

CATALISADORES METALOCÊNICOS SUPORTADOS PARA A PRODUÇÃO DE POLIOLEFINAS: REVISÃO DAS ESTRATÉGIAS DE IMOBILIZAÇÃO

Adriano G. Fisch[#] e Nilo S. M. Cardozo

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rua Eng. Luis Englert, s/n, 90040-040 Porto Alegre – RS, Brasil

Argimiro R. Secchi

Programa de Engenharia Química/Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CT G-116, CP 68502, 21941-972 Rio de Janeiro – RJ, Brasil

João H. Z. dos Santos^{*}

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970 Porto Alegre – RS, Brasil

Recebido em 19/4/10; aceito em 13/11/10; publicado na web em 18/2/11

SUPPORTED METALLOCENE CATALYSTS FOR POLYOLEFIN PRODUCTION: REVIEW OF THE IMMOBILIZATION STRATEGIES. The inadequacy of strategies used for the heterogeneization of metallocene catalysts is pointed out as one of the main causes of the lack of industrial employability of such polymerization catalysts. The main problems are the necessity of large quantity of MAO (cocatalyst) and the inability to control molecular mass distribution of the polymers. Based on this background, the main strategies for the heterogeneization of metallocenes are here reviewed. The advantages and disadvantages of each strategy are presented and discussed on theoretical and practical perspective. Considering the results reported on the different researches, outcomes of heterogeneization strategies are pointed out.

Keywords: supported metallocene; polymerization; heterogeneous catalysis.

INTRODUÇÃO

Catalisadores para a produção de poliolefinas têm sido continuamente estudados desde o advento dos catalisadores Ziegler-Natta. Ao longo desses esforços, diferentes tipos de complexos foram investigados, dentre eles os metalocenos. Pertencente a essa classe, o titanoceno (Cp_2TiCl_2) foi estudado por volta de 1950 na polimerização de olefinas utilizando-se um alquil alumínio para sua ativação. Nesses estudos, a atividade catalítica encontrada não foi suficientemente alta ($>100 g_{pol} g_{cat}^{-1} h^{-1}$) para justificar maiores investimentos em pesquisas relacionadas a esses complexos. A aplicação industrial desses catalisadores tornou-se possível somente após as pesquisas de Sinn e Kaminsky¹ no final da década de 70, com a descoberta do papel cocatalítico do metilaluminoxano (MAO), gerado a partir da hidrólise parcial do trimetil alumínio (TMA). O sistema resultante metaloceno/MAO mostrou-se dotado de elevada atividade catalítica, até então não atingível com alquil alumínio comuns no papel de cocatalisadores. A partir desse momento, teve então início uma intensa atividade de pesquisa industrial e acadêmica buscando solucionar outros problemas relacionados à adaptação dos metalocenos às plantas industriais de polimerização já existentes, que operam com catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos, em sua grande maioria. Aliado a isso, pesquisas voltaram-se ao desenvolvimento de novos complexos organometálicos, metalocênicos e não metalocênicos (os denominados pós-metalocenos), passíveis de produzir novos materiais poliméricos.²⁻⁷

A Figura 1 ilustra o desenvolvimento das pesquisas para os catalisadores Ziegler-Natta, metalocenos e não metalocenos em

termos do número anual de publicações. A Figura 1a mostra claramente o crescimento gradual das pesquisas envolvendo catalisadores Ziegler-Natta a partir do início da década de 60, atingindo um patamar nos meados da década de 80 e mantendo-se relativamente constante desde então. A Figura 1b evidencia o crescimento exponencial das pesquisas com foco nos complexos metalocênicos após a descoberta do MAO como cocatalisador, no final da década de 70. A comparação direta do número de publicações envolvendo catalisadores Ziegler-Natta (aproximadamente 220) e metalocenos (aproximadamente 800) revela que as pesquisas se concentraram nos complexos metalocênicos a partir da década de 90. Esse resultado reflete o grande interesse industrial despertado sobre esse tipo de complexo e que será abordado adiante. Entretanto, o número de publicações com complexos metalocênicos sugere uma tendência de redução desde o ano de 2005. Contrariamente, esse fato não é encontrado para os catalisadores Ziegler-Natta. Parte da motivação de pesquisas nessa temática pode ser atribuída ao fato que muitas das patentes de sistemas catalíticos Ziegler-Natta vêm caducando, o que tem incentivado os produtores de poliolefinas a desenvolverem seus próprios catalisadores para o uso em suas plantas industriais. Finalmente, as publicações envolvendo os catalisadores não metalocênicos (Figura 1c) cresceram a partir do ano 2000, mas ainda em número bastante reduzido em comparação com os catalisadores Ziegler-Natta e metalocenos.

O interesse por catalisadores metalocênicos surge de três características marcantes encontradas nesses complexos: a alta atividade catalítica; a possibilidade de produzir polímeros estereo-específicos, tais como polipropileno sindiotático, hemitático e de bloco^{8,9} e, a produção de polímeros dotados de estreita distribuição de massa molar, devido à existência de um sítio único ativo preponderante, que lhes infere boas propriedades mecânicas.² A gênese dessas características é claramente a esfera de coordenação do metal de

*e-mail: jhzds@iq.ufrgs.br

[#]Endereço atual: Braskem S.A, III Polo Petroquímico, Via Oeste, Lote 05, 95853-000 Triunfo – RS, Brasil

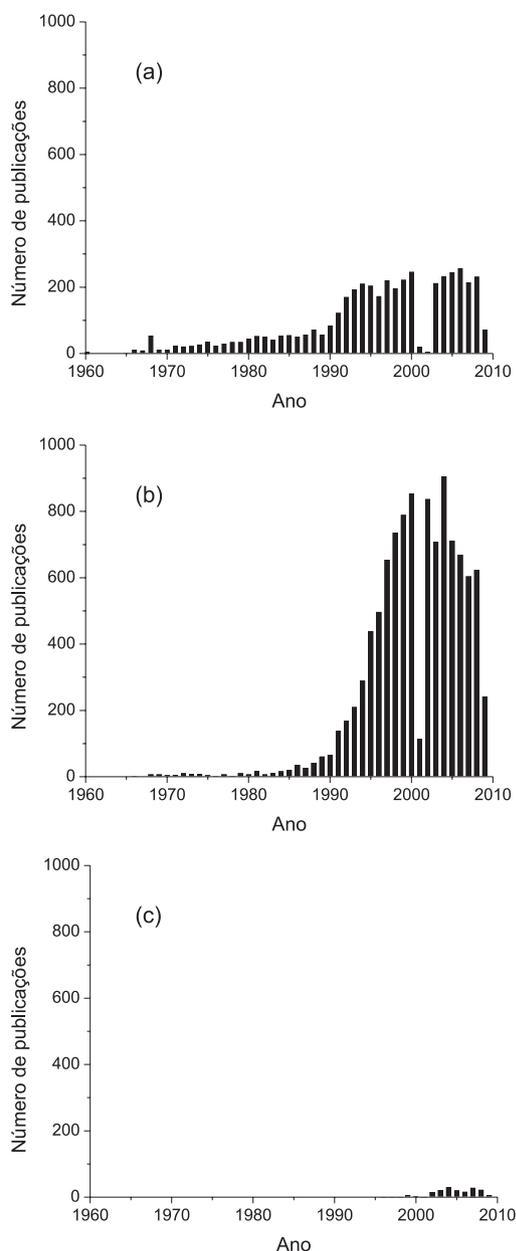


Figura 1. Número de publicações anuais envolvendo catalisadores (a) Ziegler-Natta, (b) metalocenos e (c) não metalocenos em processos de polimerização. Busca realizada no banco de dados do ISI Web of Knowledge (www.isiknowledge.com) usando como palavras-chaves: Ziegler-Natta, metallocene (excluindo-se “non-metallocene” e “post-metallocene”) e, por fim, “non-metallocene” ou “post-metallocene”

transição, onde o balanço adequado entre simetria, efeitos estéricos e eletrônicos determina a cinética de reação e as características do polímero sintetizado.¹⁰

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 uma dicotomia. Polímeros de estreita distribuição de massa molar exibem melhores propriedades mecânicas, conforme já mencionado, mas, por outro lado, são difíceis de serem processados, especialmente em altas massas molares.^{11,12}

Do ponto de vista tecnológico, 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 também insolúvel no meio de reação.^{8,11} Quando o metaloceno está suportado, isto é, está fixado no interior da partícula do suporte, as reações de polimerização ocorrem em um ambiente confinado, muito diferente daquele na ausência do suporte. Isso exige que o ambiente ao redor do metaloceno imobilizado no suporte disponha de interações eletrônicas e de fatores estéricos que possam favorecer uma elevada atividade catalítica e conferir as propriedades desejadas ao polímero obtido. O desempenho do metaloceno imobilizado, tanto em termos de atividade quanto de propriedades poliméricas, pode ser igual ou distinto daquele encontrado no processo de polimerização com complexo homogêneo.¹³ Em princípio, é desejável que o catalisador metalocênico suportado continue exibindo, pelo menos, a mesma atividade, passe a apresentar uma maior resistência à degradação térmica, tenha uma menor susceptibilidade à desativação e sintetize polímeros de maior massa molar e com possibilidade de alargamento da sua distribuição em comparação ao sistema homogêneo,^{13,14} características essas nem sempre obtidas no catalisador final.

