UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL-UFRGS

INSTITUTO DE QUÍMICA

CARACTERIZAÇÃO E COMPORTAMENTO DAS ESPÉCIES ATIVAS PRESENTES EM UM CATALISADOR ZIEGLER-NATTA HETEROGÊNEO NA POLIMERIZAÇÃO DE α-OLEFINAS

Programa de Doutorado em Química
Manuscrito para Defesa de Tese
Orientador: Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos

ADILSON ARLI DA SILVA FILHO
(Doutorando)

Porto Alegre, Agosto de 2006

Tese de Doutorado: ***CARACTERIZAÇÃO E COMPORTAMENTO DAS ESPÉCIES ATIVAS PRESENTES EM UM CATALISADOR ZIEGLER-NATTA HETEROGÊNEO NA POLIMERIZAÇÃO DE α-OLEFINAS***

Aprovada por:

_____

Professor Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos (IQ-UFRGS)

_____

Professor Dr.Marcos Lopes Dias (IMA/UFRJ)

_____

Professora Dra. Susana Alcira Liberman (Braskem S.A)

_____

Professora Dra. Raquel Santos Mauler (IQ/UFRGS)

_____

Professora Dra. Maria do Carmo M. Alves (IQ/UFRGS)

Para você pai, que soube sempre me orientar na busca do que é certo e me ensinou valores importantes como a honestidade e o amor à família.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos pela orientação, apoio incondicional e, acima de tudo, pela grande amizade.

Aos membros da banca examinadora, Prof. Dr. Marcos Lopes Dias, Dra. Susana Alcira Liberman, Profª.Dra. Raquel Santos Mauler, Profª Dra. Maria do Carmo M. Alves, pela participação e observações.

À Braskem S.A, pela disponibilização de recursos materiais e financeiros para realização do trabalho.

À minha esposa Haike e minha filha Marília, pelo amor, paciência e incentivo que sempre me proporcionaram.

Aos meus colegas da Braskem.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

SUMÁRIO

1 Introdução.....17
2 Revisão Bibliográfica.....21
2.1 Natureza das espécies ativas.....21
2.2 Utilização de técnicas de fracionamento por composição na caracterização de poliolefinas sintetizadas com catalisadores Ziegler-Natta.....29
2.2.1 Príncípios teóricos 29
2.2.2 Cristalização em solução 31
2.2.3 Fracionamento por eluição com gradiente de temperatura (TREF) 34
2.2.4 CITREF- Fracionamento supercrítico 36
2.3 Análise microestrutural de polipropilenos e seus copolímeros.....37
2.4 Técnicas de caracterização superficial de catalisadores.....40
2.4.1 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS).....40
2.4.2 Espectroscopia de estrutura fina estendida de absorção de raios-X (EXAFS).....46
3 Objetivos.....49
3.1 Objetivo Geral.....49
3.2 Objetivos Específicos.....49

4 Parte Experimental.....50
4.1 Reagentes utilizados.....50
4.2 Identificação das amostras.....50
4.3 Preparo dos catalisadores.....52
4.4 Condições de Polimerização.....52
4.5 Sistema de polimerização.....53
4.6 Técnicas de caracterização dos catalisadores.....54
4.7 Técnicas de caracterização dos polímeros.....55
4.7.3 Fracionamento por cristalização em solução (CRYSTAF) 58
4.7.4 Ressonância magnética nuclear de ^{13}C (^{13}C-NMR) 60
4.7.5 Espectroscopia no infravermelho com transformadas de Fourier (FT-IR).....63

5 Resultados e Discussão.....65
5.1 Caracterização dos catalisadores.....65
5.1 Homopolimerização do propileno com catalisador ZN-1.....75
5.1.1 Atividade Catalítica obtida na homopolimerização do propileno 75
5.1.2 Análise microestrtutural.....84
5.1.3 Análise da Distribuição de Composição Química (DCQ) dos homopolímeros de propileno.....85
5.1.4 Análise da Distribuição de Pesos Moleculares (DPM) dos homopolímeros de propileno.....89
5.1.5 Fracionamento Preparativo P-TREF das amostras de honopolímero de propileno.....93
5.1.6 Caracterização das Frações do P-TREF por Crystaf.....95
5.1.7 Caracterização das frações de P-TREF por GPC 95
5.2 Homopolimerização do etileno com catalisador ZN-1.....97
5.2.1 Atividade catalítica obtida na homopolimerização do etileno.....97
5.2.2 Análise da distribuição de pesos moleculares dos homopolímeros de etileno.....98
5.3 Copolimerização do propileno com o etileno com catalisador ZN-1.....98
5.3.1 Atividade catalítica na copolimerização no propileno com o etileno.....98
5.3.2 Análise microestrtutural dos copolímeros propileno etileno.....100
5.3.3 Análise de Crsytsaf dos copolímeros de propileno e etileno.....101
5.3.4 Análise da distribuição de pesos moleculares dos copolímeros propileno-etileno....106
5.4 Copolimerização do etileno com o propileno com catalisador ZN-1.....109
5.4.1 Atividade catalítica na copolimerização do etileno com o propileno.....109
5.4.2 Análise da composição química dos copolímeros etileno-propileno avaliada por FT-IR: 109
5.4.3 Análise de Crystaf dos copolímeros de etileno e propileno 110
5.4.4 Análise das distribuições de pesos moleculares dos copolímeros de etileno e propileno.....114
5.5 Homopolimerização do propileno com catalisador ZN-2.....117
5.5.1 Atividade catalítica na homopolimerização do propileno com catalisador sem DI ZN-2 117
5.5.2 Análise dos polímeros via Crystaf.....118

5.5.3 Análise da distribuição de pesos moleculares dos homopolímeros de PP.....121
5.6 Relação entre atividade catalítica e as medições de XPS/EXAFS.....124
5.7 Relação entre as propriedades poliméricas e as medições de XPS/EXAFS.....129
6 Conclusões.....134
Referências Bibliográficas.....137
Anexos.....148

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema simplificado da estrutura química de um catalisador tipo Ziegler-Natta..17

Figura 2 – Modelo das espécies ativas descrito por Busico.....22

Figura 3 - Modelo das espécies ativas decrito por Xu et allI.....24

Figura 1.3 -4 Modelo de espécie ativa descrito por Terano 25

Figura 51.4 – Modelo de espécie ativa descrito por Soga 27

Figura 6 - Modelo de cristalização com dobras regulares das cadeias poliméricas 32

Figura 7 - Modelo de cristalização com dobras irregulares das cadeias poliméricas 33

Figura 8 - Correlação entre a espessura do cristal e sua temperatura de cristalização em solução de acordo com Mandelkern 34

Figura 9 - Exemplo esquemático dos passos envolvidos na técnica de CRYSTAF 37

Figura 10 – Espectro de XPS de catalisadores sintetizados em diferentes condições gerando diferentes razões Ti/Cl 41

Figura 11 – Espectro de XPS na região do Ti de um filme de cloreto de titânio depositado em Au em diversos graus de exposição ao TEAL 42

Figura 12. Estrutura do modelo para o entorno do átomo de Ti para o sistema $TiCl_4$/EB/$MgCl_2$.....47

Figura 13. Estrutura dimérica do complexo TiCl4 suportado na face (100) proposta por Potapov et alli.....47

Figura 2144.4.1 – Desenho esquemático do sistema de polimerização em bancada.....54

Esquema 4.5.1Figura 15 - Desenho do sistema de fracionamento preparativo (P-TREF).....58

Esquema 24.5.2Figura 16 - Desenho esquemático do sistema CRYSTAF.....59

Figura 17 . Espectro survey de XPS do catalisador ZN-1.....65

Figura 18 - Espectro de XPS de alta resolução na região do Ti 2p 66

Figura 19 - Espectro de XPS de alta resolução na região do Ti 2p.....68

Figura 20 - Sinais de EXAFS e módulos correspondentes da Transformada de Fourier....71

Figura 21. Ajuste do módulo de FT e parte imaginária da função para o sistema ZN-1.....72

Figura 22- Modelo de formação de sítios ativos de acordo com Soga.....74

Figura 4.1.123 – Atividade Catalítica dos Homopolímeros de Propileno.....75

Figura 24 – Modelo da geração de espécies de Ti diméricas e monoméricas a partir da imobilização do $TiCl_4$ na face 100 do $MgCl_2$ 77

Figura 25 – Modelo da geração de espécies de Ti monoméricas a partir da imobilização do TiCl4 na face 110 do $MgCl_2$ 78

Figura 26 – Modelo da geração de espécies de Ti diméricas e monoméricas a partir da imobilização do $TiCl_4$ na face 100 do $MgCl_2$ 78

Figura 27 – Modelo da geração de espécies de Ti monoméricas em sítios não-estereoespecíficos a partir da alquilação e redução 79

Figura 28 – Modelo da reação das espécies de Ti diméricas com alquilalumínio formando espécies ativas e inativas na face 100 do $MgCl_2$ 80

Figura 29 – Modelo da reação das espécies de Ti diméricas com TNHAL formando espécies ativas e inativas na face 100 do $MgCl_2$ 80

Figura 30 – Modelo da geração de espécies ativas e inativas na face 110 do MgCl2.....81

Figura 31 – Formação do complexo 1:1 alquialimínio:organosilano.....82

Figura 32 – Modelo da reação do complexo alquilalumínio:organosilano com sítios.....82

Figura 4.1.233 – DCQ Curva de Crystaf obtida para os polímeros sintetizados com TEAL.85

Figura 34 – Curva de Crystaf obtida para os polímeros sintetizados com TNHAL.....85

Figura 35 – Curva de Crystaf obtida para os polímeros sintetizados com DEAC.....86

Figura 36 – Curva de Crystaf obtida para os polímeros sintetizados com DIPMS.....86

Figura 37 – Curva de Crystaf obtida para os polímeros sintetizados com MTMS.....87

Figura 38 – Curva de Crystaf obtida para os polímeros sintetizados sem doador de elétrons externo.....87

Figura 39 – DPM obtida para os polímeros sintetizados com TEA.....90

Figura 40 – DPM obtida para os polímeros sintetizados com DEAC.....91

Figura 41 – DPM obtida para os polímeros sintetizados com DIPMS.....91

Figura 42 – DPM obtida para os polímeros sintetizados com MTMS.....92

Figura 43 – DPM obtida para os polímeros sintetizados com sem doador de elétrons externo.....92

Figura 4.1.944 - Distribuição de composição química obtida via P-TREF para os homopolímeros de propileno sintetizados com TEA.....93

Figura 4.1.1045 - Distribuição de composição química obtida via P-TREF para os homopolímeros de propileno sintetizados com TNHAL.....94

Figura 4.1.11 46 - Distribuição de composição química obtida via P-TREF para os homopolímeros de propileno sintetizados com DEAC.....94

Figura 47 - Curvas de Cystaf das frações de P-TREF da amostra PP3A.....96

Figura 48 – Sobreposição das DPM obtidas para as frações eluídas no P-TREF da amostra PP3A.....96

Figura 4.1.1449 – Atividade catalítica na homopolimerização do etileno.....97

Figura 4.1.1550 – Atividade catalítica na copolimerização do propileno com etileno.....99

Figura 4.1.1651 – Atividade catalítica das séries PP e PPPE.....99

Figura 52 – Curva de Crystaf obtida para os copolímeros de propileno e etileno sintetizados com TEA.....101

Figura 53 – Curva de Crystaf obtida para os polímeros sintetizados com TNHAL.....102

Figura 54 – Curva de Crystaf obtida para os polímeros sintetizados com DIPMS.....102

Figura 55 – Curva de Crystaf obtida para os polímeros sintetizados com MTMS.....103

Figura 56 – Curva de Crystaf obtida para os polímeros sintetizados sem doador de elétrons externo.....103

Figura 57 – Curvas de Crystaf das amostras PPPE com 7% de etileno.....104

Figura 58– Curvas de Crystaf das amostras PPPE com 9% de etileno.....105

Figura 59 – DPM obtida para os polímeros sintetizados com TEAL.....106

Figura 60 – DPM obtida para os polímeros sintetizados com TNHAL.....107

Figura 61 – DPM obtida para os polímeros sintetizados com DIPMS.....107

Figura 62 – DPM obtida para os polímeros sintetizados com MTMS.....108

Figura 63 – DPM obtida para os polímeros sintetizados sem doador de elátrons externo...108

Figura 4.1.2364 – Atividade catalítica na copolimerização do etileno com o propileno.....109

Figura 65 – Curvas de Crystaf obtidas para os copolímeros de etileno e propileno sintetizados com TEA.....111

Figura 66 – Curvas de Crystaf obtidas para os copolímeros de etileno e propileno sintetizados com TNHAL.....112

Figura 67 – Curvas de Crystaf obtidas para os copolímeros de etileno e propileno sintetizados com DEAC.....112

Figura 68 – Curvas de Crystaf obtida para os copolímeros de etileno e propileno sintetizados com DIPMS.....113

Figura 69 – Curvas Crystaf dos copolímeros de etileno e propileno sintetizados com MTMS.....113

Figura 70 – Curvas de Crystaf obtida para os copolímeros de etileno e propileno sintetizados sem doador de elétrons externo.....114

Figura 71 – DPM obtida para os copolímeros de etileno e propileno sintetizados com TEA.....115

Figura 72 – DPM obtida para os copolímeros de etileno e propileno sintetizados com MTMS.....116

Figura 73 – DPM obtida para os copolímeros de etileno e propileno sintetizados com TNHAL.....116

Figura 74 – DPM obtida para os copolímeros de etileno e propileno sintetizados sem doador de elétrons externo.....117

Figura 4.1.3075 – Atividade catalítica na homopolimerização do propileno com catalisador com e sem DIZN-1 (PP) e ZN-2 (PP-SDI).....118

Figura 4.1.3176 – Curvas de GPC Cystaf das amostras PP-SDI sintetizadas com DEAC....119

Figura 77 – Curvas de Cystaf das amostras PP-SDI sintetizadas com DIPMS.....119

Figura 4.1.32 – Curvas de GPC das amostras PP-SDI sintetizadas com DEAC

Figura 78 – Curvas de Cystaf das amostras PP-SDI -2A e PP2A.....120

Figura 79 – Curvas de Cystaf das amostras PP-SDI 3A e PP3A.....120

Figura 80 – Curvas de GPC das amostras PP-SDI / TEAL.....122

Figura 81 – Curvas de GPC das amostras PP-SDI com TNHAL.....123

Figura 4.1.37 82 – Curvas de GPC das amostras PP-SDI sintetizadas com DEAC.....123

Figura 83 - Relação entre Energia de ligação com a atividade catalítica do sistema ZN-1...124

Figura 84 - Relação entre Energia de ligação com a atividade catalítica do sistema ZN-1....125

Figura 85 - Relação entre Energia de ligação e o teor de propileno incorporado na copolimerização do etileno com propileno para o sistema ZN-1.....126

Figura 86 - Relação entre Energia de ligação com a atividade catalítica do sistema ZN-2 na homopolimerização do propileno.....126

Figura 87 - Relação entre Energia de ligação e distância Ti-Cl (menor) no sistema ZN-2, modificado com TEA, MTMS e DIPMS.....127

Figura 88 - Relação entre Energia de ligação e distância Ti-Cl (maior) no sistema ZN-2, modificado com TEA, MTMS e DIPMS.....128

Figura 89 - Relação entre atividade catalítica e distâncias Ti-Cl longa e curta no sistema ZN-2, modificado com TEA, MTMS e DIPMS.....129

Figura 90 - Relação entre peso molecular e distâncias Ti-Cl longa e curta no sistema ZN-2, modificado com TEA, MTMS e DIPMS.....130

Figura 91 - Relação entre distribuição de peso molecular e distâncias Ti-Cl longa e curta no sistema ZN-2, modificado com TEA, MTMS IPMS.....130

Figura 92 - Relação entre Energia de ligação e DPM (Mw/Mn) para o sistema ZN-1 na homopolimerização de propileno.....131

Figura 93 - Relação entre Energia de ligação e DPM (Mw/Mn) para o sistema ZN-1 na copolimerização de propileno com etileno.....132

Figura 94 - Relação entre Energia de ligação e a DPM (Mw/Mn) na homopolimerização do propileno com o catalisador ZN-2.....133

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados de XPS na região do Ti de catalisadores suportados e complexos de $TiCl_4$ e ésteres 43

Tabela 2 - Dados de XPS na região do Ti de catalisadores suportados complexados com TEA.....44

Tabela 3 - Dados de XPS na região do Ti de catalisadores suportados complexados com diversos alquilalumínios 45

Tabela 24 - .2.1 Sistema de nomenclatura utilizado para as amostras.....51

Tabela 5 – Propriedades texturais dos catalisadores ZN-1 e ZN-2 obtidas por BET.....52

Tabela 264.3.1 – Condições de síntese dos polímeros.....53

Tabela 274.5.1 - Valores de pesos moleculares e DPM obtidos para o padrão NBS 1475...57

Tabela 284.56.2 - Tabela para cálculo dos deslocamentos químicos teóricos de acordo com as regras de Linderman e AdamsAdam.....61

Tabela 249.2.15.3 - Posição do grupamento metila em função do comprimento da ramificação.....63 [118]

Tabela 10 - Energia de ligação do sinal Ti (2p3/2) para os sistemas ZN-2 modificados....69

Tabela 11 - Energia de ligação do sinal Ti (2p3/2) para os sistemas ZN-1 modificados....69

Tabela 12 - Parâmetros estruturais obtidos a partir do ajuste pelos mínimos quadrados....73

Tabela 2 4.4.113 – Concentrações das pentades medidas por 13C-RMN para as amostras de homopolímeros de propileno.....84

Tabela 4.1.214 – Resultados de GPC.....93

Tabela 4.1.315 – Resumo dos resultados de GPC dos homopolímeros de etileno.....98

Tabela 4.1.416 – Concentração das tríades dos copolímeros propileno-etileno obtidas.. 100

Tabela 4.1.517 – resultados de GPC dos copolímeros propileno-etileno 106

Tabela 4.1.618 – resultados de GPC FT-IR dos copolímeros propilenoetileno-etileno propileno 110

Tabela 19 – resultados de GPC dos copolímeros etileno-propileno 114

Tabela 4.1.720 – Análises de GPC das amostras PP-SDI.....121

RESUMO

Neste trabalho, foram utilizados catalisadores do tipo $MgCl_2$-DIBP/$TiCl_4$/AlR_3/Doador de Elétrons Externo (DE) e $MgCl_2$/$TiCl_4$/AlR_3/DE na polimerização de propileno e etileno .Os catalisadores foram analisados por Espetroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS) e Espectroscopia de Estrutura Fina Estendida de Absorção de Raios-X (EXAFS).

Para caracterização estrutural dos polímeros sintetizados, utilizou-se a técnica de fracionamento por eluição com gradiente de temperatura (TREF), fracionamento por cristalização em solução (CRYSTAF) e ^{13}C-NMR aliadas a outras técnicas de caracterização como GPC e FT-IR. Os resultados obtidos correlacionam as mudanças na estrutura química e eletrônica das espécies ativas com as propriedades microestruturais e estruturais dos polímeros sintetizados.

Conclui-se que a utilização doador de elétrons interno, de diferentes doadores de elétrons externos e alquilalumínios, geram modificações no caráter catiônico do centro metálico e alteram as distâncias de ligação deste aos visinhos mais próximos, especialmente o Cl. Essas mudanças de ordem eletrônica e estrutural, geram polímeros com diferentes caraterísticas em termos de composição química e peso molecular. Foi formulada uma proposta de correlação entre essas modificações e a estrutura dos polímeros gerados.

ABSTRACT

In this work, two catalysts based on $MgCl_2$-DIBP/$TiCl_4$/AlR_3/External electron Donor (ED) and $MgCl_2$/$TiCl_4$/AlR_3/DE have been used for propylene and ethylene polymerisations. The catalysts were analyzed by X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS).

For the structural characterization of polymers, Temperature Rising Elution Fractionation (TREF), Crystallization Fractionation (CRYSTAF) and ^{13}C-NMR were used in combination with other advanced techniques like GPC e FT-IR. The results obtained correlate the changes in the chemical and electronic structures of the active species with micro structural and structural changes of the polymers.

It has been concluded that the used of internal electron donors, different external electron donors, and alkylaluminum, generate a modification in the cationic character of active center with changes in the bond distances of the nearest neighbors of the titanium, especially the Cl. These electronic and structural changes in the catalysts generate polymers with different chemical and molecular weight distributions. A correlation has been formulated between these changes and the structure of the polymers.

1 Introdução

A definição mais comum de catalisador Ziegler-Natta (ZN) é a que descreve este como sendo um complexo organometálico formado a partir da reação de alquil metálico de metais dos grupos I ao III (normalmente $AlCl_nR_{(3-n)}$) e sais de metais de transição dos grupos IV ao VII (normalmente $TiCl_4$) [1-3], como mostra a Figura 1.

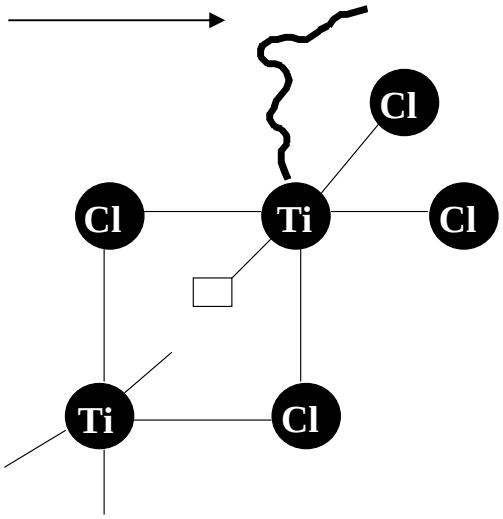


Figura 1 - Esquema simplificado da estrutura química de um catalisador tipo Ziegler- Natta

A estrutura do complexo a ser escolhida depende do tipo de monômero a ser polimerizado. Para o propileno e o etileno, catalisadores baseados em metais dos grupos IV, V e VI são mais comumente escolhidos. A reatividade, controle estereoquímico e tamanho médio das seqüências de comonômero são características que estão correlacionadas com a natureza química do catalisador . O metal do alquil normalmente é o alumínio tanto em função da disponibilidade em quantidade e pureza adequadas, bem como pelo relativo baixo custo quando comparado a seus correlatos. O tamanho do grupo alquila ligado ao metal exerce efeitos no controle estereoquímico e na basicidade do complexo que, por sua vez, também influencia na taxa de polimerização [4]. Apesar do número de metais de transição que polimerizam o etileno e propileno ser mais

elevado do que para as demais α-olefinas, a disponibilidade de sais de $TiCl_4$ e seus derivados nos anos 50 fez com que durante muitos anos as pesquisas se voltassem para esses compostos. As reações típicas para a síntese desses catalisadores envolvem a alquilação e a redução do metal de transição pelo alquil-alumínio [2,4]:

$$TiCl_4 + AlR_3 \rightarrow TiCl_3R + AlR_2Cl$$

$$TiCl_4 + AlR_2Cl \rightarrow TiCl_3R + AlRCl_2$$

$$TiCl_3R + AlR_3 \rightarrow TiCl_2R_2 + AlRCl_2$$

$$TiCl_3R \rightarrow TiCl_3 + R.$$

$$TiCl_3 + AlR_3 \rightarrow TiCl_2R + AlR_2Cl$$

$$R. \rightarrow \text{combinação} + \text{desproporcionamento}$$

Bases de Lewis são utilizadas como doadores de elétrons externos (DE) quando adicionadas durante a reação de polimerização. No caso de serem adicionadas durante a produção do catalisador, permanecendo quimicamente ligadas a este, essas bases são chamadas de doadores de elétrons internos (DI). O papel destes compostos na polimerização de propileno utilizando catalisadores Ziegler-Natta suportados é aumentar a isoespecificidade do sistema catalítico, sendo que o mecanismo de atuação ainda não é perfeitamente claro. É consenso na literatura que o doador de elétrons interno aumenta tanto a atividade catalítica quanto a estereoespecificidade da reação, enquanto que os doadores externos colaboram para o aumento da isoespecificidade dos sítios ativos presentes no catalisador, desativando seletivamente as espécies aespecíficas e/ou transformando-as em espécies isoespecíficas [5-10].

Catalisadores de múltiplos sítios tipo Ziegler-Natta (ZN) produzem poliolefinas com largas Distribuições de Composição Química (DCQ) e Distribuições de Pesos Moleculares (DPM). Cada espécie ativa é caracterizada por um diferente conjunto de constantes cinéticas, produzindo cadeias poliméricas com diferentes médias de peso molecular e composição [11]. Os polímeros produzidos com esses catalisadores são uma mistura, a nível molecular, de várias cadeias, diferindo em composição e comprimento. Propriedades estruturais médias não são suficientes para descrever de maneira completa

o comportamento do catalisador durante a polimerização e prever as propriedades finais destas resinas.

A origem das DCQ e da taticidade de um polímero semi-cristalino está relacionada com vários fatores. Alguns estão ligados à natureza estatística da polimerização, enquanto outros às condições de polimerização e ao tipo de catalisador utilizado na síntese. Catalisadores Ziegler-Natta possuem uma variedade de tipos de sítios ativos que apresentam diferentes características durante a polimerização. Assim, geram-se frações com diferentes composições, tamanho de cadeia e taticidade quando falamos de unidades com estereoisomeria. Vários são os fenômenos que podem levar ao alargamento da DPM e da DCQ, dentre eles a resistência à transferência de massa e calor, variações temporais e espaciais de concentração de monômeros ou temperatura e, o principal deles, a natureza estatística da polimerização [12-15].

Investigar a natureza química das espécies ativas presentes em catalisadores Ziegler-Natta do tipo $MgCl_2$-DIBP/$TiCl_4$/AlR_3/DE tem sido um grande desafio para os pesquisadores. Não obstante os vários recursos analíticos disponíveis, a natureza das espécies ativas presentes nestes catalisadores ainda não está perfeitamente esclarecida. O grande número de variáveis que influenciam o comportamento desses compostos durante a polimerização de α-olfinas, sempre dificulta os estudos neste campo. Recentemente, várias técnicas analíticas de caracterização superficial de catalisadores vêm agregando novas perspectivas e possibilidades de investigação da natureza eletrônica dos átomos de Ti e outros, presentes na superfície dos catalisadores. Técnicas como a Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS) e a Espectroscopia de Estrutura Fina Estendida de Absorção de Raios-X (EXAFS), já possuem tal nível de precisão e resolução que permitem avaliações a cerca das naturezas das ligações químicas do Ti a seus vizinhos, identificação destes vizinhos e o estudo das densidades eletrônicas sobre o centro metálico. Aliando estas técnicas com outras de caracterização estrutural dos polímeros sintetizados, torna-se possível correlacionar e estrutura polimérica com as mudanças no ambiente que envolve o centro ativo.

O presente trabalho utiliza as técnicas de caracterização superficial XPS e EXAFS aliadas às técnicas de caracterizarão de polímeros como Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), Fracionamento Preparativo por eluição com Gradiente de

Temperatura (TREF), Fracionamento por Cristalização em Solução (Crystaf) dentre outras, no estudo de catalisadores tipo $MgCl_2$-DIBP/$TiCl_4$/AlR_3/DE e $MgCl_2$/$TiCl_4$/AlR_3/DE na polimerização de propileno e etileno. Os resultados obtidos correlacionam as mudanças na estrutura química e eletrônica das espécies ativas com as propriedades microestruturais e estruturais dos polímeros sintetizados.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Natureza das espécies ativas

Durante os últimos anos, a natureza das espécies ativas de catalisadores Ziegler-Natta (ZN) heterogêneos baseados em $TiCl_3$ tem sido tema de diversas pesquisas. Intrínseca à química da síntese desses catalisadores, está a heterogeneidade do ambiente químico no entorno dos centros metálicos ativos, onde as diferentes formas cristalinas do $TiCl_3$, a utilização de suportes de morfologia controlada como $MgCl_2$ ou sílica, a adição de doadores de elétrons bem como as condições de síntese, podem ser descritas como os principais fatores causadores dessa heterogeneidade.

Existem vários modelos propostos na literatura que descrevem o ambiente estérico e eletrônico que envolve os centros metálicos formados pelos átomos de titânio que estão presentes na superfície dos catalisadores tipo Ziegler-Natta suportados em $MgCl_2$. A técnica de ^{13}C-RMN de alta resolução aliada a modelos estatísticos tem sido utilizada para descrever um modelo de três espécies ativas presentes na superfície de catalisadores como o $MgCl_2/TiCl_4$-2,6-dimetilpiridina/trietilalumínio (TEA)[16]. O "modelo de três sítios" descrito por Busico (figura 2) caracteriza frações poliméricas obtidas por diferença de solubilidade, as quais seriam formadas por três tipos de estereosseqüências: uma altamente isotática, outra fracamente isotática (isotactóide) e outra sindiotática. O modelo descreve complexos de titânio com dois centros diastereotópicos com a inserção de monômero ocorrendo preferencialmente em um desses sítios de alta enanciosseletividade, sendo que o outro sítio estaria ligado à formação de cadeias com estereoirregularidades. A propagação isotactóide estaria ligada à presença de um ligante como cloro, alumínio ou base de Lewis em somente uma das duas posições de coordenação com simetria-C_1 (sítio b). A formação de seqüências altamente isotáticas corresponde à presença de ligantes em ambas as posições de coordenação com simetria C_2 ou pseudo C_2 (sítio a), ou somente um ligante com impedimento estérico grande o suficiente para impedir uma inserção monomérica no sítio S2. Já as propagações sindiotáticas estariam ligadas à disponibilidade das duas posições de coordenação (sítio c) com perda do controle pelo sítio em detrimento do

controle pela terminação da cadeia em propagação. A formação das cadeias com estereoblocos estaria ligada à interconversão desses sítios através da troca de ligantes nas posições L1 e L2 descritas na figura.

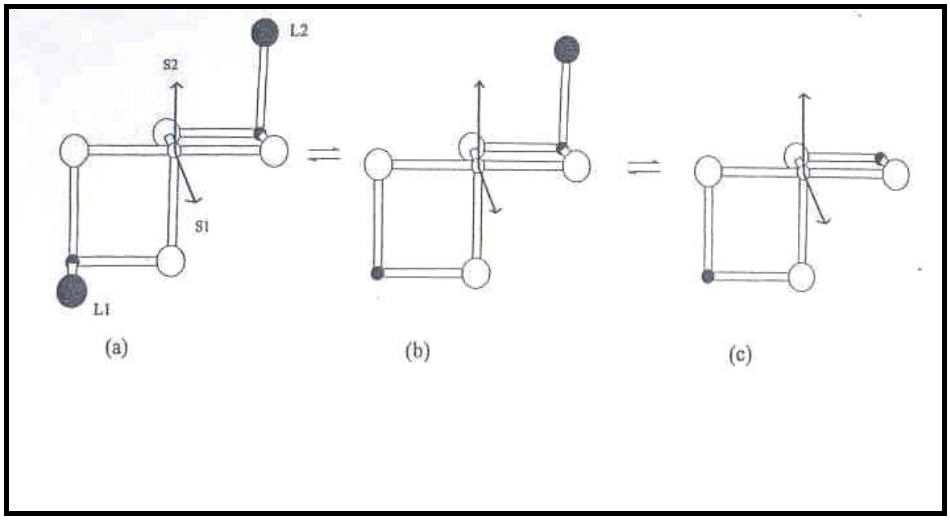


Figura 2 – Modelo das espécies ativas descrito por Busico [16]

A presença do doador de elétrons nas vizinhanças das espécies ativas é considerada o principal fator para o controle estereoquímico, sendo que a coordenação desse doador é reversível, explicando o fato de moléculas fortemente coordenantes e estereorrígidas aumentarem grandemente a isoespecificidade [17]. Considerando o papel fundamental dos doadores de elétrons na estrutura dos centros ativos, muitos dos estudos relacionados à estrutura desses centros ativos têm utilizado a variação de moléculas desses doadores como principal recurso.

Barino e Scordamaglia[18] propuseram um modelo que descreve o ambiente estérico presente no entorno dos sítios ativos formados pelo titânio que são isoespecíficos na homopolimerização da molécula pró-quiral de propeno. Esse ambiente envolve diretamente a interação desses átomos de Ti com a molécula do doador de elétrons para obtenção da quiralidade adequada para o controle estereoquímico. Esse estudo baseou-se em regras conformacionais chegando à proposição de três modelos específicos que envolvem o estudo do uso de dimetoxipropanos como bases internas. O primeiro envolve os grupamentos metóxi, o segundo os grupamentos metila e o último um dos átomos centrais de carbonos substituintes.

O uso de diferentes doadores de elétrons internos na polimerização de polipropileno (PP) com catalisadores ZN suportados em $MgCl_2$ pode levar a importantes conclusões acerca das estruturas químicas e eletrônicas das espécies ativas dos catalisadores ZN. Alguns estudos denotam a interação de moléculas de diésteres diretamente com $TiCl_4$ ao contrário dos monoéstres [19]. Os monoésteres podem envenenar espécies ativas que produzem seqüências sindiotáticas ou transformá-las em espécies isoespecíficas [20]. Outros modelos propõem o deslocamento das moléculas dos doadores internos por moléculas do alquilalumínio, como por exemplo o TEAL, de maneira mais fácil para os monoésteres do que para os diésteres [21].

Xu et alli [22] afirmam que diésteres aromáticos normalmente mantêm níveis de atividade catalítica mais elevados do que outras bases internas como o benzoato de etila (EB). Comparativamente ao mesmo catalisador sem doador de elétrons interno (DI), a presença desses causa um incremento expressivo no grau de isotaticidade do polipropileno, um aumento de peso molecular e um estreitamento da DPM do polímero. Também foi observado que, quando há a presença de um doador externo, a diminuição da fração atática do polímero (entendida como a fração solúvel em xileno a 15°C) pelo doador interno é menos efetiva do que na ausência do doador externo. Uma das explicações poderia ser o deslocamento de parte das moléculas do doador interno por moléculas do doador externo [23].

Doadores internos podem transformar sítios não-estereoespecíficos em isoespecíficos, dependendo do tipo de doador interno[24]. Esses sítios não-estereoespecíficos são normalmente descritos na literatura como átomos de titânio mononucleares suportados na face (100) do $MgCl_2$ [25]. Xu et alli [22] sugerem que o número de coordenação do Ti^{4+} mononuclear na face (100) do $MgCl_2$ é 5 com um sítio vacante. Uma vez que doadores internos contatam o sítio ativo Ti^{4+} antes que esse seja reduzido a Ti^{3+} pelo alquilalumínio, somente um grupo funcional do DI pode ser utilizado para coordenar-se aos íons Ti^{4+}. Após a redução pelo alquilalumínio, um novo sítio vacante é gerado sem afetar, no entanto, a coordenação do DI com as espécies ativas. Assim, no caso de diésteres, dois grupos carbonila não podem associar-se aos centros ativos simultaneamente. A figura 3 abaixo descreve esse modelo. O Sítio-1 mostra a coordenação de um diéster aromático ao Ti da espécie ativa e ao Mg adjacente. Essa estrutura seria de difícil remoção pelo alquilalumínio devido à sua rigidez e seria responsável pela geração de cadeias poliméricas altamente isotáticas. No

caso de monoéstres como DI, o único grupo carbonila coordena-se aos sítios não-estereoespecíficos com duas possibilidades de coordenação para o átomo de Mg adjacente: coordenar-se com outra molécula de monoéster (Sítio-2a) ou não (Sítio-2b). O Sítio-2a poderia gerar cadeias isotáticas pelo seu impedimento estérico e seu grau de rigidez. Já o Sítio-2b é menos impedido e menos rígido, gerando cadeias menos isotáticas.

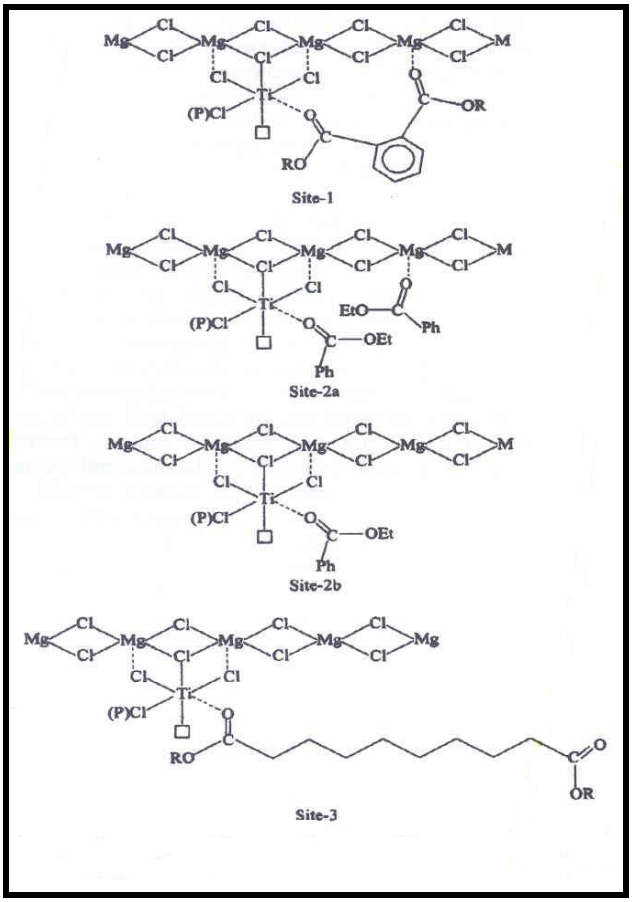


Figura 3 - Modelo das espécies ativas decrito por Xu et alli [22]

O uso de catalisadores ZN sem DI pode ser outro instrumento interessante para avaliação das espécies ativas presentes nesses catalisadores. Terano et alli [26] utilizaram a técnica "Stopped-Flow" para avaliar esse tipo de catalisador. Este método avalia parâmetros cinéticos da reação de polimerização e permite a quantificação dos sítios ativos em reações de polimerização ultra-rápidas com tempos na ordem de 0,15 s [27-29]. Esse estudo concluiu que as espécies aespecíficas podem ser transformadas em espécies moderadamente isoespecíficas através da coordenação de um doador de elétrons.

Utilizando a mesma técnica, Terano [30] mostra que a adição de doadores de elétrons internos tem um papel fundamental na geração de espécies altamente

isoespecíficas e na supressão da formação de espécies não-estereoespecíficas. Já a adição de doadores externos não teve qualquer efeito na formação de espécies altamente isoespecíficas, resultando somente num efeito de conversão dessas espécies em espécies moderadamente isoespecíficas. Terano descreve um modelo de uma "monocamada de espécies multinucleares de titânio chamadas de ilha" de espécies de titânio conforme mostra a figura 4. Nesta ilha, a isoespecificidade dos centros ativos poderia estar ligada ao efeito estérico de estruturas de outros átomos de titânio adjacentes, que pode ser suficientemente efetivo para gerar espécies altamente isoespecíficas sem a presença de um doador de elétrons. A explicação para a maior eficiência do doador interno na geração de espécies altamente isoespecíficas está ligada ao fato do DI interagir com várias espécies catalíticas ao mesmo tempo, tanto nessas ilhas como na superfícies do $MgCl_2$, fazendo com que o impedimento estérico do DI coordenado às espécies de titânio adjacentes ao sítio da "ilha" seja mais efetivo. A coordenação do DI na ilha também impediria a migração de ligantes como o cloro e possivelmente átomos de titânio através de sítios vacantes produzidos pelo ataque do alquilalumínio durante a reação de polimerização.

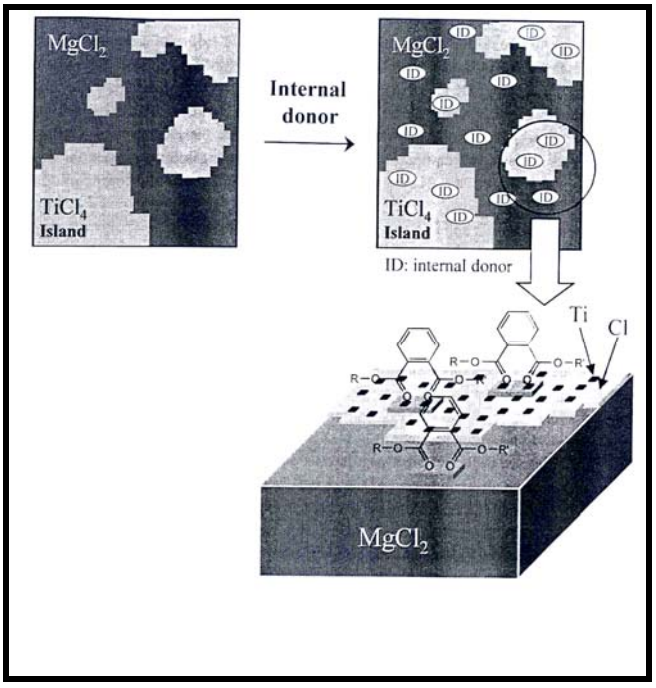


Figura 4 Modelo de espécie ativa descrito por Terano [30]

Tritto et alli [31] estudaram a influência da concentração do alquilalumnínio trietilalumínio (TEA) e do doador de elétrons externo éster di-n-butílico (DNBE) na natureza e na distribuição dos sítios ativos de dois tipos de catalisadores. O primeiro

tendo como doador de elétrons interno o ftalato de diisobutila (DIBP) do tipo $MgCl_2$/DIBP/$TiCl_4$/TEA e o segundo sem doador interno do tipo $MgCl_2$/$TiCl_4$/TEA. Neste estudo, a ausência de doador de elétrons interno aumentou a reatividade do sistema catalítico para a incorporação do comonômero 1-oteno na copolimerização com etileno. Na utilização de baixas concentrações de alquilalumínio, espécies isoladas de Ti^{3+} seriam as responsáveis pela aumento da reatividade e do caráter aleatório da copolimerização.

Cui et alli [32] discutem em seu trabalho a influência de doadores de elétrons externos no comportamento de catalisadores com diferentes doadores internos dos tipos $MgCl_2$/$TiCl_4$/1,1-bis(metoximetil)ciclobutano (CBB) e $MgCl_2$/DIBP/$TiCl_4$/DIPB frente à polimerização de propileno tendo o dimetoxifenilsilano (DDS) como doador de elétrons externo. Para ambos catalisadores, a adição do DDS reduziu a atividade catalítica e aumentou a estereoespecificidade da reação que, no entanto, foi menos significativo para o sistema contendo CBB como doador interno. Os autores atribuem esse comportamento ao aumento da estabilidade e da concentração relativa dos sítios isoespecíficos nos catalisadores estudados.

Shimozawa [33] utilizou parâmetros estocásticos de polimerização para descrever o comportamento das espécies ativas em catalisadores ZN à base de $MgCl_2$ na polimerização do propileno. Em seu estudo, conclui que em baixas concentrações, o doador interno coordena-se preferencialmente aos sítios mais ácidos. Em altas concentrações de DI, alguns sítios tornam-se inativos e a presença de doador externo pode substituir uma fração da concentração de DI que fora extraída pelo alquilalumínio, reativando esses sítios e gerando assim um novo tipo de espécie ativa.

A extração da base interna pelo alquil alumínio foi estudada por Soga [34] e mostrou que monoésteres como o EB, ao contrário de diésteres, interagem fracamente com os átomos de Ti e/ou $MgCl_2$ e uma grande quantidade da base é removida pela complexação com alquilalumínio, nesse caso o TEA. Nesse mesmo estudo, a exemplo de Busico [25], Soga propõe um modelo que consiste em dois tipos de espécies de Ti^{3+} presentes na face (100) do $MgCl_2$ na ausência da base de Lewis; um é formado por espécies mononucleares com dois sítios vacantes (Sítio-I) e outro formado por espécies polinucleares com somente um sítio vacante (Sítio-II). O primeiro produziria cadeias de polipropileno atáticas e o segundo cadeias isotáticas. A figura 5 abaixo exemplifica o modelo:

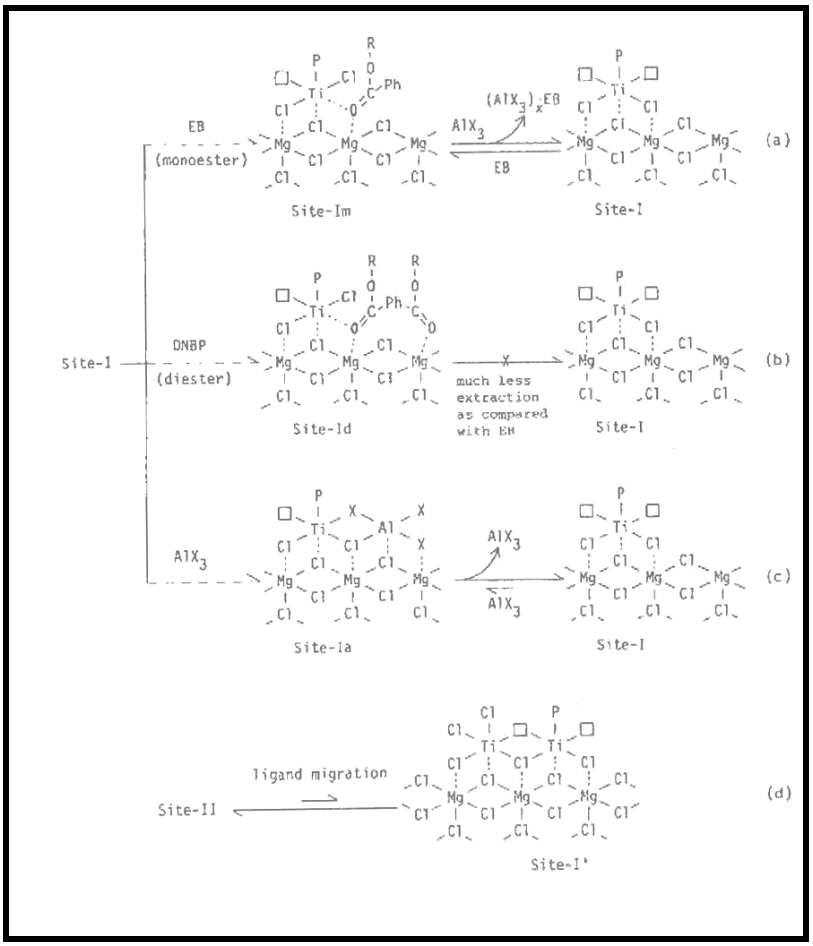


Figura 5– Modelo de espécie ativa descrito por Soga [34]

O modelo propõe que quando uma base interna como um diéster aromático é adicionada ao catalisador, a mesma pode bloquear os sítios vacantes transformando o Sítio-I em uma espécie isoespecífica (Sítio-Im ou Sítio-Id), como mostra a figura. Além disso, o sítio não-estereoespecífico Sítio-I pode ser parcialmente convertido em uma espécie isoespecífica (Sítio-Ia) pela coordenação do alquilalumínio. Uma vez que a coordenação de monoésteres e alquilalumínio não é muito forte, eles podem ser parcialmente eliminados durante a polimerização gerando a espécie não-estereoespecífica Sítio-I, formando um equilíbrio descrito pelas equações (a) e (c) da figura 5. A estereoespecificidade catalítica é portanto, altamente dependente da concentração do monoéster e/ou da razão molar moéster/TEAL, exigindo uma grande quantidade de monoéster para obtenção de polímeros altamente isotáticos [34].

Através do estudo da microestrutura de copolímeros de propileno e buteno obtidos com doadores de elétrons externos como o terbutilmetildimetoxissilano e o dimetildimetoxissilano, Collina et al [35], com o auxílio de técnicas de caracterização

como o Fracionamento por Eluição com Gradiente de Temperatura (TREF), sugerem que a reatividade da espécie ativa está ligada ao seu grau de estereoespecificidade, sendo que o aumento desta representa a diminuição da atividade.

O papel do doador de elétrons externo tem sido amplamente estudado na literatura. Alguns estudos como o de Okano et alli [36], dão conta da utilização de técnicas de cálculo de orbitais moleculares na soma dos raios de Van der Waals e determinação da densidade eletrônica dos átomos constituintes de alcoxissilanos e sua correlação com a atividade catalítica e com o grau de estereorregularidade dos polipropilenos gerados. O estudo mostra que o aumento do volume das moléculas do alcoxissilano causa um aumento proporcional no índice de isotaticidade do polipropileno medido pela solubilidade em heptano. Já a taxa de polimerização das espécies aespecíficas parece não ser governada pelo volume da molécula do silano, mas sim pela densidade eletrônica sobre o átomo de oxigênio presente no doador externo, onde um aumento dessa densidade causa uma diminuição na atividade dessas espécies ativas.

