

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

Polietilenos produzidos com zirconocenos suportados híbridos

Silvia Rosane Santos Rodrigues
Licenciada em Ciências Habilitação em Química

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul para a obtenção do título de Mestre em Química.

Porto Alegre, 16 de setembro de 2005.

O presente trabalho foi realizado entre setembro de 2003 e agosto de 2005, no Instituto de Química da UFRGS, sob orientação do Professor Doutor João Henrique Zimnoch dos Santos e Professora Doutora Griselda Ligia Barrera Galland, inteiramente pelo autor, salvo eventuais agradecimentos que apareçam no texto.

Silvia Rosane Santos Rodrigues

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de **MESTRE EM QUÍMICA**, e aprovada em sua forma final, pelo Orientador, Co-orientador e pela Comissão Examinadora, no Curso de Pós-Graduação em Química.

Orientadora: Prof. Dra. Griselda Ligia Barrera de Galland

Co-orientador: Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos

Comissão Examinadora: Prof. Dra. Sônia Nachtigall
Instituto de Química
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr Osvaldo Casagrande
Instituto de Química
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Marcos Lopes Dias
Instituto de Macromoléculas Eloísa Mano
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Coordenador do Curso: Adriano Lisboa Monteiro

AGRADECIMENTOS

Em especial à Prof. Dra. Griselda Ligia Barrera de Galland e ao Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos pelos conhecimentos transmitidos, apoio e incentivo que nunca me faltaram para a realização deste trabalho, assim como pela amizade durante o transcorrer do mesmo.

Ao meu ex-colega de graduação e amigo Fernando Silveira por todo o incentivo e apoio, pelas muitas discussões e amizade.

Aos meus colegas e amigos do K106, em especial à Daniela Bianchini, pelo incentivo e apoio durante a execução deste trabalho, além da grande amizade e convivência durante o curso.

À Prof. Dra. Fernanda Stedile, pelas análises de RBS e à Prof. Dra. Maria Lujan pelo estudo de modelagem molecular.

Aos meus colegas e aos amigos da Ipiranga Petroquímica, principalmente do DCONQ, DEPRO e DGERH, pelo incentivo e apoio técnico. Em especial à Rosina Coimbra por disponibilizar o laboratório Teste de Poli e as análises de caracterização dos polímeros; ao Luciano Endres pelas análises de GPC; à Rita Sarmiento pelas análises de DSC e ao Cristóvão pelas ajuda nas reações no Teste de Poli; à Adriana Franceschi pelo apoio na Biblioteca e ao Mateus Martins, Marcelo Oliveira, Sérgio Arnhold e Gilmar Fauth por terem me ajudado viabilizando o tempo de dedicação para este trabalho.

À Prof. Dra. Sônia Nachtigall, à Prof. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte e ao Prof. Dr. Osvaldo Casagrande pela participação na banca do exame de qualificação e pelas importantes contribuições.

Aos meus ex-colegas e professores de graduação Marisa Tsao, Irene Garcia, Maira Ferreira e Teresa pelas contribuições, apoio e incentivo.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Silveira, F.; **Loureiro, R. S.**; Galland, G. B.; Stedile, F.C.; dos Santos, J. H. Z.; Teranishi, T.;
J. Molec. Cat. Part A: Chem. **2003**, 206, 389.

12° Congresso Brasileiro de Catálise

Local: Angra dos Reis, RJ

Data: Novembro de 2003

Titulo do trabalho: Copolimerização usando Sistemas Metalocênicos Híbridos Suportados em SiO₂.

12° Congresso Brasileiro de Catálise

Local: Angra dos Reis, RJ

Data: Novembro de 2003

Titulo do trabalho: Estudio teórico-experimental de catalizadores metalocênicos híbridos soportados en SiO₂ para la polimerización de etileno.

7° Congresso Brasileiro de Polímeros

Local: Belo Horizonte, MG

Data: Novembro de 2003

Titulo do trabalho: Efeito do teor de hexeno-1, da relação Al/Zr, e da temperatura em reações de copolimerização de eteno, com sistemas catalíticos híbridos suportados em sílica.

X International Macromolecular Colloquium

Local: Gramado, RS

Data: Abril de 2005

Titulo do trabalho: An evaluation of homogeneous hybrid catalyst systems in homopolymerization and copolymerization reactions.

ÍNDICE GERAL

1.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
1.1	Introdução	14
1.2	Os sistemas metalocênicos solúveis e suportados – copolímeros e homopolímeros	15
1.3	Mecanismo de homopolimerização e copolimerização	21
1.4	Estudo de modelagem dos sítios gerados em catalisadores metalocênicos	26
1.5	Sistemas catalíticos metalocênicos híbridos	28
2.	OBJETIVO GERAL	33
2.1	Objetivos específicos	33
3.	PARTE EXPERIMENTAL	34
3.1	Materiais	34
3.1.1	Reagentes	34
3.1.2	Solventes	34
3.1.3	Gases	34
3.2	Preparação dos catalisadores suportados	34
3.3	Caracterização dos catalisadores suportados	36
3.3.1	Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS)	36
3.4	Reações de Polimerização	37
3.5	Caracterização dos (co)polímeros	38
3.5.1	Cromatografia de Permeação em Gel	38
3.5.2	Calorimetria Diferencial de Varredura	39
3.5.3	Ressonância Magnética Nuclear ^{13}C	39
3.5.4	Modelagem	40
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1	Homopolimerização e Copolimerização dos catalisadores na forma homogênea	41
4.1.1	Atividade catalítica	41
4.1.2	Propriedades: massa molar e polidispersão	44
4.1.3	Propriedades: temperatura de fusão e cristalinidade	47
4.1.4	Propriedade: incorporação de comonômero	48

4.2	Homopolimerização e Copolimerização dos catalisadores na forma heterogênea	49
4.2.1	Teor de metal fixado	49
4.2.2	Efeito do suporte nas reações de homopolimerização	52
4.2.3	Efeito do comonômero na atividade dos sistemas híbridos	56
4.2.4	Efeito do teor de comonômero na atividade	57
4.2.5	Efeito do teor de comonômero na incorporação do mesmo	58
4.2.6	Efeito do teor de comonômero nas propriedades: massa molar média, polidispersão, temperatura de fusão e cristalinidade	59
4.2.7	Efeito Al/Zr	60
4.2.8	Efeito Al/Zr nas propriedades: massa molar e incorporação de comonômero	62
4.2.9	Efeito Al/Zr nas propriedades: polidispersão, temperatura de fusão e cristalinidade	63
4.2.10	Efeito da temperatura	64
4.2.11	Efeito da pressão	64
4.2.12	Propriedades: massa molar e polidispersão	65
4.2.13	Propriedades: temperatura de fusão e cristalinidade	66
4.2.14	Propriedade: incorporação de comonômero	68
4.3	Modelagem	69
4.3.1	Sílica	69
4.3.2	Formação dos sítios ativos	70
4.3.3	Mecanismo de formação de sítios ativos	71
4.3.5	Interação entre os zirconocenos suportados	76
4.3.6	Distribuição da massa molar (M_w/M_n)	80
5.	CONCLUSÕES	81
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	83
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

ÍNDICE DE FIGURAS

1	Exemplo de alguns catalisadores metallocênicos	15
2	Incorporação de comonômero e distribuição de massa molar nos catalisadores Ziegler-Natta e nos catalisadores metallocênicos	18
3	Simetrias C_{2v} , C_2 e C_s dos catalisadores metallocênicos	19
4	Resumo do conjunto de reações envolvidas na polimerização de eteno e copolimerização com 1-hexeno	26
5	Preparo dos sistemas catalíticos suportados	35
6	Espectro de RBS do sistema catalítico $Cp_3:1nBu$	36
7	Reator de vidro (utilizado nas reações de polimerização na UFRGS)	38
8	Reator metálico (utilizado nas reações de polimerização na IPQ)	38
9	Atividade catalítica em reações de homopolimerização e copolimerização de eteno com 1-hexeno	42
10	Comparativo entre a atividade catalítica obtida em reações de homopolimerização e copolimerização de eteno com 1-hexeno e a atividade catalítica teórica	44
11	Curvas de distribuição de massa molar dos copolímeros obtidos com catalisadores e sistemas híbridos homogêneos	47
12	Representação da superfície da sílica antes (a) e depois (b) da imobilização dos catalisadores	50
13	Atividade dos catalisadores na forma homogênea e heterogênea em reações de homopolimerização com eteno	52
14	Comparativo entre a atividade catalítica obtida em reações de homopolimerização de eteno e a atividade catalítica teórica	53
15	Atividade dos sistemas catalíticos, na forma homogênea e heterogênea, em reações de homopolimerização com eteno	54
16	Atividade dos sistemas catalíticos híbridos suportados, em reações de homopolimerização e copolimerização com eteno	56
17	Atividade catalítica em relação ao teor de comonômero adicionado, para o sistema catalítico híbrido suportado $Cp_3:1nBu$ em reação de eteno-1-hexeno	57

18	Relação entre o teor de comonômero 1-hexeno adicionado ao meio reacional e o teor de comonômero incorporado ao polímero	58
19	Atividade do sistema catalítico híbrido suportado Cp1:1nBu, em reações de copolimerização com eteno-1-hexeno com diferentes razões Al/Zr	60
20	Variação do Mw e do Teor de comonômero incorporado conforme a relação Al/Zr adicionada ao meio reacional, em reações com eteno-1-hexeno	62
21	Efeito da pressão sobre a produtividade e sobre a atividade catalítica em reação de homopolimerização com eteno, utilizando o sistema híbrido suportado Cp3:1nBu	65
22	Teor de comonômero (1-hexeno) incorporado aos copolímeros obtidos com os sistemas catalíticos híbridos suportados	68
23	Representação dos grupos silanóis: isolado e geminal	69
24	Representação da primeira etapa da interação entre o MAO e o catalisador suportado	72
25	Representação da etapa de metilação do catalisador e formação do par iônico	73
26	Representação de um modelo de coordenação do eteno	74
27	Representação de um modelo de interação do sítio binuclear	76

ÍNDICE DE TABELAS

I	Massa molar média (M_w) e polidispersão (M_w/M_n) dos catalisadores individuais e dos sistemas híbridos homogêneos	45
II	Temperatura de fusão (T_m) e cristalinidade (χ_c) dos polímeros obtidos com os catalisadores individuais e com os sistemas híbridos homogêneos	48
III	Teor de comonômero (1-hexeno) incorporado aos copolímeros obtidos com os catalisadores homogêneos individuais e com os sistemas híbridos	49
IV	Teor de metal fixado, determinado por RBS	51
V	Propriedades determinadas nos copolímeros conforme teor de comonômero 1-hexeno adicionado ao meio reacional	59
VI	Polidispersão (M_w/M_n), temperatura de fusão (T_m) e cristalinidade (χ_c) dos copolímeros obtidos com o sistema catalítico híbrido suportado Cp1:1nBu, em reações com eteno-1-hexeno e com diferentes razões Al/Zr	63
VII	Efeito da temperatura na atividade catalítica e no teor do comonômero incorporado, em reação de copolimerização, com o sistema catalítico híbrido suportado Cp1:1nBu	64
VIII	Massa molar média (M_w) e polidispersão (M_w/M_n) dos catalisadores individuais e dos sistemas híbridos suportados	66
IX	Temperatura de fusão (T_m) e cristalinidade (χ_c) dos polímeros obtidos com os sistemas catalíticos híbridos suportados	67
X	Energia de ligação e distância Zr-O para os planos da sílica (AIS e GEM)	70
XI	Sítios ativos presentes nos sistemas homogêneos	77
XII	Sítios ativos presentes nos sistemas heterogêneos	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AIS	<i>isolated silanols</i>
Benzo	Benzila
Bu	Butila
CGC	<i>Constrained Geometry Catalyst</i>
Cp	Ciclopentadienila
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DSC	<i>Differential Scattering Calorimetry</i>
EHMO	<i>Extended Hückel Molecular Orbital</i>
Et	etila
E _t	energia total
Fc	fator de correspondente a seção de choque
Flu	Fluorenila
GEM	<i>geminal silanols</i>
GPC	<i>Gel Permeation Chromatography</i>
h _{Si}	altura do sinal do silício
h _{Zr}	altura do sinal do zircônio
Ind	indenila
IPQ	Ipiranga Petroquímica
<i>i</i> Pr	Isopropila
m	Massa
M	Metal
MAO	Metilaluminoxano
Me	Metila
Mn	massa molar numérica média
Mw	massa molar ponderal média
Mw/Mn	Polidispersão
n.d.	não determinado
OH	Hidroxila
P	cadeia polimérica em crescimento

PE	Polietileno
PELBD	polietileno linear de baixa densidade
PLAPIQUI	<i>Planta Piloto de Ingeniería Química</i>
RBS	<i>Rutherford Backscattering Spectroscopy</i>
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TEA	Trietilalumínio
T _m	temperatura de fusão
TMA	Trimetilalumínio
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
χ_c	Cristalinidade
¹³ C	carbono 13
[H]	concentração de 1-hexeno no polímero
[E]	concentração de etileno no polímero
ΔE	variação na energia das reações

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a combinação dos catalisadores Cp_2ZrCl_2 e $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ em reações de (co)polimerização com eteno-1-hexeno, em presença de metiluminoxano.

Os zirconocenos foram combinados em três razões molares 1:1, 1:3 e 3:1. Nestas razões foram estudados 3 sistemas homogêneos e 6 heterogêneos. Os catalisadores foram imobilizados sobre a sílica em diferente ordem de adição sobre o suporte.

A ordem de imobilização afeta o teor de metal fixado, tendo sido verificado um maior teor de metal e maior atividade nos sistemas onde o Cp_2ZrCl_2 foi imobilizado primeiro. Foi observado, pela modelagem molecular usando o método EHMO, que o Cp_2ZrCl_2 apresenta maior afinidade pelo plano AIS da sílica e que o $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ tem bem menor afinidade por este plano, no qual são gerados os sítios ativos.

A temperatura, pressão, teor de comonômero e razão Al/Zr influenciam a atividade das reações de polimerização. Os (co)polímeros obtidos foram avaliados quanto à massa molar média, polidispersão, temperatura de fusão, cristalinidade e teor de comonômero. Os sistemas híbridos suportados produziram copolímeros com similar temperatura de fusão, em relação aos homogêneos, mas com menor cristalinidade.

A incorporação do comonômero na cadeia polimérica levou à diminuição da massa molar média, temperatura de fusão e cristalinidade, nos copolímeros obtidos a partir da variação do teor de comonômero e da razão Al/Zr.

Os (co)polímeros gerados pelos sistemas estudados não apresentaram bimodalidade na distribuição de massa molar. Nas razões molares 1:3 e 3:1, com os sistemas homogêneos, foram obtidos copolímeros com larga distribuição de massa molar.

A modelagem molecular dos resultados obtidos, em reações de homopolimerização, permitiu sugerir a existência de vários sítios ativos, gerados pela influência de um catalisador sobre o outro, quando utilizados sistemas híbridos e também pela influência da presença do suporte.

ABSTRACT

The present work studied the combination of the catalysts Cp_2ZrCl_2 and $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ in polymerization reactions with ethylene and hexene-1 co-catalyzed by methylaluminoxane.

The zirconocenes were combined in three molar ratios: 1:1, 1:3 and 3:1. In these ratios 3 homogeneous and 6 heterogeneous systems were studied. The catalysts were immobilized on the silica in different addition order.

The immobilization order affected the grafted metal content. A higher metal content and activity in the systems where Cp_2ZrCl_2 was firstly immobilized were verified. It was observed, by molecular model studies, using the EHMO method, that the Cp_2ZrCl_2 had a higher affinity for the AIS silica plan and that the $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ had a much lower affinity for this plan, where the active sites are generated.

The temperature, pressure, comonomer content and Al/Zr ratio affected the polymerization reaction activity. The polymers and copolymers obtained were evaluated in terms of the average molar mass, polydispersity, melting temperature, crystallinity and comonomer content. The heterogeneous hybrid systems produced copolymers with similar melting temperature than the homogeneous ones, but with a lower crystallinity.

The comonomer incorporation caused a decrease on the average molar mass, melting temperature and crystallinity, in the copolymers obtained from the variation of the comonomer content and from the Al/Zr ratio.

The polymers generated by the catalyst systems did not show bimodality in the distribution of the molar mass. In the molar ratios 1:3 e 3:1, with the homogeneous systems, copolymers with broader distribution of molar mass were obtained.

The molecular model studies of the results obtained in the homopolymerization reactions suggested that various active sites existed. These were generated by the influence of one catalyst over the other in the hybrid systems, and by the influence of the surface of the support.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 INTRODUÇÃO

O polietileno está entre os polímeros mais utilizados nos processos de transformação para obtenção de filme plástico. Os filmes plásticos podem ser obtidos tanto pelo processo de extrusão de filme soprado quanto por extrusão de filme plano. Um importante segmento na produção mundial destes filmes é o de polietileno linear de baixa densidade (PELBD). Os filmes de PELBD têm sido empregados em larga escala em embalagens de alimentos, roupas, tecidos, peças, componentes eletrônicos e muitos outros artigos. As propriedades óticas, físicas e mecânicas são essenciais para tais aplicações.

A demanda por resinas poliméricas justifica as pesquisas que têm sido realizadas na área de produção de polímeros, na constante busca de aumento de produtividade, na melhoria das propriedades e na redução dos custos de produção dos mesmos.

As pesquisas na área de polímeros, a partir da década de 80, têm levado ao desenvolvimento de catalisadores a base de complexos metalocênicos para a polimerização de olefinas¹⁻³.

Na América do Sul, o polietileno linear de baixa densidade, produzido por catalisador metalocênico, está em fase inicial de produção. A Companhia Dow produz este polímero há cerca de dois anos em seu complexo argentino. No Brasil, a Braskem tem sido a primeira empresa a iniciar a produção do mesmo, no ano de 2004, com tecnologia norte-americana Univation (*joint-venture* entre Exxon Mobil e Dow). A expectativa é de que o consumo desta resina tenha uma evolução de 25 % ao ano em relação ao seu contra-tipo, produzido com catalisador Ziegler-Natta⁴. As características de maior importância que têm sido salientadas na comercialização desse polietileno linear de baixa densidade são o brilho, o bloqueio e a resistência ao impacto. Também tem sido salientada a maior produtividade durante a transformação⁴ de polímeros obtidos com catalisadores metalocênicos.

1.2 OS SISTEMAS METALOCÊNICOS SOLÚVEIS E SUPORTADOS - COPOLÍMEROS E HOMOPOLÍMEROS

A polimerização de α -olefinas teve seu início na década de 50, com os catalisadores Ziegler-Natta, os quais foram pesquisados e desenvolvidos por Karl Ziegler, na Alemanha, e por Giulio Natta, na Itália. Estes catalisadores são constituídos de dois componentes. O primeiro é um derivado de um metal de transição, como o TiCl_4 , e o outro componente é um composto organometálico, normalmente um alquilalumínio, que funciona como cocatalisador. A reação de polimerização destes catalisadores é precedida de reações de redução do derivado do metal de transição, as quais podem produzir diferentes sítios, alguns ativos e outros não. Estes diferentes sítios têm diferentes razões de transferência de cadeia, velocidade de propagação e razões de reatividade quando em presença de comonômeros. Em função destas variáveis torna-se complexo o controle da microestrutura do polímero formado.

Na década de 80, Sinn e Kaminsky ⁵ introduziram a polimerização de α -olefinas com catalisadores metallocênicos. Estes catalisadores são basicamente complexos contendo um metal de transição central ligado a, pelo menos, um anel aromático do tipo ciclopentadienil, o qual pode estar substituído ou não. Nos casos de complexos com dois anéis, estes podem ou não estar ligados por uma ponte. Na Figura 1 são apresentados alguns exemplos de catalisadores metallocênicos.