Com certeza, o complexo metalocênico imobilizado não é inerte ao suporte,^{4,11} pois a simples presença da superfície no entorno do metaloceno, que desempenha o papel de um ligante volumoso, 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.⁴

De forma genérica, a imobilização de metalocenos envolve a fixação do complexo através de uma ligação covalente com algum grupo funcional do suporte.^{4,8} Evidentemente, a quantidade de metaloceno imobilizado depende da quantidade de grupos funcionais disponíveis no suporte.¹⁵ Seguindo esse protocolo, o catalisador sintetizado apresenta uma atividade adequada ao emprego industrial somente em altas concentrações de MAO. Além disso, a atividade do catalisador obtido é inferior àquela do respectivo complexo não suportado nas mesmas condições de polimerização. 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. Catalisadores ativos em baixas concentrações de MAO já foram sintetizados pela imobilização prévia do MAO no suporte.^{8,14,16} Nesse tipo de imobilização, o metaloceno se encontra 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 (em processo de polimerização em lama ou massa), por falta de uma ligação covalente para a sua fixação.^{14,16,17} A imobilização do complexo metalocênico em suportes com caráter extremamente ácidos também permite a ativação do metaloceno em baixas concentrações de MAO, mas, nesse caso, a atividade encontrada não é alta.^{18,19} Provavelmente, a menor atividade está relacionada à interação do suporte ácido com o metaloceno, que embora facilite a ativação do complexo em baixas concentrações de MAO, não favorece a reação de inserção consecutiva de olefinas na formação da cadeia de polímero.

Conforme mencionado anteriormente, os metallocenos apresentam uma restrição de aplicação pela dificuldade de processamento da resina, principalmente em altas massas molares. Diversos metallocenos suportados levam à produção de polímeros de maior massa molar em comparação àquela obtida pelo catalisador homogêneo análogo, 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.⁴ Para tentar solucionar esse problema, catalisadores híbridos têm sido sintetizados, tais como Ziegler-Natta/metalloceno, Ziegler-Natta/não metallocenos e não metallocenos/metallocenos,^{4,20} ou combinações de diferentes metallocenos dotados de diferentes reatividades foram testados.^{21,22} A formulação adequada permite o controle da distribuição de massa molar, pois cada tipo de complexo produz um polímero de diferente massa molar média, resultando no alargamento da distribuição.²³

Nenhum dos ambientes gerados pelas rotas de imobilização de metallocenos descritas anteriormente é capaz de superar as deficiências dos catalisadores em termos de (i) atividade catalítica reduzida na ausência de MAO, ou mesmo em baixa concentração, para ativação do catalisador e (ii) controle da distribuição de massa molar inadequado. Um reflexo desse contexto é o emprego marginal de catalisadores metallocênicos nos processos industriais de polimerização. Assim, esse cenário motiva a pesquisa de novas rotas de imobilização ou de novos suportes, ou mesmo ambos, para a heterogeneização de metallocenos.

Tendo esse escopo como motivação, este artigo discute de forma crítica as estratégias de imobilização de complexos metallocênicos em suportes inorgânicos, abordando os fundamentos que sustentam as rotas de imobilização e avaliando os resultados obtidos em termos de atividade catalítica e de características poliméricas desejáveis ao desempenho industrial do catalisador.

O conceito de ambiente de imobilização funcional

A imobilização adequada do metalloceno exige que o suporte atue de forma funcional sobre o complexo, influenciando tanto a cinética de ativação como a de polimerização. As qualidades ligadas ao conceito funcional do suporte são certamente dependentes da ação resultante que o ambiente de imobilização exerce sobre o metalloceno imobilizado, através de efeitos eletrônicos e estéricos. O ambiente de imobilização é o resultado da soma do material do suporte com a estratégia de imobilização. Além disso, a quantidade de metalloceno imobilizado não deve ficar limitada à disponibilidade de grupos funcionais adequados à geração de uma espécie ativa para, então, garantir uma maior atividade catalítica. Nesse último caso, o suporte deveria ser estérica- e eletronicamente inerte, isto é, apenas carregar o metalloceno, em um contrassenso com as demais exigências.

O ambiente de imobilização funcional deve ser visto como uma variável adicional sobre as características reativas do metalloceno, que são, por sua vez, intrinsecamente dependentes da composição e estrutura química do complexo. Para tanto, uma sinergia entre parâmetros eletrônicos e estéricos do suporte sobre o metalloceno deve existir, resultando em algumas características do catalisador, como: preservação da integridade do metalloceno; imobilização independente qualitativa e quantitativa de grupos funcionais do suporte; permanência do metalloceno no suporte durante a polimerização; distribuição homogênea do metalloceno ao longo da partícula do suporte; acesso ao metalloceno para o cocatalisador e monômero (balanço do efeito estérico); ativação do complexo em concentrações reduzidas ou até mesmo em ausência 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).

MATERIAS EMPREGADOS COMO SUPORTES

Diferentes tipos de materiais têm sido usados como suportes na imobilização de metallocenos.⁴ O sucesso do uso de determinado material é intrinsecamente dependente de um conjunto de parâmetros: macroscópicos - tais como tamanho e forma da partícula do suporte; microscópicos - tais como as suas propriedades texturais e morfológicas (arranjo espacial e dimensão dos poros) e, das interações entre o suporte e o complexo imobilizado que ocorrem na escala do tamanho das moléculas (Ångström). Além disso, a não uniformidade das propriedades ao longo da superfície de fixação do metalloceno pode levar, se não tratada adequadamente, a diferentes tipos de sítios ativos.²⁴

Dentre os materiais usados como suporte, a sílica amorfa mesoporosa é o suporte empregado preferencialmente, não só por produzir um catalisador com atividade adequada, mas também, por permitir um controle sobre a morfologia da partícula de polímero em crescimento.^{4,11} De forma geral, a sílica é formada pela agregação de partículas primárias esféricas de diâmetro de 10-100 nm^{25,26} formando partículas finais com diâmetro médio de 10-50 µm, que são usualmente empregadas na polimerização.^{27,28} Há relatos na literatura sobre a influência do tamanho das partículas primárias, ou mesmo da sua disposição, para catalisadores tipo Phillips,²⁹ na resistência mecânica do material e, consequentemente, na fragmentação da partícula e 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 a problemas de fragmentação e de difusão do monômero, o que reduz a atividade do catalisador, principalmente quando monômeros mais volumosos são usados.^{25,27,28} Por exemplo, o período de indução da polimerização, isto é, o tempo para se atingir a taxa máxima de polimerização, é maior para partículas de maior diâmetro.^{27,28}

A área específica das sílicas usadas como suporte de metallocenos varia entre 10-1000 m² g⁻¹ (preferencialmente entre 230-350 m² g⁻¹) com diâmetro médio de poros de 1-100 nm (principalmente ao redor de 25 nm)^{25,26,30,31} e está relacionada à fragmentação e ao transporte de monômero no interior da partícula.²⁵ De forma geral, a atividade de catalisadores formados a partir de materiais de maior área específica é relativamente maior que em sistemas dotados de menor área, devido à maior acessibilidade do monômero aos sítios ativos.

A relação do diâmetro médio de poro com a atividade catalítica se dá através da influência deste nas etapas que envolvem a 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.³² Para catalisadores 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.³¹ A mesma tendência foi observada por Silveira *et al.*³⁰ para polimerização com metallocenos suportados em sílica.

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 (espaço dado para o polímero crescer) pode levar à produção de polímeros com microestrutura cristalina orientada e melhores propriedades mecânicas.³³⁻³⁵ Sílicas de morfologia lamelar também são encontradas, mas não há estudos mostrando seus efeitos na atividade catalítica ou nas propriedades do polímero obtido. O que mais se aproxima dessa morfologia são os argilominerais, cuja existência de um cátion separando as lamelas exige tratamento adequado 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. Isso requer que os poros sejam alinhados, com o mínimo de curvas, para que o caminho de extrusão não seja de 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.

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 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, tais como, altas temperaturas, alta concentração de monômero e catalisadores extremamente ativos. Entretanto, características texturais do suporte e do processo de imobilização do metaloceno podem estar envolvidas. O segundo problema é acarretado pela 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. Já foram desenvolvidos trabalhos com o objetivo de elucidar o mecanismo de fragmentação para diferentes tipos de suportes e nas mais variadas condições experimentais usando técnicas como: isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio (método BET), microscopia eletrônica de varredura (SEM), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e, também, modelagem matemática.³⁶⁻⁴⁵ 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 a sua fragmentação.^{41,45} Desse contexto surgem duas forças opostas: a pressão exercida pelo polímero sobre as paredes dos poros e, 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 10⁴ atm.⁴³ Através do emprego de SEM associado com análise de Raios X por energia dispersiva (EDX), alguns fragmentos do suporte, tal como ilhas, foram identificados na extremidade das partículas de polímero produzido tanto com CrO_x quanto metaloceno, ambos suportados em sílica.^{38,41,45} Entretanto, tal mecanismo de difusão dos fragmentos através da partícula não é comumente reportado para a polimerização com catalisadores Ziegler-Natta à base de MgCl₂. O perfil de fragmentação mostrou-se bastante dependente da distribuição do catalisador e cocatalisador 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.^{25,27,28,44} Outro mecanismo é a fragmen-

tação sucessiva do catalisador, também conhecido como *bisection*.⁴⁶ 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.⁴⁷ A Figura 2 ilustra os dois mecanismos de fragmentação.