A maioria dos doadores externos utilizados na polimerização industrial do propileno com catalisadores ZN à base de $MgCl_2$ são alcoxissilanos do tipo ($R_nSi\ (OR´)_{4-n}$). Fan et alli [37] sugerem que metoxissilanos geram altos rendimentos catalíticos e mais altos níveis de isotaticidade do que etoxissilanos, tanto na homopolimerização como na copolimerização de propileno com α-olefinas. Quanto mais estereoespecífico for a espécie ativa, menor sua reatividade frente ao comonômero. Portanto o aumento do volume dos substituintes alquila teria maior efeito na atividade catalítica, enquanto que o número de grupamentos alcóxi influenciaria mais a distribuição de composição química. Grupamentos alcóxi menores como os metóxi teriam uma maior capacidade de coordenação, atingindo espécies não-estereoespecíficas menos acessíveis, tranformando-as em espécies isoespecíficas.

Estudos de Morini et alli [38] mostram que doadores de elétrons do tipo diéteres atuam com o mesmo mecanismo do que sistemas ftalatos/organossilanos. Isso comprovaria que o mecanismo de atuação do doador é o mesmo quando ele é adicionado como base interna, como no caso dos diéteres, e quando há o deslocamento do doador interno pelo externo como nos sistemas ftalato/organossilano. Em ambos os casos, o aumento da atividade das espécies geradoras de cadeias poliméricas altamente isotáticas estaria ligado à formação de espécies diméricas de Ti [25] ou pela formação de

novas espécies isoespecíficas [39]. Já o decréscimo na formação de frações poliméricas atáticas seria explicado pela complexação seletiva de átomos de magnésio tetracoordenados. O uso de doadores externos diminui sensivelmente a atividade catalítica mesmo quando no caso de diéteres.

2.2 Utilização de técnicas de fracionamento por composição na caracterização de poliolefinas sintetizadas com catalisadores Ziegler-Natta

2.2.1 Príncípios teóricos

Os princípios teóricos que regem o fracionamento de polímeros semi-cristalinos de acordo com sua composição estão baseados na teoria do equilíbrio de cristalização descrita por Flory [40] que descreve um modelo de cadeia para o copolímero composto por dois tipos de unidades constitutivas, uma unidade A em maior número e capaz de cristalizar e uma unidade B em menor número e não-cristalizável. No estado fundido a distribuição das seqüências de A e B ocorre de acordo com a composição do copolímero. No estado cristalino, existem vários cristalitos com tamanhos de seqüência cristalina ζ descrita pelo número de unidades A de uma dada cadeia que atravessam o cristal no sentido longitudinal. O crescimento nesse sentido é inibido pela ocorrência de segmentos não-cristalizáveis ao longo da cadeia. Já o crescimento lateral é governado pela concentração de seqüências com comprimento adequado remanescentes no fundido residual e pelo decréscimo na energia livre que acorre quando uma seqüência com ζ unidades A é transferida da fase amorfa para a cristalina. É portanto esperado que, para um copolímero que possui somente um tipo de unidade cristalizável, o decréscimo na temperatura de fusão dependa do calor de fusão por mol da unidade ΔH_u cristalizável e da probabilidade p de propagação dessa seqüência . Para copolímeros do tipo random, p pode ser descrita como a concentração de unidades A, X_A, de acordo com a equação de Flory [40]:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^{\,0}} = -\frac{R}{\Delta H_u}\ln p = \frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^{\,0}} = -\frac{R}{\Delta H_u}\ln X_A \qquad \textbf{Equação 1}$$

onde a $T_m^{\,0}$ é a temperatura de fusão para o cristal puro e R é a constante dos gases.

A equação de Flory-Huggins [40] leva em conta o decréscimo no ponto de fusão pela presença de solventes:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^{\,0}} = \frac{R}{\Delta H_u} \cdot \frac{V_u}{V_1} (\upsilon_1 - \chi_1 \upsilon_1^{\,2}) \qquad \textbf{Equação 2}$$

onde:

T_m é a temperatura de fusão em equilíbrio do sistema polímero-solvente

$T_m^{\,0}$ é a temperatura de fusão em equilíbrio do polímero puro

R : é a constante dos gases

ΔH_u : é o calor de fusão por unidade repetitiva de polímero

V_u : é o volume molar da unidade repetitiva do polímero

V_1 : é o volume molar do solvente

υ_1 : é a fração volumétrica do solvente

χ_1 : é o parâmetro termodinâmico de Flory-Huggins

Assumindo $T_m \cdot T_m^{\,0} \cong \left(T_m^{\,0}\right)^2$ e que o calor de fusão permaneça constante ao longo da faixa de cristalização, a equação 2 pode ser simplificada para [41-42] :

$$T_m \cong T_m^{\,0} - \frac{R\left(T_m^{\,0}\right)}{\Delta H_u} \cdot X_A \qquad \textbf{Equação 3}$$

Assim, espera-se uma relação linear entre a quantidade de comonômero incorporada e a temperatura de dissolução de um copolímero aleatório. De fato, uma série de trabalhos na literatura descrevem esse comportamento.[41-45]

2.2.2 Cristalização em solução

Cristais crescidos a partir de soluções diluídas de polímero possuem uma morfologia que, de acordo com experimentos de microscopia eletrônica, consiste em finas camadas ou lamelas com uma espessura uniforme com valor em torno de 100 Å. As dimensões da célula unitária ao longo dos eixos *a* e *b* são preservadas e daí vem o nome "single crystals". Como a espessura não excede muito mais de 100 Å, é obvio que o modelo para os plateletes formados deve se constituir de cadeias dobradas o que é confirmado pela análise estrutural [46-47]. O formato do platelete pode variar entre losangos e dendritos. O formato depende da concentração, da temperatura e condições de cristalização, do solvente e do peso molecular do polímero [48]. Cristalizações conduzidas a velocidades muito rápidas ou muito lentas a altas concentrações normalmente levam à formação de dendritos que também é mais provável para polímeros de baixo peso molecular. Para bons solventes a altas diluições, formam-se plateletes e dendritos tanto em altas como baixas temperaturas. Em altas concentrações, formam-se morfologias mais complexas como axialitos que possuem caracterísiticas intermediárias entre monocristais e esferulitos. Para solventes ruins ocorre uma separação inicial de fases líquido-líquido com diferentes etapas de cristalização [1]. Morfologias mais complicadas como cristalitos esféricos são obtidas para altas e baixas diluições [46-47].

Estudos de cristalização em solução de frações de PE em soluções diluídas com xileno, mostram que para baixos pesos moleculares a morfologia preferencial é a dendrítica na faixa de temperatura de 84 a 92ºC. Acima desta temperatura, a espessura dos cristais passa a sofrer pouquíssima influência do peso molecular [47].

Estudos de raios-X e microscopia eletrônica mostram que a espessura da lamela formada em solução é função da temperatura de cristalização (Tc). Para LLDPE, incluíndo frações de alto peso molecular, a densidade dos cristais formados em solução é de 2 a 3% inferior a de um cristal perfeito correspondendo a um grau de cristalinidade de 80%. Devido à estrutura regular dos plateletes, pode-se assumir que a fração amorfa do polímero se localiza na superfície do cristal fazendo com que a entalpia de fusão seja superior àquela obtida a partir do fundido. A menor temperatura de fusão obtida para os monocristais, relativamente aos cristais obtidos do fundido, é função da limitação de

espessamento do cristal quando em solução. Isso se deve a menor energia interfacial livre associada ao platelete (1800 cal/mol/unidade repetitiva) [46-47].

Como já comentado, para formação das lamelas em soluções diluídas, o modelo mais aceito de arranjo das cadeias poliméricas no cristal é o da cadeia dobrada. Para este modelo existem dois casos extremos: O primeiro é o da cadeia com dobras regulares (figura 6) onde cada molécula cristaliza em sua extensão máxima com exceção de elementos da cadeia utilizados para conexão das seqüências cristalinas. O segundo é o das dobras irregulares (figura 7) onde as seqüências cristalinas estão conectadas aleatoriamente com um ganho energético em função da maior entropia mas com um gasto de energia livre adicional para a conexão de um número maior de cadeias e conseqüente aumento da zona amorfa. Na maioria dos casos deve-se esperar um modelo intermediário que dependerá basicamente do compromisso entre o ganho entrópico e a energia livre adicional de acordo com a temperatura e velocidade com que o processo cristalização ocorre [46,49-50].

Pennings [51] estudou a cristalização isotérmica na faixa de 100-93ºC em soluções de polietileno linear de baixa densidade PELBD em xileno com agitação, observando a formação de monocristais de alto peso molecular aderidos ao agitador. Numa segunda etapa a temperatura desta solução foi reduzida de 100ºC para 70ºC a uma taxa de 1ºC/h permitindo a precipitação. A partir daí estudou a influência do peso molecular, da morfologia do material e do solvente nas temperaturas de dissolução dos cristais.

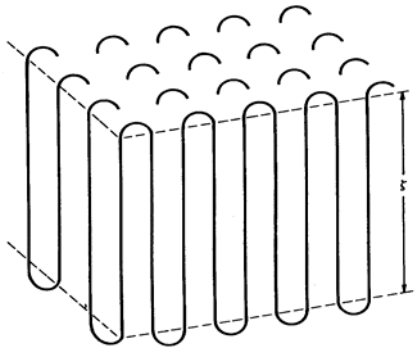


Figura 6 - Modelo de cristalização com dobras regulares das cadeias poliméricas [46]

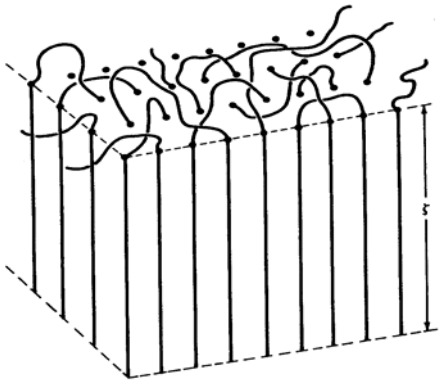


Figura 7 - Modelo de cristalização com dobras irregulares das cadeias poliméricas [46]

Pennings concluiu que as frações de alto peso molecular dissolviam-se a temperaturas mais altas e que a mudança de solvente apenas deslocaria estas temperaturas em função do poder de dissolução deste. Comenta que existe uma diferença de aproximadamente 16ºC entre a temperatura de dissolução de cristais obtidos a partir do fundido e a de dissolução dos monocristais em tetralina. Também concluiu que cristais obtidos a partir do fundido demostraram uma recristalização seguida de uma dissolução a temperaturas mais elevadas e numa faixa mais estreita comparativamente aos monocristais. A variação de concentração das soluções na faixa compreendida entre 0,1-2,0% não mostrou ser importante.

Jackson e Mandelkern [52] estudaram a estabilidade termodinâmica e a correlação entre a temperatura de cristalização em solução e a espessura dos cristais obtidos sob condições de cristalização isotérmica em soluções diluídas (figura 8). Os autores demostraram que a cinética de cristalização sob estas condições possui um valor negativo para o coeficiente com respeito a temperatura, o que denota um processo controlado por nucleação que, por sua vez, afirma ser basicamente definido por um tamanho crítico do núcleo requerido para que o processo de nucleação ocorra. Foram obtidas espessuras para os cristais que variavam de 85 a 190 Å para uma faixa de 50 a 100ºC. Os autores ainda sugerem uma expressão matemática (equação 4) que estabelece uma relação inversamente proporcional entre o tamanho crítico do núcleo na direção da cadeia (ζ) e a energia livre de fusão na temperatura de cristalização:

$$\frac{1}{T_c} = \frac{1}{T_s^{\,0}} + \frac{k}{\Delta H_u \zeta^* T_c} \qquad \textbf{Equação 4}$$

onde:

T_c é a temperatura de cristalização em solução, T_s^0 é a temperatura de dissolução no equilíbrio, k é uma constante de proporcionalidade e ΔH_u é a entalpia de fusão.

2.2.3 Fracionamento por eluição com gradiente de temperatura (TREF)

As diferenças estruturais entre as moléculas de um polímero alteram suas solubilidades em solventes em função das alterações no grau de cristalinidade. Os polímeros normalmente fracionados por TREF são semi-cristalinos como LDPE, LLDPE, polipropileno (PP) homopolímeros e copolímeros, poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) e outros. Spiegels e Desreux [53] foram os primeiros pesquisadores a desenvolverem a técnica de fracionamento preparativo de uma resina de LDPE utilizando a técnica de separação por eluição com gradiente de temperatura. A sigla TREF foi primeiramente utilizada por Wild [54] indicando os princípios do fracionamento por eluição com aumento de temperatura para avaliação de copolímeros lineares de etileno. Outros polímeros vêm sendo estudados via TREF tais como copolímeros estatísticos de eteno-estireno [55] e PP enxertados com anidrido maleico [56].

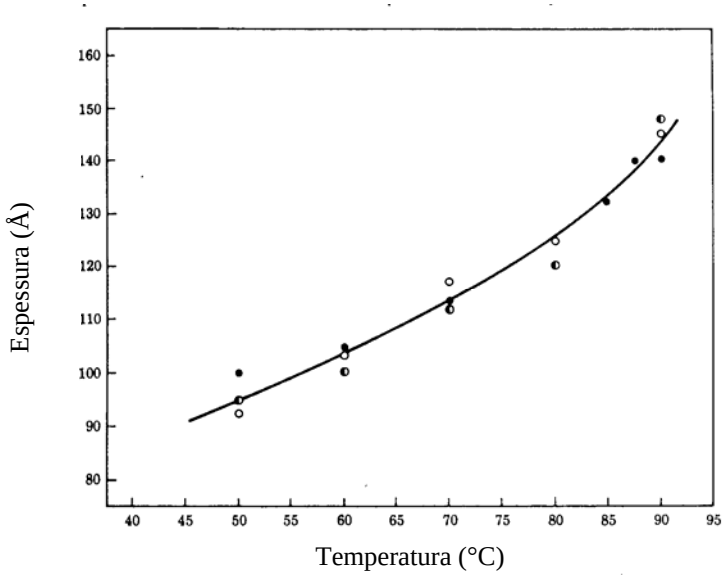


Figura 8 - Correlação entre a espessura do cristal e sua temperatura de cristalização em solução de acordo com Mandelkern [52]

O experimento de fracionamento se baseia na relação solubilidade-temperatura e pode ser dividido em duas etapas, chamadas de cristalização e eluição[15]. O polímero presente em uma solução diluída é submetido a um lento abaixamento de temperatura fazendo com que as frações mais cristalinas cristalizem antes das menos cristalinas. É nesta etapa que o verdadeiro fracionamento acontece. Em uma segunda etapa, as frações

já cristalizadas são eluídas por um solvente (normalmente xileno ,1,2,4-triclorobenzeno (TCB) ou 1,2-diclorobenzeno (ODCB) em temperaturas crescentes. A maneira com que estas etapas são conduzidas levam a uma diferenciação de técnicas de TREF, sendo que três delas têm tido relativa importância nos últimos anos: o fracionamento preparativo (P-TREF) e o fracionamento por cristalização em solução (Crystaf) e o fracionamento supercrítico (CITREF).

2.2.3.1 Fracionamento preparativo (P-TREF)

Nesta técnica, uma quantidade em torno de 1-30 g de amostra é dissolvida no solvente e depositada em uma coluna recheada com material inerte como sílica ou terras raras a alta temperatura. Em seguida é promovido um abaixamento lento de temperatura a uma taxa que varia de 0,1-6ºC/h. Na etapa de eluição, um solvente é eluído através da coluna a temperaturas crescentes de maneira descontínua. Assim, cada fração solubilizada é precipitada pela adição de um solvente polar como metanol ou acetona e finalmente seca e pesada. Esta técnica possui um caráter predominantemente preparativo, isto é, visa obter frações poliméricas com massa suficiente para análises posteriores como calorimetria diferencial de varredura (DSC), GPC, espectroscopia no infravermelho por transformadas de Fourier (FT-IR), etc.

A partir destes trabalhos, outros foram sendo desenvolvidos no sentido de otimizar o sistema de P-TREF a fim de diminuir o gradiente térmico na coluna, automatizar etapas e controlar com mais precisão as taxas de aquecimento e resfriamento [44,57]. Em sua revisão, Wild [58] descreve vários sistemas apresentados na literatura e salienta o esforço dos pesquisadores de utilizar sistemas cada vez mais precisos de controle através da utilização de equipamentos normalmente empregados na cromatografia líquida como bombas, fornos e banhos termostáticos com controle decimal de temperatura.

2.2.3.2 Fracionamento por cristalização CRYSTAF ("Crystallization Analysis Fractionation")

Patenteado por Benjamin Monrabal em 1993 num documento depositado pela Dow Chemical [59], o fracionamento por cristalização CRYSTAF™ é uma técnica analítica que segue os princípios teóricos do TREF com algumas pequenas diferenças. Esta técnica foi desenvolvida principalmente com o objetivo de avaliar a distribuição de composição química de copolímeros lineares de etileno com α-olefinas sendo porém aplicável a qualquer polímero semi-cristalino [60].

Na CRYSTAF™, a concentração de polímero em solução é monitorada na etapa de cristalização com o auxílio de um detetor de infravermelho em um comprimento de onda fixado em 3,4 μm. Frações da amostra são recolhidas a curtos intervalos de temperatura em taxas de resfriamento bastante lentas. Os primeiros pontos são obtidos a temperaturas bem superiores a do início do processo de cristalização que estabelecem o nível de concentração zero. Com o início da fase de cristalização (decréscimo da temperatura) a concentração do polímero em solução começa a baixar, sendo que o último ponto, normalmente tomado à temperatura ambiente, corresponde à fração solúvel no solvente que normalmente é o TCB. A derivada da curva cumulativa (figura 9) de concentração é a curva de DCQ [42,61]. Esta técnica é recente e já possui equipamentos comerciais. Sua principal vantagem é o tempo envolvido na análise, que é curto, pois não existe a etapa de eluição, e a inexistência de colunas com suportes o que evita alargamento do pico da TREF por dispersões axiais dentre outros efeitos. A figura 9 compara os tempos envolvidos em cada etapa para as análises de P-TREF, A-TREF e CRYSTAF. Pelo fato de ser uma técnica nova, existem pouquíssimos trabalhos descritos na literatura, sendo que a grande maioria é de autoria do próprio inventor.

2.2.4 CITREF- Fracionamento supercrítico

O fracionamento por eluição com gradiente de temperatura em condições supercríticas (CITREF™-Critical Isobaric Temperature Rising Elution Fractionation) utiliza fluídos em condições supercríticas como o propileno ou propano em uma coluna recheada com grande área superficial. Grandes quantidades de amostra podem ser fracionadas de uma só vez, o que é uma grande vantagem tendo em vista a possibilidade de gerarem-se grandes quantidades da amostra monodispersas em termos de distribuição

de peso molecular (DPM) ou até mesmo distribuição de composição química (DCQ). Um fracionamento por peso molecular é possível através da variação de pressão do sistema a uma temperatura fixa e por composição através do aumento da temperatura a uma pressão fixa [12].

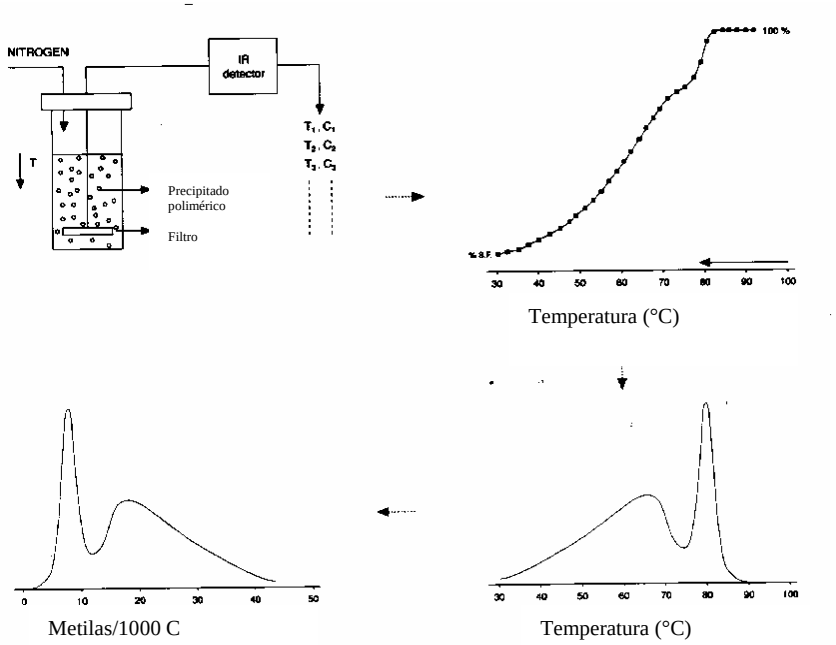


Figura 9 - Exemplo esquemático dos passos envolvidos na técnica de CRYSTAF [61]

2.3 Análise microestrutural de polipropilenos e seus copolímeros

Em um exemplo de trabalho conjunto entre ^{13}C-NMR com TREF, Feng e Hay [62] mediram a heterogeneidade composicional de copolímeros em bloco de propileno-etileno sintetizados com catalisadores ZN heterogêneos. A partir destes copolímeros, obtiveram-se frações com uma ampla variação de composição, desde borracha de etileno-propileno (EPR) solúvel à temperatura ambiente, passando por frações intermediárias de copolímeros em bloco de propileno-etileno, até frações altamente cristalinas compostas por homopolímeros de PP e PE, solúveis somente em altas temperaturas. Outros exemplos são o trabalho de Kim [63], que também utilizou o ^{13}C-NMR na avaliação microestrutural de frações de copolímeros-etileno-α-olefina, e o de Usami [64], que estimou as razões de reatividade das espécies ativas na polimerização do etileno-α-olefinas através das análise composicional das frações eluídas no TREF.

O ^{13}C-NMR também tem sido utilizado para modelagem matemática dos espectros com base em expressões matemáticas que descrevem o comportamento estatístico da reação de polimerização. Cheng [65-66] propõe modelos estatísticos de polimerização baseados em estatística Markoviana de 2ª ordem[1] que se ajustem aos espectros formados no ^{13}C-NMR com a ajuda de programas baseados em algorítimos simplex. Utiliza o modelo Markoviano de 1ª ordem[2] para prever a natureza do copolímero quanto distribuições das sequências monoméricas. Num trabalho posterior, Masson [104] modela os espectros de ^{13}C-NMR de diferentes copolímeros utilizando modelos mistos que levam em consideração os dois tipos de controle da adição da próxima unidade, quais sejam, o controle pela última unidade adicionada ("chain-end control")[3] e pelo tipo de sítio catalítico e/ou iniciador ("catalytic-site control")[4].

Cheng [68] também utilizou seus modelos estatísticos para avaliar os efeitos da pré-polimerização e da adição de bases de Lewis na polimerização homopolímeros de propileno e copolímeros de etileno-propileno com catalisadores tipo Ziegler heterogêneos. Foi observada a melhoria na morfologia pela pré-polimerização com α-olefinas mais pesadas que o propeno e o incremento da estereoespecificidade dos sistema catalítico pela adição de doadores de elétrons. Através da análise dos espectros de ^{13}C-NMR, o autor identificou entre três e quatro tipos de espécies ativas e calculou o balanço de atividade e o número dessas espécies. Concluiu que sítios mais isoespecíficos tinham preferência pela homopolimerização de propileno comparativamente aos sítios aespecíficos . A adição de base interna (benzoato de etila) como doador de elétrons causou o incremento na atividade dos sítios isoespecíficos.

Xu et al.[69] utilizaram o TREF para separar frações de polipropileno homopolímero obtido a partir da polimerização com catalisadores ZN heterogêneos. Na análises das frações por ^{13}C-NMR foram observados alguns defeitos de estereorregularidade que denotam um mecanismo de controle pelo tipo de sítio (modelo

[1] No Modelo estatístico Markoviano de 2ª ordem, a adição de cada monômero é dependente da natureza da duas últimas unidades monoméricas na cadeia polimérica em crescimento [6].

[2] No Modelo estatístico Markoviano de 1ª ordem, a adição de cada monômero é dependente da natureza da última unidade monomérica na cadeia polimérica em crescimento [6].

[3] Nestes modelos, as expressões matemáticas que descrevem as probabilidades de inserção de cada unidade monomérica são baseadas na estatística Markoviana de 1ª ordem.

[4] Nestes modelos, as expressões matemáticas que descrevem as probabilidades de inserção de cada unidade monomérica são baseadas nos mecanismos de polimerização do catalisador/iniciador e na sua estereoquímica.

do sítio enantiomórfico) e não pela última unidade adicionada ("chain-end control). Xu propõe a existência de quatro espécies ativas no catalisador: duas altamente estereoespecíficas e invariáveis e duas pouco estereoespecíficas que poderiam se interconventer e formar estereoblocos.

Randall e Rucker [70] aplicaram estatística Markoviana de 1ª ordem para determinar as reações de iniciação e terminação para uma série de copolímeros etileno com propeno sintetizados com catalisadores metalocênicos. Foi observada uma forte tendência de que a unidade inciadora fosse o propeno. Já as reações de terminação por transferência mostraram uma tendência a se realizarem tendo como unidade terminal o propeno seguindo uma estatística Bernoullian, onde a adição da unidade monomérica independe da natureza das ultimas unidades adicionadas à cadeia polimérica em crescimento. As probabilidades de transição[5] na propagação mostraram forte dependência da composição o que não foi observado para reações de iniciação e terminação.

Randall [71] utilizou deconvoluções estatísticas das distribuições de sequências de comonômeros em copolímeros heterofásicos de polipropileno homopolimero/borracha etileno-co-propileno (EPR) bem como em copolímeros aleatórios etileno-propileno sintetizados com catalisadores ZN heterogêneos. Determinou as razões de reatividade as quais sugeriram a presença de múltiplas espécies ativas no catalisador. Randall sugere dois tipos de sítios catalíticos: um que produziria altas incorporações de comonômero e com baixa estereoespecificidade (com peso de 80%) com $r_1.r_2 \sim 1$ e outro que incorporaria menos comonômeros com maior poder estereorregulador (com peso 20%) com $r_1.r_2$ entre 2 e 20. Estreitas distribuições de composição seriam geradas pelo segundo tipo de sítio ao contrário do primeiro, que seria responsável pelo alargamento da DCQ.

Mais recentemente, Busico et alli [72-73] estudaram a regiosseletividade de sistemas catalíticos como o $MgCl_2/TiCl_4$-AlR_3 através da copolimerização do propileno com [1-^{13}C]-etileno. Os estudos dos espectros de ^{13}C-NMR destes polímeros indicaram um encadeiamento com a última poliinserção do tipo 2,1 com uma concentração na ordem de 0,7% molar. Com base nestes resultados, os autores comentam as possíveis estruturas das espécies ativas sobre a superfície do $MgCl_2$ já discutidas anteriormente [16].

[5] Probabilidade de transição é a a probabilidade de um monômero se adicionar após o outro.

Mesmo com todos os trabalhos desenvolvidos até o momento, muitas das questões relacionadas com o comportamento e com a estrutura das espécies ativas presentes nos catalisadores Ziegler-Natta ainda não possuem uma resposta conclusiva. Vários dos aspectos ligados à natureza eletrônica e química dos centros ativos presentes nestes catalisadores, bem como sua influência na reação de polimerização e na estrutura dos polímeros gerados ainda precisam ser esclarecidos. A utilização de técnicas de caracterização superficial de catalisadores como a Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS) e a Espectroscopia de Estrutura Fina Estendida de Absorção de Raios-X (EXAFS), aliadas às técnicas avançadas de caracterização de polímeros, são ferramentas importantes para o avanço do conhecimento neste campo.

2.4 Técnicas de caracterização superficial de catalisadores

2.4.1 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)

A espectroscopia fotoeletrônica de raios-X é uma técnica de espectroscopia eletrônica que baseia-se na medida da energia cinética de elétrons emitidos, quando uma amostra é irradiada com raios-X. O espectro consiste da relação entre número de elétrons emitidos em função da energia desses elétrons, expressos em eV. A técnica fornece, essencialmente, duas informações: a análise elementar da superfície da amostra e o estado de oxidação dos elementos [74].

Especificamente na caracterização de catalisadores Ziegler-Natta, poucos trabalhos foram publicados envolvendo XPS, provavelmente devido à elevada labilidade desses catalisadores. A revisão a seguir pretende ilustrar os principais resultados obtidos por essa técnica, tratando, sobretudo do efeito de co-catalisadores (alquilalumínio) e doadores de elétrons na esfera de coordenação do Ti. Os deslocamentos mais obervados são do Ti ($2p^{3/2}$) a aproximadamente 450 eV, Mg (2s) a 89 eV, Al (2p) a 73 eV, Cl ($2p^{3/2}$) a 199 eV, O (1s) a 531 eV e C (1s) a 285eV [75].

Furuta [76] estudou a composição da superfície de diversos catalisadores ZN à base de $TiCl_3$ a fim de correlacionar o teor total de Ti na superfície do catalisador com a atividade deste frente à polimerização de propileno. Através da normalização da razão entre o pico Ti ($2p^{3/2}$) e Cl (2p) pela área superficial total medida por BET, foi

estabelecido um índice que se mostrou útil na predição da atividade catalítica. A Figura 10 mostra a correlação obtida. Assim, através da remoção do Al e Cl superficiais durante o preparo do catalisador, mostrou-se ser possível aumentar a concentração de Ti e a área superficial do catalisador.

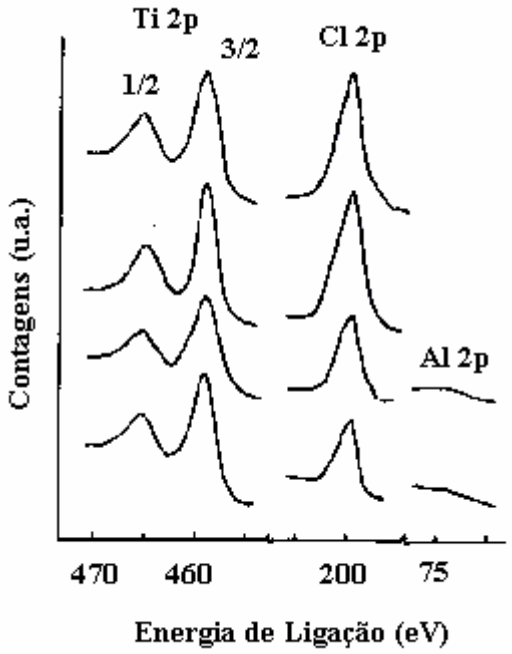


Figura 10 – Espectro de XPS de catalisadores sintetizados em diferentes condições gerando diferentes razões Ti/Cl [76]

Através da deposição de filmes ultrafinos de $MgCl_2$ e $TiCl_4$ em lâminas de Au sob condições de ultravácuo, Magni e Somorjai [77] estudaram os estados de oxidação dos átomos de Ti e as mudanças na composição das superfícies desses filmes quando expostas à reação com trietilalumínio (TEA) em diferentes quantidades. O estudo mostrou que é necessária uma grande quantidade de TEA para reduzir o $TiCl_4$ ligado à camada de $MgCl_2$. A extensão da alquilação e da redução foi monitorada por XPS e é mostrada na figura 11, onde é exibida a região do Ti (2p) do espectro do filme de $TiCl_4/TiCl_2$. Na figura, o dublete a 458,5 eV e 464,6 eV é assinalado como proveniente de fotoelétrons Ti ($2p^{3/2}$) e Ti ($2p^{1/2}$), respectivamente. Um segundo dublete em 456,2 eV e 462,1 eV é atribuído a fotoelétrons de Ti ($2p^{3/2}$) e Ti ($2p^{1/2}$), respectivamente, oriundos do $TiCl_2$. A ausência de indicação de $TiCl_3$ leva à conclusão de que o estudo não pode avaliar separadamente as reações de redução e alquilação. A extensão da redução pode ser percebida pela diminuição do pico de $TiCl_4$ a 458,5 eV e aumento do

pico a 456,2 eV do $TiCl_2C_2H_5$, indicando que este é o produto mais abundante da reação nestas condições.

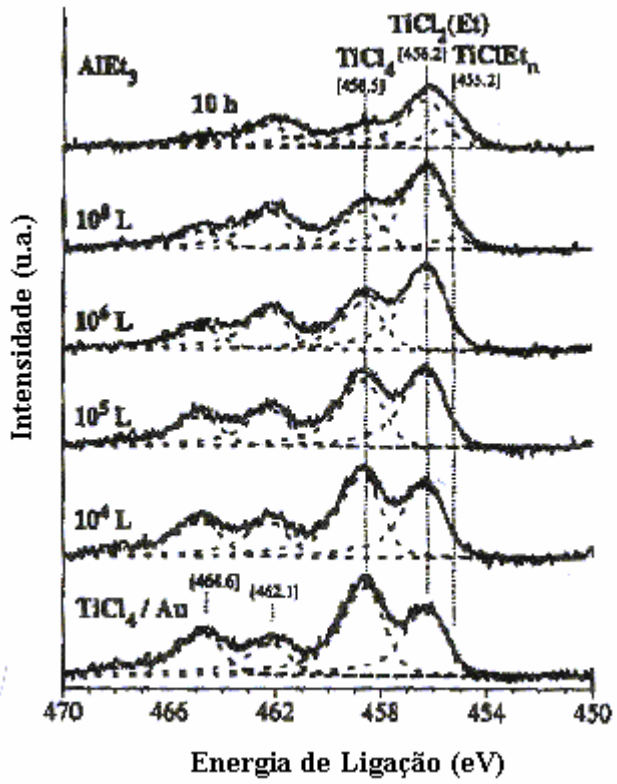


Figura 11 – Espectro de XPS na região do Ti de um filme de cloreto de titânio depositado em Au em diversos graus de exposição ao TEAL [77]

Hasebe et al. [78] utilizou a técnica de XPS no monitoramento dos estados de oxidação do titânio, tentando esclarecer alguns aspectos da reação do $TiCl_4$ suportado em $MgCl_2$ e $TiCl_3$ com TEA em função do tempo e utilizando uma varredura de baixa resolução para análise elementar e outra varredura de alta resolução para avaliar os estados eletrônicos. Os deslocamentos químicos e a largura total a meia altura (no inglês: *full witdth at half maximum intensity* -FWHM) do pico Ti ($2p^{3/2}$) foram os parâmetros escolhidos para o monitoramento. Como era de se esperar, observou-se um valor maior de energia de ligação para o Ti do $TiCl_4$ (458,8 eV) comparativamente ao do $TiCl_3$ (457,8 eV), tendo como origem, a diferença no estado de oxidação desses titânios. Os autores salientam o valor de energia de ligação do Ti ($2p^{3/2}$) encontrado para o catalisador suportado que é menor do que o Ti^{4+} típico do TiO_2 (459,2 eV). Esse fato é atribuído ao efeito doador do Mg sobre Ti através das pontes de Cl. Quanto à

largura total a meia altura, os valores para o catalisador suportado mostraram-se maiores do que os do $TiCl_3$, sugerindo uma distribuição de estados de oxidação do Ti mais larga em na presença do suporte. As reações de ativação com TEA, mostraram uma redução no valor de energia de ligação do Ti e um alargamento da FWHM à medida que o grau de redução, ou tempo de exposição ao TEA, aumentou.

A fim de investigar a influência dos estados de oxidação do Ti em relação a diferentes doadores de elétrons, bem como à isoespecificidade de sistemas $TiCl_4$/ED/$MgCl_2$, Hideharu et al. [79] utilizaram o XPS para o monitoramento dos picos Ti ($2p^{3/2}$). A FWHM foi medida a fim de avaliar a distribuição dos estados de oxidação das espécies de titânio presentes nos catalisadores. Neste caso, foi utilizada uma deconvolução dos picos experimentais com funções combinadas de distribuições Gaussianas e Lorentzianas para levar em consideração os efeitos experimentais no formato de pico característico do processo de fotoemissão. Através da variação de doadores de elétrons internos, neste caso o benzoato de etila (EB) e ftalato de dibutila (DBP), na síntese dos catalisadores, pode-se observar que os doadores de elétron existem numa forma livre do Ti nas superfícies desses catalisadores, uma vez que as energias de ligação do Ti dos complexos $TiCl_4$.ED são diferentes do Ti do catalisador suportado (tabela 1), mas sua natureza é afetada pela interação do $MgCl_2$ com os ED. Hideharu também observou em seu trabalho o alargamento do pico do Ti ($2p^{3/2}$) no catalisador suportado (tabela1) que é atribuído ao efeito doador do Mg do suporte através de pontes de Cl.

Tabela 1 – Dados de XPS na região do Ti de catalisadores suportados e complexos de $TiCl_4$ e ésteres [79]

Catalisador	Energia de Ligação[a] (eV)	FWHM[b] (eV)
$TiCl_4$/EB/$MgCl_2$	458,8	3,0
$TiCl_4$/DBP/$MgCl_2$	458,9	3,1
$TiCl_4$/$MgCl_2$	458,9	2,9
$TiCl_4$·EB (complexo)	459,1	2,4
$TiCl_4$·DPB/$MgCl_2$ (complexo)	459,2	2,4

[a]: referência – $Au4f^7$ (84.0 eV); [b]: *full width at half maximum*

Numa segunda etapa, foram avaliadas as alterações no ambiente químico do Ti através da reação dos catalisadores com TEA, verificando o grau de deslocamento do doador interno pelo alquilalumínio (sabe-se que o EB é deslocado muito mais facilmente que o DBP [10]). A tabela 2 mostra que a variação de energia de ligação devida à redução do $TiCl_4$ pelo TEA é a mesma, independente da base interna. Isso indica que não há interação do Ti com o doador de elétron independente do grau de deslocamento da base interna pelo TEA.

Tabela 2 - Dados de XPS na região do Ti de catalisadores suportados complexados com TEA[a] [79]

Catalisador	Energia de Ligação[b] (eV)	FWHM[c] (eV)	Δ Energia de Ligação[d] (eV)
$TiCl_4/EB/MgCl_2$	458,8	3,0	- 0,5
$TiCl_4/DBP/MgCl_2$	458,9	3,1	-0,5
$TiCl_4/MgCl_2$	458,9	2,9	-0,6

[a]: reação realizada com TEA ([Al] = 150 mmol/l; razão molar Al/Ti=20) a temperatura ambiente por 10 min. [b]: referência – Au $4f^7$ (84,0 eV); [c]: *full width at half maximum* [d]: variação da energia de ligação, antes e após a reação

No caso da homopolimerização do propileno em suspensão de heptano\60°C\30min com catalisadores ZN suportados em $MgCl_2$, estudos foram realizados,[80] a fim de averiguar a influência de diferentes estados de oxidação do Ti , na atividade catalítica, na estereorregularidade, no peso molecular (PM) e na distribuição de pesos moleculares desses homopolímeros. Através da utilização de alquilalumínios (razão molar Al/Ti = 20) com diferentes potenciais de redução – trietilalumínio (TEA), tri-n-butilalumínio (TNBA), tri-n-hexilalumínio (TNHA), tri-n-octilalumínio (TNOA) e cloreto de dietilalumínio (DEAC) – obtiveram-se catalisadores com diferentes graus de redução que apresentaram diferentes comportamentos na polimerização. O aumento da redução monitorada pela energia de ligação do pico Ti ($2p^{3/2}$) é mostrada na tabela 3. A caracterização dos polímeros gerados mostrou que o aumento da redução das espécies ativas tende a aumentar a atividade, alargar a distribuição de peso molecular e diminuir a estereorregularidade. A diminuição da estereorregularidade é atribuída pelo autor à diminuição do efeito eletronegativo do cloro sobre o titânio induzindo a maior estereoespecificidade. O alargamento da

distribuição de peso molecular pode ser correlacionado com ao alargamento da FWHM que se acentua com o maior grau de redução das espécies presentes no catalisador.

Tabela 3 - Dados de XPS na região do Ti de catalisadores suportados complexados com diversos alquilalumínios[a] [80]

Catalisador	Energia de Ligação[a] (eV)	FWHM[b] (eV)
TEA	458,3	3,5
TNBA	458,4	3,4
TNHA	458,5	3,3
TNOA	458,5	3,3
DEAC	458,7	3,2
EADC	458,8	3,2
-[d]	458,8	3,0

[a]: reação realizada em heptano ([Al] = 150 mmol/l; razão molar Al/Ti=20) a temperatura ambiente por 10 min. [b]: referência – Au $4f^7$ (84,0 eV); [c]: *full width at half maximum* [d]: sem tratamento com alquilalumínio.

Mais recentemente, Fregonese et alli [81] utilizaram a técnica de XPS para verificar o grau de ativação de um suporte de $MgCl_2$ através do desaparecimento de Cl por "sputtering" com argônio. De acordo com os autores, o aumento do tempo de "sputtering" permitia uma maior incorporação de Ti na superfície do suporte. Também foi observado um interessante e inesperado comportamento da energia de ligação do Ti após tratamento com TEA, com essa energia se deslocando para valores elevados. O autor atribui esse comportamento à existência de água no ambiente da reação com formação de alcóoxidos de alumínio que poderiam formar estruturas que encapsulariam os átomos de Ti.

A técnica de XPS apresenta grande potencialidade no estudo de catalisadores Ziegler-Natta, uma vez que consegue avaliar a composição e os estados eletrônicos das espécies químicas que se encontram nas superfícies dos complexos catalíticos.

2.4.2 Espectroscopia de estrutura fina estendida de absorção de raios-X (EXAFS)

A aplicação de EXAFS à caracterização de catalisadores foi recentemente revisada na literatura.[82] No entanto, a maioria dos exemplos ilustram aplicações da técnica em que são monitoradas mudanças estruturais de moléculas imobilizadas em óxidos inorgânicos. Pouquíssimos trabalhos voltaram-se à aplicação da técnica de EXAFS no estudo de catalisadores Ziegler-Natta, provavelmente devido à complexidade estrutural que esses sistemas possam atingir, aliado ao extremo cuidado de preparação e manipulação das amostras.

Usami et alli [83] realizaram medidas EXAFS (XANES) em modo de transmitância, de α-$TiCl_3$, γ-$TiCl_3$ e $TiCl_3/MgCl_2$. Os autores observaram que o comprimento da ligação Ti-Cl em $TiCl_3/MgCl_2$ é inferior àquele encontrado para α-$TiCl_3$ ou γ-$TiCl_3$. Além disso, a imobilização de α-$TiCl_3$ sobre $MgCl_2$ através de co-moagem acarreta uma redução no número de vizinhos que vai de 6,0 (α-$TiCl_3$) para 2,42 ($TiCl_3/MgCl_2$). Através de medidas de XANES, os autores concluíram que a simetria octaédrica O_h é distorcida no catalisador suportado.

Resultados similares foram obtidos por Vlaic et alli.,[84] estudando amostras de δ-$TiCl_3$ e $TiCl_3$ impregnado sobre $MgCl_2$ pelo método de fluorescência. No caso do $TiCl_3$, Reed et alli obtiveram a distância de 2.22 Å para $TiCl_3$, sugerindo que a ligação Ti-Cl possui um caráter covalente, pois, uma interação iônica do tipo $Ti^{3+}Cl^-$ deveria apresentar distância da ordem de 2,40 Å.[85]

Sanchez-Sierra et alli, determinaram a distância Ti-Cl no sistema $TiCl_4/SiO_2$.[86] Na primeira camada, os autores identificaram átomos de Cl a uma distância de 2,39 Å. A coordenação global do Ti é em torno de 5. A segunda camada foi também analisada e Si foi identificado como segundo vizinho a uma distância de 3,5 Å. Imobilização de $TiCl_4$ sobre MgH_2 foi também investigado na literatura.[87] Nesse sistema, a distância Ti-Cl foi mais larga (2,42 Å). O átomo de Mg foi atribuído a uma distância superior (2,87 Å). O valor relativamente curto observado para essa ligação foi atribuído à ligação direta do Ti à superfície através do átomo de hidrogênio, mas não através de átomos de Cl em ponte.

Jones e Oldman [88] investigaram catalisadores do tipo $TiCl_4/EB/MgCl_2$ (EB = benzoato de etila) e concluiram que $TiCl_4$ adsorve sobre $MgCl_2$ sob a forma de complexo de Ti e Mg unidos por pontes por 2 átomos de Cl, com uma distância Ti-Cl

(ponte) de 2,52 Å. O melhor ajuste para esse sistema foi aquele que considera a formação de um complexo do EB como ligante onde uma das posições terminais é ocupada por um éster: ou seja, 3 Ti-Cl a 2,20 Å e uma distância Ti-O a 2,04 Å (figura 12).

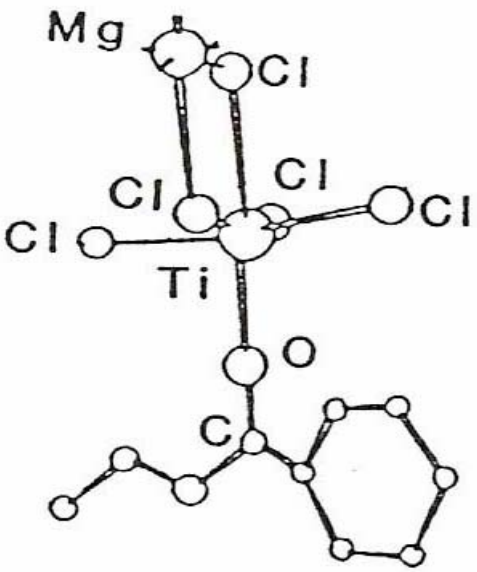


Figura 12. Estrutura do modelo para o entorno do átomo de Ti para o sistema $TiCl_4/EB/MgCl_2$.[88]

O sistema suportado $TiCl_4/MgCl_2$ foi também investigado por Potapov et alli.[89] Os autores propuseram que $TiCl_4$ encontra-se adsorvido na superfície de $MgCl_2$ sob forma de complexo dimérico, com 2 átomos de cloros ponte não-equivalentes: Cl_4 e Cl_9, respectivamente, com as distâncias de 2,1 e 2,8 Å (figura 13).

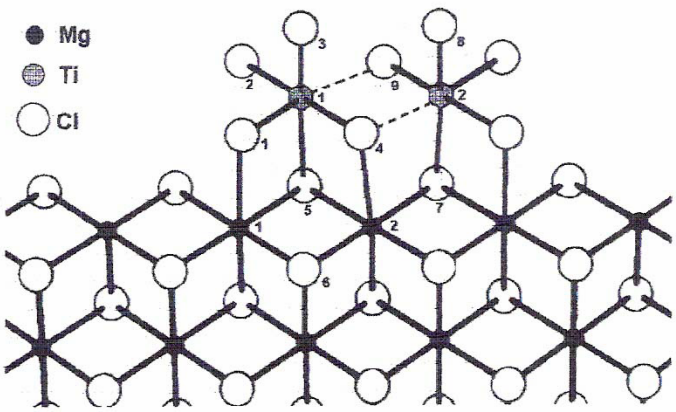


Figura 13. Estrutura dimérica do complexo $TiCl_4$ suportado na face (100) proposta por Potapov et alli.[89]

Os autores consideram que essa estrutura dimétrica de $TiCl_4$, assimétrica, pode explicar a maior facilidade de alquilar $TiCl_4$ adsorvido, pois organoalumínio pode coordenar sobre o Ti do lado da ligação mais longa Ti-Cl (ca. 3 Å).[89]

3 Objetivos

3.1 Objetivo Geral

Investigar a natureza química das espécies ativas presentes em catalisadores Ziegler-Natta do tipo $MgCl_2$-DIBP/$TiCl_4$/AlR_3/DE e sua influência na estrutura de polipropilenos e polietilenos sintetizados a partir desses catalisadores.

3.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o efeito de diferentes alquilalumínios e doadores de elétrons externos na atividade catalítica e na estrutura dos polímeros sintetizados

- Avaliar o efeito do uso de doador de elétrons interno na atividade catalítica e na estrutura dos polímeros sintetizados.

