal que:

$$\rho(r) = \frac{\text{massa de polímero gerada em } r}{\text{volume total de poro em } r} = \frac{\partial m_{pol}(r)}{\partial V_p} \quad (7.34)$$

Conforme mencionado, a Equação 7.28 é válida quando o poro está repleto de polímero. Nessa condição, facilmente é possível verificar que  $\rho(r)$  deve ser igual ou superior a uma massa específica mínima do polímero produzido (tal como o polímero 100% amorfo, por exemplo). Igualmente, o valor máximo que  $\rho$  pode atingir é limitado pela mínima distância possível entre as cadeias de polímero, isto é, sua máxima compactação (esse valor pode ser a massa específica do polímero 100% cristalino, por exemplo). Desse modo, a fragmentação deve ocorrer dentro desses limites de massa específica para se ter um sentido físico e, nessa condição,  $\rho_{pol}$  pode ser considerado o próprio  $\rho$ .

Outra característica do sistema é a alteração do meio de reação e transporte no período entre o início da polimerização e a fragmentação. Como visto na Equação 7.34, a densidade no poro é transiente dentro desse tempo, o que acaba por influenciar tanto o transporte de monômero quanto a taxa de reação. No início da polimerização, apenas solvente está presente no poro que, ao longo da reação, vai sendo preenchido por polímero. A diferença de mobilidade da fase que ocupa o poro ao longo do tempo é evidente e vai desde uma fase líquida a um tipo de gel, que seria o polímero inchado. Essa influência no processo de fragmentação será estudada adiante para facilitar a avaliação dos parâmetros envolvidos nesse estudo.

A relação entre o volume de poro ( $V_p$ ) e o raio do catalisador ( $r$ ) pode ser obtida a partir do fator  $\phi$ , definido como o produto entre o volume específico de poro ( $v_{cat}$ , tipicamente entre  $0,5-1,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  para sílica mesoporosa) e a massa específica do catalisador ( $\rho_{cat}$ , tipicamente  $2,5-2,7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  para sílicas), conforme dado na Equação 7.35. Tais parâmetros são facilmente obtidos e representam características texturais do suporte, tal como o raio de poro médio.

$$\phi = v_{cat} \rho_{cat} \quad (7.35)$$

Assim, o volume de poro para um dado raio  $r$  do catalisador é calculado pela igualdade da Equação 7.36, onde  $V_{part}$  é o volume da partícula no raio  $r$  do catalisador considerado.

$$V_p = \phi V_{part} = \phi \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (7.36)$$

Derivando a Equação 7.36 tem-se:

$$dV_p = 4\phi\pi r^2 dr \quad (7.37)$$

Retomando a Equação 7.34 para estimar  $\rho(r)$ , tem-se:

$$\rho(r) = \frac{\partial m_{pol}(r)}{\partial V_p} = \frac{1}{4\phi\pi r^2} \frac{\partial m_{pol}(r)}{\partial r} \quad (7.38)$$

Tendo-se definidas as Equações 7.28 e 7.33, que descrevem, respectivamente, a energia pontual exercida pelo polímero gerado e a energia que o suporte é capaz de resistir, a fragmentação ocorre quando  $dE/dr$  é igual a  $dE'/dr$ . Dessa forma, o índice  $\Gamma$  pode ser definido como um fator de fragmentação, qual deve ser superior à unidade para uma região do catalisador já fragmentada.

$$\Gamma(r) = \frac{dE}{dE'} = \frac{K}{\lambda} \quad (7.39)$$

O modelo assim descrito é bastante simples e fácil de implementar. As principais características que definem a fragmentação estão inseridas no termo que calcula o módulo *bulk* (Equação 7.30).

O método dos momentos foi empregada para permitir a solução do modelo cinético acoplado ao modelo de fragmentação do catalisador. As equações algébrico-diferenciais resultantes foram adimensionalizadas em relação à posição radial do catalisador ( $r$ ), conforme a definição dada na Equação 7.40, e implementadas em gPROMS. Discretização por diferenças finitas central foi utilizada para as equações diferenciais parciais. As simulações do modelo foram realizadas empregando-se as constantes cinéticas e os parâmetros da Tabela 7.14 e 7.15, respectivamente, salvo quando dito o contrário.

$$z = \frac{r}{R_{cat}} \quad (7.40)$$

**Tabela 7.15:** Parâmetros do modelo empregados na simulação, salvo quando dito o contrário.

Parâmetro	Valor
%Zr imobilizado no catalisador	0,5-1,5 %
[Zr] no reator	$5 \times 10^{-5}$
[impurezas] no reator	$10^{-15}$
Al/Zr	1000
Temperatura de polimerização	60 °C
Pressão de monômero	1 bar
Solvente	tolueno
Raio da partícula de catalisador ( $R_{cat}$ )	25 $\mu\text{m}$
Massa específica do catalisador ( $\rho_{cat}$ )	$6,25 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$
Resistência mecânica do suporte ( $\lambda$ )	$2,07 \times 10^9 \text{ Pa}$
Difusividade do eteno ( $D_M$ )	$10^{-11} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$

### 7.2.2 Análise do processo de fragmentação via simulação

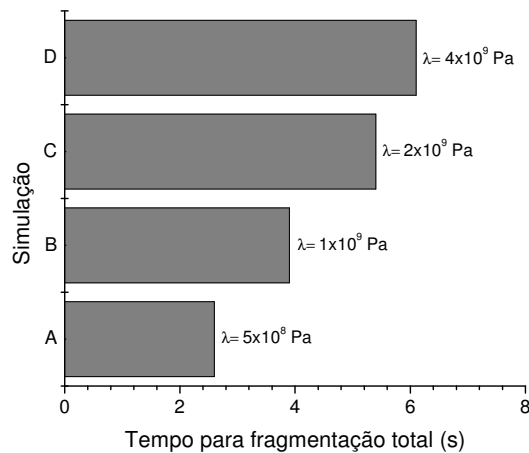
Basicamente, o tempo necessário para a fragmentação do catalisador ocorrer pode ser resumido em um tempo para que seja gerado um volume de polímero suficiente para encher os poros do suporte para, então, a pressão exercida pelo polímero contra as paredes do poro aumentar significativamente, atingindo o valor necessário para a fragmentação. Nesse cenário, alguns parâmetros exercem importantes funções de forma clara, enquanto outros ainda não têm seus papéis esclarecidos. Com a intenção de contribuir com a elucidação do processo de fragmentação, a influência de alguns parâmetros foram estudados especificamente utilizando o modelo descrito na seção anterior.

A relação entre as características texturais do suporte e a sua fragmentação durante a polimerização não é clara. McDaniel (2009) mostrou que a resistência do suporte depende do volume de poro, enquanto que o diâmetro de poro influencia o processo de escoamento do polímero para fora do fragmento de suporte, isto é, para o meio reacional, através do poro. A disposição espacial dos poros, desconsiderada por McDaniel (2009), pode ser incluída como um fator relevante adicional em relação tanto à resistência mecânica do suporte quanto à resistência de escoamento do polímero para o exterior do poro. Para exemplificar a importância da disposição espacial dos poros, pode-se imaginar poros alinhados paralelamente, em um primeiro momento. Nesse caso, o polímero pode preencher ambos os lados de uma mesma parede de poro, balanceando a força de pressão feita por ambos, dificultando a fragmentação da parede do poro. Por outro lado, para o caso de uma distribuição arbitrária, esse efeito de compensação é mais improvável e a fragmentação ocorre mais facilmente.

Devido às dificuldades de definir uma forma funcional adequada para prever a resistência mecânica do suporte baseado nas características texturais do material, simulações com o modelo foram realizadas usando diferentes valores para a resistência à compressão do suporte ( $\lambda$ ), com o intuito de avaliar o tempo necessário para se atingir a fragmentação total do catalisador. Conforme mostrado na Figura 7.16, o tempo necessário para a fragmentação total varia com a resistência à compressão do suporte, tal como evidenciado por McDaniel (2009). É importante ressaltar que a resistência do suporte é inversamente proporcional ao volume de poro do material (Hammawa e Wanke, 2007; McDaniel, 2009). Especificamente

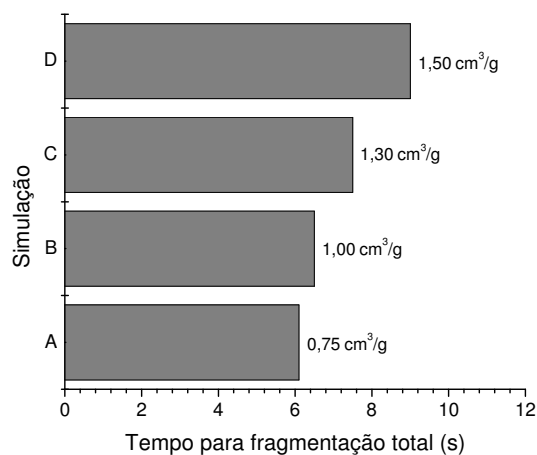


para sílicas, a resistência do suporte não é influenciada significativamente pelo tamanho da partícula, área específica ou mesmo o diâmetro de poro (McDaniel, 2009).



**Figura 7.16:** Tempo para fragmentação total da partícula em função da resistência à compressão do suporte ( $\lambda$ ).

O efeito do volume de poro disponível para o polímero também foi investigado, mantendo-se a resistência do suporte constante, conforme mostrado na Figura 7.17. Entretanto, é importante ressaltar que a resistência mecânica de materiais porosos varia inversamente com a sua porosidade, conforme dito anteriormente. Conforme esperado, os resultados mostram que a fragmentação leva mais tempo para ocorrer quanto maior for o volume disponível para o polímero ser acomodado.



**Figura 7.17:** Tempo para fragmentação total em função do volume de poro do suporte.

No limiar da fragmentação, o polímero sofre uma compressão como resultado da limitação de volume imposta pelas paredes do poro. Dessa forma, essa resposta à compressão exige que o polímero se organize melhor, compactando-se e, assim, aumentando a sua massa específica antes da fragmentação ocorrer. Esse aumento na massa específica está diretamente relacionado à resistência mecânica do suporte. Assim, maiores valores de resistência do suporte levam à maior densificação do polímero, limitada à máxima massa específica passível de ser obtida para o polímero em questão. Resultados experimentais obtidos por Przybyla et al

(1999) têm mostrado que a temperatura de fusão dos polímeros é reduzida ao longo do tempo de polimerização, principalmente nos primeiros 20 min., indicando que, o polímero é mais compacto no início da reação, o que corresponde ao ambiente mais restrito do poro. Esse efeito de compactação do polímero pode ser visto pela simulações do modelo. A Tabela 7.16 mostra a massa específica no momento da fragmentação para um polímero que pode organizar sua estrutura cristalina, aumentando a sua massa específica de 920 para 999  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , para suportes de diferentes resistências mecânicas. Como pode-se observar, o modelo consegue prever o aumento da massa específica para suportes de maior resistência mecânica.

**Tabela 7.16:** Massa específica do polímero na frente de fragmentação.

Resistência do suporte ( $\lambda \times 10^{-9}$ Pa)	Massa específica na fragmentação ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )
2	920
2,5	949
3	970
4	999

A influência da capacidade de densificação do polímero formado foi estudada. Conforme os resultados mostrados na Tabela 7.17, um polímero capaz de organizar a estrutura e, conseqüentemente, aumentar sua massa específica de 920 para 999  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , típico de um polietileno de alta densidade, apresenta um tempo levemente maior de fragmentação em comparação com um polímero de massa específica variando de 850 para 920  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Por exemplo, em se tratando de um copolímero, a presença de ramificações restringe a máxima densificação atingida e, nesse caso, o polímero consegue dissipar uma quantidade menor de energia e a fragmentação é acelerada.

**Tabela 7.17:** Massa específica do polímero na frente de fragmentação ( $t_{\text{pol}}=4\text{s}$ ).

Massa específica ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	Resistência do suporte ( $\lambda \times 10^{-9}$ Pa)	Tempo para fragmentação total (s)
920→999	2	5,4
850→920	2	5,3
920→999	4	6,1
850→920	4	5,8

Uma menor massa específica não reduz significativamente o tempo necessário para a fragmentação, uma vez que a densificação do polímero é quase imediata. Entretanto, essa diferença passa a ser maior para suportes com maior resistência mecânica.

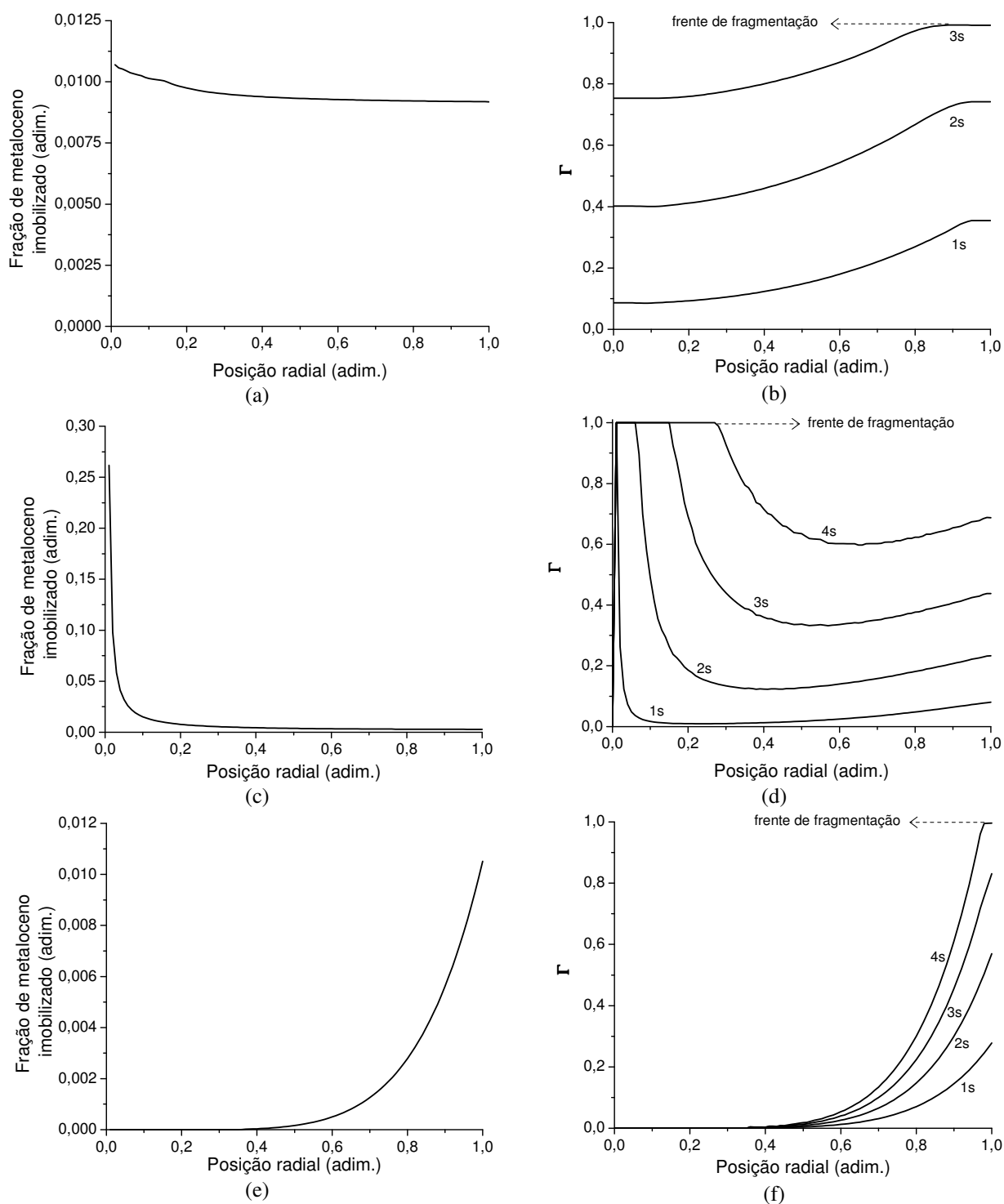
Sob um outro ponto de vista, as mudanças de massa específica dentro do poro, que é o meio de reação de polimerização, caracterizam um ambiente variável desde o início da reação, onde o poro se encontra cheio de solvente, até o momento da fragmentação, onde o poro está repleto de polímero. Nesse intervalo de tempo, o meio de reação sofre um aumento de rigidez, o que pode causar mudanças nos valores das constantes de reação, ou mesmo, na cinética de

polimerização, além de aumentar a barreira de difusão do monômero. Esse aspecto do problema será retomado adiante.

Conforme discutido, o fragmento de catalisador resultante terá uma pressão interna devido à existência de polímero no seu interior. Esse polímero produzido deve ser extrudado para o exterior do poro, dissipando a energia sobre as paredes do poro. Como discutido anteriormente, o diâmetro e a disposição dos poros exercem uma influência sobre a extrusão, facilitando ou dificultando o processo. Caso isso não ocorra, é esperada uma redução da taxa de polimerização, devido à dificuldade de acesso do monômero aos sítios ativos, podendo inclusive parar a polimerização. Suportes com poros da ordem de 20-30 nm facilitam a extrusão do polímero (McDaniel, 2009). Já suportes de poros pequenos, da ordem de 2-10 nm, e exibindo algum tipo de organização estrutural (como zeólitas e MCM-41) levam à formação de polímero com uma organização cristalina orientada, com a formação de cristais de cadeias estendidas ou pilhas de lamelas, e de alta densidade (Alsyouri 2004; Breese, 2005; Dong et al, 2005; Guo et al, 2005; Campos et al, 2007). Devido ao tamanho reduzido do poro, que impõe uma resistência ao seu escoamento, o polímero é extrudado com maior dificuldade através do poro. Por causa da organização espacial dos poros, uma maior resistência mecânica é esperada, levando à maior densidade do polímero obtido. Esses resultados experimentais servem prontamente como exemplos da íntima relação entre fragmentação e propriedades texturais do suporte.

A caracterização das sílicas produzidas pelo método sol-gel não-hidrolítico (capítulo 4) mostrou que ambos, diâmetro e volume de poros, são reduzidos em comparação com sílicas mesoporosas tradicionalmente usadas como suportes. Além disso, uma fração da estrutura da sílica é organizada na forma lamelar. Conseqüentemente, espera-se que os catalisadores sintetizados por encapsulamento através do método sol-gel não-hidrolítico tenham uma resistência maior que a tipicamente encontrada para a sílica mesoporosa. Essas características fortemente sugerem que a produção de polímero na forma de fibras pelo  $Cp_2TiCl_2$  encapsulado em  $SiO_2$  é resultante das propriedades texturais do suporte e, por conseqüência, do método de preparo do catalisador.

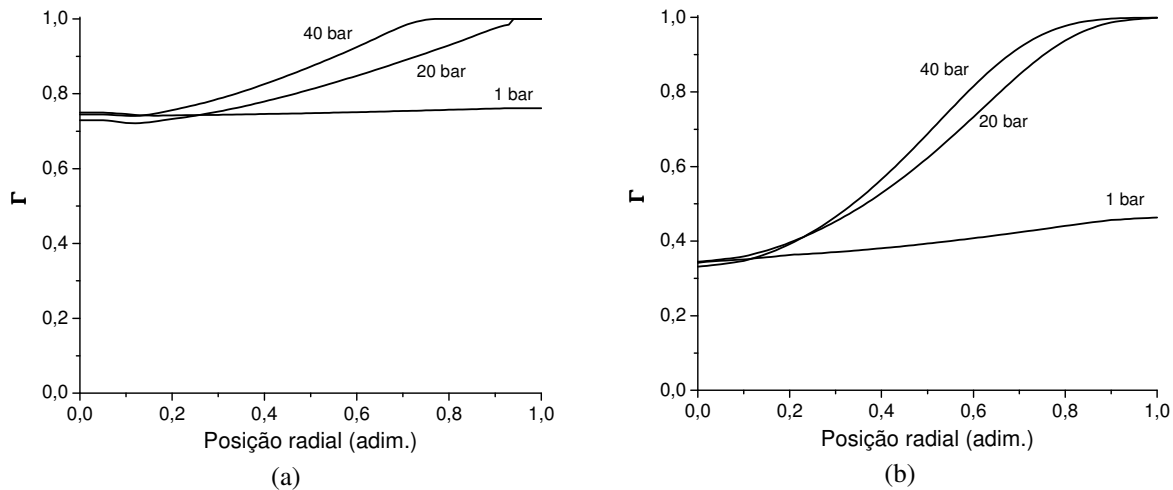
Um estudo foi realizado para avaliar a influência de diferentes distribuições de metaloceno ao longo do raio do catalisador na fragmentação. Quando a concentração de metaloceno por massa de suporte é praticamente igual ao longo do raio, a fragmentação se dá quase ao mesmo tempo ao longo da partícula, mas tendendo a ocorrer primeiro no exterior (conforme representado na Figura 7.18a,b). Quando existe uma maior concentração de metaloceno no interior da partícula, a frente de fragmentação ocorre do interior para o exterior de forma acentuada, devido à maior quantidade de polímero formado no centro da partícula (Figura 7.18c,d). Já para maiores concentrações de metaloceno na periferia da partícula, provavelmente o caso mais comum encontrado nos catalisadores, a fragmentação se propaga acentuadamente do exterior para o interior da partícula (casos mostrados nas Figuras 7.18e,f).



**Figura 7.18:** Perfil de distribuição inicial de metaloceno na partícula (a,c,e) e o correspondente perfil do fator de fragmentação (b,d,f). Seta pontilhada denota o avanço da fragmentação na partícula.

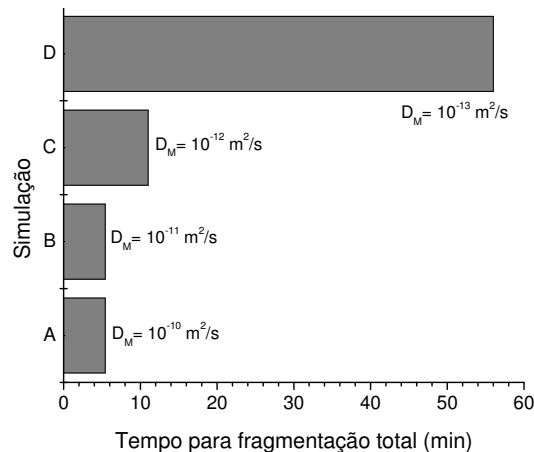
Evidentemente, o perfil de fragmentação depende do perfil da taxa de polimerização ao longo da partícula. Nesse sentido, a concentração de monômero radial na partícula também deve ser analisada. O estudo mostrado na Figura 7.19 ilustra o resultado da pressão de eteno no perfil do fator de fragmentação da partícula. Em ambos os casos foi considerado que o metaloceno está bem distribuído ao longo do raio, tal como na Figura 7.18a, para separar os

efeitos da distribuição e da pressão de monômero. Conforme visto, a pressão de eteno, e conseqüentemente, a concentração, exerce uma influência no perfil de fragmentação. Maiores pressões levam a uma fragmentação acentuada na periferia da partícula. Esse resultado é ainda acentuado para suportes de menor resistência (comparar Figura 7.19a e b). Desse estudo, pode-se verificar que condições moderadas de polimerização permitem uma fragmentação mais homogênea ao longo da partícula. Essa tipo de controle da fragmentação é utilizado industrialmente na etapa de pré-polimerização e evidencia a qualidade da capacidade preditiva do modelo.