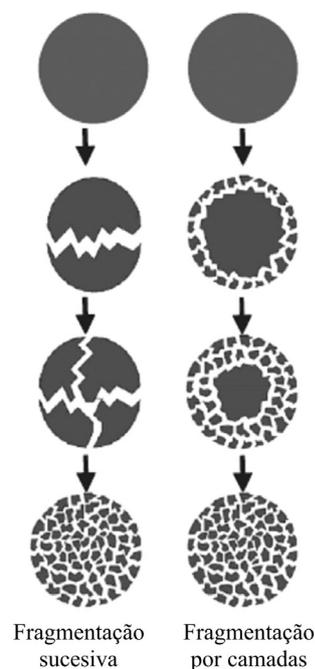


Figura 2. Ilustração dos possíveis mecanismos de fragmentação

O tamanho dos fragmentos de catalisador, que ficam retidos na massa de polímero formado, foi estimado por SEM como da ordem de 10 nm, após uma polimerização de 1 h de propeno com metaloceno imobilizado em sílica.⁴¹

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.⁴⁸⁻⁵² 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, assim como conclusões sobre a dinâmica da fragmentação não podem ser extraídas da simulação. Outros modelos, baseados no modelo multigrão, usam um fator de crescimento de partícula para inserir a fragmentação no modelo e avaliar a fragmentação do suporte de forma dinâmica.⁵³

Um modelo para a fragmentação foi apresentado por Pizzi,³⁹ 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. Um modelo fenomenológico foi proposto por Merquior, Lima e Pinto,⁴³ 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.⁵⁴

Um modelo mais completo da fragmentação foi proposto inicialmente por Kittilsen, Swendsen e McKenna⁵⁵ e depois estendido por Grof *et al.*,⁵⁶ Grof, Kock e Mareck⁴² e Horáková, Grof e Kosek.⁵⁷ Esse modelo apresenta a partícula de catalisador discretizada em elementos (partículas) menores, tal como o sistema multigrão, e usa um esquema de tensões para modelar interações entre eles. Vários tipos de elementos são usados 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, elementos 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 os diferentes elementos adjacentes e, conseqüentemente, a fragmentação. A Figura 3 mostra a discretização da partícula em crescimento adotada nesse modelo.

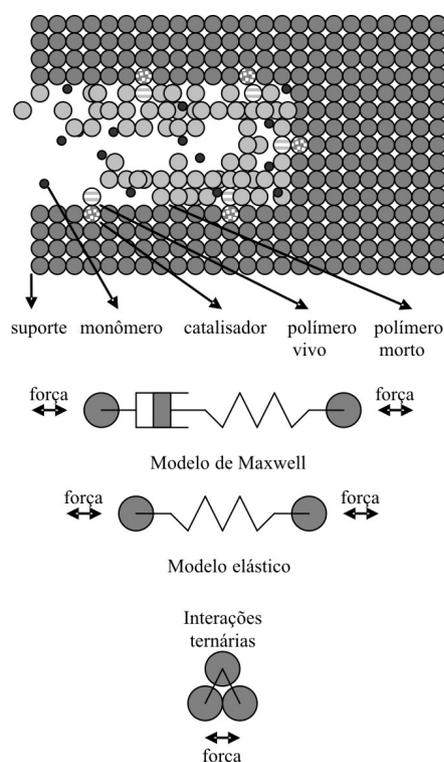


Figura 3. Ilustração da interação entre os diferentes elementos representantes da partícula no modelo de tensão proposto por Kittilsen, Swendsen e McKenna. Adaptada da ref. 55

Evidentemente, nesse tipo de modelagem, as dificuldades surgem desde a definição do número de cada tipo de elemento, da sua disposição na partícula final e no equacionamento dos critérios, ou propriedades, que levam ao movimento de cada um, aproximando ou afastando, resultando na fragmentação. Além disso, a carga computacional para simular esse modelo é bastante elevada. Como

vantagem, o modelo permite 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 relaciona 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.⁴⁸ Entretanto, Weickert *et al.*⁴⁷ apontaram que apenas a difusão não pode explicar os resultados experimentais, principalmente para catalisadores de alta atividade, e que o mecanismo principal de transporte para o interior da partícula deveria ser a advecção (convecção), devido à existência de um gradiente de pressão dentro da mesma (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.⁴³ 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} $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$.^{49,52,57-60} 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 e Bixler, usada por Hutchinson, Chen e Ray,⁴⁸ permite estimativas das difusividades considerando o tamanho do componente em difusão, a 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 foi proposta por Fisch *et al.*,⁶¹ baseada na teoria do volume livre considerando parâmetros estruturais da cadeia de polímero inchada e da molécula em difusão.

Conforme apresentado, o suporte é uma variável fundamental da fragmentação que, por sua vez, é uma das etapas do processo de polimerização que define o desempenho do catalisador, principalmente em termos de atividade catalítica e massa molar do polímero. A resistência mecânica do suporte pode ser apontada como um dos principais parâmetros envolvidos no processo de fragmentação. Entretanto, a estratégia de imobilização do complexo no suporte tem uma importância elevada e, em conjunto com as propriedades texturais e morfológicas do material, também influencia o processo de fragmentação. Além disso, as estratégias de imobilização dos complexos no suporte influenciam outras variáveis da polimerização.

ESTRATÉGIAS PARA A IMOBILIZAÇÃO DO METALOCENO NO SUPORTE

Diversas estratégias têm sido usadas na literatura para heterogeneizar moléculas ou desenvolver sistemas catalíticos heterogêneos nos mais diversos campos. Dentre as rotas mais comumente empregadas, pode-se citar: coprecipitação, deposição-precipitação, impregnação, troca iônica e enxerto (*grafting*).⁶²⁻⁶⁴

Heterogeneização direta de metalocenos no suporte

Apesar da estratégia de enxerto ser a mais usual para a heterogeneização de metalocenos, algumas características dos demais métodos estão presentes no catalisador obtido, tanto como vantagens quanto como desvantagens ao seu desempenho. Uma análise crítica sobre as diversas maneiras de proceder ao enxerto é dada a seguir.

A superfície de um suporte pode apresentar diferentes tipos e quantidades de hidroxilas, dependendo da natureza do material: 1-10 OH nm⁻² (sílica), 10-12 OH nm⁻² (alumina), 5-8 OH nm⁻² (sílica-alumina), 3 OH nm⁻² (titânia), por exemplo. No caso da sílica, os principais tipos encontrados são: hidroxila isolada, hidroxilas vicinais com ponte de hidrogênio e hidroxilas geminais.²⁶

Para produzir um catalisador com atividade adequada, o suporte deve ser previamente tratado física- e/ou quimicamente, de maneira 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, para retirar água adsorvida e/ou reduzir o número de grupos hidroxila indesejados. Normalmente, tratamentos sob fluxo de gás (nitrogênio ou argônio) são conduzidos em temperaturas superiores (600 °C) àquelas das metodologias que empregam vácuo (400-500 °C).

A imobilização do metaloceno através do oxigênio oriundo diretamente das hidroxilas da superfície da sílica é realizada através de uma ligação μ -oxo, a partir da liberação de cloretos (ou hidrogênio) do metaloceno. A cisão do cloreto é preferencial com respeito ao ligante aromático, uma vez que a ligação Zr-Cl do metaloceno é do tipo σ enquanto que o ligante aromático está ligado ao Zr através do sistema π por uma ligação do tipo η^5 .⁶⁵ Os sítios resultantes da reação com grupos silanol do tipo isolado (Figura 4a) levam à formação de sítios ativos, enquanto que os grupos geminais e vicinais tendem a formar sítios bidentados, inativos (Figura 4b). Isso se deve ao consumo de cloros (ou hidrogênios) no metaloceno durante a imobilização, necessários à posterior ativação do complexo (alquilação e formação do par iônico).⁶⁶ A Figura 4c ilustra o sítio ativo formado pela espécie metalocênica catiônica imobilizada por um grupo hidroxila isolado e estabilizada pelo contra-íon formado pelo MAO.