- Correlacionar a estrutura, a microestrutura e as propriedades físicas dos polímeros gerados com a natureza do sistema catalítico.

- Identificar a natureza química das espécies de Ti presentes no catalisador através do uso de técnicas de análise superficial de catalisadores como o XPS e EXAFS.

4 Parte Experimental

4.1 Reagentes utilizados

a) Catalisador ZN-1 : Catalisador comercial do tipo $MgCl_2/TiCl_4$/diisobutilftalato (DIBP) com 2,23% p/p de Ti

b) Catalisador ZN-2: Catalisador sintetizado em laboratório do tipo $MgCl_2/TiCl_4$ sem adição de doador de elétrons interno com 2,93% p/p de Ti

c) Trietilalumínio (TEAL): Reagente 99,6% fornecido pela AKZO

d) Tri-n-hexilalumínio (TNHAL): Reagente 100% fornecido pela AKZO

e) Cloreto de dietilalumínio (DEAC): Reagente 100% fornecido pela AKZO

f) Diisopropildimetóxissilano (DIPMS): Reagente 100% fornecido pela Degussa

g) Metiltrimetóxissilano (MTMS): Reagente 100% fornecido pela Witco

4.2 Identificação das amostras

A identificação das amostras seguiu um padrão de identificação que corresponde à uma sigla indicando os monômeros (**PP** para os homopolímeros de propileno, **PE** para os homopolímeros de etileno, **PPPE** para os copolímeros de propileno e etileno, **PEPP** para os copolímeros de etileno e propileno e **PP-SDI** para os homopolímeros de propileno sintetizados com catalisador ZN-2) seguidas de um número que define o alquilalumínio externo (**1** para o **TEAL**, **2** para **TNHAL** e **3** para o **DEAC**), seguido de uma letra que define o doador de elétrons externo (DE) (**A** para o **DIPMS**, **B** para o **MTMS** e **C** para o caso de **ausência de doador externo**) conforme mostra a Tabela 4. Como exemplo, um polímero sintetizado com propileno copolimerizado com etileno, utilizando TEAL e MTMS, terá a identificação PPPE1B.

Tabela 4 - Sistema de nomenclatura utilizado para as amostras

Nome	PP1A	PP1B	PP1C	PP2A	PP2B	PP2C	PP3A	PP3B	PP3C
Monômero	propileno	propileno	propileno	propileno	propileno	propileno	propileno	propileno	propileno
Alquil	TEA	TEA	TEA	TNHA	TNHA	TNHA	DEAC	DEAC	DEAC
Doador Externo	DIPMS	MTMS	—	DIPMS	MTMS	—	DIPMS	MTMS	—
Nome			**PE1C**			**PE2C**			**PE3C**
Monômero			etileno			etileno			etileno
Alquil			TEA			TNHA			DEAC
Nome	**PPPE1A**	**PPPE1B**	**PPPE1C**	**PPPE2A**	**PPPE2B**	**PPPE2C**	**PPPE3A**	**PPPE3B**	**PPPE3C**
Monômero	propileno	propileno	propileno	propileno	propileno	propileno	propileno	propileno	propileno
Comonômero	etileno	etileno	etileno	etileno	etileno	etileno	etileno	etileno	etileno
Alquil	TEA	TEA	TEA	TNHA	TNHA	TNHA	DEAC	DEAC	DEAC
Doador Externo	DIPMS	MTMS	—	DIPMS	MTMS	—	DIPMS	MTMS	—
Nome	**PEPP1A**	**PEPP1B**	**PEPP1C**	**PEPP2A**	**PEPP2B**	**PEPP2C**	**PEPP3A**	**PEPP3B**	**PEPP3C**
Monômero	etileno	etileno	etileno	etileno	etileno	etileno	etileno	etileno	etileno
Comonômero	propileno	propileno	propileno	propileno	propileno	propileno	propileno	propileno	propileno
Alquil	TEA	TEA	TEA	TNHA	TNHA	TNHA	DEAC	DEAC	DEAC
Doador Externo	DIPMS	MTMS	—	DIPMS	MTMS	—	DIPMS	MTMS	—
Nome	**PP-SDI-1A**	**PP-SDI-1B**	**PP-SDI-1C**	**PP-SDI-2A**	**PP-SDI-2B**	**PP-SDI-2C**	**PP-SDI-3A**	**PP-SDI-3B**	**PP-SDI-3C**
Monômero	propileno	propileno	propileno	propileno	propileno	propileno	propileno	propileno	propileno
Alquil	TEA	TEA	TEA	TNHA	TNHA	TNHA	DEAC	DEAC	DEAC
Doador Externo	DIPMS	MTMS	—	DIPMS	MTMS	—	DIPMS	MTMS	—

4.3 Preparo dos catalisadores

O preparo dos catalisadores de alta atividade com morfologia controlada (esferoidal) foi feito de acordo com o que segue:

No caso do catalisador ZN-2, partiu-se de um aduto esferoidal de $MgCl_2.nC_2H_5OH$, foi adicionado parafina a baixa temperatura (10ºC) e sob fluxo de nitrogênio. Em seguida, 100 mL de $TiCl_4$ foram adicionados sob agitação que se manteve por 30 min. A temperatura foi elevada até 100ºC, mantendo-se nesse patamar por 2,5h. A mistura foi então filtrada e mais 100mL de $TiCl_4$ foram adicionados nas mesmas proporções anteriores numa temperatura de 110°C, sob agitação durante 2,5h. Após lavagem com hexano, os catalisadores foram secos em N_2 por 3h.

No caso do catalisador ZN-1, as condições foram similares, com exceção à etapa de adição do doador de elétrons interno (DIPB), precedeu à etapa de impregnação do $TiCl_4$, obtendo-se, ao final, um teor de DIPB entre 7-10%.

A Tabela 5 resume as propriedades texturais de cada catalisador obtidos por BET e porosidade por adsorção de N_2:

Tabela 5 – Propriedades texturais dos catalisadores ZN-1 e ZN-2 obtidas por BET

	ZN-1	**ZN-2**
Área Superficial (BET), m^2/g	239	200
Diâmetro médio de poro (Å)	36	39
Volume de poro (cm^3/g)	0,25	0,21

4.4 Condições de Polimerização

A polimerização foi conduzida em propileno líquido para os polipropilenos (séries PP, PPPE e PP-SDI) e em propano líquido no caso dos polietilenos (séries PE e PPPE), de acordo com as condições descritas na Tabela 6:

Tabela 6 – Condições de síntese dos polímeros

	SÉRIES DE AMOSTRAS				
	PP	**PPPE**	**PE**	**PEPP**	**PP-SDI**
Catalisador	**ZN-1**	**ZN-1**	**ZN-1**	**ZN-1**	**ZN-2**
Temperatura de polimerização (°C)	75	70	75	70	75
Tempo de reação (h)	2	2	2	2	2
Pressão parcial de propileno (bar)	35	30	-	75g	35
Pressão parcial de etileno (bar)	-	4	7	7	-
Pressão parcial de propano (bar)	-	-	35	30	-
Pressão parcial de Hidrogênio (bar)	1,6	1,6	3,0	2,0	1,6
Razão molar Al/Ti	1500	1500	1500	1500	1500
Razão molar Al/alcóxissilano	20	20	20	20	20

4.5 Sistema de polimerização

Nas reações de polimerização foi utilizado um sistema de reação que consistiu num reator de aço de 4L provido com sistema de agitação. Os monômeros utilizados nas sínteses possuíam pureza mínima de 99,8% sendo que os mesmos passaram por um sistema de purificação adicional que consistiu numa série de peneiras moleculares (13Å e 13X) para remoção de COS, O_2 e H_2O.

Precedendo à polimerização, uma solução do alquilalumínio em hexano a 12% molar entrou em contato com o doador de elétrons externo por 5min. Logo após, o complexo entrou em contato com o catalisador por adicionais 5min. Todo o procedimento de pré-contato foi feito sob atmosfera inerte num sistema de vidro condicionado a 20°C. Após o pré-contato, o sistema catalítico foi adicionado ao reator que já possuía o leito de propeno líquido (no caso de PP) ou propano líquido (no caso de PE), hidrogênio e todos os monômeros na temperatura de reação. A pressão foi mantida com propeno ou propano líquido. O controle de peso molecular foi feito pela adição de hidrogênio ao sistema e a reação foi terminada pela adição de solução de metanol acidificado. A Figura 20 descreve o sistema de polimerização em bancada:

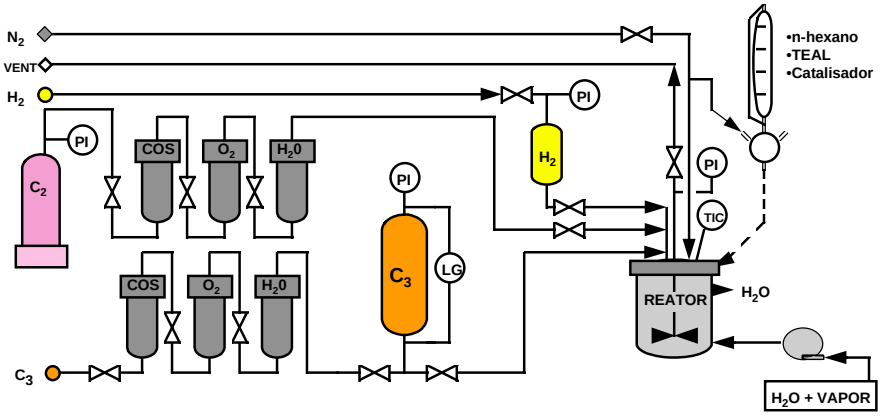


Figura 20 – Desenho esquemático do sistema de polimerização em bancada.

A incerteza experimental associada às medidas de atividade das polimerizações em bancada é estimada em 15%, de acordo com metodologia de cálculo de incertezas experimentais da Braskem S.A

4.6 Técnicas de caracterização dos catalisadores

No presente trabalho, os sistemas catalíticos foram caracterizados por Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS) e Espectroscopia de estrutura fina estendida de absorção de raios-X (EXAFS), a seguir detalhadas.

4.6.1 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)

As análises de XPS foram realizadas em um equipamento PHI 5600 (Φ Physical Eletronics), empregando radiação monocromática AlKα (1486,6 eV), junto ao *Japan Advanced Institute for Science and Technology* (JAIST, Ishikawa, Japão). As amostras foram analisadas a temperatura ambiente em baixa resolução (energia de passe 235 eV) na faixa de 1000 – 0 eV e em alta resolução (energia de passe 23,5 eV) na região do Ti (2p).

As amostras (pó) foram depositadas sobre uma fita de cobre dupla face. As amostras foram preparadas em uma câmara de luvas, transferidas sob atmosfera de nitrogênio e então evacuadas a 10^{-6} Torr por uma bomba turbomolecular, por um período mínimo de 2h, antes de serem introduzidas na câmara de medida. Durante a aquisição dos dados, a pressão na câmara foi mantida < 10^{-9} Torr. As amostras foram analisadas em um ângulo de 75^0 com relação ao detector de elétrons. Cerca de 50 varreduras foram realizadas na região de alta resolução na região de interesse e posteriormente processadas através de software fornecido pelo fabricante. Neutralizador (*electron gun*) foi mantido a 21,5 mA.

As energias do Ti 2p foram examinadas na região de 455 – 469 eV. Os valores de energia de ligação foram corrigidos com relação ao Mg 2p do suporte. Três medidas por amostra foram realizadas. Para cada espectro de XPS, foi realizada uma tentativa de deconvolução da curva experimental em uma série de picos, que representassem a contribuição da emissão fotoeletrônica dos átomos nos distintos ambientes químicos. Esses picos são descritos como uma combinação de contribuições de Gaussiana e Loreztiana, a fim de levar em conta os efeitos do erro instrumental na forma do pico, característico do processo de fotoemissão.

4.6.2 Espectroscopia de estrutura fina estendida de absorção de raios-X (EXAFS)

As amostras foram previamente prensadas em uma câmara de luvas e cobertas com fita Kapton®, para poder efetuar suas medidas ao ar. Os experimentos de EXAFS foram realizados na linha XAS do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS, Campinas, SP) [94]. Os dados foram coletados na borda K do Ti, usando um monocromador de Si (111), dotado de fendas verticais de 1,5 mm. Os dados foram coletados a temperatura ambiente usando uma primeira câmara de ionização, purgada com He e um detector de Ge15. As amostras foram posicionadas na linha do feixe, a 45^0 com relação ao feixe incidente. Os espectros foram coletados no intervalo de 4880 – 5420 eV com 2 eV/passo e 6 s/ponto. A média de quatro espectros foi realizada a fim de obter uma melhor razão sinal-ruído.

Os espectros de EXAFS foram analizados usando o programa Winxas [95]. A análise foi realizada de acordo com o seguinte procedimento geral: remoção da função de fundo do átomo isolado dos dados experimentais do coeficiente de absorção de raios-X; cálculo da

Transformada de Fourier na região de 2.9-10.7 $Å^{-1}$, usando a janela de Bessel. Os parâmetros estruturais foram obtidos a partir do ajuste dos mínimos quadrados aos dados do espaço r, usando deslocamento de fase e amplitudes obtidas do código FEFF [96].

4.7 Técnicas de caracterização dos polímeros

4.7.1 Cromatografia por permeação em gel (GPC)

As médias e a distribuição de pesos moleculares das amostras foram obtidas através da técnica de cromatografia líquida por permeação em gel (GPC). O equipamento utilizado foi um cromatógrafo líquido Waters modelo 150C dotado de um detetor de índice de refração (RI) e um detetor viscosimétrico (DV) Viscotek modelo 150R. A curva de calibração (anexo 1) foi obtida através da injeção de padrões monodispersos de poliestireno seguida de um ajuste tendo como base o padrão polidisperso de polietileno NBS 1475. Os valores de peso molecular e DPM teóricos e os obtidos para o padrão NBS 1475 após o ajuste da curva estão descritos na Tabela 7.

As condições de análises utilizadas foram as seguintes:

Colunas: 3 colunasToso-Hass tipo "mixed" e uma pré-coluna 500 Å

Solvente: 1,2,4 Triclorobenzeno grau HPLC aditivado com 0,05 % p/v de BHT

Temperatura: 140 ºC

Detecção: DV-RI (viscosimetria-refratometria)

Fluxo: 1ml/min

Volume de injeção : 250 μl

Calibração: Tipo universal

Concentração da amostra: 2 mg/ml

Tabela 7- Valores de pesos moleculares e DPM obtidos para o padrão NBS 1475

	Mn (g/mol)	*Mw (g/mol)*	*Mz (g/mol)*	*DPM*
Valor teórico [97]	18.000	53.000	150.000	2,9
Valor obtido	17.600	54.300	144.000	3,1

4.7.2 Fracionamento por eluição com gradiente de temperature-modo preparativo (P-TREF)

O P-TREF foi utilizado para obterem-se quantidades suficientes de frações de cada amostra para caracterização posterior bem como para determinar a distribuição de composição química de cada amostra.

Na metodologia utilizada, uma solução da amostra a 1% p/v em 1,2-diclorobenzeno (ODCB) (grau HPLC aditivado com 0,1g/L de BHT) é depositada numa coluna de aço recheada com sílica tratada a uma temperatura de 140 ºC. Logo após esta solução é submetida a um lento abaixamento de temperatura a uma taxa de -2 ºC/h até 25 ºC (etapa de cristalização). Na etapa seguinte, a temperatura é novamente aumentada a uma taxa de 20 ºC descontinuamente em intervalos conforme programação, com eluição simultânea de ODCB a um fluxo de 10ml/min. Em cada temperatura o solvente é eluído até não ocorrer mais precipitação pela adição de solução de 50:50 de metanol e acetona. Após a precipitação, cada fração foi filtrada e seca a uma temperatura de 70 ºC por no mínimo seis horas até peso constante. A Figura 21 apresenta o sistema de fracionamento preparativo.

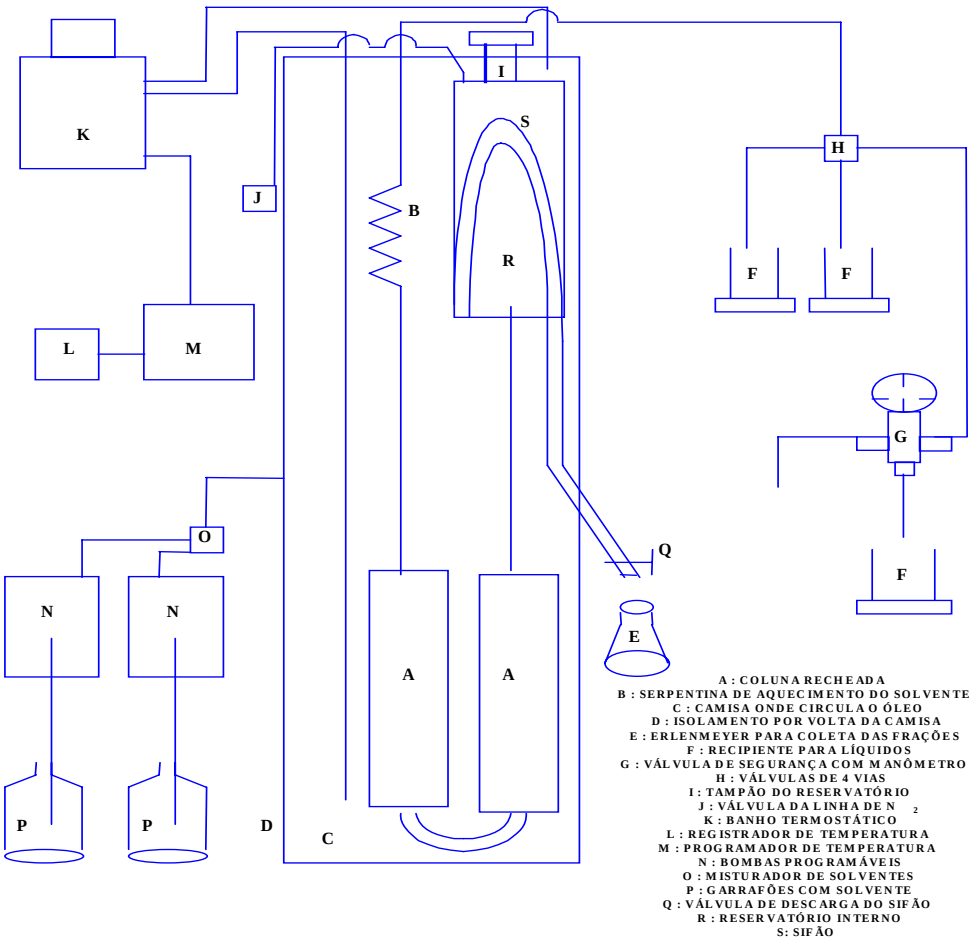


Figura 21 - Desenho do sistema de fracionamento preparativo (P-TREF)

4.7.3 Fracionamento por cristalização em solução (CRYSTAF)

A técnica de fracionamento por cristalização em solução CRYSTAF foi utilizada para obtenção das distribuições de composição química das amostras e suas frações eluídas do P-TREF.

Cerca de 300 mg de amostra foram dissolvidos e 30 ml de TCB aditivado com BHT a 145ºC em um dos recipientes de dissolução do equipamento. Logo após, a solução foi resfriada a uma taxa de -20ºC/h até 100ºC. A partir desta temperatura a solução polimérica foi submetida a um resfriamento lento a -12ºC/h e, durante este processo, uma alíquota da fração da amostra solúvel a uma dada temperatura foi medida pela absorbância a 3,41µm. No final da análise gera-se uma curva cumulativa que correlaciona a concentração com a temperatura de cristalização. A primeira derivada desta curva corresponde à distribuição de composição química da amostra em questão. A Figura 22 [98] mostra um desenho esquemático do sistema CRYSTAF.

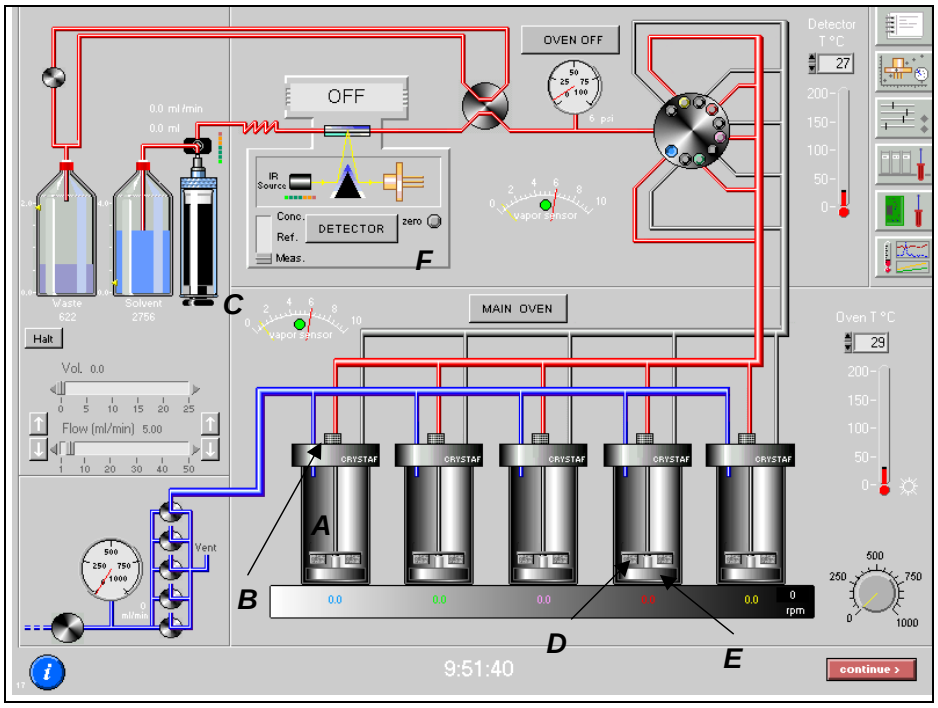


Figura 22 - Desenho esquemático do sistema CRYSTAF [98]

A solução é introduzida nos vasos de dissolução ***A*** pelo orifício ***B*** na parte superior destes. O solvente é introduzido no vaso com o auxílio da seringa ***C***. A dissolução é realizada com o auxílio do agitador magnético ***D***. Por pressão de nitrogênio a solução, que passa pelo filtro ***E***, é transferida pela tubulação até o sistema de detecção ***F***. O sistema permite a análise simultânea de 5 amostras.

4.7.4 Ressonância magnética nuclear de ^{13}C (^{13}C-NMR)

4.7.4.1 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C (^{13}C-NMR)

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C (^{13}C-NMR) foi a técnica utilizada na avaliação das distribuições configuracionais, distribuições de sequências de comonômeros, tamanho médio de sequências, identificação e quantificação de comonômeros. O uso de núcleos de ^{13}C para avaliação de microestrutural foi devido à larga faixa abrangida pelos deslocamentos químicos que é 20 vezes superior a utilizada para núcleos de prótons levando a espectros constituídos de picos finos bem resolvidos [99].

Espectros desacoplados normalmente não são quantitativos por dois motivos principais. Primeiro, os longos tempos de relaxação spin-rede dos átomos de carbono que podem não retornar completamente à distribuição de Boltzmann no intervalo entre pulsos. Segundo, pelos diferentes efeitos NOE (*Nuclear Overhausser Effect*) entre os carbonos, causado pelo desacoplamento spin-spin entre os núcleos ^{13}C e ^{1}H que intensifica a ressonância independentemente da população do núcleo que está contribuindo. No entanto, este efeito não é tão expressivo em macromoléculas, pois o diferencial é pequeno em função da pouca mobilidade das moléculas levando a um efeito NOE máximo pelo mecanismo de relaxação dipolo-dipolo. Deste modo, foram obtidas medidas quantitativas em ^{13}C-RMN com atenção a alguns cuidados, tais como o uso de longos intervalos entre pulsos (*pulse delay*) que foram cerca de 5 vezes superiores a constante T_1 que é o tempo de relaxação spin-matriz [100,101]. É previsível portanto, que longos tempos de acumulação tornem-se necessários para a obtenção de espectros quantitativos.

Outro recurso utilizado foi a diminuição do ângulo de pulso (ângulo de Ernst) que permite uma redução no intervalo entre pulsos com um compromisso com a exatidão da integral. De acordo com o trabalho realizado por Traficante e Steward [102], o uso de uma exatidão de 90% na integral ao invés de 100%, aumenta a relação sinal-ruído em 31%. O uso de um ângulo de pulso de 74º ao invés de 90º permite uma redução no intervalo entre pulsos de $5T_1$ para $2T_1$ com uma exatidão de integral de 90%.

4.7.4.2 Cálculo do deslocamento químico teórico - Regras de Linderman e Adams

Em um trabalho que amplia o estudo de Grant e Paul [103], Linderman e Adams [104] mostram a influência no deslocamento químico de átomos de carbonos alcanos vizinhos a um determinado carbono situados até cinco ligações de distância através da Equação 5:

$$\delta_c(k) = B_S + \sum D_M A_{SM} + \gamma_S N_{R3} + \delta_S N_{k4} \qquad \textbf{Equação 5}$$

Onde:

$\delta_c(k)$: deslocamento químico do carbono *k*

B: carbono

D_M: número de carbonos *M*

A_{SM}: carbono tipo *M* (primário, secundário, etc..) ligado ao carbono do tipo *s*

γ_s: carbono na posição gama ao carbono tipo *s*

s: número de carbonos ligados ao carbono *k*

A Tabela 8 descreve as constantes determinadas por Linderman e Adams:

Tabela 8 - Tabela para cálculo dos deslocamentos químicos teóricos de acordo com as regras de Linderman e Adams

Tipo de Carbono	Deslocamento Químico (ppm)	Tipo de Carbono	Deslocamento Químico (ppm)
B_1	6,80	B_3	23,46
A_{12}	9,56	A_{32}	6,60
A_{13}	17,83	A_{33}	11,14
A_{14}	25,48	A_{34}	14,70
γ_1	-2,99	γ_3	-2,07
δ_1	0,49	B_4	27,77
B_2	15,34	A_{42}	2,26
A_{22}	9,75	A_{43}	3,96
A_{23}	16,70	A_{43}	7,35
A_{24}	21,43	γ_4	0,68
γ_2	-2,69		
δ_2	0,25		

4.6.4.3 Cálculo da Concentração de monômeros ^{13}C-NMR

A partir da concentração das tríades, a concentração dos monômeros (E e C por exemplo) foi calculada através das seguintes expressões [99]:

$$[C] = [CCC]+[ECC]+[ECE] \qquad \textbf{Equação 6}$$

$$[E] = [EEE)+[CEE]+[CEC] \qquad \textbf{Equação 7}$$

O percentual molar do comonômero incorporado é dado pela seguinte expressão:

$$[C](\%molar) = \frac{[C]}{[C]+[E]} \cdot 100 \qquad \textbf{Equação 8}$$

O número médio de unidades consecutivas de monômeros (*n*) é dado por:

$$n_E = \frac{[E]}{[N]} \qquad \textbf{Equação 9}$$

$$n_C = \frac{[C]}{[N]} \qquad \textbf{Equação 10}$$

$$[N] = \tfrac{1}{2}[CE] = \tfrac{1}{2}[ECE] + \tfrac{1}{4}[ECC] + \tfrac{1}{2}[CEC] + \tfrac{1}{4}[CEE] \qquad \textbf{Equação 11}$$

A técnica de ^{13}C-NMR tem se mostrado uma ferramenta útil para o entendimento da microestrutura de copolímeros de α-olefinas sintetizados com catalisadores heterogêneos tipo Ziegler-Natta. Para caracterização de PP e seus comonômeros, a referência utilizada foi o compêndio escrito por Randall [99], que abrange desde a teoria básica do ^{13}C-NMR para polímeros até assinalamentos específicos para diversos copolímeros de polipropileno, etileno-α-olefina, LDPE e EVA.

A quantificação das n-ades e de comonômeros nos homopolímeros e copolímeros estudados foi realizada via ^{13}C-NMR. O equipamento utilizado foi um Varian Inova 300 operando 75 MHz. As soluções das amostras foram feitas em ODCB grau espectroscópico em tubos de 5 ou 10 mm com a adição de 20 % em volume de benzeno deuterado (C_6D_6) para possibilitar o "lock interno". O ângulo de pulso utilizado foi de 74º com tempo de aquisição de 1,5 s e 4 s de tempo de relaxação. A temperatura utilizada para a análise variou de 80 a

120 ºC, dependendo do ponto de fusão da amostra em questão. O tempo de acumulação variou com a concentração de comonômero das amostras ou de acordo com a concentração do polímero na solução, onde soluções mais concentradas requereriam um tempo menor de aquisição que, no entanto, não foi inferior a 8 h.

A precisão das análises de RMN varia com as condições de análise mas pode ser considerada em torno de ± 10-15 % do valor medido [100].

4.7.5 Espectroscopia no infravermelho com transformadas de Fourier (FT-IR)

Neste trabalho foi utilizado um espectrômetro de infravermelho Nicolet modelo 710 com resolução nominal de 2 cm^{-1}. Os espectros obtidos são uma média de 32 varreduras na faixa de número de onda compreendida entre 4800 e 400 cm^{-1} sob fluxo constante de nitrogênio. As amostras foram prensadas entre folhas de filme de poliéster em uma prensa a uma temperatura de 170 ºC sob pressão de 5 a 7 toneladas-força durante 30 segundos. A espessura média do filme obtido variou entre 50 e 300 μm.

A deformação simétrica dos grupos metila gera uma banda de absorção no infravermelho em torno de 1378 cm^{-1}. Adicionalmente, os grupamentos metileno amorfos também geram outras bandas de deformação em 1304 cm^{-1}, 1352 cm^{-1} e 1368 cm^{-1} [105,106]. O primeiro método para quantificação de metilas totais por infravermelho foi criado em 1950, o qual foi transformado em uma metodologia ASTM [107]. No entanto, esta banda de deformação a 1378 cm^{-1} não é seletiva para grupamentos metilas terminais e fatores de correção podem ser aplicados para levar-se em conta essas contribuições. A absortividade molar e a posição da banda de deformação também variam de acordo com o comprimento da ramificação (Tabela 9) e grau de cristalinidade. Essas mudanças muitas vezes não são detectáveis em função da resolução que possa estar sendo utilizada no equipamento.[105-110]

Tabela 9 - Posição do grupamento metila em função do comprimento da ramificação [109]

Tipo de Ramificação	Posição CH_3 (cm^{-1})
metila	1377
etila	1379
butila	1378
hexila	1378

Para quantificação do teor de comonômero dos copolímeros de etileno-α-olefina utilizados neste trabalho, foi empregada uma metodologia de compensação (subtração) espectral interativa através de funções matemáticas contidas no pacote de programas OMNIC da Nicolet. A metodologia consiste em compensar as contribuições na faixa espectral correspondente à deformação simétrica do grupamento metila (Abs) compreendida entre 1401 a 1364 cm^{-1}, utilizando como referência uma amostra de polietileno homopolímero de ultra-alto peso molecular (UHMWPE) teoricamente isento de ramificações laterais. Após este processo, mediu-se a absorbância máxima do pico a 1377 cm^{-1} (Abs) e este dado foi utilizado para os cálculos quantitativos. A área da banda a 4323 cm^{-1} (4482 a 3950 cm^{-1}) (Ae) que corresponde às combinações de vibrações do tipo axial e angular dos segmentos metilenos da cadeia polimérica ("banda de espessura"), foi utilizada para normalizar os valores de absorção com respeito à espessura dos filmes.

Para confecção das curvas de calibração (anexo 2) foram utilizados padrões com concentração conhecida dos comonômeros em questão (propileno) determinada por ^{13}C-NMR. Os padrões foram gerados no instituto de Pesquisas Giullio Natta na Montell Polyolefins (Ferrara, Itália).

A incerteza experimental desta metodologia foi estimada em ± 2% da concentração de comonômero, valor este obtido de acordo com a Equação 12 [111]:

$$I = \pm \frac{s \cdot t_{n-1}}{\sqrt{n}}$$

Equação 12

onde:

I : é a incerteza experimental na unidade de medida

s: é o desvio padrão da amostra, obtido com um número mínimo de 10 determinações

t : é a constante *t* de student para n-1 graus de liberdade

n : é o número de replicações na medida

5 Resultados e Discussão

Os resultados obtidos serão inicialmente discutidos em termos de caracterização dos catalisadores a partir das técnicas de XPS e EXAFS. A atividade catalítica, bem como a caracterização dos polímeros obtidos serão abordados para cada tipo de catalisador.

5.1 Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores ZN-1 e ZN-2 diferem entre si principalmente pela presença de doador interno no caso do primeiro. Um espectro de XPS, em modo *survey*, em baixa resolução, confirma a presença dos átomos constituintes do catalisador (Mg, Ti, Cl, O e C), considerando uma profundidade média de detecção da ordem de 3 nm (Figura 23).

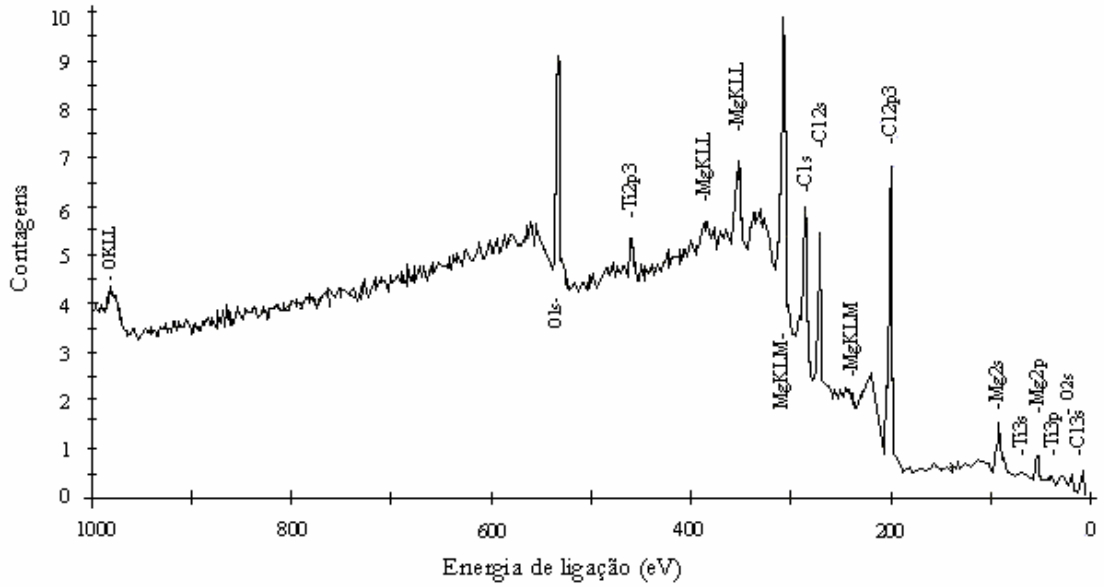


Figura 23 . Espectro survey de XPS do catalisador ZN-1.

O espectro **a** da Figura 24 mostra a região do espectrofotoeletrônico do Ti 2p, em alta resolução, do catalisador ZN-2. O espectro do Ti 2p é caracterizado pela presença de um dublete, centrado em 458,9 e 465,0 devido ao acoplamento spin-órbita

dos elétrons 2p do Ti e que podem ser atribuídos aos fotoelétrons $2p^{3/2}$ e $2p^{1/2}$, respectivamente. Para facilitar a discussão, logo a seguir, os deslocamentos observados serão discutidos somente em termos do sinal de Ti $2p^{3/2}$, embora os deslocamentos dos sinais tem termos de energia de ligação ocorram em ambos os picos.

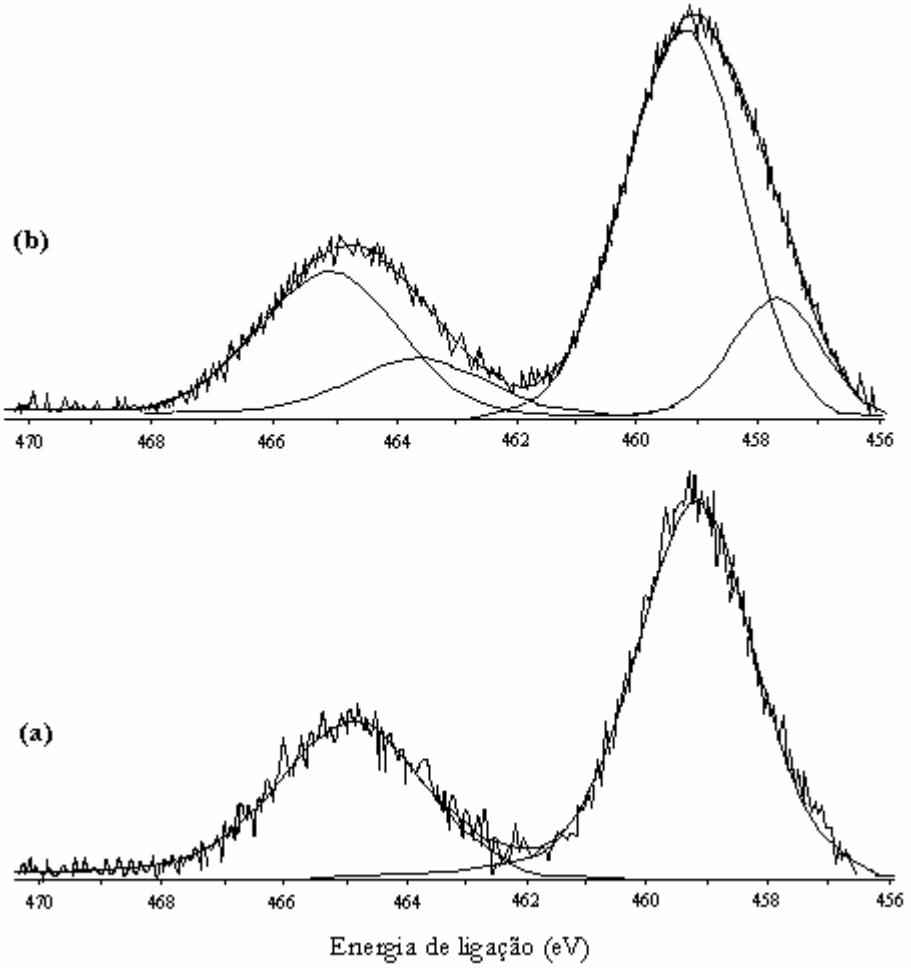


Figura 24 - Espectro de XPS de alta resolução na região do Ti 2p: (a) ZN-2 e (b) ZN-1.

O espectro **b** da Figura 24 apresenta o espectro do catalisador Ziegler-Natta suportado, dotado de doador interno, diisobutilftalato (DIPB). Para esse catalisador, o sinal referente ao Ti $2p^{3/2}$ encontra-se centrado em 458,9 eV. Esse valor está próximo daquele encontrado na literatura para sistemas do tipo $TiCl_4/EB/MgCl_2$ (EB = benzoato de etila), $TiCl_4/DPB/MgCl_2$ (DPB = ftalato de dibutila)[79] ou levemente superior àquele reportado para o sistema $TiCl_4/PIP/MgCl_2$ (PIP = piperidina) – nesse caso, um doador de elétrons nitrogenado (458,6 eV). Comparando ambos os espectros da Figura 24, o

sinal do sistema ZN-1 é mais largo, sugerindo a presença de várias espécies. A deconvolução do sinal XPS produz 2 picos: um centrado em 458,9 eV e outro em 457,7 eV, correspondendo a 80 e 20 % da área total, respectivamente. Esse último sinal pode ser atribuído a espécies que encontram-se em ambiente mais rico em densidade eletrônica, provavelmente devido à presença do doador interno de elétrons. Mori et alli mediram o sinal de Ti e observaram um valor de largura a meio altura (FWHM – *full width at half maximum intensity*) de 3,1 eV, similar àquele obtido no presente estudo, mas não propuseram nenhuma deconvolução.[79] Cabe relembrar que uma das funções do donor interno é evitar a formação de sítios não-estereoespecíficos, adsorvendo na superfície do $MgCl_2$, onde $TiCl_4$ forma sítios não-estereoespecíficos. Embora uma interação direta entre o donor interno e a superfície de Ti não esteja complementamente provada, parece que os átomos de Ti na superfície sofram uma interação como as espécies doadoras de elétrons imobilizadas na superfície do $MgCl_2$.

Descolamentos em energia de ligação, observados em espectros XPS, são devidos a contribuições tanto dos estados de oxidação como da densidade eletrônica dos átomos vizinhos ao átomo alvo. O espectro **b** da Figura 25 apresenta o espectro XPS do produto da reação entre o sistema catalítico suportado ZN-2 com TEA. O sinal do Ti $2p^{3/2}$ pode ser submetido a uma deconvolução, originando duas componentes: uma centrada em 458,2 eV e outra, em 456,8 eV. O deslocamento observado em termos de energia de ligação pode ser atribuído à redução do Ti pelo alquilalumínio. Comportamentos similares encontram-se relatados na literatura [80,112]. A componente com menor energia de ligação pode ser atribuída às espécies dotadas de estado de oxidação mais baixo, provavelmente geradas devido ao grande excesso de TEA. Por exemplo, espécies de Ti^{3+} foram relatadas a 457,4 eV [113], enquanto espécies Ti^{2+} a 456,2 eV [112,114]. Conforme relatado por Mori et alli[80], o deslocamente em termos de energia de ligação depende da natureza do alquilalumínio, sendo mais elevado no caso de TEA (458,3 eV), em comparação àquele detectado para o DEAC (458,7 eV). De acordo com a Tabela 10, uma tendência similar foi observada no presente estudo.

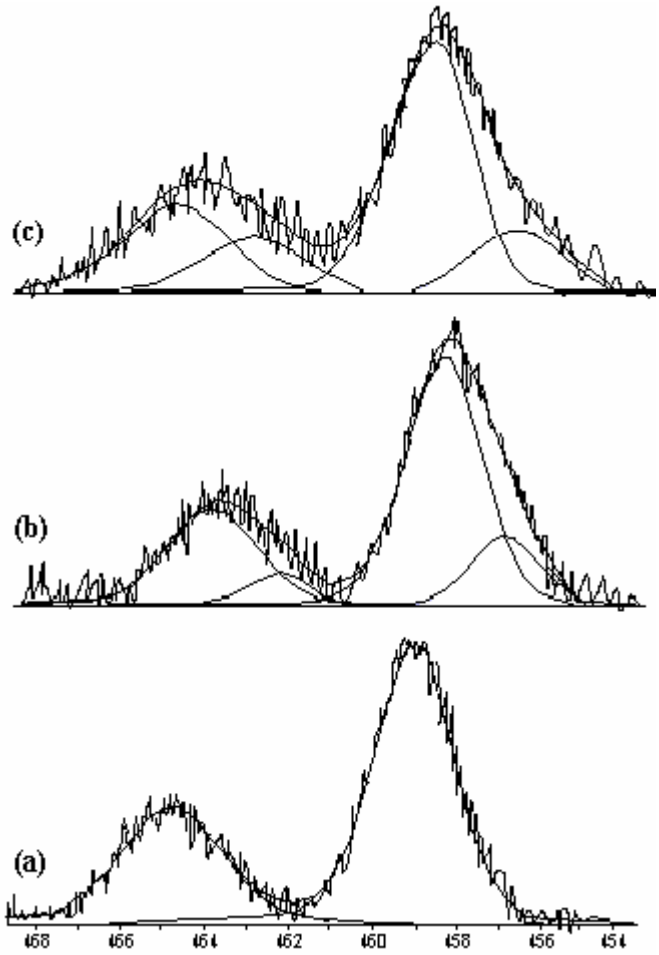


Figura 25 - Espectro de XPS de alta resolução na região do Ti 2p:
(a) ZN-2; (b) ZN-2/TEA e (c) ZN-2/TEA/DIMPS.

A reação do catalisador ZN-2, modificado com TEA, com uma solução de doador externo (DIMPS) gerou um sistema catalítico, cujo espectro XPS encontra-se representado em (**c**) na Figura 25. Nenhum deslocamento significativo foi observado em comparação ao espectro da Figura 25b. No entanto, o sinal é muito mais largo, sugerindo uma maior heterogeneidade no sistema. Comportamento similar foi observado no caso do doador MTTMS (vide Tabela 10).

Tabela 10 - Energia de ligação do sinal Ti ($2p^{3/2}$) para os sistemas ZN-2 modificados.

Sistema catalítico	Energia de ligação Ti $2p^{3/2}$ (FWHM)[a]	
$Ti/MgCl_2$	458,9 (2,28)	
$Ti/MgCl_2$ + TEA	458,2 (2,14)	456,8 (2,70)
$Ti/MgCl_2$ + DEAC	458,5 (2,33)	457,1 (2,16)
$Ti/MgCl_2$ + TEA + DIMPS	458,16 (2,20)	457,1 (2,60)
$Ti/MgCl_2$ + TEA + MTTMS	458,6 (2,96)	457,0 (2,40)

[a]: Valores em eV.

A Tabela 11 apresenta os valores de energia de ligação para o sistema contendo doador interno, ZN-1.

Tabela 11 - Energia de ligação do sinal Ti ($2p^{3/2}$) para os sistemas ZN-1 modificados.

Sistema catalítico	Energia de ligação Ti $2p^{3/2}$ (FWHM)[a]	
$Ti/DIBP/MgCl_2$	458,9 (2,28)	457,5 (2,00)
$Ti/DIBP/MgCl_2$ + TEA	458,4 (2,52)	456,7 (2,70)
$Ti/DIBP/MgCl_2$ + DEAC	458,5 (2,26)	457,0 (1,80)
$Ti/DIBP/MgCl_2$ + TEA + DIMPS	458,5 (2,17)	457,4 (3,00)
$Ti/DIBP/MgCl_2$ + TEA + MTMS	458,5 (2,18)	457,6 (2,70)

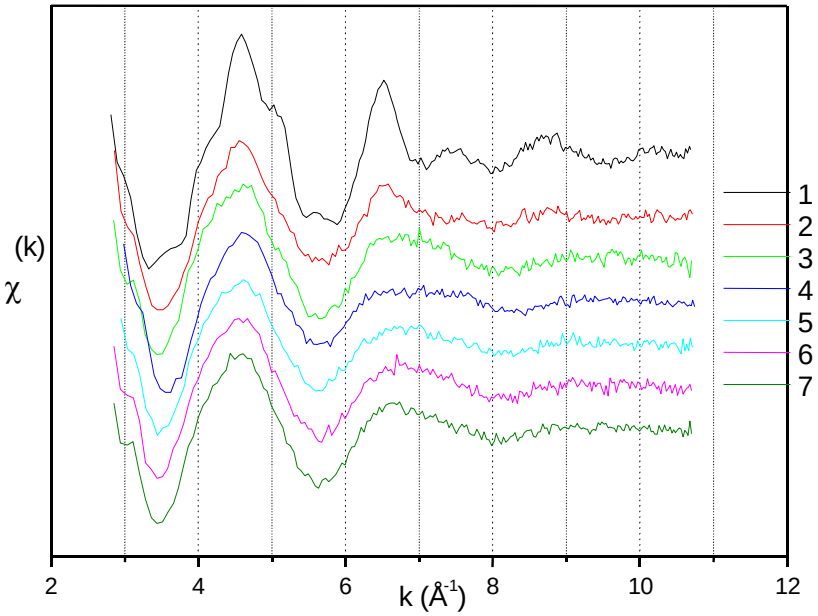
[a]: Valores em eV.

Como discutido no caso do sistema ZN-1, o presença de um pico largo sugere a possibilidade de deconvolução em 2 sinais: 458,9 e 457,5 eV. Tendência similar àquela observada para o sistema ZN-2 pode ser aqui identificada.