**Figura 7.19:** Efeito da pressão de eteno no perfil de fragmentação para as resistências de compressão da sílica (a)  $\lambda = 2 \times 10^9$  e (b)  $1 \times 10^9$  Pa.

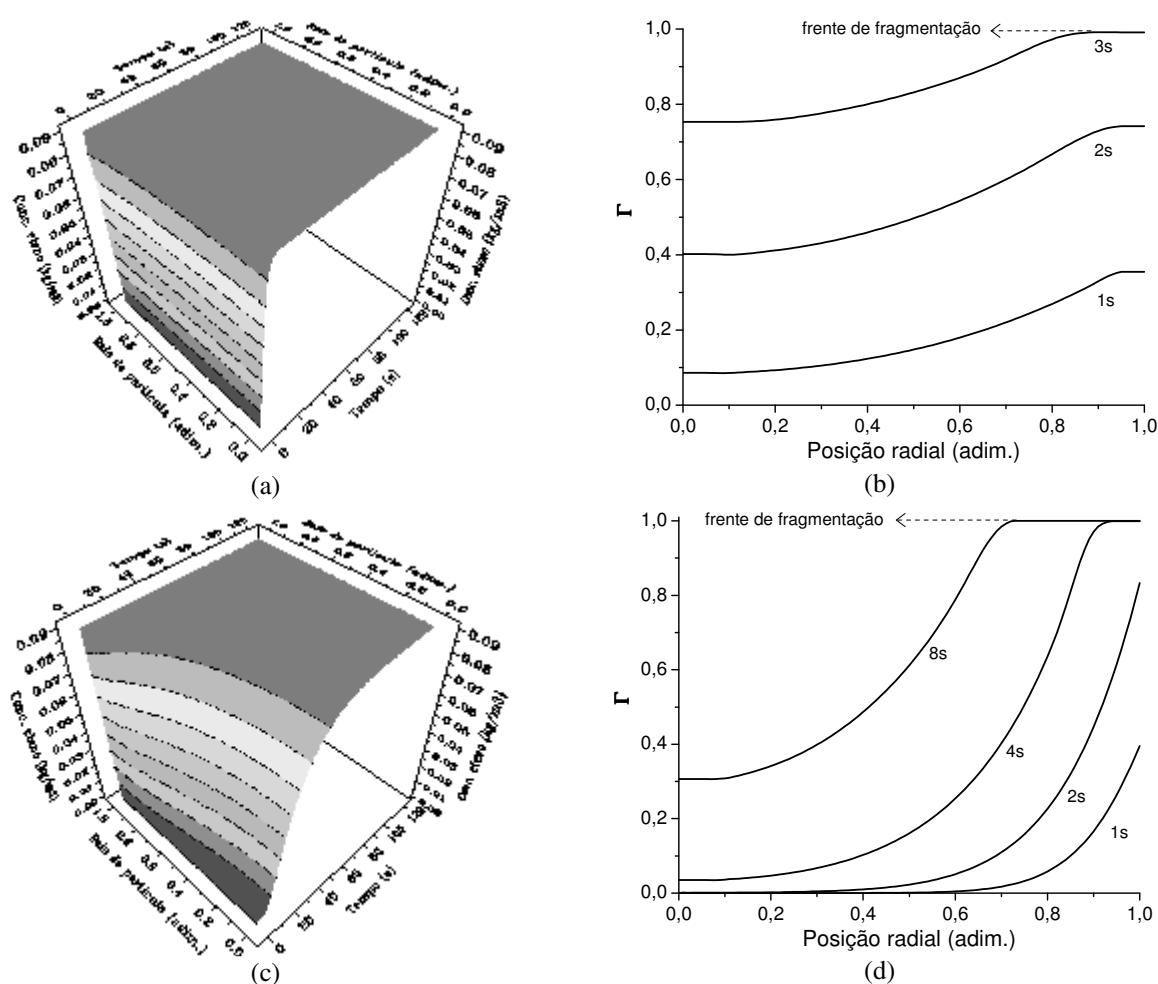
Outro parâmetro importante que influencia o perfil de fragmentação é o acesso do monômero aos sítios ativos. Tem-se publicado diferentes valores de difusividade para o monômero durante a polimerização. Entretanto, para a difusividade do eteno em tolueno para a polimerizações em lama, são estimados valores da ordem de  $10^{-9}$  a  $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (Singh e Merrill, 1971; Nagel, Kirillov e Ray, 1980; Floyd et al, 1986a,b; Sliepcevich et al, 2000; Kittilsen e McKenna, 2001; Kittilsen et al., 2001; McKenna e Soares, 2001; Fontes e Mendes, 2005). Simulações foram feitas com o modelo para avaliar o tempo total de fragmentação para diferentes difusividades do monômero, conforme mostrado na Figura 7.20.



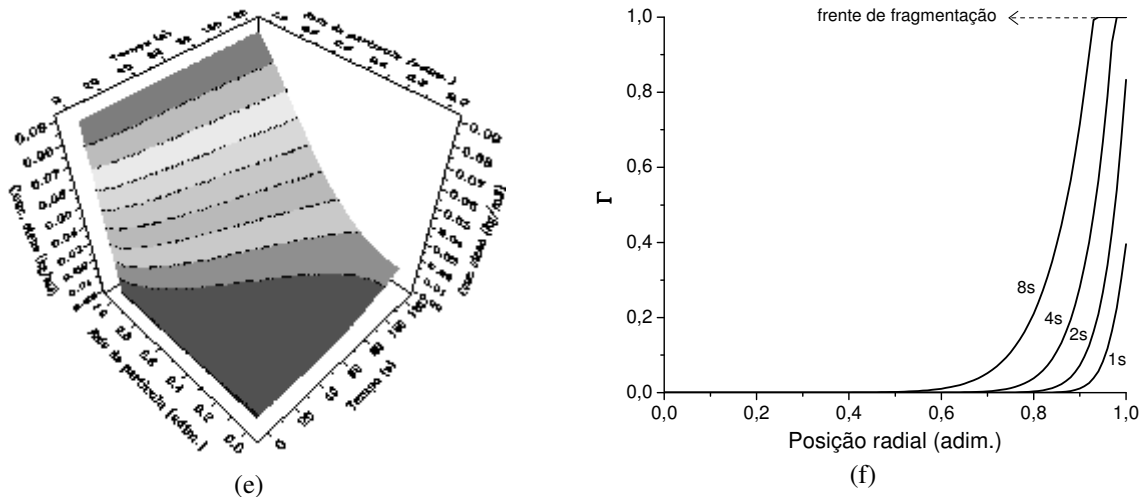
**Figura 7.20:** Tempo para fragmentação total em função da difusividade do monômero.

As simulações sugerem que o tempo de fragmentação é significativamente afetado para valores de difusividade inferiores a  $10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , conforme Figura 7.20. Para difusividades maiores que esse valor, o tempo de fragmentação não é alterado. Além do tempo total de fragmentação, o modelo permite avaliar os perfis da concentração de monômero ao longo da partícula em função da difusividade, que são mostrados na Figura 7.21a,c,e e os respectivos perfis do fator de fragmentação (Figura 7.21b,d,f).

Conforme visto na Figura 7.21, o centro da partícula possui uma concentração inferior àquela encontrada na superfície da partícula a partir de valores de difusividades da ordem de  $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  durante o período que ocorre a fragmentação. Nessa condição, a pouca massa de polímero gerada faz com que o tempo necessário para se atingir a fragmentação do suporte aumente e o perfil de fator de fragmentação seja cada vez mais acentuado, isto é, a fragmentação ocorre de forma mais pontual em vez de ocorrer quase homogeneamente ao longo da partícula.

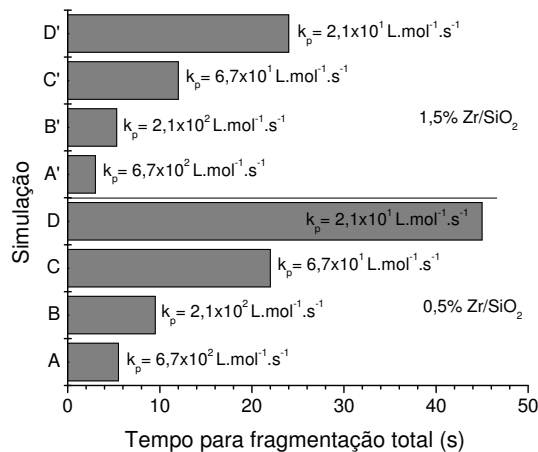


**Figura 7.21:** Perfil da concentração de monômero na partícula (a,c,e) e o correspondente perfil do fator de fragmentação (b,d,f) para diferentes difusividades:  $10^{-11}$  (a,b),  $10^{-12}$  (c,d) e  $10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (e,f). Seta pontilhada denota o avanço da fragmentação na partícula.



**Figura 7.21:** Perfil da concentração de monômero na partícula (a,c,e) e o correspondente perfil do fator de fragmentação (b,d,f) para diferentes difusividades:  $10^{-11}$  (a,b),  $10^{-12}$  (c,d) e  $10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (e,f). Seta pontilhada denota o avanço da fragmentação na partícula (continuação).

Conforme evidenciado pelos resultados das polimerizações discutidos no capítulo 5, a etapa de fragmentação da partícula não ocorre adequadamente para catalisadores formados a partir do encapsulamento de metallocenos de baixa atividade, tal como os metallocenos  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{HfCl}_2$  e  $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$ , todos encapsulados com 0,5% de metal. Para solucionar o problema, foi necessário aumentar a quantidade de metalloceno encapsulado e, assim, permitir a fragmentação. Simulações do modelo de fragmentação foram realizadas para catalisadores com 0,5% e 1,5% de metalloceno encapsulado e, também, para diferentes constantes de propagação ( $k_p$ ), conforme mostrado na Figura 7.22.



**Figura 7.22:** Tempo para fragmentação total da partícula em função da constante de propagação ( $k_p$ ). Simulações A-D usando 0,5% e A'-D' 1,5% Zr/SiO<sub>2</sub>.

Os resultados da Figura 7.22 mostram que o tempo necessário para atingir a fragmentação total da partícula é bastante dependente da constante cinética de propagação ( $k_p$ ) tanto para 0,5 quanto 1,5% Zr/SiO<sub>2</sub>, conforme esperado. Um tempo relativamente alto para fragmentação total da partícula pode ser encontrada para metallocenos que exibam uma baixa atividade, isto é, um baixo  $k_p$ . As simulações com um maior teor de metal encapsulado (1,5%)

mostram que há uma redução considerável no tempo necessário para a fragmentação total o que leva a um aumento na atividade catalítica, refletindo os resultados obtidos experimentalmente. Evidentemente, esse resultado é uma consequência do maior volume de polímero gerado com o maior teor de metaloceno encapsulado.

A partir dos perfis encontrados, algumas evidências experimentais relatadas na literatura foram avaliadas. A formação de finos no reator está associada à desintegração da partícula de polímero em crescimento, isto é, alguns fragmentos do catalisador não se mantêm unidos pelo polímero formado. Nesse caso, uma fragmentação não homogênea deve ocorrer como consequência da variação abrupta encontrada nas curvas do fator de fragmentação, como é o caso mostrado na Figura 7.21f, por exemplo. Nesse caso, as regiões mais internas do catalisador não têm polímero (pois ainda não estão polimerizando), o que pode facilitar a desintegração da parte externa já fragmentada, uma vez que não existe uma massa de polímero suficiente para fazer a união entre as partes. No caso ilustrado, o perfil de concentração de monômero foi o resultado de uma constante de difusão reduzida, porém, o mesmo perfil pode ser o resultado de uma alta taxa de reação nas extremidades da partícula de catalisador devido a uma concentração acentuada de sítio ativo na região ou sítios ativos muito reativos. Em um caso menos drástico, a camada externa do catalisador pode manter-se unida à parte interior ainda não fragmentada, levando à formação de partículas de polímero com camadas concêntricas bem distintas. Resultados experimentais mostram que a formação desse tipo de partícula é bastante dependente da taxa de polimerização ao longo do raio do catalisador (Hammawa e Wanke, 2006). Além disso, a fragmentação como predita pelo modelo ocorre por camadas. Da forma como foi escrito, unidimensional, o modelo não é capaz de definir a formação de volumes de partículas formada pelo encontro de perfis de fragmentação em diferentes direções, necessário para prever a fragmentação sucessiva. Assim, o modelo deve ser estendido de 1D para 3D para permitir esse tipo de predição.

Uma densificação do polímero dentro dos poros ocorre como uma resposta do polímero à restrição de volume imposta pelas paredes do poro. Essa densificação poderia dificultar o acesso do monômero ao sítio ativo devido à menor difusividade do monômero em polímeros de alta cristalinidade (mais densos). Esse fato claramente levaria à redução da taxa de polimerização, não somente pela presença de polímero nos poros, mas, também, pela sua densificação. Dessa forma, o modelo mostra resultados condizentes com as observações experimentais da fragmentação mas precisa ter uma predição do coeficiente de difusão em função do meio de reação, isto é, do ambiente dentro do poro.

Tendo em vista os resultados apresentados, pode-se concluir que o modelo de fragmentação desenvolvido é capaz de simular os resultados experimentais obtidos, pelo menos qualitativamente, auxiliando a elucidar a etapa da fragmentação do catalisador durante a polimerização. A importância de alguns dos parâmetros morfológicos e físicos do suporte foi avaliada, direta ou indiretamente. Entretanto, modificações no modelo são necessárias, principalmente na busca de uma melhor estimativa dos coeficientes de difusão envolvidos, permitindo uma previsão para possíveis problemas de transporte oriundos da dificuldade de fragmentação do catalisador. O mesmo pode ser dito para as constantes de reação. Entretanto, o modelo tal como apresentado, permite o estudo da fragmentação e seus parâmetros de forma



a auxiliar no desenvolvimento de catalisadores de melhor desempenho, em termos de atividade e propriedades poliméricas.

Aliado a isso, como previamente discutido, deve-se levar em conta que o processo de fragmentação do catalisador envolve mais do que apenas o preenchimento dos poros, a fragilidade do material do suporte e as implicações no transporte do monômero nesse meio. A restrição de espaço, onde o polímero ocupa quase a totalidade do volume de poro instantes antes da fragmentação ocorrer, é um ambiente de polimerização que é pouco considerado para estimar os coeficientes de difusão e mesmo as constantes de reação, tanto devido aos problemas de caracterização do ambiente quanto às relações necessárias para a obtenção dos parâmetros em questão. É necessário salientar que esse meio está sendo alterado no período entre o início da polimerização e a fragmentação, uma vez que o poro está sendo preenchido e a densidade aumentando. Esse fato leva a uma questão não explorada até o momento que é o aumento da rigidez do sistema. Esse acréscimo de resistência de locomoção tem implicações claras na cinética de reação e no transporte de monômero que são essencialmente dependentes do sistema.

Assim, um trabalho foi realizado com o intuito de desenvolver uma correlação para o coeficiente de difusão levando em conta parâmetros estruturais do meio de difusão, formado essencialmente pelo polímero e pelo solvente, e para as constantes de reação, principalmente a propagação. Estes resultados são discutidos nas três seções seguintes.

### **7.2.3 Cálculo do coeficiente de difusão baseado em dados estruturais do meio difusivo e da molécula em difusão**

O coeficiente de difusão de um componente (A) através de um polímero semi-cristalino inchado ( $D_{A-mi}$ ) pode ser estimado pela correlação proposta por Harland e Peppas (1987), na qual o coeficiente de difusão na fase semi-cristalina é obtido como uma correção da difusividade na fase amorfa inchada pela fração de fase cristalina (Equação 7.41)

$$D_{A-mi} = \frac{1-v_c}{\beta} D_{A-amor} \quad (7.41)$$

onde  $v_c$  é a fração volumétrica do polímero cristalino,  $D_{A-amor}$  é o coeficiente de difusão no polímero amorfo inchado e  $\beta$  é o fator de imobilização de cadeia (que pode ser predito usando  $\beta = 1 + \chi\beta_0$ , com  $\beta_0 = 7,57$  para polietileno, segundo Lützow et al, 1999). É importante salientar que o sistema é composto por polímero na fase cristalina e na fase amorfa, além do solvente, sendo que a soma das respectivas frações volumétricas é unitária ( $v_c + v_a + v_s = 1$ ).

A correlação dada na Equação 7.41 leva em conta o coeficiente de difusão na fase amorfa inchada ( $D_{A-amor}$ ), que pode ser adequadamente predita pela correlação de Peppas e Moynihan (1985), dada nas Equação 7.42.

$$D_{A-amor} = D_{A-solv} \left( \frac{\lambda_{A-amor}}{\lambda_{A-solv}} \right)^2 P(\xi) e^{\frac{v_A \alpha}{M_A}} \quad (7.42)$$

com

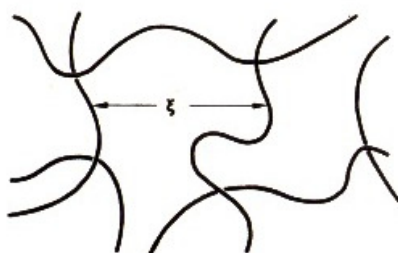
$$\alpha = \frac{f_{amor}(V_{solv} - V_{amor})}{(1 - f_{amor})V_{solv}^2 + f_{amor}V_{solv}V_{amor}} \quad (7.43)$$

O termo  $P(\xi)$  é a probabilidade de encontrar um volume livre de, no mínimo, igual volume da molécula em difusão,  $V_{amor}$  e  $V_{solv}$  são, respectivamente, os volumes livres do polímero amorfo e solvente. Esses parâmetros são estimados a partir dos volumes específicos à 0 K, que podem ser obtidos através de métodos de contribuição de grupos, tal como Sudgen ou Biltz (Hong, 1995).  $f_{amor}$  é a fração volumétrica de polímero amorfo no sistema, que é composto pelo polímero amorfo e solvente, isto é,  $f_{amor} + f_{solv} = 1$ .

O termo quadrático da Equação 7.42 especifica o termo chamado de distância de deslocamento da molécula em difusão em uma matriz, que pode ser definida como a distância característica entre sucessivas posições de equilíbrio da molécula no polímero amorfo ( $\lambda_{A-amor}$ ) e no solvente ( $\lambda_{A-solv}$ ).

Essa correlação é baseada na teoria do volume livre (volume não ocupado pela matéria no sistema em questão), considerando a difusão através de vazios disponíveis como sendo o principal fator de transporte das moléculas. Geralmente, correlações baseadas nessa teoria requerem um grande número de parâmetros, que não são facilmente encontrados na literatura ou não podem ser adequadamente preditos (Masaro e Zhu, 1999). Entretanto, o grupo do prof. Peppas formulou uma correlação baseada em parâmetros que dependem do tamanho e da mobilidade da molécula em movimento em um meio, que, por sua vez, foi caracterizado como uma malha formada pelos segmentos das cadeias de polímero.

Na correlação de Peppas e Moynihan (1985), a estrutura da cadeia de polímero atua como uma rede, exercendo um efeito de filtração sobre as moléculas em difusão, isto é, o soluto pode cruzar somente através da região onde as cadeias produzem uma malha de espaçamento igual ou superior ao seu tamanho. O grau de inchamento do polímero amorfo tem influência sobre a dimensão da malha ( $\xi$ ) e, também, sobre a mobilidade das cadeias. Além disso, a mobilidade da cadeia é restrita pelos entrelaçamentos, o que reduz a habilidade do polímero de reter solvente (Harland e Peppas, 1987; Lützow et al, 1999). A Figura 7.23 ilustra a estrutura e a dimensão da malha ( $\xi$ ) do polímero que exerce o efeito de filtração (de Gennes, 1979).



**Figura 7.23:** Estrutura do polímero em solução semi-diluída (inchado moderadamente) e sua dimensão de malha (de Gennes, 1979)

Embora a Equação 7.42 tenha sido formulada originalmente para polímeros reticulados, onde a reticulação impede a mobilidade da cadeia, ela pode ser estendida a polímeros onde entrelaçamentos de cadeias são vistos como pontos de retenção da mobilidade (Peppas e Moynihan, 1985).

De acordo com Peppas e Moynihan (1985), a distância de deslocamento no polímero amorfo ( $\lambda_{A-amor}$ ) é inversamente proporcional à presença de barreiras de difusão, tal como entrelaçamentos de cadeias e/ou reticulações. A partir dessa consideração, os autores formularam uma expressão baseada na energia livre de reticulação (Equações 7.44 e 7.45). Tendo em vista que a expressão pode ser estendida à outros tipos de barreiras de difusão que não são pontos de reticulação, o termo mais adequado seria energia livre de barreira, que será usado nesta tese.

$$\lambda_{A-amor} = \lambda_o e^{\frac{\Delta G}{RT_f}} \quad (7.44)$$

$$\lambda_{A-amor} = \lambda_o e^{\frac{\Delta E}{RT_f} \left(1 - \frac{M_c}{M_n}\right)} \quad (7.45)$$

onde,  $\Delta G$  é a energia livre de barreira, que pode ser relacionada com a energia interna ou energia de penetração ( $\Delta E$ ). Entretanto, os autores não formularam uma expressão ou correlação para polímeros inchados moderadamente, que é o caso de polietileno e polipropileno em tolueno e n-hexano, por exemplo. Além disso, os autores consideraram como hipótese de simplificação que a distância de deslocamento no solvente ( $\lambda_{A-solv}$ ) é da mesma ordem do  $\lambda_o$ , que é o comprimento que corresponde ao número de segmentos de uma única cadeia envolvidas em um entrelaçamento.