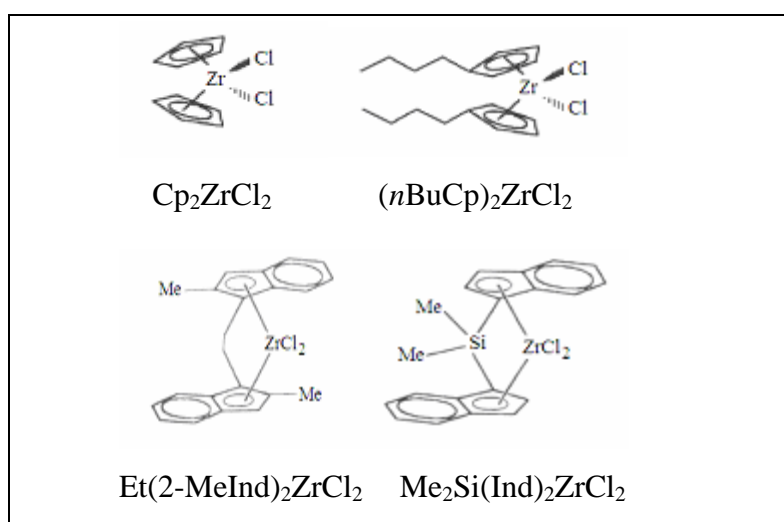


Figura 1 - Exemplo de alguns catalisadores metallocênicos

Os catalisadores introduzidos por Sinn e Kaminsky têm despertado o interesse da comunidade científica devido à elevada atividade nas reações de polimerização de α -olefinas. Os catalisadores metalocênicos se caracterizam por possuírem um tipo de coordenação bem definido, devido a existência de uma única espécie ativa, sendo por este motivo, denominados *single-site*. Esta característica permite a obtenção de polímeros com estreita distribuição de massa molar ⁶⁻⁸, indicando que as espécies ativas são quimicamente uniformes. A estereoespecificidade destes catalisadores está relacionada com a simetria dos ligantes fixos ao metal de transição ⁹⁻¹¹, o que possibilita correlacionar a estrutura do catalisador com as propriedades dos polímeros formados ^{12,13} e preparar poliolefinas com diferentes estereoregularidades.

Kaminsky *at al.* ⁷ descobriram a aplicação do metilaluminoxano (MAO), como ativador das reações de polimerização com catalisadores metalocênicos, ao verificarem o aumento de atividade pela adição de água ao sistema catalítico solúvel $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{Al}(\text{CH}_3)_3$. Vários co-catalisadores têm sido pesquisados na catálise de α -olefinas utilizando metalocenos, contudo o MAO tem sido o co-catalisador mais empregado e o que tem apresentado melhor resultado de atividade para estes sistemas catalíticos. Nas reações de polimerização o MAO tem a função de reagir com as impurezas do meio, protegendo desta forma as espécies ativas. Também atua na formação das espécies ativas e estabilização das mesmas, evitando desta forma reações bimoleculares ⁸.

O emprego de catalisadores metalocênicos, cuja natureza *single-site* permite o controle das propriedades do polímero formado e um melhor domínio das reações catalíticas, surge como uma alternativa também para as reações de copolimerização, uma vez que estes catalisadores apresentam algumas vantagens sobre os catalisadores Ziegler-Natta. Estas vantagens estão relacionadas ao fato de que, em virtude da característica *multi-site* dos catalisadores tradicionais (Ziegler-Natta), os copolímeros formados pelos mesmos apresentam uma complexa mistura entre homo e copolímeros, sendo que muitas vezes o comonômero é incorporado às frações de baixa massa molar, o que praticamente não ocorre com os catalisadores *single-site* ¹⁴.

Um importante fator para a aplicação em escala industrial dos copolímeros metalocênicos tem sido a processabilidade destes. Os filmes obtidos pela extrusão de copolímeros metalocênicos apresentam excelentes propriedades mecânicas, óticas e também

térmicas, no que se refere a soldabilidade, quando comparados com os copolímeros obtidos com catalisadores Ziegler-Natta ¹⁵.

O primeiro trabalho a reportar a copolimerização de olefinas com catalisadores metalocênicos, foi descrito por Kaminsky e Miri ¹⁶, quando o mesmo obteve um terpolímero de eteno, propeno e etilenonorborno, utilizando Cp_2ZrCl_2 , co-catalisado com MAO. Após o trabalho descrito por Kaminsky, muitos outros têm reportado a copolimerização com catalisadores metalocênicos, uma vez que estes polímeros têm alcançado grande importância industrial e comercial, principalmente os copolímeros de eteno com α -olefinas, os quais têm sido produzidos em volumes semelhantes aos seus análogos homopolímeros ^{14,17-20}.

A elevada atividade destes catalisadores em reações de polimerização de α -olefinas tem sido obtida com a forma homogênea dos mesmos. Contudo, a aplicação industrial de catalisadores na forma homogênea, nos processos atualmente utilizados, fase-gás e em suspensão, não é viável, devido a dificuldades práticas, tais como o manuseio dos mesmos e a dosagem em reator. Além disso, a elevada atividade exige um maior controle da reação e leva a geração de finos com conseqüente formação de *fouling*¹ no reator. Assim, uma alternativa para compatibilizar os catalisadores metalocênicos aos atuais processos industriais reside no utilização de catalisadores metalocênicos suportados ^{21,22}. A imobilização destes catalisadores sobre suportes inorgânicos tem permitido gerar sistemas com boa atividade catalítica, manter a morfologia da partícula e a distribuição estreita do tamanho da partícula, produzindo polímeros com alta densidade aparente e reduzindo a geração de finos.

A imobilização do catalisador sobre um suporte, em princípio, conduz a uma maior heterogeneidade de sítios catalíticos. Na literatura, vários trabalhos têm reportado a imobilização de metalocenos comerciais típicos, tais como Cp_2ZrCl_2 , $Et(Ind)_2ZrCl_2$, $Et(IndH_4)_2ZrCl_2$, $(nBuCp)_2ZrCl_2$ e $iPr(Cp)(Flu)ZrCl_2$ sobre suportes inorgânicos, nos quais os mais utilizados são SiO_2 , Al_2O_3 ou $MgCl_2$ ^{20,23-24}.

A sílica tem sido um dos suportes mais utilizados, pois combina um certo conjunto de características como área específica relativamente elevada, grande volume de poro, inércia química além de baixo custo. O emprego de sílica, com morfologia controlada, apresenta ainda como vantagens o fato de permitir a formação de partículas uniformes do polímero, com estreita distribuição do tamanho da partícula e alta densidade aparente ²⁵.

¹ Geração de finos (cadeias curtas) que acabam formando depósitos nas paredes do reator e tubulações, levando a diminuição da eficiência de troca térmica e obstrução do fluxo de material nas linhas de transferência.

Apesar da característica *single-site* dos catalisadores metallocênicos, alguns trabalhos têm verificado a presença de mais de um tipo de sítio ativo nas reações de copolimerização. Muhle ²⁶, estudando a copolimerização de eteno-1-hexeno, com catalisador metallocênico suportado, propôs três diferentes tipos de sítios ativos na sílica. Soga *et al* ²⁷ atribuiu a obtenção de dois tipos de copolímero de eteno-1-hexeno, com diferente cristalinidade, à presença de dois diferentes tipos de sítio ativos.

A atividade também tem sido relacionada com o ângulo da ponte nos catalisadores ansa-metallocênicos, como os fluorenilidenos. Um ângulo maior permite um melhor acesso do monômero ao cátion metálico, levando a uma atividade mais alta ¹⁹. A alta atividade exibida por estes catalisadores permite obter polímeros com menor teor de resíduo metálico ²⁸.

Na Figura 2 é apresentada uma comparação entre os catalisadores Ziegler-Natta e metallocênicos, em relação à distribuição da massa molar e incorporação de comonômero, onde é possível verificar que os catalisadores metallocênicos produzem polímeros com uma incorporação de comonômero bem mais uniforme do que os catalisadores Ziegler-Natta, assim como a distribuição de massa molar é mais estreita ¹⁴.

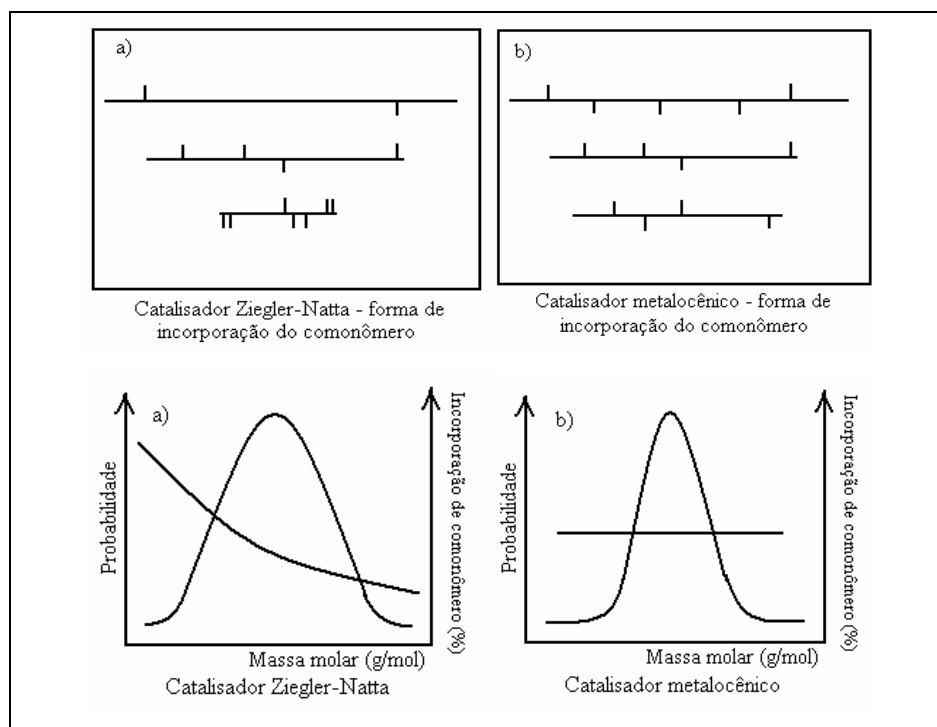


Figura 2 - Incorporação de comonômero e distribuição de massa molar nos catalisadores Ziegler-Natta (a) e nos catalisadores metallocênicos (b) ¹⁴.

A incorporação do comonômero é de fundamental importância devido ao impacto na cristalinidade do copolímero. Uma distribuição randômica do comonômero gera maior área amorfa no copolímero, atuando então nas propriedades do mesmo, como diminuição da temperatura de fusão e do percentual de cristalinidade. Podemos considerar que, para um mesmo teor de comonômero, é possível obter polímeros com macropropriedades diferentes, dependendo da forma com que o comonômero é incorporado.

As propriedades do polietileno são fortemente influenciadas pela massa molar, distribuição da massa molar e pelas ramificações. A influência das ramificações está relacionada com comprimento e quantidade das mesmas. O comprimento das cadeias afeta principalmente as propriedades mecânicas e térmicas ⁶. A partir da copolimerização de eteno com α -olefinas, tais como 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno, é possível a obtenção de polímero linear com ramificações curtas, os quais apresentam baixa cristalinidade e densidade. Estes polímeros são chamados de polietileno linear de baixa densidade (PELBD). Copolímeros de eteno/propeno também apresentam baixa cristalinidade, contudo, o aumento no teor de propeno gera um material amorfo com elasticidade elevada, o qual apresenta características semelhantes a dos elastômeros.

A atividade e a incorporação do comonômero em reações de copolimerização de eteno com α -olefinas são influenciadas por vários fatores. A influência da simetria do catalisador metalocênico foi estudada por Zambelli *et al.* ²⁹, o qual verificou que a incorporação do comonômero aumenta com a alteração da simetria do catalisador na seguinte ordem: $C_{2v} \rightarrow C_2 \rightarrow C_s$. Na Figura 3 são apresentadas as simetrias citadas:

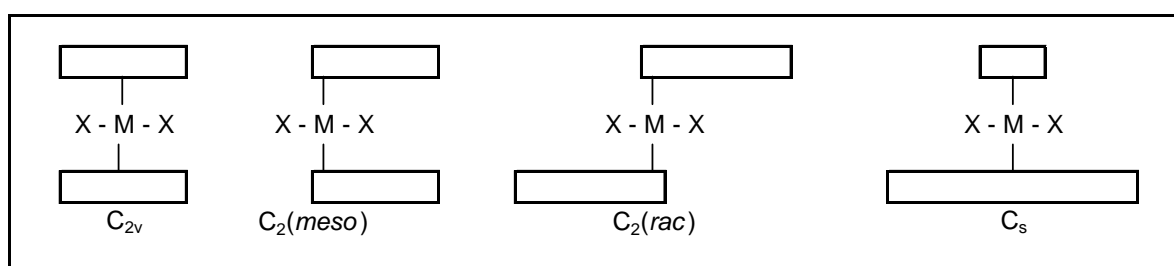


Figura 3 - Simetrias C_{2v} , C_2 e C_s dos catalisadores metalocênicos ^{9,30}

J. Suhm *et al.* ¹⁴ estudaram a influência da estrutura do metaloceno quanto à atividade catalítica, massa molar e incorporação do comonômero, utilizando eteno-1-octeno. Neste estudo podemos verificar que a atividade dos copolímeros variou na seguinte ordem, conforme a estrutura dos catalisadores utilizados: $Me_2Si(BenzoInd)_2ZrCl_2 > Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$

> $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ > Cp_2ZrCl_2 > $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-BenzoInd})_2\text{ZrCl}_2$, o que revela que o aumento no número de anéis aromáticos leva a um aumento da atividade. No entanto, a metilação do anel ciclopentadienil leva à diminuição da mesma. Por outro lado, a massa molar variou no sentido oposto, exceto em relação ao catalisador Cp_2ZrCl_2 , o qual apresentou a menor massa molar. A maior incorporação de comonômero foi observada na utilização dos catalisadores $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-BenzoInd})_2\text{ZrCl}_2$, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{BenzoInd})_2\text{ZrCl}_2$ e Cp_2ZrCl_2 , respectivamente, o que está de acordo com os estudos realizados por Zambelli, vide Figura 3. Os pesquisadores também avaliaram a copolimerização de eteno-1-buteno, para alguns destes catalisadores, e verificaram que o comportamento dos catalisadores utilizados se modifica quando outro comonômero é utilizado. Brintzinger *et al.*³¹ estudaram o comportamento de dois destes catalisadores, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{BenzoInd})_2\text{ZrCl}_2$ e $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-BenzoInd})_2\text{ZrCl}_2$, na copolimerização de eteno-propeno, em relação à massa molar, variando a pressão do comonômero. Britzinger concluiu que a variação da massa molar está diretamente relacionada com a transferência do hidrogênio β para a molécula da olefina coordenada e para a espécie ativa, constatando assim que a massa molar é fortemente influenciada pelo uso de zirconocenos com substituintes α -metil, sendo que a mesma é dependente do tipo de substituinte e/ou da posição deste no anel ciclopentadienil³², o que sugere que a frequência de cada reação difere de acordo com a estrutura do metaloceno.

Ao estudar a copolimerização de eteno-1-hexeno, utilizando catalisadores metalocênicos fluorenilidenos, Köppl *et al.*¹⁹ constataram que as propriedades dos copolímeros estão mais relacionadas com a distribuição do comonômero do que com o teor do mesmo. O *efeito do comonômero* tem sido reportado na literatura como o aumento na atividade catalítica, em relação às reações de homopolimerização, quando da adição de um comonômero¹⁹⁻³⁸. Contudo Köppl constatou efeito contrário, chamando de "efeito negativo do comonômero", o que o mesmo explica pelo tipo de inserção. A inserção preferencial para o sistema em estudo deve ter sido a 2,1, a qual é bem mais lenta do que substituição 1,2. Os pesquisadores observaram ainda que, para o mesmo sistema, ocorreu a diminuição da atividade com o aumento do tempo de reação, a qual foi relacionada ao crescimento da cadeia polimérica com conseqüente inibição da difusão do comonômero ao centro catalítico ativo¹⁹.

Galland *et al.*²⁰ estudaram o efeito estérico imposto pelos ligantes metalocênicos, relacionando este com a atividade e com a incorporação do comonômero 1-hexeno em reações de polimerização com eteno. Os pesquisadores constataram que a atividade é

dependente do efeito eletrônico quando comparados ciclopentadienila com grupos substituintes *n*-butila e metila, porém é dependente do efeito estérico quando comparados ciclopentadienil com grupos substituintes *n*-butila e *i*-butila. Imuta *et al.*¹⁵ relacionam a distância do ligante ciclopentadienila ao metal com a massa molar, sugerindo que uma menor distância ligante-metal do catalisador resulta numa menor acidez de Lewis para os hafnocenos, em relação aos zirconocenos análogos, com conseqüente diminuição das transferências de cadeia por β -eliminação e aumento da massa molar.

A copolimerização utilizando catalisadores metalocênicos na forma suportada foi estudada através de reações de copolimerização dos catalisadores Cp_2ZrCl_2 , $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ e $i\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$, nas quais os pesquisadores obtiveram copolímeros com massa molar muito mais elevada quando utilizaram estes catalisadores, em relação aos seus correspondentes homogêneos³⁹. Verificaram ainda que, apesar da atividade catalítica dos sistemas suportados ser mais baixa do que seus similares homogêneos, a massa molar do polímero resultante, o controle da morfologia do polímero e a estabilidade térmica das espécies ativas foram melhoradas.

Outro parâmetro que pode ser alterado é a temperatura, sendo que o aumento da temperatura de polimerização geralmente leva à diminuição drástica da massa molar dos copolímeros³². Esse comportamento pode estar relacionado com o fato de que estabilidade da espécie ativa seja dependente da rigidez da estrutura³², uma vez que os catalisadores metalocênicos com substituinte fenil no silício ou ponte carbono, ou seja, que tem alta rigidez na estrutura dos ligantes, demonstram alta atividade em reações de copolimerização com eteno-1-octeno, mesmo em temperaturas altas³².

1.3 MECANISMO DE HOMOPOLIMERIZAÇÃO E COPOLIMERIZAÇÃO

A exemplo do que ocorre com catalisadores Ziegler-Natta, inexistente um modelo único para representar o mecanismo de polimerização para os catalisadores metalocênicos. Contudo, o modelo mais aceito sugere que as espécies ativas envolvidas tenham caráter catiônico. O diferencial no mecanismo de polimerização entre estes dois tipos de catalisadores está relacionado à natureza dos sítios ativos (de vários sítios para sítio único) e à existência de

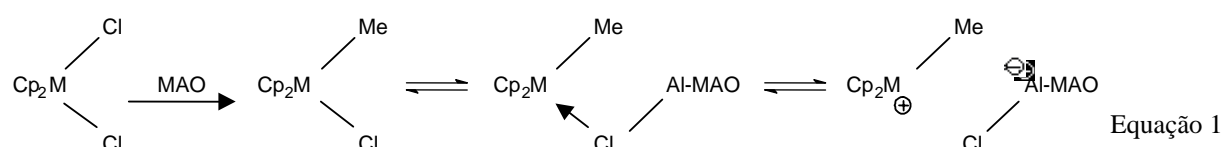
reações de eliminação β nos catalisadores metalocênicos, que controlam a massa molar do polímero formado.