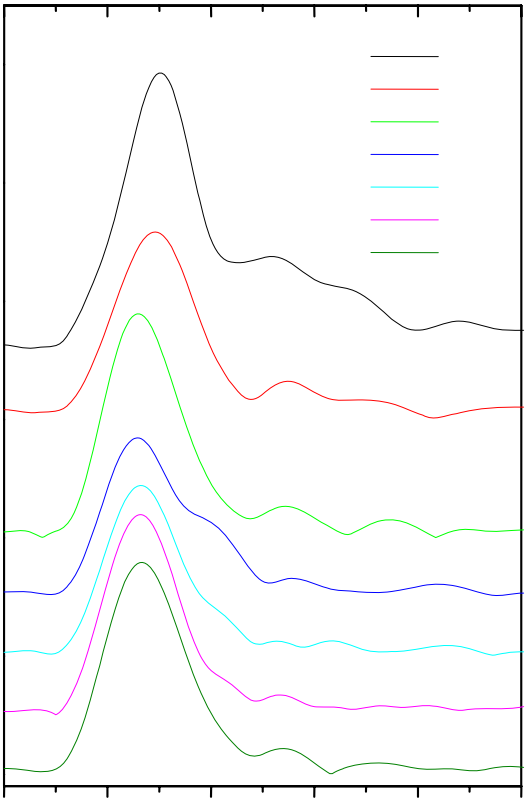
De acordo com os resultados de XPS, é difícil de evidenciar a partir dos dados, uma interação direta entre o doador externo e o sítio de Ti. Os sistemas foram então analisados por EXAFS, como mostrado na Figura 26.

De acordo com a Figura 26, a comparação das oscilações dos sinais de EXAFS monstra que o sistema ZN-1 dispõe de oscilações bem definidas, sugerindo uma estrutura mais ordenada no entorno do átomo de Ti. O amostra ZN-2 apresenta exatamente o mesmo padrão que a amostra ZN-1. No entanto, as oscilações são muito mais amortecidas, indicando um aumento na desordem em torno do átomo de Ti. As demais amostras dispõem de oscilações dos sinais de EXAFS, de uma forma geral, similares. Cabe salientar que no caso da amostra ZN-2, após reação com TEA, uma oscilação adicional em 7,5 $Å^{-1}$ (Figura 26a), sugerindo uma diferença na estrutura local, provavelmente devido à interação com alquilalumínio.

As transformadas de Fourier das amostras ZN-1 e ZN-2 apresentam picos FT bem definidos até distâncias da ordem de 4 Å, centrados em 1,5; 2,6 e 3,3 Å (não corrigidos pelo deslocamento de fase). As demais amostras apresentam um pico principal centrado em 1,3 Å (não corrigido pelo deslocamento de fase). Para a amostra ZN-2, que foi reagida com TEA, o pico principal com amplitude mais baixa e a presença de um ombro sugerem a presença de duas camadas distintas na esfera de coordenação.



(a)



(b)

Figura 26 -(a) Sinais de EXAFS e (b) módulos correspondentes da Transformada de Fourier: (1) ZN-1; (2) ZN-1/DEAC; (3) ZN-2; (4) ZN-2/TEAL; (5) ZN-2/TEAL/DIPMS; (6) ZN-2/TEAL/MTMS; (7) ZN-2/DEAC/DIPMS.

No procedimento de ajuste para as amostras ZN-1, três distâncias foram incluídas: duas correspondentes às constribuições Ti-Cl e uma a Ti-Ti. Para as demais amostras, apenas distâncias referentes à ligação Ti-Cl foram consideradas. Tentativas de ajustar a esfera de coordenação com contribuições Ti-O levaram a resultados insatisfatórios. Um ajuste típico é apresentado na Figura 27 para a amostra ZN-1, correspondendo a contribuições referentes a duas distâncias Ti-Cl e uma distância Ti-Ti.

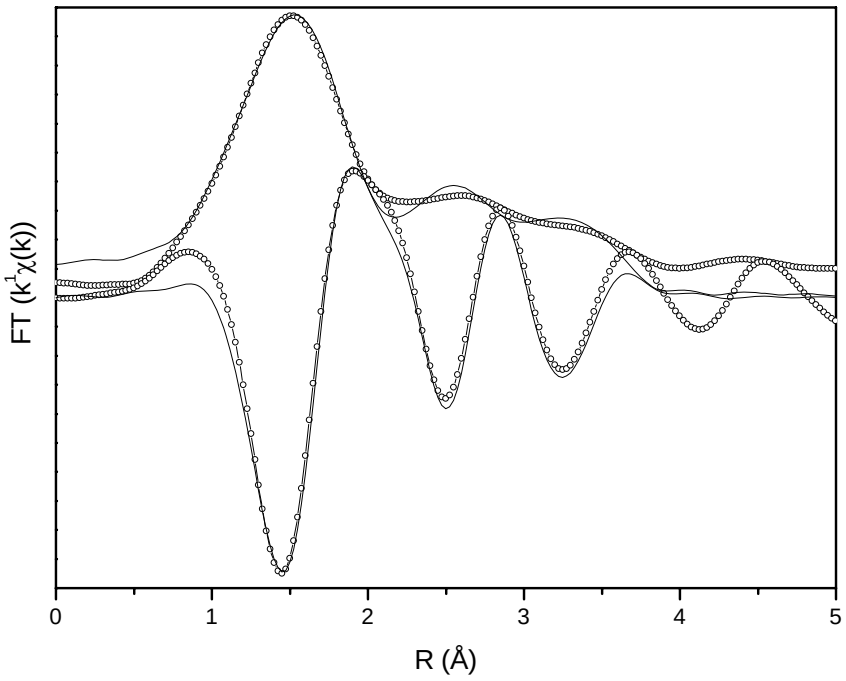


Figura 27. Ajuste do módulo de FT e parte imaginária da função para o sistema ZN-1. Os dados experimentais são os círculos vazados e o ajuste, a linha cheia.

A Tabela 12 apresenta dados da análise quantitativa obtidos para as amostras avaliadas. Distâncias entre 2,06 e 3,09 Å para a ligação Ti-Cl em catalisadores Ziegler-Natta foram reportados na literatura [115-119].

Tabela 12 - Parâmetros estruturais obtidos a partir do ajuste pelos mínimos quadrados. Número de vizinhos (N), distância (R), fator Debye Waller (σ^2) e deslocamento em energia (E_0).

Sistema	Ligação	N ± 1	R ± 0.04(Å)	σ^2±0.002 (Å)^2	E_0 (eV) ± 1
Ti/DIBP/ $MgCl_2$	Ti-Cl	5	2,10	0,00976	-2,8
	Ti-Cl	1	3,08	0,00382	-5,8
	Ti-Ti	2,4	3,61	0,00217	6,08
Ti/DIBP/$MgCl_2$ + DEAC + DIPMS	Ti-Cl	4,2	2,09	0,01136	-2,8
	Ti-Cl	1,8	3,08	0,00858	-5,8
	Ti-Ti	0,9	3,59	0,00444	6,08
Ti/$MgCl_2$	Ti-Cl	1,3	1,97	0,0051	-2,9
	Ti-Cl	2,7	2,13	0,0044	-5,2
Ti/$MgCl_2$ + TEA	Ti-Cl	1,5	1,92	0,0045	-2,8
	Ti-Cl	2,5	2,64	0,01133	-5,0
Ti/$MgCl_2$ + TEA + DIPMS	Ti-Cl	1,5	1,98	0,00794	-2,9
	Ti-Cl	2,5	2,15	0,001315	-5,2
Ti/$MgCl_2$ + TEA + MTMS	Ti-Cl	0,8	1,96	0,00876	-2,9
	Ti-Cl	3,2	2,12	0,00179	-5,2
Ti/$MgCl_2$ + DEAC + DIPMS	Ti-Cl	1,4	1,97	0,00998	-2,9
	Ti-Cl	2,6	2,14	0,00298	-5,2

De acordo com a Tabela 12, duas distâncias Ti-Cl podem ser atribuídas: uma mais curta, na faixa de 1,92-2,10 Å, e uma mais longa, na faixa de 2,13-3,08 Å.

A análise quantitativa confirma que o sistema ZN-1 possui estruturas locais atômicas, onde o átomo de Ti encontra-se em um ambiente muito mais ordenado, uma vez que é possível identificar distâncias Ti-Ti em cerca de 3,61 ± 0,04 Å. De acordo com Soga et alli[34], o doador interno coordena na face (1 0 0) do $MgCl_2$, formando sítios altamente isoespecíficos, dotados de um único sítio vacante. Portanto, a formação de espécies Ti bi- ou multinuclear, que facilmente transformam-se em sítios não-estereoespecíficos pela migração de um átomo de cloro ponte, são evitados. A Figura 28 apresenta essa proposta.

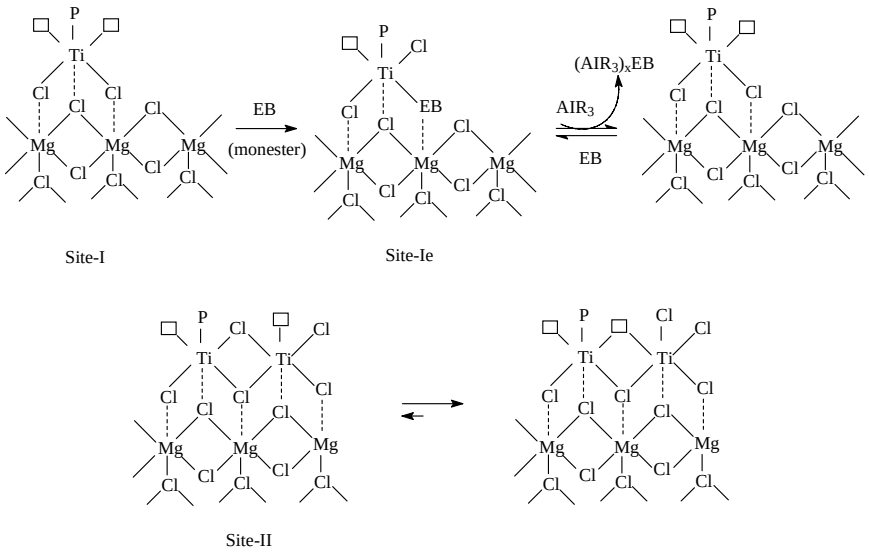


Figura 28- Modelo de formação de sítios ativos de acordo com Soga[34]

A adição de trialquilalumínio (ácido de Lewis) no meio de polimerização pode extrair o doador interno, gerando um sítio não-estereoespecífico. Portanto, um grande excesso de doador externo é necessário para evitar a extração ou substituição do doador interno[120,121]. A reação do sistema ZN-2 com DEAC e DIPMS não altera significativamente distâncias atômicas, sugerindo que a organização do sistema catalítico não é afetada.

A ausência de doador interno (DIBP) no sistema catalítico torna-o menos ordenado, uma vez que no sistema ZN-2 observam-se apenas contribuições dos vizinhos mais próximos. A adição de TEA ao sistema acarreta um aumento da distância Ti-Cl.

Natta et alli sintetizaram e caracterizaram por difração de raios-X um complexo bimetálico contendo Ti e Al. Nesse sistema, os autores propuseram a presença de átomos de Cl formando ponte com os átomos de Al, com uma distância Ti-Cl da ordem de 2,5 Å.[122] É provável que no sistema ZN-2 reagido com TEA, uma estrutura similar possa ser formada na superfície do $MgCl_2$, evidenciado pela distância 2,64 Å observada por EXAFS. Cabe salientar que o fato de não se observar a presença de cloro ponte nos sistemas em presença de donor externo pode ser também parcialmente explicado pelo modelo de "ilha" proposto por Terano.[30] A presença de uma superfície multinuclear de espécies de Ti ("ilha" de Ti) permite uma interação mais efetiva entre os diversos componentes do sistema catalítico, dificultando ou até mesmo suprimindo, por razões estéricas, a possibilidade de formação de espécies com cloro ponte

De acordo com a Tabela 12, a reação do sistema ZN-2/TEA com doadores externos leva à redução da distância Ti-Cl mais longa para valores próximos a 2,15 Å, sendo que o sistema contendo o doador menos volumos (MTMS) perturba mais o sistema, levando a uma redução mais significativa dessa distância.

A combinação dos resultados de XPS e EXAFS evidenciam uma interação direta do alquilalumínio com o átomo de Ti nesses catalisadores Ziegler-Natta. Os doadores de elétrons, ainda que não permitam revelar uma interação direta, sugerem que o centro metálico, eletrônicamente, possa vir a ser perturbado.

O conjunto de sistemas catalíticos foi avaliado inicialmente em reações de homopolimerização de propileno.

5.1 Homopolimerização do propileno com catalisador ZN-1

5.1.1 Atividade Catalítica obtida na homopolimerização do propileno

A Figura 29 mostra os resultados de atividade catalítica observados a partir da homopolimerização do propileno com o catalisador ZN-1:

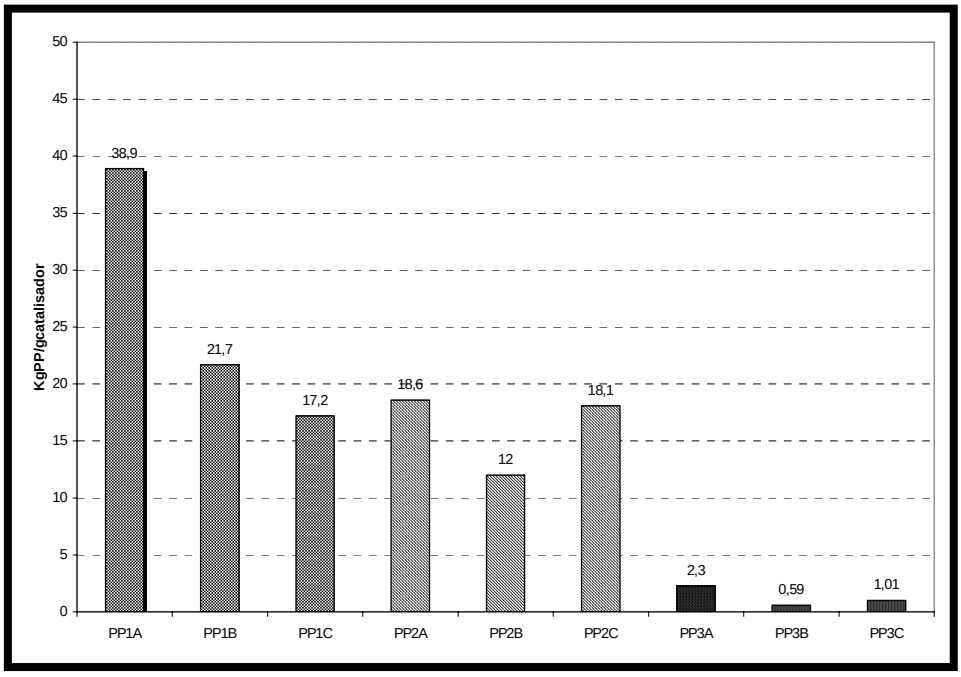


Figura 29 – Atividade Catalítica dos Homopolímeros de Propileno

Uma possível proposição teórica para a avaliação desses resultados trata da questão do poder de redução do alquilalumínio e o estado de oxidação assumido pelas

espécies de Ti. O trietilalumínio (TEAL) e o tri-n-hexilalumínio (TNHAL) são ácidos de Lewis mais redutores do que o cloreto de dietilalumínio (DEAC). Assim, quando na utilização desses, o maior grau de redução obtido causa um incremento na atividade catalítica. Esse fato pode estar ligado ao estado de oxidação assumido pelas espécies de Ti após a reação com os co-catalisadores [22]. Os resultados mostram ainda que o TEAL é o co-catalisador que mais aumenta a atividade devido ao seu maior poder redutor em relação ao TNHAL e ao DEAC. Supondo níveis de redução inferiores na utilização do DEAC, pode não estar ocorrendo eficientemente a ativação das espécies de Ti com a conseqüente redução da atividade catalítica.

Um outro aspecto a ser considerado nos resultados de atividade catalítica diz respeito à natureza monomérica e/ou dimérica das espécies de alquilalumínio. Alquilalumínios possuem uma tendência à formação de unidades diméricas do tipo $(AlR_3)_2$. Por exemplo, enquanto $AlMe_3$ mantém sua estrutura dimérica, mesma em solução, Al(*i*Bu)$_3$, por exemplo, é dímero no estado sólido, mas monômero em solução de hidrocarbonetos ou em fase gasosa. De uma forma simplificada, Elschenbroich e Salzer [123] explicam a formação desses dímeros considerando os átomos de C e Al, em hibridização sp^3. Enquanto distâncias da ordem de 197 pm são observadas para as quatro ligações Al-C terminais no caso de $(Al(CH_3)_3)_2$, ligações mais longas (214 pm) são atribuídas ao ligantes em ponte, sinalizando uma redução na ordem de ligação. Essa ponte (Al-C-Al) pode ser descrita como uma ligação de 3 centros com 2 elétrons (2e3c) resultante da interação de um orbital C(sp^3) com dois orbitais Al(sp^3). Considerando que os fragmentos $2(CH_3)_2Al^{\cdot}$ e $2CH_3^{\cdot}$ fornecem um total de 4 elétrons por ligação, 2 elétrons por ponte Al-C-Al encontram-se disponíveis.

Assim, do ponto de vista de reatividade, espécies diméricas $(AlR_3)_2$ são menos redutores e com maior poder alquilante que as espécies monoméricas (AlR_3). No entanto, em solução, ocorre um equilíbrio entre as espécies monoméricas e diméricas. A razão de espécies nesse equilíbrio é importante na polimerização do etileno e do propileno, mas nesse último, o impedimento estérico dos ligantes desempenha um papel importante. Esse equilíbrio, de uma certa forma, desempenha um efeito na natureza das espécies catalíticas geradas. Por exemplo, de acordo com proposições da literatura, em catalisadores Ziegler-Natta, considera-se a presença de pelo menos 5 sítios distintos, resultantes da imobilização de $TiCl_4$ sobre as faces (100) e (110) do $MgCl_2$. A

imobilização na face (100) pode gerar espécies de Ti diméricas (I) ou monoméricas (II e III), como mostra a Figura 30.

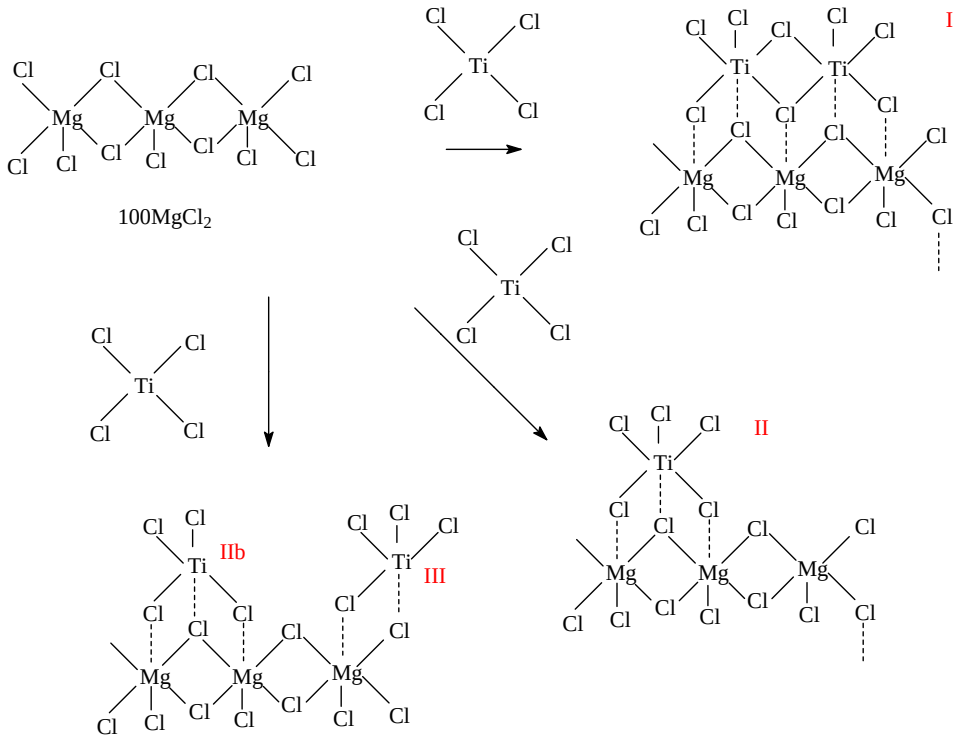


Figura 30 – Modelo da geração de espécies de Ti diméricas e monoméricas a partir da imobilização do $TiCl_4$ na face 100 do $MgCl_2$

Na face (110) do $MgCl_2$, duas espécies podem ser geradas: (IV) e (V), ambas monoméricas, como mostra a Figura 31.

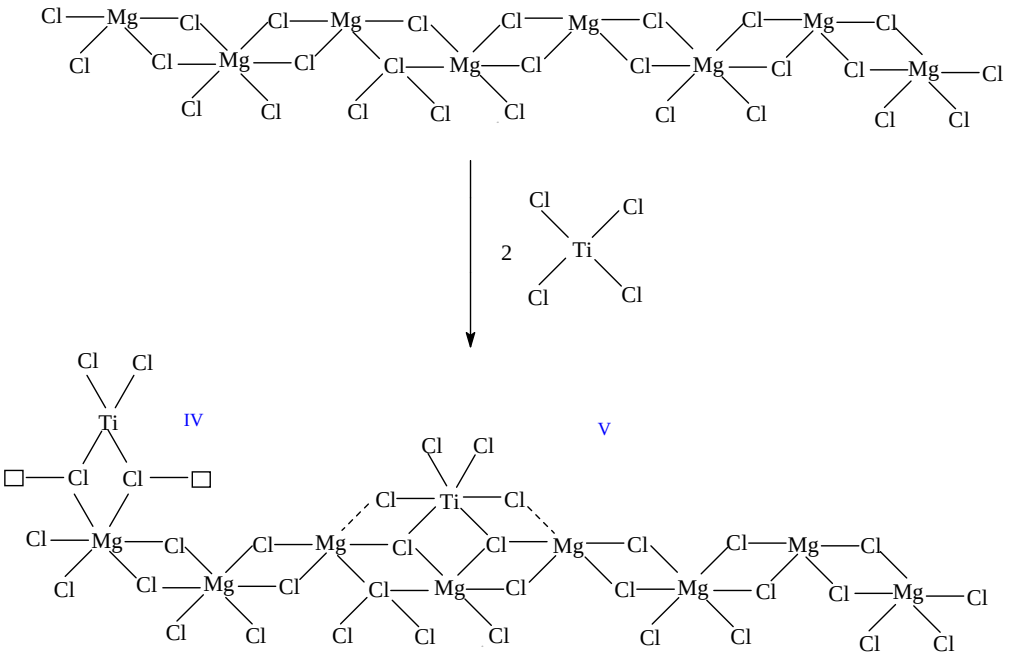


Figura 31 – Modelo da geração de espécies de Ti monoméricas a partir da imobilização do $TiCl_4$ na face 110 do $MgCl_2$

A reação do alquilalumínio difere de acordo com as diferentes espécies de Ti sobre a superfície do $MgCl_2$. Na face (100) do $MgCl_2$, a reação do dímero I com TEAL leva à redução do Ti, que pode gerar o sítio ativo estereosespecífico (Figura 32).

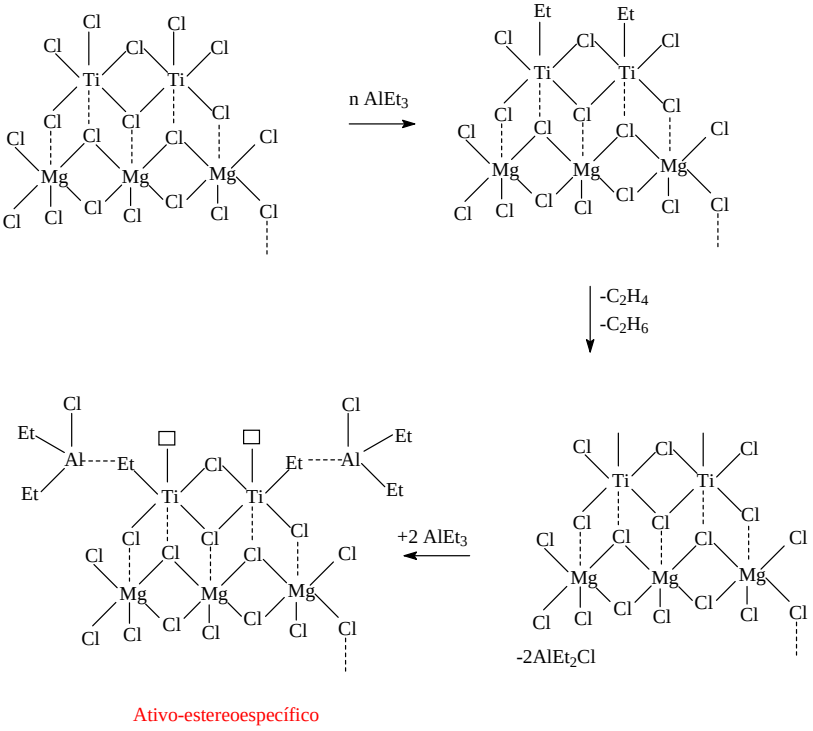


Figura 32 – Modelo da geração de espécies de Ti diméricas e monoméricas a partir da imobilização do $TiCl_4$ na face 100 do $MgCl_2$

Sítios monoméricos na face (100) do $MgCl_2$ (sítio II), após a alquilação e redução, leva à formação de um sítio ativo não-estereoespecífico como mostra a Figura 33.

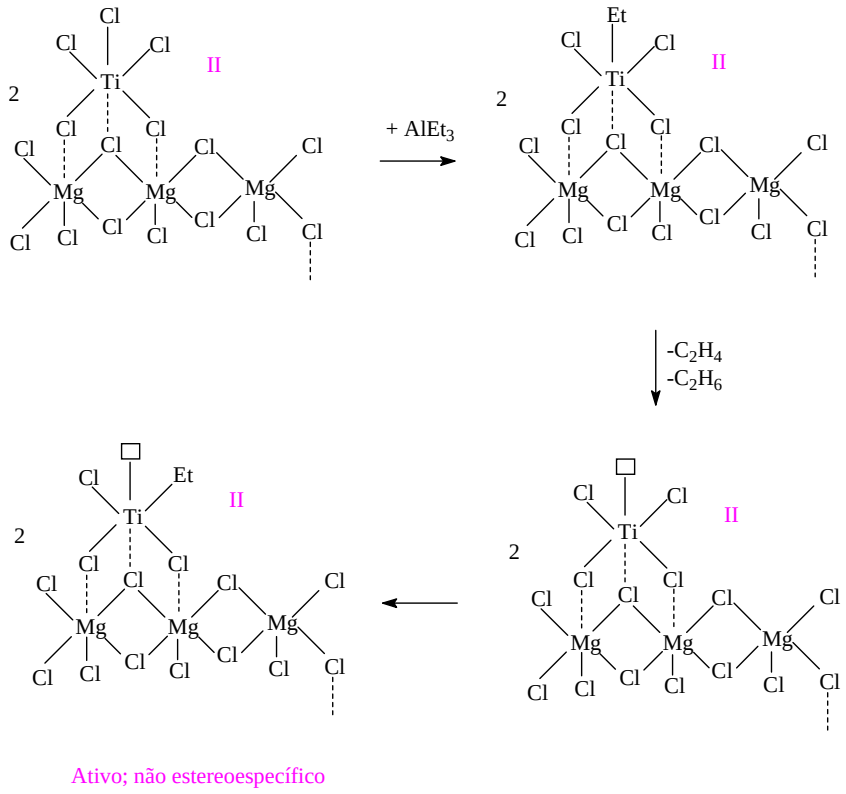


Figura 33 – Modelo da geração de espécies de Ti monoméricas em sítios não-estereoespecíficos a partir da alquilação e redução

A formação desses sítios depende da natureza do alquilalumínio. A reação da espécie dimérica da face (100) com DEAC pode gerar espécies ativas (alquiladas e reduzidas) ou inativas, sendo que a proporção dessas (inativas), tendo em vista a rigidez da estrutura e a falta de disponibilidade de ligantes alquilas para substituir os cloros ligados ao titânio (Figura 34).

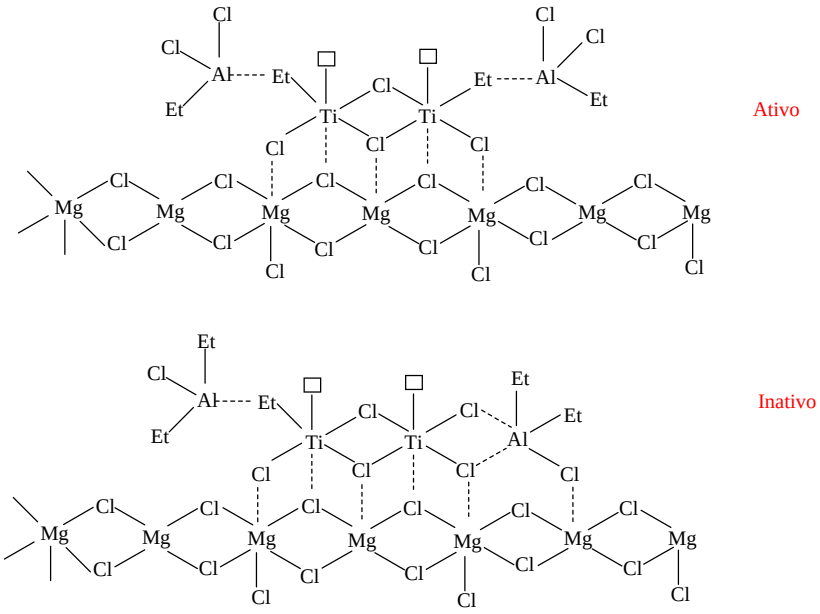


Figura 234 – Modelo da reação das espécies de Ti diméricas com alquilalumínio formando espécies ativas e inativas na face 100 do $MgCl_2$

A reação do TNHAL com as espécies de Ti da superfície é análoga, com a única diferença que a distância Ti-R formada no caso do TEAL é mais curta que em comparação com THNAL (Figura 35).

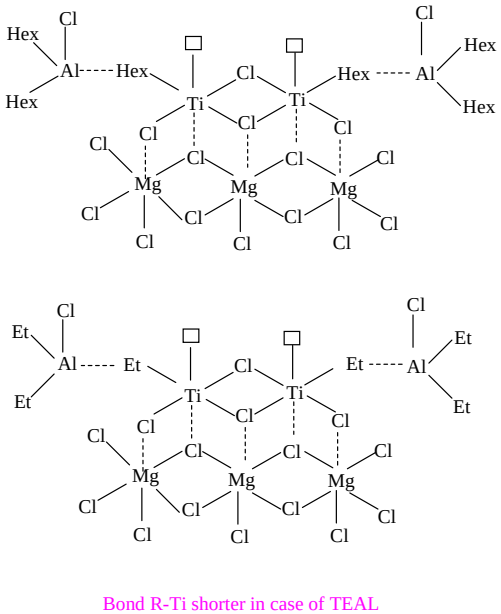


Figura 35 – Modelo da reação das espécies de Ti diméricas com TNHAL formando espécies ativas e inativas na face 100 do $MgCl_2$

Espécies de Ti presentes nas faces (110) podem também gerar sítios ativos e inativos. No esquema abaixo, segundo a reação com TEAL, Ti^{2+} formado (espécie IV) é inativo, enquanto o sítio V (Ti^{3+}) é ativo, mas não-estereoespecífico, no caso do propileno (Figura 36)

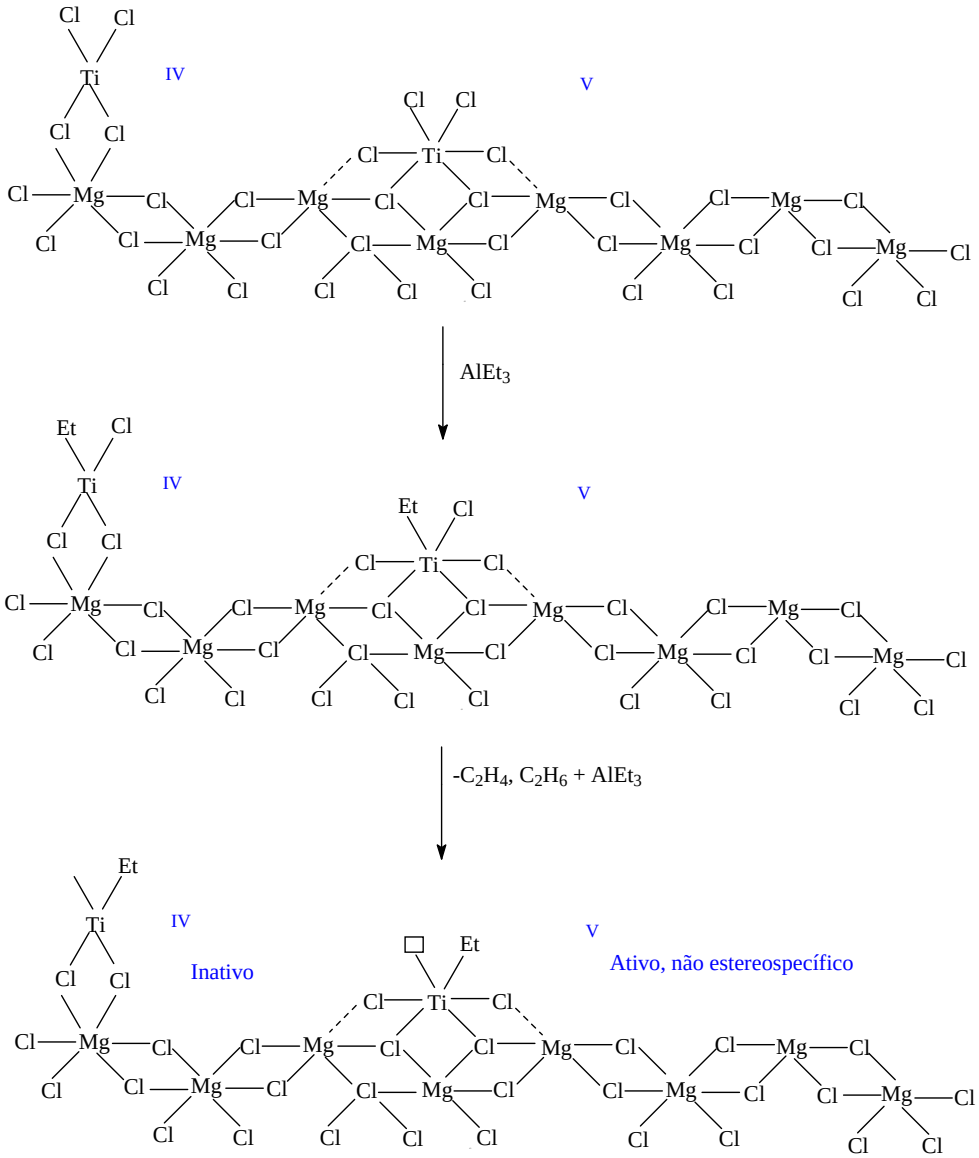


Figura 36 – Modelo da geração de espécies ativas e inativas na face 110 do $MgCl_2$

No esquema acima, sítio análogo é formado no caso do TNHAL.

Um outro fator a ser considerado é a natureza do complexo ácido de Lewis/base de Lewis. A literatura mostra que, em condições normais de polimerização, o TEAL e o alcóxissilano formam instantaneamente um complexo 1:1, independentemente do número de grupamentos alcóxi presentes no organossilano (Figura 37) [124].

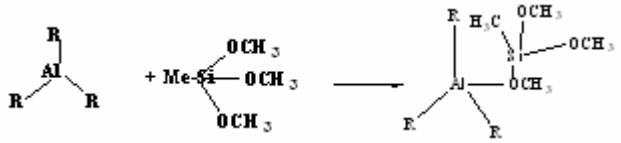


Figura 37 – Formação do complexo 1:1 alquialimínio:organosilano

Esse complexo pode dissociar-se, interagindo com sítios ácidos de Lewis, tanto em nível de centro catalítico como da superfície do suporte (Figura 38)

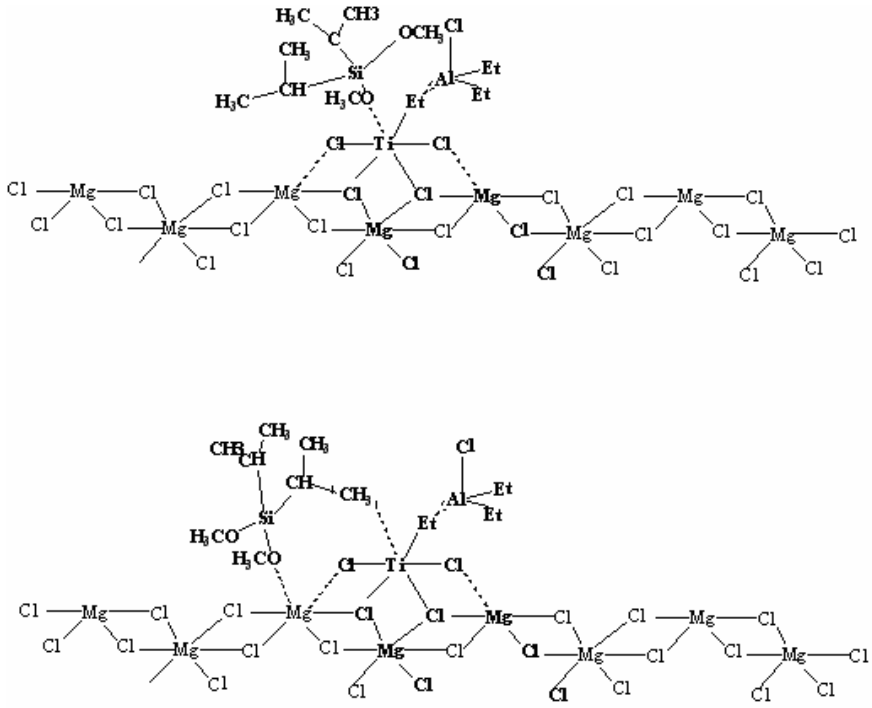


Figura 38 – Modelo da reação do complexo alquilalumínio:organosilano com sítios [120]

Se o DEAC possui uma menor capacidade de complexação, mesmo com alquil em excesso, pode haver uma certa quantidade de moléculas do organossilano livres que envenenariam os centros ativos. No entanto, se observarmos os resultados obtidos com o sistema sem doador externo, podemos notar que o rendimento está no mesmo patamar dos sistemas com o doador de elétrons externo (DE). A combinação de DEAC e DE combina dois problemas na polimerização do propileno: a redução de espécies ativas (redução da carga positiva sobre o átomo de Ti) e o aumento de impedimento estérico.

No entanto, a inclusão do DE na superfície do $MgCl_2$ pode compensar a densidade de cargas, aumentando a carga positiva. Por essa razão, a atividade aumenta quando DIPMS é usado como DE e DIBP é empregado como DI em presença de DEAC ou TEAL. Aliás, nesse último caso, a ausência de Cl garante um número maior de sítios ativos, em decorrência da maior carga positiva sobre o Ti). No caso do TNHAL, o uso do MTMS acarreta uma desativação mais significativa que aquele no sistema que utiliza TEAL. Além disso, o efeito estérico desempenhado por esse alquilalumínio não pode ser descartado.

Outra hipótese seria a de que a razão de Al/Ti de 1500 seja por demais elevada para o uso do DEAC, fazendo com que o próprio alquilalumínio desative o catalisador pela sua adsorção na superfície do mesmo [125].

Em relação aos doadores de elétrons externos, o DIPMS sempre causa um maior incremento na atividade catalítica em qualquer nível de redução. O MTMS diminui a atividade e chega a valores próximos ao sistema sem doador externo. O DIPMS possui substitintes alquila mais volumosos e grupamentos alcóxi pequenos, que são características essenciais para o controle estereoquímico. Comparativamente ao MTMS, os grupamentos alquila mais volumosos do DIPMS além de colaborarem no controle estereoquímico, aumentam a atividade catalítica. Grupos alcóxi pequenos possuem uma densidade eletrônica maior e um menor impedimento estérico e, por sua vez, coordenam-se a um número maior de espécies ativas que grupamentos maiores como os etóxi. O MTMS além de possuir grupamentos alquila menores, possui um número maior de grupamentos alcóxi. Isso, além de piorar o controle estereoquímico pela diminuição do volume da molécula, faz com que aumente a capacidade de coordenação podendo causar a desativação de várias espécies ativas. [30,38] Alguns autores defendem a teoria da desativação seletiva de espécies ativas não-estereoespecíficas feita pelo doador de elétrons externo [17,126]. Essa teoria estaria ligada ao tamanho dos grupamentos alquila e alcóxi sendo que grupamentos alquila volumosos e não lineares colaborariam para a redução seletiva das espécies não-estreoespecíficas em função do impedimento estérico, além de diminuir o efeito de desativação dos grupamentos alcóxi. Ainda de acordo com essa teoria, grupamentos alcóxi volumosos diminuiriam a capacidade de coordenação do silano com o alquilalumínio e do complexo desses ao centro ativo. Outras teorias já comentadas nesse trabalho, defendem a interconversão de

espécies não-estereoespecíficas em isoespecíficas de mais alta taxa de propagação e atividade [16,30].

5.1.2 Análise microestrtutural dos homopolímeros de propileno por ^{13}C-RMN

A Tabela 13 descreve as concentrações molares das estereoseqüências medidas sob a forma de pentades por ^{13}C-RMN e presentes nos homopolímeros de propileno sintetizados com TEAL e TNHAL:

Tabela 13 – Concentrações das pentades medidas por ^{13}C-RMN para as amostras de homopolímeros de propileno

	PP1A	PP1B	PP1C	PP2A	PP2B	PP2C
mmmm	0,765	0,700	0,554	0,793	0,646	0,552
mmmr	0,074	0,083	0,092	0,075	0,098	0,097
rmmr	0,022	0,037	0,036	0,031	0,028	0,026
mmrr	0,051	0,051	0,090	0,040	0,078	0,095
mrmm+rmrr	0,022	0,017	0,061	0,009	0,037	0,056
mrmr	0,003	0,031	0,019	0,018	0,007	0,009
rrrr	0,022	0,046	0,078	0,025	0,045	0,075
rrrm	0,015	0,016	0,045	0,008	0,030	0,040
mrrm	0,028	0,023	0,027	0,002	0,036	0,055

Como era esperado, o resultado de ^{13}C-RMN mostra o aumento da isotaticidade, medida na forma de concentração de pentades mmmm, quando são utilizados doadores de elétrons externos. Os resultados mais elevados de isotaticidade estão relacionados com a utilização do DIPMS, indicando que a presença de substituintes alquila mais volumosos do DIPMS em relação ao MTMS, é a causa para esse comportamento. O uso de TEAL ou TNHAL não parece afetar significativamente a estereorregularidade dos polipropilenos sintetizados. Os resultados também ressaltam o baixo grau de isoespecificidade do catalisador na presença única e exclusiva da base de Lewis interna (ftalato de diisobutila-DIBP). As espécies ativas originariamente presentes no catalisador, sem a adição de DE, possuem uma menor atividade frente à homopolimerização do propileno e um baixo controle estereoquímico.