Como alternativa, nesta tese propõe-se a determinação da distância de deslocamento no polímero amorfo ( $\lambda_{A-amor}$ ) inchado moderadamente através do uso da energia livre baseada nas forças elásticas que contribuem na energia total de interação do sistema polímero/solvente. Em outras palavras, quando um polímero amorfo livre de qualquer grau de entrelaçamento (ou reticulação) é posto em contato com um solvente adequado ( $\chi < 0,5$ ), ele irá incorporar gradualmente mais e mais solvente até sua completa dissolução. Entretanto, quando entrelaçamentos (ou reticulações) estão presentes na estrutura, o solvente é incorporado até que um equilíbrio seja estabelecido. Fisicamente, os entrelaçamentos não permitem que o polímero seja dissolvido devido à existência de forças que atuam mantendo as cadeias unidas. Assim, o equilíbrio é estabelecido quando a energia livre do sistema é mínima, isto é, quando o potencial químico do solvente na matriz inchada é igual ao potencial químico do solvente puro (estado padrão). A energia livre elástica ( $\Delta G_{elastic}$ ) em polímeros com entrelaçamentos é estimada pela correlação dada na Equação 7.46 (Kumar e Gupta, 1978).

$$\Delta G_{elastic} = \frac{3}{2} \frac{\rho V_{amor} M_A RT_f}{M_e} \left( \left( \frac{1}{f_{amor}} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right) \quad (7.46)$$

onde  $M_e$  é a massa molar dos segmentos de cadeia entre entrelaçamentos, que pode ser estimada a partir da massa molar crítica como  $M_e = M_{cr}/2$  (Bicerano, 1996). A massa molar crítica quantifica o valor de massa molar ( $M_w$ ) na qual os entrelaçamentos tornam-se relevantes no escoamento viscoso. Assim, substituindo a Equação 7.46 na 7.44 tem-se:

$$\lambda_{A-amor} = \lambda_o e^{\frac{3 \rho V_{amor} M_A}{2 M_e} \left( \left( \frac{1}{f_{amor}} \right)^{2/3} - 1 \right)} \quad (7.47)$$

Com o intuito de encontrar uma forma funcional para o termo probabilístico  $P(\xi)$ , na Equação 7.42, Lustig e Peppas (1988) usaram uma lei de escala aplicada ao caso da difusão em um gel de polímero. Os autores dividiram o termo probabilístico em duas contribuições principais: (i) a probabilidade de encontrar no meio um espaço disponível com tamanho igual ou superior àquele da molécula em difusão e (ii) a probabilidade da rede formar um volume suficientemente grande para a passagem da molécula em um deslocamento. Assim, a probabilidade final é o produto das duas contribuições, conforme a Equação 7.48.

$$P(\xi) = \left( 1 - \frac{r_A}{\xi} \right) e^{\frac{-V_{solv}}{(1-f_{amor})V_{solv} + f_{amor}V_{amor}}} \quad (7.48)$$

onde  $r_A$  é o tamanho característico (raio) da molécula em difusão e  $\xi$  é o dimensão da malha e específica o espaço efetivo disponível para a difusão. Para polímeros inchados moderadamente,  $\xi$  pode ser estimado da fração de polímero no sistema (de Gennes, 1979), conforme a Equação 7.49.

$$\xi \cong d \left( \frac{1}{f_{amor}} \right)^{3/4}, \text{ para solventes bons } (\chi_{FH} < 0.5) \quad (7.49a)$$

$$\xi \cong d \left( \frac{1}{f_{amor}} \right), \text{ para solvents theta } (\chi_{FH} = 0.5) \quad (7.49b)$$

onde  $d$  é um valor entre a distância C-C na cadeia de polímero e o raio do monômero (Massiera et al, 2002). Nesta tese foi utilizado um valor intermediário.

Assim, a expressão final proposta nesta tese para o coeficiente de difusão em polímeros amorfos moderadamente inchados é dada na Equação 7.50, após substituição das Equações 7.47 e 7.48 na 7.42 e rearrangos, com  $\alpha$  dado pela Equação 7.43.

$$D_{A-amor} = D_{A-solv} \left( 1 - \frac{r_A}{\xi} \right) e^{\frac{3 \rho V_{amor} M_A}{M_e} \left( \left( \frac{1}{f_{amor}} \right)^{2/3} - 1 \right) \frac{V_{solv}}{(1-f_{amor})V_{solv} + f_{amor}V_{amor}} \frac{V_A \alpha}{M_A}} \quad (7.50)$$

É importante salientar que a correlação acima é baseada na teoria do volume livre com todos os parâmetros relacionados com quantidades físicas do polímero, do solvente e da

molécula em difusão. Consequentemente, esses parâmetros são facilmente obtidos usando correlações empíricas ou fenomenológicas disponíveis, tal como indicado e referenciado na discussão para determinados casos.

Entretanto, para prever o coeficiente de difusão pela Equação 7.42 é necessário conhecer a fração de polímero amorfo no estado de equilíbrio com o solvente ( $f_{amor}$ ). Nesse caso, a teoria de Flory-Huggins para polímeros reticulados (Kumar e Gupta, 1978) pode ser empregada considerando os entrelaçamentos como reticulações físicas, conforme expresso pela Equação 7.51.

$$\ln(1 - f_{amor}) + f_{amor} + \chi f_{amor}^2 + \frac{\rho V_{solv}}{M_e} f_{amor}^{1/3} = 0 \quad (7.51)$$

com

$$\chi_{FH} = 0.35 + \frac{V_{solv}}{RT} (\delta_{solv} - \delta_{pol})^2 \quad (7.52)$$

onde  $\delta_{solv}$  e  $\delta_{pol}$  são os parâmetros de interação do solvente e polímero, respectivamente, e  $\chi_{FH}$  é o parâmetro de interação de Flory-Huggins, que representa a soma de contribuições entálpicas e entrópicas (Abuin et al, 1987). A estimação do parâmetro de solubilidade do solvente ( $\delta_{solv}$ ) pode ser feita usando o seu calor de vaporização ( $\Delta H_{vap}$ ), como dado na Equação 7.53.

$$\delta_{solv} = \left( \frac{\Delta H_{vap} - RT}{V_{solv}} \right)^{0.5} \quad (7.53)$$

Uma variável importante envolvida no processo é a temperatura, que está inserida indiretamente no cálculo de equilíbrio pela Equação 7.52 para o  $\chi_{FH}$  e, também, na Equação 7.53 para o  $\delta_{solv}$ . Além disso, o efeito da temperatura pode ser inserido também pelo cálculo do coeficiente de difusão no solvente puro ( $D_{A-solv}$ ), dependendo da correlação usada.

O acoplamento do cálculo do coeficiente de difusão do monômero, no caso eteno, ao modelo de fragmentação foi realizado através do grau de inchamento do polímero. Como o processo de polimerização ocorre dentro do poro repleto de solvente (que é o agente de transporte de monômero), o polímero cresce e um volume equivalente de solvente deve ser expulso. Entretanto, uma parcela do solvente remanescente está envolvida no processo de inchamento do polímero. Nessa tese, a fração de solvente envolvida no inchamento foi considerada igual ao equilíbrio (calculado por Flory-Huggins na Equação 7.51) quando existe solvente em excesso. Assim, a fração de polímero amorfo inchado pelo solvente ( $f_{amor}$ ) é calculada pela Equação 7.54.

$$f_{amor} = \text{MAX}(f_{amor}^{equil}(T), \text{MIN}(f_{amor}^g, 1)) \quad (7.54)$$

com

$$f_{amor}^g = \frac{v_{amor}}{v_{sol} + v_{amor}} = \frac{v_{amor}}{v_{poro} - v_{pol} + v_{amor}} \quad (7.55)$$

onde  $v_{amor}$ ,  $v_{sol}$ ,  $v_{poro}$  e  $v_{pol}$  são os respectivos volumes de polímero amorfo, solvente, poro e polímero (fase amorfa e cristalina).

Como discutido, existe um excesso de solvente em relação ao inchamento de equilíbrio dentro do poro, levando à existência de duas fases bem definidas, solvente puro e polímero inchado. Nesse caso, o coeficiente de difusão efetivo ( $D_{A-ef}$ ) foi calculado como sendo a média ponderada pelas frações volumétricas das fases, conforme mostrado na Equação 7.56.

$$D_{A-ef} = (1 - f_{pol+solv})D_{A-solv} + f_{pol+solv}D_{A-mi} \quad (7.56)$$

onde  $f_{pol+solv}$  é a fração volumétrica de polímero amorfo inchado (polímero amorfo + solvente) mais polímero cristalino.

### 7.2.4 Cálculo de taxas de reação para sistemas com impedimentos estéricos

Conforme apresentado anteriormente, o meio de reação sofre um aumento de rigidez à medida que a fração de polímero aumenta dentro do poro. Devido a essas mudanças, a velocidade das reações envolvidas deve se alterar uma vez que elas dependem diretamente da mobilidade dos reagentes, no caso específico do monômero, para a reação ocorrer. Até o momento, as constantes de reação foram calculadas usando a equação de Arrhenius sem maiores preocupações. Entretanto, os termos envolvidos devem ser revistos quanto à significância, de forma a permitir a incorporação de novas variáveis do meio reacional.

Partindo da equação de Arrhenius,  $k = k_o e^{\frac{-E_a}{RT}}$ , na qual a constante de reação traduz a probabilidade de choques entre os reagentes com uma dada energia formando o produto, o termo  $k_o$  é a probabilidade de choques que ocorrem e o termo exponencial é a probabilidade desses choques terem a energia requerida. Uma comparação direta pode ser feita com a teoria da colisão, onde  $k_o$  pode ser determinado da teoria cinética dos gases, onde  $k_o = Z = n_A n_B \sigma_{AB}^2 [8\pi RT (M_A + M_B) / (M_A M_B)]^{1/2}$ .  $M_A$  e  $M_B$  são as massas molares de A e B respectivamente, e  $\sigma_{AB}$  é o diâmetro médio de colisão entre A e B (Lathan, 1969; Petrucci, Harwood e Herring, 2002). Do ponto de vista teórico, a aplicação da teoria da colisão é possível para reações gasosas envolvendo moléculas esféricas incompressíveis que não exercem forças umas sobre as outras e não são influenciadas pela presença de outras moléculas. A partir dessas considerações, a constante  $k_o$  calculada pela teoria da colisão seria aplicável para soluções ideais. Entretanto, existem outros parâmetros envolvidos na reação que acabam levando a desvios, tais como: (i) moléculas precisam de algum grau de orientação molecular (ordem), além do choque com determinada energia, para a reação acontecer, (ii) reações consecutivas, (iii) reações envolvendo mais de uma ligação com energia de ativação

distribuída entre elas e (iv) reações que ocorrem na superfície de catalisadores. Nesses casos, a inserção de um novo termo,  $P$ , que é um termo de correção para os desvios apresentados pela teoria da colisão, se faz necessário, resultando em  $k_o = PZ$  (Lathan, 1969; Nakamura e Tsutsui, 1980; Petrucci, Harwood e Herring, 2002).

A constante de reação pela teoria do estado de transição é dada pela expressão  $k = \frac{RT}{N\hbar} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}$ , onde  $N$  é o número de Avogadro e  $\hbar$  é a constante de Planck. A teoria é baseada na existência de um estado de transição entre os reagentes e produto, sendo a taxa de reação proporcional à constante de equilíbrio do estado de transição. A entropia ( $\Delta S^\ddagger$ ) e a entalpia ( $\Delta H^\ddagger$ ) do estado de transição, conhecidos como entropia e entalpia de ativação, respectivamente, são os parâmetros que governam a constante de reação. Em um paralelo com a teoria da colisão, a entalpia de ativação é a energia de ativação, considerando o aumento da entalpia a partir dos reagentes. Assim, o termo restante,  $\frac{RT}{N\hbar} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$ , é equivalente ao termo  $PZ$ , sendo capaz de levar em conta os desvios da teoria da colisão em termos de  $\Delta S^\ddagger$ , isto é, da ordem ou desordem do sistema na formação do estado de transição (Lathan, 1969; Nakamura e Tsutsui, 1980). Keii (2002) e Keii (2004) já empregaram a teoria do estado de transição para modelar a taxa de polimerização de olefinas para diferentes sistemas catalíticos.

Os relatos do efeito da pressão sobre a cinética de polimerização de olefinas com catalisadores metalocênicos não suportados relatam um aumento da taxa de polimerização em pressões de até  $10^8$  Pa (Suzuki et al, 2000a,b). Entretanto, o aumento da taxa de polimerização é o reflexo direto do aumento da concentração de monômero no meio reacional. A pressão em processos polimerização de olefinas em reatores tubulares e autoclaves tem sido considerada no cálculo das constantes de reação (Kiparissides, Verros e MacGregor, 1993). Esses efeitos da pressão sobre a cinética de polimerização nunca foram relacionados às restrições de espaço no meio reacional, isto é, no interior dos poros. Os efeitos da pressão podem ser importantes durante a fragmentação, uma vez que a resistência mecânica do suporte é da ordem de  $10^9$  Pa ( $10^4$  atm) exigindo valores de pressão da mesma ordem para fragmentar. Dessa forma, os efeitos da pressão sobre a cinética de polimerização podem estar presentes mesmo quando a pressão de operação do reator é reduzida. A inserção do efeito da pressão na teoria do estado de transição é dada pela expressão,  $\ln k = \ln k_{p=0} - \frac{p\Delta V^\ddagger}{RT}$ , onde  $\Delta V^\ddagger$  é o volume de ativação do estado de transição e  $P$  é a pressão do sistema (Lathan, 1969; Nakamura e Tsutsui, 1980).

Tendo em vista as teorias propostas para calcular as constantes cinéticas da polimerização, o uso da teoria do estado de transição, considerando o volume de ativação, aparece como uma alternativa adequada para representar as mudanças no meio reacional durante o processo de fragmentação e as implicações nas constantes cinéticas. A expressão final da constante é dada na Equação 7.57 (Lathan, 1969; Nakamura e Tsutsui, 1980).

$$k = \frac{RT}{N\hbar} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} e^{-\frac{p\Delta V^\ddagger}{RT}} \quad (7.57)$$

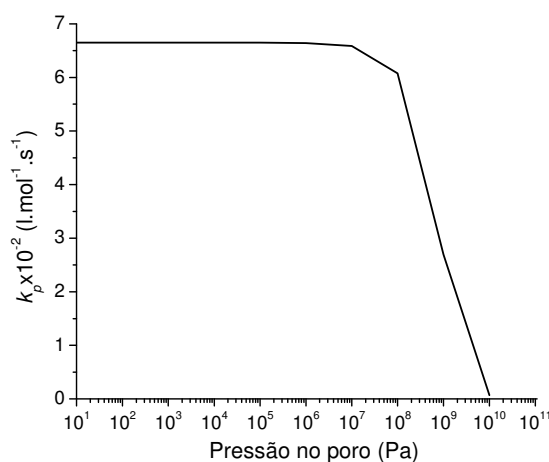
A Tabela 7.18 mostra os parâmetros usados no cálculo das constantes cinéticas de polimerização a partir das constantes da Tabela 7.15. Valores iguais de volume de ativação ( $\Delta V^\ddagger$ ) da ordem de  $10^{-3}$  L.mol<sup>-1</sup> foram considerados para todas as reações envolvidas. Esse valor leva a uma redução na constante de propagação ( $k_p$ ) a partir da pressão de  $10^7$  Pa, conforme mostrado na Figura 7.24.

**Tabela 7.18:** Conversão de parâmetros cinéticos da Equação Arrhenius para a teoria do estado de transição (Nakamura e Tsutsui, 1980).

Reação	$k_o$	$E_a$	$\frac{\Delta H^\ddagger}{E_a - RT}$	$\frac{\Delta S^\ddagger}{R \cdot \ln(k_o h N / R T)^a}$	$\Delta V^\ddagger$
$k_p$	$1,26 \times 10^9$ L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>	40 kJ.mol <sup>-1</sup>	37 kJ.mol <sup>-1</sup>	$4,32 \times 10^{-2}$ kJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	$2,5 \times 10^{-3}$ L.mol <sup>-1</sup>
$k_{i\beta}$	$3,81 \times 10^{18}$ s <sup>-1</sup>	120 kJ.mol <sup>-1</sup>	117 kJ.mol <sup>-1</sup>	$2,25 \times 10^{-1}$ kJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	$2,5 \times 10^{-3}$ L.mol <sup>-1</sup>
$k_d$	$7,78 \times 10^3$ L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>	10 kJ.mol <sup>-1</sup>	7 kJ.mol <sup>-1</sup>	$-5,65 \times 10^{-2}$ kJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	$2,5 \times 10^{-3}$ L.mol <sup>-1</sup>

a-  $k_o$  deve ser adequadamente expresso em s<sup>-1</sup> para garantir a homogeneidade dimensional da equação.

Valores negativos de  $\Delta S^\ddagger$  são esperados para reações envolvendo complexos metálicos onde o passo limitante da reação é a coordenação ao metal com um certo grau de orientação do coordenante (Lathan, 1969; Nakamura e Tsutsui, 1980). De forma genérica, valores negativos de  $\Delta S^\ddagger$  são associados a etapas limitantes envolvendo reações bimoleculares (Nakamura e Tsutsui, 1980). No caso da polimerização de olefinas, que envolve a coordenação e a inserção do monômero entre o metal e a cadeia de polímero em crescimento, o passo limitante é a etapa de inserção, o que justifica o valor positivo encontrado.

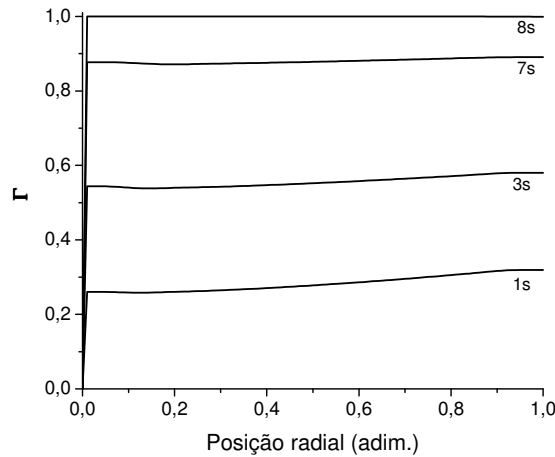


**Figura 7.24:** Constante de propagação ( $k_p$ ) corrigida pelo efeito da pressão no poro.

### 7.2.5 Simulações da fragmentação considerando meio de reação variável

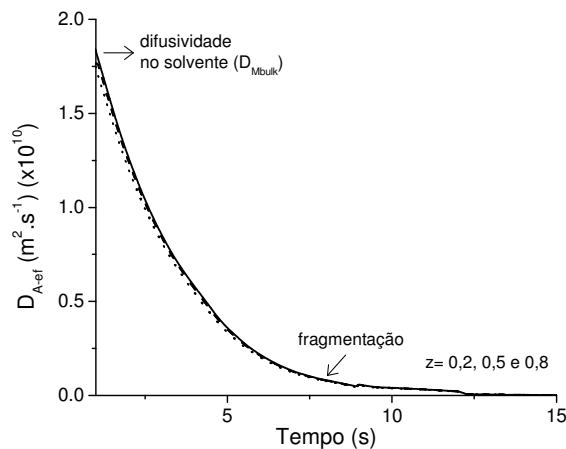
Simulações foram feitas para investigar a influência do preenchimento do poro com o polímero sobre o coeficiente de difusão do eteno e a taxa de polimerização até a fragmentação do catalisador ocorrer. O perfil de fragmentação obtido é mostrado na Figura 7.25 e, como se pode perceber, é muito similar ao da Figura 7.21a, uma vez que a difusividade é da ordem de  $10^{-10}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> e o mesmo perfil inicial de metaloceno ao longo da partícula foi usado.





**Figura 7.25:** Perfil de frente de fragmentação ao longo da partícula considerando a variação do coeficiente de difusividade do eteno no poro ( $D_{A-ef}$ ).

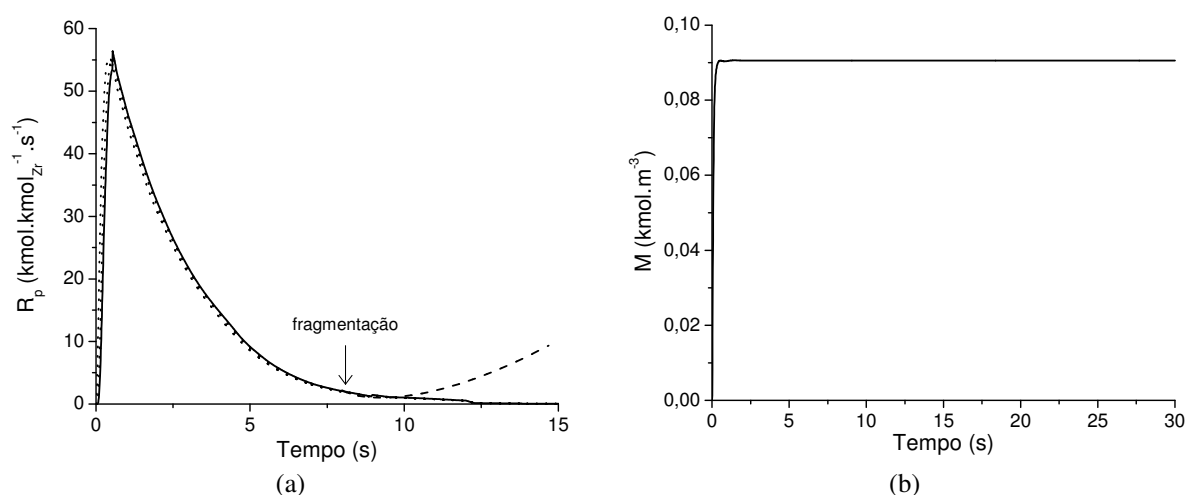
Nesse perfil, a frente de fragmentação se propaga do exterior para o interior da partícula de forma suave, sendo que a fragmentação ocorre quase que homogênea ao longo do seu raio. Apesar da similaridade entre os perfis, o tempo de fragmentação total, isto é, para fragmentar toda a partícula, é maior quando foi considerada a variação no coeficiente de difusividade do monômero ( $D_{A-ef}$ ) e a correção do efeito da pressão pelo volume de ativação. Na Figura 7.26 pode-se ver a variação do  $D_{A-ef}$  ao longo do tempo para diferentes posições da partícula. De acordo com a simulação, o coeficiente de difusão é reduzido assim que o poro começa a ser preenchido pelo polímero. Entretanto, a difusividade ainda é relativamente alta no período da fragmentação, da ordem  $10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , o que é suficiente para permitir a fragmentação completa da partícula. Como o modelo não prevê a expansão da partícula por motivos de simplificação, a difusividade é reduzida para valores quase nulos após a fragmentação, mas que, provavelmente, não condiz com a realidade, porque novos poros, ou caminhos de difusão, são criados pela fragmentação do suporte e facilitam o transporte do monômero. Esse fato não é crítico e não prejudica a interpretação do fenômeno pois a concentração do monômero ao longo da partícula para a faixa de difusividade de  $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  é igual àquela no solvente e o estado de equilíbrio é atingido quase instantaneamente. Assim, com a criação de novos poros, a condição de contorno para a borda da partícula ainda inteira não mudaria.



**Figura 7.26:** Coeficiente de difusão efetivo ( $D_{A-ef}$ ) do eteno no poro ao longo do tempo em diferentes raios da partícula de catalisador. Linha sólida,  $z=0,2$ , linha tracejada,  $z=0,5$  e linha pontilhada,  $z=0,8$ .