A influência do comonômero na cinética de copolimerização pode ser resumida em termos de formação, estabilização e comportamento do sítio ativo quando em presença do comonômero. As espécies ativas dos sistemas catalíticos metalocênicos tem sido reportadas como um íon metalocênico catiônico que é estabilizado por um contraíon pela formação de pares iônicos separados ^{40,41}. Considerando o acima descrito, o efeito do comonômero tem sido relacionado com a perturbação causada pela α -olefina aos pares iônicos dos centros ativos formados, podendo funcionar como um ligante ^{41,42}. Ao se coordenar ao centro ativo a α -olefina altera a densidade da carga do íon zirconoceno catiônico e aumenta a distância da interação entre o centro zirconocênico catiônico e o contraíon aluminoxano. Assim, a coordenação da α -olefina ao sítio ativo e a perturbação resultante destes sítios fazem com que os mesmos sejam modificados contribuindo para o efeito do comonômero. Esta modificação dos sítios ativos deve ser dependente do sistema catalítico, do tipo e concentração do comonômero e das condições das reações de copolimerização ⁴².

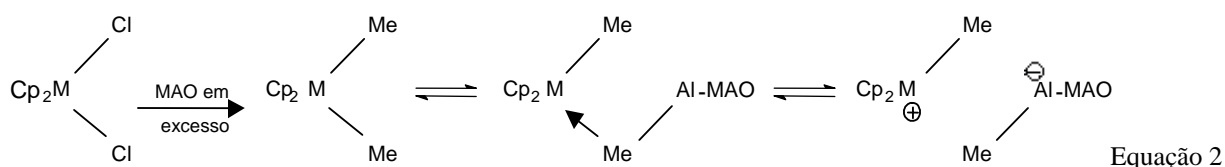
Kokko *et al.* ⁶ ao estudarem os mecanismos de transferências em reações de (co)polimerização utilizando catalisadores metalocênicos, verificaram que tanto para Cp_2ZrCl_2 quanto para $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ as reações de eliminação de hidrogênio β para o metal são dominantes quando se trabalha com baixa pressão de monômero, enquanto que a altas pressões de monômero passam a ser dominantes as reações de transferência para o monômero.

Na geração das espécies ativas, numa primeira etapa, o co-catalisador MAO tem um papel fundamental na geração das espécies iônicas. Conforme o modelo de Kaminsky, primeiramente ocorre a alquilação do catalisador e, numa segunda etapa, ocorre a reação deste composto alquilado com outra molécula do co-catalisador:

1. A remoção do cloro com MAO e alquilação do complexo pelo MAO, leva à geração de duas espécies iônicas, na presença de MAO, $[\text{Cp}_2\text{MMe}]^+[\text{ClAlMAO}]^-$

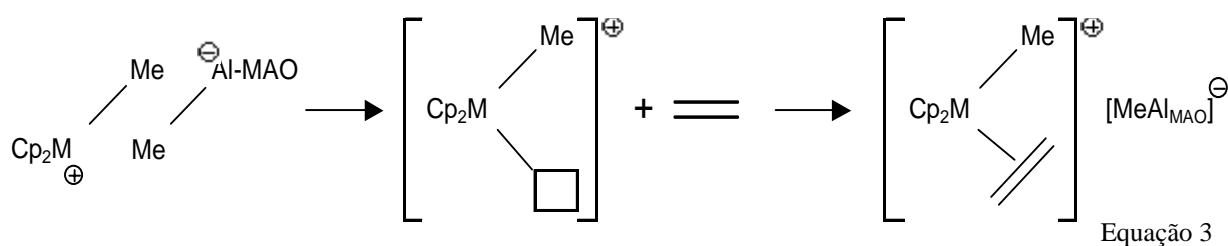


2. Na presença de excesso de MAO também são geradas duas espécies iônicas, porém a espécie aniônica é diferente da primeira $[\text{Cp}_2\text{MMe}]^+[\text{MeAlMAO}]^-$

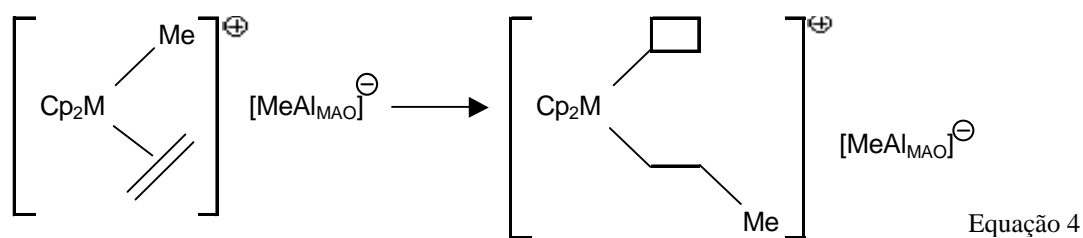


3. Mecanismo de (co) polimerização de eteno e 1-hexeno com catalisador metallocênico

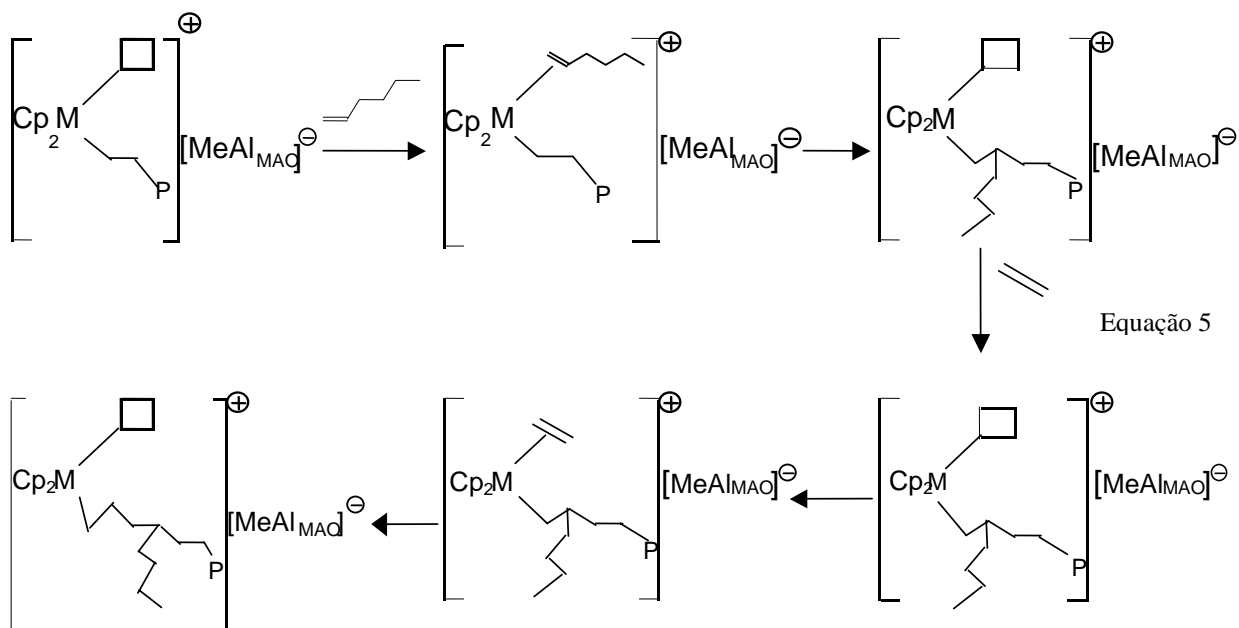
3.1 Seguindo o modelo proposto por Kaminsky, o metalloceno alquilado catiônico, formado pela reação do MAO com o catalisador, coordena com a olefina conforme a reação apresentada abaixo:



3.2 Após a reação de coordenação ocorre a inserção da olefina na ligação carbono-metal, ao que se sucede a reação de propagação, conforme esquema a seguir:



3.3 No caso de copolimerização, a reação de propagação da cadeia ocorre com a inserção consecutiva de um monômero após o outro:



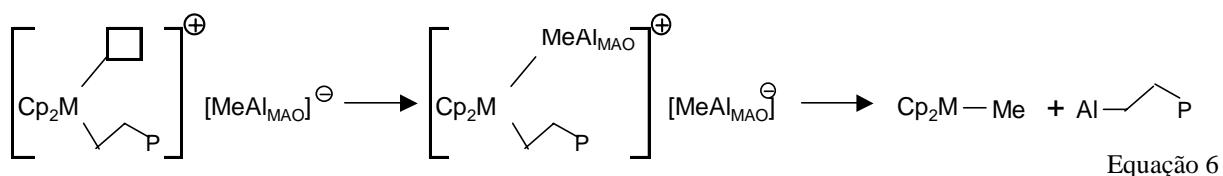
A literatura faz referência a dois modelos de reação de propagação para as reações de copolimerização. Um modelo chamado de modelo terminal ou Markoviano de 1^a ordem, no qual é a natureza do último monômero inserido que influencia na taxa de reação. Outro modelo, chamado de modelo penúltimo ou Markoviano de 2^a ordem, no qual a natureza da penúltima unidade monomérica também influencia na taxa de reação ⁴³⁻⁴⁵.

3.4 Reação de terminação

As reações citadas abaixo são consideradas as principais reações que interrompem o crescimento das cadeias poliméricas:

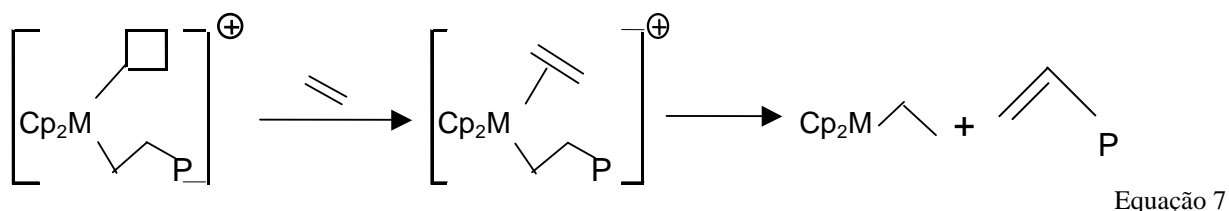
3.4.1 Transferência de cadeia para o co-catalisador

Este caso ocorre sempre que a cadeia em propagação recebe um grupo metila, proveniente do co-catalisador. Forma-se uma ligação metal-metila e obtém-se um polímero terminado com um átomo de alumínio:



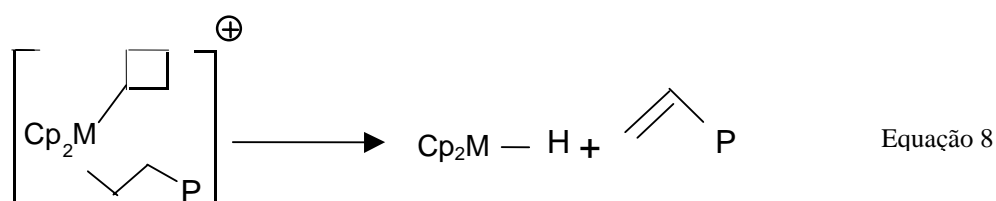
3.4.2 Transferência do hidrogênio β para a molécula da olefina coordenada

Esta reação de terminação ocorre quando a eliminação de hidrogênio β e a inserção da olefina no centro ativo acontecem de forma simultânea, sem ocorrer a formação de um hidreto metálico, pela ligação M-H:



3.4.3 Transferência do hidrogênio β para a espécie ativa

Neste tipo de reação de terminação o hidrogênio ligado a um carbono β, da cadeia que está em crescimento, é transferido para o metal, gerando uma ligação metal-hidrogênio e originando um polímero que fica com um grupo terminal insaturado:

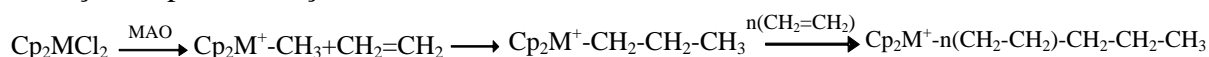


Este tipo de terminação (vinil), proveniente da transferência do hidrogênio β para a espécie ativa, também chamada de eliminação hidrogênio β, favorece a produção de ramificações de cadeia longa durante a copolimerização do eteno⁴⁵⁻⁴⁸. Copolímeros com ramificações longas apresentam interesse industrial devido aos mesmos apresentarem, por consequência, melhor resistência ao tensofissuramento e ao impacto.

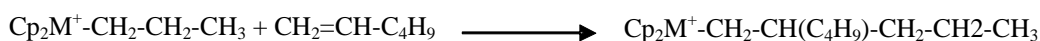
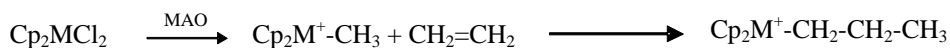
Além de grupos terminais vinil, proveniente das reações de terminação citadas acima, também tem sido reportado na literatura a presença de grupos terminais *trans*-vinil para polietilenos obtidos com catalisadores metalocênicos. Estas terminações foram relacionadas com reações de isomerização. Considerando as reações de copolimerização, a transferência de cadeia, após a inserção 1,2 do comonômero, produz um grupo insaturado vinilideno. Por outro lado, a transferência de cadeia, após a inserção 2,1 do comonômero resulta em um grupo *trans*-vinilideno⁶.

Na Figura 4 é apresentado um resumo das reações citadas acima.

1. Reação de polimerização:

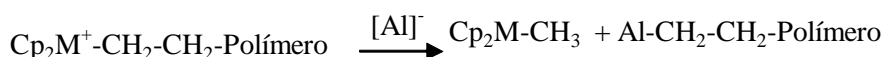


2. Reação de copolimerização:

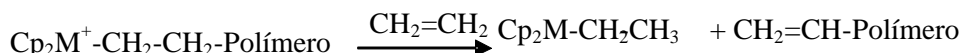


3. Reações de terminação:

3.1 Transferência para o co-catalisador



3.2 Transferência para o monômero



3.3 Transferência do hidrogênio β para a espécie ativa

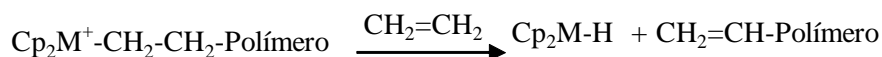


Figura 4 – Resumo do conjunto de reações envolvidas na polimerização de eteno e copolimerização com 1-hexeno.

1.4 ESTUDO DE MODELAGEM DOS SÍTIOS GERADOS EM CATALISADORES METALOCÊNICOS

A modelagem molecular tem se constituído em um recurso para representar e manipular a estrutura das moléculas, assim como para estudar reações químicas e estabelecer relações entre a estrutura e as propriedades da matéria, pela aplicação de modelos teóricos. Assim, a modelagem molecular tem permitido o estudo e apresentação de propostas de mecanismos de reação para as reações de polimerização. Conforme a literatura, vários estudos de modelagem têm sido realizados focando mecanismos de propagação nas reações de polimerização, porém poucos tratam da formação da espécie ativa e formação do contra-íon. O método DFT (*Density Functional Theory*) tem sido aplicado para estudar sistemas catalíticos metalloceno/MAO ⁴⁹⁻⁵⁰, porém tem sido reportado que, a partir deste método, obtêm-se resultados confiáveis de energia de ligação apenas para modelos pequenos ⁵¹.

Considerando a complexidade do mecanismo de reação dos sistemas zirconoceno/MAO/solvente, o método semi-empírico EHMO (*Extend Hückel Molecular Orbital*), o qual é válido somente em termos relativos, tem sido considerado mais adequado para a modelagem, especialmente do que métodos estritamente teóricos⁵¹.

O método de Hückel, o qual é utilizado para estudar orbitais moleculares de sistemas poliatômicos é um procedimento semi-empírico. Este método utiliza a expressão dos orbitais moleculares como combinações lineares de orbitais atômicos, sendo que as integrais dos determinantes utilizados são estimadas mediante dados espectroscópicos, ou a partir de propriedades físicas, como energia de ionização. No método tradicional as integrais de superposição de orbitais são igualadas a zero. No método EHMO as sobreposições de orbitais são consideradas (estas integrais não são igualadas a zero), permitindo investigar a geometria e estrutura das moléculas⁵².

O método EHMO tem sido reportado como válido somente em termos relativos devido a dificuldade de se obter os valores exatos de distâncias de ligação, especialmente entre o zircônio e o MAO, uma vez que esta determinação geralmente é realizada no estado sólido. Apesar dos valores de energia de ligação não serem exatos, em termos absolutos, os mesmos são confiáveis em termos relativos, sendo que estas energias são importantes para modelar um sistema catalítico⁵³. Tem sido reportado que o método *Extended Hückel*, além de fornecer resultados qualitativos, pode promover uma melhor compreensão dos mecanismos de reação⁵⁴.

Ferreira tem aplicado o método semi-empírico EHMO para propor mecanismos que explicam a régio e a estereosseletividade em diferentes zirconocenos para reações de polimerização com eteno e propeno^{51,53}. Um mecanismo para polimerização de olefinas foi proposto pela modelagem de um sistema homogêneo, utilizando um catalisador metallocênico, modelado com todos os átomos, e cocatalisador MAO, modelado linearmente, considerando dois alumínio, dois oxigênio, três metil e um hidrogênio. A modelagem foi feita para reações com eteno e propeno. Este estudo reporta a importância do par iônico como o real centro ativo das reações de polimerização; que o centro ativo de catalisadores do tipo C_{2v} , como Cp_2ZrCl_2 , deve ter a forma piramidal enquanto para os catalisadores do tipo C_2 , como $EtInd_2ZrCl_2$, devem ter a forma octaédrica; e que a coordenação da olefina aos sítios pode ocorrer em posição não polimerizável além de posição polimerizável⁵³.

O efeito da imobilização de diferentes organosilanos em zirconoceno suportado em sílica também tem sido estudado aplicando o método EHMO⁵⁵. A superfície de uma sílica,

a qual é constituída de dois planos principais denominados plano (100) e plano (111), foi modelada com 107 átomos (61H, 30 O e 16 Si) e 115 átomos (50 H, 39 O e 26 Si), respectivamente. Os grupos silanóis isolados (Si-OH) estão localizados no plano (111), também denominado plano AIS. Os grupos geminais (Si(OH)₂) se encontram no plano (100), ou plano GEM. Neste trabalho, através de medidas por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X, foi evidenciado que 85 % da estrutura da superfície da sílica estudada é constituída pelo plano (111) e 15 % pelo plano (100). Considerando o plano (111), a presença de um organosilano como um espaçador mostrou evitar a desativação das espécies suportadas, uma vez que a reação com dois OH da superfície da sílica foi evitada. Contudo, deve ser considerado que existe uma concentração ótima de organosilano a ser adicionada ao sistema catalítico, acima da qual pode ser impedida a fixação do metaloceno e a formação de sítios ativos. Os pesquisadores realizaram o monitoramento da imobilização do organosilano e do catalisador, por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, cujo resultado mostrou que, o zirconoceno tem alta probabilidade de fixação no plano (100), sendo que neste plano os sítios gerados são inativos, devido aos grupos silanóis serem geminais. Isto mostra a importância de usar um modificador, o qual, ao ser imobilizado no plano (100), reduz a probabilidade do zirconoceno ser imobilizado neste plano e, por conseguinte pode permitir que um maior teor de zirconoceno seja suportado no plano (111), onde são gerados sítios ativos⁵⁵.

A interação entre um catalisador metalocênico, o MAO e a sílica também tem sido estudada pelo método EHMO⁵⁶. Os pesquisadores verificaram que o pré tratamento da sílica com MAO é útil principalmente quando o suporte é tratado à baixa temperatura, como por exemplo, à 200°C, sendo que quando a sílica é tratada em temperaturas superiores à 500°C, a fixação do catalisador sobre a sílica fica favorecida, sem o pré tratamento com MAO⁵⁶.

É importante considerar que a estrutura real da sílica apresenta defeitos e bordas as quais são difíceis de modelar. Contudo, a aproximação utilizada no modelo EHMO tem mostrado resultados próximos da situação real em termos de superfície e de capacidade de adsorção⁵⁵.