Os catalisadores formulados pela imobilização direta do metaloceno na sílica apresentam uma menor atividade catalítica em relação ao complexo não suportado.¹⁶ 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 cocatalisador (MAO) quanto ao monômero. Haag *et al.*^{67,68} mostraram que o metal de transição sofre uma redução de densidade eletrônica quando ligado ao oxigênio do suporte. Além disso, Silveira⁹⁰ e Silveira *et al.*^{69,70} mostraram em seus estudos que a distância Zr-C é reduzida quando o metaloceno é imobilizado, provavelmente, para compensar a redução da densidade eletrônica do Zr, como mostrado por Haag *et al.*^{67,68} 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 a uma maior força de ligação entre o Zr e o metileno do polímero em crescimento, aumentando a barreira energética para inserção de

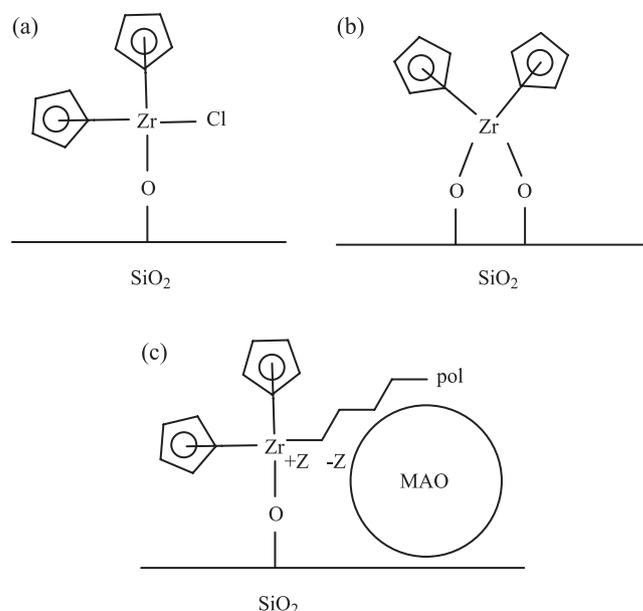


Figura 4. Imobilização direta de metaloceno sobre sílica após tratamento térmico através da ligação μ -oxo com (a) hidroxila isolada e com (b) hidroxila vicinal. (c) Espécie ativa formada após ativação com MAO, onde $\pm Z$ representa a carga nos respectivos íons e $-pol$ a cadeia de polímero. Devido à indefinição da forma estrutural do MAO e para tornar mais simples a sua representação esquemática, a sua estrutura volumosa foi representada pelo círculo com a inscrição MAO no interior

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.

Em uma tentativa de gerar catalisadores ativos na ausência de MAO, diversos suportes ácidos foram testados via imobilização direta. Exemplos de tais suportes são: Al₂O₃, TiO₂, zeólitas, AlPO₄, MgCl₂, MgF₂, AlF₃, TiO₂-Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃ e TiO₂-SiO₂. A ativação em ausência de MAO se dá pela coordenação do metaloceno aos sítios de caráter fortemente ácido que favorecem a formação de um complexo de metal de transição altamente eletrodeficiente após a alquilação.^{11,18,71-79} Nessa condição, o suporte desempenha parcialmente o papel do contra-íon formado pelo MAO, que não é utilizado, estabilizando o complexo catiônico.

O MgCl₂, que é amplamente usado para catalisadores Ziegler-Natta, não exibe um desempenho satisfatório na imobilização direta de metalocenos. Os sistemas resultantes da heterogeneização sobre esse suporte apresentam baixa atividade catalítica, pobre morfologia da partícula de polímero em crescimento e tendência à lixiviação do complexo previamente imobilizado para o meio reacional. Somando-se ao efeito eletrônico oriundo da interação dos sítios ácidos com o metaloceno, Conte e Marques⁷⁹ identificaram que os efeitos estéricos presentes na estrutura metaloceno (ligantes volumosos) interferem no desempenho do catalisador. Assim, Et(Flu)₂ZrCl₂/MgCl₂ mostrou atividade inferior quando comparada ao Cp₂ZrCl₂/MgCl₂. Os autores atribuíram esse resultado ao maior volume molar do Et(Flu)₂ZrCl₂, o que dificulta a sua imobilização, via adsorção, na superfície do MgCl₂.

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.^{80,81}

De forma geral, o uso de suportes de caráter ácido permite gerar catalisadores ativos na ausência de MAO ou, no mínimo, leva à redução da quantidade de MAO para a ativação. Entretanto, os resultados obtidos não são satisfatórios em termos de atividade catalítica.

Heterogeneização do metaloceno sobre o suporte previamente funcionalizado

Nessa metodologia, o metaloceno é imobilizado sobre a superfície de forma indireta, isto é, existe um composto servindo de intermediário para imobilização no suporte. Existem diversos compostos que podem ser usados para tratar a superfície do suporte. 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). Esse procedimento permite que o metaloceno seja ativado com uma razão Al/metálico 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 Dos Santos¹⁵ encontraram uma fixação de 3 e 10% de Al na SiO₂, 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,⁸² sempre exibindo uma menor atividade catalítica em relação ao sistema homogêneo devido, provavelmente, ao número reduzido de sítios ativos. Complementarmente, Novokshonova *et al.*²⁴ verificaram que a sílica, tratada previamente com MAO, apresenta uma redução da disponibilidade de metilas reativas para a ativação do catalisador, uma vez que parte deles foi consumida na reação com os grupos hidroxilas do suporte. 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.

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 5a, a imobilização do metaloceno se dá tão somente por interações entre o metaloceno e o MAO e não mais pela ligação μ -oxo com a hidroxila. A natureza dessa interação é semelhante àquela encontrada do complexo ativo formado pelo cátion metalocênico e o MAO, como contra-íon na ausência da superfície do suporte. Devido a essa semelhança, a atividade catalítica e as propriedades do polímero obtidas, incluindo estereo- e regioseletividade, são muito semelhantes àquelas do complexo em solução.^{8,15,17} 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 em lama ou massa.^{16,17} Isso restringe o uso de catalisadores preparados via essa estratégia a processos de polimerização fase gás. Ainda sob o ponto de vista da fraca interação entre o metaloceno imobilizado e a superfície do suporte, a imobilização do metaloceno em suportes pré-tratados com MAO ou TEA não segue os preceitos da estratégia de enxerto (*grafting*). A estratégia de troca de íons surge como a opção mais adequada, uma vez que cargas negativas estão disponibilizadas na superfície do suporte e são contrárias àquela do metaloceno catiônico. A potencial lixiviação do complexo catiônico é uma característica peculiar da troca de íons.

A superfície dos suportes também pode ser modificada pela reação dos grupos hidroxilas com agentes químicos, tal como silanos (clorossilanos e alcoossilanos, por exemplo). Nesse caso, o metaloceno

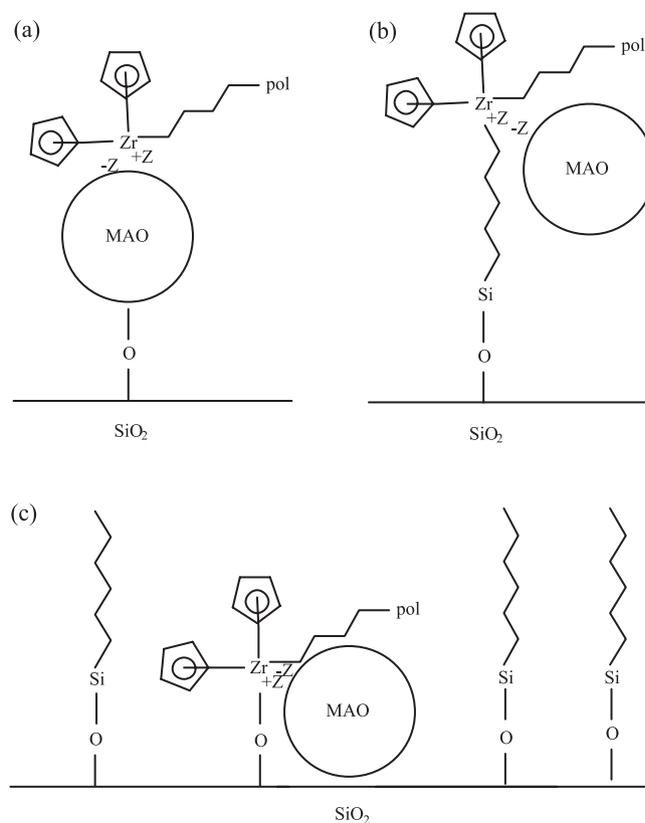


Figura 5. Sítio ativo formado com o suporte tratado previamente (a) com MAO ou TMA, onde $\pm Z$ representa a carga nos respectivos íons e -pol a cadeia de polímero; (b) com um espaçador (a) vertical e (b) horizontal. Devido à indefinição na forma estrutural do MAO e para tornar mais simples a representação esquemática, a sua estrutura volumosa foi representada pelo círculo com a inscrição MAO dentro

permanece fixo à superfície, mas a uma distância maior, uma vez que os compostos usados para a modificação servem como grupos espaçadores verticais (Figura 5b). Esses sistemas catalíticos apresentam uma maior atividade atribuída à maior disponibilidade do sítio ativo, que se encontra mais afastado da superfície.⁸³ Agentes de modificação podem também ser adicionados para 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 5c.⁸³

Alguns suportes (SiO₂, ZrO₂ e Al₂O₃) são tratados quimicamente de forma a ter em sua superfície grupos sulfônicos e, assim, exibir um caráter ácido de Brønsted acentuadamente forte. 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, o que torna mais covalente a ligação S-O. A menor carga negativa sobre o átomo de oxigênio enfraquece a ligação O-H, aumentando o caráter ácido.