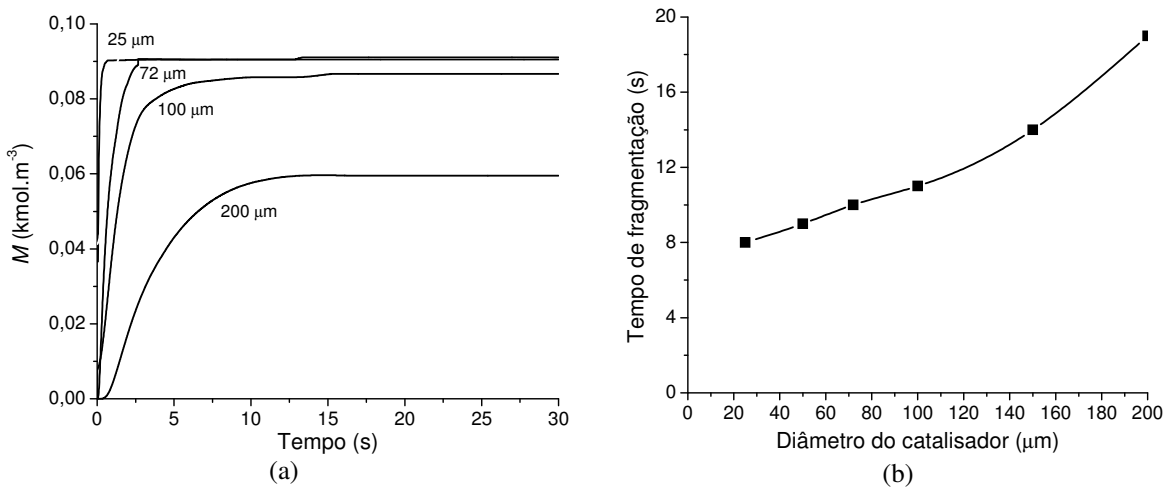
A taxa de polimerização, calculada considerando a teoria do estado de transição com a correção do volume de ativação para as constantes cinéticas, é mostrada na Figura 7.27a. Conforme esperado, à medida que a pressão exercida pelo polímero dentro do poro aumenta, a taxa de polimerização é reduzida como um efeito direto da redução da constante de propagação ( $k_p$ ). Diferentemente do esperado, a concentração local de monômero não é reduzida ao longo do tempo, conforme é ilustrado na Figura 7.27b, apesar da redução no coeficiente de difusão do eteno após os poros estarem cheios de polímero.

Esse resultado, de certa forma inesperado, reflete que a taxa de polimerização pontual não é suficientemente alta para consumir toda a quantidade de monômero disponível. Por exemplo, considerando a taxa de polimerização constante de  $2 \times 10^{-13} \text{ mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$  (taxa local em uma partícula) e a concentração de monômero de  $0,09 \text{ kmol.m}^{-3}$ , como ilustradas na Figura 7.27b, o tempo para o consumo de monômero em certo raio da partícula seria da ordem de  $10^{11} \text{ s}$ . Esse valor excessivamente grande representa o tempo para o consumo em um dado raio (pontual) de uma partícula. Entretanto, o tempo ainda seria superior ao tempo da fragmentação (que é da ordem dos segundos) se for considerado a taxa de polimerização total, isto é, de todas as partículas de catalisador no meio reacional. Tomando como exemplo a Figura 7.2, a taxa de polimerização é da ordem de  $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}.\text{s}^{-1}$  para o  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  encapsulado em sílica ( $\text{CpTi/c11}$ ), o que resultaria em um tempo para consumo de monômero de 540 s para 6 bar de pressão de eteno ( $0,54 \text{ mol.l}^{-1}$  de eteno em tolueno). O mesmo pode ser calculado para o  $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2$  encapsulado ( $\text{EtInd/c11}$ ) resultando em um tempo para o consumo de monômero de 5400 s. Como pode-se ver, a quantidade de monômero que difundiu previamente ao bloqueio nos poros e está disponível para o sítio ativo é suficiente para manter a reação por certo período. Isso significa que o bloqueio do transporte de monômero pelo polímero dentro do poro não impede o avanço da reação imediatamente, como é geralmente considerado para explicar a queda da taxa de polimerização (Weickert et al, 1999). Assim, a queda na taxa de polimerização é o resultado da restrição de espaço sobre as constantes da cinéticas de reação, tal como mostrado.



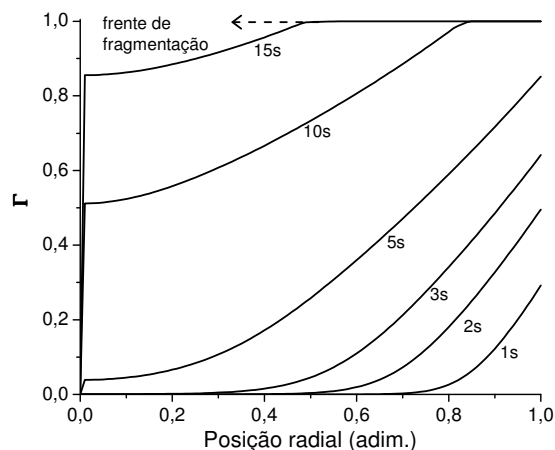
**Figura 7.27:** Taxa de polimerização (a) e concentração de eteno (b) ao longo do tempo ( $z=0,5$ ).

Para avaliar melhor a influência da redução do coeficiente de difusão, simulações foram realizadas para maiores diâmetros de partículas, o que leva ao aumentando do caminho de difusão (Figura 7.28).



**Figura 7.28:** Simulações para diferentes diâmetros de partícula: (a) concentração de monômero ao longo do tempo em  $z=0,5$  e (b) tempo total de fragmentação.

Como pode ser visto na Figura 7.28a, partículas de diâmetro superiores a 100 μm exibem uma menor concentração de monômero no estado estacionário, já devido ao aumento da resistência de difusão no poro. Isso leva ao aumento do tempo necessário para se atingir a fragmentação total do catalisador, conforme mostrado na Figura 7.28b. Aspecto ainda mais importante é a mudança do perfil de fragmentação. Conforme visto na Figura 7.29, o perfil torna-se mais acentuado na extremidade da partícula, favorecendo a desintegração do catalisador a partir de partículas de maior diâmetro.



**Figura 7.29:** Perfil de fragmentação para a partícula com diâmetro de 200 μm.

## 7.3 Considerações Finais

Os resultados da estimação de parâmetros cinéticos mostram que o metaloceno encapsulado não exhibe o mesmo mecanismo de polimerização que o sistema *grafting*. De uma

forma geral, o sistema encapsulado (i) gera polímeros de maiores massas molares e (ii) tem reatividade inicial inferior, mas (iii) com uma desativação mais lenta.

Um modelo de fragmentação foi desenvolvido, que ao conhecimento do autor, é o primeiro modelo que tem acoplado a predição do coeficiente de difusão de espécies no interior do catalisador e das constantes de reação usando correlações fenomenológicas e considera, ainda, as implicações da rigidez do sistema ao longo do tempo. A partir da análise desse modelo pode-se apontar que a etapa de fragmentação do catalisador está fortemente relacionada com (i) a resistência mecânica do material do suporte (Figura 7.16), (ii) a distribuição de metaloceno no catalisador (Figura 7.18), (iii) o teor de metaloceno imobilizado (Figura 7.22), (iv) o diâmetro da partícula de catalisador (Figura 7.28) e (v) taxa de polimerização (Figura 7.19). A Tabela 7.19 esquematiza as influências desses parâmetros sobre o tempo e o perfil de fragmentação.

**Tabela 7.19:** Parâmetros que afetam o tempo e perfil de fragmentação.

Parâmetro	Origem	Influência sobre tempo de fragmentação <sup>a</sup>	Influência sobre perfil de fragmentação
Teor de metaloceno imobilizado	método de imobilização; material do suporte <sup>b</sup>	sim (inv.)	não
Distribuição de metaloceno na partícula	método de imobilização	sim	sim
Resistência mecânica do suporte	material do suporte <sup>c</sup>	sim (dir.)	não
Diâmetro da partícula de catalisador	método de imobilização	sim (dir.)	sim
Taxa de polimerização	condições de polimerização	sim (inv.)	sim

a- Entre parênteses está a indicação de um efeito direto ou inverso com a variação do parâmetro.

b- Essa dependência pode ser dada principalmente por interações eletrônicas entre o suporte e o complexo imobilizado.

c- É bastante provável que essa dependência seja através de parâmetros texturais e morfológicos do suporte.

Como pode ser visto na Tabela 7.19, a maioria dos parâmetros listados está relacionada com o preparo do catalisador, o que faz com que a fragmentação dependa fortemente dessas características. Certamente, o acoplamento entre parâmetros pode intensificar os efeitos sobre o tempo e o perfil de fragmentação. Por exemplo, os efeitos de uma distribuição radial de metaloceno na partícula não homogênea pode ser acentuado com o aumento da pressão de polimerização, facilitando a desintegração da partícula.

Apesar da concordância entre os resultados do modelo de fragmentação com os dados experimentais disponíveis, a relação entre características texturais do catalisador, principalmente o volume e diâmetro de poro, e a resistência à compressão do suporte ainda não foi estabelecido. Sabe-se que há uma relação inversa entre estes, mas a forma funcional é ainda incerta. Outro fator importante para a fragmentação é a predição do tamanho do fragmento. Nesse caso, a extensão do modelo de unidimensional para tridimensional poderia resolver o problema, uma vez que a definição de frentes de fragmentação nas 3 direções poderiam definir um volume. Uma caracterização qualitativa dos poros e da distribuição espacial destes também passa a ser de fundamental importância. O fragmento formado pode

sofrer uma nova fragmentação, seguindo o modelo de fragmentações sucessivas, sendo que a sua dimensão final é determinada pelo equilíbrio de forças ente o interior do poro, exercida pelo polímero, e a resistência intrínica da parede do poro, encontrado no momento que o polímero consegue ser extrudado para fora da partícula final.

Por fim, o mecanismo cinético dos metallocenos encapsulados e o processo de fragmentação nesses sistemas foi investigado nesse estudo. Apesar do modelo de fragmentação desenvolvido apresentar pontos a serem melhorados, a implementação apresenta vantagens claras pela possibilidade de acoplamento entre o ambiente de polimerização dentro do poro, as constantes de reação, o coeficiente de difusão e características texturais do suporte (pelo menos de forma indireta na implementação atual).

Os resultados experimentais dos capítulos 5 e 6 e os resultados desse capítulo 7 são discutidos no capítulo 8 em termos dos efeitos estéricos e eletrônicos do suporte sobre o metalloceno encapsulado.

## Capítulo 8

# Suporte Funcional: Balanço Ótimo entre Efeitos Estéricos e Eletrônicos

Conforme apresentado pelos resultados experimentais nos capítulos 5 e 6, o complexo metalocênico sofre ações do suporte, que podem alterar tanto a atividade catalítica quanto as propriedades do polímero. Nesse capítulo é feita uma discussão da origem desses efeitos na síntese do suporte, como eles podem ser controlados e como eles afetam, de forma isolada e conjunta, a reação de ativação do metaloceno encapsulado, atividade do catalisador e as propriedades do polímero sintetizado.

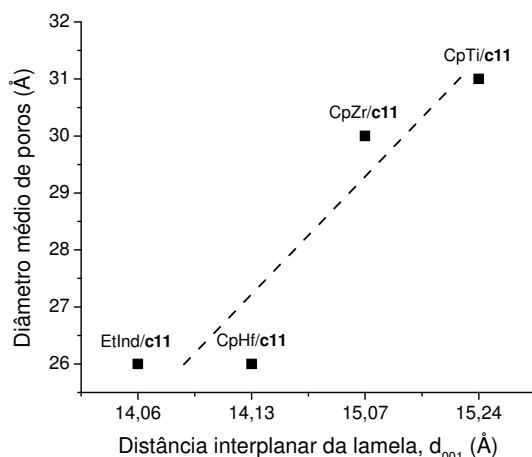
### 8.1 Efeitos Estéricos

Nesta tese, o efeito do suporte em reduzir o espaço e em dificultar, ou mesmo impedir, a migração de espécies dentro da matriz é denominado de efeito estérico. Os resultados mostram que o metaloceno encapsulado entre as partículas primárias do suporte está disponível para reagir com o MAO e com o eteno. Entretanto, o 1-hexeno, que tem um volume molecular maior que o eteno, sofreu os efeitos estéricos da restrição de espaço no ambiente de imobilização durante a etapa de inserção, o que reduziu o teor incorporado na cadeia polimérica. Outros efeitos estéricos significativos são observados na fragmentação do suporte e na cristalização do polímero ainda dentro do suporte. A partir desses resultados, pode-se inferir que o efeito estérico está diretamente relacionado com os parâmetros texturais do suporte: (i) o diâmetro médio e (ii) o volume de poros.

O diâmetro médio de poro é o resultado principal do colapso das paredes dos poros devido à saída do solvente durante o processo de secagem do catalisador na síntese sol-gel hidrolítica, onde água e etanol são os principais solventes usados e em grande volume (Livage, 1997). Durante a síntese sol-gel não-hidrolítica, um volume reduzido de solvente orgânico, no caso tolueno, é utilizado. O tolueno é empregado com a intenção de facilitar a

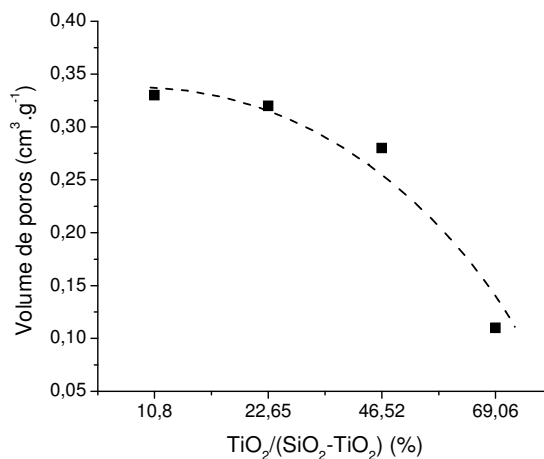
dispersão do metalloceno na matriz de óxido formada. Volumes maiores de solvente foram testados, mas essa rota de síntese não foi bem sucedida, pois não houve a formação da fase gel. Com o pouco volume de solvente dentro da matriz de óxido, o diâmetro dos poros é pouco dependente do processo secagem, o que torna o controle do diâmetro médio de poro difícil via essa variável da síntese.

De acordo com os dados de XRD e SAXS, os metallocenos ficam encapsulados preferencialmente entre as estruturas lamelares formadas, refletindo uma maior distância entre lamelas ( $d_{001}$ ) e na dimensão fractal ( $\alpha_2$ ), em comparação com suporte sem o metalloceno. Esses resultados confirmam a hipótese de encapsulamento dos complexos entre as partículas primárias que formam a estrutura do óxido. Interessantemente, a pequena variação do diâmetro médio de poros é correlacionada com a distância entre lamelas ( $d_{001}$ ). Esse resultado também permite inferir que o diâmetro dos poros formados é essencialmente controlado pela distância interplanar das lamelas formadas. Além disso, o metalloceno encapsulado tem um contato pronunciado com a sua vizinhança, isto é, a estrutura do suporte que o envolve. A Figura 8.1 compila os dados de diâmetro médio de poros e distância interplanar  $d_{001}$  para comparação.



**Figura 8.1:** Correlação entre diâmetro médio de poros e distância interplanar da lamela ( $d_{001}$ ) para os catalisadores sintetizados.

O volume de poros, e também a área específica, dependem da estrutura molecular do metalloceno encapsulado em menor escala. Entretanto, a relação entre essas variáveis não se mostrou clara nos resultados. Valores entre  $0,01 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (CpZr/c11) e  $0,10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (EtInd/c11) foram obtidos, conforme mostrado pelos dados de isoterma de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  (BET). Um controle mais apurado sobre o volume de poro pode ser obtido pela adição de um heteroátomo na rede de sílica, como o Ti, com a formação do óxido binário  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ . Nesse caso, valores de até  $0,30 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (CpZr/d10) foram ser obtidos para 10% de  $\text{TiO}_2/(\text{SiO}_2\text{-TiO}_2)$ . A Figura 8.2 mostra a relação entre o volume de poro e o teor de  $\text{TiO}_2$  na suporte  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ .



**Figura 8.2:** Correlação entre volume de poros e o teor de TiO<sub>2</sub>/(SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>).

Conforme dito anteriormente, o metaloceno encapsulado é capaz de reagir com o MAO e eteno. Entretanto, o acesso ao complexo imobilizado é dificultado pelo diâmetro médio e volume de poros reduzidos. Nesse caso, o principal fator envolvido é a fragmentação do suporte. A porosidade do suporte, isto é, o volume de poros, é a propriedade textural que relaciona o acesso ao metaloceno com a fragmentação. Uma maior porosidade permite que o suporte fragmente melhor, uma vez que o metaloceno encapsulado está melhor distribuído entre os poros disponíveis. Além disso, a espessura da camada de matriz não porosa, que constitui a parede do poro e que deve fragmentar, é menor, o que reduz a resistência mecânica do suporte. Com a formação de um fragmento menor, o acesso do MAO e do monômero ao metaloceno é mais fácil. Essa descrição da relação entre volume de poro e processo de fragmentação é mostrado nos testes de polimerização do capítulo 5, onde o aumento da área específica, pela combinação da sílica com titânia, ou o aumento do teor de metaloceno encapsulado leva a maiores atividades catalíticas.

O efeito do diâmetro reduzido de poro é visto na cristalização de polímeros de ultra alta massa molar sintetizado. Devido à falta de espaço, o polímero é forçado a cristalizar de forma orientada, formando fibras. Como consequência dessa morfologia da estrutura microcristalina, tem-se o ganho de propriedades mecânicas, principalmente daquelas relacionadas à densidade do polímero. Entretanto, a formação de fibras não depende apenas da restrição de espaço dentro do poro, mas também da orientação destes. Esse fator é garantido pelas estruturas lamelares do suporte, que exibem uma organização adequada para extrusão do polímero, desde o complexo metalocênico até o exterior do poro. Nesse ponto, torna-se evidente que o tamanho do fragmento formado a partir da quebra do suporte na fragmentação é importante. Fragmentos muito pequenos não levam à formação de fibras, provavelmente porque o caminho de extrusão não é longo o suficiente. Já fragmentos muito longos tendem a dificultar a extrusão pelo aumento do caminho e, conseqüentemente, da resistência ao escoamento do polímero. Assim, um adequado balanço entre o volume dos poros e o diâmetro médio dos poros é necessário para a obtenção das fibras por polimerização com extrusão do polímero nos poros.

A restrição de espaço no ambiente de polimerização, isto é, dentro do poro, também afeta a cinética de polimerização de olefinas volumosas, como o 1-hexeno. Nesse caso, o



monômero volumoso é coordenado ao sítio ativo, mas a etapa de inserção é fortemente impedida, sendo que a olefina coordenada acaba por influenciar a razão entre a taxa de propagação e terminação de cadeias. Como resultado desse efeito, uma larga distribuição de massa molar é obtida, equivalendo a polidispersões de até 40.

Conforme discutido, os efeitos estéricos são responsáveis por dificultar o acesso ou locomoção de espécies dentro do ambiente de polimerização, isto é, o poro. Entretanto, esses efeitos não têm um caráter negativo no desempenho do catalisador em sua maioria. Os resultados mostram que os catalisadores encapsulados permitem o ajuste entre propriedades mecânicas e a processabilidade da resina, através da formação de uma microestrutura cristalina orientada ou pelo controle da distribuição de massa molar do polímero. Esses dois parâmetros não são possíveis de serem controlados usando um simples metaloceno imobilizado via *grafting* em uma condição fixa de polimerização.

## 8.2 Efeitos Eletrônicos

Os efeitos eletrônicos do suporte sobre o complexo encapsulado resultam na ativação do metaloceno com redução da quantidade de MAO e, também, na maior atividade do catalisador, conforme apresentado no capítulo 6. A interação do suporte com o metaloceno se dá através de sítios de coordenação insaturada com caráter ácido presentes na estrutura do óxido. Em óxidos binários esses sítios são formados pela presença de Ti ou W na rede de sílica, onde não alcançam o número de coordenação que normalmente tem em seus óxidos  $\text{TiO}_2$  e  $\text{WO}_3$ , respectivamente, e ficam com a coordenação insaturada. Tais sítios foram detectados por UV-DRS, adsorção de CO e XPS, conforme mostrado no capítulo 4.

A interação do metaloceno com esses sítios de coordenação insaturada é bastante intensa e, inclusive, se reflete na maior incorporação de metaloceno no suporte, tanto no sistema  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  quando no  $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ , como mostrado pelos resultados de RBS (capítulo 4). A Tabela 8.1 compila os dados para comparação.

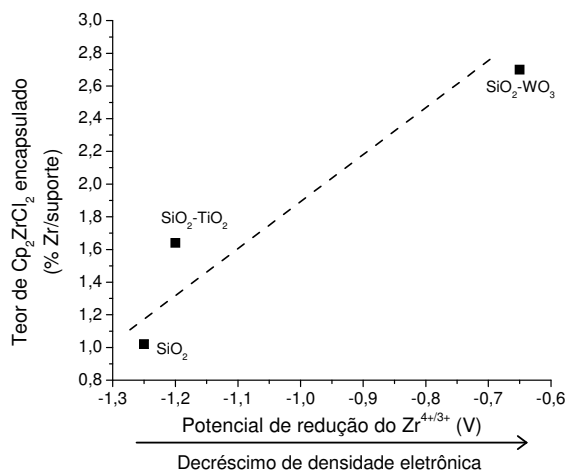
**Tabela 8.1:** Teores de Zr/suporte determinados por RBS para os catalisadores CpZr/c11, CpZr/d10 e CpZr/w10: efeito da interação com o suporte.

Catalisador	Sistema <sup>a</sup>	Zr/suporte (%)
CpZr/c11	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{eSiO}_2$	1,02
CpZr/d10	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{e}(\text{SiO}_2\text{-TiO}_2)$ , 10% $\text{TiO}_2$	1,64
CpZr/w10	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{e}(\text{SiO}_2\text{-WO}_3)$ , 7% $\text{WO}_3$	2,70

a- A letra “e” denota encapsulado.

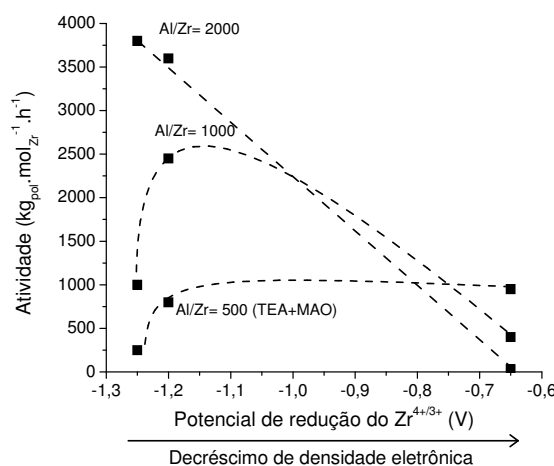
Esse resultado indica que a incorporação do metaloceno não é apenas dependente de fatores estéricos da rede ao seu redor, mas é influenciada por fatores eletrônicos. Conforme mostrado pelos resultados de voltametria de pulso diferencial, a densidade eletrônica do Zr quando o metaloceno está encapsulado nos suportes  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$  segue a ordem  $\text{SiO}_2 > \text{SiO}_2\text{-TiO}_2 > \text{SiO}_2\text{-WO}_3$ . A partir desse ponto fica evidente que a incorporação do metaloceno na matriz é favorecida pela existência de sítios de coordenação insaturada com caráter ácido. Entretanto, esse não é um fator limitante para o teor de metaloceno incorporado,

uma vez que o metaloceno é imobilizado em suportes que não exibem caráter ácido significativo, como a sílica. A Figura 8.3 estabelece uma correlação entre a densidade eletrônica do Zr, que depende do caráter ácido do suporte, e o teor de metaloceno incorporado por encapsulamento.



**Figura 8.3:** Relação entre o teor de metaloceno incorporado por encapsulamento e o potencial de redução do Zr<sup>4+/3+</sup>.