1.5 SISTEMAS CATALÍTICOS METALOCÊNICOS HÍBRIDOS

Os catalisadores metalocênicos não têm sido amplamente utilizados em escala

industrial, em parte devido à dificuldade de processamento dos polímeros obtidos com estes catalisadores, uma vez que os processos atualmente utilizados estão direcionados a polímeros com distribuição de massa molar larga. Assim, com objetivo de compatibilizar os catalisadores metalocênicos ao parque industrial existente, surge a necessidade de produzir polímeros com uma distribuição mais larga de massa molar.

Considerando que a estereoespecificidade, a incorporação de comonômeros e a massa molar estão intimamente relacionadas com a esfera de coordenação, uma das alternativas para compatibilizar os catalisadores metalocênicos com os processos industriais em uso, reside em realizar a polimerização em dois reatores ou utilizar mistura de catalisadores, sendo, esta última, a alternativa utilizada nesta dissertação.

Alguns trabalhos têm reportado a polimerização de olefinas com sistemas híbridos, preparados a partir da combinação de um metaloceno com um catalisador do tipo Ziegler-Natta, ou da combinação de catalisadores metalocênicos.

A combinação de catalisadores Ziegler-Natta/metalocênicos tem sido reportada como uma forma de controlar a distribuição de massa molar, nos polímeros obtidos com eteno⁵⁸. O estudo da combinação de um sistema híbrido contendo um metaloceno ($CpTiCl_3$) e um catalisador do tipo Ziegler-Natta ($MgCl_2.TiCl_4$), tem permitido aos pesquisadores reportarem a formação de novas espécies catalíticas as quais mostraram atividade em reações de homo e copolimerização com eteno-1-buteno⁵⁹, e a possibilidade de realizar reações de copolimerização com baixo teor de alumínio (razão $Al/Zr = 60$)⁶⁰. Assim, a combinação destes catalisadores, Ziegler-Natta e metalocênico, têm possibilitado a obtenção de polímero com distribuição de massa molar do tipo bimodal, quando em reações com eteno⁶¹.

Alguns trabalhos têm reportado a combinação de dois metalocenos em reações de homo e copolimerização.

Conforme Floyd *et al.*⁶², para a combinação de catalisadores metalocênicos, com o objetivo de obter um polímero com distribuição de massa molar semelhante aos polímeros obtidos com catalisadores Ziegler-Natta, devem ser consideradas as frações de massa molar dos polímeros obtidos com os catalisadores individuais. Estes pesquisadores conseguiram polímeros metalocênicos com distribuição de massa molar semelhante aos polímeros obtidos com Ziegler-Natta, combinando catalisadores que, quando polimerizados individualmente apresentaram frações de massa molar média que diferiam em pelo menos uma ordem de grandeza.

Um copolímero de eteno-estireno bimodal foi obtido por Lee *et al.* ⁶³ quando combinaram dois zirconocenos homogêneos com ponte de siloxano (mononuclear e dinuclear). Com a alteração na proporção entre os catalisadores estes pesquisadores verificaram a possibilidade de obter copolímeros com diferentes massas molares média.

Heiland e Kaminsky ³⁶ combinaram dois catalisadores com ligante similar, porém com centro metálico diferente ($\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ e $\text{Et(Ind)}_2\text{HfCl}_2$), os quais produziram polímero com distribuição de massa molar bimodal, quando em reações de polimerização com eteno. Neste caso, o alargamento da massa molar (bimodalidade) foi relacionado com a diferença dos centros metálicos, ou seja, cada sítio ativo deve ter produzido polímero de forma independente. Nas reações com este sistema foi verificada a dependência da atividade com a variação da temperatura, sendo que à temperatura baixa (-20°C), os sítios provenientes do $\text{Et(Ind)}_2\text{HfCl}_2$ apresentaram maior atividade e, à temperatura mais alta (70°C) foram os sítios provenientes do centro metálico Zr que apresentaram melhor atividade.

Conforme reportado, ao realizar combinações em concentrações equimolares dos catalisadores Cp_2ZrCl_2 e Cp_2TiCl_2 , assim como dos catalisadores Cp_2TiCl_2 e $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$, foi possível obter o alargamento da distribuição da massa molar, pela adição de hidrogênio. Também foi verificado que o polímero obtido a partir da combinação entre os catalisadores Cp_2ZrCl_2 e $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ não apresentou alargamento na distribuição de massa molar média. Contudo quando a temperatura foi alterada, os pesquisadores obtiveram um polímero com distribuição de massa molar bimodal ⁶⁴.

D'Agnillo *et al.* ⁶⁵ também combinaram Cp_2TiCl_2 e $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ homogêneos e obtiveram um polímero bimodal a partir de reações com eteno. Conforme os mesmos, cada um dos catalisadores, ainda que combinados, produziu polímero com a mesma distribuição de massa molar obtida quando polimerizados em reações individuais, sugerindo que, nas condições estudadas não ocorreu interação química entre os sítios catalíticos dos dois catalisadores.

Alguns trabalhos têm reportado o estudo de sistemas híbridos de metalocenos a partir da imobilização destes catalisadores sobre a superfície da sílica.

Santos *et al.* ⁶⁶ ao estudar a imobilização sequencial de catalisadores Cp_2NbCl_2 e $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ sobre sílica, verificou que um sistema híbrido contendo estes dois catalisadores apresenta melhor atividade em relação aos mesmos catalisadores quando suportados isoladamente, e não apresenta alteração na distribuição de massa molar, produzindo um polímero com distribuição monomodal.

A influência das condições de polimerização, tais como pressão e temperatura, sobre a distribuição da massa molar média tem sido reportada na literatura. O efeito da pressão em reações de polimerização com eteno, utilizando a combinação dos catalisadores Cp_2HfCl_2 e $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, suportados juntos, sobre sílica, foi estudado por Soares *et al.*⁶⁷. Foi observado que a massa molar do polietileno obtido com o Cp_2HfCl_2 aumenta com a pressão, enquanto que o $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ produziu um polímero cuja massa molar não sofreu a influência da variação da pressão. A combinação destes catalisadores produziu um polímero monomodal mas com distribuição de massa molar larga, quando as reações de polimerização foram realizadas com baixa pressão (5 psi). Em pressões de 50 – 150 psi foi obtido um polímero bimodal. No entanto, com o aumento da pressão (200 psi), o polímero obtido apresentou uma distribuição de massa molar estreita e monomodal.

Kim e Soares^{68,69}, após verificarem que os catalisadores $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$, Cp_2HfCl_2 e CGCTi (*constrained geometry catalyst*), individualmente suportados sobre sílica pré-tratada com MAO, apresentam diferente sensibilidade à incorporação de comonômero, à concentração de hidrogênio, à temperatura e à pressão, realizaram copolimerização de eteno-1-hexeno utilizando sistemas híbridos. Os sistemas foram preparados com dois destes catalisadores suportados em sílica tratada com MAO. Foi realizada a combinação de $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ com Cp_2HfCl_2 , e $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ com CGCTi. Nas condições estudadas, o sistema $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2/\text{CGCTi}$ produziu um copolímero bimodal. Enquanto que, com a combinação dos catalisadores $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2/\text{Cp}_2\text{HfCl}_2$, o copolímero obtido não apresentou bimodalidade, mas uma distribuição de massa molar mais larga que os catalisadores individuais.

Conforme verificado na literatura, (co)polímeros com características diferenciais são produzidos mediante a variação do suporte, do comonômero, das condições de reação, de catalisadores, do teor do cocatalisador, por exemplo. Contudo, poucos trabalhos têm reportado reações de copolimerização de eteno com α -olefinas utilizando catalisadores metalocênicos híbridos suportados.

Em função do acima exposto conclui-se que uma rota para compatibilizar os catalisadores metalocênicos com os processos industriais atuais é a impregnação de dois metalocenos sobre um mesmo suporte. Assim, apenas um sistema catalítico pode ser utilizado como alternativa para a necessidade de heterogeneizar o catalisador metalocênico assim como para produzir polímeros com distribuição de massa molar mais larga. Foram escolhidos para este trabalho, dois zirconocenos com a esfera de coordenação ligeiramente diferente:

$(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ e Cp_2ZrCl_2 . A semelhança entre os dois centros catalíticos deve garantir que ambos atuem com atividade catalítica comparável, enquanto a diferença na esfera de coordenação pode levar à produção de polímeros com massa molar diferenciada, e portanto, polidispersidade mais larga.

2. OBJETIVO GERAL

O objetivo desta Dissertação foi estudar o comportamento de um sistema híbrido formado por dois catalisadores metallocênicos, Cp_2ZrCl_2 e $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$, em reações de homopolimerização e copolimerização com eteno-1-hexeno, quando imobilizados sobre sílica em diferentes proporções e ordem de adição.

2.1 Objetivos Específicos

- Correlacionar a natureza da esfera de coordenação do zirconoceno com atividade catalítica;
- Estudar a natureza do sítio catalítico gerado pela presença de dois catalisadores distintos sobre a sílica;
- Correlacionar condições de (co)polimerização, atividade catalítica e propriedades do polímero.

3. PARTE EXPERIMENTAL

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

3.1 Materiais

3.1.1 Reagentes

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

Sílica Gel C956 (área superficial: $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) Grace Chemical

MAO 10 % (m) em tolueno ($M_w = 900 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) Witco

Cp_2ZrCl_2 - Dicloreto de biciclopentadienil zircônio Aldrich

$(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ - Dicloreto de bis(*n*-butilciclopentadienil) zircônio Aldrich

Sódio metálico Merck

Benzofenona p.a. Merck

Peneira molecular

1-hexeno Phillips

3.1.2 Solventes

Tolueno p.a. Merck

n-Hexano Phillips

3.1.3 Gases

Eteno puro White Martins

Argônio puro White Martins

3.2 Preparação dos catalisadores suportados

A sílica utilizada no preparo dos sistemas catalíticos foi tratada termicamente à 450°C por 15 h e 10^{-5} mbar.

Os sistemas catalíticos foram preparados conforme apresentado na Figura 5, diferindo entre si quanto à ordem de adição e razão molar. Em todos os sistemas o teor total inicial de metal foi de 1,0 % (m) Zr/SiO₂.

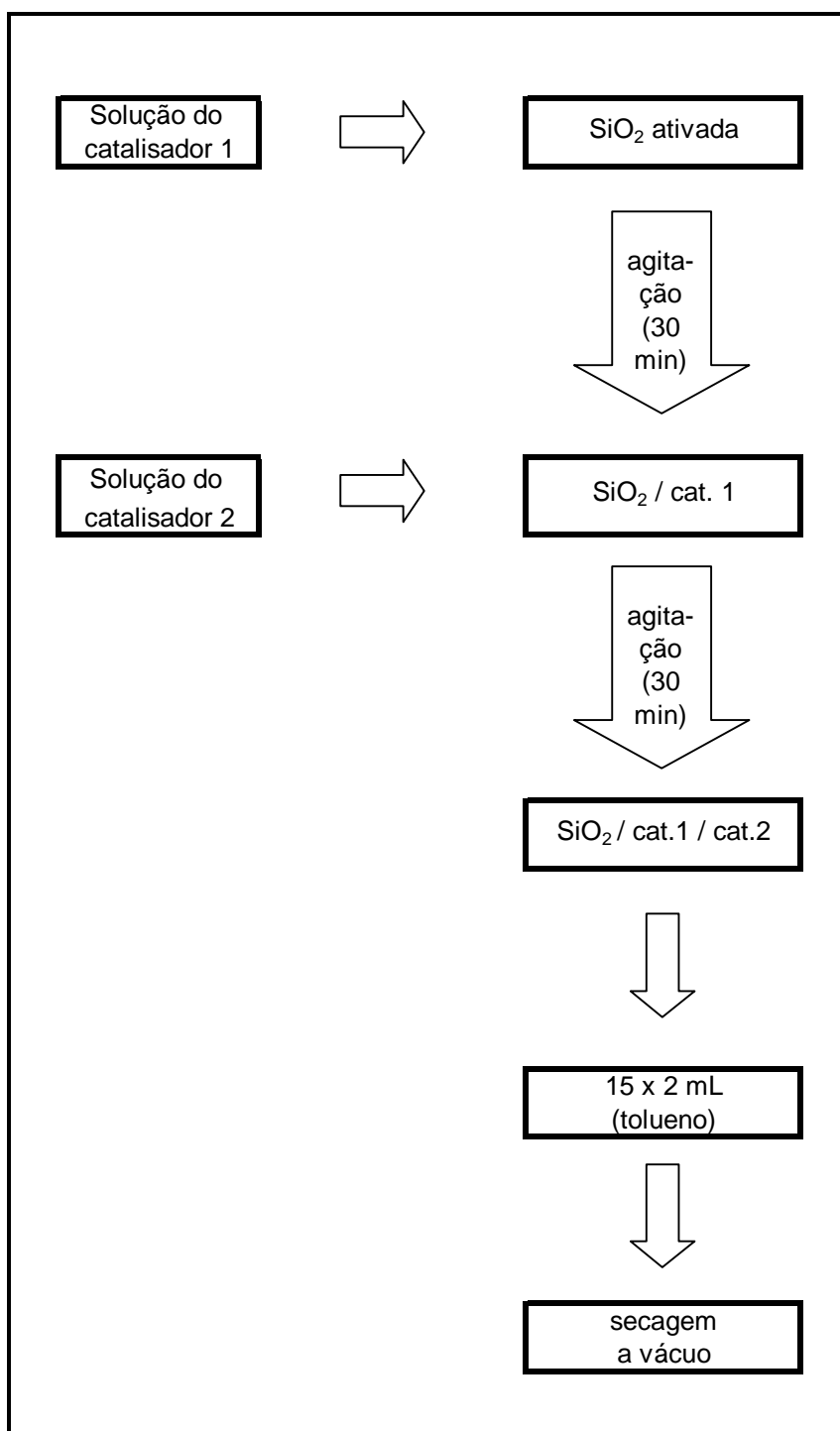


Figura 5 – Preparo dos sistemas catalíticos suportados

Em uma preparação típica, o sistema catalítico Cp1:3nBu, por exemplo, significa que uma solução de Cp_2ZrCl_2 em tolueno, correspondendo a 0,25 % (m) Zr/SiO₂ foi adicionada sobre a sílica pré-ativada e mantida sob agitação por 30 min, em temperatura ambiente. O solvente foi então removido. Na seqüência, uma solução de $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ em tolueno, correspondendo a 0,75 % (m) de Zr/SiO₂ foi adicionada sobre a mesma sílica e colocada sob agitação por 30 min., em temperatura ambiente, sendo que o sólido resultante foi lavado com tolueno (15 × 2 mL) e seco sob vácuo por 4 horas.

3.3 Caracterização dos catalisadores suportados

3.3.1 Espectroscopia de Espalhamento Rutherford (RBS)

O teor de zircônio impregnado nos sistemas catalíticos foi determinado por RBS, pela incidência de um feixe de He^+ de 2,0 MeV sobre pastilhas homogêneas, preparadas pela compressão (12 MPa) das amostras, em pó, dos sistemas catalíticos. Durante o preparo a pressão no amostrador foi mantida em aproximadamente 10^{-7} mbar, usando membrana (para evitar contaminação da amostra com óleo) e bomba turbomolecular. Este método é baseado na determinação do número de partículas detectadas e na energia das mesmas, as quais são espalhadas elasticamente no campo Coulombico do núcleo atômico bombardeado.

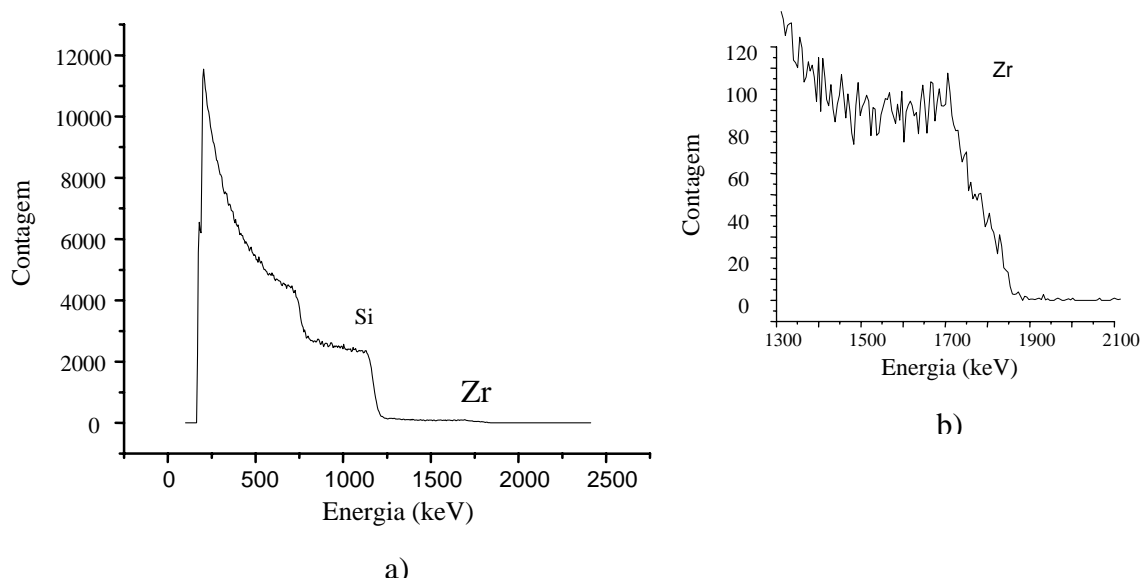


Figura 6 - Espectro de RBS do sistema catalítico Cp3:1nBu

a) espectro completo b) expansão da região do Zr

O teor de Zr foi obtido a partir da razão atômica Zr/Si, determinada pela intensidade do sinal no espectro (Figura 6), correspondente a cada um dos elementos e convertido a % (m) Zr/SiO₂:

$$\% \text{ Zr/Si} = h_{\text{Zr}}/h_{\text{Si}} \times \text{intervalo}_{\text{Zr}} / \text{intervalo}_{\text{Si}} \times Fc$$

$$\% \text{ Zr/SiO}_2 = \% \text{ Zr} / \% \text{ Si} \times \text{MOL}_{\text{Zr}} / \text{MOL}_{\text{SiO}_2}$$

sendo:

$h_{\text{Zr}}, h_{\text{Si}}$ = altura do sinal correspondente ao zircônio e a sílica, respectivamente;

intervalo = intervalo de contagem a altura do sinal

Fc = fator correspondente a seção de choque

3.4 Reações de Polimerização

As reações de polimerização, com pressão de 1,6 bar foram realizadas em 0,30 L de tolueno, em reator de vidro de 1,00 L, na UFRGS, e as reações com pressão de 3,6 e 7 bar foram realizadas em reator metálico de 2,00 L, na Ipiranga Petroquímica (IPQ). Ambos os reatores foram conectados a um circulador de temperatura constante, equipado com agitador mecânico e entrada de argônio e monômero. O reator foi inicialmente descontaminado com TEA por 30 min a 60°C. Em cada reação uma massa do sistema catalítico, correspondendo a 10⁻⁵ M de Zr foi diluída em 0,01 L de tolueno e transferida ao reator, sob argônio. As reações de homopolimerização foram realizadas nas pressões de 1,6; 3, 6 e 7 bar de eteno por 30 min. Nas reações de copolimerização, as quais foram realizadas à pressão de 1,6 bar, foi utilizado 1-hexeno como comonômero, na ordem de 0,13 a 0,53 M. Foi utilizado MAO como cocatalisador, em razões Al/Zr que variaram de 500 a 5000. Etanol acidificado (HCl) foi utilizado para recolher a suspensão de polímero, a qual foi separada por filtração e o polímero resultante lavado com água destilada e seco sob vácuo à 80°C.