Sobre essas superfícies super 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.^{18,74-78} Aqui, o suporte também desempenha parcialmente o papel do contra-íon formado pelo MAO, estabilizando o complexo catiônico. Diferentemente, a sílica parcialmente desidroxilada não desempenha esse papel porque não tem um caráter suficientemente ácido, neces-

sitando do MAO como parte integrante do complexo ativo. A Figura 6a mostra a espécie ativa formada sobre a superfície de suportes com caráter ácido forte, tais como SiO_2 e Al_2O_3 sulfatados. Suportes sulfatados tendem a gerar maior número de sítios ativos, devido ao melhor aproveitamento das hidroxilas disponíveis na formação de sítios pela ponte sulfônica.^{4,74}

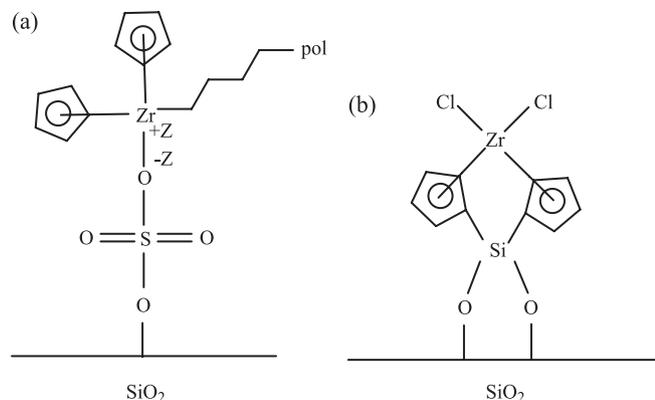


Figura 6. (a) Espécie ativa altamente eletrofílica formada na imobilização do metaloceno sobre suportes ácidos. $\pm Z$ representa a carga e $-pol$ a cadeia de polímero; (b) forma estrutural do metaloceno sintetizado diretamente sobre a superfície do suporte

Heterogeneização via síntese direta do metaloceno

Uma maneira diferenciada de heterogeneizar o metaloceno é sintetizar o próprio complexo de metal de transição diretamente sobre o suporte, em geral um óxido inorgânico.⁸⁴ A síntese do complexo ocorre em etapas: a superfície do suporte é tratada quimicamente para padronizar os grupos funcionais da sua superfície; os ligantes requeridos na formação do complexo são enxertados na superfície modificada e, um sal de metal de transição reage com os ligantes previamente inseridos (etapa de metalação), finalizando o metaloceno.

A partir desse método, o metaloceno gerado encontra-se ligado covalentemente com a superfície do suporte, mas através do seu ligante (Figura 6b). Essa característica deixa o metal de transição do complexo mais exposto, o que pode resultar em maior atividade catalítica devido à redução de impedimentos estéricos sobre o metal. Entretanto, a atividade é dependente de uma alta concentração de MAO ($\text{Al/Zr} = 1000-5000$) para a ativação do complexo.

Uma abordagem inversa também pode ser realizada: o metal de transição ser covalentemente ligado à superfície do suporte.⁸⁵ Entretanto, o mesmo comportamento é observado em termos da ativação com MAO e da atividade catalítica.

O processo de síntese *in situ* pode também envolver a síntese total: do suporte e do metaloceno. Para tal, sílicas híbridas (contendo ligantes como Cp e Ind) podem ser obtidas através de processos sol-gel, via etapas de hidrólise e condensação entre tetraetoxiortossilicato (TEOS) e organossilanos contendo os ligantes de interesse. Esses, após a formação da sílica híbrida, podem ser metalados com TiCl_4 ou ZrCl_4 , gerando os respectivos metalocenos suportados. A vantagem dessa rota é a maior versatilidade de características texturais e morfológicas do suporte.⁸⁵⁻⁸⁸

Heterogeneização de metalocenos por encapsulamento

Dentre as diferentes metodologias via estratégia de enxerto para sintetizar catalisadores heterogêneos, nenhuma atende a todas as exigências listadas no item 2. Nesse sentido, a estratégia de encapsulamento surge como uma alternativa tecnológica a ser explorada. Nessa

técnica, a imobilização de moléculas é realizada concomitantemente à síntese do suporte, que deve ser 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.⁸⁹ A Figura 7 ilustra esquematicamente a técnica de encapsulamento, onde o metaloceno se encontra retido entre as partículas primárias que formam a partícula final de sílica (suporte).

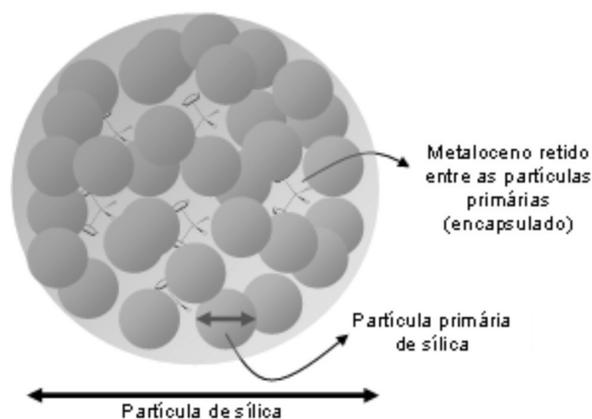


Figura 7. Esquema da estratégia de encapsulamento de complexos metalocênicos em sílica via uma rota sol-gel não hidrolítica

No caso dos metalocenos suportados, os catalisadores para polimerização obtidos por encapsulamento em SiO_2 mostram atividades catalíticas semelhantes àquelas obtidas via enxerto, sendo a ativação realizada com MAO ($\text{Al/Zr} = 1000-2000$) em ambos os casos.⁹⁰ Entretanto, o encapsulamento em óxidos binários de caráter ácido, tais como $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ e $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$, exibem boas atividades em concentrações reduzidas de MAO ($\text{Al/Zr} = 50-500$) em comparação com os catalisadores obtidos com suportes super ácidos como a sílica ou a zircônia sulfatada.⁹¹ Nos sistemas obtidos por encapsulamento via rota sol-gel, o ambiente de imobilização é restrito de espaço, devido ao estreito diâmetro de poro (3 nm) e à reduzida área específica ($30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Resultados de EXAFS e estudos teóricos revelaram que nesse ambiente o metaloceno sofre significativas interações com a superfície sem, no entanto, estar quimicamente ligado.⁹¹ Essas interações são responsáveis pelas modificações na estrutura eletrônica do complexo de metal de transição, de forma que a deficiência eletrônica do centro metálico possibilita uma ativação com quantidade reduzida de MAO. A síntese sol-gel permite facilmente o controle do tipo e da quantidade de heteroátomos que podem ser combinados na síntese do óxido binário. Isso faz com que um balanço da acidez do metal de transição do complexo possa ser atingido através do ajuste desses parâmetros. Esses resultados, em conjunto com os dados de outros tipos de suportes ácidos, sugerem a necessidade de um caráter fortemente ácido para a ativação na ausência de MAO, mas não garante a obtenção de altas atividades catalíticas.

Heterogeneização de metalocenos *in situ*

Todas as demais rotas de imobilização exigem diferentes passos até se obter o catalisador final como, por exemplo, reações químicas e lavagens. Entretanto, Chu, Soares e Penlides⁹² propuseram um método alternativo, pelo qual a imobilização do metaloceno é realizada diretamente no reator de polimerização usando sílica pré-tratada com MAO.

Assim, essa técnica permite reduzir o número de etapas do preparo do catalisador e, por conseguinte, reduzir custos. Por essa estratégia (Figura 8), o catalisador ativo é obtido já no reator de polimerização onde o MAO está suportado em sílica e o metaloceno dissolvido no meio de reação, isto é, não imobilizado em um primeiro momento (A). Por difusão, o metaloceno em solução é transportado para o interior das partículas de suporte que já contêm o MAO formando o complexo ativo (B). Na presença do monômero, o sítio ativo formado pela reação do metaloceno em solução com o MAO suportado passa a polimerizar (C).

De forma geral, não há necessidade de uma adição extra de MAO (denominado MAO externo) para atingir atividade catalítica elevada. Entretanto, a quantidade de metaloceno adicionado ao reator é limitada pela sua máxima adsorção possível no suporte, o que acaba por gerar uma razão Al/Zr de aproximadamente 500 (estimada com o conhecimento prévio do teor de alumínio presente no suporte), para evitar possíveis problemas de geração de finos no reator a partir de complexos polimerizando em solução.⁹³ Todas as características do catalisador obtido via heterogeneização *in situ* se assemelham às da imobilização de metalocenos em suportes pré-tratados com MAO ou TEA já discutidas. Devido às características intrínsecas dessa estratégia, a imobilização *in situ* é restrita ao processo de polimerização em lama (*slurry*).