A atividade catalítica dos sistemas estudados correlaciona de forma diferente com a densidade eletrônica do Zr. Os dados compilados na Figura 8.4 mostram que a atividade é maior para maiores razões Al/Zr quando o Zr exibe uma maior densidade eletrônica, que é o caso encontrado pelo encapsulamento em SiO<sub>2</sub>. Já quando o Zr está menos denso eletronicamente, tal como obtido pelo encapsulamento em SiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>, uma tendência inversa é encontrada, isto é, a maior atividade ocorre para menores razões Al/Zr.



**Figura 8.4:** Relação entre a atividade catalítica e o potencial de redução do Zr<sup>4+/3+</sup> para diferentes razões Al/Zr.

De uma forma geral, a ativação do metaloceno envolve a redução equilibrada da densidade eletrônica do Zr com o MAO, que atua como um ácido de Lewis, resultando em um complexo metálico significativamente eletrofílico (Macchioni, 2005). Em termos de atividade, quanto menor for a capacidade de coordenação do ânion formado pelo MAO ao Zr

catiônico, maior é a atividade obtida. Isso é reflexo direto da maior disponibilidade do Zr para coordenar a olefina (Chen et al, 1996; Chen et al, 1998). Nesse sentido, o grande volume molecular do MAO ajuda a reduzir a interação cátion-ânion, mantendo o sítio ativo livre para polimerizar (Macchioni, 2005). Levando em consideração essa descrição, pode-se inferir que o suporte no sistema encapsulado realiza parte das funções do MAO na ativação do metaloceno. Essa função é desempenhada melhor no catalisador à base de  $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ , que tem um caráter mais ácido e gera um Zr menos denso, e é menos intensa nos catalisadores  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$ . No caso encontrado para o suporte  $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ , a menor atividade encontrada para maiores razões Al/Zr pode ser atribuída à coordenação do MAO excedente ao Zr catiônico, reduzindo a probabilidade de coordenação com o monômero, com conseqüente redução da atividade catalítica.

Os óxidos binários sintetizados exibem variados tipos de sítios de coordenação insaturada, cada um com um certo grau de acidez, conforme evidenciado pelo resultados de UV-DRS. O excesso de carga do sítio de coordenação insaturada pode ser aproximado pela Equação 8.1, fazendo uso da definição de valência de ligação de Pauling (Van Santen, 1991). A Tabela 8.2 mostra os resultados encontrados para os diferentes Ti no suporte  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  e os diferentes W no  $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ . Conforme mostrado, o excesso de carga é maior para o caso tetracoordenado, o que é esperado, uma vez que tem o menor número de coordenação.

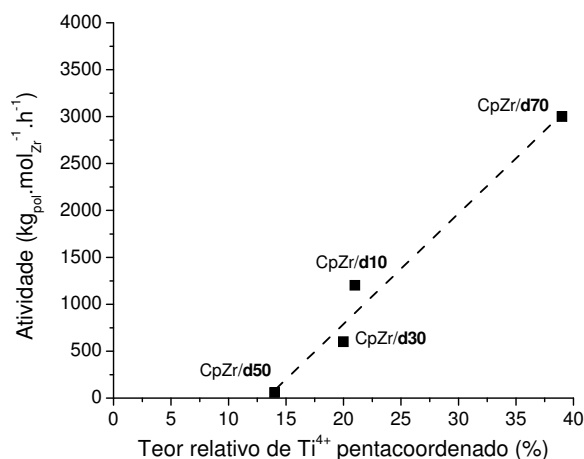
$$e = Q - \sum_i \left( \frac{Q}{n} \right)_i \quad (8.1)$$

onde:  $Q$  é a carga formal do metal,  $i$  é o número de coordenações na estrutura de interesse e  $n$  é o número de coordenações que ele faz quando saturado.

**Tabela 8.2:** Excesso de carga aproximado para sítios de coordenação insaturada formados a partir de  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{W}^{6+}$  e  $\text{W}^{5+}$ .

	Tetracoordenado (tetraédrico)	Pentacoordenado
$\text{Ti}^{4+}$	+1,33	+0,67
$\text{W}^{6+}$	+2,00	+1,00
$\text{W}^{5+}$	+1,67	+0,83

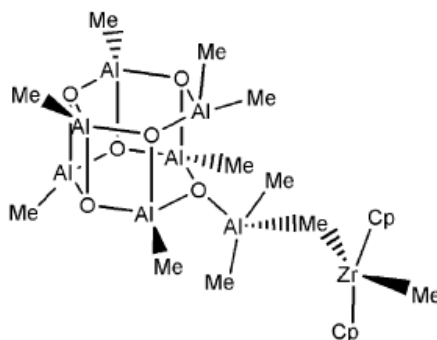
A partir desse resultado teórico, a influência do suporte sobre o desempenho do metaloceno deve ser mais significativa quando a concentração de Ti ou W tetracoordenado for maior. Conforme mostrado pelos dados experimentais, a maior atividade para o catalisador  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  encapsulado em  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  foi dependente do teor de  $\text{Ti}^{4+}$  pentacoordenado (com absorção no UV em 250 nm). A Figura 8.5 mostra a correlação encontrada.



**Figura 8.5:** Correlação entre a atividade catalítica e o teor de Ti<sup>4+</sup> pentacoordenado no suporte SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> (Al/Zr= 1000).

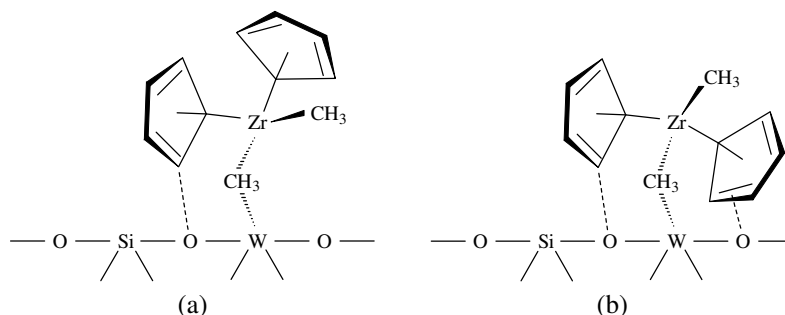
Interessantemente, a atividade não segue essa mesma tendência quando correlacionada com a concentração total de Ti<sup>4+</sup> com coordenação insaturada, isto é, tetracoordenado e pentacoordenado somados. Nesse caso, a tendência encontrada é oposta, isto é, a maior concentração de Ti<sup>4+</sup> de coordenação insaturada resultou na menor atividade. Esse resultado sugere que a atividade não depende exclusivamente da interação do metaloceno com o sítio de coordenação insaturada de maior excesso de carga, mas com o sítio de carga adequada. Entre os catalisadores analisados, o que mais se aproximou do valor adequado foi o CpZr/d70, com 70% de Ti, e com aproximadamente 40% de destes Ti<sup>4+</sup> na forma pentacoordenada de absorção no UV na banda de 250 nm.

Os estudos experimentais e teóricos de Babushkin et al (2000), Chen e Marks (2000), Pédeutour, Cramail, e Deffieux (2001a), Babushkin e Brintzinger (2002), e Zurek e Ziegler (2004) têm sugerido que as estruturas da espécie ativa envolvendo o MAO são bimetalicas, com uma ponte formada pela metila, tal como ilustrado na Figura 8.6. Estruturas semelhantes são obtidas quando metalocenos (Cp<sub>2</sub>ZrMe<sub>2</sub>) são suportados diretamente em alumina desidroxilada (Ahn e Marks, 1998; Ahn e Marks, 2002; Nicholas, Ahn e Marks, 2003). Nesse suporte, o metaloceno sofre uma abstração da metila para o centro ácido de Lewis da alumina, resultando em um Zr com deficiência de elétrons adequada, capaz de polimerizar na ausência de MAO.



**Figura 8.6:** Espécie ativa bimetalica formada a partir do metaloceno, MAO e ponte de TMA (Zurek e Ziegler, 2004).

Tendo como ponto de partida a estrutura da Figura 8.6, a espécie ativa formada pelo metaloceno encapsulado com a participação do suporte é bastante semelhante. A Figura 8.7 propõe duas estruturas, onde o suporte desempenha parcialmente as funções do MAO, tanto eletrônicas, através dos centros ácidos de Lewis (Ti ou W de coordenação insaturada) e estéricas, devido ao volume da rede ao redor do metaloceno.



**Figura 8.7:** Estruturas de sítio ativo propostas, mostrando interações entre o oxigênio e o centro ácido do suporte e o anel Cp e metila do metaloceno.

Na Figura 8.7, a interação do metaloceno com o suporte é vista através do oxigênio da ligação Si-O-W com o hidrogênio do anel Cp, conforme é indicado pelos resultados de FTIR, LDI-TOF-MS e os estudos teóricos. Já a esfera de coordenação do Zr é formada pelos anéis Cp, e também por grupos alquila, na Figura 8.7 representados pela metila, devido à provável substituição do Cl durante a etapa de lavagem do catalisador com solução de TEA/n-hexano. Além disso, os resultados de EXAFS indicam que a esfera de coordenação do Zr ainda contém um oxigênio, provavelmente, oriundo da estrutura do óxido.

Conforme discutido nesse capítulo, o balanço de características texturais e morfológicas do suporte permitiram regular os efeitos estéricos do suporte, permitindo um controle sobre a microestrutura cristalina e a distribuição de massa molar do polímero formado. A inserção de sítios de coordenação insaturada na estrutura do suporte gerou efeitos eletrônicos adequados sobre o metaloceno encapsulado, permitindo a ativação do complexo em baixas concentrações de MAO e a uma maior atividade catalítica.

No capítulo seguinte será feita uma discussão das principais conclusões da tese.

## Capítulo 9

### Conclusões

Esta tese postula que a heterogeneização de metalocenos através do encapsulamento via rota sol-gel não-hidrolítica é um método viável para a formulação de catalisadores para polimerização de  $\alpha$ -olefinas. No catalisador produzido por essa técnica, o metaloceno é encapsulado entre as partículas primárias do óxido formado, que exibe parte da sua estrutura na forma lamelar e parte na forma esférica. O metaloceno imobilizado pelo método de encapsulamento não é capaz de lixiviar durante a polimerização, mantendo a característica heterogênea do processo. Entretanto, o método de síntese apresentado não permite um controle efetivo sobre a morfologia da partícula de catalisador sintetizada, principalmente esfericidade, diâmetro médio e distribuição de tamanho de partícula, que são características importantes para uma aplicação industrial. Assim, estudos nessa direção são necessários no futuro.

Os efeitos estéricos do suporte no desempenho do catalisador são observados na etapa de fragmentação, na estrutura microcristalina do polímero e na cinética de polimerização de olefinas volumosas. Esses efeitos estéricos estão relacionados com o diâmetro médio e o volume de poros reduzidos dos catalisadores sintetizados. O resultado dos efeitos estéricos na atividade do catalisador dizem respeito à dificuldade do catalisador de fragmentar, como consequência de problemas difusivos ou da imobilização de metalocenos de pouca reatividade. O processo de fragmentação foi estudado via modelagem matemática como complementação dos resultados experimentais. As previsões do modelo desenvolvido foram representativas do processo de fragmentação, simulando os principais resultados encontrados experimentalmente na literatura. Entretanto alguns pontos ainda precisam ser esclarecidos, tal como a previsão da resistência mecânica do suporte, em termos de parâmetros texturais e morfológicos do suporte, e do tamanho do fragmento de catalisador formado.

Um dos principais resultados dos efeitos estéricos sobre as características do polímero é o ganho de propriedades mecânicas especialmente dependentes da microestrutura cristalina de polietileno de ultra alta massa molar (UHMWPE), devido à formação de fibras. Outro

importante resultado dos efeitos estéricos é o alargamento da distribuição de massa molar de PE pelo que foi denominado nessa tese de efeito do agente coordenante. Esse efeito é oriundo da dificuldade de inserção do co-monômero 1-hexeno devido à restrição de espaço do poro, que se mantém coordenado ao centro metálico ativo, influenciando a cinética de polimerização e levando ao alargamento da distribuição de massa molar. Visto a importância desse efeito, maiores estudos são necessários no futuro para avaliar a potencialidade de uso dessa técnica para o controle da distribuição de massa molar no processo industrial.

Apesar da imobilização do metalloceno ser efetuada sem ligação covalente com algum grupo funcional, efeitos eletrônicos ocorrem em função da existência de sítios de coordenação insaturada presentes na estrutura do suporte. Os resultados experimentais mostram que as rotas sol-gel não-hidrolíticas desenvolvidas nesta tese para o encapsulamento permitem que o complexo metallocênico mantenha a sua integridade, isto é, ele não é degradado durante a síntese. Entretanto, o metalloceno encapsulado exibe uma geometria distorcida e um maior número de coordenação em relação ao complexo original. Esse resultado é fruto da interação do complexo com as suas vizinhanças, principalmente quando encapsulado nos suportes  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ . Esse ambiente de encapsulamento gerado mostrou-se capaz de executar parte das funções do MAO, ativando e estabilizando o complexo ativo. Nesse caso, as interações entre o ambiente de encapsulamento e o metalloceno encapsulado são reguladas pela acidez dos sítios de coordenação insaturada presentes na estrutura do suporte. A atividade desses catalisadores foi superior àquela atingida por suportes ácidos, tais como sílica e alumina sulfatada. Isso ressalta a capacidade de ajuste da interação conseguida pelo método de encapsulamento.

Por fim, esta tese mostra que a técnica de encapsulamento tem um potencial de aplicação industrial, apesar do método de síntese ainda não permitir um controle afetivo sobre a esfericidade da partícula final de catalisador. O catalisador obtido via encapsulamento mostrou um desempenho superior em termos de atividade e ativação em concentrações reduzidas de MAO em comparação com outros métodos de imobilização e tipos de suportes. Além disso, foi possível controlar a distribuição de massa molar do polímero, o que não é possível de ser realizado com um único metalloceno polimerizando em uma única condição de reação.

## Apêndice A - Detalhamento da Modelagem Matemática da Cinética de Polimerização

Neste capítulo é apresentado um detalhamento da modelagem matemática da cinética de polimerização e da aplicação do método dos momentos para possibilitar a solução do modelo.

As Equações A.1-4 são obtidas a partir do balanço material envolvendo os sítios ativos e desativos.

$$\frac{dS_M}{dt} = -k_p S_M M - k_d S_M I \quad (.1)$$

$$\frac{dS_H}{dt} = k_{t\beta} \sum_{r=1}^{\infty} P_r + k_{tH} H \sum_{r=1}^{\infty} P_r - k_p S_H M - k_d S_H I \quad (.2)$$

$$\frac{dS_E}{dt} = k_{tM} M \sum_{r=1}^{\infty} P_r - k_p S_E M - k_d S_E I \quad (.3)$$

$$\frac{dS_d}{dt} = k_d S_M I + k_d S_H I + k_d S_E I \quad (.4)$$

O balanço de material para as cadeias de polímero em crescimento (polímero vivo) é dado pelas Equações A.5-6. Para facilitar o equacionamento, o balanço é separado para a inserção de primeira unidade de monômero e para as demais inserções.

$$\frac{dP_1}{dt} = k_p S_M M + k_p S_H M + k_p S_E M - k_p P_1 M - k_{t\beta} P_1 - k_{tM} P_1 M - k_{tH} P_1 H \quad (.5)$$



$$\frac{d\left(\sum_{r=2}^{\infty} P_r\right)}{dt} = k_p M \sum_{r=2}^{\infty} P_{r-1} - k_{t\beta} \sum_{r=2}^{\infty} P_r - k_{tM} M \sum_{r=2}^{\infty} P_r - k_{tH} H \sum_{r=2}^{\infty} P_r - k_p M \sum_{r=2}^{\infty} P_r \quad (.6)$$

As balanço total é dado pela soma das cadeias com uma unidade de monômero e as demais, conforme a Equação A.7.

$$\begin{aligned} \frac{d\left(\sum_{r=1}^{\infty} P_r\right)}{dt} &= \frac{dP_1}{dt} + \frac{d\left(\sum_{r=2}^{\infty} P_r\right)}{dt} = k_p S_M M + k_p S_H M + k_p S_E M - k_p P_1 M - k_{t\beta} P_1 - k_{tM} P_1 M \\ &- k_{tH} P_1 H + k_p M \sum_{r=2}^{\infty} P_{r-1} - k_{t\beta} \sum_{r=2}^{\infty} P_r - k_{tM} M \sum_{r=2}^{\infty} P_r - k_{tH} H \sum_{r=2}^{\infty} P_r - k_p M \sum_{r=2}^{\infty} P_r \end{aligned} \quad (.7)$$

Algumas simplificações são feitas unindo os somatórios envolvendo as reações de terminação. Por exemplo:  $k_{t\beta} P_1 + k_{t\beta} \sum_{r=2}^{\infty} P_r = k_{t\beta} \sum_{r=1}^{\infty} P_r$ . Além disso, os termos  $k_p M \sum_{r=2}^{\infty} P_{r-1}$  e  $\left(-k_p M \sum_{r=2}^{\infty} P_r - k_p P_1 M\right)$  se anulam, o que pode ser visto facilmente pela expansão dos somatórios. Dessa forma, a Equação A.7 resulta na Equação A.8, onde todos os somatório estão no intervalo de 1 a  $\infty$ .

$$\frac{d\left(\sum_{r=1}^{\infty} P_r\right)}{dt} = k_p S_M M + k_p S_H M + k_p S_E M - k_{t\beta} \sum_{r=1}^{\infty} P_r - k_{tM} M \sum_{r=1}^{\infty} P_r - k_{tH} H \sum_{r=1}^{\infty} P_r \quad (.8)$$

A partir deste ponto é possível aplicar a definição dos momentos para as cadeias em crescimento, dada na Equação A.9.

$$\mu = \sum_{r=1}^{\infty} r^n P_r \quad (.9)$$

onde:  $\mu$  é o momento do polímero vivo,  $r$  é o número de unidades de monômero que compõem a cadeia de polímero  $P_r$  e  $n$  é a ordem do momento.

Com a definição de momento para o polímero vivo, o balanço de sítios pode ser reescrito segundo as Equações A.10-13.

$$\frac{dS_M}{dt} = -k_p S_M M - k_d S_M I \quad (.10)$$

$$\frac{dS_H}{dt} = k_{t\beta} \mu_0 + k_{tH} H \mu_0 - k_p S_H M - k_d S_H I \quad (.11)$$

$$\frac{dS_E}{dt} = k_{tM}M\mu_0 - k_pS_E M - k_dS_E I \quad (.12)$$

$$\frac{dS_d}{dt} = k_dS_M I + k_dS_H I + k_dS_E I \quad (.13)$$

A exemplo dos sítios, o balanço do polímero vivo pode também ser reescrito em função dos momentos da cadeia de polímero. Entretanto, faz-se necessário 3 ordens para descrever as massas molares média numérica ( $M_n$ ) e ponderal ( $M_w$ ), além, da polidispersão ( $PD$ ). Assim, os momentos de orden zero ( $\mu_0$ ), um ( $\mu_1$ ) e dois ( $\mu_2$ ) são dados pelas Equações A.14-16, respectivamente.

$$\frac{d\mu_0}{dt} = k_pS_M M + k_pS_H M + k_pS_E M - k_{t\beta}\mu_0 - k_{tH}H\mu_0 - k_{tM}M\mu_0 \quad (.14)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = k_pS_M M + k_pS_H M + k_pS_E M + k_pM\mu_0 - k_{t\beta}\mu_1 - k_{tH}H\mu_1 - k_{tM}M\mu_1 \quad (.15)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_pS_M M + k_pS_H M + k_pS_E M + k_pM(2\mu_1 + \mu_0) - k_{t\beta}\mu_2 - k_{tH}H\mu_2 - k_{tM}M\mu_2 \quad (.16)$$

O mesmo tratamento matemático pode ser aplicado para o balanço das cadeias de polímero morto, resultando nas equações A.17-19 para os momentos de ordem zero ( $\lambda_0$ ), um ( $\lambda_1$ ) e dois ( $\lambda_2$ ), respectivamente.

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = k_{t\beta}\mu_0 + k_{tH}H\mu_0 + k_{tM}M\mu_0 \quad (.17)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = k_{t\beta}\mu_1 + k_{tH}H\mu_1 + k_{tM}M\mu_1 \quad (.18)$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = k_{t\beta}\mu_2 + k_{tH}H\mu_2 + k_{tM}M\mu_2 \quad (.19)$$

# Referências

Abuin, E.; Lissi, E.; Gargallo, L.; Radic, D. **Macromoléculas em Solución**. Santiago: PNUD-UNESCO, 1987.

Ahn, H.; Marks, T.J. **Supported Organometallics. Highly Electrophilic Cationic Metallocene Hydrogenation and Polymerization Catalysts Formed via Protonolytic Chemisorption on Sulfated Zirconia**. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 13533-13534 (1998).

Ahn, H.; Marks, T.J. **High-resolution Solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR Studies of Chemisorbed Organometallics. Chemisorptive Formation of Cation-like and Alkylidene Organotantalum Complexes on High Surface Area Inorganic Oxides**. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 7103-7110 (2002).

Alexiades, A.; Andes, C. **Revised Particle Growth Model for Supported Metalloceno Catalyst Copolymerization**. *Appl. Math. Model.* **32**, 99-111 (2008).

Alonso, C.; Antiñolo, A.; Carrillo-Hermogilla, F.; Carrión, P.; Otero, A.; Sancho, J.; Villaseñor, E. **Modified Silica as Supports for Single-site Zirconocene Catalysts**. *J. Mol. Catal. A, Chem.* **220**, 286-296 (2004).

Alsyouri, H.M. **Synthesis of ordered mesoporous silica and alumina with controlled macroscopic morphologies**. Tese de doutorado, University of Cincinnati, Cincinnati (EUA), 2004.

Alt, H.G.; Ernst, R. **Dinuclear Ansa Zirconocene Complexes as Dual-site Catalysts for the Polymerization of Ethylene**. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **195** 11-27 (2003).

Alt, H.G.; Ernst, R.; Böhmer, I.K. **Dinuclear Ansa Zirconocene Complexes Containing a Sandwich and a Half-sandwich Moiety as Catalysts for the Polymerization of Ethylene**. *J. Organometal. Chem.* **658** 259-265 (2002).

Alt, H.G.; Köppl, A. **Effect of the Nature of Metallocene Complexes of the Group IV Metals on the Their Performance in Catalytic Ethylene and Propylene Polymerization**. *Chem. Rev.* **100**, 1205-1221 (2000).

Babushkin, D.E.; Brintzinger, H.-H. **Activation of Dimethyl Zirconocene by Methylaluminoxane (MAO)-Size Estimate for Me-MAO<sup>-</sup> Anion by Pulsed Field-gradient NMR**. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 12869-12873 (2000).

Babushkin, D.E.; Semikolenova, N.V.; Zakharov, V.A.; Talsi, E.P. **Mechanism of Dimethylzirconocene Activation with Methylaluminoxane: NMR Monitoring of Intermediates at High Al/Zr Ratios**. *Macromol. Chem. Phys.* **201**, 558-567 (2000).