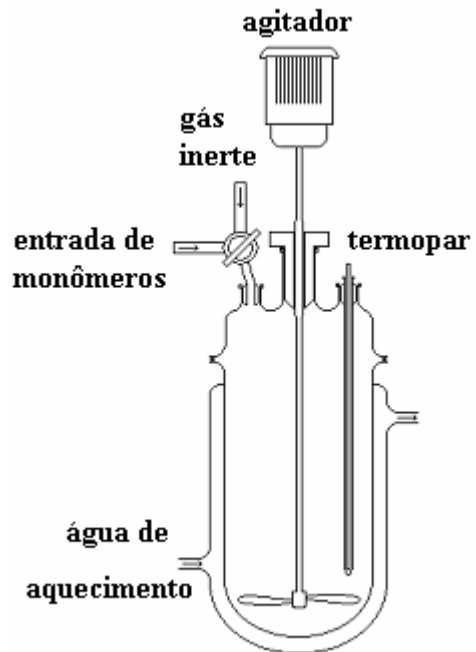


Figura 7 - Reator de vidro (utilizado nas reações de polimerização na UFRGS)

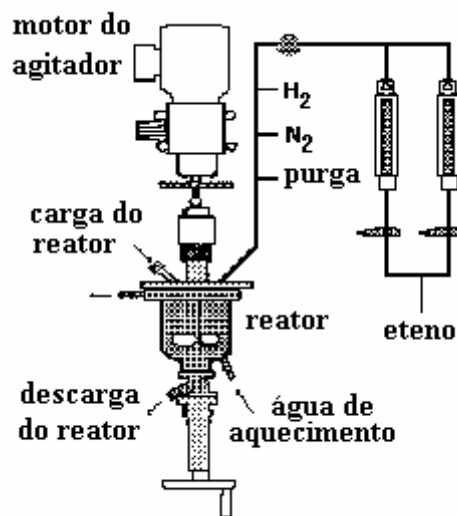


Figura 8 - Reator metálico (utilizado nas reações de polimerização na IPQ)

3.5 Caracterização dos (co)polímeros

3.5.1 Cromatografia de Permeação em Gel

A massa molar média ponderal e a distribuição da massa molar foram determinadas por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), em equipamento GPC/ALC Waters 150-C, com detector de difração e quatro colunas Shodex GPC AT-806 M/S e pré-coluna Shodex GPC AT-G. O solvente utilizado foi 1,2,4 -triclorobenzeno e fluxo de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. O sistema foi calibrado com padrões de poliestireno de estreita distribuição de massa molar e com polietileno e com polipropileno. As análises foram realizadas à 140°C utilizando solução de 0,1 % (m) de amostra.

3.5.2 Calorimetria Diferencial de Varredura

A cristalinidade (χ_c) e a temperatura de fusão (T_m) dos polímeros obtidos foram determinadas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), em equipamento TA Instruments DSC 2920, conectado a um integrador Thermal Analyst 5000 e calibrado com Índio. As análises foram realizadas sob uma taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, utilizando temperatura entre 30 à 150°C e massa de amostra entre 4,0 a 7,0 mg. Foram realizados dois ciclos de aquecimento, porém foi utilizado apenas o resultado do segundo ciclo, devido ao primeiro ser influenciado pela história térmica e mecânica das amostras.

3.5.3 Ressonância Magnética Nuclear ^{13}C

O percentual de comonômero incorporado foi obtido por Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (RMN ^{13}C), à 90°C , em equipamento Varian Inova 300, operando na frequência de 75 MHz. As amostras poliméricas foram preparadas por solução em *o*-diclorobenzeno (ODCB) e benzeno deuterado a 20 % (v) em tubos de amostra de 5 mm. Os deslocamentos químicos foram relacionados à seqüência $-(\text{CH}_2)_n-$, a qual foi medida como 30 ppm.

A concentração dos monômeros foi calculada a partir da soma das seqüências das tríades representadas abaixo, as quais foram obtidas a partir dos espectros de RMN:

$$[\text{H}] = [\text{HHH}] + [\text{EHH}] + [\text{EHE}]$$

$$[\text{E}] = [\text{EEE}] + [\text{HEH}] + [\text{HEE}]$$

e, o percentual de comonômero incorporado foi obtido por:

$$\%H = [H] / [H] + [E]$$

3.5.4 Modelagem

A modelagem da natureza do sítio catalítico gerado, devido a presença de dois catalisadores diferentes sobre a sílica, foi analisada através de cálculos do Orbital Molecular pelo método modificado *Extended Hückel* (EHMO), pela Profa. Dra. Maria Lujan Ferreira do PLAPIQUI, Bahia Blanca, Argentina, em trabalho em colaboração, a partir dos dados experimentais obtidos na presente dissertação.

Neste método, os elementos não-diagonais de um elétron Hamiltoniano *Extended Hückel* são proporcionais à sobreposição da matriz de elementos. Foi utilizado o programa ICONC, desenvolvido por Calzaferri *et al*⁷⁰, o qual inclui os termos de repulsão em energia total, não explícito no EHMO. A energia de repulsão coulombica é considerada em termos emparelhado. A alteração nas energias das reações (ΔE) foi calculada como soma da energia dos produtos menos a soma da energia dos reagentes, como uma aproximação da energia da reação. A energia total (E_t) do sistema é expressa como:

$$E_t = \sum n_i E_i + 1/2 \sum_i \sum_{i \neq j} E_{rep(i,j)}$$

sendo que, o primeiro termo corresponde à contribuição da atração da valência do elétron ($n_i E_i$) e o segundo termo, à repulsão interatômica devido ao emparelhamento. Cada nível de valência i tem uma energia E_i associada com ocupação n_i . A energia de repulsão de um núcleo i , na presença de um átomo fixo j , é calculada como um termo eletrostático. A soma é entendida para todos os pares atômicos possíveis (E_{rep}).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de atividade catalítica obtidos para os catalisadores Cp_2ZrCl_2 e $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ e para os sistemas catalíticos híbridos preparados a partir dos mesmos, em reações de homopolimerização de eteno e copolimerização com 1-hexeno, são discutidos quanto à natureza homogênea e heterogênea destes sistemas. São discutidos a seguir, os resultados de atividade dos sistemas catalíticos híbridos heterogêneos quanto ao efeito do suporte, do comonômero 1-hexeno, do teor do comonômero 1-hexeno, da razão Al/Zr, da temperatura e da pressão. Também são discutidos os resultados obtidos no estudo de modelagem dos sistemas híbridos quando em reações de homopolimerização.

4.1 Homopolimerização e Copolimerização dos catalisadores na forma homogênea

4.1.1 Atividade Catalítica

Na Figura 9 é apresentada, de forma comparativa, a atividade obtida em reações de homopolimerização e copolimerização, para os catalisadores na forma homogênea. Nos dois primeiros conjuntos de barras são apresentadas as atividades obtidas para os catalisadores isolados, Cp_2ZrCl_2 (Cp) e $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ (nBu), em reações de homopolimerização e copolimerização, respectivamente. Nas demais barras são apresentados os sistemas catalíticos híbridos, preparados nas razões molares (1:1, 1:3 e 3:1). A identificação dos sistemas híbridos está relacionada com a razão molar do mesmo, por exemplo, Cp1:3nBu, significa que a proporção molar entre os sistemas $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2:(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ é 1:3.

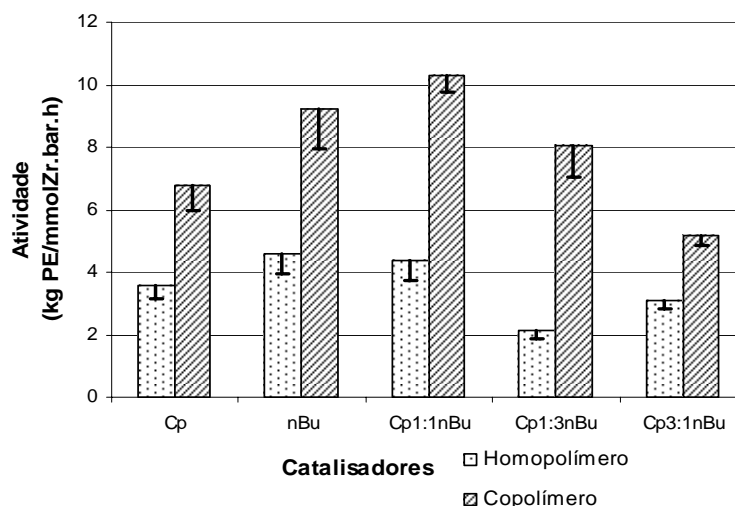


Figura 9 - Atividade catalítica em reações de homopolimerização e copolimerização de eteno com 1-hexeno. Condições: solvente (300mL) = tolueno; pressão = 1,6 bar; temperatura = 60°C; [Al/Zr] = 1000; [Zr] = 10⁻⁵ M; [1-hexeno] = 0,4 M. ⊥= maior desvio entre as atividades encontradas.

Conforme verificado na Figura 9, na forma homogênea, em reações isoladas, o (nBuCp)₂ZrCl₂ apresentou atividade ligeiramente superior a atividade do Cp₂ZrCl₂, o que já tem sido reportado em literatura ⁷¹, sendo mais evidente esta diferença na reação de copolimerização. Contudo, não foi observada a mesma tendência quando preparados sistemas híbridos homogêneos, ou seja, a maior proporção de (nBuCp)₂ZrCl₂ não produziu um sistema catalítico mais ativo.

Os sistemas híbridos homogêneos apresentaram maior atividade quando os catalisadores foram utilizados na mesma proporção, verificando-se menor atividade nos sistemas com diferentes proporções. Conforme mencionado em literatura, a atividade catalítica é influenciada pelo efeito estérico e eletrônico dos ligantes ^{71,72}. Assim, a maior atividade do (nBuCp)₂ZrCl₂ deve estar relacionada ao efeito de doação eletrônica ao átomo de Zr, proveniente do grupo alquil ligado ao anel ciclopentadienil. Desta forma, durante as reações de polimerização, a olefina fica por menos tempo coordenada ao átomo de zircônio, favorecendo o crescimento da cadeia. Este efeito é menor no Cp₂ZrCl₂, pois o mesmo não possui nenhum ligante alquil ligado ao anel ciclopentadienil.

A menor atividade do sistema Cp1:3nBu em reação de homopolimerização, onde o catalisador mais ativo está em maior proporção, pode estar relacionada com a desativação bimolecular em função da maior razão molar do catalisador mais ativo, ou ainda devido a uma

elevada atividade inicial em que a formação do polímero leva ao impedimento da difusão do monômero ao centro catalítico.

Conforme a Figura 9, é possível verificar que a atividade catalítica é influenciada significativamente pela adição do comonômero 1-hexeno, levando as reações de copolimerização a uma atividade mais alta em relação às reações de homopolimerização. Este efeito tem sido reportado na literatura como *efeito do comonômero*^{19,35-37}. O mesmo pode ser explicado em termos de incorporação do comonômero na cadeia polimérica, tornando o polímero mais amorfo e solúvel, o que pode possibilitar uma maior taxa de difusão dos monômeros, permitindo melhor homogeneidade do meio e acesso aos sítios ativos.

A menor atividade obtida com o Cp1:3nBu, nas reações de homopolimerização, não foi verificada na copolimerização, cuja presença do comonômero no meio reacional deve levar a produção de um polímero mais solúvel favorecendo a difusão do monômero ao centro catalítico. A baixa atividade no Cp3:1nBu pode ser justificada pela menor concentração do catalisador mais ativo.

Ainda com relação à Figura 9, cabe salientar que o desvio padrão entre as reações foi inferior a 12% .

Com o objetivo de verificar se ocorreu variação real na atividade nos sistemas híbridos, foram calculadas as atividades teóricas, a partir da contribuição de cada catalisador no sistema catalítico preparado.

As atividades teóricas para as reações de homopolimerização e copolimerização foram calculadas da seguinte forma:

$$\text{Cp3:1nBu} = 0,75 \times \text{atividade do catalisador Cp} + 0,25 \times \text{atividade do catalisador nBu}$$

$$\text{Cp1:3nBu} = 0,25 \times \text{atividade do catalisador Cp} + 0,75 \times \text{atividade do catalisador nBu}$$

$$\text{Cp1:1nBu} = 0,50 \times \text{atividade do catalisador Cp} + 0,50 \times \text{atividade do catalisador nBu}$$

Na Figura 10 são apresentadas, de forma comparativa, as atividades teóricas (calculada conforme descrito acima) e aquelas obtidas experimentalmente. As atividades obtidas nas reações catalíticas estão identificadas como "Homopolímero" e "Copolímero", enquanto suas atividades teóricas estão identificadas como "Homo teórico" e "Copo teórico", respectivamente.

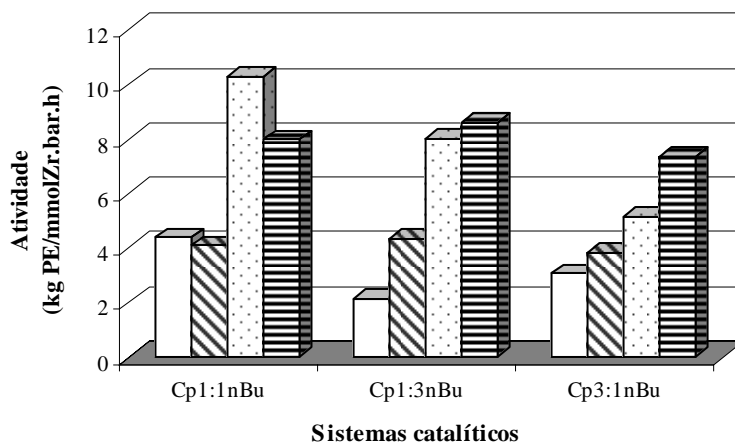


Figura 10 - Comparativo entre a atividade catalítica obtida em reações de homopolimerização e copolimerização de eteno com 1-hexeno e a atividade catalítica teórica. Condições: solvente (300mL) = tolueno; pressão = 1,6 bar; temperatura = 60°C; [Al/Zr] = 1000; [Zr] = 10⁻⁵ M; [1-hexeno] = 0,4 M. □Homopolímero ▨Homo teórico □Copolímero ▨Copo teórico

Conforme Figura 10, podemos observar que o homopolímero obtido com Cp1:3nBu e os copolímeros obtidos com Cp1:1nBu e Cp3:1nBu apresentaram diferença de atividade entre o valor teórico e àquele obtido nas reações de polimerização. Apenas o sistema Cp1:1nBu apresentou ganho em termos de atividade, quando comparados os resultados obtidos com os valores teóricos, sendo este mais evidenciado na reação de copolimerização. Com base na Figura 10, a diferença de atividade observada para o homopolímero obtido com Cp1:3nBu e os copolímeros obtidos com Cp1:1nBu e Cp3:1nBu sugere que o sítio proveniente de um catalisador sofre a influencia da presença do outro catalisador. A diferença de atividade obtida para os demais sistemas não foi considerada significativa.

4.1.2 Propriedades: massa molar e polidispersão

A aplicação industrial e a própria definição do segmento de aplicação de um polímero, está relacionada com a sua massa molar. A massa molar indica o tamanho das cadeias poliméricas, o que afeta diretamente as propriedades mecânicas do polímero. Assim, quanto maior o tamanho das cadeias, maior a massa molar e maior o entrelaçamento entre cadeias, esta interação leva ao aumento da resistência mecânica. É relevante também conhecer a polidispersão, por tratar-se de uma característica que tem implicações no processamento do polímero, ou seja, o alargamento da polidispersão indica que o polímero apresenta cadeias de

massas molares diferentes, sendo que as cadeias de baixa massa molar auxiliam no processamento atuando como agente lubrificante, diminuindo o tempo de residência do polímero dentro do equipamento (por exemplo, dentro da extrusora) o que diminui o risco a cisalhamento e à degradação do polímero. Em razão do acima disposto, nos polímeros obtidos com os sistemas catalíticos homogêneos foram avaliados os valores de Mw e Mw/Mn (polidispersão). Mw e Mn expressam os valores das massas molares médias, sendo Mn a média simples das massas molares encontradas na amostra enquanto Mw é a média ponderal dessas massas molares. Assim, quanto mais heterogêneo o polímero, maior será a diferença entre Mw e Mn e maior o valor da polidispersão (Mw/Mn). Os valores de massa molar e polidispersão são apresentados na Tabela I.

Tabela I – Massa molar média (Mw) e polidispersão (Mw/Mn) dos catalisadores individuais e dos sistemas híbridos homogêneos.

Catalisador	Homopolímero		Copolímero	
	Mw (kg/mol)	Mw/Mn	Mw (kg/mol)	Mw/Mn
Cp	110	2,7	27,0	2,2
nBu	70,0	2,3	17,3	1,8
Cp1:1nBu	144	2,2	14,1	1,9
Cp1:3nBu	243	2,6	18,9	7,4
Cp3:1nBu	104	2,0	6,11	7,8

Como é possível observar na Tabela I, os homopolímeros obtidos com os sistemas híbridos, com exceção do Cp3:1nBu, apresentaram massa molar superior aos homopolímeros obtidos com os catalisadores individuais. O sistema Cp1:3nBu apresentou massa molar mais elevada que os demais sistemas. Como a massa molar é o resultado da competição entre as reações de propagação e de terminação de cadeia, provavelmente neste sistema, as reações de terminação de cadeia não foram favorecidas. Em função deste sistema (Cp1:3nBu) ter maior razão molar do catalisador mais ativo e que produz polímero de menor massa molar (quando comparado com o Cp), seria de se esperar uma atividade mais alta e um polímero de menor massa molar. Contudo, conforme discutido anteriormente, a baixa atividade, como pode ser verificada na Figura 9, deve estar relacionada com a desativação bimolecular e com problemas de difusão, o que também deve ter dificultado as reações de β -eliminação, que são as reações de terminação mais importantes para a maioria dos sistemas metalocênicos⁷³. O

preparo de sistemas híbridos não produziu homopolímeros com polidispersão mais larga que aquela obtida com catalisadores individualmente.

Os copolímeros obtidos com os sistemas catalíticos híbridos e homogêneos apresentaram maior variação na massa molar quando comparados entre si em relação aos homopolímeros. O copolímero de maior massa molar média foi o Cp1:3nBu, que apresentou um M_w três vezes maior que o sistema de menor massa molar média (Cp3:1nBu). Nos homopolímeros, o M_w mais alto é duas vezes o valor do M_w do polímero de menor massa molar média, o qual também foi o Cp3:1nBu. Esta variação pode ser relacionada com uma maior heterogeneidade de sítios nas reações de copolimerização. A massa molar dos copolímeros ficou mais próxima da massa molar obtida na reação individual com o catalisador nBu, que é o catalisador mais ativo, o que pode indicar que a maior parte dos sítios ativos sejam provenientes deste catalisador.

Nesse conjunto de dados, a menor massa molar foi obtida com o sistema Cp3:1nBu, sendo que este sistema também apresentou menor atividade. Nas reações de copolimerização com os sistemas híbridos homogêneos, assim como nas de homopolimerização, a maior massa molar foi obtida com o sistema Cp1:3nBu. Considerando que nas reações de copolimerização, os problemas de difusão e de desativação bimolecular são menores, a maior massa molar deste copolímero deve estar relacionada com efeitos eletrônicos e pela provável maior interação entre os sítios dos catalisadores Cp e nBu, levando à alteração das constantes de propagação e terminação de cadeia.

Os sistemas Cp1:3nBu e Cp3:1nBu apresentaram polidispersão mais larga que o sistema Cp1:1nBu. Contudo, conforme é possível observar na Figura 11, este alargamento não implica em bimodalidade, ou seja, conforme a curva de distribuição de massa molar podemos observar apenas um alargamento na distribuição, com aumento de cadeias de baixa massa molar, porém sem um número significativo de cadeias.