5.1.3 Análise da Distribuição de Composição Química (DCQ) dos homopolímeros de propileno

A Figuras de 39 a 41 mostram as curvas de distribuição de Crystaf obtidas para cada conjunto de amostras sintetizadas com o mesmo alquilalumínio e as Figuras 42 a 44 mostram as curvas para cada conjunto de amostras sintetizadas com o mesmo doador de elétrons externo:

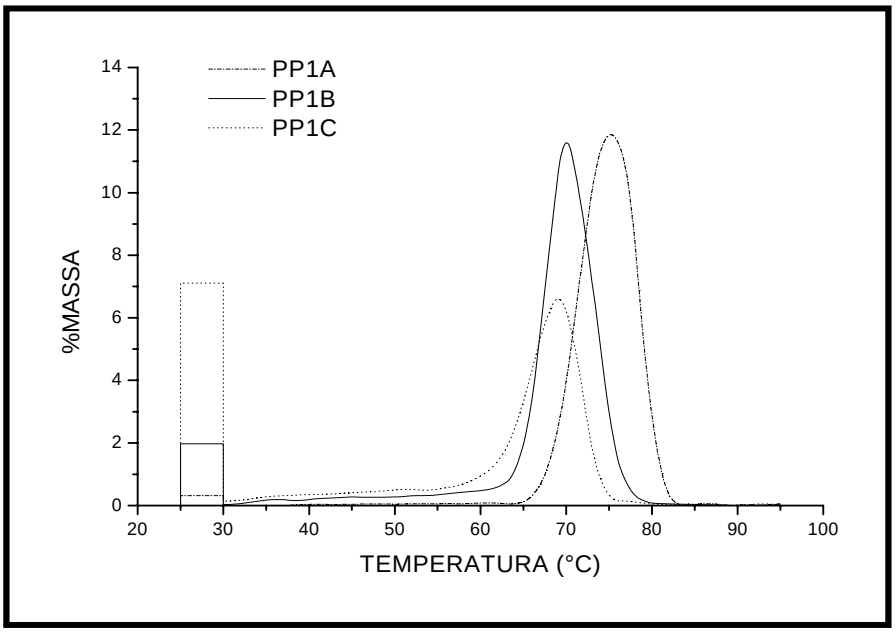


Figura 39 – Curva de Crystaf obtida para os polímeros sintetizados com TEAL

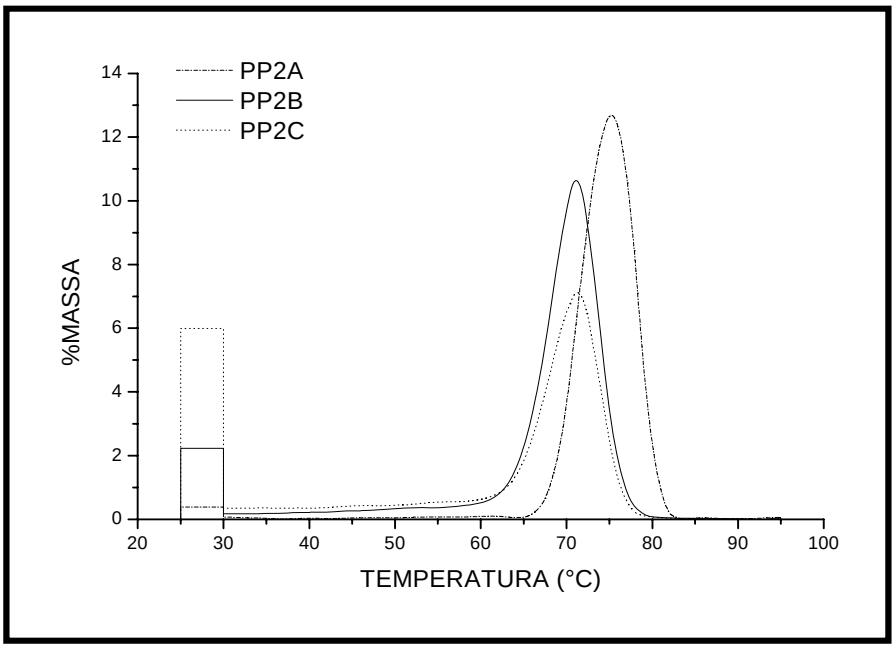


Figura 40 – Curva de Crystaf obtida para os polímeros sintetizados com TNHAL

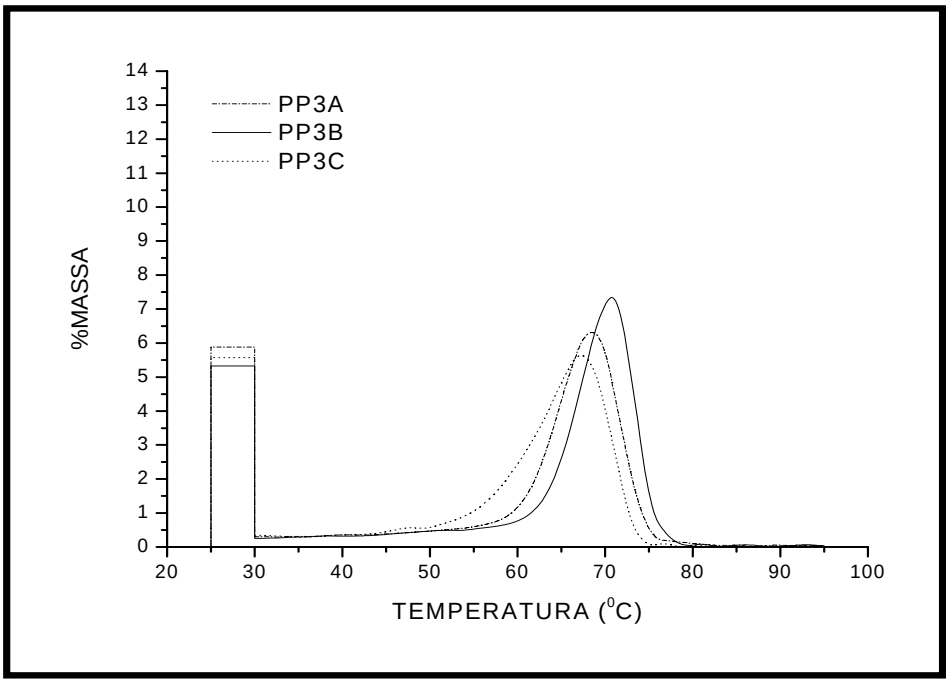


Figura 41 – Curva de Crystaf obtida para os polímeros sintetizados com DEAC

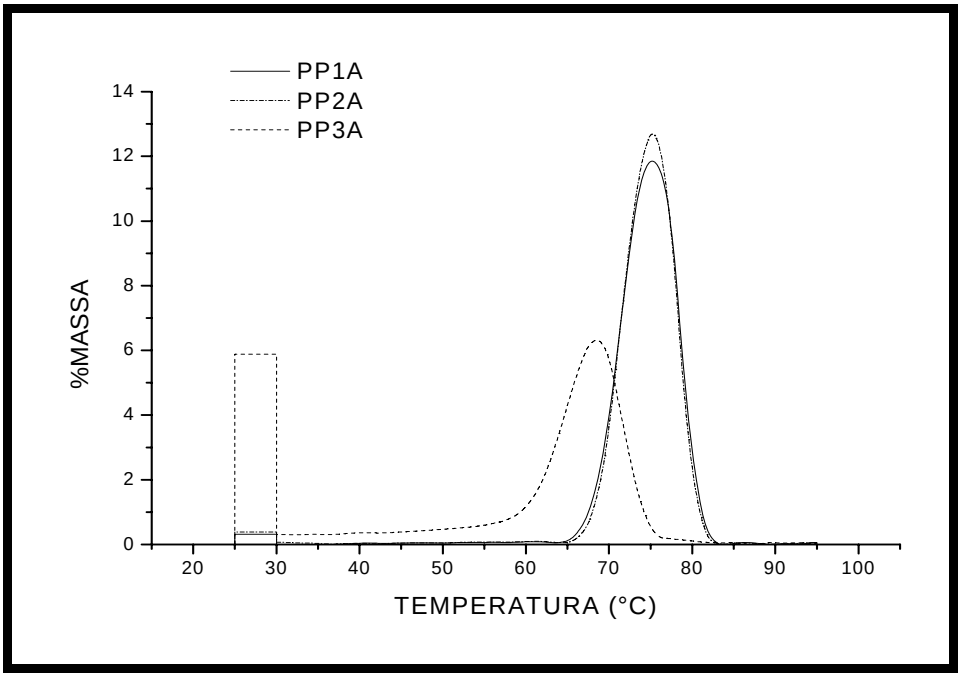


Figura 42 – Curva de Crystaf obtida para os polímeros sintetizados com DIPMS

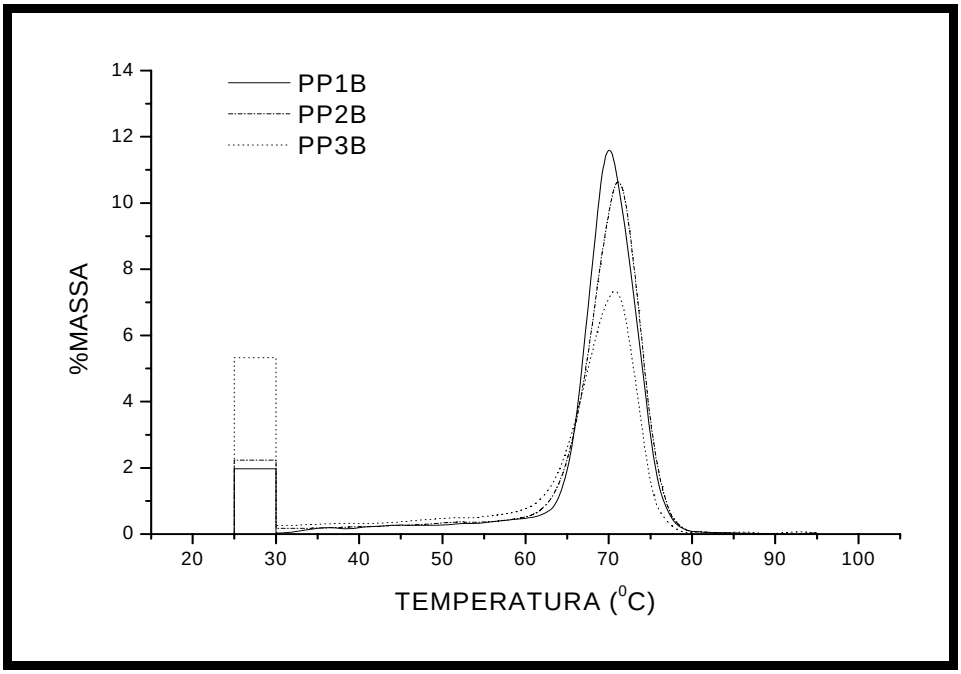


Figura 43 – Curva de Crystaf obtida para os polímeros sintetizados com MTMS

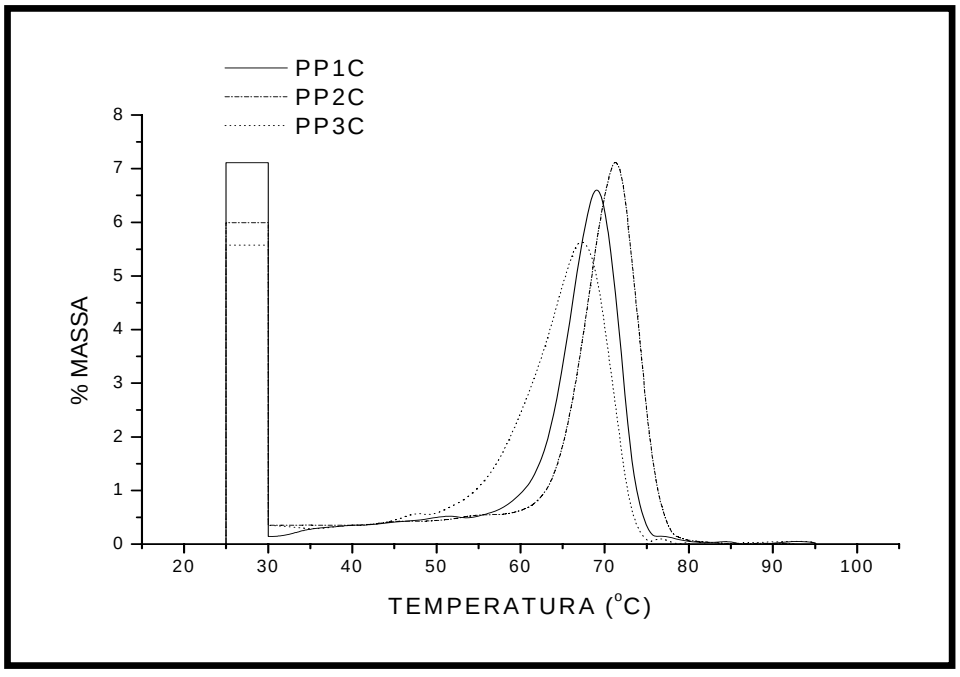


Figura 44 – Curva de Crystaf obtida para os polímeros sintetizados sem doador de elétrons externo

Sabe-se que as curvas de distribuição obtidas por Crystaf, na análise de polipropilenos, expressam a distribuição de estereorregularidade desses polímeros e portanto sua distribuição de composição química (DCQ). Valores de cristalização em solução mais elevados representam cristalinidade mais elevada que, por sua vez, representa um maior grau de isotaticidade das frações[127]. Analisando as curvas 39 e 40, pode-se observar que o DIPMS é o doador externo mais estereoespecífico, atuando de maneira a diminuir a quantidade de polímero "atático", quantificado pela integração do pico obtido a 25°C representando uma fração com baixo grau de cristalinidade e isotaticidade, e aumenta a quantidade e a cristalinidade da fração isotática representada pelo pico entre 70-80°C. Esse aumento de cristalinidade está ligado ao aumento da isotaticidade dessa fração e pode ser observado pelo deslocamento do máximo do pico para temperaturas de eluição mais altas. Também é possível observar que o MTMS possui um efeito intermediário no aumento da isotaticidade do polímero e a ausência de doador externo aumenta consideravelmente a fração atática diminuindo a isotaticidade da fração cristalina e alargando a DCQ como um todo. Há um comportamento interessante do sistema catalítico com DEAC (Figura 41). A DCQ foi muito similar para todos os doadores testados com esse alquilalumínio. Como o DEAC possui um baixo poder de ativação e complexação com o doador externo, apenas o doador de elétrons interno atua no controle da estereorregularidade, gerando uma grande quantidade de polímero atático, não importando a natureza do doador externo utilizado. Nesse caso, o doador de elétrons não atua na conversão de espécies ativas aespecíficas para isoespecíficas, uma vez que a DCQ obtida para o sistema sem doador externo é muito similar às demais.

O efeito da força do ácido de Lewis sobre a DCQ pode ser melhor observado analisando a Figura 44. Pode-se observar que alquilalumínios mais reativos causam um estreitamento das distribuições de composição química da fração cristalina dos polipropilenos sintetizados. Observando a curva da amostra PP3C, que corresponde ao uso de DEAC sem doador de elétrons externo, nota-se o alargamento da curva para região de menor temperatura de eluição, ou seja, um aumento da concentração das frações poliméricas de menor estereorregularidade ou isotaticidade. Isso denota um pequeno grau de controle estereoquímico nos sistemas sem DE, sem no entanto afetar significativamente a quantidade de frações poliméricas "atáticas".

A Figura 42 mostra o efeito da variação do alquilalumínio na DCQ dos polímeros sintetizados com DIPMS. Nota-se que apenas a amostra sintetizada com DEAC apresentou uma variação significativa de composição ou distribuição de estereorregularidade. Tanto a largura como os máximos das distribuições coincidem no caso das amostras sintetizadas com TEAL e TNHAL. Comparando com o efeito do DEAC, nota-se que este causa um deslocamento da DCQ para temperaturas menores e um alargamento da distribuição como um todo.

A Figura 43 mostra o efeito da variação do alquilalumínio na DCQ dos polímeros sintetizados com MTMS. Independentemente do poder redutor do alquilalumínio, as curvas apresentam máximos nas mesmas temperaturas de eluição no Crystaf com uma pequena variação de largura. Isto demonstra que as frações de mais alta e mais baixa cristalinidade ou estereorregularidade apresentam composições similares entre as amostras e há uma variação significativa nas quantidades geradas de cada uma dessas frações. Há uma tendência de diminuição da concentração da fração mais cristalina ou estereorregular em detrimento do aumento da concentração da fração "atática" ou menos estereorregular à medida que diminui o poder redutor do ácido de Lewis ou alquilalumínio.

5.1.4 Análise da Distribuição de Pesos Moleculares (DPM) dos homopolímeros de propileno

As Figuras de 45 a 47 mostram as distribuições de peso molecular obtidas para cada polímero e a Tabela 14 resume os resultados de peso molecular e DPM. O uso de DIPMS e MTMS em altos níveis de redução com TEAL (Figura 45) ou TNHAL (Figura 46) causa um aumento do peso molecular do polipropileno e um alargamento da DPM em comparação ao uso de DEAC. Pode-se ainda perceber que, no caso do uso do TNHAL, as diferenças de peso molecular (PM) entre os polímeros sintetizados com DIPMS e MTMS são menores. As amostras sintetizadas com DEAC (Figura 47) apresentaram pesos moleculares e DPM semelhantes. O baixo poder de redução do DEAC não ativou o catalisador e não modificou as espécies ativas presentes previamente à adição do doador externo, mantendo uma DPM relativamente estreita com a redução do peso molecular médio. Ainda que similares, essas DPM mostram a tendência de aumento do peso molecular médio do polímero com a adição de doadores

de elétrons externos. De maneira geral, o aumento do grau de redução do catalisador parece ter aumentado a razão entre a constante de velocidade de propagação k_p e a constante de velocidade de terminação k_t das espécies ativas, aumentando o comprimento de cadeia médio do polímero.

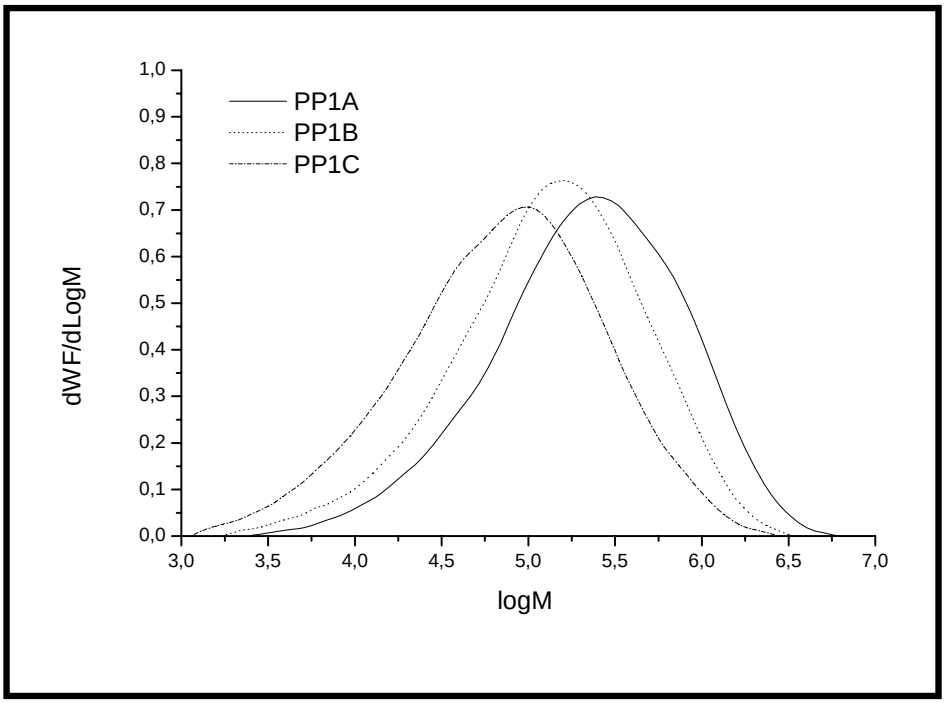


Figura 45 – DPM obtida para os polímeros sintetizados com TEA

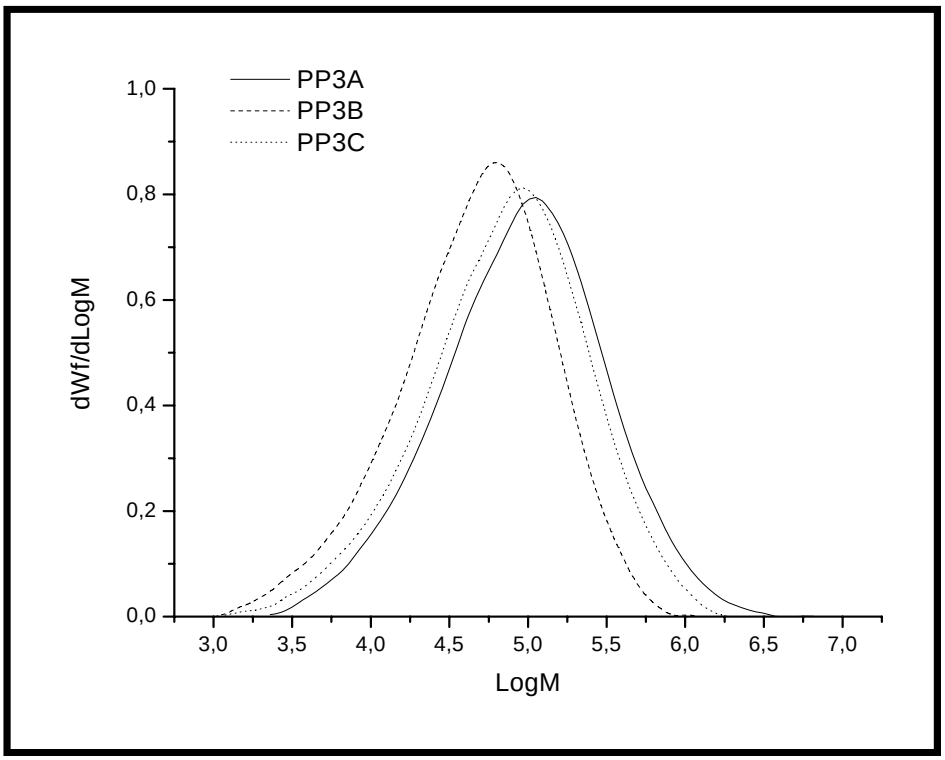


Figura 46 – DPM obtida para os polímeros sintetizados com DEAC

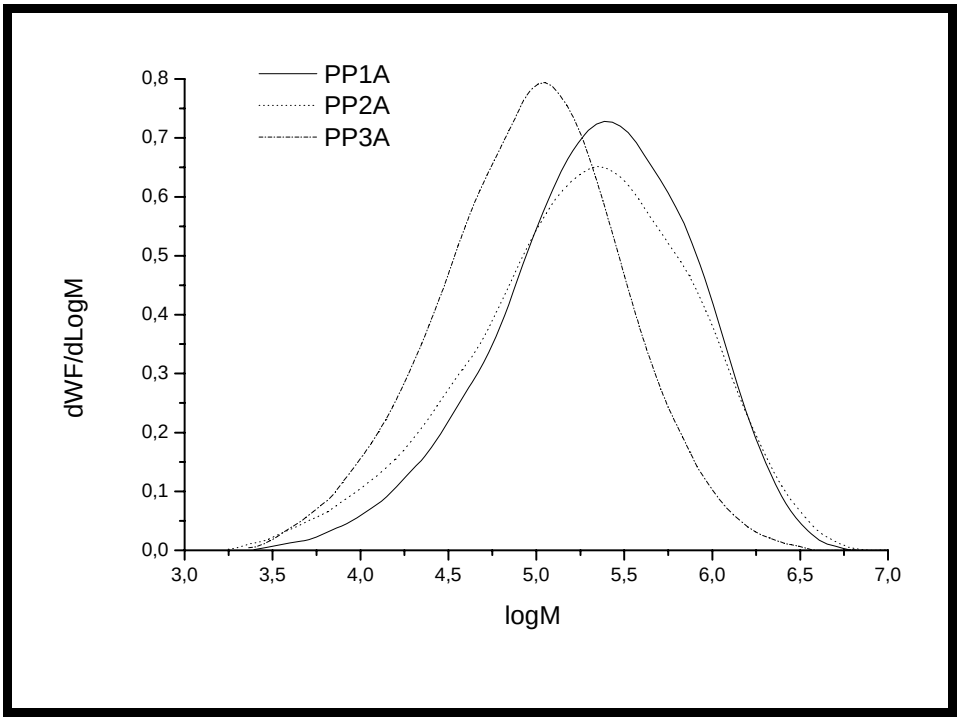


Figura 47 – DPM obtida para os polímeros sintetizados com DIPMS

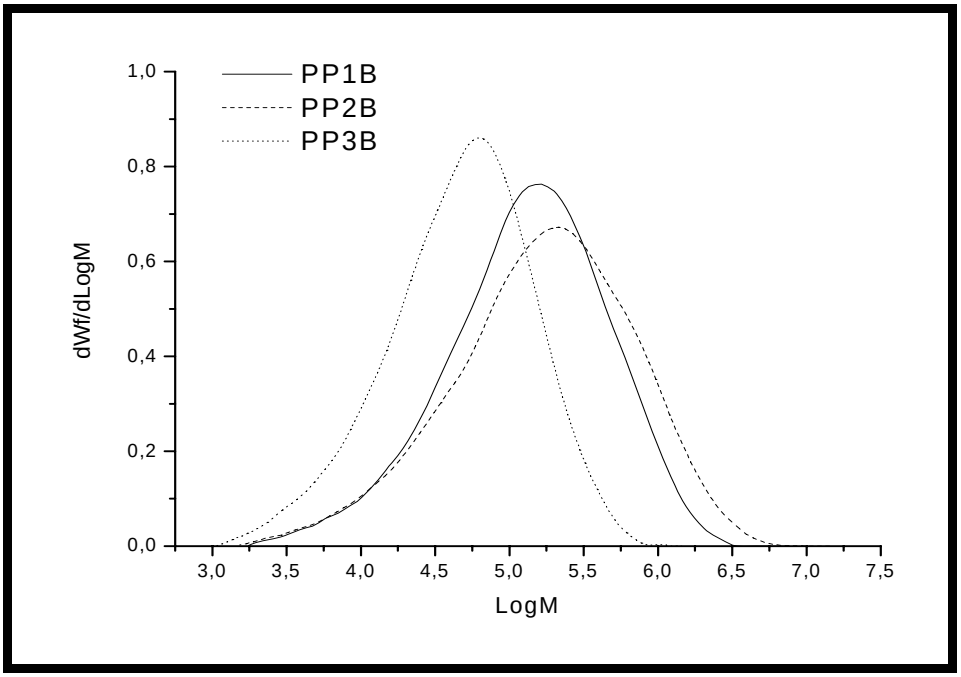


Figura 48 – DPM obtida para os polímeros sintetizados com MTMS

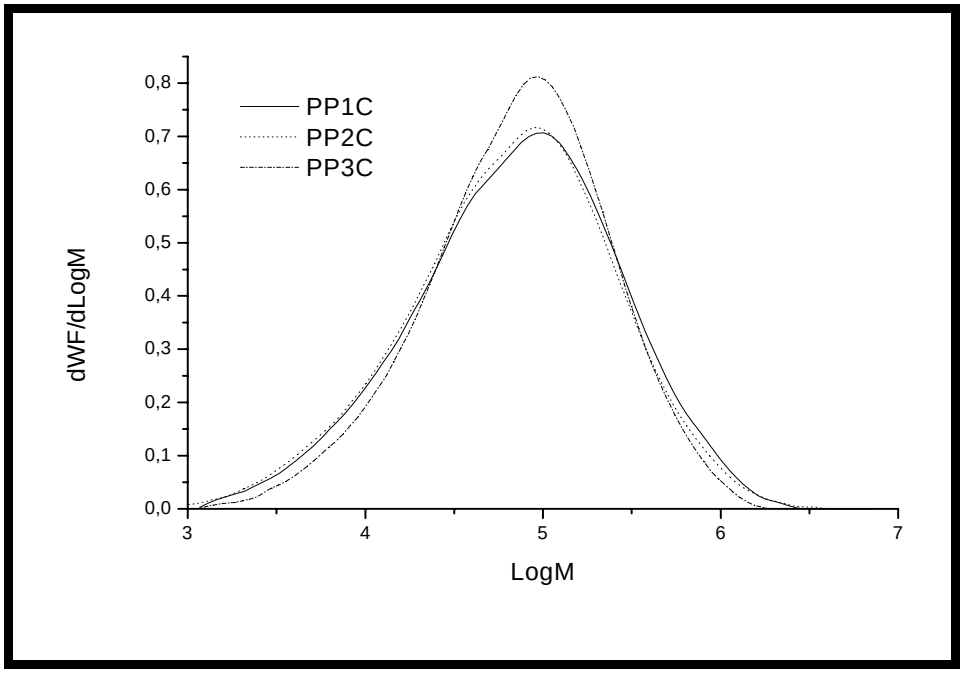


Figura 49 – DPM obtida para os polímeros sintetizados com sem doador de elétrons externo

Tabela 14 – Resultados de GPC

	PP1A	PP1B	PP1C	PP2A	PP2B	PP2C	PP3A	PP3B	PP3C
M_w (g/mol) x 10^{-3}	423	253	153	419	377	145	181	120	134
M_n (g/mol) x 10^{-3}	89	54	28	60	56	26	44	31	33
M_w/M_n	4,8	4,7	5,5	7,0	6,7	5,6	4,1	3,9	4,1

5.1.5 Fracionamento Preparativo P-TREF das amostras de honopolímero de propileno

As Figuras de 50 a 52 mostram os resultados do Fracionamento por Eluição com Gradiente de Temperatura no modo preparativo (P-TREF)

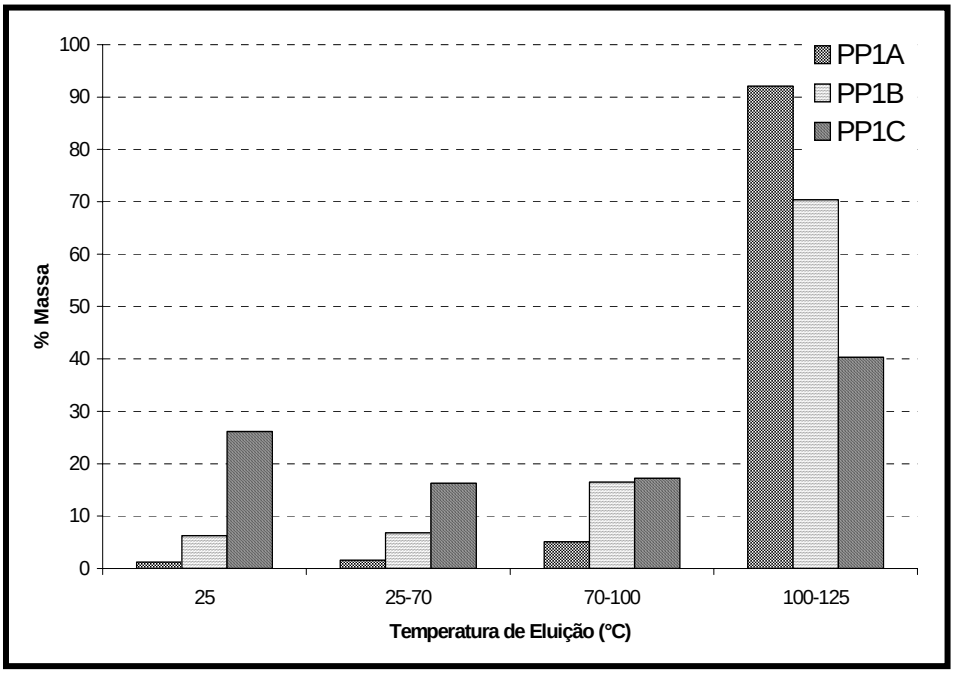


Figura 50 - Distribuição de P-TREF para os homopolímeros de propileno sintetizados com TEA

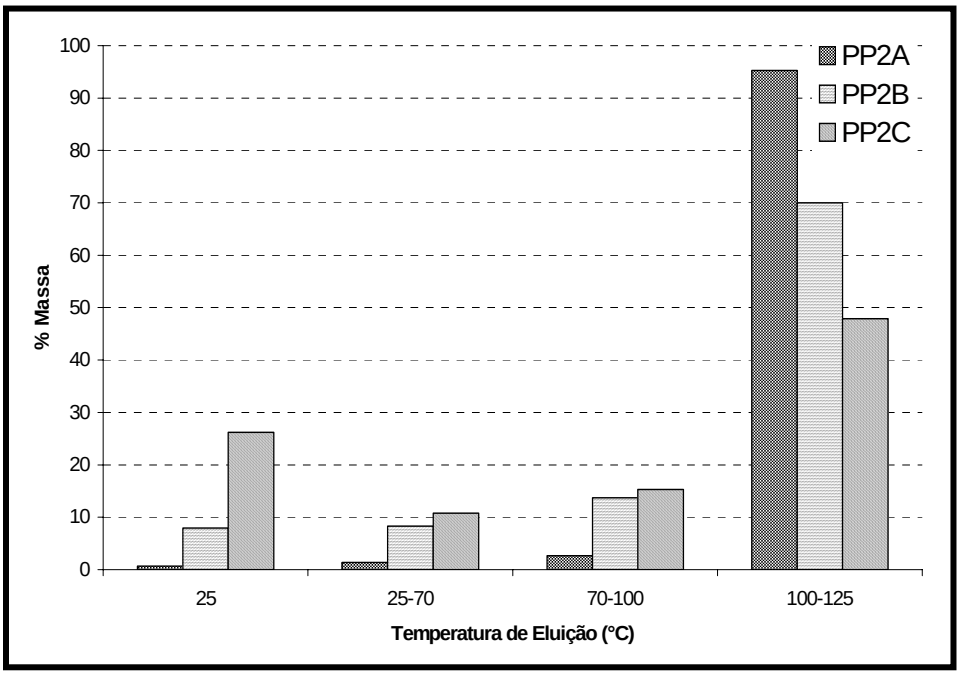


Figura 51 - Distribuição de P-TREF para os homopolímeros de propileno sintetizados com TNHAL

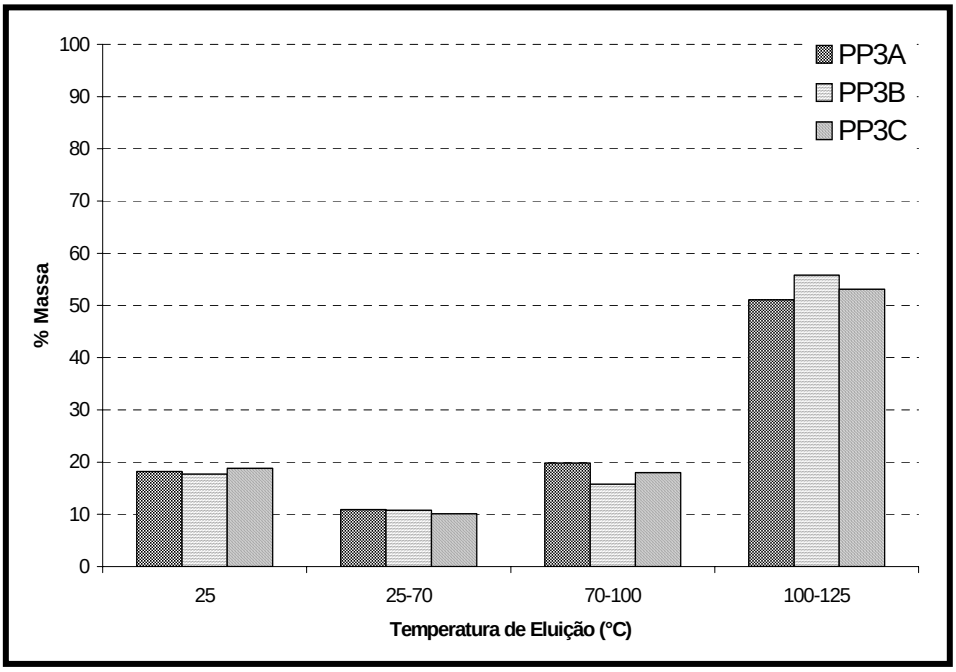


Figura 52- Distribuição de P-TREF para os homopolímeros de propileno sintetizados com DEAC

As distribuições de P-TREF mostram-se coerentes com os resultados de Crystaf, evidenciando a maior isoespecificidade para os sistemas com doadores de elétrons externos, em especial o DIPMS. Os sistemas com DEAC mostram uma distribuição de composição quase inalterada em todas as condições assim como nas análises de Crystaf com alargamento da DCQ. As análises de P-TREF permitiram a obtenção de frações poliméricas com estreitas distribuições de composição química e diferentes níveis de estereorregularidades. Essas frações foram posteriormente analisadas por Crystaf e GPC para melhor elucidar o comportamento dos sistemas estudados.

5.1.6 Caracterização das Frações do P-TREF por Crystaf

As frações mostram diferenças significativas em suas distribuições de composição química (Figura 53). À medida que a temperatura de eluição da fração aumenta, o máximo da curva de Crystaf se desloca para temperaturas mais altas como era de esperar, indicando o aumento da isotaticidade. Também se observa a tendência do estreitamento da DCQ da fração com o aumento da temperatura de eluição. À medida que aumenta o controle estereoquímico do centro ativo, há um estreitamento da DCQ das cadeias geradas por este. Estudos comprovam que sítios de alto grau de estereoespecificidade geram frações com DCQ mais estreitas e com uma incorporação de comonômero mais aleatória. [128]

5.1.7 Caracterização das frações de P-TREF por GPC

A Figura 54 mostra a sobreposição das distribuições de pesos moleculares das frações de P-TREF da amostra PP3A. Observa-se o aumento do peso molecular à medida que o grau de estereorregularidade da fração aumenta. As cadeias mais estereorregulares possuem um maior peso molecular mostrando que as espécies ativas mais estereoespecíficas também estão gerando os maiores pesos moleculares.

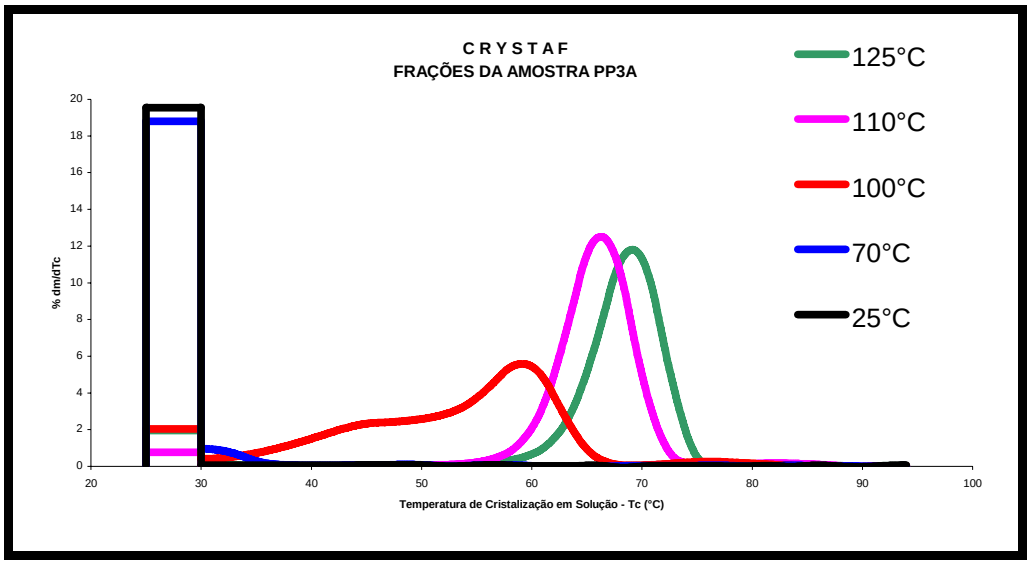


Figura 53- Curvas de Cystaf das frações de P-TREF da amostra PP3A

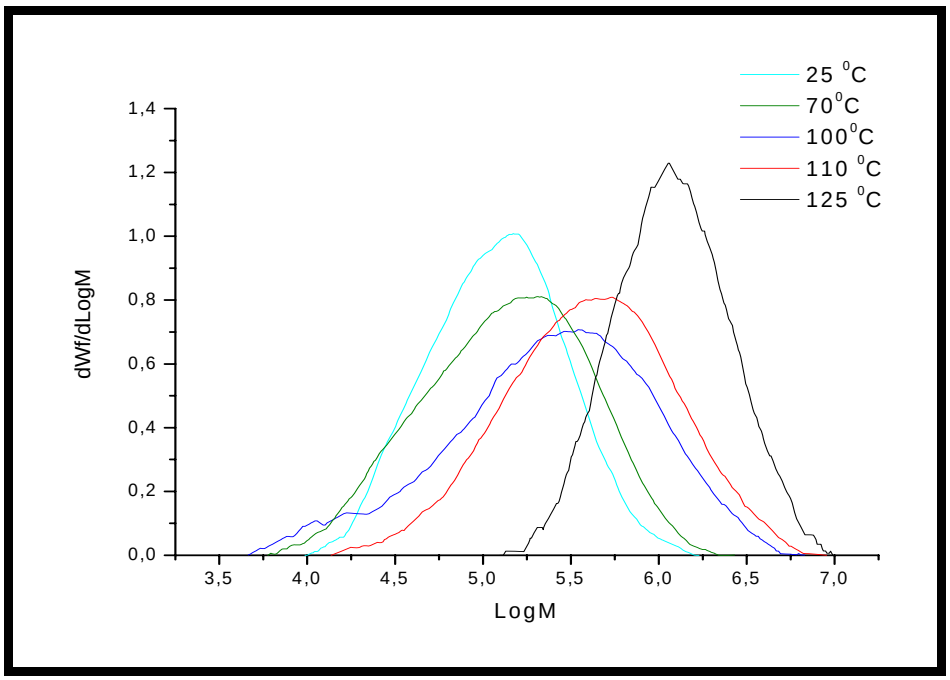


Figura 54 – Sobreposição das DPM obtidas para as frações eluídas no P-TREF da amostra PP3A

5.2 Homopolimerização do etileno com catalisador ZN-1

5.2.1 Atividade catalítica obtida na homopolimerização do etileno

A Figura 55 mostra os resultados de atividade catalítica observados a partir da homopolimerização do etileno com o catalisador ZN-1.

Na homopolimerização do etileno, foram testadas apenas condições sem o envolvimento do doador de elétrons externo uma vez que o controle estereoquímico não é uma propriedade relevante neste caso. Assim, estudou-se a importância da força do ácido de Lewis na polimerização e no tamanho de cadeia dos polietilenos sintetizados:

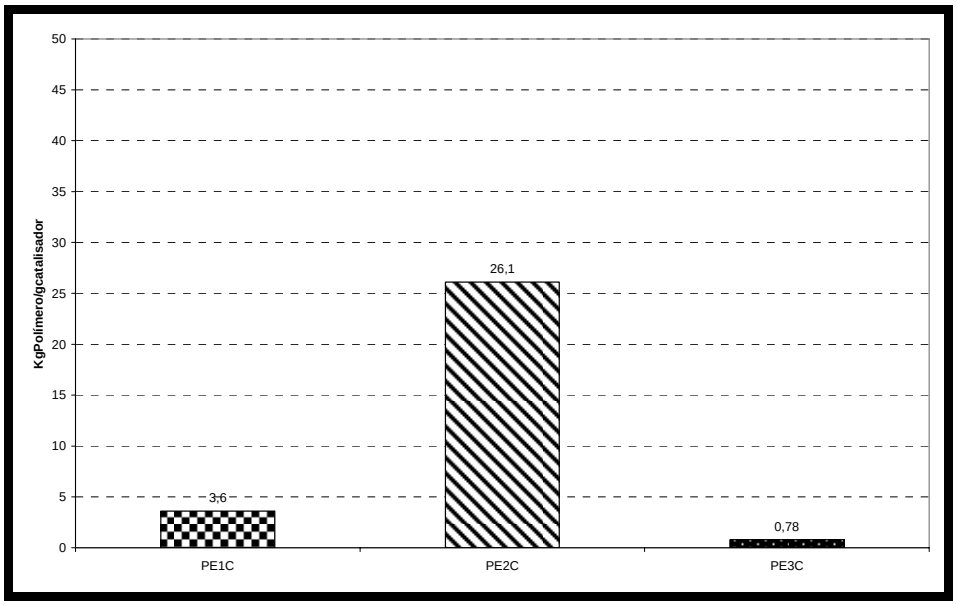


Figura 55 – Atividade catalítica na homopolimerização do etileno

O TNHAL foi o alquilalumínio que mais eficientemente ativou o catalisador para a homopolimerização do etileno. Esse comportamento pode estar ligado ao estado eletrônico assumido pelas espécies de Ti na redução com TNHAL. Esses resultados indicam que os estados de oxidação e/ou estrutura assumidos pelas espécies de titânio com o uso de TNHAL, foram mais favoráveis à polimerização do etileno do que do propileno, que mostrou um resultado de atividade catalítica mais baixo nesta condição.

5.2.2 Análise da distribuição de pesos moleculares dos homopolímeros de etileno

Os resultados de GPC das amostras de homopolímeros de etileno são mostrados na Tabela 15:

Tabela 15 – Resumo dos resultados de GPC dos homopolímeros de etileno

	PE1C	PE2C	PE3C
M_w (g/mol) x 10^{-3}	2070,0	6065,2	961,5
M_n (g/mol) x 10^{-3}	214,6	979,1	251,3
M_w/M_n	9,6	6,2	3,8

Observa-se um alto peso molecular obtido para toda a série de amostras em especial para a amostra PE2C, indicando um aumento da relação k_p/k_t da espécie ativa na homopolimerização do etileno. A diminuição do poder de redução do alquilalumínio causou um estreitamento da DPM. Esse comportamento foi bastante diferenciado em comparação à homopolimerização do propileno, onde, sob as mesmas condições, os polímeros gerados apresentaram uma DPM mais estreita e pesos moleculares muito menores.

5.3 Copolimerização do propileno com o etileno com catalisador ZN-1

5.3.1 Atividade catalítica na copolimerização no propileno com o etileno

A Figura 56 mostra os resultados de atividade catalítica obtida na copolimerização do propileno com o etileno. Observa-se a tendência de maiores rendimentos catalíticos com o uso de TNHAL sendo que o DEAC desativou completamente os centros ativos para a copolimerização do propileno com etileno. Também se pode notar que o uso de DIPMS aumenta significativamente a atividade catalítica conjuntamente com TEAL ou TNHAL, mostrando que esse doador de elétrons mantém o incremento da atividade mesmo na presença do comonômero. Comparativamente aos resultados obtidos na homopolimerização do propileno, nota-se um incremento nos níveis de atividade com o uso do TNHAL como mostra a Figura 57.

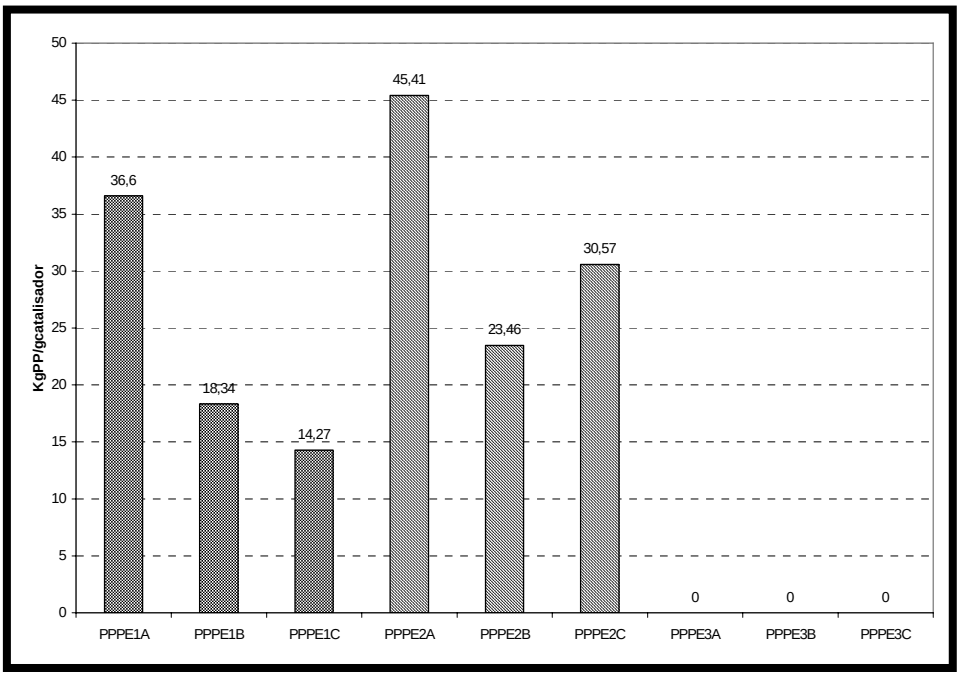


Figura 56 – Atividade catalítica na copolimerização do propileno com etileno

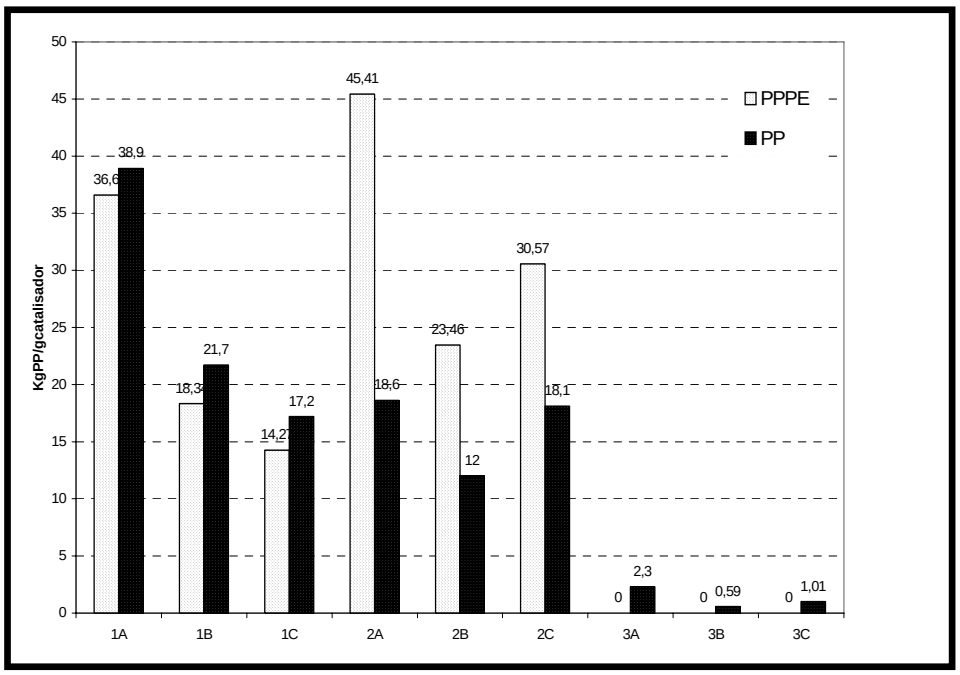


Figura 57 – Atividade catalítica das séries PP e PPPE

Na literatura, para sistemas metalocênicos, foi relatada uma relação entre atividade catalítica em polimerização de etileno e a energia do sinal de XPS do Zr $3d^{5/2}$.[94, 95] Uma tentativa de correlacionar atividade catalítica com a energia de ligação do sinal observado para o Ti ($2p^{3/2}$) não permitiu estabelecer nenhuma tendência nítida. O sistema ZN-1 tratado com TEA (456,7 eV), quando posteriormente tratado com DIMPS, apresenta um deslocamento para energia de ligação mais alta (457,4 eV). Uma análise de atividade catalítica entre esses 2 sistemas revela que esse aumento em energia de ligação da espécie de menor energia de ligação se traduz em um aumento de atividade catalítica, cujo valor praticamente dobra entre esses dois sistemas. Esses resultados sugerem que o aumento do caráter catiônico dessa espécie pode estar associado a um aumento da atividade catalítica, provavelmente em promover mais facilmente a coordenação do propileno. No caso do MTMS, esse sinal desloca-se para valor de energia de ligação ainda maior (457.6 eV). No entanto, nesse caso, a atividade catalítica é menor, se comparada àquela atingida no caso do donor DIMPS. Esse aumento de caráter catiônico pode, por outro lado, implicar uma interação mais forte entre o propileno e o sítio catalítico (Ti^{+}), o que pode acarretar uma propagação mais lenta da cadeia, e conseqüentemente, menor produtividade

5.3.2 Análise microestrtutural dos copolímeros propileno etileno

A concentração molar das tríades medidas por ^{13}C-RMN é descrita na Tabela 16:

Tabela 16 – Concentração molar das tríades dos copolímeros propileno-etileno obtidas

	PPPE1A	PPPE1B	PPPE1C	PPPE2A	PPPE2B	PPPE2C
[PPP]	0,815	0,750	0,721	0,855	0,823	0,776
[EPP]	0,109	0,149	0,152	0,085	0.101	0,117
[EPE]	0,005	0,009	0,012	0,003	0,004	0,013
[EEE]	0,018	0,030	0,025	0,009	0,006	0,017
[PEP]	0,040	0,053	0,065	0,040	0,048	0,043
[PEE]	0,009	0,009	0,026	0,008	0,017	0,034
[P]	0,929	0,907	0,885	0,944	0,929	0,906
[E]	0,071	0,093	0,115	0,056	0,071	0,094

Os resultados mostram que o uso de doadores de elétrons limita a incorporação de etileno. Uma vez que a concentração de etileno foi a mesma em todas as polimerizações, é possível perceber a tendência à maior incorporação de etileno na ausência do doador de elétrons. No caso da utilização da mesma base externa, observa-

se a tendência de maiores incorporações de etileno quando se utiliza o TEAL. Entre bases externas diferentes, os resultados levam a concluir que um melhor controle estereoquímico dificulta a incorporação de comonômero. Numa primeira aproximação e, comparando-se esses resultados aos obtidos na homopolimerização do propileno, as espécies ativas formadas pela coordenação do complexo alquilalumínio/donor aos centros metálicos são mais isoespecíficas e menos reativas à copolimerização com etileno.