PERSPECTIVA DAS ESTRATÉGIAS DE IMOBILIZAÇÃO

A Tabela 1 compara os métodos de heterogeneização de metalocenos apresentados anteriormente em relação à necessidade de MAO para ativação, atividade catalítica e possibilidade de lixiviação (aplicável ao processo em lama ou massa). As diferenças existentes são difíceis de serem claramente apontadas quando se realiza uma análise com dados de fontes distintas, pois os trabalhos usam condições de polimerização distintas e expressam a atividade catalítica de uma forma não padronizada, dificultando a obtenção de uma

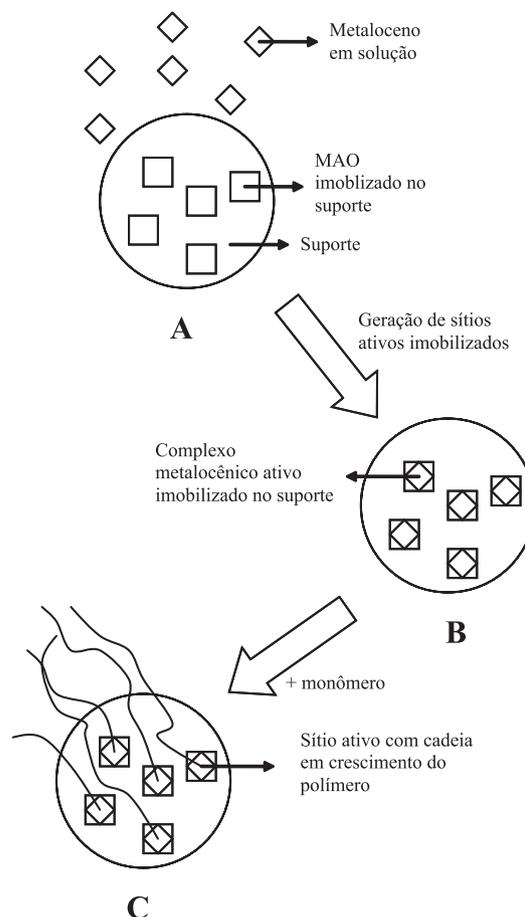


Figura 8. Esquema da estratégia de imobilização *in situ* de complexos metalocênicos em sílica no reator de polimerização

Tabela 1. Comparação de métodos de heterogeneização de metalocenos com relação à necessidade de MAO para ativação, atividade catalítica e possibilidade de lixiviação

	Estratégia ^a	Caráter da ligação Mt-Sp	Ativação	Ordem da atividade catalítica ^b	Possibilidade de lixiviação ⁱ
1	Direta em suporte neutro: Sp + Mt	Covalente	MAO (Al/Mt 1000-2000)	10 ^{3 c}	Baixa
2	Direta em suporte ácido: Sp(ácido) + Mt	Covalente@Iônica	ausência de MAO (TEA para alquilar)	10 ^{2 d}	Baixa
3	Indireta em suporte pré-tratado: Sp + TEA/MAO + Mt	Iônica	MAO (Al/Mt 70-500)	10 ^{3 c}	Alta
4	Indireta em suporte pré-tratado: Sp + espV + Mt	Covalente	MAO (Al/Mt 1000-2000)	10 ^{3 e}	Baixa
5	Indireta em suporte pré-tratado: Sp + espH + Mt	Covalente	MAO (Al/Mt 1000-2000)	10 ^{3 e}	Baixa
6	Encapsulamento: Mt + síntese(Sp)	-	MAO (Al/Mt 50-500)	10 ^{3 f}	Baixa
7	Síntese direta do metaloceno no suporte: Sp + síntese(Mt)	Covalente	MAO (Al/Mt > 3000)	10 ^{3 g}	Baixa
8	<i>In situ</i> : reator[Mt + (Sp + MAO)]	Iônica	MAO (Al/Mt 500)	10 ^{3 h}	Alta

a- Sequência de preparo do catalisador. Sp: suporte; Mt: metaloceno; espV: espaçador vertical; espH: espaçador horizontal; TEA: trietilalúminio; MAO: metilaluminoxano. Por "síntese" entende-se a síntese do suporte ou do metaloceno. Por "reator" entende-se a imobilização do metaloceno no reator de polimerização; b- Atividade catalítica na polimerização de eteno ($\text{kg}_{\text{PE}} \text{mol}_{\text{Mt}}^{-1} \text{h}^{-1}$); c- Ref. 15. Condições de polimerização: T= 60 °C, P_{eteno} = 1 bar, tempo= 1 h, solvente= tolueno; d- Ref. 18. Condições de polimerização: T= 60 °C, P_{eteno} = 1 bar, tempo= 1 h, solvente= tolueno; e- Ref. 91. Condições de polimerização: T= 60 °C, P_{eteno} = 1 bar, tempo= 1 h, solvente= tolueno; f- Ref. 94. Condições de polimerização: T= 60 °C, P_{eteno} = 1 bar, tempo= 1 h, solvente= tolueno; g- Ref. 95. Condições de polimerização: T= 70 °C, P_{eteno} = 1 bar, tempo= 2 h, solvente= tolueno; h- Ref. 89. Condições de polimerização: T= 60 °C, P_{eteno} = 6 bar, [1-hexeno]/[eteno]= 0,43, tempo= 1 h, solvente= n-hexano; i- Considerando processo de polimerização em lama (*slurry*).

relação absoluta entre as técnicas, mas permite que uma avaliação qualitativa seja obtida.

Os dados compilados na Tabela 1 evidenciam que as diferentes estratégias já usadas para a heterogeneização de metalocenos resultam em sítios ativos à polimerização, mas os principais problemas ainda não foram resolvidos de forma satisfatória. De forma geral, os catalisadores necessitam de um excesso de MAO para atingir uma atividade elevada. Essa grande quantidade de MAO pode resultar em um polímero com concentrações residuais de alumínio inadequadas a certas aplicações, além de elevar os custos do processo. A possibilidade de lixiviação do complexo imobilizado também é característica de algumas técnicas, o que acaba por restringir o tipo de processo de polimerização em que o catalisador possa ser empregado, isto é, limitar o uso do catalisador em questão aos processos fase gás.

A Tabela 2 ilustra as tendências de pesquisa para a imobilização de complexos metalocênicos nos anos de 2008 e 2010. A técnica *in situ* está sendo utilizada de forma enfática para a preparação de nanocompósitos, principalmente a partir de suportes de estrutura lamelar, tais como o grafite e a montmorilonita. Outra tendência clara é o uso de suportes estruturados como as zeólitas, mica e montmorilonita, que apresentam, além da organização da estrutura de poro, possibilidade de interação eletrônica controlada com o metaloceno imobilizado no seu interior. A disposição e tipo das cargas, em geral de caráter básico, na superfície dos poros tende a definir o desempenho do catalisador final. Essa interação do suporte com o metaloceno claramente tem o objetivo de fazer com que o suporte execute parte das funções do MAO. No caso de argilominerais, pode-se tratar previamente o suporte hidratado com TMA a fim de formar por hidrólise espécies similares ao MAO sobre a superfície.

Tabela 2. Exemplos de estratégias de imobilização de metalocenos pesquisadas nos anos de 2008 e 2010

	Estratégia	Suporte	Refs.
1	<i>In situ</i>	Nanotubos de carbono, montmorilonita ^a	96
2	Indireta	Sílica modificada com zircônio	97
3	Indireta	Montmorilonita hidratada tratada com TMA	98
4	Indireta	Zeólitas e mica	99
5	Indireta	SBA-15 e MCM-41	100
6	Encapsulamento	SiO ₂ , SiO ₂ -TiO ₂ , SiO ₂ -WO ₃ , SiO ₂ -MgO	91, 107, 108
7	Direta	Ga-MCM-41, Mesoporosos	101, 109, 110
8	Indireta	Sílica modificada com MAO	102
9	Indireta	Líquidos iônicos suportados	103
10	Direta	Alumina sulfatada	104
13	Indireta	Opala	105
14	Direta/Indireta	Poliestireno funcionalizado	106

a- Estratégia usada principalmente na síntese de nanocompósitos.

Materiais mesoporosos (MCM-41 e SBA-15, por exemplo) continuam a ser estudados. Nesses casos, um aumento da atividade catalítica é atribuído ao aumento do número de hidroxilas isoladas disponíveis na superfície do poro, que, nesses materiais, é de diâmetro elevado. A relação entre a maior concentração de grupos hidroxilas isolados na superfície com o maior diâmetro de poros se dá através da menor possibilidade de interação entre grupos vizinhos.

Como se pode observar na Tabela 2, os métodos estudados

tendem a utilizar suportes com potencial elevado de interação com o metaloceno imobilizado, sempre em busca de suprir as deficiências do catalisador final em termos de ativação com MAO e atividade catalítica. Em se tratando da redução da concentração de MAO, as maiores potencialidades estão baseadas no uso de suportes de caráter ácido, tais como as zeólitas, por exemplo. Complementarmente, a necessidade de grupos funcionais na superfície do suporte limita a quantidade de metaloceno fixada sobre este, reduzindo o número de sítios ativos e, conseqüentemente, de polímero, por massa de catalisador. Sob esse aspecto, o método de encapsulamento surge como uma opção mais adequada que o método de enxerto e que deve vir a ser explorada.

CONCLUSÃO

Os avanços significativos com respeito às estratégias de heterogeneização de metalocenos que foram descritos e analisados nessa revisão ainda não resultaram em uma ampliação do uso desses complexos nos processos de polimerização industriais, independentemente da tecnologia empregada. O emprego marginal dos catalisadores à base de metalocenos é o resultado da falta de um suporte ideal, tal como o MgCl₂, para os catalisadores Ziegler-Natta. A alta atividade catalítica e o excelente controle da estereoquímica do polímero, que são vantagens bastante peculiares dos metalocenos, devem ser mantidas ou melhoradas quando essa classe de complexo organometálico é heterogeneizada em um determinado suporte.