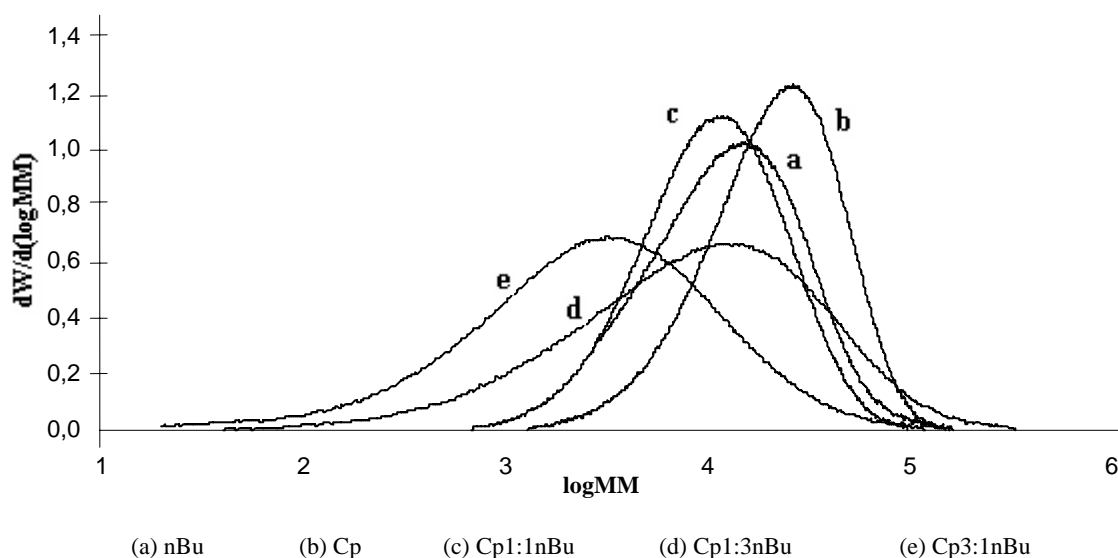


Figura 11 – Curvas de distribuição de massa molar dos copolímeros obtidos com catalisadores e sistemas híbridos homogêneos

4.1.3 Propriedades: temperatura de fusão e cristalinidade

As cadeias poliméricas podem se apresentar em um arranjo ordenado (cristalino) ou desordenado (amorfo). Este arranjo está relacionado com a incorporação do comonômero e a própria distribuição do monômero e do comonômero na cadeia polimérica, afetando diretamente as propriedades de temperatura de fusão e cristalinidade.

A T_m , chamada de temperatura de fusão, indica a temperatura da fusão cristalina, ou seja, a temperatura acima da qual o polímero se apresenta num estado líquido viscoso. O grau de cristalinidade, normalmente expresso em percentual, indica o quanto cristalino ou amorfo é o polímero. Esta propriedade tem influência sobre outras propriedades, tais como densidade, rigidez, elasticidade e etc. Quanto maior a cristalinidade, maior a densidade e a rigidez, enquanto que, quanto maior a parte amorfa do polímero, maior a elasticidade e flexibilidade do mesmo.

Na Tabela II são apresentados os valores de temperatura de fusão e cristalinidade dos polímeros e copolímeros obtidos com os sistemas catalíticos homogêneos.

Tabela II – Temperatura de fusão (T_m) e cristalinidade (χ_c) dos polímeros obtidos com os catalisadores individuais e com os sistemas híbridos homogêneos.

Catalisador	Homopolímero		Copolímero	
	T_m (°C)	χ_c (%)	T_m (°C)	χ_c (%)
Cp	134	67	110	36
nBu	135	74	105	32
Cp3:1nBu	134	66	92	26
Cp1:1nBu	135	64	107	35
Cp1:3nBu	135	59	111	39

Conforme Tabela II podemos observar que os copolímeros apresentaram maior variação de T_m em relação aos homopolímeros. Nos sistemas homogêneos não foi observada variação de T_m , seja nos sistemas individuais ou híbridos, cujo resultado obtido é próximo ao encontrado na literatura^{35,74}. A cristalinidade dos polímeros obtidos com os sistemas híbridos foi ligeiramente inferior ao dos polímeros obtidos com os catalisadores individuais.

É possível verificar na Tabela II que, tanto a temperatura de fusão quanto a cristalinidade, dos copolímeros, é inferior ao resultado obtido nos homopolímeros. Isto está relacionado com a incorporação do comonômero, o qual acelera as reações de terminação de cadeia gerando polímeros de massa molar menor, além de que a incorporação do comonômero favorece o aumento da fase amorfa, o que baixa a cristalinidade e, por consequência leva à diminuição da temperatura de fusão. Esta relação direta da temperatura de fusão com a cristalinidade, para os copolímeros, ou seja, a medida que a cristalinidade diminui pode ser observada uma menor temperatura de fusão, tem sido reportada em muitos trabalhos.

4.1.4 Propriedade: incorporação de comonômero

Na Tabela III é apresentado o teor de comonômero encontrado nos polímeros obtidos com os sistemas híbridos homogêneos, assim como aqueles obtidos com os catalisadores individuais homogêneos.

Tabela III – Teor de comonômero (1-hexeno) incorporado aos copolímeros obtidos com os catalisadores homogêneos individuais e com os sistemas híbridos.

Sistemas catalíticos	Teor de comonômero incorporado (%) M
Cp	3,9
nBu	6,3
Cp3:1nBu	5,9
Cp1:1nBu	3,0
Cp1:3nBu	5,5

Condições: solvente (300 mL) = tolueno; pressão = 1,6 bar; temperatura = 60°C; [Al/Zr] = 1000; [Zr] = 1000; [Zr] = 10⁻⁵ M; [1-hexeno] = 0,4 M.

Entre os catalisadores individuais, o nBu, que é o catalisador mais ativo, produziu um copolímero com maior incorporação de comonômero. Os sistemas híbridos Cp3:1nBu e Cp1:3nBu produziram copolímeros com incorporação de 1-hexeno semelhante àquela obtida com o catalisador individual nBu. O copolímero obtido com o sistema Cp1:1nBu apresentou o menor teor de comonômero incorporado, sendo inclusive menor que o teor determinado no polímero obtido com o catalisador individual Cp. Contudo, é possível observar que os sistemas híbridos Cp3:1nBu e Cp1:3nBu produziram copolímeros com maior incorporação de comonômero e também Mw/Mn mais elevada (7,8 e 7,4, respectivamente), o que indica que a maior incorporação de comonômero levou à geração de copolímero com maior heterogeneidade de massa molar.

4.2 Homopolimerização e Copolimerização dos catalisadores na forma heterogênea

Na forma heterogênea foram preparados seis sistemas híbridos, a partir dos catalisadores Cp e nBu os quais foram suportados sobre sílica em diferentes razões molares e ordem de adição do catalisador sobre o suporte.

4.2.1 Teor de metal fixado

A superfície da sílica, quando ativada em temperatura moderada, é composta principalmente de grupos silanóis, os quais possuem uma baixa acidez de Brønsted⁷⁵. Sítios de Lewis (ácido/básico) são ausentes, exceto quando a sílica é ativada em temperatura muito elevada⁷⁵. Os grupos silanóis da superfície da sílica são passíveis de reagir com cloretos

organometálicos e alcóxidos, eliminando um ou mais ligantes do catalisador. Neste caso, os catalisadores metalocênicos foram suportados na superfície da sílica pela eliminação de um cloro, do catalisador, e de um hidrogênio, do grupo silanol da superfície da sílica (Figura 12).

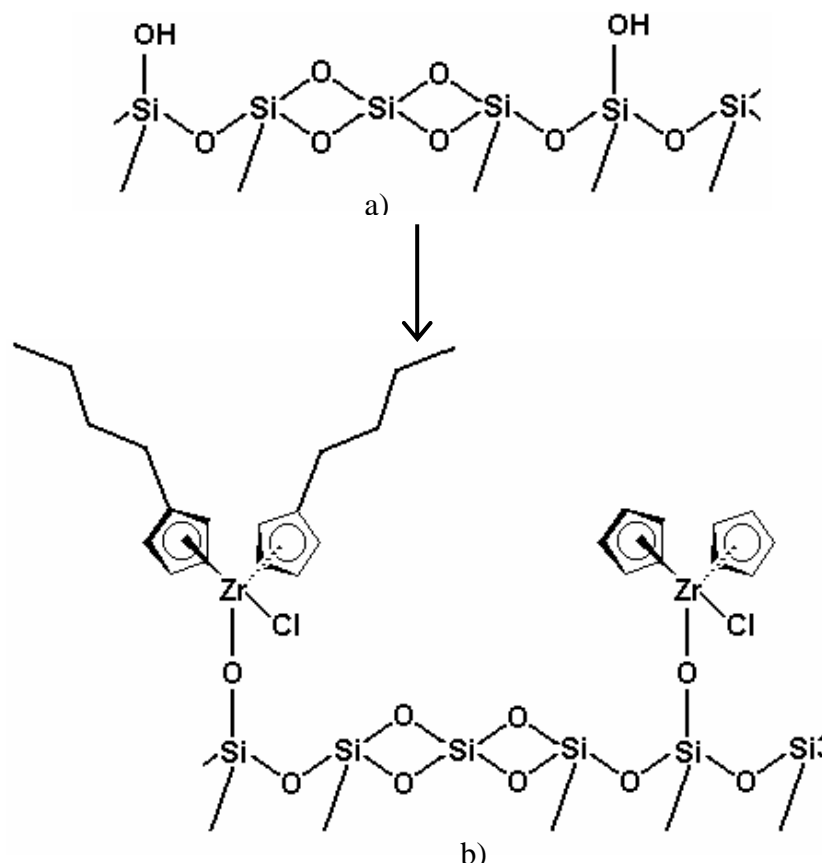


Figura 12 – Representação da superfície da sílica antes (a) e depois (b) da imobilização dos catalisadores.

Os sistemas catalíticos heterogêneos foram avaliados com o objetivo de verificar o teor de metal fixado no suporte. O teor de metal, determinado por RBS, é apresentado na Tabela IV.

A partir de um teor inicial de 1 % (m) Zr/SiO₂, pode ser observado que, conforme os dados da Tabela IV, o teor de metal suportado ficou compreendido entre 0,37 e 0,53 % (m) Zr/SiO₂.

Tabela IV - Teor de metal fixado, determinado por RBS

Sistema catalítico	Zr/SiO ₂
	% (m)
Cp1:1nBu	0,39
Cp1:3nBu	0,43
Cp3:1nBu	0,53
nBu1:1Cp	0,37
nBu1:3Cp	0,40
nBu3:1Cp	0,37

Incerteza da medida = 5%

Observando a ordem de adição do catalisador sobre o suporte e o teor de metal fixado, podemos verificar um maior teor de metal para os sistemas onde o Cp_2ZrCl_2 foi suportado antes do $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$. O efeito estérico proveniente dos ligantes parece influenciar no teor de metal suportado. Assim, o menor teor de metal encontrando nos sistemas onde o $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ foi suportado primeiro pode ser relacionado com a maior esfera de coordenação deste catalisador. Nestes sistemas verificou-se que a maior razão molar de $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ não influencia no teor de metal suportado, tendo sido encontrado o mesmo teor para o nBu1:1Cp e nBu3:1Cp. Isto deve estar relacionado com o efeito estérico do $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$, o qual deve dificultar ou impedir o acesso do catalisador aos grupos silanóis residuais, da superfície da sílica. No sistema nBu1:3Cp foi suportado um maior teor de metal. Isto pode ser relacionado ao fato de que o catalisador, que tem menor efeito estérico, tenha sido adicionado em maior razão molar. Assim, esse deve ter alcançado outros grupos silanóis residuais na superfície da sílica, levando a um maior teor de metal suportado. Observando apenas os sistemas onde o Cp_2ZrCl_2 foi suportado antes do $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ é possível verificar que os mesmos apresentaram não apenas um maior teor de metal suportado como uma maior influência da razão molar, ou seja, as razões molares 1:3 e 3:1 apresentaram maior teor de metal suportado do que a razão molar 1:1. Isto pode ser explicado pelo menor impedimento estérico do Cp_2ZrCl_2 , conforme citado acima, permitindo que o mesmo alcance um maior número de grupos silanóis na superfície da sílica. O sistema no qual o Cp_2ZrCl_2 está em maior razão molar (Cp3:1nBu) apresentou o maior teor de metal suportado, sendo que um teor intermediário foi observado para o sistema Cp1:3nBu.

4.2.2 Efeito do suporte nas reações de homopolimerização

Na Figura 13 estão relacionadas as atividades obtidas para os catalisadores individuais, na forma homogênea e heterogênea, em reações de homopolimerização de eteno.

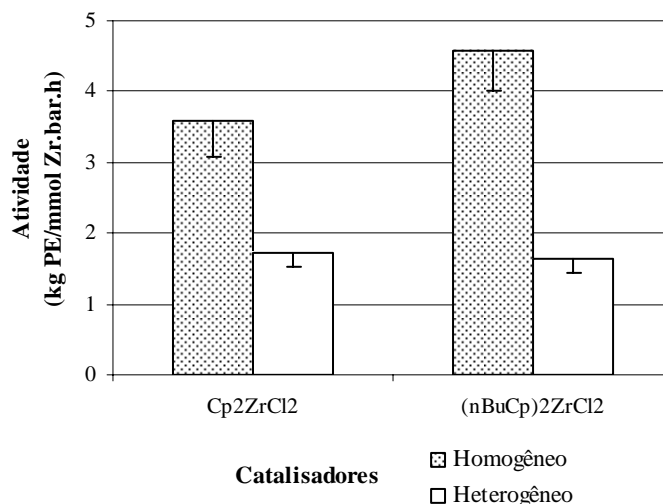


Figura 13 - Atividade dos catalisadores na forma homogênea e heterogênea em reações de homopolimerização com eteno. Condições: solvente (300mL) = tolueno; pressão = 1,6 bar; temperatura = 60°C; [Al/Zr] = 1000; [Zr] = 10⁻⁵ M

Em termos de atividade, conforme a Figura 13, pode ser verificado que os catalisadores, Cp₂ZrCl₂ e (nBuCp)₂ZrCl₂, suportados isoladamente apresentaram atividade similar entre si, porém inferior à atividade dos mesmos quando na forma homogênea. O catalisador (nBuCp)₂ZrCl₂, quando na forma homogênea, apresentou maior atividade em relação ao catalisador Cp₂ZrCl₂, porém esta tendência não foi observada quando os mesmos foram suportados. Conforme citado anteriormente, devido à influência eletrônica do substituinte, o catalisador (nBuCp)₂ZrCl₂ apresenta atividade superior ao Cp₂ZrCl₂, o qual não é substituído. Ambos os catalisadores, (nBuCp)₂ZrCl₂ e Cp₂ZrCl₂, apresentaram menor atividade após os mesmos terem sido suportados, em comparação com a atividade obtida quando homogêneos. Isso deve estar relacionado ao impedimento estérico causado pelo suporte, além de estar relacionado ao fato de que nem todas as espécies geradas na reação de superfície serem ativas. O impedimento estérico foi mais relevante no (nBuCp)₂ZrCl₂, que tem uma esfera de coordenação maior, acarretando uma maior redução na atividade, quando comparado com o Cp₂ZrCl₂.

A partir das atividades obtidas para os catalisadores individuais, foram calculadas as atividades teóricas, considerando a contribuição de cada catalisador no sistema catalítico preparado.

Nas atividades teóricas, dos homopolímeros obtidos com os sistemas suportados híbridos foram realizados os mesmos cálculos citados para os sistemas homogêneos, porém utilizando a atividade obtida com os catalisadores individuais, quando suportados em sílica, ou seja:

$Cp3:1nBu$ ou $nBu1:3Cp = 0,75 \times$ atividade do catalisador Cp + $0,25 \times$ atividade do catalisador nBu

$Cp1:3nBu$ ou $nBu3:1Cp = 0,25 \times$ atividade do catalisador Cp + $0,75 \times$ atividade do catalisador nBu

$Cp1:1nBu$ ou $nBu1:1Cp = 0,50 \times$ atividade do catalisador Cp + $0,50 \times$ atividade do catalisador nBu

Na Figura 14 são apresentadas, de forma comparativa, as atividades teóricas (calculadas conforme descrito acima) e aquelas obtidas nas reações catalíticas. As atividades obtidas nas reações catalíticas estão identificadas como “Resultado das reações”, enquanto as atividades teóricas estão identificadas como "Resultado teórico".

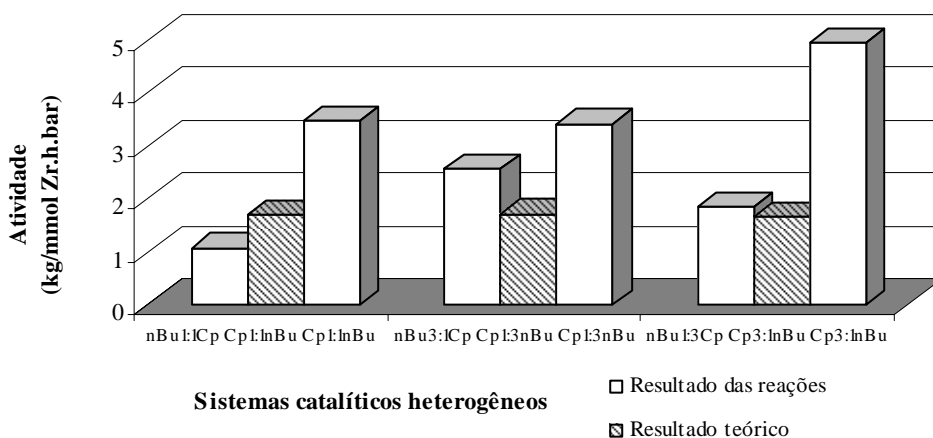


Figura 14 - Comparativo entre a atividade catalítica obtida em reações de homopolimerização de eteno e a atividade catalítica teórica. Condições: solvente (300mL) = tolueno; pressão = 1,6 bar; temperatura = 60°C; [Al/Zr] = 1000; [Zr] = 10⁻⁵ M.

Como pode ser observado na Figura 14, com exceção dos sistemas nBu1:1Cp, o qual apresentou atividade inferior a atividade teórica e nBu1:3Cp, que apresentou atividade similar a atividade teórica, os demais sistemas apresentaram atividade superior a atividade teórica. O que permite concluir que existe um ganho, em termos de atividade, ao serem preparados estes

sistemas binários. Considerando que a razão molar preparada para cada sistema corresponde com a proporção suportada na sílica, este ganho, em termos de atividade, também pode ser relacionado à influência que o sítio proveniente de um catalisador sofre devido a presença do outro catalisador.

Na Figura 15 são apresentados os resultados de atividade obtidos para os sistemas catalíticos híbridos, suportados e homogêneos, em reação de homopolimerização com eteno. No primeiro bloco são apresentados os sistemas de razão molar 1:1, sendo a barra central referente à atividade do sistema híbrido homogêneo (para fins comparativos), e as barras laterais, aos sistemas híbridos heterogêneos: a barra da esquerda correspondente ao sistema no qual o nBu foi suportado em primeiro lugar sobre a sílica e a da direita, referente ao sistema no qual o Cp foi suportado primeiro. No segundo e no terceiro bloco são apresentados os sistemas de razão molar 1:3 e 3:1, respectivamente.