5.3.3 Análise de Crsytsaf dos copolímeros de propileno e etileno

As curvas sobrepostas de Crystaf de cada copolímero propileno-etileno sintetizado são mostradas nas Figuras 58 a 60:

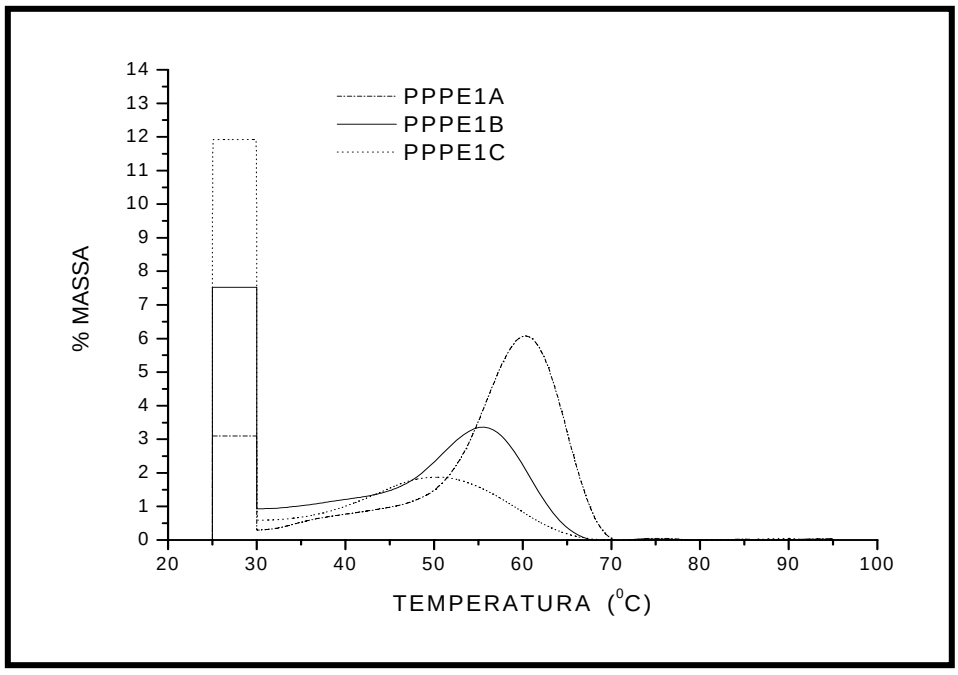


Figura 58 – Curva de Crystaf obtida para os copolímeros de propileno e etileno sintetizados com TEA

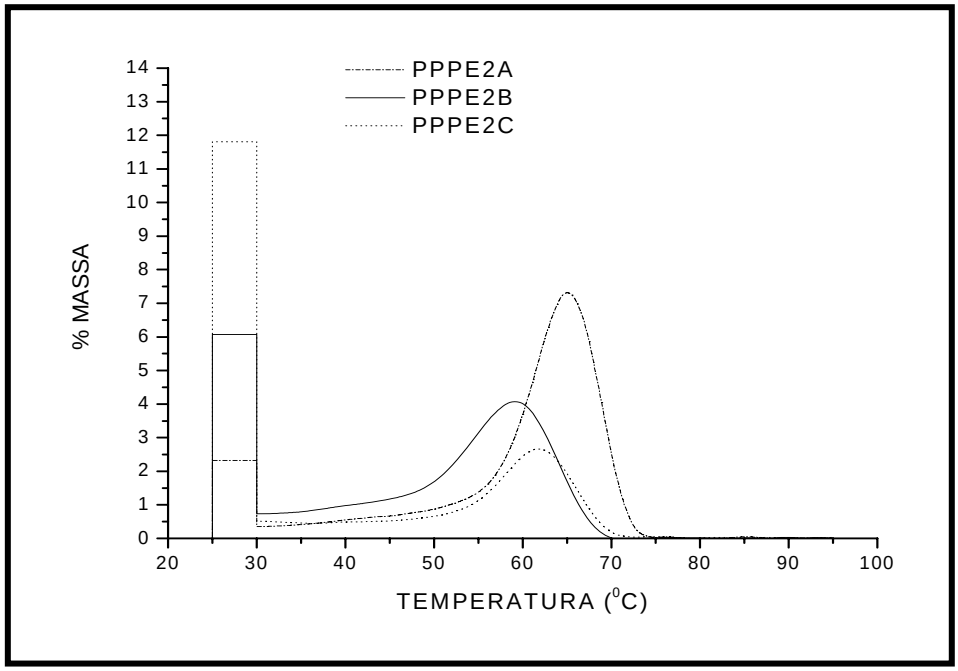


Figura 59 – Curva de Crystaf obtida para os polímeros sintetizados com TNHAL

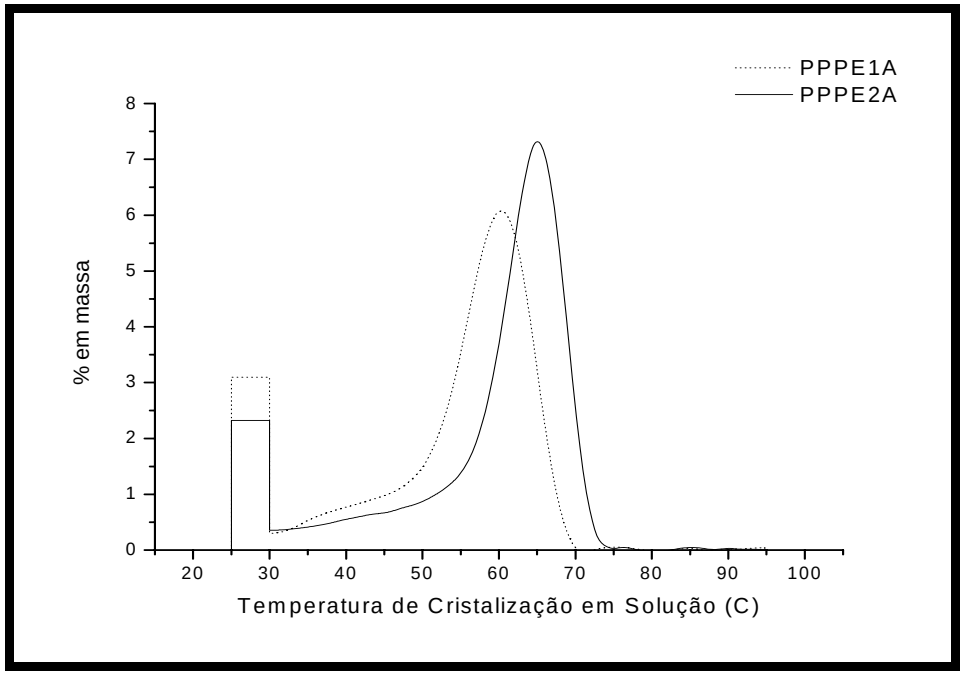


Figura 60 – Curva de Crystaf obtida para os polímeros sintetizados com DIPMS

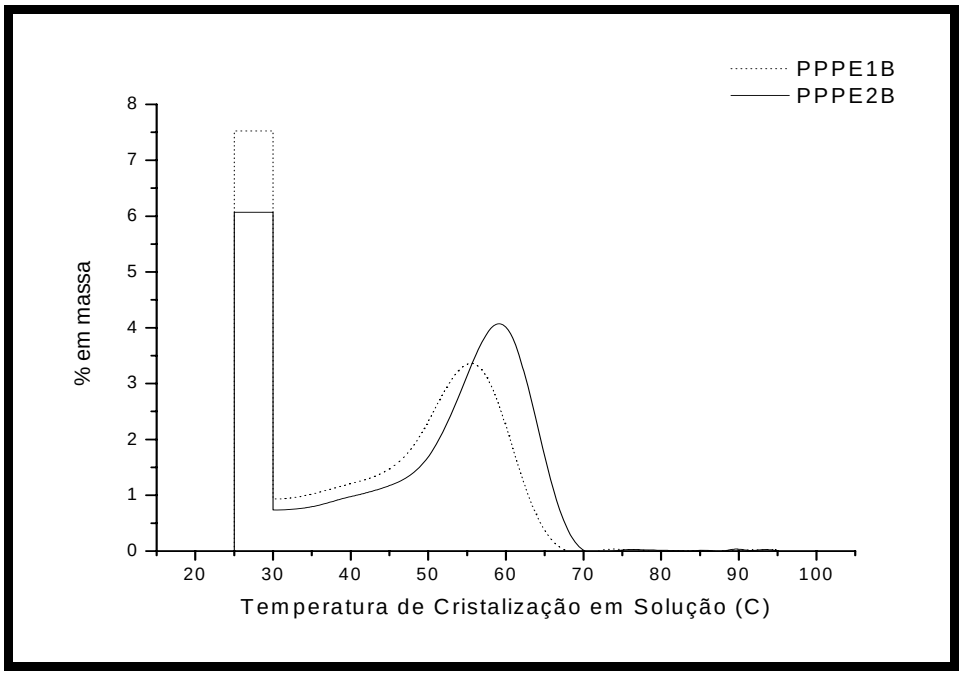


Figura 61 – Curva de Crystaf obtida para os polímeros sintetizados com MTMS

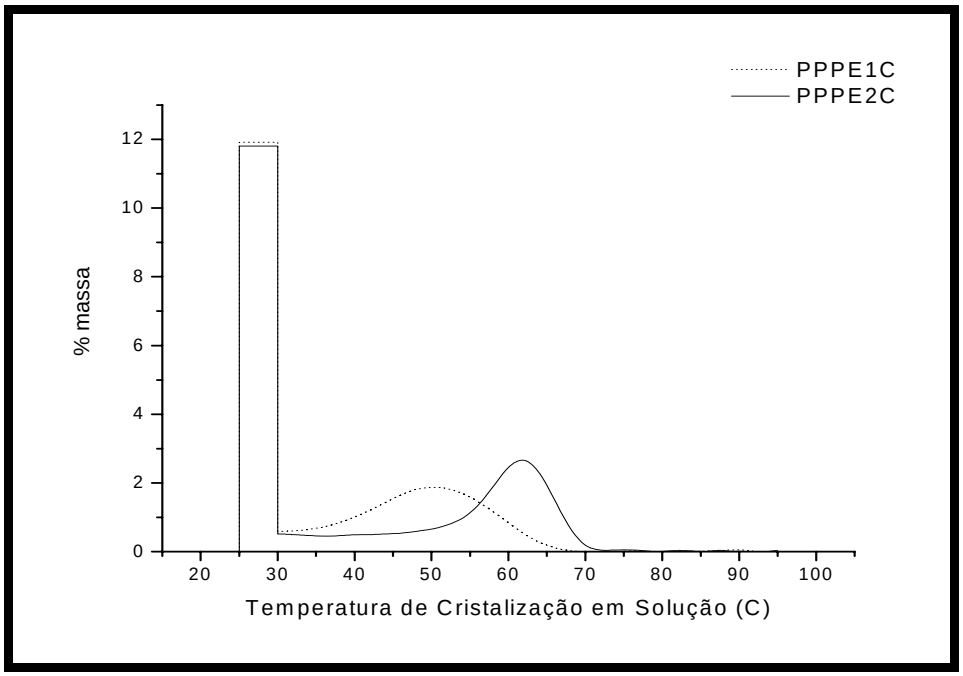


Figura 62 – Curva de Crystaf obtida para os polímeros sintetizados sem doador de elátrns externo

Dois fatores estão influenciando as distribuições de composição química. O primeiro seria o tamanho médio da seqüência cristalizável determinado pela maior ou menor incorporação de etileno. Amostras com um teor de etileno mais elevado tendem a apresentar uma DCQ mais alargada e deslocada para temperaturas de cristalização mais baixas, bem como uma maior concentração de polímero com baixíssima cristalinidade representado pela quantidade de fração solúvel em ODCB a 25°C. O outro fator é o grau e controle estereoquímico do sistema catalítico que também influencia na largura, posição da distribuição e na quantidade de solúveis em ODCB. Na copolimerização do propileno com etileno, a tendência da DCQ dos polímeros é a mesma que na homopolimerização. As Figuras 63 e 64 mostram a sobreposição de copolímeros com o mesmo teor de etileno, mas obtidos com diferentes sistemas catalíticos:

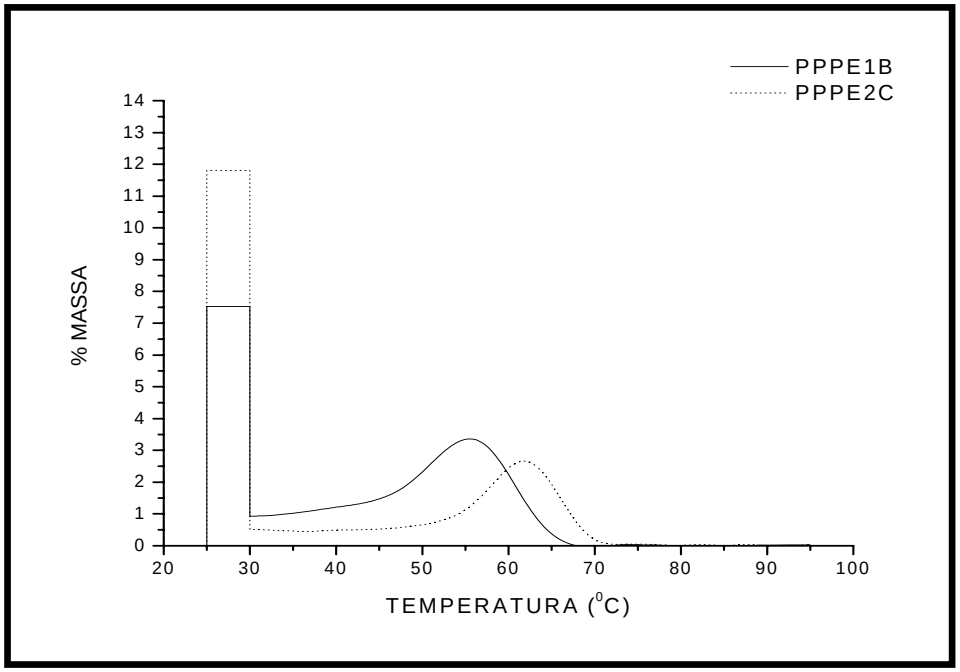


Figura 63 – Curvas de Crystaf das amostras PPPE com 7% molar de etileno

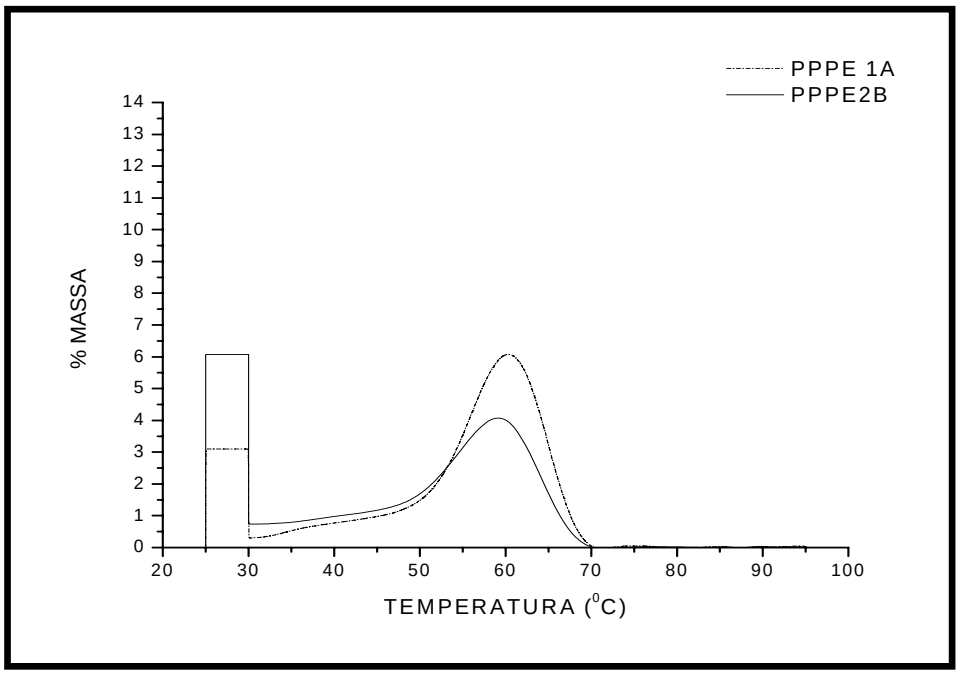


Figura 64– Curvas de Crystaf das amostras PPPE com 9% de etileno

Os resultados indicam que os centros ativos influenciados pela coordenação do complexo alquil/donor têm o seu grau de isoespecificidade modificado pelo poder estereorregulador do doador de elétrons. Observando a Figura 64, nota-se que o uso do DE na copolimerização influencia majoritariamente a quantidade das frações amorfa e cristalina sem alterações significativas na cristalinidade das mesmas. O uso de um "donor" de baixa isoespecificidade como o MTMS gera uma maior quantidade de cadeias poliméricas de baixa estereorregularidade em comparação ao DIPMS. Já na ausência de DE, a incorporação do etileno se dá preferencialmente pelas espécies ativas não-estereoespecíficas como mostra a Figura 63. O perfil da fração cristalina da amostra PPPE2C é deslocado para temperaturas de eluição mais elevadas, indicando uma maior estereorregularidade. Essa comparação confirma a formação de um novo tipo de centro ativo a partir da complexação do catalisador com o doador externo ou complexo DE/alquilalumínio.

5.3.4 Análise da distribuição de pesos moleculares dos copolímeros propileno-etileno

Os resultados de GPC obtidos na copolimerização do propileno com o etileno são similares àqueles obtidos na homopolimerização do propileno. O uso de doadores de elétrons externos, especialmente o DIPMS, aumentou o peso molecular e estreitou a DPM comparativamente ao sistema sem DE. Em geral, os pesos moleculares foram menores e as DPM dos copolímeros são levemente mais estreitas que as dos homopolímeros nas mesmas condições. A Tabela 17 e as Figuras 65 a 69 resumem os resultados.

Tabela 17 – resultados de GPC dos copolímeros propileno-etileno

	PPPE1A	PPPE1B	PPPE1C	PPPE2A	PPPE2B	PPPE2C
Mw (g/mol) x10^{-3}	212,1	138,1	85,5	242,8	226,9	83,6
Mn (g/mol) x10^{-3}	49,4	35,5	17,4	54,4	60,3	16,4
M_w/M_n	4,3	3,9	4,9	4,5	3,8	5,1

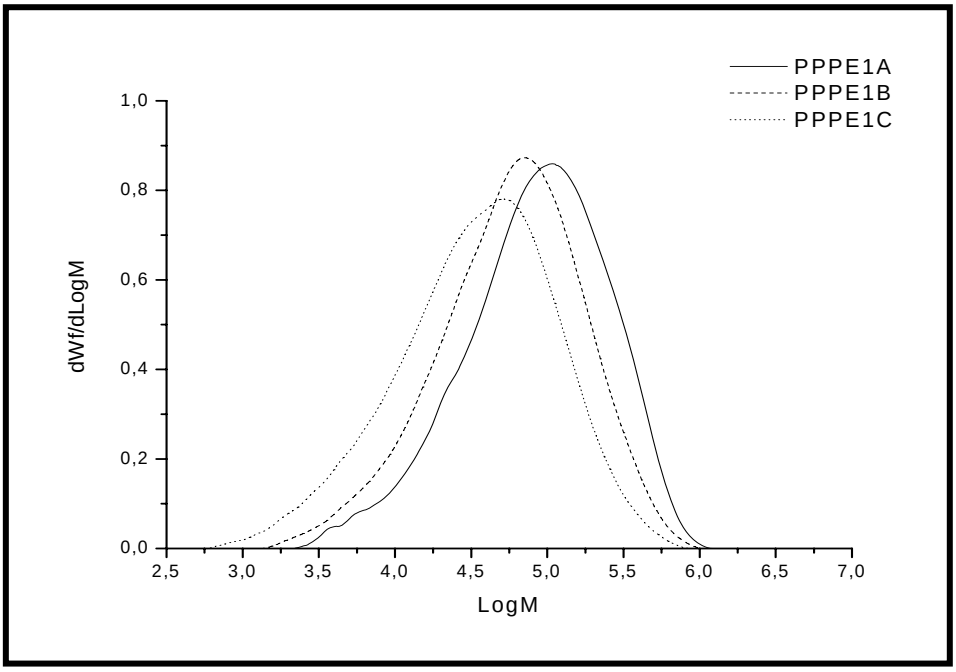


Figura 65 – DPM obtida para os polímeros sintetizados com TEAL

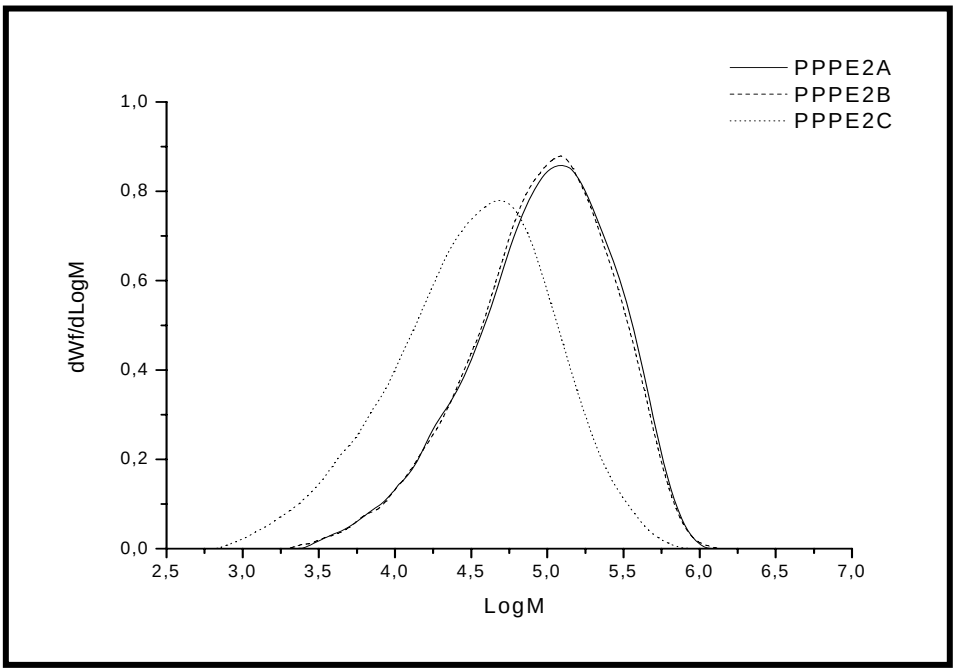


Figura 66 – DPM obtida para os polímeros sintetizados com TNHAL

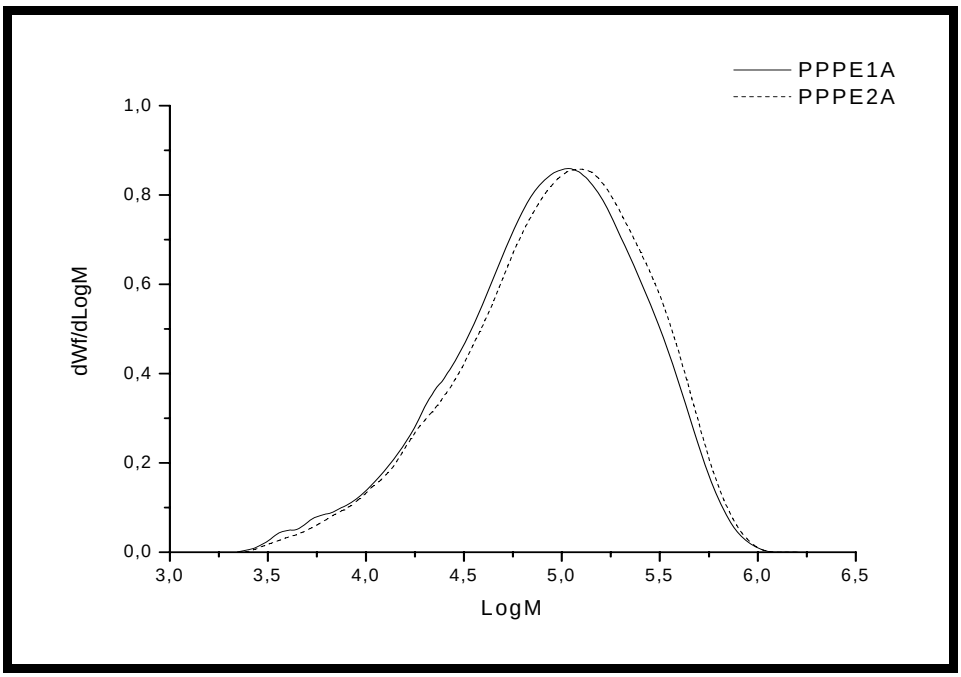


Figura 67 – DPM obtida para os polímeros sintetizados com DIPMS

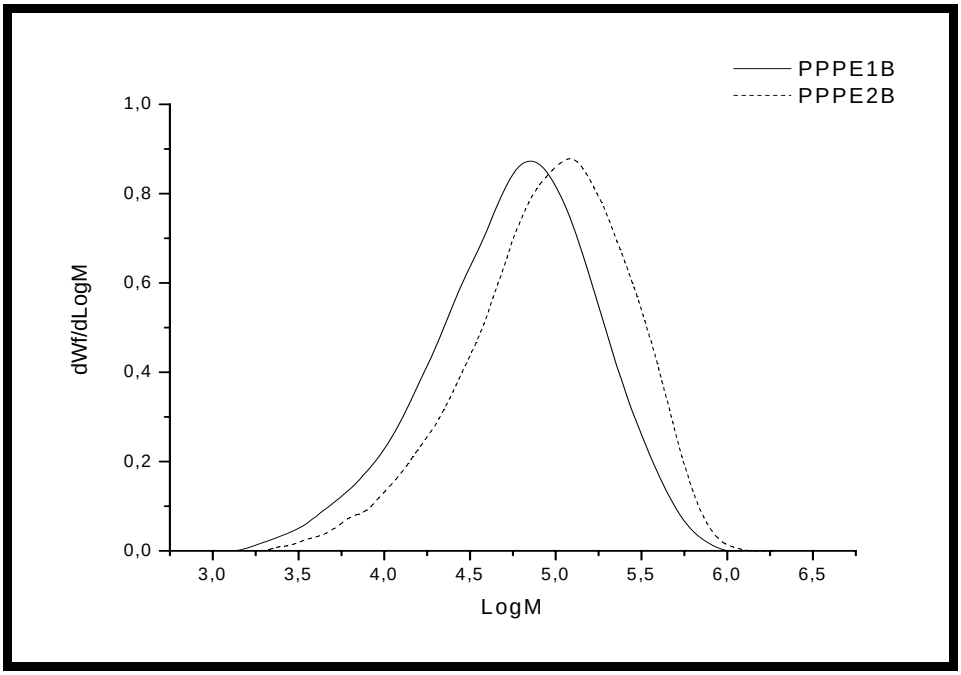


Figura 68 – DPM obtida para os polímeros sintetizados com MTMS

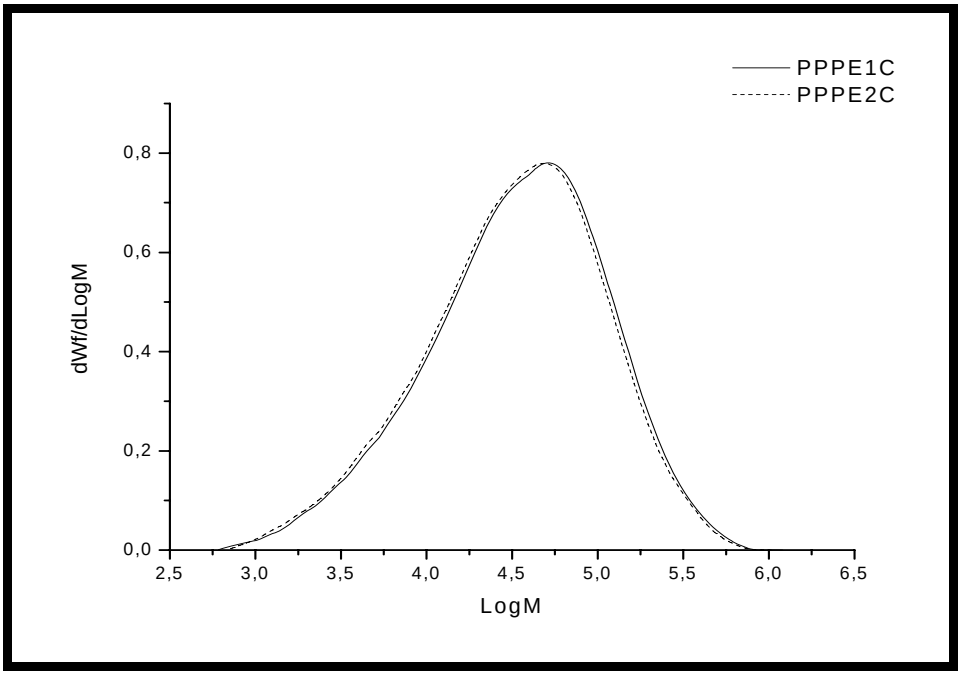


Figura 69 – DPM obtida para os polímeros sintetizados sem doador de elátrons externo

5.4 Copolimerização do etileno com o propileno com catalisador ZN-1

5.4.1 Atividade catalítica na copolimerização do etileno com o propileno

A atividade catalítica obtida na copolimerização do etileno com o propileno está descrita na Figura 70:

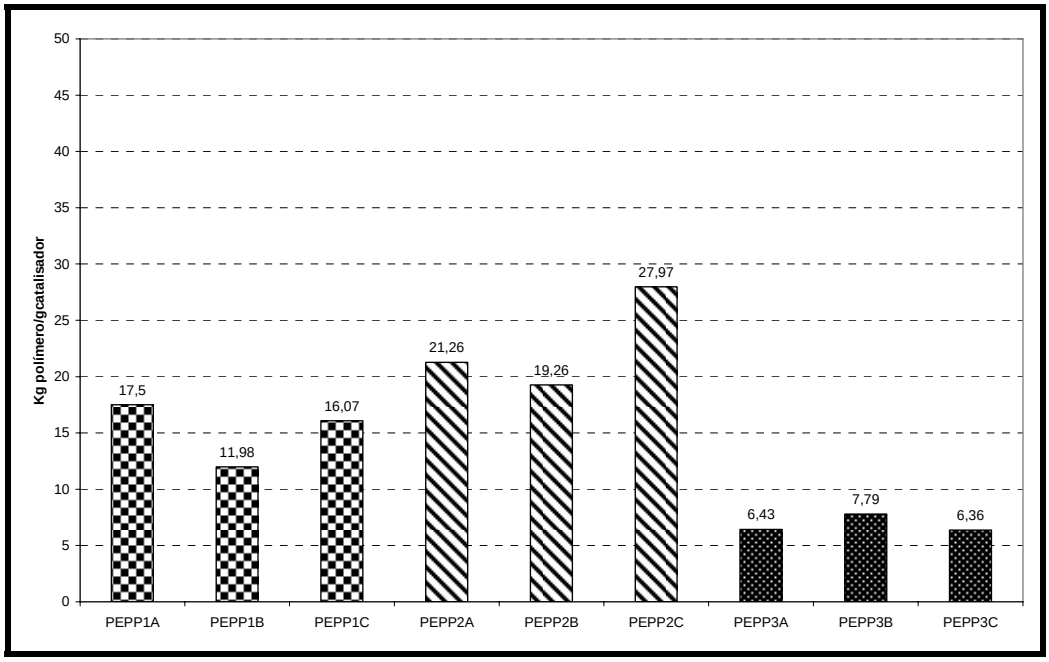


Figura 70 – Atividade catalítica na copolimerização do etileno com o propileno

Na copolimerização do etileno com propileno, o uso de TNHAL aumenta a atividade catalítica assim como na homopolimerização do etileno. Os sistemas com DEAC responderam melhor do que na homopolimerização do propileno, mas ainda apresentaram valores baixos de rendimento.

5.4.2 Análise da composição química dos copolímeros etileno-propileno avaliada por FT-IR:

A Tabela 18 traz os resultados de incorporação de propileno analisados por FT-IR:

Tabela 18 – resultados de FT-IR dos copolímeros etileno-propileno

	PEPP1A	PEPP1B	PEPP1C	PEPP2A	PEPP2B	PEPP2C	PEPP3A	PEPP3B	PEPP3C
propileno (% p/p)	7,7	3,5	9,6	5,7	3,0	13,9	9,7	7,2	9,6

Observando-se os valores obtidos por FT-IR nota-se mais uma a vez que o uso de doadores de elétrons externos dificulta a incorporação de comonômero. Todas as amostras sintetizadas sem DE tiveram uma incorporação maior de propileno. Os sítios ativos que incorporam com mais facilidade o propileno são bloqueados e/ou transformados pelo DE dificultando a incorporação do comonômero. O fato de incorporar mais comonômero não reduziu a atividade catalítica.

5.4.3 Análise de Crystaf dos copolímeros de etileno e propileno

As Figuras de 71 a 76 traçam os comparativos entre as diversas DCQ. Pode-se observar que as curvas de distribuição de composição química se dividem basicamente em três partes. Uma primeira parte corresponde a um pico na região de 25°C que representa a fração mais modificada com baixa cristalinidade e elevado teor de comonômero. Uma segunda parte corresponde ao “meio” da distribuição e representa a quantidade de frações com médio grau de incorporação de propileno e, portanto, média densidade. Uma terceira parte corresponde a o pico eluído em temperaturas próximas a 80°C que representa a quantidade de frações com alta cristalinidade e baixo grau de incorporação de propileno. Observando as distribuições nas Figuras 71 a 73, nota-se que o alquilalumínio utilizado está tendo um papel decisivo no formato da distribuição de composição e, portanto, na reatividade e atividade dos centros ativos frente ao comonômero. O uso de TEAL proporciona distribuições com pequena geração de frações mais modificadas eluídas a 25°C. Há uma formação considerável de cadeias com médio e baixo grau de incorporação de propileno. O uso de TNHAL favorece a geração de frações de alto e médio grau de incorporação de comonômero. Já o uso de DEAC gerou distribuições que mostram o favorecimento na formação de cadeias poliméricas com médio-baixo teor de comonômero. Há portanto uma modificação na natureza das espécies ativas fazendo com que o propileno se incorpore de maneira diferenciada dependendo do alquilalumínio utilizado na polimerização. Um estudo

posterior acerca da natureza eletrônica dessas espécies por XPS e EXAFS comparativamente ao grau de incorporação de propileno poderá determinar as diferenças nas estruturas eletrônicas dos centros ativos que levam a esse comportamento.

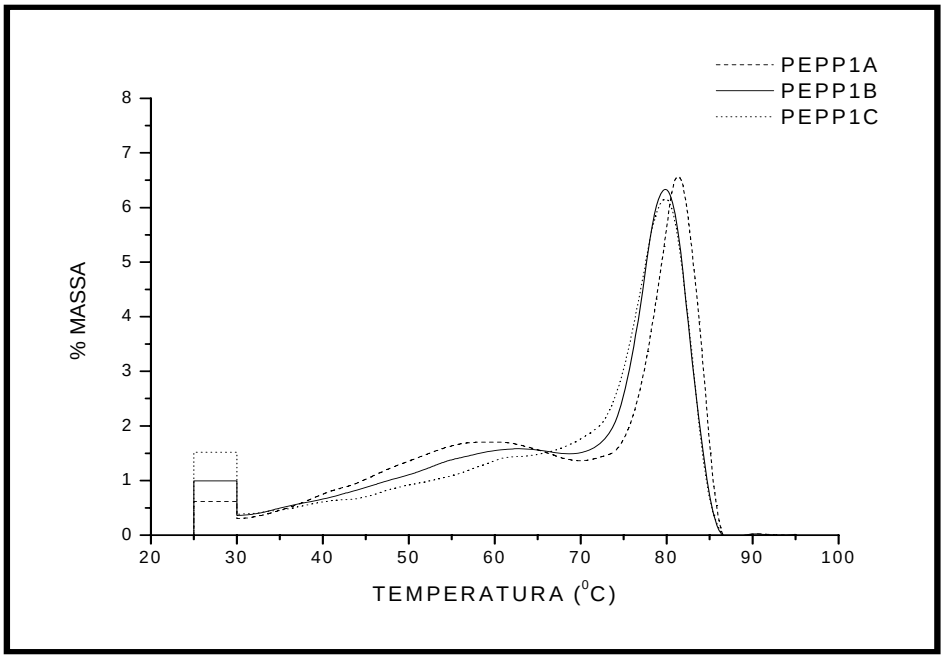


Figura 71 – Curvas de Crystaf obtidas para os copolímeros de etileno e propileno sintetizados com TEA

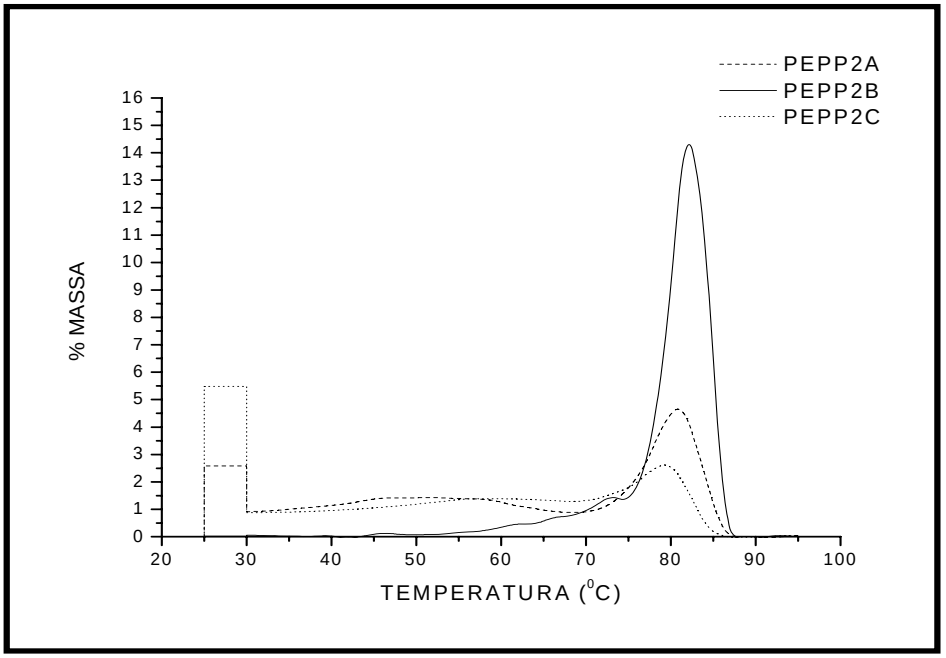


Figura 72 – Curvas de Crystaf obtidas para os copolímeros de etileno e propileno sintetizados com TNHAL

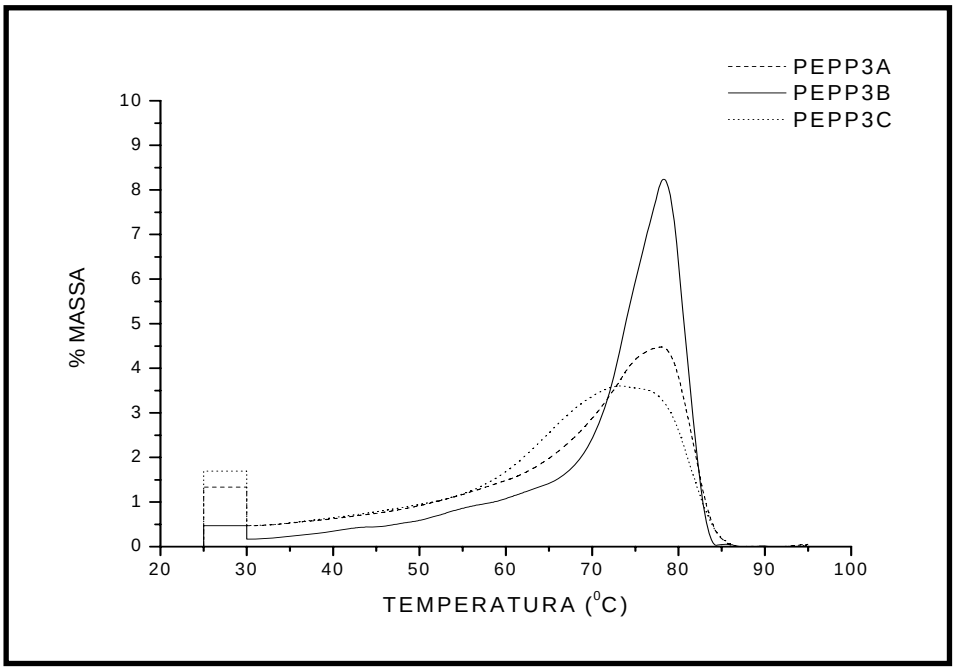


Figura 73 – Curvas de Crystaf obtidas para os copolímeros de etileno e propileno sintetizados com DEAC

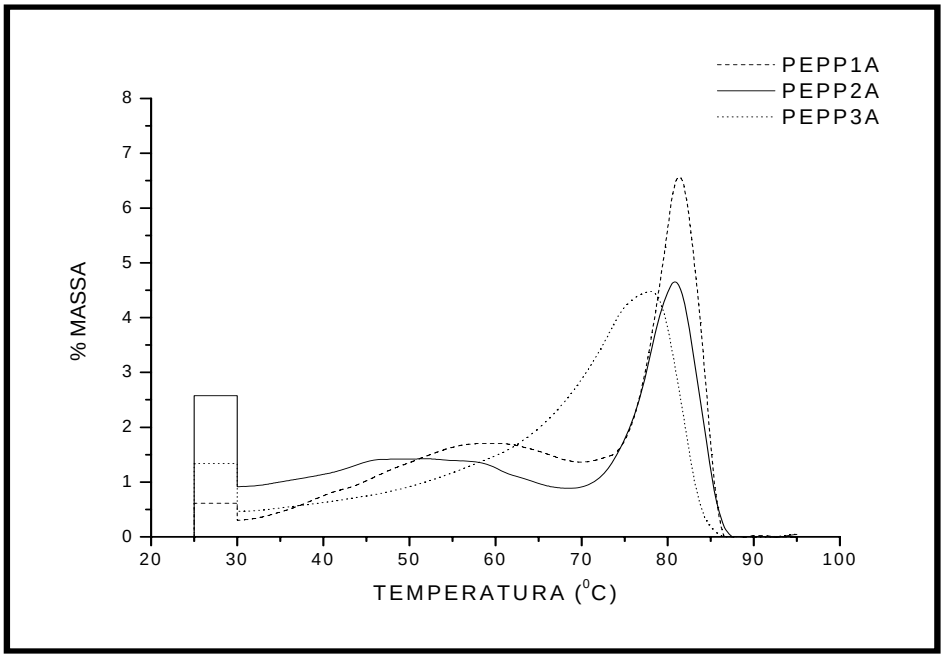


Figura 74 – Curvas de Crystaf obtida para os copolímeros de etileno e propileno sintetizados com DIPMS

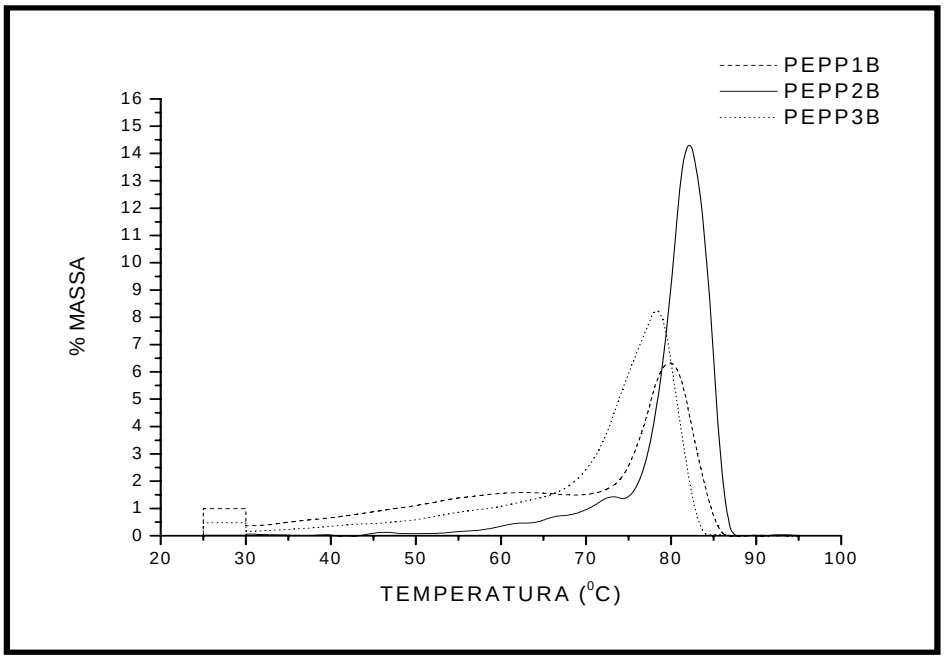


Figura 75 – Curvas Crystaf dos copolímeros de etileno e propileno sintetizados com MTMS

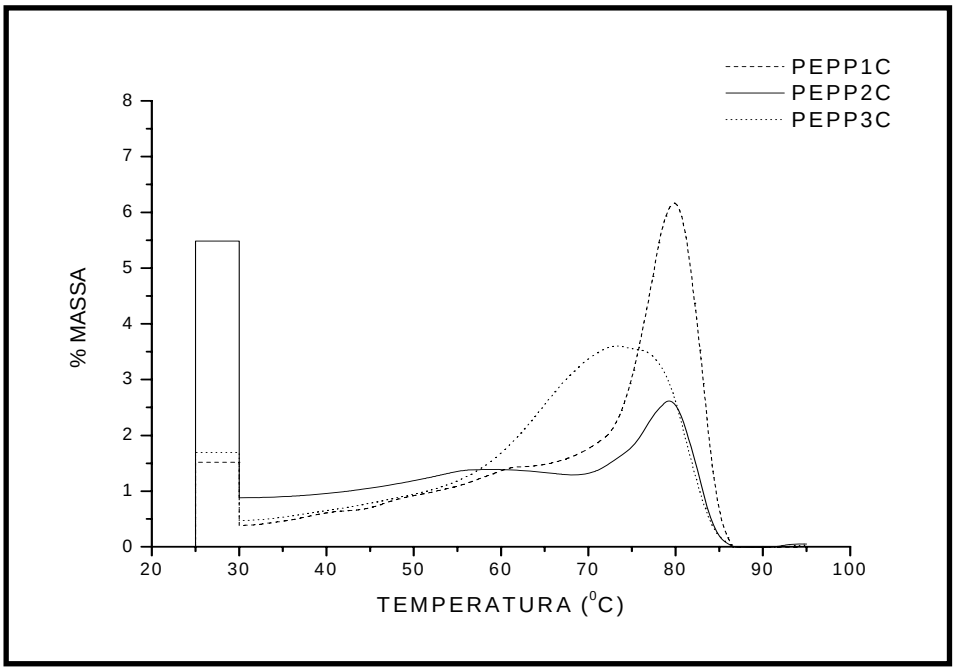


Figura 76 – Curvas de Crystaf obtida para os copolímeros de etileno e propileno sintetizados sem doador de elétrons externo

5.4.4 Análise das distribuições de pesos moleculares dos copolímeros de etileno e propileno

A Tabela 19 resume os resultados de GPC das amostras analisadas:

Tabela 19 – resultados de GPC dos copolímeros etileno-propileno

	PEPP1A	**PEPP 1B**	**PEPP 1C**	**PEPP 2A**	**PEPP 2B**	**PEPP 3C**
Mw (g/mol) x10^{-3}	259,5	330,5	230,0	533,1	498,9	461,1
Mn (g/mol) x10^{-3}	42,7	76,5	36,7	129,5	112,3	97,8
M_w/M_n	6,1	4,3	6,4	4,1	4,4	4,7

Os resultados demonstram que o uso do doador de elétrons externo tende a aumentar o peso molecular, mas o tipo de DE não afeta a DPM de maneira sistemática (Figuras 77-

80). O uso de TNHAL aumenta o peso molecular médio e estreita significativamente a DPM (Figura 79).