Bates, D.M.; Watts, D.G. **Nonlinear Regression Analysis and Its Applications**. New York: John Wiley and Sons, 1988.

Beigzadeh, D.; Soares, J.B.P.; Hamielec, A.E. **Recipes for Synthesizing Polyolefins with Tailor-Made Molecular Weight, Polydispersity Index, Long-Chain Branching Frequencies, and Chemical Composition**

**Using Combined Metallocene Catalyst Systems in a CSTR at Steady State.** *J. Appl. Polym. Sci.* **71**, 1753-1770 (1999).

Bellamy, L.J. **The Infrared Spectra of Complex Molecules**, 3rd Ed., University Press: Cambridge, 1975.

Bergna, H.E. **Colloid Chemistry of Silica: An Overview.** In *Colloidal Silica, Fundamentals and Applications*, Bergna, H.E.; Roberts, W.O. (Eds.), Boca Raton: CRC Press, 2006.

Bianchini, D.; Bichinho, K.M.; Santos, J.H.Z. **Polyethylene Produced with Zirconocenes Immobilized on MAO-modified Silicas.** *Polymer* **43**, 2937-2945 (2002).

Bicerano, J. **Prediction of Polymer Properties.** Marcel Dekker: New York, 1996.

Bliemeister, J.; Hagendorf, W.; Harder, A.; Heitmann, B.; Schimmel, I.; Schmedt, E.; Schnuchel, W.; Sinn, H.; Tikwe, L.; von Thienen, N.; Urlass, K.; Winter, H. e Zarncke, O. **The Role of MAO-activators.** In *Ziegler Catalysts: Recent Scientific Innovations and Technological Improvements*, Fink G. Eds., Springer-Verlag: Berlin, 1995.

Blom, R.; Dahl, I. M. **On the Sensitivity of Metallocene Catalysts Toward Molecular Hydrogen During Ethylene Polymerization.** *Macromol. Chem. Phys.* **200**, 442-449 (1999).

Blom, R.; Dahl, I. M.; Heyn, R. H.; Swang, O. **Polymerisation with Metallocene Catalysts in the Presence of Hydrogen. International Symposium on the Future Technology for Polyolefin and Olefin Polymerization Catalysis**, Tokyo, Japan (2001).

Bochmann, M. **Kinetic and Mecahnistic Aspects of Metallocene Polymerisation Catalysts.** *J. Organometallic Chem.* **689**, 3982-3998 (2004).

Bodoardo, S.; Geobaldo, F.; Penazzi, N.; Arrabito, M.; Rivetti, F.; Spano, G.; Lambert, C.; Zecchina, A. **Voltammetric Characterization of Structural Titanium Species in Zeotypes.** *Electrochem. Comm.* **2**, 349-352 (2000).

Bonelli, B.; Cozzolino, M.; Tesser, R.; Di Serio, M.; Piumetti, M.; Garrone, E.; Santacesaria, E. **Study of the Surface Acidity of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Catalysts by Means of FTIR Measurements of CO and NH<sub>3</sub> Adsorption.** *J. Catal.* **246**, 293-300 (2007).

Bonino, F.; Damin, A.; Ricchiardi, G.; Ricci, M.; Spano, G.; D'Aluisio, R.; Zecchina, A.; Lamberti, C.; Prestipino, C.; Bordiga, S. **Ti-Peroxo Species in the TS-1/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O System.** *J. Phys. Chem. B* **108**, 3573-3583 (2004).

Boukari, H.; Lin, J.S.; Harris, M.T. **Small-Angle X-Ray Scattering Study of the Formation of Colloidal Silica Particles from Alkoxides: Primary Particles or Not?** *J. Colloids Interf. Sci.* **194**, 311-318 (1997).

Bourget, L.; Corriou, R. J. P.; Leclereq, D.; Mutin, P. H.; Vioux, A. **Non-hydrolytic Sol-gel Routes to Silica.** *J. Non-Cryst. Solids* **242**, 81-91 (1998).

Brown, G.M. **Thermal Decomposition of the Halide and Pseudohalide Derivatives of Bis(cyclopentadienyl)titanium(IV).** *Inorg. Chem.* **28**, 3028-3032 (1989).

Breese, D.R. **Modeling the Effects of Solid State Orientation on Blown High Molecular Weight High Density Polyethylene Films: a Composite Theory Approach.** Tese de mestrado, University of Cincinnati, Cincinnati (EUA), 2005.

Brintzinger, H.H.; Fischer, D.; Mülhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R.M. **Stereospecific Olefin Polymerization with Chiral Metallocene Catalysts.** *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **43**, 1143-1170 (1995).

Bruaseth, I.; Soares, J.B.P.; Rytter, E. **Crystallization Analysis Fractionation of Ethene/1-hexene Copolymers Made with MAO-activated Dual-site (1,2,4-Me<sub>3</sub>Cp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> e (Me<sub>5</sub>Cp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> System.** *Polymer* **45** 7853-7861 (2004).

Busico, V.; Cipullo, R.; Chadwick, J. C.; Modder, J. F.; Sudmeijer, O. **Effects of Regiochemical and Stereochemical Errors on the Course of Isotactic Propene Polyinsertion Promoted by Homogenous Ziegler-Natta Catalysts.** *Macromol.* **27**, 7538-7543 (1994).

Busico, V.; Cipullo, R.; Cutillo, F.; Vacatello, M. **Metallocene-catalyzed Propene Polymerization: From Microstructure to Kinetics, 1. C<sub>2</sub>-symmetric ansa-Metallocenes and the "Trigger" Mechanism.** *Macromol.* **35**, 349-354 (2002).

Campos, J.M.; Ribeiro, M.R.; Lourenço, J.P.; Fernandes, A. **Ethylene Polymerization with Zirconocene Supported in Al-modified MCM-41: Catalytic Behaviour and Polymer Properties.** *J. Mol. Catal. A: Chem.* **277**, 93-101 (2007).

Cao, S.; Yeung, K.L.; Yue, P-L. **An Investigation of Trichloroethylene Photocatalytic Oxidation on Mesoporous Titania-silica Aerogel Catalysts.** *Appl. Catal. B: Environ.* **76**, 64-72 (2007).

Castro-Martins, S.; Khouzami, S.; Tuel, A.; Taârit, Y.B.; Murr, N.E.; Sellami, A. **Characterization of Titanium Silicalite Using TS-1-modified Carbon Paste Electrodes.** *J. Electroanal. Chem.* **350**, 15-28 (1993).

Castro-Martins, S.; Tuel, A.; Taârit, Y.B. **Cyclic Voltammetric Characterization of Titanium Silicalite TS-1.** *Zeolites* **14**, 130-136 (1994).

Che, M.; Bonneviot, L. **The Role of Properties of Transition Metal Ions and the Role of the Support As a Function of Catalyst Preparation.** In *Successful Design Of Catalysts*, Inuit, T. (Ed.), Amsterdam: Elsevier, 1988.

Chen, Y.; Liu, X. **Modeling Mass Transport of Propylene Polymerization.** *Polym.* **46**, 9434-9442 (2005).

Chen, E.Y.-X.; Marks, T.J. **Cocatalysts for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization: Activators, Activation Processes, and Structure-Activity Relationships.** *Chem. Rev.* **100**, 1391-1434 (2000).

Chen, Y.-X.; Yang, S.; Stern, C.L.; Marks, T.J. **Organo-Lewis Acids As Cocatalysts in Cationic Metallocene Polymerization Catalysis. Unusual Characteristics of Sterically Encumbered Tris(perfluorobiphenyl)borane.** *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 12451-12452 (1996).

Chen, Y.-X.; Metz, M.V.; Li, L.; Stern, C.L.; Marks, T.J. **Sterically Encumbered (Perfluoroaryl) Borane and Aluminate Cocatalysts for Tuning Cation-Anion Ion Pair Structure and Reactivity in Metallocene Polymerization Processes. A Synthetic, Structural, and Polymerization Study.** *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 6287-6305 (1998).

Chien, J. C. W.; Wang, B-P. **Metallocene-Methylaluminoxane Catalysts for Olefin Polymerization. V. Comparison of  $Cp_2ZrCl_2$  and  $CpZrCl_3$ .** *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* **28**, 15-38 (1990).

Chien, J.C.W.; Nozaki, T.J. **Ethylene-hexene Copolymerization by Heterogeneous and Homogeneous Ziegler-Natta Catalysts and the "Comonomer" Effect.** *Polym. Sci., Polym. Chem.* **31** 227-237 (1993)

Chien, J.C.W. **Advances in Ziegler Catalysts.** In *Ziegler Catalysts: Recent Scientific Innovations and Technological Improvements*, Fink G. Eds., Berlin: Springer-Verlag, 1995.

Chien, J.C.W. **Supported Metallocene Polymerization Catalysis.** In *Metallocene-based Polyolefins*, Scheirs, J; Kaminsky, W (Eds), Chichester: John Wiley and Sons, 1999.

Cho, H.S.; Choi, Y.H.; Lee, W.Y. **Characteristics of Ethylene Polymerization over Ziegler-Natta/metallocene Catalysts. Comparison Between Hydrid and Mixed Catalysts.** *Catalysis Today* **63**, 523-530 (2000).

Choi, K.Y.; Park, S.Y.; Han, J.J. Kebede, B.; Song, K.H. **Metallocene Catalyzed Copolymerization of Ethylene and Norbornene.** In *Future Technology for Polyolefin and Olefin Polymerization Catalysis*. Terano, M; Shiono, T. (Eds.), Tokyo: Technology and Education Publishers, 2002.

Ciardelli, F.; Altomare, A.; Michelotti, M. **From Homogeneous to Supported Metallocene Catalysts.** *Catal. Today* **41**, 149-157 (1998).

Coates, G.W. **Precise Control of Polyolefins Stereochemistry Using Single-site Metal Catalysts.** *Chem. Rev.* **100**, 1223-1252 (2000).

Coevoet, D., Cramail, H.; Deffieux, A. **U.V./visible Spectroscopic Study of the  $rac$ -Et(Ind) $_2$ ZrCl $_2$ /MAO Olefin Polymerization Catalytic System, 1 Investigation in Toluene.** *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 1451-1457 (1998).

Colthup, N. B. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy.** 3rd Ed., Academic: San Diego, c1990.

Conner, W.C.; Cevallos-Candau, J.F.; Weist, E.L.; Pajares, J.; Mendioroz, S.; Cortés, A. **Characterization of Pore Structure: Porosimetry and Sorption.** *Langmuir* **2**, 151-154 (1986).

Conner, W.C.; Webb, S.W.; Spanne, S.; Jones, K.W. **Use of X-ray Microscopy and Synchrotron Microtomography to Characterize Polyethylene Polymerization Particles.** *Macromol.* **23**, 4742-4747 (1990).

Conte, A; Marques, M.F.V. **Magnesium Chloride Supporting Metallocene Catalysts in Olefin Polymerization.** *Eur. Polym. J.* **37**, 1887-1893 (2001).

- Costa, F.G.; Braga, E.A.; Brandão, S.T.; Espeleta, A.F.; da Rocha, Z.N.; Simplicio, L.M.T.; Sales, E.A. **Infrared and ultraviolet-visible spectroscopic studies of silica, [(Cp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>] and trimethylaluminum interactions.** *Appl. Catal. A: Gen.* **290**, 221-226 (2005).
- Covezzi, M; Meier, G. e Mei, G. **Polymerization Process.** US Application N° 20060058474, 16.03.2006.
- Crist, B. **Yet Another Visit to the Melting of Polyethylene Crystals.** *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **45**, 3231-3236 (2007).
- Cruz, V.; Ramos, J.; Muñoz-Escalona, A.; Lafuente, P.; Peña, B.; Martinez-Salazar, J. **3D-QSAR Analysis of Metallocene-based Catalysts Used in Ethylene Polymerisation.** *Polymer* **45**, 2061-2072 (2004).
- Cruz, V.L.; Martinez, S.; Martinez-Salazar, J.; Polo-Cerón, D.; Gómez-Ruiz, S.; Fajardo, M.; Prashar, S. **3D-QSAR Study of ansa-metallocene Catalytic Behavior in Ethylene Polymerization.** *Polymer* **48**, 4663-4674 (2007).
- D'Agnilo, L.; Soares, J. B. P.; Penlides, A. **Controlling Molecular Weight Distributions of Polyethylene by Combining Soluble Metallocene/MAO Catalysts.** *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* **36**, 831-840 (1998).
- Davis, R. J.; Liu, Z. **Titania-Silica: A Model Binary Oxide Catalyst System.** *Chem. Mater.* **9**, 2311-2324 (1997).
- Davydov, A.A. **Infrared Spectroscopy of Adsorbed Species on Surface of Transition Metal Oxides.** New Delhi: Thompson Press, 1990.
- De Angelis, F.; Sgamellatti, A.; Re, N. **Density Functional Study of CO Insertion into the Metal-Alkyl Bond in Bis(cyclopentadienyl)-Zr-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.** *Organometallics* **19**, 4904-4911 (2000).
- De Gennes, P-G. **Scaling Concepts in Polymer Physics.** Cornell University Press: London, 1979.
- Dong, X.; Wang, L.; Wang, W.; Yu, H.; Wang, J; Chen, T.; Zhao, Z. **Preparation of Nano-polyethylene Fibers and Floccules using MCM-41-supported Metallocene Catalytic System under Atmospheric Pressure.** *Eur. Polym. J.* **41**, 797-803 (2005).
- Duderstadt, R.E.; Tsuie, B.M.; Macha, S.F.; Limbach, P.A. **Investigation of Single-site Zirconium Azaborolanyl Complexes by Laser Desorption Ionization Time of Flight Mass Spectrometry.** *Anal. Chim. Acta* **596**, 124-13 (2007).
- Dunn, B.; Miller, J. M.; Dave, B.C.; Valentine, J.S.; Zink, J.I. **Strategies for Encapsulating Biomolecules in Sol-gel Matrices.** *Acta Mater.* **46**, 737-741 (1998).
- Estenez, D.A., Chiovetta, M.G. **Olefin Polymerization Using Supported Metallocene Catalysts: Process Representation Scheme and Mathematical Model.** *J. Appl. Polym. Sci.* **81**, 285-311 (2001).
- Fan, G.; Dong, J-Y. **An Examination of Aluminum Chain Transfer Reaction in rac-Me<sub>2</sub>Si[2-Me-4-Naph-Ind]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO – Catalyzed Propylene Polymerization and Synthesis of Aluminum-terminated Isotactic Polypropylene with Controlled Molecular Weight.** *J. Mol. Cat. A, Chem.* **236**, 246-252 (2005).
- Fink, G.; Steinmetz, B.; Zechlin, J.; Przybyla, C.; Tesche, B. **Propene Polymerization with Silica-supported Metallocene/MAO Catalysts.** *Chem. Rev.* **100**, 1377-1390 (2000).
- Fink, G.; Tesche, B.; Knoke, S. **In Situ Microscopy Combined with Ex Situ Electron Microscopy.** In Current Achievements on Heterogeneous Olefin Polymerization Catalysts, Terano, M. (Ed.), Nagoya:Sankeisha. Co., Ltd., 2004.
- Fischer, D.; Mülhaupt, R. **Reversible and Irreversible Deactivation of Propene Polymerization Using Homogeneous Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/methylaluminumoxane Ziegler-Natta Catalysts.** *J. Organometallic Chem.* **417**, C7-C11 (1991).
- Floyd, S; Choi, K. Y.; Taylor, T. W. e Ray, W.H. **Polymerization of Olefins Through Heterogenous Catalysts: III. Particle Modelling with an Analysis of Intraparticle Heat and Mass Transfer Effects.** *J. Appl. Polym. Sci.* **32**, 2935-2960 (1986a).
- Floyd, S; Choi, K. Y.; Taylor, T. W. e Ray, W.H. **Polymerization of Olefins Through Heterogenous Catalysts: IV. Modeling of Heat and Mass Transfer Resistance in the Polymer Particle Boundary Layer.** *J. Appl. Polym. Sci.* **31**, 2231-2265 (1986b).
- Fontes, C.H.; Mendes, M. **Analysis of an Industrial Continuous Slurry Reactor for Ethylene-butene Copolymerization.** *Polym.* **46**, 2922-2932 (2005).
- Fraile, J.M.; Garcia, J.I.; Mayoral, J.A.; Vispe, E. **Catalytic Sites in Silica-siported Titatium Catalysts: Silsesquioxane Complexes as Models.** *J. Catal.* **233**, 90-99 (2005).

Franceschini, F.C.; Tavares, T.T.R.; Santos, J.H.Z.; Soares, J.B.P.; Ferreira, M.L. **Comparative Study of Propylene Polymerization using  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{RInd})_2\text{ZrCl}_2/\text{SiO}_2\text{-SMAO}/\text{AlR}_3$  and  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{RInd})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  (R= Me, H).** *Polymer* **48**, 1940-1953 (2007).

Frauenrath, H.; Keul, H.; Höcker, H. **Coexistence of Two Active Species in the Polymerization of 1-Hexene Catalyzed with Zirconocene/MAO Catalysts.** In *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*, Kaminsky, W. (Ed.), Springer-Verlag: Heidelberg, 1999.

Fu, X.; Clark, L. A.; Yang, Q.; Anderson, M. A. **Enhanced Photocatalytic Performance of Titania-based Binary Metal Oxides:  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ .** *Environ. Sci. Technol.* **30**, 647-653 (1996).

Galland, G.B.; Santos, J.H.Z.; Stedile, F.C.; Greco, P.P.; Campani, A.D. **Ethylene Homo- and Copolymerization Using  $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$  Grafted on Silica Modified with Spacers.** *J. Mol. Catal. A, Chem.* **210**, 149-156 (2004).

Gao, R.; Yang, X.; Dai, W.-L.; Le, Y.; Li, H.; Fan, K. **High-activity, Single-site Mesoporous  $\text{WO}_3\text{-MCF}$  Materials for the Catalytic Epoxidation of Cycloocta-1,5-diene with Aqueous Hydrogen Peroxide.** *J. Catal.* **256**, 259-267 (2008).

Gianotti, E.; Oliveira, E.C.; Coluccia, S.; Pastore, H.O.; Marchese, L. **Synthesis and Surface Properties of Ti-containing Mesoporous Aluminophosphates. A Comparison with Ti-grafted Mesoporous Silica Ti-MCM-41.** *Inorg. Chim. Acta* **349**, 259-264 (2003a).

Gianotti, E.; Frache, A.; Coluccia, S.; Thomas, J.M.; Maschmeyer, T.; Marchese, L. **The Identity of Titanium Centres in Microporous Aluminophosphates Compared with Ti-MCM-41 Mesoporous Catalyst and Titanosilsesquioxane Dimer Molecular Complex: a Spectroscopy Study.** *J. Mol. Catal. A, Chem.* **204-205**, 483-489 (2003b).

Gianotti, E.; Bisio, C.; Marchese, L.; Guidotti, M.; Ravasio, N.; Psavo, R.; Coluccia, S. **Ti(IV) Catalytic Centers Grafted on Different Siliceous Materials: Spectroscopic and Catalytic Study.** *J. Phys. Chem. C* **111**, 5083-5089 (2007).

Gibson, V.C.; Spitzmesser, S.K. **Advances in Non-metallocene Olefin Polymerization Catalysis.** *Chem. Rev.* **103**, 283-316 (2003).

Gillis-D'Hamers, I.; Voort, P.V.D.; Vrancken, K.C.; De Roy, G.; Vansant, E.F. **Kinetic Study of the Chemisorption of Diborane on Silica Gel: Application of the Elovich Equation.** *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88**, 65-69 (1992).

Grof, Z.; Kosek, J.; Marek, M. **Modeling of Morphogenesis of Growing Polyolefin Particles.** *AIChE J.* **51**, 2048-2067 (2005a).

Grof, Z.; Kosek, J.; Marek, M. **Principles of the Morphogenesis of Polyolefin Particles.** *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 2389-2404 (2005b).

Grof, Z.; Kosek, J.; Marek, M.; Adler, P. **Modeling of Morphogenesis of Polyolefin Particles: Catalyst Fragmentation.** *AIChE J.* **49**, 1002-1013 (2003).

Grubb, D.T. **A Structural Model for High-modulus Polyethylene Derived from Entanglement Concepts.** *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **21**, 165-188 (1983).

Guimarães, R.; Stedile, F.C.; Santos, J.H.Z. **Ethylene Polymerization with Catalytic Systems Based Supported Metallocenes with varying Steric Hindrance.** *J. Mol. Catal. A, Chem.* **206**, 353-362 (2003).

Guo, C.; Zhang, D.; Wang, F.; Jin, G-X. **Nanofibers of polyethylene produced by SBA-15 supported zirconium catalyst  $[\text{N}-(3\text{-tert-butylsalicylidene})\text{-}4'\text{-allyloxylanilinato}]_2\text{Zr(IV)Cl}_2$ .** *J. Catal.* **234**, 356-363 (2005).

Gürboga, G.; Tel, H.; Altas, Y. **Sorption Studies of Cesium on  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  Mixed Gel Spheres.** *Sep. Pur. Techn.* **47**, 96-104 (2006).

Haag, M.C.; Santos, J.H.Z.; Dupont, J.; Secchi, A.R. **Dynamic Simulation and Experimental Evaluation of EPDM Synthesis with  $\text{EtInd}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  Catalyst System.** *J. Appl. Polym. Sci.* **76**, 425-438 (2000).

Haag, M.C.; Dupont, J.; Stedile, F.C.; dos Santos, J.H.Z. **Metallocene Catalyst Supported on Chemically Modified Silica for Production of Ethylene-propylene Copolymers.** *J. Mol. Catal. A: Chem.* **197**, 223-232 (2003).

Haag, M.C.; Krug, C.; Dupont, J.; Galland, G.B.; Santos, J.H.Z.; Uozumi, T.; Sano, T.; Soga, K. **Effects of Al/Zr Ratio on Ethylene-propylene Copolymerization with Supported-zirconocene Catalysts.** *J. Mol. Catal. A, Chem.* **169**, 275-287 (2001).