Certamente, a maioria dos estudos emprega a sílica como suporte associada ao método de enxerto para a heterogeneização do metaloceno. Visto que o catalisador não apresentou avanços significativos de desempenho, principalmente em termos da necessidade de ativação com MAO e do controle da distribuição de massa molar, segundo essa rota, novos métodos têm sido propostos e estudados. Entretanto, nenhum desses se revelou ainda como uma rota suficientemente eficiente a ponto de vir a substituir processos industriais que empregam catalisadores Ziegler-Natta. Em se tratando da redução da concentração de MAO para ativação, as maiores potencialidades são o uso de suportes de caráter ácido. Em paralelo, a quantidade de metaloceno fixada no suporte deve ser independente de grupos funcionais presentes na superfície do suporte, o que permitiria o aumento do número de sítios ativos e, conseqüentemente, de polímero, por massa de catalisador. Sob esse ponto de vista, o método de enxerto não é o mais adequado. Nesse sentido, o método de encapsulamento surge como uma rota potencial a ser explorada.

Desde o desenvolvimento do MAO, os complexos metalocenos apresentam um grande potencial de aplicação industrial, inclusive, em substituição aos catalisadores Ziegler-Natta. Essa expectativa, entretanto, não se confirmou ao longo dos anos até o presente. A principal restrição, a necessidade de heterogeneização, pode ser apontada como uma das principais causas. Assim, o estudo de novas estratégias de heterogeneização de metalocenos ainda se apresenta aberto para novas pesquisas e desenvolvimentos.

REFERÊNCIAS

- Sinn, H.; Kaminsky, W.; *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99.
- Kaminsky, W.; *Catal. Today* **2000**, *62*, 23.
- Konkol, M.; Okuda, J.; *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1577.
- Severn, J. R.; Chadwick, J. C.; Duchateau, R.; Friederichs, N.; *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4073.
- Gibson, V. C.; Spitzmesser, S. K.; *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283.
- Chum, P. S.; Swogger, K. W.; *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 797.

7. Baird, M. C.; *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1471.
8. Ciardelli, F.; Altomare, A.; Michelotti, M.; *Catal. Today* **1998**, *41*, 149.
9. Coates, G. W.; *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1223.
10. Alt, H. G.; Köppl, A.; *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1205.
11. Hlatky, G. G.; *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1347.
12. Chien, J. C. W. Em *Ziegler Catalysts: Recent Scientific Innovations and Technological Improvements*; Fink, G.; Mulhaupt, R.; Brintzinger, H.-H., eds.; Springer-Verlag: Berlin, 1995.
13. Ray, W. H.; Em *Future Technology for Polyolefin and Olefin Polymerization Catalysis*; Terano, M.; Shiono, T., eds.; Technology and Education Publishers: Tokyo, 2002.
14. Kristen, M. O.; *Top. Catal.* **1999**, *7*, 89.
15. Guimarães, R.; Stedile, F. C.; Dos Santos, J. H. Z.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *206*, 353; Dos Santos, J. H. Z.; Da Rosa, M. B.; Krug C.; Stedile, F. C.; Haag, M. C.; Dupont, J.; Forte, M. D.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 1987; Dos Santos, J. H. Z.; Krug, C.; Da Rosa, M. B.; Stedile, F. C.; Dupont, J.; Forte, M. D.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *139*, 199.
16. Kaminsky, W.; Winkelbach, H.; *Top. Catal.* **1999**, *7*, 61.
17. Kaminsky, W.; *Kinet. Catal.* **2006**, *47*, 221.
18. Ahn, H.; Marks, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13533.
19. Ahn, H.; Marks, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7103.
20. Forte, M. M. D.; Da Cunha, F. V.; Dos Santos, J. H. Z.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *175*, 91; Nowlin, T. E.; Shirodkar, P. P.; Mink, R. I.; Diamond, G. M.; Paul, J. H.; Kale, L. T.; Dackson, K.; *US Pat. 7101939* **2006**; Dos Santos, J. H. Z.; Fisch, A. G.; Cardozo, N. S. M.; Secchi, A. R.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 1199.
21. D'Agnilo, L.; Soares, J. B. P.; Penlides, A.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 831.
22. Silveira, F.; De Sá, D. S.; Da Rocha, Z. N.; Dos Santos, J. H. Z.; *Macromol. React. Eng.* **2008**, *2*, 253.
23. Cho, H. S.; Choi, Y. H.; Lee, W. Y.; *Catal. Today* **2000**, *63*, 523.
24. Novokshonova, L. A.; Kovaleva, N. Y.; Ushakova, T. M.; Meshkova, I. N.; Krashenninnikov, V. G.; Ladygina, T. A.; Leipunskii, I. O.; Zhigach, A. N.; Kuskov, M. L.; *Kinet. Catal.* **2005**, *46*, 853.
25. Fink, G.; Steinmetz, B.; Zechlin, J.; Przybyla, C.; Tesche, B.; *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1377.
26. Bergna, H. E. Em *Colloidal Silica, Fundamentals and Applications*; Bergna, H. E.; Roberts, W. O., eds.; CRC Press: Boca Raton, 2006.
27. Przybyla, C.; Zechlin, J.; Steinmetz, B.; Tesche, B.; Fink, G. Em *Metalorganic Catalyst for Synthesis Polymerization*; Kaminsky, W., ed.; Springer: Berlin, 1999.
28. Przybyla, C.; Weimann, B.; Fink, G. Em ref. 27.
29. McDaniel, M. P.; *J. Catal.* **2009**, *261*, 34.
30. Silveira, F.; Pires, G. P.; Petry, C. F.; Pozebon, D.; Stedile, F. C.; Dos Santos, J. H. Z.; Rigacci, A.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *265*, 165.
31. Pullukat, T. J.; Hu, Y. Em *Current Achievements on Heterogeneous Olefin Polymerization Catalysts*; Terano, M., ed.; Sankeisha. Co. Ltd.: Nagoya, 2004.
32. McDaniel, M. P.; Cantor, D. M.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1983**, *21*, 1217.
33. Dong, X.; Wang, L.; Wang, W.; Yu, H.; Wang, J.; Chen, T.; Zhao, Z.; *Eur. Polym. J.* **2005**, *41*, 797.
34. Campos, J. M.; Ribeiro, M. R.; Lourenço, J. P.; Fernandes, A.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *277*, 93.
35. Guo, C.; Zhang, D.; Wang, F.; Jin, G.-X.; *J. Catal.* **2005**, *234*, 356.
36. McDaniel, M. P.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1981**, *19*, 1967.
37. Weist, E. L.; Ali, A. H.; Naik, B. G.; Conner, W. C.; *Macromolecules* **1989**, *22*, 3244.
38. Ruddick, V. J.; Badyal, J. P. S.; *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 1791.
39. Pizzi, S.; *Meccanica* **2000**, *35*, 313.
40. Pater, J. T. M.; Weickert, G.; Loos, J.; van Swaaij, W. P. M.; *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 4107.
41. Fink, G.; Tesche, B.; Knoke, S. Em ref. 31.
42. Grof, Z.; Kosek, J.; Marek, M.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 2389.
43. Merquior, D. M.; Lima, E. L.; Pinto, J. C.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2002**, *12*, 220.
44. Zheng, X.; Smit, M.; Chadwick, J. C.; Loos, J.; *Macromolecules* **2005**, *38*, 4673.
45. Niegisch, W. D.; Crisafulli, S. T.; Nagel, T. S.; Wagner, B. E.; *Macromolecules* **1992**, *25*, 3910.
46. Conner, W. C.; Webb, S. W.; Spanne, S.; Jones, K. W.; *Macromolecules* **1999**, *23*, 4742.
47. Weickert, G.; Meier, G. B.; Pater, J. T. M.; Westerterp, K. R.; *Chem. Eng. Sci.* **1999**, *54*, 3291.
48. Hutchinson, R. A.; Chien, C. M.; Ray, W. H.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, *44*, 1389.
49. Kittilsen, P.; McKenna, T. F.; Svendsen, H.; Jakobsen, H. A.; Fredriksen, S. B.; *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 4015.
50. Estenez, D. A.; Chiovetta, M. G.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *81*, 285.
51. Chen, Y.; Liu, X.; *Polymer* **2005**, *46*, 9434.
52. Fontes, C. H.; Mendes, M.; *Polymer* **2005**, *46*, 2922.
53. Alexiades, A.; Andes, C.; *Appl. Math. Model.* **2008**, *32*, 99.
54. Huo, C.; Ren, X. H.; Liu, B. P.; Yang, Y. R.; Rong, S. X.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90*, 1463.
55. Kittilsen, P.; Svendsen, H. F.; McKenna, T. F.; *AIChE J.* **2003**, *49*, 1495.
56. Grof, Z.; Kosek, J.; Marek, M.; Adler, P.; *AIChE J.* **2003**, *49*, 1002.
57. Horácková, B.; Grof, Z.; Kosek, J.; *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62*, 526458. Slipecevic, A.; Storti, G.; Morbidelli, M.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *78*, 464.
59. Kittilsen, P.; McKenna, T. F.; *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 3997.
60. McKenna, T. F.; Soares, J. B. P.; *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 3931.
61. Fisch, A. G.; Dos Santos, J. H. Z.; Cardozo, N. S. M.; Secchi, A. R.; *Chem. Eng. Sci.* **2008**, *63*, 3727.
62. Che, M.; Bonnevot, L. Em *Successful Design of Catalysts*; Inuit, T., ed.; Elsevier: Amsterdam, 1988.
63. Lambert, J. F.; Che, M. Em *Catalysis by Unique Metal Ion Structures in Solid Matrices. From Science to Application*; Centi, G.; Bell, A. T.; Wichterlova, B., eds.; Springer: Amsterdam, 2001.
64. Geus, J. W.; van Veen, J. A. R. Em *Catalysis, An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis*; Moulijn, J. A.; van Leeuwen, P. W. N. M.; van Santen, R. A., eds.; Elsevier: Amsterdam, 1993.
65. Dufrenne, N. L.; Blitz, J. P.; Meverden, C. C.; *Microchem. J.* **1997**, *55*, 192.
66. Bianchini, D.; Bichinho, K. M.; Dos Santos, J. H. Z.; *Polymer* **2002**, *43*, 2937.
67. Haag, M. C.; Santos, J. H. Z.; Dupont, J.; Secchi, A. R.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *76*, 425.
68. Haag, M. C.; Dupont, J.; Stedile, F. C.; Dos Santos, J. H. Z.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *197*, 223.
69. Silveira, F.; Simplício, L. M. T.; Rocha, Z. N.; Dos Santos, J. H. Z.; *Appl. Catal., A* **2008**, *344*, 98.
70. Silveira, F.; Sá, D. S.; Rocha, Z. N.; Alves, M. C. M.; Dos Santos, J. H. Z.; *X-ray Spectrom.* **2008**, *37*, 615.
71. Jens, K.; Follestad, A.; Fredriksen, S. B.; Blom, R.; Dahl, I. M.; *US Pat. Appl. 20040014912* **2004**.
72. Meverden, C. C.; Ford, E. A.; *US pat. 5661095* **1997**.
73. Jongsomjit, B.; Ngamposri, S.; Praserthdam, P.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 9059.
74. Nicholas, C. P.; Ahn, H.; Marks, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4325.
75. Jensen, M. D.; Martin, J. L.; McDaniel, M. P.; Yang, K.; Thorn, M. G.; Benhan, E. A.; Cymbaluk, T. H.; Sukhadia, A. M.; Krishnaswamy, R. K.; Kertok, M. E.; *US pat. 7119153* **2006**.
76. Ikenaga, K.; Chen, S.; Ohshima, M.-A.; Hurokawa, H.; Miura, H.; *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 36.