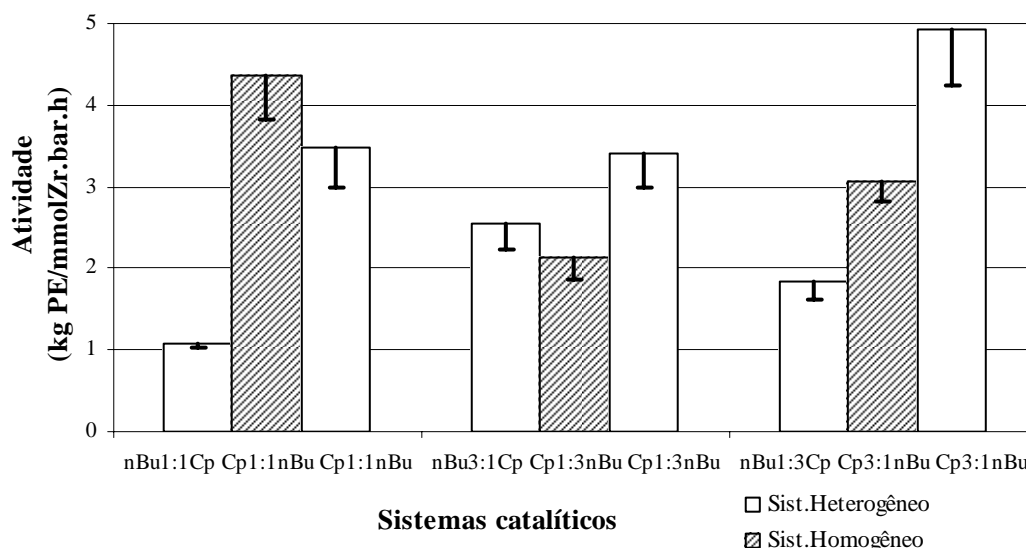


Figura 15 - Atividade dos sistemas catalíticos, na forma homogênea e heterogênea, em reações de homopolimerização com eteno. Condições: solvente (300mL) = tolueno; pressão = 1,6 bar; temperatura = 60°C; [Al/Zr] = 1000; [Zr] = 10⁻⁵ M

No conjunto de dados referente a razão molar 1:1, é possível observar que os sistemas suportados apresentaram atividade inferior ao sistema homogêneo, o que pode ser relacionado a existência de maior efeito estérico devido à superfície do suporte, conforme anteriormente discutido. Além disso, nem todas as espécies suportadas são potencialmente ativas. Dentre os sistemas suportados, a maior atividade do sistema catalítico Cp1:1nBu em relação ao nBu1:1Cp pode estar relacionada a um maior número de espécies ativas geradas no primeiro, uma vez que o teor de metal é muito similar em ambos (Cp1:1nBu = 0,39 % (m) Zr/SiO₂ e

nBu1:1Cp = 0,37 %(m) Zr/SiO₂). A maior atividade do Cp1:1nBu, e o provável maior número de espécies ativas, podem ser relacionados ao fato do catalisador Cp ter funcionado como um espaçador neste sistema. Assim, o catalisador Cp, suportado antes do nBu, pode ter diminuído o efeito de desativação bimolecular e elevado a atividade deste sistema.

No segundo bloco de dados da Figura 15, referente a razão molar 1:3, pode ser observado que os sistemas catalíticos suportados apresentaram maior atividade em relação ao sistema homogêneo (Cp1:3nBu). Nesta razão molar, o catalisador mais ativo (nBu) foi adicionado em maior proporção em relação ao Cp. Como a baixa atividade do sistema homogêneo pode estar relacionada com a desativação bimolecular e com a elevada atividade inicial, devido a maior razão molar do nBu, a imobilização das espécies catalíticas sobre o suporte, leva à redução da mobilidade destas espécies, reduzindo provavelmente a desativação bimolecular e favorecendo a atividade catalítica.

No terceiro conjunto de resultados são apresentadas as atividades relativas à razão molar 3:1, na qual o catalisador Cp foi adicionado em maior razão que o nBu. Assim, como na razão molar 1:1, o sistema catalítico no qual o Cp foi suportado primeiro (Cp3:1nBu) apresentou atividade significativamente maior do que o sistema em que o nBu foi suportado primeiro (nBu1:3Cp). A maior atividade do Cp3:1nBu pode ser relacionada com o maior teor de metal suportado $Zr/SiO_2 = 0,53 \text{ \% (m)}$, conforme Tabela IV. Contudo, o Cp também pode ter funcionado como espaçador neste sistema, uma vez que o mesmo foi suportado antes do nBu. O efeito espaçador pode ser maior neste sistema do que no caso de Cp1:1nBu, em função do maior teor de Cp do que de nBu (3:1), contribuindo para a maior atividade deste sistema.

Os sistemas catalíticos suportados em sílica não demonstraram a mesma tendência de seus análogos homogêneos (vide Figura 15). Nos sistemas catalíticos híbridos heterogêneos, a melhor atividade foi encontrada no sistema Cp3:1nBu, seguido dos sistemas Cp1:1nBu e Cp1:3nBu, sendo que estes últimos apresentaram atividade similar. Os sistemas catalíticos onde o $(nBuCp)_2ZrCl_2$ foi suportado antes, os quais apresentaram menor teor de metal, conforme Tabela IV, apresentaram de forma geral atividades inferiores aos sistemas com Cp₂ZrCl₂ suportado primeiro, o que indica que o teor de metal tem maior influência sobre a atividade do que a natureza do primeiro catalisador adicionado ao suporte.

Os sistemas onde o catalisador mais ativo (nBu) foi suportado primeiro apresentaram atividade inferior, sendo que o de menor atividade foi o sistema onde os dois catalisadores estão na mesma razão molar. O sistema nBu3:1Cp apresentou atividade maior que o

nBu1:3Cp. Apesar do baixo teor de metal, a atividade deste pode ser relacionada com a maior razão molar do catalisador mais ativo (nBu), o que indica que o fato de suportar não alterou esta característica individual do catalisador para este sistema híbrido suportado.

4.2.3 Efeito do comonômero na atividade dos sistemas híbridos

Cinco sistemas híbridos suportados foram avaliados quanto ao efeito do comonômero, em reações de copolimerização com eteno-1-hexeno, cujos resultados de atividade são apresentados na Figura 16.

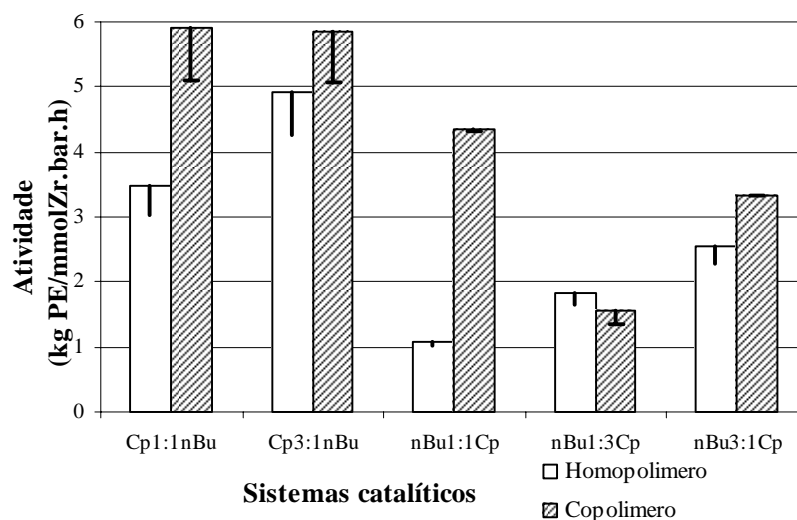


Figura 16 - Atividade dos sistemas catalíticos híbridos suportados, em reações de homopolimerização e copolimerização com eteno. Condições - solvente (300mL): tolueno; pressão: 1,6 bar; temperatura: 60°C; [Al/Zr]=1000; [Zr]=10⁻⁵ M; [1-hexeno]=0,4 M.

A atividade dos sistemas catalíticos em reações de copolimerização apresentou a mesma tendência verificada nas reações de homopolimerização para os sistemas catalíticos Cp1:1nBu e Cp3:1nBu, ou seja, ambos os sistemas apresentaram maior atividade tanto quando em reação de homopolimerização quanto em reação de copolimerização.

Nas reações de copolimerização os sistemas preparados apresentaram atividade mais elevada em relação à reação de homopolimerização, com exceção do nBu1:3Cp, o qual apresentou praticamente a mesma atividade. A maior atividade também foi observada nos sistemas homogêneos e pode ser relacionada com o *efeito do comonômero* citado anteriormente. Considerando que, durante a imobilização do catalisador sobre a superfície do suporte são geradas espécies ativas e espécies não ativas³⁸, o aumento de atividade também

tem sido relacionado com a reativação de sítios inativos^{74,76}, devido a maior taxa de difusão dos monômeros, permitindo melhor acesso aos sítios catalíticos.

4.2.4 Efeito do teor de comonômero na atividade

O sistema catalítico híbrido suportado Cp3:1nBu foi estudado quanto ao teor de comonômero adicionado no meio reacional, utilizando-se a razão [Al/Zr]=1000, temperatura de reação = 60°C e [Zr] = 10⁻⁵ M, em reação de copolimerização com eteno-1-hexeno. Os dados relativos à atividade obtida com os diferentes teores de comonômero são apresentados na Figura 17.

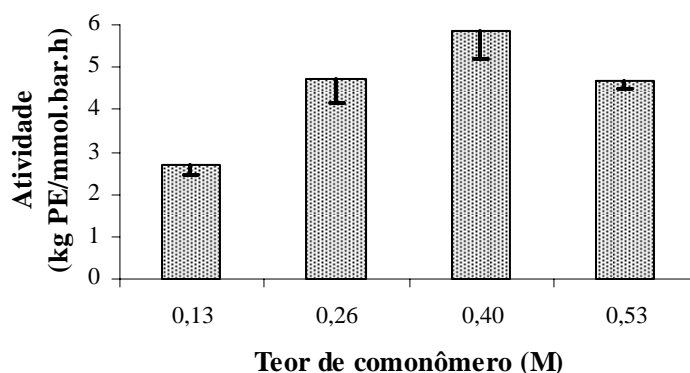


Figura 17 – Atividade catalítica em relação ao teor de comonômero adicionado, para o sistema catalítico híbrido suportado Cp3:1nBu em reação de eteno-1-hexeno. Condições: solvente (300mL) = tolueno; pressão = 1,6 bar; temperatura = 60°C; [Al/Zr] = 1000; [Zr] = 10⁻⁵ M.

A adição de comonômero, em teores compreendidos entre 0,13 e 0,40 M, leva a um aumento na atividade da reação, sendo que a atividade mais alta foi obtida quando adicionado um teor de 0,40 M de comonômero. Com um teor de comonômero de 0,53 M, a atividade foi similar àquela obtida com uma concentração de 0,26 M, sendo ainda levemente inferior, resultando em uma curva do tipo “*bell shape*”, ou seja, a adição de comonômero tem influência sobre a atividade produzindo uma curva ascendente até um teor máximo de comonômero a partir do qual, um maior teor de comonômero leva a uma curva descendente. O aumento da atividade catalítica com o aumento do teor de comonômero pode ser explicado pelo efeito do comonômero. Contudo, a partir de um teor de comonômero de 0,53 M, pode ser verificada uma queda na atividade. Alguns pesquisadores têm reportado a diminuição da atividade como um efeito negativo do comonômero, o qual tem sido relacionado com a

inserção do comonômero à cadeia polimérica. Chien e Nozaki ⁷⁷ explicam este efeito em função da competição do hexeno com o eteno durante o crescimento da cadeia polimérica. Como a molécula de hexeno é maior que a de eteno, a velocidade de inserção do hexeno à cadeia é menor, levando a diminuição da atividade. Köppl *et al.* ¹⁹ relacionaram o efeito negativo do comonômero com o tipo de inserção 2,1 em substituição a inserção preferencial 1,2, com base em estudo de Busico *et al.* ⁷⁸, o qual revela que a inserção 2,1 ocorre com velocidade cerca de 100 vezes menor que a inserção 1,2, o que também pode explicar a menor atividade obtida com um maior teor de comonômero. A influência significativa da adição do comonômero 1-hexeno sobre a atividade também tem sido reportada para outros zirconocenos ativados com MAO ^{19,35-37,79}. Por exemplo, Köppl *et al.* ¹⁹ verificaram o efeito do comonômero, em reações de copolimerização eteno-1-hexeno, utilizando catalisadores fluorenilidenos a base de zircônio.

4.2.5 Efeito do teor de comonômero na incorporação do mesmo

Na Figura 18 é apresentado o teor de comonômero incorporado, determinado por RMN de ¹³C, conforme o teor de comonômero adicionado de 0,13 a 0,53 M para o sistema catalítico híbrido suportado, Cp3:1nBu.

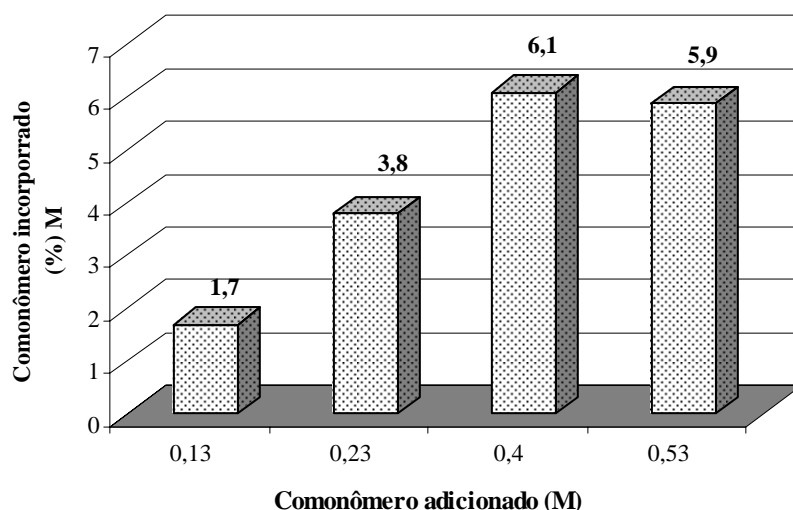


Figura 18 - Relação entre o teor de comonômero 1-hexeno adicionado ao meio reacional e o teor de comonômero incorporado ao polímero. Condições: solvente (300mL) = tolueno; pressão = 1,6 bar; temperatura = 60°C; [Al/Zr] = 1000; [Zr] = 10⁻⁵ M.

Como pode ser verificado na Figura 18, a adição do 1-hexeno ao sistema reacional leva a um aumento no teor de comonômero incorporado ao polímero até um limite de 6,1 % (M). O teor de comonômero incorporado não difere muito do que tem sido reportado na literatura para catalisadores metalocênicos^{20,80,81}. Galland *et al.*²⁰, estudando o teor de comonômero incorporado para diferentes catalisadores metalocênicos, inclusive o catalisador $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$, suportados e homogêneos, em condições de análises semelhantes, verificaram que o teor de comonômero incorporado ao polímero obtido com catalisadores suportados é menor em relação a seus análogos homogêneos. Contudo o maior teor obtido para o catalisador citado, também suportado em sílica e com adição de 0,4 M de comonômero ao meio reacional, foi de 3,6 % (M), ou seja, inferior ao obtido para o sistema híbrido suportado. Conforme pode ser verificado na Figura 18, na faixa de concentração avaliada, o máximo teor de incorporação de hexeno-1 ficou na ordem de 6,0 %.

4.2.6 Efeito do teor de comonômero nas propriedades: massa molar média, polidispersão, temperatura de fusão e cristalinidade

Os copolímeros obtidos com diferentes teores de comonômero, a partir do sistema catalítico Cp₃:1nBu, foram avaliados quanto à massa molar média (Mw), polidispersão (Mw/Mn), temperatura de fusão (Tm) e cristalinidade (χ_c), cujos resultados são apresentados na Tabela V.

Tabela V – Propriedades determinadas nos copolímeros conforme teor de comonômero 1-hexeno adicionado ao meio reacional.

Comonômero Adicionado (M)	Mw (kg/mol)	Mw/Mn	Tm (°C)	χ_c (%)
0	282	2,5	136	63
0,13	137	2,4	119	41
0,26	36,3	2,0	107	30
0,40	25,1	2,1	94	15
0,53	25,7	2,4	96	19

A adição de comonômero ao meio reacional favorece as reações de transferência de cadeia, produzindo desta forma polímeros de cadeia menor, o que já foi discutido anteriormente. Esta influência é evidenciada na Tabela V, onde o menor teor de comonômero

adicionado (0,13 M) produziu um copolímero de maior massa molar ($M_w=137$ kg/mol). Os copolímeros obtidos com maior teor de comonômero (0,40 M e 0,53 M) apresentaram M_w bem semelhantes, provavelmente devido ao teor aproximado de comonômero incorporado aos mesmos (6,1% e 5,9%, respectivamente).

A variação do teor de comonômero ao meio reacional, nas reações com este sistema híbrido não produziu copolímeros com polidispersão larga, sendo os mesmos monomodais.

Conforme pode ser verificado na Tabela V, os copolímeros obtidos a partir de um teor menor de comonômero adicionado ao meio, apresentaram valores de temperatura de fusão e cristalinidade mais altos que aqueles com maior adição de comonômero. A adição de 0,40 M e 0,53 M de comonômero ao meio reacional, produziu copolímeros com T_m e cristalinidade semelhantes, além do M_w , ou seja, são copolímeros bem semelhantes, ainda que produzidos com diferentes teores de comonômero adicionado à reação.

4.2.7 Efeito Al/Zr

O sistema catalítico híbrido suportado Cp1:1nBu foi avaliado quanto ao efeito da relação Al/Zr (de 250 a 5000), em reações de copolimerização com eteno-1-hexeno, utilizando um teor de comonômero de 0,4 M. Os resultados de atividade obtidos nas reações de copolimerização com as diferentes relações Al/Zr são apresentados na Figura 19.

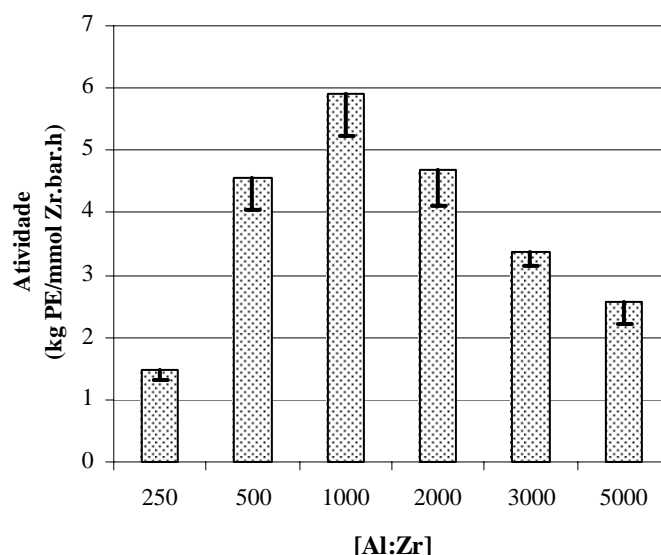


Figura 19 - Atividade do sistema catalítico híbrido suportado Cp1:1nBu, em reações de copolimerização com eteno-1-hexeno com diferentes razões Al/Zr. Condições: solvente (300mL) = tolueno; pressão = 1,6 bar; temperatura = 60°C; [Zr] = 10^{-5} M; [1-hexeno] = 0,4 M

Observa-se que o teor de MAO, adicionado à reação, eleva a atividade até a razão Al/Zr = 1000. Em razões superiores (de 2000 a 5000) é verificada a redução da atividade catalítica dos sistemas estudados. Isto indica que existe uma razão Al/Zr ótima, onde temos um máximo de espécies ativas, acima da qual a atividade catalítica diminui, este comportamento é verificado em catalisadores Ziegler-Natta e metallocênicos⁸². Uma das funções do MAO é a geração e estabilização de espécies ativas, através da alquilação do catalisador^{83,84}. Assim, para o sistema estudado, a maior atividade obtida na razão molar Al/Zr = 1000 pode ser relacionada ao fato de que nesta razão molar existe uma maior concentração de espécies ativas no meio reacional. O mecanismo de formação das espécies ativas formadas pelo sistema metalloceno/MAO e as etapas de ativação dos zirconocenos com MAO, ainda não tem sido completamente elucidado^{49,85}. Pédeutour *et al.*⁸⁶ reportam que a ativação catalítica ocorre em três etapas sucessivas, relacionadas com a razão [MAO]/[Zr], as quais são: monometilação do dicloreto de zircônio; formação de uma espécie catiônica, não ativa ou fracamente ativa, a qual tem sido reportada como um dímero ou um complexo misto e, formação da espécie metallocênica cataliticamente ativa. Assim, a atividade obtida na razão Al/Zr = 250, pode ser relacionada com a segunda etapa da ativação, ou seja, nesta razão Al/Zr temos a presença de espécies que são fracamente ativas. A investigação da interação do MAO com metallocenos, tem levado os pesquisadores a sugerir que o MAO pode se comportar como ativador e também como veneno nas reações de polimerização, ou seja, em razões molares muito elevadas de Al/Zr, este pode competir com a olefina, complexando os sítios ativos e desta forma levando a diminuição da atividade⁸⁴. A diminuição da atividade em razões elevadas de Al/Zr também tem sido relacionada ao trimetilaluminio (TMA) presente nas soluções comerciais de MAO⁸⁶. Assim, o TMA, presente no MAO em teor que varia de 10 a 30 % deve afetar o processo de ativação. Coevoet⁸⁴ sugere que a presença de TMA, quando em baixa concentração, contribui significativamente para a metilação do catalisador. Pédeutour *et al.*⁸⁶ verificaram, utilizando um sistema MAO/Zr em polimerizações com 1-hexeno, que a presença de TMA, quando em alta concentração, atua como veneno catalítico, possivelmente pela geração espécies pouco ativas, provenientes da formação de complexos entre as espécies metallocênicas ativas e o TMA⁸⁷. A redução da atividade, observada nas reações com razão molar Al/Zr > 1000, pode ser atribuída ao excesso de MAO e, conseqüentemente, ao elevado teor de TMA, no meio reacional, dificultando a inserção da olefina aos sítios ativos, levando à redução da atividade catalítica.