- Hadjiivanov, K.; Reddy, B.M.; Knözinger, H. **FTIR Study of Low-temperature Adsorption and Co-adsorption of  $^{12}\text{CO}$  and  $^{13}\text{CO}$  on a  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  Mixed Oxide.** *Appl. Catal. A: Gen.* **188**, 355-360 (1999).
- Hadjiivanov, K.; Lamotte, J.; Lavalley, J.-C. **FTIR Study of Low-Temperature CO Adsorption on Pure and Ammonia-Precovered  $\text{TiO}_2$  (Anatase).** *Langmuir* **13**, 3374-3381 (1997).
- Hammawa, H.; Wanke, S.E. **Gas Phase Olefin Polymerization over Supported Metallocene/MAO Catalysts: Influence of Support on Activity and Polydispersivity.** *Polymer Int.* **55**, 426-434 (2006).
- Han, T.K.; Young, S.K.; Park, J.W.; Woo, S.I. **Determination of the Number of Active Sites for Olefin Polymerization Catalyzed over Metallocene/MAO Using the CO Inhibition Method.** *Macromol.* **29**, 7305-7309 (1996).
- Harland, R. S.; Peppas, N. A. **Solute Diffusion in Swollen Membranes VI. A Model for Diffusion in Heterogeneous Media.** *Polym. Bull.* **18**, 553-556 (1987).
- Harrison, D.; Coulter, I. M.; Wang, S.; Nistala, S.; Kuntz, B.A.; Pigeon, M.; Tian, J.; Collins, S. **Olefin Polymerization Using Supported Metallocene Catalysts: Development of High Activity Catalysts for Use in Slurry and Gas Phase Ethylene Polymerization.** *J. Mol. Cat. A, Chem.* **128**, 65-77 (1998).
- Hay, J. N.; Haval, H. M. **Preparation of Inorganic Oxides via a Non-hydrolytic Sol-gel Route.** *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **13**, 109-112 (1998).
- Hench, L.L.; West J.K. **The Sol-gel Process.** *Chem. Rev.* **90**, 32-72 (1990).
- Henrist, C.; Rulmont, A.; Cloots, R. **Synthesis and Characterization of Inorganic, Lamellar Nanofillers with High Aspect Ratio.** *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 1023-1027 (2007).
- Hiemenz, P., **Principles of Colloid and Surface Chemistry**, 3<sup>rd</sup> ed., CRC: New York, 1997.
- Himmelblau, D.M. **Process Analysis by Statistical Methods.** 2nd Ed., Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1967.
- Hlatky, G.G. **Heterogeneous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization.** *Chem. Rev.* **100**, 1347-1376 (2000).
- Hong, S-U. **Prediction of Polymer/solvent Diffusion Behavior Using Free-volume Theory.** *Ind. Eng. Chem. Res.* **34**, 2536-2544 (1995).
- Horácková, B.; Grof, Z.; Kosek, J. **Dynamics of Fragmentation of Catalyst Carriers in Catalytic Polymerization of Olefins.** *Chem. Eng. Sci.* **62**, 5264-5270 (2007).
- Huang, J.; Rempel, G. **Kinetic Study of Propylene Polymerization using Et(H4Ind)2ZrCl2/methylaluminoxane Catalysts.** *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 1151-1157 (1997).
- Huo, C.; Ren, X.H.; Liu, B.P.; Yang, Y.R.; Rong, S.X. **Fractal Approach for Modeling the Morphology Evolution of Olefin Polymerization with Heterogeneous Catalysts.** *J. Appl. Polym. Sci.* **90**, 1463-1470 (2003).
- Hutchinson, R.A.; Chien, C.M.; Ray, W.H. **Polymerization of Olefins through Heterogeneous Catalysis X: Modeling of Particle Growth and Morphology.** *J. Appl. Polym. Sci.* **44**, 1389-1414 (1992).
- Ikenaga, K.; Chen, S.; Ohshima, M-A; Hurokawa, H.; Miura, H. **Ethylene Polymerization over Zirconocenes Supported on Alumina- and Titania-based Acidic Oxides.** *Catalysis Communications* **8**, 36-38 (2007).
- Imhoff, D.W.; Simeral, L.S.; Sangokoya, S.A. Peel, J.H. **Characterization of Methylaluminoxane and Determination of Trimethylaluminum Using Proton NMR.** *Organometallics* **17**, 1941-1945 (1998).
- Jamjah, R.; Zohuri, G.H.; Javaheri, M.; Nekoomanesh, M.; Ahmadjo, S.; Farhadi, A. **Synthesizing UHMWPE Using Ziegler-Natta Catalyst System of  $\text{MgCl}_2$ (ethoxide type)/ $\text{TiCl}_4$ /tri-isobutylaluminum.** *Macromol. Symp.* **274**, 148-153 (2008).
- Jayanarayanan, K.; Thomas, S.; Joseph, K. **Morphology, static and dynamic mechanical properties of in situ microfibrillar composites based on polypropylene/poly (ethylene terephthalate) blends.** *Composites: Part A, Appl. Sci. Manufact.* **39**, 164-175 (2008).
- Jayarathme, K.C.; Jensen, M.D.; Yang, Q. **Polymerization Catalysts and Process for Producing Bimodal Polymers in a Single Reactor.** US Application N° 20070060722, 15.03.2007.
- Jeffrey, G.A., **An Introduction to Hydrogen Bonding**, Oxford University Press: New York, 1997.



Jens, K.; Follestad, A.; Fredriksen, S. B.; Blom, R. e Dahl, I. M. **Supported Titanium Catalyst System**. US Patent Application N° 20040014912, 22.01.2004.

Jensen, M.D.; Martin, J.L.; McDaniel, M.P.; Yang, K.; Thorn, M.G.; Benhan, E.A.; Cymbaluk, T.H.; Sukhadia, A.M.; Krishnaswany, R.K.; Kertok, M.E. **Dual Metallocene Catalyst for Producing Films Resins with Good Machine Direction (MD) Elmendorf Tear Strength**. US Patent N° 7119153, 10.10.2006.

Jongsomjit, B.; Ngamposri, S.; Prasertthdam, P. **Application of Silica/Titania Mixed Oxi-Supported Zirconocene Catalyst for Synthesis of Linear Low-density Polyethylene**. *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 9059-9063 (2005a).

Jongsomjit, B.; Ngamposri, S.; Prasertthdam, P. **Role of Titania Mixed Oxides-supported Metallocene Catalyst During Ethylene/1-octene Copolymerization**. *Catal. Letters* **100**, 139-146 (2005b).

Jongsomjit, B.; Ngamposri, S.; Prasertthdam, P. **Observation of Bimodal Polyethylene Derived from TiO<sub>2</sub>-supported Zirconocene/MAO Catalyst During Polymerization of Ethylene and Ethylene/1-hexene**. *Catal. Letter* **117**, 3-4 (2007).

Kageyama, K.; Tamazawa, J.I.; Aida, T. **Extrusion Polymerization: Catalyzed Synthesis of Crystalline Linear Polyethylene Nanofibers Within a Mesoporous Silica**. *Science* **285**, 2113-2115 (1999).

Kaminsky, W. **Differences in Activities and Polymer Microstructures by Supporting Metallocene Catalysts**. *Kinetics and Catalysis* **47**, 221-226 (2006).

Kaminsky, W. **Polymerization Catalysis**. *Cat. Today* **62**, 23-34 (2000).

Kaminsky, W. **Environmentally Compatible Polymerization of Olefins by the Use of Metallocenes Catalysts**. *Chemosphere* **43**, 33-38 (2001).

Kaminsky, W.; Piel, C. **Tailoring Polyolefins by Metallocene Catalysis: Kinetic and Mechanistic Aspects**. *J. Appl. Catal. A: Chem.* **213**, 15-19 (2004).

Kaminsky, W.; Winkelbach, H. **Influence of Supported Metallocene Catalysts on Polymer Tacticity**. *Topics in Catalysis* **7**, 61-67 (1999).

Karakonstantis, L.; Matralis, H.; Kordulis, Ch.; Lycourghiotis, A. **Tungsten-Oxo-Species Deposited on Alumina. II. Characterization and Catalytic Activity of Unpromoted W(vi)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Prepared by Equilibrium Deposition Filtration (EDF) at Various pH's and Non-Dry Impregnation (NDI)**. *J. Catal.* **162**, 306-319 (1996).

Karakonstantis, L.; Matralis, H.; Kordulis, Ch.; Lycourghiotis, A. **Tungsten-Oxo-Species Deposited on Alumina. II. Characterization and Catalytic Activity of Unpromoted W<sup>(vi)</sup>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Prepared by Equilibrium Deposition Filtration (EDF) at Various pH's and Non-Dry Impregnation (NDI)**. *J. Catal.* **162**, 306-319 (1996).

Kato, K.; Gong, Y.; Saito, T.; Yokogawa, Y. **Preparation and Catalytic Performance of Lipases Encapsulation in Sol-gel Materials**. *Biosc. Biotechnol. Biochem.* **66**, 221-223 (2002).

Keii, T. **An Unified Mechanism of Olefin Polymerization**. In Current Achievements on Heterogeneous Olefin Polymerization Catalysts, Terano, M. (Ed.), Nagoya:Sankeisha. Co., Ltd., 2004.

Keii, T. **On the Initial States of Monomer in Ziegler-Natta-Kaminsky Polymerization**. In Future Technology for Polyolefin and Olefin Polymerization Catalysis, Terano, M.; Shiono, T. (Ed.), Technology and Education Publishers: Tokyo, 2002.

Kepinski, L.; Mista, W.; Okal, J.; Drozd, M.; Maczka, M. **Interfacial Reactions and Silicate Formation in High Surface SiO<sub>2</sub> Impregnated with La Nitrate**. *Solid State Sci.* **7**, 1300-1311 (2005).

Khare, A.; Qin, C.; Ling, M.T.K.; Woo, L. **Rheology and Processing Experience of New Metallocene Polyolefins**. In Metallocene-catalyzed Polymers – Materials, Properties, Processing and Markets. Benedikt, G. M. e Goodall, B. L., William Andrew Publishing/Plastics Design Library, 1998.

Khrushch, N.E.; D'yachkovskii, F.S.; Mar'in, V.P.; Bravaya, N.M. **Reaction of Zirconocenes with Methylaluminumoxane: A Mechanis of Methane Formation**. *Kinetics and Catalysis* **38**, 350-354 (1997).

Kim, J.D.; Soares, J.B.P. **Copolymerization of Ethylene and  $\alpha$ -Olefins with Combined Metallocene Catalysts. II. Mathematical Modeling of Polymerization with Single Metallocene Ctalysts**. *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* **38**, 1417-1426 (2000a).

- Kim, J.D.; Soares, J.B.P. **Copolymerization of Ethylene and  $\alpha$ -Olefins with Combined Metallocene Catalysts. III. Production of Polyolefins with Controlled Microstructures.** *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* **38**, 1427-1432 (2000b).
- Kim, J.D.; Soares, J.B.P.; Rempel, G.L. **Synthesis of Tailor-Made Polyethylene through the Control of Polymerization Conditions Using Selectively Combined Metallocene in a Supported System.** *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* **37**, 331-339 (1999).
- Kim, J.D. **Synthesis of Polyolefins with Controlled Distributions of Molecular Weight and Chemical Composition by Selective Combination of Supported Metallocene/MAO Catalysts.** Tese de doutorado, University of Waterloo, Waterloo (Canadá), 1998.
- Kiparissides, C.; Verros, G.; MacGregor, J.F. **Mathematical Modeling, Optimization, and Quality Control of High Pressure Ethylene Polymerization Reactor.** *J. Macromol. Chem. Phys.* **C33**, 437-527 (1993).
- Kittilsen, P.; McKenna, T.F.; Svendsen, H.; Jakobsen, H.A.; Fredriksen, S.B.; **The Interaction Between Mass Transfer Effects and Morphology in Heterogeneous Olefin Polymerization.** *Chem. Eng. Sci.* **56**, 4015-4028 (2001).
- Kittilsen, P.; McKenna, T.F. **Modelling of Transfer Phenomena on Heterogeneous Ziegler Catalysts: Part 4. Convection Effects in Gas Phase Processes.** *Chem. Eng. Sci.* **56**, 3997-4005 (2001).
- Kittilsen, P.; Swendsen, H.F.; McKenna, T.F. **Viscoelastic Model for Particle Fragmentation in Olefin Polymerization.** *AIChE J.* **49**, 1495-1507 (2003).
- Knözinger H. **Probing Acid Sites by Carbon Monoxide in Acid-base Catalysis: Proceedings of the International Symposium on Acid Base Catalysis.** In Proceedings of the International Symposium on Acid Base Catalysis. Tanabe, K. (Ed.), New York: VHC, 1988.
- Koo, Y.S.; Woo, S.I. **Generation of Active Site Confined inside Supercage of NaY Zeolite on a nano-scale and its Ethylene Polymerization.** *Eur. Polym. J.* **39**, 1553-1557 (2003).
- Krishnan, K.; Stout, P.J.; Watanabe, M. **Characterization of Semiconductor Silicon Using Fourier Transform Infrared Spectrometry.** In Practical Fourier Transformed Infrared Spectroscopy, Ferraro, J.R.; Krishnan, K. (Ed.), Academic Press: San Diego, 1990.
- Kristen, M.O. **Supported Metallocene Catalysts with MAO and Boron Activators.** *Topics in Catalysis* **7**, 89-95 (1999).
- Kumar, A.; Gupta, S. K. **Fundamentals of Polymer Science and Engineering.** McGraw-Hill: New Delhi, 1978.
- Kurumada, K-I; Nakabayashi, H.; Murataki, T; Tanagaki, M. **Structure and Formation Process of Silica Microparticles and Monolithic Gels Prepared by the Sol-Gel Method.** *Colloids Surf. A, Physicochem. Eng. Asp.* **139**, 163 (1998).
- Lafond, L.; Mutin, P.H.; Vioux, A. **Control of the Texture of Titania-silica Mixed Oxides Prepared by Nonhydrolytic Sol-gel.** *Chem. Mater.* **16**, 5380-5386 (2004).
- Lambert, J.B.M.; Shurvell, H.F.; Lightner, D.; Cooks, R.G. **Introduction to Organic Spectroscopy**, 1987.
- Lambert, J.F.; Che, M. **Towards a Better Understanding and Terminology of the Oxide/Transition Metal Complex Interactions.** In Catalysis by Unique Metal Ion Structures in Solid Matrices. From Science to Application, Centi, G.; Bell, A.T.; Wichterlova, B. (Eds), Kluwer, 2001.
- Latham, J.L. **Elementary Reaction Kinetics**, Butterworths: London, 2ed, 1969.
- Laurence, R.L.; Chiovetta, M.G. **Heat and mass transfer during olefinpolymerization from the gas phase.** In Polymer Reaction Engineering: Influence of Reaction Engineering on Polymer Properties. Reichert, K.H., Geisler, G. (Eds.), Munich: Hanser Publishers, p. 73, 1983.
- Lee, D.-H.; Choi, Y.-S.; Park, S.C.; Noh, S.K. **Cycloolefin Copolymer Prepared with Ansa-metallocene Catalyst.** In Current Achievements on Heterogeneous Olefin Polymerization Catalysts. Terano, M. (Ed.), Nagoya: Sankeisha Co., Ltd., 2004.
- Lippits, D. **Controlling the Melting Kinetic of Polymers; a Route to New Melt State.** Tese de doutorado, Eindhoven University of Technology, Eindhoven (Holanda), 2007.
- Livage, J. **Sol-gel Processes.** *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **2**, 132-138 (1997).
- Loos, J.; Arndt-Rosenau, M.; Weingarten, U.; Kaminsky, W.; Lemstra, P.J. **Melting Behavior of Nascent Polyolefins Synthesized at Various Polymerization Conditions.** *Polym. Bul.* **48**, 191-198 (2002).

Loos, J.; Lemstra, P.J.; Kimmenade, E.M.E.; Niemantsverdriet, J.W.; Höhne, G.W.H.; Thüne, P.C. **Nascent Morphology of Polyethylene Polymerized on Flat Model Catalysts.** *Polym. Int.* **53**, 824-827 (2004).

Lu, Y.-H.; Lu, Y.-W.; Wu, C.-L.; Shao, Q.; Chen, X.-L.; Bimbong, R.N.B. **UV-visible Spectroscopy Study of the Salicylaldehyde Benzoylhydrazone and its Cobalt Complexes.** *Spectrochimica Acta Part A* **65**, 695-701 (2006).

Lüstig, S. R.; Peppas, N. A. **Solute Diffusion in Swollen Membranes. IX. Scaling Laws for Solute Diffusion in Gels.** *J. Appl. Polym. Sci.* **36**, 735-747 (1988).

Lützow, N.; Tihminlioglu, A.; Danner, R.P.; Duda, J.L.; De Haan, A.; Warnier, G.; Zielinski, J.M. **Diffusion of Toluene and n-Heptane in Polyethylenes of Different Crystallinity.** *Polymer* **40**, 2797-2803 (1999).

Marck, H.F.; Bikales, N.; Overberger, C.G.; Menges, G.; Kroschwitz, J.I. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol. 3, 2<sup>nd</sup> ed., New York: John Wiley and Sons, 1985.

Marques, M.F.V.; Pombo, C.C.; Silva, R.A. e Conte, A. **Binary Metallocene Supported Catalysts for Propylene Polymerization.** *Eur. Polym. J.* **39**, 561-567 (2003).

Marques, M.F.V.; Moreira, S.C. **ZSM-5 Acid Zeolite Supported Metallocene Catalysts for Ethylene Polymerization.** *J. Mol. Catal. A, Chem.* **192**, 93-102 (2003).

Martin, J.L.; Thorn, M.G.; McDaniel, M.P.; Jensen, M.D.; Yang, Q.; DesLauriers, P.J.; Kertok, M.E. **Polymerization Catalysts and Process for Producing Bimodal Polymers in a Single Reactor.** US Application N° 20070043176, 22.02.2007.

Masaro, L.; Zhu, X.X. **Physical Models of Diffusion for Polymer Solutions, Gels and Solids.** *Prog. Polym. Sci.* **24**, 731-775 (1999).

Massiera, G.; Ramos, L.; Ligoure, C. **Role of the Size Distribution in Elasticity of Entangled Living Polymer Solutions.** *Europhys. Lett.* **57**, 127-133 (2002).

McDaniel, M.P.; Cantor, D.M. **Hydrogen Transfer During Propagation of the Phillips Catalyst.** *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **21**, 1217-1221 (1983).

McDaniel, M.P. **Influence of Porosity on PE Molecular Weight from the Phillips Cr/silica Catalyst.** *J. Catalysis* **261**, 34-49 (2009).

McDaniel, M.P. **Fracturing Silica-based Catalysts During Ethylene Polymerization.** *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **19**, 1967-1976 (1981).

McKenna, T.F.; Soares, J.B.P. **Single Particle Modelling for Olefin Polymerization on Supported Catalysts: A Review and Proposals for Future Developments.** *Chem. Eng. Sci.* **56**, 3931-3949 (2001).

McKittrick, M.; Jones, C.W. **Effect of Site Isolation on the Preparation and Performance of Sílica-immobilized Ti CGC-inspired Ethylene Polymerization Catalysts.** *J. Catal.* **227**, 186-201 (2004).

Merquior, D.M.; Lima, E.L.; Pinto, J.C. **Modelagem do Processo de Fragmentação de Catalisadores Suportados Durante a Pré-polimerização de Olefinas.** *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **12**, 220-227 (2002).

Meverden, C.C. e Ford, E.A. **Olefin Polymerization Catalyst Component Supported on a Copolymer of an Olefin and an Unsaturated Silane.** US Patent N° 5661095, 26.08.1997.

Mink, R.I.; Nowlin, T.E.; Shirodkar, P.P.; Schregenberger, S. D. e Tsien, G. O. **Process for Controlling the MWD of a Broad/Bimodal Resin Produced in a Single Reactor.** US Patent N° 5525678, 11.06.1996.

Miri, M.; Hetzer, D.; Miles, A.; Pecak, M.; Riscili, B. **Ethylene/ $\alpha$ -olefin Copolymerization with Dimethylsilyl-bis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirconium dichloride and Methylaluminoxane: Influences on Polymerization Activity and Molecular Weight.** In *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*, Kaminsky, W. (Ed.), Springer-Verlag: Heidelberg, 1999.

Möhring, P.C.; Coville, N.J. **Group 4 Metallocene Polymerisation Catalysts: Quantification of Ring Substituent Steric Effects.** *Coord. Chem. Rev.* **250**, 18-35 (2006).

Mülhaupt, R. **Novel Polyolefin Materials and Processes: Overview and Prospects.** In *Ziegler Catalysts: Recent Scientific Innovations and Technological Improvements*, Fink G. Eds., Berlin: Springer-Verlag 1995.

Murata, C.; Yoshida, H.; Kumagai, J.; Hattori, T. **Active Sites and Active Oxygen Species for Photocatalytic Epoxidation of Propene by Molecular Oxygen over TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Binary Oxide.** *J. Phys. Chem. B.* **107**, 4364-4373 (2003).

Nagel, E.J.; Kirillov, V.A.; Ray, W.H. **Prediction of Molecular Weight Distribution for High-density Polyolefins.** *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **19**, 372-379 (1980).

- Nair, S.; Naredi, P.; Kim, S.H. **Formation of High-Stress Phase and Extrusion of Polyethylene due to Nanoconfinements during Ziegler–Natta Polymerization Inside Nanochannels.** *J. Phys. Chem. B* **109**, 12491-12495 (2005).
- Nakamura, A.; Tsutsui, M. **Principles and Applications of Homogenous Catalysis**, Wiley-Interscience: New York, 1980.
- Naydevov, V.; Tosheva, L.; Sterte, J. **Spherical Silica Macrostructure Containing Vanadium and Tungsten Oxides Assembled by the Resin Templating Method.** *Microp. Mesop. Mat.* **55**, 253-263 (2002).
- Nicholas, C. P.; Ahn, H.; Marks, T. J. **Synthesis, Spectroscopy, and Catalytic Properties of Cationic Organozirconium Adsorbates on “Super Acidic” Sulfated Alumina. “Single Site” Heterogenous Catalysts with Virtually 100% Active Sites.** *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 4325-4331 (2003).
- Niederberger, M. **Nonaqueous Sol-gel Routes to Metal Oxide Nanoparticles.** *Acc. Chem. Res.* **40**, 793-800 (2007).
- Niederberger, M.; Bartl, M.H.; Stucky, G.D. **Benzyl Alcohol and Transition Metal Chlorides as a Versatile Reaction System for the Nonaqueous and Low-temperature Synthesis of Crystalline Nano-objects with Controlled Dimensionality.** *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 13642-13643 (2002).
- Niegisch, W.D.; Crisafulli, S.T.; Nagel, T.S.; Wagner, B.E. **Characterization Techniques for the Study of Silica Fragmentation in the Early Stages of Ethylene Polymerization.** *Macromol.* **25**, 3910-3916 (1992).
- Nitta, K.-h. **A Molecular Theory for Mechanical Properties Of Polyolefin Solids. In Future Technology for Polyolefin and Olefin Polymerization Catalysis.** In Future Technology for Polyolefin and Olefin Polymerization Catalysis. Terano, M; Shiono, T. (Eds.), Tokyo: Technology and Education Publishers, 2002.
- Nooijen, G.A.H. **On the Importance of Diffusion of Cocatalyst Molecules Through Heterogeneous Ziegler/Natta Catalysts.** *Eur. Polym. J.* **30**, 11-15 (1994).
- Novokshonova, L.A.; Kovaleva, N.Yu.; Ushakova, T.M.; Meshkova, I.N.; Krashennnikov, V.G.; Ladygina, T.A.; Leipunskii, I.O.; Zhigach, A.N.; Kuskov, M.L. **Partially Hydrolyzed Alkylaluminums as the Active Heterogeneous Components of Metallocene Catalysts.** *Kinetics and Catalysis.* **46**, 853-860 (2005).
- Novokshonova, L.; Kovaleva, N.; Ushakova, T.; Meshkova, I.; Krashennnikov, V.; Ladygina, T.; Leipunskii, Y.; Zhigach, A.; Kushov, M. **Study of Active Site Non-uniformity of Supported Ziegler-Natta and Metallocene Catalysts.** In Current Achievements on Heterogeneous Olefin Polymerization Catalysts, Terano, M. (Ed.), Nagoya:Sankeisha. Co., Ltd., 2004.
- Nowlin, T. E.; Schregenberger, S. D.; Shirodkar, P. P. e Tsien, G. O. **Process for Controlling the MWD of a Broad/Bimodal Resin in a Single Reactor.** US Patent N° 6410474, 25.06.2002.
- Nowlin, T. E.; Shirodkar, P. P.; Mink, R. I.; Diamond, G. M.; Paul, J. H.; Kale, L. T.; Dackson, K. **Ethylene/alpha-olefin Copolymerization Made with a Non-single-site/single-site Catalyst Combination, Its Preparation and Use.** US Patent N° 7101939, 05.09.2006.
- Ochedzan-Siodlak, W.; Nowakowska, M. **Magnesium Chloride Modified with Organoaluminium Compounds as a Support of the Zirconocene Catalyst for Ethylene Polymerization.** *Eur. Polym. J.* **40**, 839-846 (2004).
- Ochoteco, E.; Vecino, M.; Montes, M.V., de la Cal, J.C. **Kinetics and Properties in Metallocene Catalysed Propene Polymerisations.** *Chem. Eng. Sci.* **56**, 4169-4179 (2001).
- Panchenko, V.N.; Danilova, I.G.; Zakharov, V.A.; Paukshtis, E.A. **An IR-Spectroscopic Study of the State of Zirconium in Supported Zirconocene Catalysts.** *Kin. Catal.* **45**, 547-553 (2004).
- Pater, J.T.M.; Weickert, G.; Loos, J.; van Swaaij, W.P.M. **High Precision Prepolymerization of Propylene at Extremely Low Reaction Rates – Kinetics and Morphology.** *Chem. Eng. Sci.* **56**, 4107-4120 (2001).
- Pédeutour, J-N; Cramail, H.; Deffieux, A. **Influence of X Ligand Nature in the Activation Process of racEt(Ind)<sub>2</sub>ZrX<sub>2</sub> by Methylaluminoxane.** *J. Mol. Cat. A, Chem.* **176**, 87-94 (2001a).
- Pédeutour, J-N; Cramail, H.; Deffieux, A. **The Negative Role of Chlorine Counter-anion in the Activation Process of Zirconocene Dichloride by Methylaluminoxane.** *J. Mol. Cat. A, Chem.* **174**, 81-87 (2001b).
- Peppas, N.A.; Moynihan, H.J. **Solute Diffusion in Swollen Membranes. IV. Theories for Moderately Swollen Networks.** *J. Appl. Polym. Sci.* **30**, 2589-2606 (1985).
- Petrucci, R.H.; Harwood, W.S. **General Chemistry: Principles and Modern Applications**, Prentice Hall: New Jersey, 8ed, 2002.