77. Martin, J. L.; Thorn, M. G.; McDaniel, M. P.; Jensen, M. D.; Yang, Q.; DesLauriers, P. J.; Kertok, M. E.; *US Pat. Appl.* 20070043176 **2007**.
78. Jayaratne, K. C.; Jensen, M. D.; Yang, Q.; *US Pat. Appl.* 20070060722 **2007**.
79. Conte, A.; Marques, M. F. V.; *Eur. Polym. J.* **2001**, *37*, 1887.
80. Koo, Y. S.; Woo, S. I.; *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 1553.
81. Vaya, V. I. C.; Belelli, P. G.; Dos Santos, J. H. Z.; Ferreira, M. L.; Damiani, D. E.; *J. Catal.* **2001**, *204*, 1.
82. Dos Santos, J. H. Z.; Dorneles, S.; Stedile, F. C.; Dupont, J.; Forte, M. C.; Baumvol, I. J. R.; *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 3529.
83. Dos Santos, J. H. Z.; Greco, P. P.; Stedile, F. C.; Dupont, J.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *154*, 103.
84. Lee, D.-H. Em *Progress and Development of Catalytic Olefin Polymerization*; Sano, T.; Uozumi, T.; Nakatani, H.; Terano, M., eds.; Technology and Education Publishers: Tokio, 2000.
85. Spitz, R.; Verdell, N.; Pasquet, V.; Dupuy, J.; Broyer, J. P.; Saudement, T. Em *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*; Kaminsky, W., ed.; Springer-Verlag: Heidelberg, 1999.
86. Dos Santos, J. H. Z.; Ban, H. T.; Teranishi, T.; Uozumi, T.; Sano, T.; Soga, K.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *158*, 541.
87. Dos Santos, J. H. Z.; Ban, H. T.; Teranishi, T.; Uozumi, T.; Sano, T.; Soga, K.; *Appl. Catal., A* **2001**, *220*, 287.
88. Dos Santos, J. H. Z.; Ban, H. T.; Teranishi, T.; Uozumi, T.; Sano, T.; Soga, K.; *Polymer* **2001**, *42*, 4517.
89. Kato, K.; Gong, Y.; Saito, T.; Yokogawa, Y.; *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **2002**, *66*, 221.
90. Fisch, A. G.; Petry, C. F.; Pozebon, D.; Stedile, F. C.; Cardozo, N. S. M.; Secchi, A. R.; Dos Santos, J. H. Z.; *Macromol. Symp.* **2006**, *245-246*, 77.
91. Fisch, A. G.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2009.
92. Chu, K. J.; Soares, J. B. P.; Penlides, A.; *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 340.
93. Franceschini, F. C.; Tavares, T. T. R.; Greco, P. P.; Bianchini, D.; Stedile, F. C.; Galland, G. B.; Dos Santos, J. H. Z.; Soares, J. B. P.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *202*, 127; Franceschini, F. C.; Tavares, T. T. R.; Dos Santos, J. H. Z.; Soares, J. B. P.; Ferreira, M. L.; *Polymer* **2007**, *48*, 1940; Franceschini, F. C.; Tavares, T. T. D.; Bianchini, D.; Alves, M. C. M.; Ferreira, M. L.; Dos Santos, J. H. Z.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *112*, 563.
94. Dunn, B.; Miller, J. M.; Dave, B. C.; Valentine, J. S.; Zink, J. I.; *Acta Mater.* **1998**, *46*, 737.
95. Lee, D.-H.; Noh, S. K. Em ref. 27.
96. Kaminsky, W.; Funck, A.; Klinke, C.; *Top. Catal.* **2008**, *48*, 84; Rahmani, S.; Entezami, A. A.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, *320*, 27.
97. Leone, G.; Bertini, F.; Canetti, M.; Boggioni, L.; Stagnaro, P.; Tritto, I.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 5390; Zapata, P.; Quijada, R.; Covarrubias, C.; Moncada, E.; Retuert, J.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *113*, 2368.
98. Novokshonova, L. A.; Meshkova, I. N.; Ushakova, T. M.; Kudina, O. I.; Krasheninnikov, V. G.; *Polym. Sci., Ser. A* **2008**, *11*, 1136.
99. Kurokawa, H.; Morita, S.; Matsuda, M.; Suzuki, H.; Ohshima, M.-A.; Miura, H.; *Appl. Catal., A* **2009**, *360*, 192.
100. Marques, M. F. V.; Da Silva, O. F. C.; Coutinho, A. C. S. L. S.; Araujo, A. S.; *Polym. Bull.* **2008**, *61*, 415; Alonso-Moreno, C.; Pérez-Quintanilla, D.; Pólo-Cerón, D.; Prashar, S.; Sierra, I.; Del Hierro, I.; Fajardo, M.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *304*, 107.
101. Campos, J. M.; Lourenço J. P.; Fernandes, A.; Rego, A. M., Ribeiro, M. R.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *310*, 1.
102. Charles, R.; González-Hernández, R.; Morales, E.; Revilla, J.; Elizalde, L. E.; Cadenas, G.; Pérez-Camacho, O.; Collins, S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *307*, 98.
103. Brunel, D.; El Kadib, A.; Molvinger, K.; Prades, F.; Razavi, A.; *Patente EP 2050755-A1*. Preparation of supported ionic liquids or activating supports useful as catalysts for polymerization of e.g. ethylene involves functionalization of supported sulfonic acids to form anchored zwitterionic perfluoroalkene sulfonamide salts.
104. Williams, L. A.; Marks, T. J., *Organometallics* **2009**, *28*, 1053.
105. Xu, H.; Wang, X.; Guo, C.-Y.; Li, Q.; *Polym. Compos.* **2008**, *29*, 380.
106. Li, S. Y.; Chen, H.; Cui, D. M.; Li, J. Z.; Zhang, Z. J.; Wang, Y. H.; Tang, T.; *Polym. Compos.* **2010**, *31*, 507.
107. Fisch, A. G.; Cardozo, N. S. M.; Secchi, A. R.; Stedile, F. C.; Radtke, C.; De Sá, D. S.; Da Rocha, Z. N.; Dos Santos, J. H. Z.; *Appl. Catal., A* **2009**, *370*, 114.
108. Brambilla, R.; Radtke, C.; Stedile, F. C.; Dos Santos, J. H. Z.; Miranda, M. S. L.; *Appl. Catal., A* **2010**, *382*, 106.
109. Silveira, F.; Alves, M. d. C. M.; Stedile, F. C.; Pergher, S. B.; Dos Santos, J. H. Z.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, *315*, 213.
110. Silveira, F.; Brambilla, R.; Da Silveira, N. P.; Alves, M. d. C. M.; Stedile, F. C.; Pergher, S. B. C.; Dos Santos, J. H. Z.; *J. Mater. Sci.* **2010**, *45*, 1760.