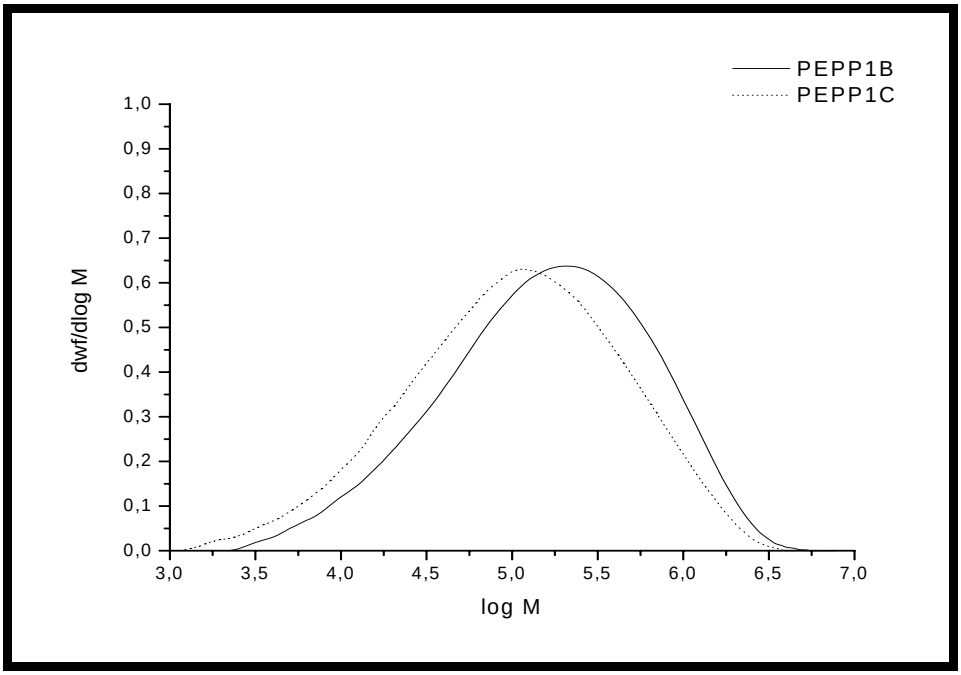


Figura 77 – DPM obtida para os copolímeros de etileno e propileno sintetizados com TEA

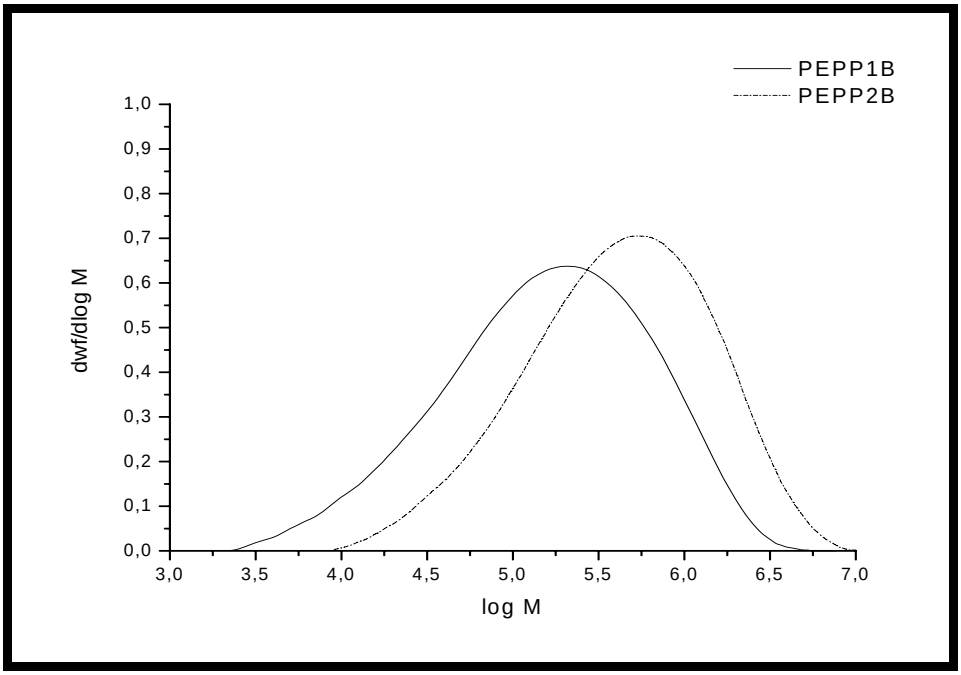


Figura 78 – DPM obtida para os copolímeros de etileno e propileno sintetizados com MTMS

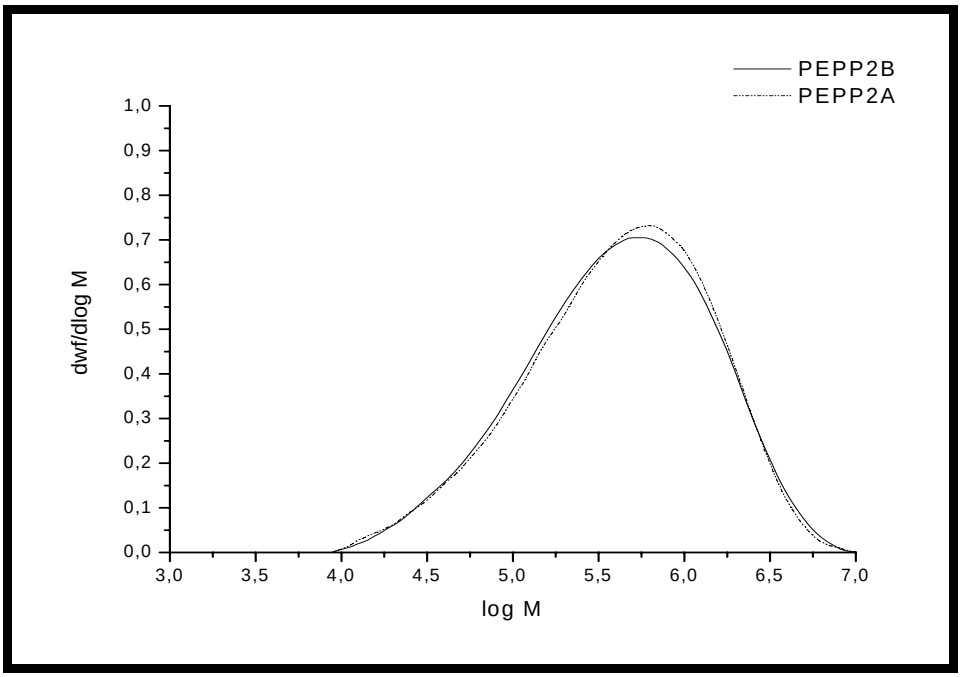


Figura 79 – DPM obtida para os copolímeros de etileno e propileno sintetizados com TNHAL

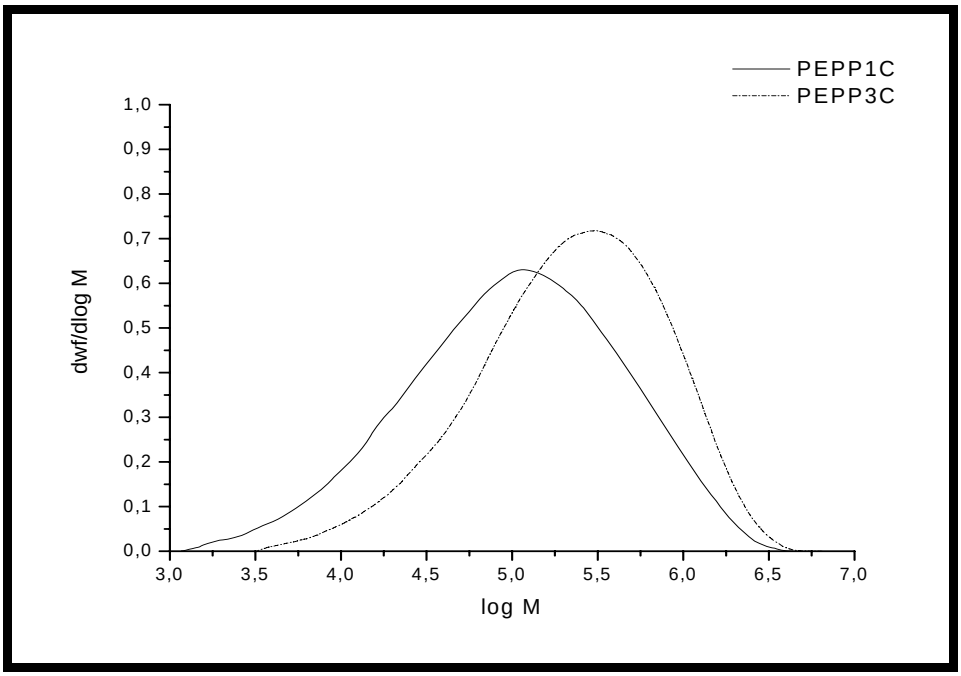


Figura 80 – DPM obtida para os copolímeros de etileno e propileno sintetizados sem doador de elétrons externo

5.5 Homopolimerização do propileno com catalisador ZN-2

5.5.1 Atividade catalítica na homopolimerização do propileno com catalisador sem DI ZN-2

Observam-se rendimentos catalíticos muito menores com o catalisador ZN-2 comparativamente ao ZN-1 (série PP).

A Figura 81 mostra os resultados de atividade dos catalisadores ZN-1 (PP) e ZN-2 (PP-SDI) na homopolimerização do propileno.

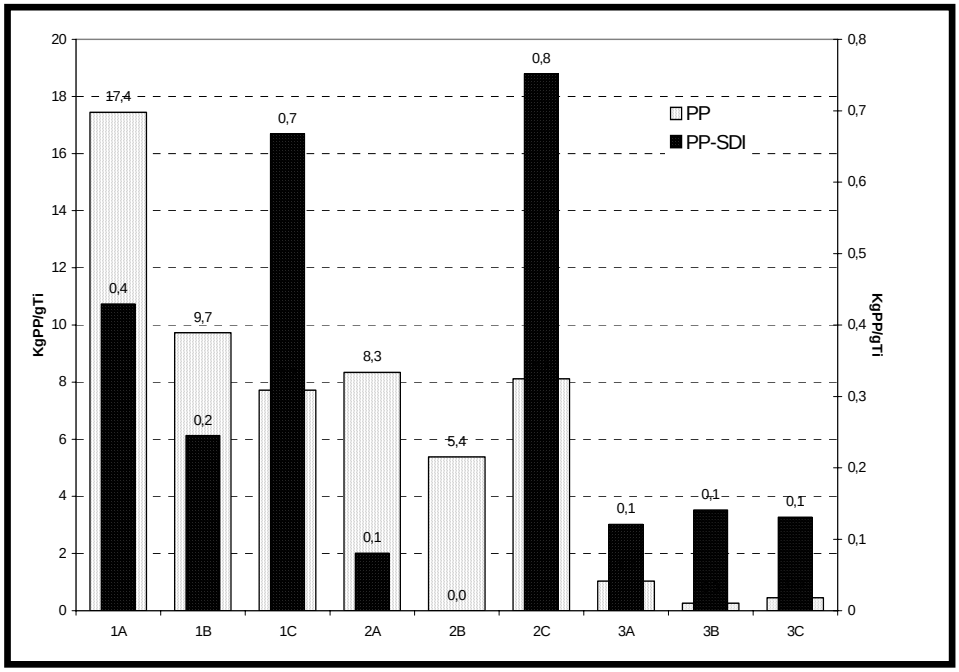


Figura 81 – Atividade catalítica na homopolimerização do propileno com catalisador ZN-1 (PP) e ZN-2 (PP-SDI)

Para o catalisador ZN-2, a presença do doador externo causa uma queda no rendimento, com exceção dos testes feitos com DEAC.

5.5.2 Análise dos polímeros via Crystaf

A análise das distribuições de Crystaf (Figura 82) mostra que de maneira similar ao catalisador ZN-1, o catalisador ZN-2 aumenta sua estereoespecificidade quando em contato com doador de elétrons externo assim como o uso de TEAL gera polímeros mais estereorregulares que o uso do TNHAL e DEAC. As Figuras 83 a 85 mostram as sobreposições das DCQ dos polipropilenos homopolímeros sintetizados com os catalisadores ZN-1 e ZN-2 para o mesmo conjunto alquilalumínio/doador externo. Nota-se que o catalisador ZN-2 apresenta um menor grau de isoespecificidade gerando uma maior concentração de fração “atática” e uma menor quantidade de fração cristalina mais estereorregular. O deslocamento do pico principal do Crystaf para temperaturas mais baixas mostra que o catalisador ZN-2 tende a gerar uma fração cristalina menos estereorregular. O uso exclusivo de doador externo como única base de Lewis, não é capaz de gerar frações de alta estereorregularidade que aparentemente são formadas pela coordenação do doador interno às vizinhanças dos centros ativos.

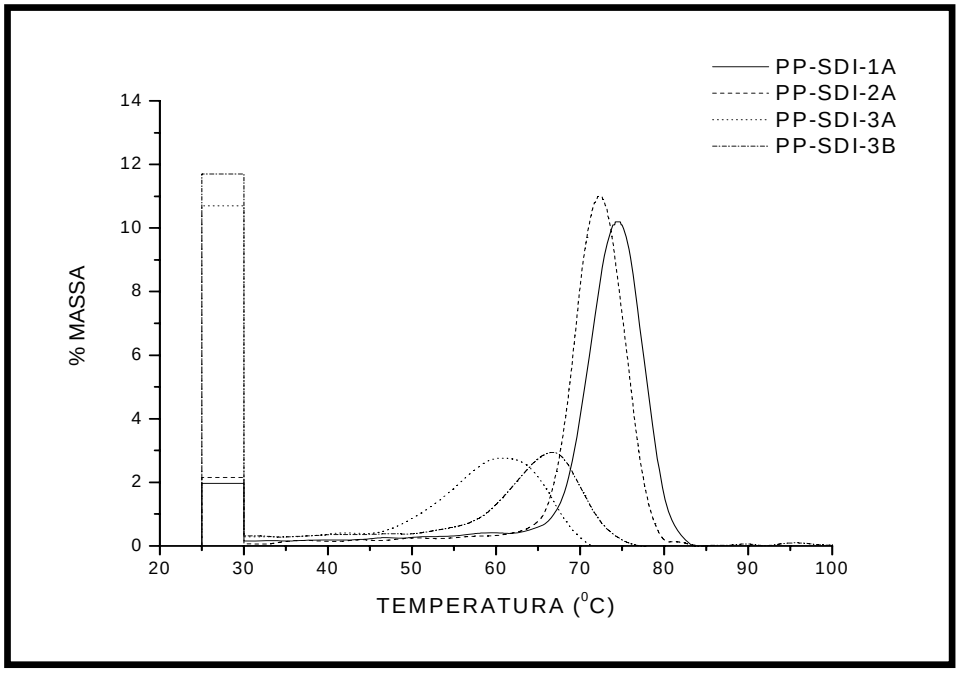


Figura 82– Curvas de Cystaf das amostras PP-SDI

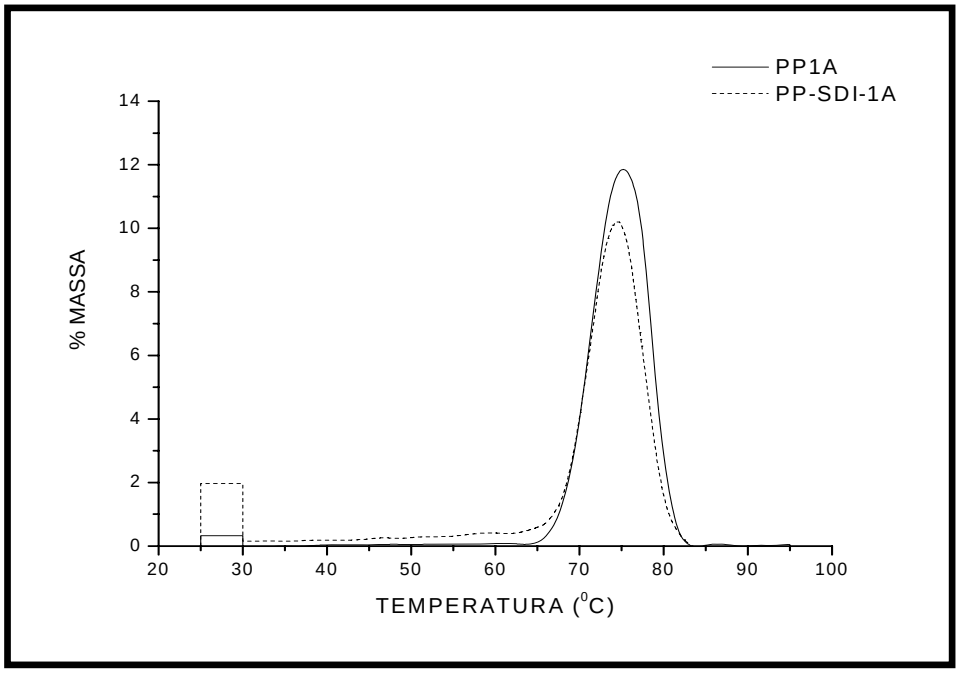


Figura 83 – Curvas de Cystaf das amostras PP-SDI sintetizadas com DIPMS

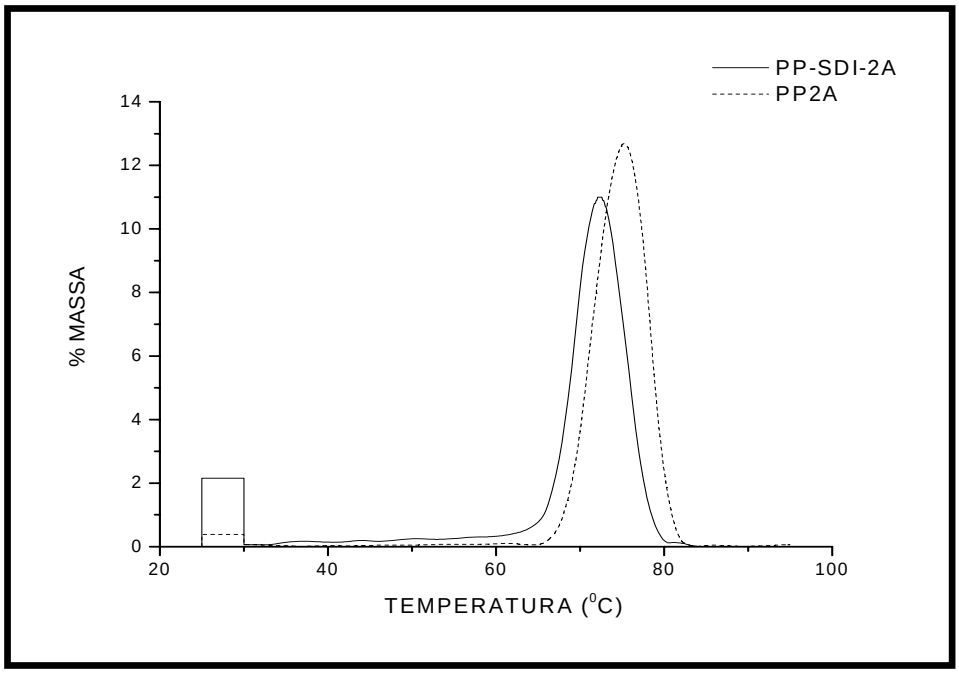


Figura 84 – Curvas de Cystaf das amostras PP-SDI -2A e PP2A

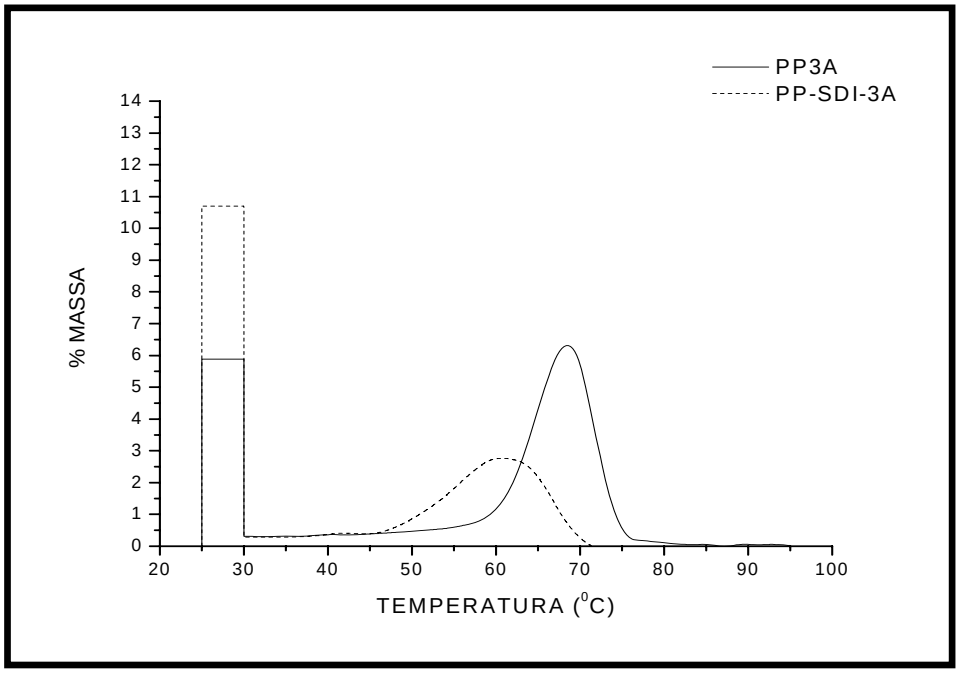


Figura 85 – Curvas de Cystaf das amostras PP-SDI 3A e PP3A

Estudos mostram que para um sistema sem DI, foi percebida uma maior k_p para os sítios estereoespecíficos, cerca de duas vezes superior a dos sítios não-estereoespecíficos. Também mostram que o número de espécies isoespecíficas era cerca de 3 vezes inferior ao número de espécies não-estereoespecíficas. O uso de DI faz com que a k_p dos sítios não-estereoespecíficos diminua, mantendo a k_p dos sítios estereoespecíficos inalterada. O número de sítios isoespecíficos aumenta. A adição de doador de elétrons externo manteria o nível de estereoespecificidade se coordenando nas vacâncias deixadas pelo doador interno e nas proximidades dos centros ativos através da coordenação ao $MgCl_2$ [129].

Albizzati [130] sugere que o DI coordena-se ao $MgCl_2$ e é removido pelo TEAL. Moléculas de $TiCl_4$ são lixiviadas para a solução e formam novos sítios ativos reagindo com átomos de Mg. Doadores internos com características multifuncionais devem formar complexos fortemente quelados com átomos de Mg tetracoordenados localizados no plano (110) do $MgCl_2$ ou complexos binucleares com dois átomos de Mg pentacoordenados no plano (100) do $MgCl_2$. Catalisadores que contêm ésteres do ácido ftálico geram resultados pobres na polimerização sem DE devido ao deslocamento do ftalato pelo ataque nucleofílico da ligação Al-C ao grupamento C=O coordenado ao Mg. O mecanismo mais aceito para o controle estereoquímico pela adição das bases de Lewis é o baseado na competição dessa base com o $TiCl_4$ pela coordenação seletiva aos átomos de Mg insaturados posicionados nas diferentes faces laterais do $MgCl_2$. Espécies diméricas de Ti esteroespecíficas estão presentes na face (100). O DI satura a face (110) evitando a formação de sítios não-estereoespecíficos nesse plano. A distância entre os átomos coordenantes nos ftalatos e alcóxisilanos é de 2,7 A^0 que favorece a quelação destes aos átomos de Mg tetracoordenados na face (110) do $MgCl_2$.

5.5.3 Análise da distribuição de pesos moleculares dos homopolímeros de PP

A Tabela 20 mostra os resultados de GPC das amostras de homopolímero de propileno sintetizados com catalisador sem DI:

Tabela 20 – Análises de GPC das amostras PP-SDI

	PP-SDI-1A	PP-SDI-1B	PP-SDI-1C	PP-SDI-2A	PP-SDI-2C	PP-SDI-3A	PP-SDI-3B	PP-SDI-3C
M_w (g/mol) x 10^{-3}	202,3	193,3	164,1	202,2	83,6	109,2	79,3	38,2
M_n (g/mol) x 10^{-3}	27,8	22,6	15,2	35,1	48,5	14,1	5,2	8,6
M_w/M_n	7,3	8,5	10,8	5,8	17,2	7,7	15,4	4,4

Observa-se o aumento do peso molecular com o uso de doador externo com a tendência de estreitamento da DPM à exceção da série com DEAC, onde a amostra sem DE foi a que apresentou a menor DPM. O doador externo está coordenando-se às vizinhanças dos centros ativos, aumentando a razão entre a constante de velocidade de propagação k_p e a constante de velocidade de terminação k_t das espécies ativas, aumentando o comprimento de cadeia médio do polímero. As Figuras de 86 a 88 mostram as distribuições de GPC. As DPM mais amplas mostram maior heterogeneidade de espécies ativas presentes no catalisador ZN-2 comparativamente ao catalisador ZN-1 mesmo na presença de doadores de elétrons externos.

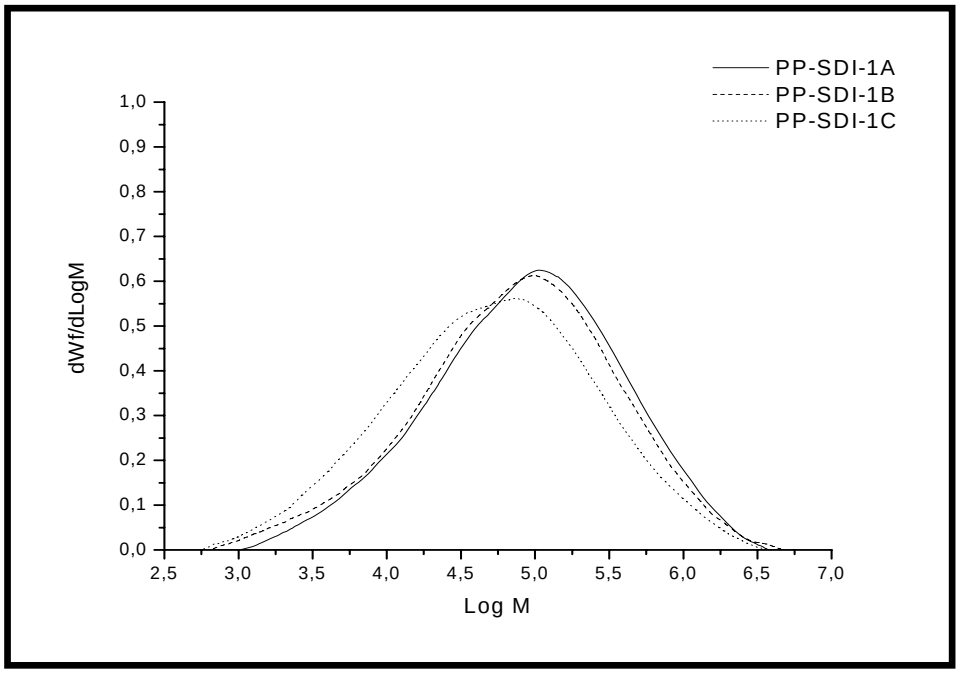


Figura 86 – Curvas de GPC das amostras PP-SDI / TEAL

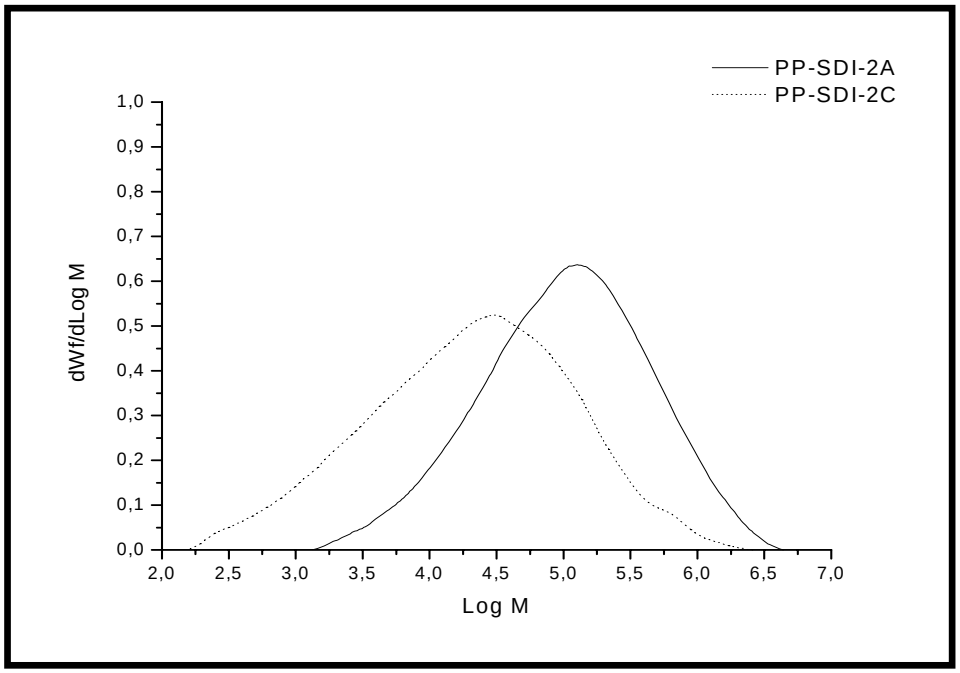


Figura 87 – Curvas de GPC das amostras PP-SDI com TNHAL

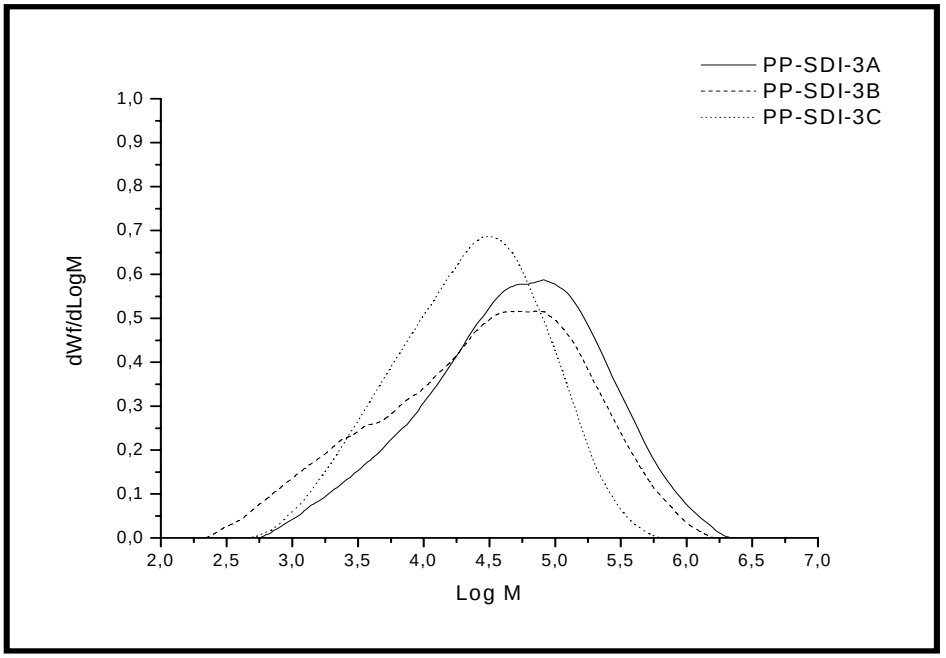


Figura 88 – Curvas de GPC das amostras PP-SDI sintetizadas com DEAC

5.6 Relação entre atividade catalítica e as medições de XPS/EXAFS

A mesma tendência observada anteriormente para o catalisador ZN-1 na homopolimerização do propileno, em termos da relação entre energia de ligação e atividade catalítica, pode ser observada no caso da copolimerização do propileno com etileno.

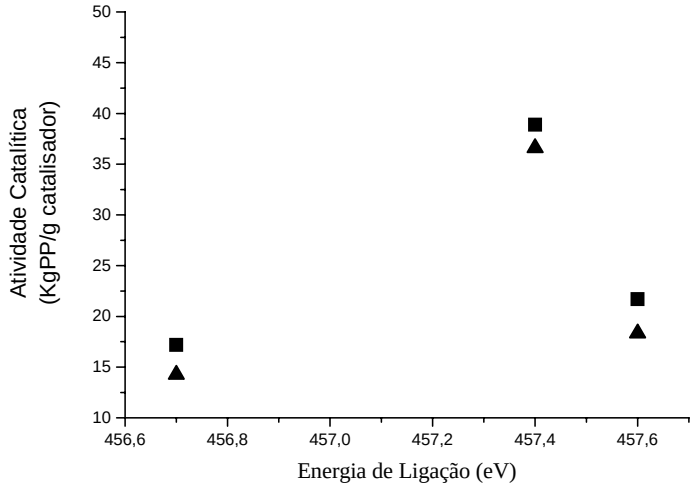


Figura 89 - Relação entre Energia de ligação com a atividade catalítica do sistema ZN-1 na: (▲) copolimerização do propileno com etileno e (■) homopolimerização de propileno.

De acordo com a Figura 89, um aumento da energia de ligação, até certo ponto, leva a um aumento da atividade catalítica. Conforme anteriormente discutido, esse aumento provavelmente esteja relacionado à formação de espécies mais catiônicas, o que favoreceria a coordenação da olefina. No entanto, um caráter catiônico mais elevado acarreta uma redução na atividade catalítica, provavelmente devido uma forte coordenação da olefina sobre o sítio catalítico, o que por sua vez deve se traduzir em uma diminuição da velocidade de propagação do crescimento da cadeia.

Na copolimerização do etileno com propileno, em termos de atividade catalítica, a mesma tendência observada na polimerização de propileno e na copolimerização do propileno com etileno, com sistemas tendo TEA como cocatalisador, foi observada. A Figura 90 ilustra a relação entre a atividade catalítica e energia de ligação do sinal Ti ($2p^{3/2}$). Para fins de comparação, dados referentes às dois sistemas de polimerização anteriormente apresentados encontram-se incluídos.

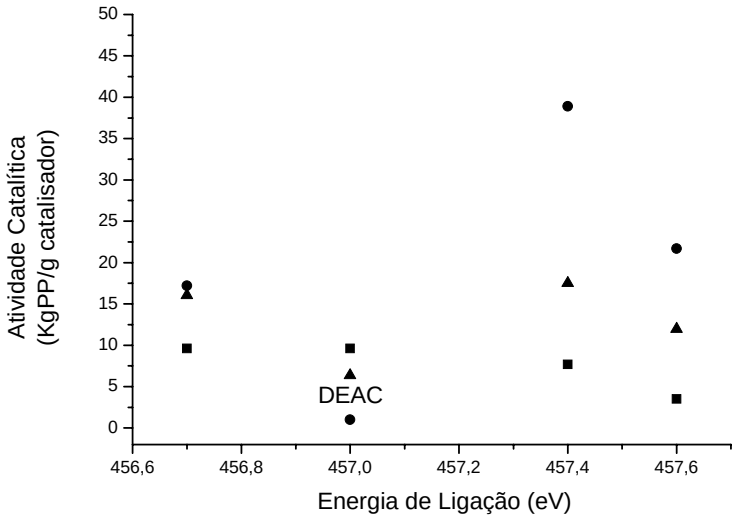


Figura 90 - Relação entre Energia de ligação com a atividade catalítica do sistema ZN-1 na: (▲) copolimerização do etileno com propileno; (■) copolimerização do propileno com etileno e (●) homopolimerização de propileno.

De acordo com a Figura acima, no caso de cocatalisador DEAC, em analogia com o quê ocorreu na homopolimerização do propileno, seu comportamento não segue aos demais.

A Figura 91 representa a relação entre a energia de ligação do sinal do Ti ($2p^{3/2}$) e a incorporação de propileno. A primeira vista, a análise dos resultados sugere que a adição do donor externo deve dificultar o acesso ao sítio catalítico, e portanto dificultar a incorporação. No entanto, de acordo com os resultados, a razão parece ser não somente de ordem estérica, mas também eletrônica, pois o aumento do caráter catiônico da espécie Ti se traduz em uma redução da incorporação. Uma explicação para esse comportamento poderia ser baseado na potencial interação mais forte entre a olefina que coordena ao sítio, reduzindo a cinética de propagação. Cabe salientar que nesse caso, embora não se observe uma queda sensível em atividade, provavelmente pela taxa de polimerização do etileno, que se encontra majoritário, a densidade eletrônica no sítio ativo acaba influenciando o teor de propileno incorporado.

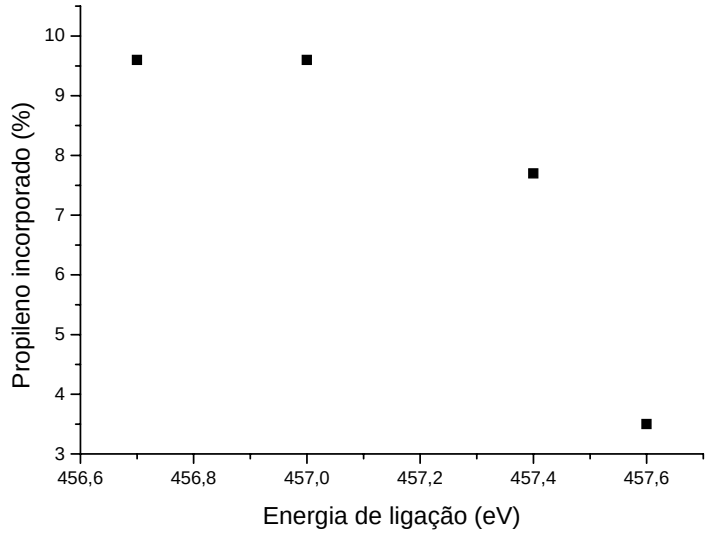


Figura 91 - Relação entre Energia de ligação e o teor de propileno incorporado na copolimerização do etileno com propileno para o sistema ZN-1.

A Figura 92 representa a relação entre atividade catalítica em polimerização de propileno e energia de ligação do sinal de XPS do Ti (2p3/2).

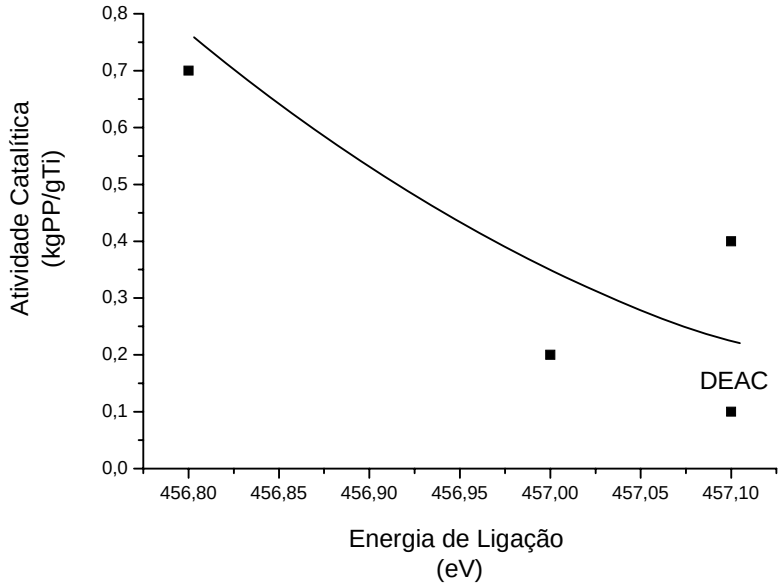


Figura 92- Relação entre Energia de ligação com a atividade catalítica do sistema ZN-2 na homopolimerização do propileno

De acordo com a Figura 92, existe uma tendência de diminuição da atividade catalítica com o aumento da energia de ligação do sinal do Ti ($2p^{3/2}$). A maior atividade observada para a adição de DIPMS ao sistema catalítico poderia ser explicada por uma densidade eletrônica adequada capaz de garantir o caráter catiônico sobre o átomo de Ti. Contudo, não se pode desconsiderar que esse doador possui um efeito estérico superior ao MTMS. Dessa forma, esses resultados sugerem que para esse tipo de sistema, efeitos eletrônicos parecem ser mais importantes que estéricos, em termos de atividade catalítica.

Para esse sistema catalítico, em presença de TEA e dos doadores de elétrons, uma relação linear (R = 1) pode ser observada entre a energia de ligação do sinal do Ti ($2p^{3/2}$) e uma das distâncias, a menor, Ti-Cl (Å) determinada por EXAFS (Figura 93).

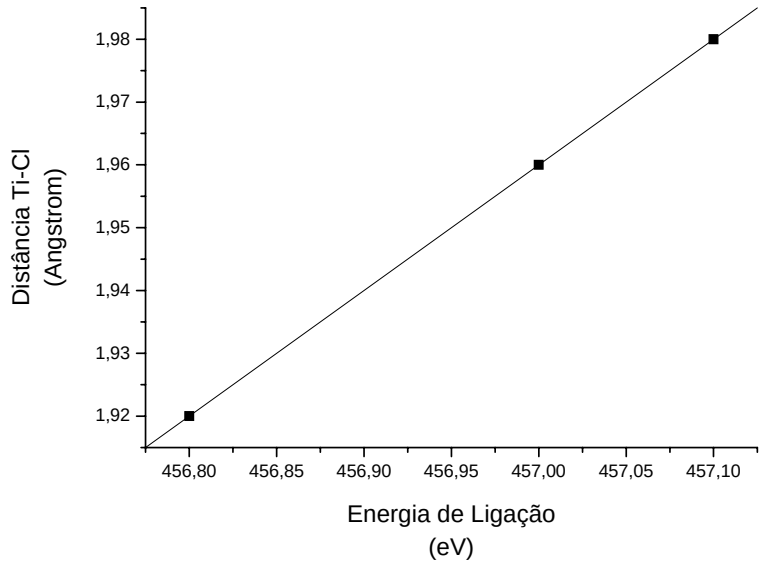


Figura 93 - Relação entre Energia de ligação e distância Ti-Cl (menor) no sistema ZN-2, modificado com TEA, MTMS e DIPMS

Esse resultados sugerem o aumento do caráter catiônico sobre a espécie de Ti de mais baixa energia está associado ao aumento da distância Ti-Cl da espécie de menor distância, que por sua vez poderia estar relacionado à formação das espécies dinucleares geradas pela adição de donor externos, que envolvem ligantes cloros em pontes.

A Figura 94 apresenta a relação entre energia de ligação e a outra distância, mais longa, determinada por EXAFS. Nesse caso, o comportamento é inverso: o aumento do

caráter catiônico da espécie de Ti de mais baixa de energia é acompanhada pela redução da distância Ti-Cl de maior distância, ao adicionar-se os doadores no sistema ZN-2, reagido com TEA. Aqui, é provável que o aumento do caráter catiônico, aumente a força de ligação entre o Ti e átomos de Cl terminais.

Para os sistemas ZN-2, existe uma correlação entre atividade catalítica e a distância Ti-Cl (Figura 95). Um aumento na atividade catalítica parece estar associado a um aumento da distância mais longo e uma diminuição da distância mais curta, sendo que a primeira apresenta uma variação mais significativa. Cabe ressaltar que a distância mais longa, associada à ligação Ti-Cl terminal, em magnitude maior implica uma maior labilidade, que por sua vez representa uma maior facilidade de alquilação e conseqüente polimerização.

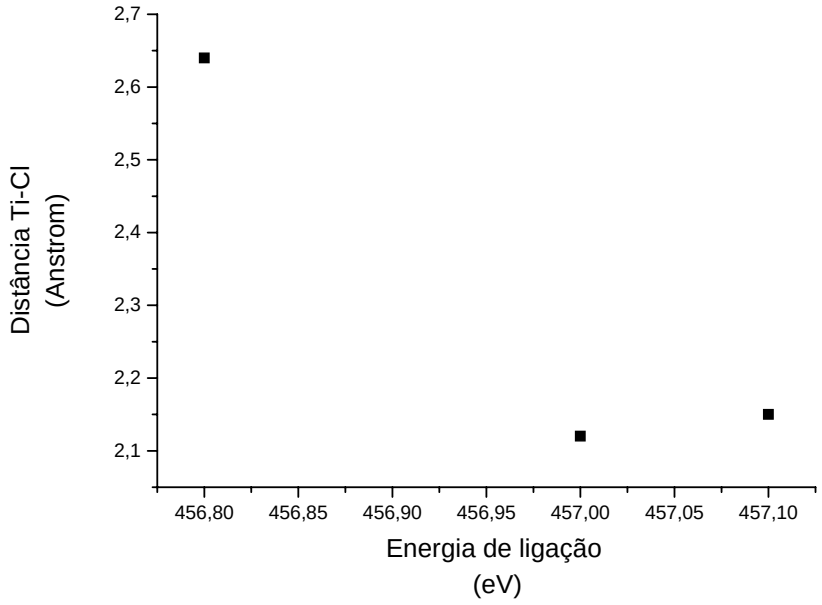


Figura 95 - Relação entre Energia de ligação e distância Ti-Cl (maior) no sistema ZN-2, modificado com TEA, MTMS e DIPMS

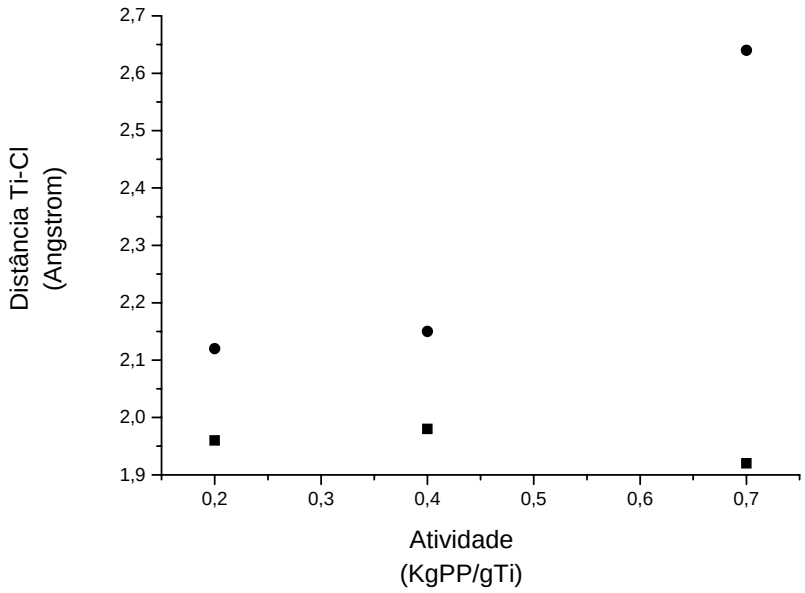


Figura 95 - Relação entre atividade catalítica e distâncias Ti-Cl longa(●) e curta (■) no sistema ZN-2, modificado com TEA, MTMS e DIPMS

5.7 Relação entre as propriedades poliméricas e as medições de XPS/EXAFS

As características dos polímeros formados também podem ser correlacionadas com informações obtidas por XPS e EXAFS. A Figura 96 relaciona o peso molecular dos polipropilenos formados com as distâncias Ti-Cl determinadas.

De acordo com a Figura 96, a maior distância longa e a menor distância curta, em ausência de doadores de elétrons, caracteriza sistemas catalíticos que produzem polímeros de menor peso molecular, se comparada com os sistemas onde houve a inclusão dos doadores MTMS e DIPMS. Nesses sistemas catalíticos que produzem polímeros de peso molecular mais elevado, a distância Ti-Cl mais longa encontra-se significativamente menor, enquanto a distância Ti-Cl mais curta, apresenta um ligeiro aumento.