Pickup, D.M.; Mountjoy, G.; Holland, M.A.; Wallidge, G.W.; Newport, R.J.; Smith, M.E. **In Situ EXAFS and XANES Measurements of the Change in Ti Coordination During the Calcination of a  $(\text{TiO}_2)_{0.18}(\text{SiO}_2)_{0.82}$  Aerogel.** *J. Phys.: Condens. Matter.* **12**, 9751–9760 (2000).

Pizzi, Stefan. **The Multigrain Two-Scale Model for the Ziegler-Natta Polymerization Process with Fragmentation of the Catalytic Aggregate.** *Meccanica* **35**, 313-323 (2000).

Przybyla, C.; Zechlin, J.; Steinmetz, B; Tesche, B.; Fink, G. **Influence of the Particle Size of Silica Support on the Kinetics and the Resulting Polymer Properties at the Polypropylene Polymerization with Heterogeneous Metallocene Catalysts; Part 1: Experimental Studies and Kinetic Analysis.** In *Metalorganic Catalyst for Synthesis Polymerization*. Kaminsky, W. (Ed.); Berlin: Springer, 1999.

Przybyla, C.; Weimann, B.; Fink, G. **Influence of the Particle Size of Silica Support on the Kinetics and the Resulting Polymer Properties at the Polypropylene Polymerization with Heterogeneous Metallocene Catalysts; Part II: Development of a Model as Well as a Mathematical Simulation.** In *Metalorganic Catalyst for Synthesis Polymerization*. Kaminsky, W. (Ed.), Berlin: Springer, 1999.

Pullakat, T.J.; Hu, Y. **Effect of Silica Supports on Olefin Polymerization Catalyst Performance.** In *Current Achievements on Heterogeneous Olefin Polymerization Catalysts*, Terano, M. (Ed.), Nagoya: Sankeisha Co., Ltd., 2004.

Quijada, R.; Galland, G.B.; Mauler, R.S. **The Influence of the Comonomer in the Copolymerization of Ethylene with  $\alpha$ -olefins using  $\text{C}_2\text{H}_4[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2/\text{methylaluminumoxane}$  as Catalyst System.** *Macromol. Chem. Phys.* **197**, 3091-3098 (1996)

Quijada, R.; Rojas, R.; Narvaez, A.; Alzamora, L.; Retuert, J.; Rabagliate, F.M. **The Effect of Reaction Parameters on Catalytic Activity in the Polymerization of Ethylene using Supported and Unsupported Metallocene Catalysts.** *Appl. Catal. A, Gen.* **166**, 207-213.

Rappé, A.K.; Skiff, W.M.; Casewit, C.J. **Modeling Metal-Catalyzed Olefin Polymerization.** *Chem. Rev.* **100**, 1435-1456 (2000).

Ray, W.H. **Allow Your Catalyst a Productive Career-How the Reaction Environment Influences Catalyst Performance.** In *Future Technology for Polyolefin and Olefin Polymerization Catalysis*. Terano, M; Shiono, T. (Eds.), Tokyo: Technology and Education Publishers, 2002,

Razavi, A; Thewalt, U. **Site Selective Ligand Modification and Tactic Variation in Polypropylene Chains Produced with Metallocene Catalysts.** *Coord. Chem. Rev.* **250**, 155-169 (2006).

Reid, R. C.; Prausnitz, J. M.; Sherwood, T. K. **The Properties of Gases and Liquids.** McGraw-Hill: New York, 1977.

Resconi, L.; Camurati, I. e Sudmeijer, O. **Chain Transfer Reactions in Propylene Polymerization with Zirconocene Catalysts.** *Topics Catal.* **7**, 145-163 (1999).

Resconi, L.; Piemontesi, F.; Franciscano, G.; Abis, L. e Fiorani, T. **Olefin Polymerization at Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirconium and -hafnium Centers: Chain-transfer Mechanisms.** *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 1025-1032 (1992).

Resconi, L; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F. **Selectivity in Propene Polymerization with Metallocene Catalysts.** *Chem. Rev.* **100**, 1253-1345 (2000).

Ribeiro, M. R.; Deffieux, A.; Portela, M. F. **Supported Metallocene Complexes for Ethylene and Propylene Polymerizations: Preparation and Activity.** *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 1224-1237 (1997).

Rigacci, A.; Ehrburger-Dolle, F.; Geissler, E.; Chevalier, B.; Sallée, H.; Achard, P.; Barbieri, O.; Berthon, S.; Bley, F.; Livet, F.; Pajonk, G.M.; Pinto, N.; Rochas, C. **J. Investigation of the Multi-scale Structure of Silica Aerogels by SAXS.** *J. Non-Cryst. Solids* **285**, 187-193 (2001).

Ritums, J.E. **Diffusion, swelling and mechanical properties of polymers.** Tese de doutorado, KTH, Estocolmo (Suécia), 2004.

Rocco Jr., D.B.F. **Modelagem e Simulação da Polimerização em Processo de Suspensão com Catalisador Tipo Ziegler-Natta.** Tese de Mestrado, COPPE/RJ, 1991.

Ruddick, V.J.; Badyal, J.P.S. **AFM Study of the Breakup of Catalyst Particles During Ethylene Polymerization.** *J. of Phys. Chem. B* **101**, 1791-1793 (1997).

Sacchi, M.C.; Forlini, F.; Losio, S.; Tritto, I.; Locatelli, P. **Propene/1-hexene Copolymer Microstructure as a Probe into Active Centre Behavior in Ziegler-Natta Traditional and Metallocene Based Catalysts.** In

Future Technology for Polyolefin and Olefin Polymerization Catalysis. Terano, M; Shiono, T. (Eds.), Technology and Education Publishers: Tokyo, 2002.

Salama, T.M.; Ali, I.O.; Mohamed, M.M. **Synthesis and Characterization of Mordenites Encapsulated Titania Nanoparticles: Photocatalytic Degradation of meta-Chlorophenol.** *J. Mol. Catal. A, Chem.* **273**, 198-273 (2007).

Santos, J.H.Z.; Greco, P.P.; Stedile, F.C.; Dupont, J. **Organosilicon-modified Silicas as Support for Zirconocene Catalyst.** *J. Mol. Catal. A, Chem.* **154**, 103-113 (2000a).

Santos, J.H.Z.; Ban, H.T.; Teranishi, T.; Uozumi, T.; Sano, T.; Soga, K. **Supported Metallocenes Using Inorganic-organic Hybrid Xerogels.** *J. Mol. Catal. A, Chem.* **158**, 541-557 (2000b).

Schilling, M.; Bal, R.; Görl, G.; Alt, H.G. **Heterogeneous Catalyst Mixtures for the Polymerization of Ethylene.** *Polymer* **48**, 7461-7475 (2007).

Scholte, Th.G.; Meijerink, N.L.J.; Schoffeleers, H.M.; Brands, A.M.G. **Mark-Houwink Equation and GPC Calibration for Linear Short-Chain Branched Polyolefins, Including Polypropylene and Ethylene-Propylene Copolymers.** *J. Appl. Polym. Sci.* **29**, 3763-3782 (1984).

Seppälä, J.V.; Auer, M.; **Factors Affecting Kinetics in Slurry Type Coordination Polymerization.** *Prog. Polym. Sci.* **15**, 147-176 (1990).

Severn, J.R.; Chadwick, J.C.; Duchateau, R. e Friederichs, N. **“Bound but not Gagged” – Immobilizing Single-site –olefin Polymerization Catalysts.** *Chem. Rev.* **105**, 4073-4147 (2005).

Sharma, K.G. **Easily Processable Ultra High Molecular Weight Polyethylene with Narrow Molecular Weight Distribution.** Tese de doutorado, Eindhoven University Technology, Eindhoven (Holanda), 2005.

Sherwood, T. K.; Pigford, R. L.; Wilke, C. R. **Mass Transfer.** McGraw-Hill Kogakusha: Tokio, 1975.

Shifu, C.; Gengyu, C. **The Effect of Different Preparation Conditions on the Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub>.SiO<sub>2</sub>/beads.** *Surface & Coatings Technology.* **200**, 3637-3643 (2006).

Sicard, L.; Frasch, J.; Soulard, M., Lebeau, B.; Patarin, J.; Davey, T.; Zana, R.; Kolenda, F. **Investigations by Fluorescence Techniques of the Mechanism of Formation of Silica- and Alumina-based MCM-41-type Materials.** *Microp. Mesop. Mat.* **44-45**, 25-31 (2001).

Silveira, F.; Loureiro, S. R.; Galland, G.B.; Stedile, F.C.; Santos, J.H.Z. e Teranishi, T. **Hybrid Zirconocene Supported Catalysts.** *J. Mol. Catal. A, Chem.* **206**, 389-398 (2003).

Silveira, F.; Pires, G.P.; Petry, C.F.; Pozebon, D.; Stedile, F.C.; Santos, J.H.Z.; Rigacci, A. **Effect of the silica texture on the structure of supported metallocene catalysts.** *J. Mol. Catal. A: Chem.* **265**, 165-176 (2007).

Silveira, F. **A Estrutura de Metalocenos Híbridos, Homogêneos e Suportados, e seu Efeito na Performance em Polimerização de Etileno.** Tese de doutorado, UFRGS, Porto Alegre (Brasil) 2008.

Silveira, F.; Simplício, L.M.T.; Rocha, Z.N.; Santos, J.H.Z. **Metallocenes in Ethylene Polymerization Studied by Cyclic and Differential Pulse Voltametry.** *Appl. Catal. A: Gen.* **344**, 98-106 (2008a).

Silveira, F.; Sá, D.S.; Rocha, Z.N.; Alves, M.C.M.; Santos, J.H.Z. **Structural and electronic Effects in Metallocene Catalysts Studied by X-ray Techniques.** *X-ray Spectrom.* **37**, 615-624 (2008b).

Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; Morrill, T.C. **Spectrometry Identification of Organic Compounds,** John Wiley, 1991.

Simanke, A.G. **Influência do Tipo e Teor de Comonômero na Estrutura e Propriedades de Copolímeros de Etileno Sintetizados com Catalisadores Metalocênicos.** Tese de doutorado, UFRGS, Porto Alegre (Brasil) 2001.

Singh, D; Merrill, R.P. **Molecular Weight Distribution of Polyethylene Produced by Ziegler-Natta Catalysts.** *Macromol.* **5**, 599-604 (1971).

Sinn, H.; Kaminsky, W. **Ziegler-Natta Catalysis.** *Adv. Organomet. Chem.* **18**, 99-149 (1980).

Slipevich, A.; Storti, G.; Morbidelli, M. **Measurement of Diffusivity and Solubility of Olefins in Polypropylene by Gas Chromatography.** *J. App. Polym. Sci.* **78**, 464-473 (2000).

Soares, J.B.P.; Kim, J.D. **Copolymerization of Ethylene and  $\alpha$ -Olefins with Combined Metallocene Catalysts. I. A Formal Criterion for Molecular Weight Bimodality.** *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* **38**, 1408-1416 (2000).

Soares, J.B.P. **Mathematical Modeling of the Microstructure of Polyolefins Made by Coordination Polymerization: a Review.** *Chem. Eng. Sci.* **56**, 4131-4153 (2001).

Soga, K.; Kaminaka, M. **Polymerization of Propene with Zirconocene-containing Supported Catalysts Activated by Common Trialkylaluminiums.** *Makromol. Chem.* **194** 1745- (1993).

Soga, K.; Shiono, T. **Ziegler-Natta Catalysts for Olefin Polymerization.** *Prog. Polym. Sci.* **22**, 1503-1546 (1997).

Soga, K.; Arai, T.; Uozumi, T. **Polymerization of Propene over MgCl<sub>2</sub>-supported Dichlorosilylenebisindenylzirconium Dichloride Catalyst Combined with Methylaluminoxane.** *Polymer* **38**, 4993-4995 (1997).

Starzewsky, K.A.O.; Xin, B.S. Steinhauser, N.; Schweer, J.; Benet-Buchholz, J. **Donor-acceptor Metallocene Catalysts for the Production of UHMW-PE: Pushing the Selectivity for Chain Growth to its Limits.** *Ang. Chem.* **118**, 1831-1835 (2006).

Suzuki, N.; Masubuchi, Y.; Yamaguchi, Y.; Kase, T.; Miyamoto, T.K.; Horiuchi, A.; Mise, T. **Olefin Polymerization Using Highly Congested *ansa*-Metallocenes Under High Pressure: Formation of Superhigh Molecular Weight Polyolefins.** *Macromol.* **33**, 754-759 (2000a).

Suzuki, N.; Yamaguchi, Y.; Kase, T.; Fries, A.; Mise, T. **Behavior of Metallocene Olefin Polymerization Catalysts under High Pressure.** *Macromol.* **33**, 4602-4606 (2000b).

Tait, P.J.T.; Zohuri, G.H.; Kells, A.M.; McKenzie, I.D. **Kinetic Studies on Propene Polymerization Using Magnesium Dichloride Supported Ziegler-Natta Catalysts.** In *Ziegler Catalysts, Recent Scientific Innovations and Technological Improvements.* Fink, G.; Mulhaupt, R.; Brintzinger, H-H. (Eds), Berlin: Springer-Verlag, 1995.

Talhami, A.; Penn, L.; Jaber, N.; Hamza, K.; Blum, J. **Sol-gel Entrapped diclorobis(triphenylphosphine)palladium as an Efficient Recyclable Catalyst for the Cross-coupling of Aryl Halides with Indium- and Related Alkylating Reagents.** *Appl. Cat. A, Gen.* **312**, 115-119 (2006).

Tatsumi, K.; Nakamura, A.; Hofmann, P.; Stauffert, P.; Hoffmann, R. **Carbon Monoxide Activation by Biscyclopentadienyl Complexes of Group 4 Metals and Actinides:  $\eta^2$ -Acyl Complexes.** *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 4440-4451 (1985).

Tilston, M.W.; Maheshwari, V.; Davis, M.B. **Control of Resin Split in Single-Reactor Manufacture of Bimodal Polyolefins.** US Patent N° 6462149, 08.10.2002.

Tran, N.; Wilson, M.; Milev, A.; Dennis, G.; Kannangava, G.S.K.; Lamb, R. **Silica Plates as Precursors for Nano-structures Materials.** 2006 International Conference on Nanoscience and Nanotechnology (ICONN 2006), 194-197 (2006).

Trukhan, N.N.; Panchenko, A.A.; Roduner, E.; Mel'gunov, M.S.; Kholdeeva, O.A.; Mrowiec-Bialon, J.; Jarzebski, A.B. **FTIR Spectroscopic Study of Titanium-Containing Mesoporous Silicate Materials.** *Langmuir* **21**, 10545-10554 (2005).

Tsutsui, M. (Ed.), **Characterization of Organometallic Compounds – Part I,** Wiley-Interscience: New York, 1971.

Turunen, J.P.J.; Pakkanen, T.T. **Characterization os Stepwise Prepared, Silica Supported Zirconocene Catalyst Designed for Olefin Polymerization.** *J. Mol. Catal. A: Chem.* **263**, 1-8, (2007).

Van Grieken, R.; Carrero, A.; Suarez, I.; Paredes, B. **Effect of 1-hexene Comonomer on Polyethylene Particle Growth and Kinetic Profile.** *Macromol. Symp.* **259**, 243-252 (2007).

Van Krevelen, D.W. **Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure, Their Numerical estimation and Prediction from Additive Group Contributions,** 3ed., Elsevier: Amsterdam, 1990.

Van Santen, R.A. **Theoretical Heterogeneous Catalysis.** Singapore: World Scientific, 1991.

Vansant, E.F.; Van Der Voort, P.; Vrancken, K.C. **Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface.** Elsevier Science: Amsterdam, 1995.

Veera, U.P. **Mass Transport Models for a Single Particle in Gas-phase Propylene Polymerisation.** *Chem Eng. Sci.* **58**, 1765-1775 (2003).

Volkis, V.; Lisovskii, A.; Tumanskii, B.; Shuster, M.; Eisen, M.S. **Determination of the Catalytic Active Species in the Polymerization of Propylene by Titanium Benzamidinate Complexes.** *Organometallics* **25**, 2656- (2006).

- Wang, Q.; Weng, J.; Fan, Z. e Feng, L. **Study on the Polymerization of Ethylene with  $Cp_2ZrCl_2$ /aluminoxanes.** *Eur. Polym. J.* **36**, 1265-1270 (2000).
- Wang, W.; Fan, Z.; Zhu, Y.; Zhang, Y.; Feng, L. **Effects of Cocatalyst on Structure Distribution of Propylene Polymers Catalyzed by  $rac-Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$ /aluminoxane.** *Eur. Polym. J.* **38**, 1551-1558 (2002).
- Weickert, G.; Meier, G.B.; Pater, J.T.M., Westerterp, K.R. **The Particle as Microreactor: Catalytic Propylene Polymerization with Supported Metallocenes and Ziegler-Natta Catalysts.** *Chem. Eng. Sci.* **54**, 3291-3296 (1999).
- Weist, E.L.; Ali, A.H.; Naik, B.G.; Conner, W.C. **Morphological Study of Supported Chromium Polymerization Catalysts. 2. Initial Stages of Polymerization.** *Macromol.* **22**, 3244-3250 (1989).
- Wigum, H.; Heyn, R.H.; Solli, K.-A.; Stovngeng, J.A.; Rytter, E. **Homopolymerization of Ethene and Copolymerization with 1-Hexene with Si-silylene Bridge Zirconocene Catalysts.** In Future Technology for Polyolefin and Olefin Polymerization Catalysis. Terano, M; Shiono, T. (Eds.), Tokyo: Technology and Education Publishers, 2002.
- Wilke, G. **Karl Ziegler – The Last Alchemist.** In Ziegler Catalysts: Recent Scientific Innovations and Technological Improvements. Fink, G.; Mulhaupt, R.; Brintzinger, H-H. (Eds), Berlin: Springer-Verlag, 1995.
- Wincklhofer, R.C.; Rothwell, R.E. **Ultra-High Strength Polyethylene Fiber and its Applications.** *Oceans* **18**, 278-283 (1986).
- Wolcott, A.; Kuykendall, T.R.; Chen, W.; Chen, S.; Zhang, J.Z. **Synthesis and Characterization of Ultrathin  $WO_3$  Nanodisks Utilizing Long-chain Poly(ethylene glycol).** *J. Phys. Chem. B* **110**, 25288-25296 (2006).
- Wunderlich, B. **Extended Chain Crystals of Linear High Polymer.** *Pure and Appl. Chem.* **31**, 49-64 (1972).
- Wypych, F.; Adad, L.B.; Mattoso, N.; Marangon, A.A.S.; Schreiner, W.H. **Synthesis and Characterization of Disorderd Layered Silica Obtained by Selective Leaching of Octahedral Sheets from Chrysotile and Phlogopite Structures.** *J. Coll. Interf. Sci.* **283**, 107-112 (2005).
- Yang, C.-S.; Shih, M.-S.; Chang, F.-Y. **Evolution Study of Photo-synthesized Gold Nanoparticles by Spectral Deconvolution Model: A Quantitative Approach.** *New J. Chem.* **30**, 729-735 (2006).
- Yermakov, Y.I.; Mikhaichenko, V.G.; Besco, V.S.; Grabovskii, Y.P.; Emirov, I.V. *Plast. Massy* **9**, 7-X (1970).
- Yu-Xiang, Y.; Xu-Ping, Q.; Ya-Ra, C.; Xiang-Chen, J.; Jian-Bo, Z.; Xiang-Nong, L. **Effect of Counterions on Synthesis of Mesoporous Silica by the Route of Template.** *J. Am. Ceram. Soc.* **90**, 2050-2056 (2007).
- Zheng, X.; Smit, M.; Chadwick, J.C.; Loos, J. **Fragmentation Behavior of Silica-supported Metallocene/MAO Catalyst in the Early Stages of Olefin olymerization.** *Macromol.* **38**, 4673-4678 (2005).
- Zurek, E.; Ziegler, T. **A Combined Quantum Mechanical and Statistical Mechanical Study of the Equilibrium of Trimethylaluminum (TMA) and Oligomers  $(AlOCH_3)_n$  Formed in Methylaluminoxane (MAO) Solution.** *Inorg. Chem.* **40**, 3279-3292 (2001).
- Zurek, E.; Ziegler, T. **Theoretical Studies of the Structure and Function of MAO (Methylalumonoxane).** *Prog. Polym. Sci.* **29**, 107-148 (2004).