O índice de polidispersão Mw/Mn (expresso como DPM) pode ser também relacionado com essas distâncias de Ti-Cl (Figura 97).

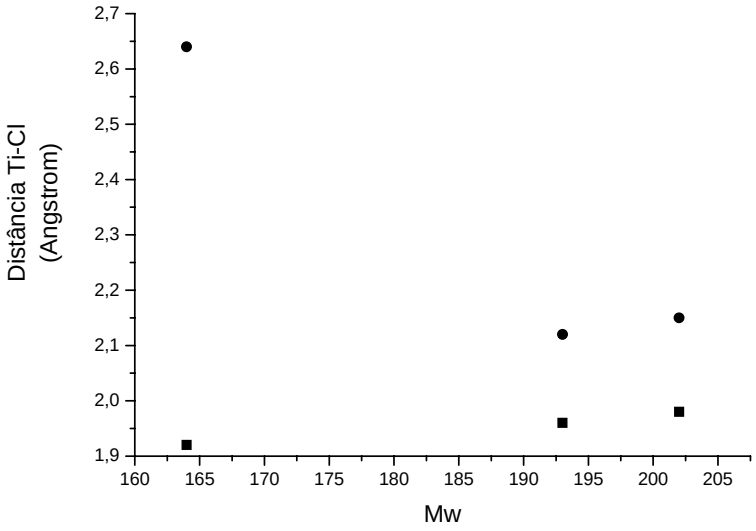


Figura 96 - Relação entre peso molecular e distâncias Ti-Cl longa (●) e curta (■) no sistema ZN-2, modificado com TEA, MTMS e DIPMS

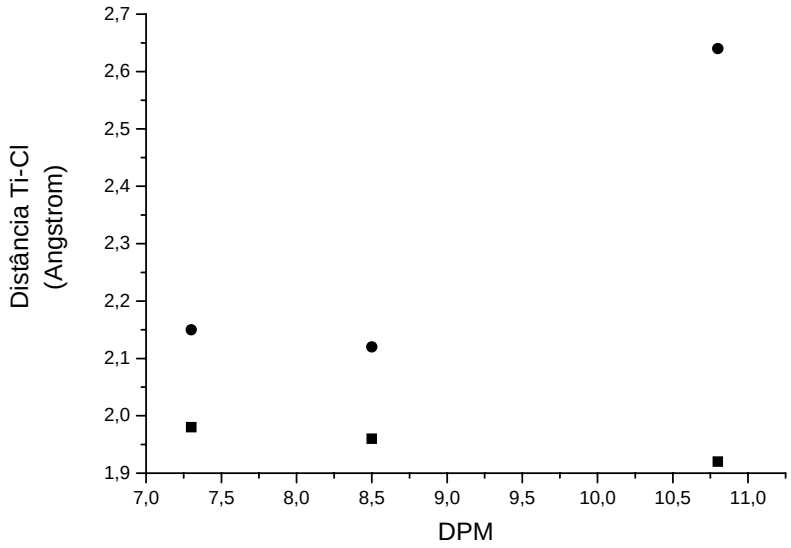


Figura 97 - Relação entre distribuição de peso molecular e distâncias Ti-Cl longa (●) e curta (■) no sistema ZN-2, modificado com TEA, MTMS e DIPMS.

De acordo com a Figura 97, e correlacionado com os fenômenos anteriormente observados, a inclusão dos doadores nos sistemas catalíticos implica em uma redução da DPM, e encontra-se associada à uma redução da distância Ti-Cl mais longa, e uma aumento da distância mais longa.

Nenhuma tendência clara pode ser evidenciada nas relações entre os pesos moleculares Mw ou Mn com a energia de ligação para o sistema catalítica ZN-1. No entanto, para os sistemas que utilizaram TEA como cocatalisador, observou-se uma diminuição da DPM com o aumento da energia de ligação (Figura 98).

Para os polipropilenos produzidos pelo sistema ZN-1 não possível estabelecer uma relação entre DPM e FWHM do sinal Ti (2p3/2), embora a menor polidispersão (4,1) observada no caso do cocatalisador DEAC (PP3C), corresponda a menor FWHM (1,8).

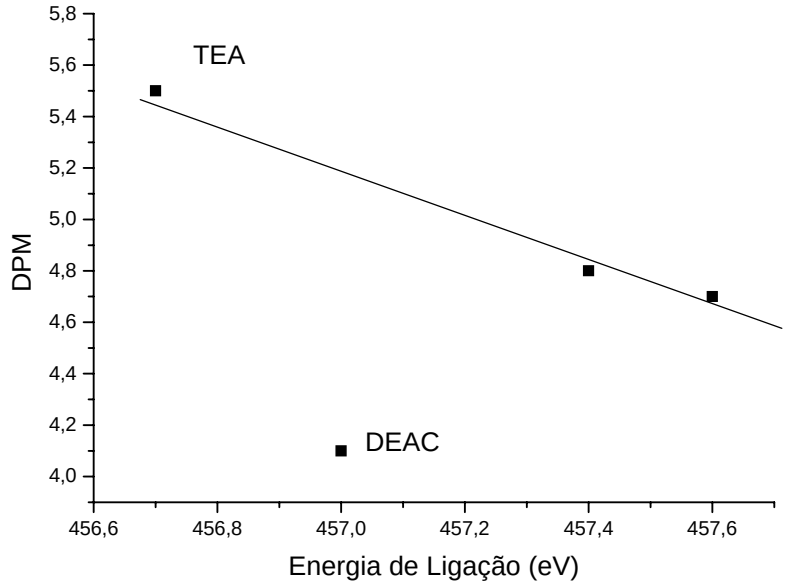


Figura 98 - Relação entre Energia de ligação e DPM (Mw/Mn) para o sistema ZN-1 na homopolimerização de propileno.

A análise dos sinais de EXAFS dos 2 sistemas analisados demonstra que a distância Ti-Ti após reação do sistema com DEAC e com DIMPS é praticamente mantida (3,61 Å versus 3,59 Å). Esses resultados sugerem que a distância interatômica entre os átomos de Ti é mantida, corroborando com modelos da literatura que consideram que um dos papéis do donor externo seja evitar a migração do Cl ponte entre os dois átomos de Ti [121].

Na copolimerização do propileno com etileno, nenhuma tendência nítida pode ser identificada entre valor de energia de ligação do sinal do Ti ($2p^{3/2}$) ou seu FWHM com peso molecular (Mw ou Mn). No entanto, de acordo com as Figura 99, observa-se um estreitamento da distribuição de peso molecular com o aumento da energia de ligação. A mesma tendência é observada na homopolimerização do propileno com o sistema ZN-2, como mostra a Figura 100.

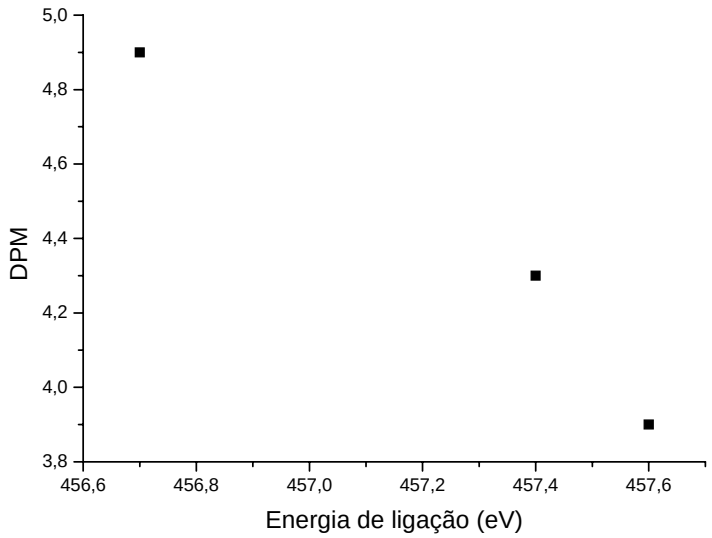


Figura 99 - Relação entre Energia de ligação e DPM (Mw/Mn) para o sistema ZN-1 na copolimerização de propileno com etileno.

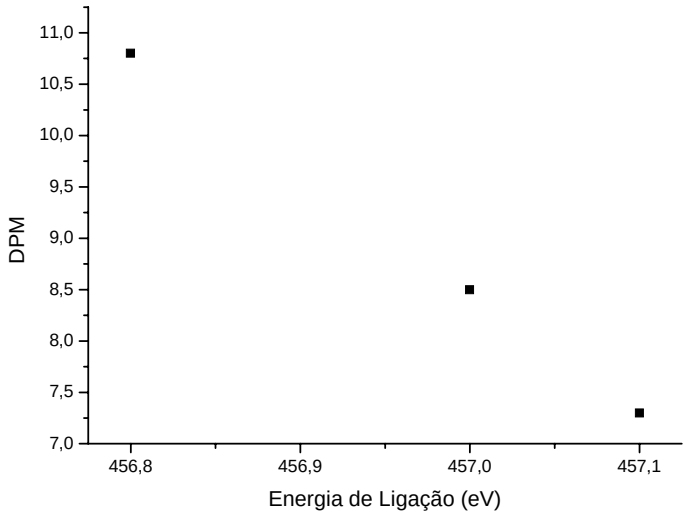


Figura 100 - Relação entre Energia de ligação e a DPM (Mw/Mn) na homopolimerização do propileno com o catalisador ZN-2.

6 Conclusões

Na homopolimerização do propileno com catalisadores do tipo $MgCl_2$-DIBP/$TiCl_4$/AlR_3/DE e $MgCl_2$/$TiCl_4$/AlR_3/DE, a utilização de ácidos de Lewis mais redutores levou a um aumento da atividade catalítica para os catalisadores estudados. O aumento da energia de ligação do Ti, até certo ponto, leva a um aumento da atividade catalítica pela formação de espécies mais catiônicas que devem favorecer a coordenação da olefina. Um caráter catiônico muito elevado provavelmente leve a uma forte coordenação da olefina ao centro ativo, o que deve diminuir a velocidade de propagação do crescimento da cadeia polimérica. O aumento da atividade com o uso de DIPMS como DE gera densidade eletrônica sobre o Ti capaz de garantir o adequado caráter catiônico do mesmo. O uso de MTMS levou a uma maior energia de ligação do Ti e a um maior caráter catiônico, reduzindo a atividade. No caso do catalisador sem DI (ZN-2), os níveis de atividade foram baixos, mas permitiram avaliar um efeito similar considerando os níveis de energia de ligação do Ti que foram obtidos. As análises do catalisador ZN-2, os dados de EXAFS mostraram que o uso de um conjunto alquilalumínio/base de Lewis (DE), que leve a um aumento do caráter catiônico da espécie de Ti, causa o aumento da distância Ti-Cl mais curta. Este comportamento pode estar relacionado com a formação de espécies dinucleares geradas pela adição de DE, que envolvem os ligantes cloro em pontes. O aumento da distância Ti-Cl mais longa e a diminuição da distância Ti-Cl mais curta, mostraram uma tendência de aumento da atividade catalítica, que pode estar relacionada com a maior labilidade e portanto, facilidade de alquilação e polimerização. O uso de doador de elétrons interno mostrou aumentar significativamente a atividade catalítica. A adição de doador de elétrons externo como DIPMs e MTMS aumentam a atividade catalítica na presença de DI, mas exercem efeito contrário em sua ausência. Esses dados corroboram com os da literatura, que mostram o aumento de produtividade das espécies estereoespecíficas, relativamente às espécies não-estereoespecíficas, com o uso de DI.

As espécies ativas originariamente presentes nos catalisadores não apresentaram um elevado grau de esteroespecificidade, mesmo na presença do donor interno. No caso do uso de doadores de elétrons externos, estruturas com substituintes alquila volumosos

e grupamentos alcóxi pequenos, como é o caso do DIPMS, geraram um alto nível de isoespecificidade, com um aumento do peso molecular médio e um estreitamento da DPM e da DCQ. O uso de alquilalumínios mais reativos (ácidos de Lewis mais fortes) causou um estreitamento da distribuição de composição química, sobretudo da fração mais cristalina representada pelo pico do Crystaf a mais alta temperatura de eluição. O fracionamento cruzado das frações de P-TREF com Crystaf e GPC evidenciou que as espécies ativas mais isoespecíficas tendem a gerar frações de mais alto peso molecular com DPM e DCQ mais estreitas.

Na homopolimerização do etileno com catalisador do tipo $MgCl_2$-DIBP/$TiCl_4$/AlR_3/DE, o TNHAL foi o alquilalumínio que mais eficientemente ativou o catalisador, mostrando que o estado eletrônico assumido pelos centros ativos nesta condição foi favorável à polimerização do etileno.

Na copolimerização do propileno e do etileno com catalisador do tipo $MgCl_2$-DIBP/$TiCl_4$/AlR_3/DE, as distribuições de composição química e de pesos moleculares, tiverem características similares àquelas obtidas na homopolimerização do propileno. O aumento da isoespecificidade do sistema com o uso de DE causou uma redução da reatividade do centro ativo à incorporação etileno.

Na Copolimerização do etileno e propileno com catalisador do tipo $MgCl_2$-DIBP/$TiCl_4$/AlR_3/DE, o uso de DE neste sistema também causou uma redução do nível de incorporação de propileno e um aumento do peso molecular médio, sem afetar significativamente a DPM. O alquilalumínio utilizado tem papel fundamental na maneira com o propileno é incorporado e, portanto, na distribuição de composição química do polímero. Independentemente do donor externo utilizado, o formato das curvas de Crystaf foi fortemente influenciado pelo tipo de alquilalumínio. O uso de TEAL proporciona distribuições que refletem uma pequena geração de frações com alta incorporação de propileno. O uso de TNHAL gera frações com alta e baixa incorporação de comonômero e o uso de DEAC privilegiou a geração de frações de média-baixa incorporação.

O uso de $MgCl_2$-$TiCl_4$/AlR_3/DE na homopolimerização do propileno, mostrou uma redução da isotaticidade dos polímeros e um alargamento da DPM comparativamente ao sistema com DI. O uso de DE aumentou a isotaticidade e o peso molecular médio das cadeias poliméricas.

Os resultados de XPS mostraram um alargamento do espectro em função da presença do doador de elétrons interno, o que evidencia uma maior diversidade de estados de oxidação e densidades eletrônicas sobre o átomo de Ti. Os dados de XPS não evidenciaram uma interação direta do DE com o sítio de Ti.

As oscilações dos sinais de EXAFS mostraram uma estrutura mais ordenada no entorno do átomo de Ti para o catalisador com DI. As distâncias Ti-Ti identificadas para este catalisador corroboram com a teoria de que o DI evita a formação de estruturas multinucleares na superfície do $MgCl_2$ que levariam à formação de sítios não-estereoespecíficos pela migração de átomos de Cl ponte. A adição de alquilalumínio ao catalisador acarreta uma aumento da distância Ti-Cl que pode estar ligado à formação de um complexo bimetálico contendo Ti e Al, tendo o Cl como ponte. Na presença de donor externo, a falta de evidência da formação de Cl ponte pode ser parcialmente explicada pelo modelo de "ilhas de Ti" proposto por Terano. Os resultados de XPS e EXAFS evidenciam uma interação direta do Ti com o alquilalumínio. Ainda que não seja possível provar a interação direta com o Ti, os resultados sugerem uma perturbação eletrônica do centro metálico com o uso de DE.

Além das questões estéricas ligadas à incorporação de comonômero com o uso de DE, um fator que se mostrou importante foi o caráter catiônico do centro metálico. Um grande aumento desse caráter pode levar a uma redução na cinética de propagação pela maior interação eletrônica entre a olefina e o centro metálico.

O maior caráter catiônico gerado com a adição do complexo alquil/DE leva a um aumento da menor distância Ti-Cl o qual pode estar relacionado com a formação de espécies binucleares envolvendo ligantes cloro em ponte. Além disso, há uma redução da maior distância Ti-Cl pelo aumento da força da ligação Ti e Cl terminais. O aumento da maior distância longa e a diminuição da menor distância curta, na ausência de DI, gera polímeros de peso molecular mais baixo e DPM mais larga, mostrando que o DE pode estar atuando estericamente, encurtando a distância das ligações Ti-Cl mais longas. O aumento do caráter catiônico da espécie de Ti leva a um estreitamento da DPM na presença ou não de DI. Este comportamento pode estar ligado ao efeito do DE, que eliminaria alguns sítios não-estereoespecíficos e alteraria o k_p e a razão k_p/k_t das espécies isoespecíficas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BOOR JR, John. **Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations**. London: Academic Press, 1979. 670p.

2. FORTE, Maria Madalena Camargo. **Síntese e caracterização de catalisadores ziegler-Natta com morfologia controlada e avaliação na polimerização de propileno**. Rio de Janeiro, 1995. 166p. Tese (doutorado), Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano (IMA), Universidade Federal do Rio de Janeiro.

3. ODIAN, George G. **Principles of polymerization**. 3.ed. USA: Willey Interscience, 1991. 768p.

4. CARBERRY, James J. et al. **Chemistry of catalytic processes**. USA: MacGraw-Hill, 1979.

5. HU,Y.I. **Chien.J.Polym.Sci**. v.26, 2003, 1998.

6. SOGA, et alli. **Macromol.Chem**. v.192, 2973, 1988.

7. HU,Y.CHIEN,J. **J.Polym.Sci.PartA:Polym.Chem**. v.26, 2973, 1988

8. NORISTI,L. et al. **EP 0**, 361, 494 A2, 1990

9. PURSIAINEN,J. et al. **Macromol.Chem.Rapid Commun**. v.14, 133, 1993

10. HU,Y. et al. **Macromol.Rapid Commun.** v.21, 1046, 2000.

11. SOARES, J.B.P. and HAMIELEC, A.E. Deconvolution of chain length distributions of linear polymers made by multiple-site-type catalysts. **Polymer**, v.36, n.11, 2257-2263, 1995.

12. SOARES, J.B.P. and HAMIELEC, A.E. Temperature rising elution fractionation In: PETHRICK, R.A. **Experimental Methods in polymer characterization**. John Willey and Sons, no prelo.

13. SOARES, J.B.P. and HAMIELEC, A.E. Deconvolution of chain length distributions of linear polymers made by multiple-site-type catalysts. **Polymer**, v.36, n.11, 2257-2263, 1995.

14. SOARES, J.B.P**. A second look at modelling the multiplicity of active site types of Ziegler-natta catalysts with Flory's and Stockmayer distributions**. Manuscrito não-publicado.

15. SOARES, J.B.P. and HAMIELEC, A.E. Temperature rising elution fractionation of linear polyolefins. **Polymer**, v.36, n.8, p.1639-1654, 1995.

16. BUSICO,V. et alli. High-resolution 13C-NMR configurational analysis of Polypropylene made with MgCl2-supported Ziegler-Natta catalsysts. 1. The model system MgCl2/TiCl4-2,6-dimethylpyridine/Al(C2H5)3. **Macromolecules**, 32, p.4173-4182, 1999.

17. CHADWICK, J.Polypropylene micro-and macroestructural control using MgCl2-supported catalysts In: **International Conference on Polyolefins – Polyolefins**, Houston, TX, 2000.

18. BARINO, L. SCORDAMAGLIA, R. Modeling of isospecific Ti sites in MgCl2 supported heterogeneous Ziegler-Natta catalysts**. Macromol. Theory Simul**. n.7, p.407-419, 1998.

19. YANG, C.B. et alli. **Eur. Polym.J**., 30, p.205, 1994.

20. SACCHI, M.C.,TRITTO,I.,SHAN, C.,NORISTI, L. Catalytic Olefin Polymerization, ed.Kaodanska, Tokyo, p.185, 1990

21. SOGA, K. SHIONO,T. DOI, Y. **Makromol. Chem**. 189,p.1531,1988

22. XU,J. et alli. Temperature rising elution fractionation of polypropylenes produced by heterogeneous Ziegler-Natta catalysts containing different internal donors. **Polymer Journal**,v.19,n.9,p.713-717,1997.

23. SACCHI,M.C.,TRITTO,I.,LOCATELLI,P. **Prog. Polym**. Sci.,16,p.331,1991.

24. XU, J. Makromol.Rapid Commun.,v.17,p.645,1996

25. BUSICO,V. et alli. **Makromol. Chem**.,187,p.1115,1986

26. TERANO, M. et alli. Macromol. Variation in the isospecific active sites of internal donor-free MgCl2 supported Ziegler-Natta catalsysts: effect of external electron donors. **Rapid Commun**.,v.22,n.5,p.326-328,2001

27. TERANO, M. KATAOKA, T. KEII, T. **J. Mol. Catal**.,56,p.203,1989

28. HORI, H.,SAITO, H.,TERANO, M. **Macromol. Chem.Phys**.,199,p.55,1998

29. HORI, H. et alli. Macromol. Chem.Phys., 199,p.613,1998

30. TERANO, M. et alli. in: TERANO, M. e SHIONO, T. **Future Technology for Polyolefin Polymerization**, Tokyo: Technology and Education Publishers, 2002, p.365-371

31. SACHI, M. et al. Ehylene-a-olefin copolymerization with $MgCl_2$-supported $TiCl_4$ catalysts in: TERANO,M. **Current Achievements on Heterogeneous Olefin Polymerization Catalysts**, Nagoya: Sankeisha.Co.Ltd. p.177-184.

32. DONG,J. et al. Effect of external donor on the performance of $MgCl_2$-supported catalysts containing different types of internal donors for polypropylene in: TERANO,M. **Current Achievements on Heterogeneous Olefin Polymerization Catalysts**, Nagoya: Sankeisha.Co.Ltd. p.106-112.

33. SHIMOZAWA, K. et alli.Effect of internal donors in propylene polymerization analysed with the two-site model, **Polym.Int**.,51,p.530-533,2002

34. SOGA.K., SHIONO,T.,DOI, YOSHIHARU .Influence of internal and external donors on activity and stereospecificity of Ziegler-Natta **catalysts Makromol. Chem**., 189, p.1531-1540,1988

35. COLLINA, G., NORISTI, L., STEWART, C.A., Propene-co-butene random copolymers synthesized with suoeractive Ziegler-Natta catalyst. **Journal of Molecular catalysis A: Chemical**, 99, p.161-165, 1995.

36. OKANO, T. et al. Effect os silane compounds on catalyst isospecificity-a plausible model based on MO calculation. **Catalytic Olefin Polymerization. Studies in Surface Science and Catalysis**. v. 56, p.177-183, 1990.

37. FAN, Z., et alli. Effect of ethoxy and methoxysilane donors in propene/1-hexene copolymerisation with high-yield supported Ziegler-Natta catalysts **Macromol. Chem. Phys**., 195, p.3889-3899, 1994.

38. MORINI, G. et alli. **Macromolecules**, 29, p.5770-5776, 1996.

39. AMORIN, Richard**. Curso de catálise**. Manuscrito não-publicado, 1998

40. FLORY, Paul J. **Principles of polymer chemistry**. 13.ed. New York: Cornell University Press., 1986. 672p.

41. MONRABAL, Benjamin. Chemical composition analysis in polyolefins. Introduction to crystallization analisys fractionation (CRYSTAF). **New Trends in Polyolefins Science and Technology**, p.119-133, 1996.

42. MONRABAL, Benjamin. Crystallization analysis fractionation: A new technique for analysis of branching distribution in polyolefins. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 52, p. 491-499, 1994.

43. KELUSKY, Eric C. et al. Characterizing polyethylene-based blends with temperature rising elution fractionation (TREF) techniques. **Polymer Engineering and Science**, v.27, n.20, p.1562-1571, 1987.

44. NAKANO, Seikou and GOTO, Yukitaka. Development of automatic cross fractionation: Combination of crystallizability fractination and molecular weight fractionation. **Journal of Applied Polymer Science**, v.26, p.4217-4231, 1981.

45. DAL PIZZOL, Marcus Fernando. **Estudo das estruturas de polietilenos lineares de baixa densidade obtidos com catalisadores Ziegler-Natta e metalocênicos**. Porto Alegre, 1997. 143p. Dissertação (mestrado), Instituto de Química (IQ) , Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

46. MANDELKERN, Leo. **Crystallization of Polymers**. USA: Macgraw-Hill Inc., 1964. 337p.

47. THOMAS, E.L. **Materials science and technology**. Weinheim: VHC, 1993. v.12, 785p.

48. HIEMENZ, Paul C. **Polymer chemistry;** the basic concepts. New York: Marcel Decker, Inc., 1984. 738p.

49. BASSET, D.C. **Principles of polymer morfology**. London: Cambridge University Press, 1981. 251p.

50. KAMATH, Pandarung and WILD, Leslie. **Fractional crystallization of polypropylene**. Manuscrito não-publicado

51. PENNINGS, A.J. Fractionation of polymers by crystallization from solutions II. **Journal of Polymer Science: Part C**, n.16, p.1799-1812, 1967.

52. JACKSON, J.F. and MANDELKERN, L. Solubility of crystalline polymers. II. Polyethylene fractions crystallized from diluted solutions. **Macromolecules**, v.1, n.6, p.546-554, dec. 1968.

53. SPIEGELS, M.C. and DESREUX, V. Fractionnement par extraction du polyethène. **Bull. Soc. Chim. Belg.**, v.59, p.476-489, 1950.

54. WILD, L. and RYLE, T. Crystallizability distributions in polymers: A new analytical technique. **Polym. Chem.: Polym.Prep**., v.18, p.182-187, 1977.

55. THOMANN, Yi et al. Temperature rising elution fractionation of a random ethene/styrene copolymer. **Macromol. Chem. Phys**. V.198, p.739-748, 1997.

56. MIREAU, Uta et al. Investigation of grafted impact-resistant polypropylene by temperature rising elution fractionation. **Journal of Applied Polymer Science**, v.63, p.283-288, 1997.

57. WILD, L. Versatile polyolefin fractionation system**. Soc. Plast.Eng.: RETEC Meeting**, p. 413-430, 1989.

58. WILD, L. Temperature rising elution fractionation. **Advances in Polymer Science**, v.98, p.1-47, 1990.

59. THE DOW CHEMICAL COMPANY, MONRABAL, Benjamin, **Crystallization analysis fractionation**, GN31/02. US, WO/93/06479. 30 July 1992, 1 April 1993.

60. MONRABAL, B. CRYSTAF: Crystallization analysis fractionation. A new approach to the composition analysis of semicrystalline polymers. **Macromol. Symp**. v.110, p.81-86, 1996.

61. MONRABAL, B. **Chemical compostion distribution in polyolefins: Introduction to crystallization analyisis fractionation (CRYSTAF)**. Polymer Reaction Engineering short course at Porto Carras, 1997.

62. FENG, Y. and HAY, J.N. The measurement of compositional heterogeneity in a propylene-ethylene block copolymer. **Polymer**, v.39, n.26, p.6723-6731, 1998.

63. KIM, Y. et al. Short chain branching distribution and thermal behaviour of high density polyethylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v.60, p.2469-2479, 1996.

64. USAMI, T. et al. Generation mechanism of short-chain branching distribution in linear low-density polyethylenes. **Macromolecules**, v.19, n.11, p.2722-2726, 1986.

65. CHENG, H.N. Markovian Statistics and Simplex algorithm for carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra of ethylene-propylene copolymers. **Anal. Chem**. v.54, p.1828-1833, 1982.

66. CHENG, H.N. NMR studies of the effects of isolated variables on polyolefin microestructure and Ziegler-Natta catalytic sites. **Makromol. Chem. Theory Simul**. v.2, p.991-916, 1993.

67. MASSON, P. et al. A study of the dispersity of catalytic sites in ethylene/propylene copolymerization through computer-assisted ^{13}C-NMR. **Int. Journal of Polymer Analysis & Characterization**, v.2, p.379-393, 1996.

68. CHENG, H.N. NMR analysis of multicomponent polyolefins. **New Advances in Polyolefins**, p.159-174, 1993.

69. XU, Junting et al. Microtacticity of polypropylene fractions produced by different active sites of heterogeneous Ziegler-Natta catalyst. **Journal of Applied Polymer Science**., v.62, p.727-731, 1996.

70. RANDALL, James C. and RUCKER, Steven P. Markovian Statistics for finite chains: Characterization of end group structures and initiation, chain propagation, and chain transfer probabilities in poly(ethylene-co-propylene). **Macromolecules**, v.27, n.8, p.2120-2129, 1994.

71. RANDALL, J.C. Sequence distribution versus catalyst site behavior of in situ blends of polypropylene and poly(ethylene-co-propylene). **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v.36, p.1527-1542, 1998.

72. BUSICO, V., CIPULO,R., RONCA,S. Propene/ethene-[1-13C] copolymerization as a tool for investigating catalyst regioselectivity. 1. Theory and calibration. **Macromolecules**, v.35, 1537-1542, 2002

73. BUSICO, V., et al. Propene/ethene-[1-13C] copolymerization as a tool for investigating catalyst regioselectivity. 2. The $MgCl_2/TiCl_4$-AlR_3 system. **Macromolecules**, v.36, 2616-2622, 2003

74. E. F. Vansant, P. Van der Voort, K. C. Vracken, **Stud. Surf. Sci. Catal**. v.9, p.59, 1995

75. MORI,H., HASEBE, K. e TERANO, M. X-Ray photoelectron spectroscopy analysis for oxidation satates of titanium chloride on surface of Ziegler-Natta catalysts. **Jounal of Molecular Catalysis A : Chemical**, v.124, p.L1-L3, 1997.

76. FURUTA, Motonobu. Characterization of Ziegler-Natta catalyst by ESCA. **Journal of polymer Science: Polymer Physics**, v.19, p.135-141, 1981.

77. SOMORJAI, G.A. e MAGNI, E. Surface science study of model Ziegler-Natta catalysts. **Surface Science**, p.824-827, 1997.

78. HASEBE, K. et al. Titanium distribution on the surface of Ziegler-Natta catalysts observed by scanning Auger electron microscopy. **Jounal of Molecular Catalysis A : Chemical**, v.115, p.259-263, 1997.

79. MORI, H., HASEBE, K. e TERANO, M. XPS studyof titanium species with internal electron donor on $MgCl_2$-supported Ziegler-Natta catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A : Chemical**, v.140, p.165-172, 1999.

80. MORI, H., HASEBE, K. e TERANO, M. Variation in oxidation state of titanium species on $MgCl_2$-supported Ziegler-Natta catalyst and its correlation with kinetic behavior for propylene polymerization. **Polymer**, v. 40, p.1389-1394, 1999.

81. FREGONESE, D. et al. $MgCl_2/TiCl_4/AlEt_3$ catalystic system for olefin polymerisation: a XPS study. **Jounal of Molecular Catalysis A : Chemical**, v.178, p.115-123, 2002

82. M. R. Antonio. EXAFS. Extended X-Ray Absorption Fine Structure. In: Encyclopedia of materials characterization. C.R. Brundle, C. A. Evans Jr., S. Wilson (Ed.), Boston: Butterworth-Heinemann, 1992, p. 80.

83. G. Margaritondo. Introduction to synchrotron radiation. New York: Oxford University press, 1988, p. 3-5.

84. J.L.G. Fierro. *Surface Spectroscopic Techniques*. In: Surf. Surf. Sci. Catal., v. 57A, p. A1, 1990.

85. S.J. Gurman.J. of Materials Science 17(1982) 1541-1570.

82. TADA, M.; IWASAWA, Y. Chemical design and in situ characterization of active surface for selective catalysis. Annu. **Rev. Mater. Res**. v. 35, p. 397-426, 2005.

83. USAMI, T.; TAKAYAMA, S.; YOKOYAMA, M. EXAFS and XANES studies on $MgCl_2$-supported Ziegler-Natta catalyst. **Journal of Polymer Science: Polymer Letters** v. 23, p. 427-432, 1985.

84. VLAIC, G.; BART, J.C.J.; CAVIGIOLO, W.; MICHALOWICZ, A. Fluorescence EXAFS of $MgCl_2$-supported titanium trichloride.In: **EXAFS and Near Edge Structure**. BIANCONI, A.; INCOCCIA, L.; STIPCICH, S. (Eds), Springer-Verlag, Berlin, 1983, p. 307-309.

85. REED, J.; EISENBERGER, P.; HASTINGS, J. Structural feature in $TiCl_3$, a component in the Ziegler-Natta Catalyst by X-Ray Absorption Studies. **Inorganic Chemistry**, v. 17, p. 481-482, 1978.

86. SANCHEZ-SIERRA, M.C.; GARCÍA RUIZ, J.; MAYORAL, J.A.; PROIETT, M.G.; FRAILE, J.M. Stuctural study of titanium-modified silica catalysts by EXAFS and XANES. **J. Phys. IV France**, v. 7, p. C2-937-938.

87. ALEANDRI, L.; FRAAIJE, V.; FINK, G.; JONES, D.; ROZIÈRE, J. X-ray absorption spectroscopy study of the Ti environment in MgH_2 supported Ziegler catalysts. **Macromolecular rapid communications** v. 15, p. 453-458, 1994.

88. JONES, P.J.V.; OLDMAN, R.J. The application of X-ray absorption spectroscopy to study the titanium environment on MgCl2 supported Ziegler-Natta catalysts. In: **Transition metals and organometallic as catalysts for olefin polymerization**. KAMINSKY, W.; SINN, H. (Eds). Heidelberg, Springer, p. 223-229, 1988.

89. POTAPOV, A.G.; KRIVENTSOV, V.V.; KOCHUBEY, D.I.; BUKATOV, G.D.; ZAKHAROV, V.A. EXAFS study of supported $TiCl_4/MgCl_2$ catalyst. **Macromolecular chemistry and physics**, v. 198, p. 3466-3484, 1997.

90. TOLENTINO, H. et al. A 2.3 to 25 KeV XAS beamline at LNLS. J**. Syncroton Rad**. V.8, p.1040-1046, 2001.

91. RESSLER, T. J. **Phys.IV France 7**. v.c2-269-270, 1997.

92. ZABINSKY, S. **J. Phys. Rev.B**, v. 52, 2995, 1995.

93. HOEVE, C.A.J. et al. The characterization of linear polyethylene SRM 1475. In: **National Bureau of Standards. Special Publication** 260-42, 39p. 1972.

94. CRYSTAF. **Manual do equipamento**. 1998

95. RANDALL, J.C. A review of high resolution liquid 13carbon nuclear magnetic resonance characterizations of ethylene-based polymers. JMS-Rev. **Macromol. Chem. Phys**., v.C29, p.201-317, 1989

96. GALLAND, Griselda Barrera de. **Correlação da microestrutura com as propriedades dos copolímeros de etileno com -olefinas**. Porto Alegre, 1996. 458. Tese (doutorado), Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PG-CIMAT), Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

97. SILVERSTEIN, R.M. et al. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5.ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A, 1994. 387p

98. TRAFICANTE, Daniel D. and STEWARD, Lynne R. The relationship between sensity and integral accuracy: Further comments on optimum tip angle and relaxation delay for quantitative analysis. **Concepts in Magnetic Resonance**. v.6, p.131-135, 1994

99. GRANT, D.M. and PAUL, E.G. Carbon-13 magnetic resonance. II. Chemical shift for the alkanes. J**. Am. Chem. Soc**. v.86, p.2984-2990, 1964.

100. LINDERMAN, L.P. and ADAMS, N.O. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectrometry: chemical shifts for the parafins through C9. **Anal. Chem**. v.43, n.10, p-1245-1252, 1971

101. MADDAMS, William F. and PARKER, Stewart F. The use of methyl deformation band for branch characterization. **Makromol. Chem**. n.186, p.333-339, 1985

102. BAKER, Clive, and MADDAMS, William F. Infrared spectroscopy studies on polyethylene. **Makromol.Chem**., n.177, p.437-449, 1976.

103. **ASTM. Standard test methods for absorbance of polyethylene due to methyl groups at 1378 cm-1**, D 2238-92. 1997.

104. USAMI, Takao and TAKAYAMA, Shigeru. Identification of branches in low density polyethylenes bu Fourier transform infrared spectroscopy. **Polymer Journal**, v.16, n.10, p.731-738, 1984.

105. BLITZ, Jonathan P. The characterization of short chain branching in polyethylene using Fourier transform infrared spectroscopy**. Journal of Applied Polymer Science**. v.51, p.13-20, 1994

106. KOENIG, Jack L. **Spectroscopy of polymers**. USA: American Chemical Society, 1991, 328p.

107. CUNHA, Francinette**. Estatística aplicada a laboratório**. Manuscrito não publicado. 1992.

109. E. Magni, G.A. Somorjai, **J. Phys. Chem**. 102 (1998) 8788.

110. E. Magni, G.A. Somorjai, **Surf. Sci**. 377-379 (1997) 824.

111. A. Siokou, S. Ntais, **Surf. Sci**. 540 (2003) 379.

112. A.G. Potapov, V.V. Kriventson, D.I. Kochubey, G.D. Bukatov, V.A. Zakharov, **Macromol. Chem. Phys**. 198 (1997) 3477.

113. T. Usami, S. Takayama, M. Yokayama, **J. Polym. Sci.: Polym. Lett**. 23 (1985) 427.

114. G. Vlaic, J.C.J. Bart, W. Cavigiolo, A. Michalowicz. EXAFS and Near Edge Structure. A. Bianconi, L. Incoccia, S. Stipcich (Eds.). Springer, Berlin, 1983, p. 307.

115. J. Reed, P. Eisenberger, J. Hastings, **Inorg. Chem.** 17 (1978) 481.

116. L. Aleandri, V. Fraaije, G. Fink, D. Jones, J. Rozière, **Macromol. Rapid Commun**. 15 (1994) 453.

117. L. Norisuti, P.C. Barbé, G. Baruzzi, **Makromol. Chem**. 192 (1991) 1115.

118. M.C. Sacchi, I. Tritto, C. Shan, R. Mendichi, L. Norisuti, **Macromolecules** 24 (1991) 6823.

119. NATTA, G.; CORRADINI, P.; BASSI, I.W. Crystal structure of the complex $(C_5H_5)_2TiAl(C_2H_5)_2$. **Journal of American Chemical Society** 80 (1958) 755-756.

120. SALZER, A., ELSCHENBROICH, C. **Organometallics**. A concise introduction. Weinheim: Wiley, 1992,p.78-79.

121. HÄRKONEN, Mika and SEPPÄLÄ, Jukka. External silane donors in Ziegler-Natta catalysis. An approach to the optimum structure of the donor. **Makromol. Chem**.v.192,p.2857-2863,1991

122. POTAPOV, A.G. 27Al MAS NMR study of the interaction os supported Ziegler-Natta catalysts with organoaluminum co-catalyst in presence of donors. **Journal of Molecular Catalysis** A: Chemical. v.158, p.457-460, 2000

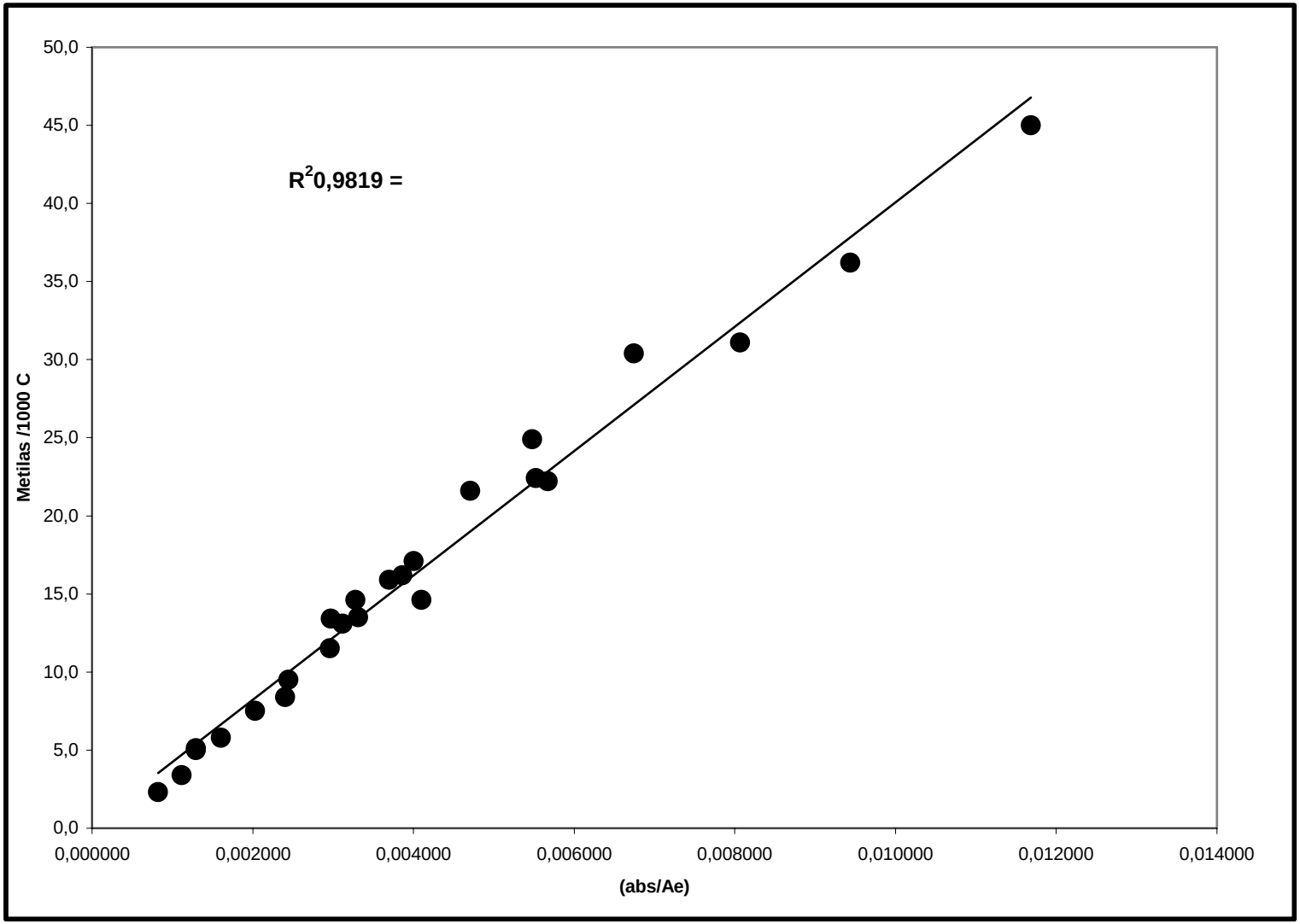
123. SEPPÄLÄ, Jukka and HARKÖNEN, Mika. Effect of the structure of the external alcoxysilane donors on the polymerization of propene with high activity Ziegler-Natta catalysts. **Makromol. Chem**. v.190, p.2535-2550, 1990.

124. MONRABAL, Benjamin. CRYSTAF: Crystallization analysis fractionation. A new approach to the composition analysis of semicrystalline polymers. **Macromol. Symp**. v.110, p.81-86, 1996

125. YANAGIHARA, H. et al. Highly isoespecific polymerization of propylene by highly modified 4th generation catalyst. In: TERANO, M. e SHIONO, T. **Future Technology for Polyolefin Polymerization**. Tokyo: Technology and Education Publishers, 2002. p.216-222.

126. BUKATOV, G. and ZAKHAROV,V.A. Effect of donors on the number and propagation rate constants for stereospecific and non-stereospecific centrs at propylene polymerization with supported Ziegler-Natta catalysts In: TERANO, M. e SHIONO, T. **Future Technology for Polyolefin Polymerization**. Tokyo: Technology and Education Publishers, 2002, p.79-84.

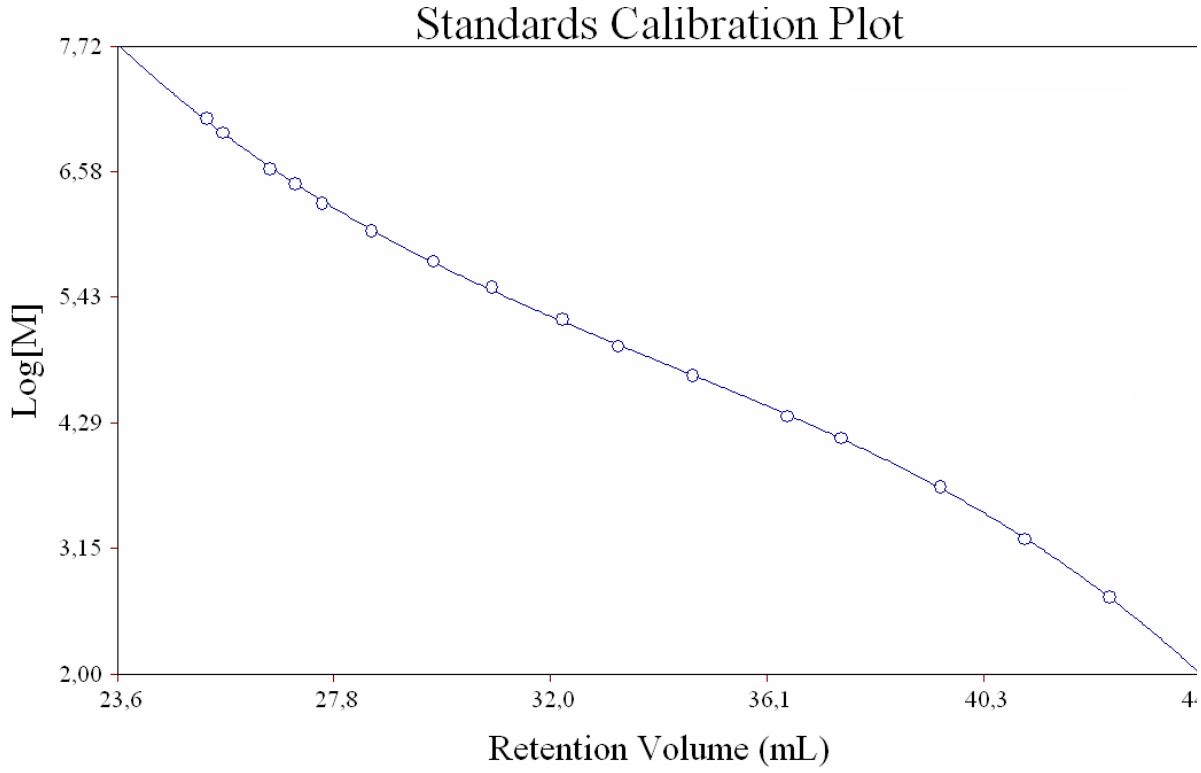
127. ALBIZZATI, E. et al. Advances in propylene polymerization with MgCl2 supported catalysts. In: FINK,G.,MÜLHAUPT,R. e BRINTZINGER,H.H. **Ziegler Catalysts**. Berlin:Springer-Verlag, 1995, p.413-425


50,0
45,0
40,0
35,0
30,0
25,0
20,0
15,0
10,0
5,0
0,0
Metilas /1000 C
R20,9819 =
0,000000
0,002000
0,004000
0,006000
0,008000
0,010000
0,012000
0,014000
(abs/Ae)

ANEXO 2

Curva de Calibração no FT-IR para Análise de Teor de Propileno pelo Método das Metilas totais

ANEXO 1 - Curva de Calibração do GPC



2met2304

GPC-Calibration Error Analysis

r^2 = 0,99982
ssr = 0,06208

File	RV	MCalib	MPredict	M %er
PDPS01	25,35	11.400.000	10.809.791	5,46
PDPS02	25,65	8.420.000	8.389.657	0,36
PDPS08	26,57	3.950.000	4.113.148	-3,97
PDPS07	27,04	2.880.000	2.909.485	-1,01
PDPS06	27,57	1.930.000	2.032.618	-5,05
PDPS05	28,52	1.075.000	1.104.772	-2,69
PDPS04	29,71	570.000	557.320	2,28
PDPS03	30,84	330.000	309.594	6,59
PDPS08	32,20	170.000	161.521	5,25
PDPS07	33,28	96.000	99.403	-3,42
PDPS06	34,71	52.000	52.703	-1,34
PDPS05	36,54	22.000	22.999	-4,34
PDPS04	37,58	14.000	13.843	1,13
PDPS03	39,50	5.050	4.888	3,31
PDPS02	41,12	1.680	1.721	-2,40
PDPS01	42,76	500	495	0,87