4.2.8 Efeito Al/Zr nas propriedades: massa molar e incorporação de comonômero

Os copolímeros obtidos com o sistema catalítico Cp1:1nBu, variando o teor de MAO adicionado ao meio reacional, foram analisados quanto as propriedades Mw e teor de comonômero incorporado, conforme Figura 20.

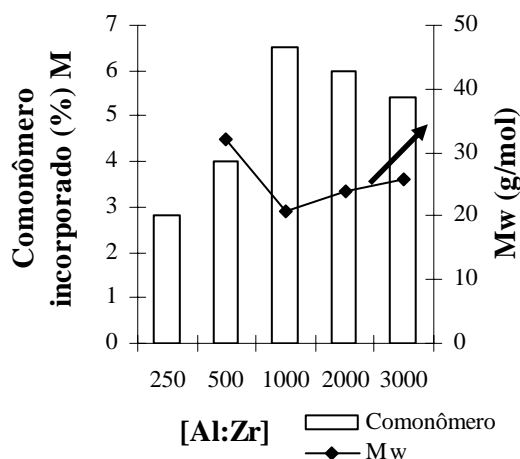


Figura 20 – Variação do Mw e do Teor de comonômero incorporado conforme a relação Al/Zr adicionada ao meio reacional, em reações com eteno-1-hexeno. Condições: solvente (300mL) = tolueno; pressão = 1,6 bar; temperatura = 60°C; [Zr] = 10⁻⁵ M; [1-hexeno] = 0,4 M.

Conforme pode ser verificado na Figura 20, a variação na adição de MAO ao sistema reacional tem impacto no teor de comonômero incorporado, assim como no crescimento das cadeias poliméricas, a qual é verificada pelo Mw. O aumento na razão Al/Zr, para o sistema estudado, com a adição de uma quantidade fixa de comonômero (0,4 M) favoreceu a incorporação deste até uma razão de Al/Zr = 1000. Contudo, pode-se observar que em razões Al/Zr = 2000 e Al/Zr = 3000, o teor de incorporação não ficou estabilizado em 6,5 %, mas apresentou uma queda (6,0 e 5,4 %).

O copolímero de maior massa molar média, neste sistema estudado, foi obtido com uma razão Al/Zr = 500 (Mw = 32,0 kg/mol). A estabilização das espécies ativas pela adição do MAO ao meio reacional, citado anteriormente, deve favorecer o crescimento das cadeias poliméricas, levando a um Mw alto, contudo o aumento na razão Al/Zr também pode favorecer às reações de transferência de cadeia para o alquil-Al, o que tem por consequência a diminuição do Mw. Assim, o efeito de transferência de cadeia deve ter sido minimizado na

razão Al/Zr = 500, além de que o teor de incorporação de comonômero nesta razão Al/Zr foi baixo, o que resultou num copolímero de massa molar mais alta que os demais.

Como a razão Al/Zr deve favorecer reações de terminação de cadeia, seria de se esperar a diminuição da massa molar, com o aumento da razão Al/Zr. Contudo é possível observar que a menor massa molar foi obtida com a razão Al/Zr = 1000. A partir desta razão pode-se observar um aumento no Mw, ainda que não significativo. Entretanto, pode-se observar que o Mw destes copolímeros variou de acordo com o teor de comonômero incorporado, ou seja, os copolímeros com maior teor incorporado apresentaram menor Mw, assim como aqueles com menor teor de comonômero incorporado apresentaram maior Mw, ainda que obtidos com maior razão Al/Zr.

4.2.9 Efeito Al/Zr nas propriedades: polidispersão, temperatura de fusão e cristalinidade

Na Tabela VI são apresentados os valores de polidispersão (Mw/Mn), temperatura de fusão (Tm) e cristalinidade (χ_c) encontrados nos copolímeros obtidos com o sistema híbrido suportado Cp1:1nBu, variando a razão Al/Zr.

Tabela VI – Mw/Mn, Tm e χ_c dos copolímeros obtidos com o sistema catalítico híbrido suportado Cp1:1nBu, em reações com eteno-1-hexeno e com diferentes razões Al/Zr.

[Al/Zr]	Mw/Mn	Tm (°C)	χ_c (%)
500	2,2	104	33
1000	2,0	96	18
2000	2,0	96	16
3000	1,9	100	21

A variação na adição de MAO ao meio reacional, conforme demonstrado na Tabela VI, não levou à obtenção de copolímeros com alargamento na distribuição da massa molar, ou seja, a polidispersão ficou entre 1,9 a 2,2, valores típicos de catalisadores metallocênicos.

Assim como verificado anteriormente, a temperatura de fusão e a cristalinidade variaram com o teor de comonômero incorporado, sendo que o copolímero mais cristalino, de maior Tm e menor teor de comonômero incorporado (4,0 %) foi obtido na reação com a menor adição de MAO (teor de Al/Zr = 500).

4.2.10 Efeito da temperatura

A influência da temperatura na reação de copolimerização de eteno-1-hexeno para os catalisadores híbridos suportados foi avaliada para o sistema Cp1:1nBu, em reações à 40 e à 60°C, utilizando [hexeno] = 0,4 M e razão Al/Zr = 1000, cujos resultados de atividade são apresentados na Tabela VII.

Tabela VII - Efeito da temperatura na atividade catalítica e no teor do comonômero incorporado, em reação de copolimerização, com o sistema catalítico híbrido suportado Cp1:1nBu.

Temperatura	Atividade (kg PE/mmolZr.bar.h)	Teor de comonômero incorporado (%)
40°C	3,1	3,6
60°C	5,9	6,5

Condições - solvente (300mL): tolueno; pressão = 1,6 bar; [Al/Zr]=1000; [Zr]=10⁻⁵ M; [1-hexeno]=0,4 M

Conforme pode ser observado na Tabela VII, uma maior incorporação de comonômero foi obtida na temperatura de 60°C, sendo que nesta temperatura ocorre também uma maior atividade em relação à 40°C. A observação experimental mostrou que a temperatura exerce influência tanto em relação ao teor de comonômero incorporado quanto sobre a atividade, para o sistema estudado, sendo que a atividade à 60°C é superior àquela obtida à 40°C. A influência da temperatura em reações de copolimerização tem sido reportada na literatura^{69,60}, inclusive para sistemas metalocênicos híbridos suportados⁶⁹, sendo que aumento na incorporação do comonômero, com o aumento da temperatura, tem sido atribuído ao favorecimento da reação de inserção da α -olefina, neste caso do 1-hexeno.

4.2.11 Efeito da pressão

O efeito da pressão sobre os sistemas híbridos suportados foi estudado em reações de homopolimerização de eteno, com 1,6, 3,6 e 7,0 bar de eteno, cujos resultados de atividade e produtividade são apresentados nas Figuras 17 e 18, respectivamente.

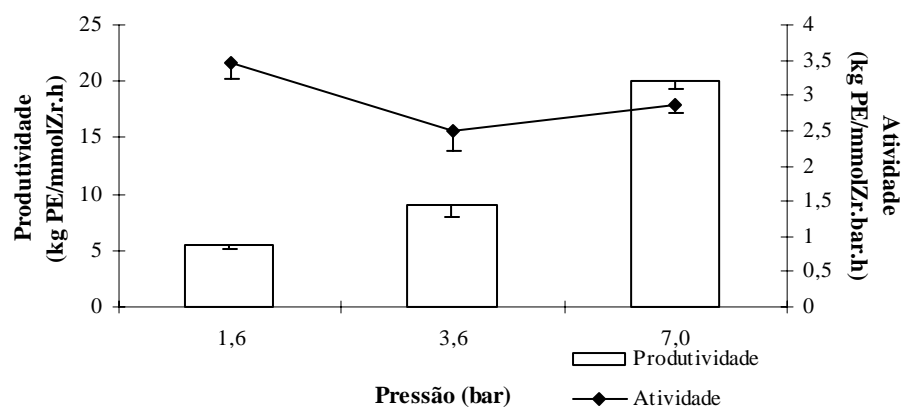


Figura 21 - Efeito da pressão sobre a produtividade e sobre a atividade catalítica em reação de homopolimerização com eteno, utilizando o sistema híbrido suportado Cp3:1nBu. Condições: solvente (500mL) = tolueno; temperatura = 60°C; [Al/Zr] = 1000; [Zr] = 10⁻⁵ M

A atividade catalítica, para o sistema estudado, mostrou ser pouco influenciada pela variação da pressão, sendo que a melhor atividade foi obtida com a pressão de 1,6 bar. A produtividade é influenciada pela pressão, conforme pode ser observado na Figura 21. A menor produtividade foi observada quando a reação foi realizada à pressão de 1,6 bar. O aumento da pressão, na reação de homopolimerização, para o sistema estudado, levou ao aumento da produtividade, sendo que, na pressão de 7 bar, foi obtida a produtividade mais alta. A relação entre a atividade catalítica e a produtividade, com o aumento da pressão, tem sido reportado na literatura, tanto para reações de homopolimerização⁸⁸, quanto para reações de copolimerização⁸⁰. O aumento da produtividade está relacionado ao fato de que em pressões mais altas existe uma maior concentração do monômero, disponível para a reação.

4.2.12 Propriedades: massa molar e polidispersão

Na Tabela VIII é apresentada, a massa molar média (Mw) e a polidispersão (Mw/Mn) dos homopolímeros e copolímeros obtidos sistemas híbridos suportados. Os catalisadores individuais foram avaliados apenas em reações de homopolimerização. Nas reações de copolimerização o sistema híbrido Cp1:3nBu não foi avaliado.

Como já esperado, devido a adição de comonômero favorecer as reações de transferência de cadeia, os copolímeros dos sistemas híbridos estudados apresentaram acentuada queda de Mw em comparação com seus polímeros correspondentes.

Tabela VIII – Mw e Mw/Mn dos catalisadores individuais e dos sistemas híbridos suportados.

Sistemas catalíticos	Homopolímero		Copolímero	
	Mw (kg/mol)	Mw/Mn	Mw (kg/mol)	Mw/Mn
Cp	90	2,8	n.d.	n.d.
nBu	150	2,4	n.d.	n.d.
Cp1:1nBu	330	2,1	20,8	2,0
Cp1:3nBu	424	2,0	n.d.	n.d.
Cp3:1nBu	282	2,5	25,1	2,1
nBu1:1Cp	379	2,1	23,1	1,9
nBu1:3Cp	293	1,9	83,8	1,9
nBu3:1Cp	370	2,2	31,4	2,0

n.d. = não determinado

Comparando as Tabelas I, VII e VIII pode-se observar que tanto para os homopolímeros quanto para os copolímeros, o Mw é maior quando utilizado os sistemas suportados. Este comportamento tem sido reportado na literatura e tem sido atribuída à imobilização do catalisador na superfície da sílica, impedindo as reações bimoleculares entre os centros ativos, as quais favorecem reações de terminação^{35,79}. Assim, sem as reações de desativação bimolecular, o crescimento da cadeia polimérica é favorecido, resultando em polímeros e copolímeros de massa molar maior.

Conforme pode ser observado na Tabela VIII, as reações de copolimerização com os sistemas híbridos suportados não levaram ao alargamento da polidispersão, a qual variou de 1,9 a 2,1, faixa esta mais estreita do que a variação apresentada para os homopolímeros, cujos valores de Mw/Mn variaram de 1,9 até 2,5. Estes valores são característicos para catalisadores metalocênicos. Assim, mesmo utilizando sistemas híbridos suportados, a polidispersão estreita revela a homogeneidade das espécies ativas no meio reacional.

4.2.13 Propriedades: temperatura de fusão e cristalinidade

Os polímeros obtidos com os sistemas híbridos suportados foram avaliados quanto a temperatura de fusão e a cristalinidade, cujos resultados são apresentados na Tabela IX.

Tabela IX – Temperatura de fusão (T_m) e cristalinidade (χ_c) dos polímeros obtidos com os sistemas catalíticos híbridos suportados.

Sistemas catalíticos	Homopolímero		Copolímero	
	T_m (°)	χ_c (%)	T_m (°)	χ_c (%)
nBu1:1Cp	134	66	93	15
Cp3:1nBu	136	63	94	15
Cp1:1nBu	136	51	96	18
nBu1:3Cp	135	61	107	22
nBu3:1Cp	136	60	110	28

Os homopolímeros produzidos com os sistemas híbridos suportados apresentaram T_m semelhante ao valor encontrado para os sistemas homogêneos, sendo valores típicos para polímeros obtidos com catalisadores metalocênicos. Em relação à cristalinidade dos homopolímeros, os valores obtidos para os sistemas suportados são semelhantes àqueles dos homopolímeros produzidos com os sistemas híbridos homogêneos.

Conforme descrito anteriormente, a adição de comonômero leva à diminuição na temperatura de fusão e na cristalinidade, o que também pode ser verificado para os copolímeros obtidos a partir dos sistemas híbridos suportados. Contudo, comparando os valores de temperatura de fusão e cristalinidade destes copolímeros com os valores obtidos com os sistemas híbridos homogêneos, é possível verificar que a T_m nos suportados não difere muito do valor encontrado para os homogêneos, enquanto que, a cristalinidade dos copolímeros obtidos com os sistemas suportados variou de 15% a 28%, valores inferiores aos dos copolímeros homogêneos, cuja variação foi de 26 % a 39 %. Estes resultados de cristalinidade indicam que os sistemas híbridos, quando suportados, geram copolímeros com maior fase amorfa, em relação aos sistemas não suportados, os quais produziram copolímeros com maior fração linear. Ao estudar a formação de ramificações longas em polietilenos produzidos com combinação de catalisadores metalocênicos, Soares⁸⁹ verificou a formação de ramificações nas ramificações longas dos copolímeros obtidos com sistemas catalíticos híbridos. A formação destas ramificações foi relacionada com a dupla ligação existente nas cadeias poliméricas originadas pela reação de terminação por transferência do hidrogênio β para a espécie ativa. Assim, a menor cristalinidade obtida para os sistemas catalíticos suportados, pode estar relacionado com a presença de ramificações nas ramificações geradas

durante a copolimerização, uma vez que, por outro lado, os sistemas suportados geram copolímeros de maior massa molar média.

4.2.14 Propriedade: incorporação de comonômero

Os sistemas híbridos suportados foram avaliados quanto ao teor de comonômero incorporado, cujos resultados são apresentados na Figura 22.

Estes sistemas híbridos produziram copolímeros com diferença de incorporação de comonômero, ou seja, os sistemas (Cp1:1nBu, Cp3:1nBu e nBu1:1Cp) produziram copolímeros com incorporação cerca de 50 % superior ao teor de incorporação dos copolímeros obtidos com os demais sistemas estudados nBu1:3Cp e nBu3:1Cp. Os copolímeros obtidos apresentaram inclusive maior teor de incorporação de comonômero, que os correspondentes obtidos com os sistemas homogêneos.

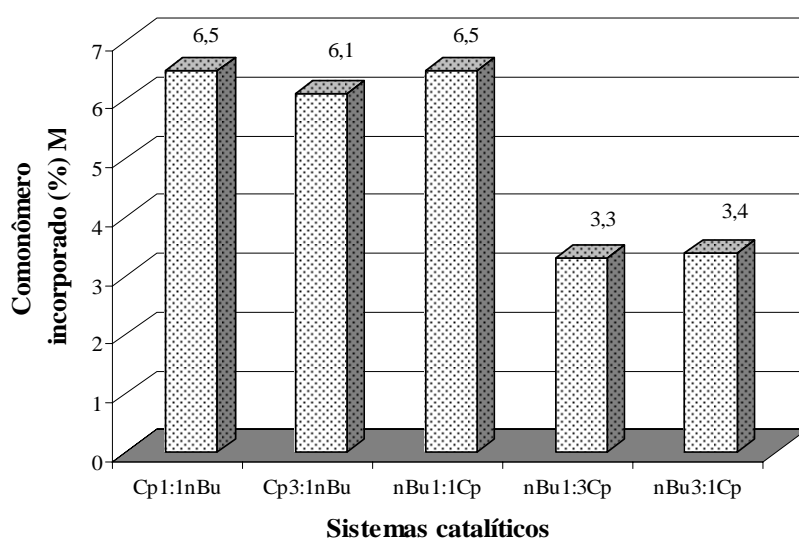


Figura 22 – Teor de comonômero (1-hexeno) incorporado aos copolímeros obtidos com os sistemas catalíticos híbridos suportados. Condições: solvente (300mL) = tolueno; pressão = 1,6 bar; temperatura = 60°C; [Al/Zr] = 1000; [Zr] = 10⁻⁵ M; [1-hexeno] adicionado ao meio reacional = 0,4 M.

Conforme a Figura 22, é possível verificar que os sistemas suportados de mesma razão molar (1:1) apresentaram teor de incorporação de comonômero semelhante, não importando a ordem de adição do catalisador no suporte. O sistema suportado Cp3:1nBu produziu um

copolímero com um teor de incorporação próximo ao encontrado no copolímero obtido com o sistema correspondente homogêneo, o qual foi de 5,9 % M.

Em acordo com o que já foi citado, quanto à influência do comonômero nas propriedades temperatura de fusão e cristalinidade, os copolímeros com maior teor de comonômero incorporado apresentaram também menor temperatura de fusão e menor cristalinidade, sendo que, assim como o teor de incorporação é semelhante entre os copolímeros obtidos com estes sistemas, a temperatura de fusão e a cristalinidade também são semelhantes.

4.3 Modelagem

O estudo de modelagem, pelo método EHMO, foi realizado com base nos resultados obtidos nas reações de homopolimerização com os sistemas catalíticos híbridos, tanto homogêneos quanto suportados, com o objetivo de verificar e conhecer a espécie ativa gerada após a imobilização de dois catalisadores sobre um mesmo suporte.

4.3.1 Sílica

Neste estudo a superfície da sílica foi modelada com 115 átomos no plano (111) AIS e, com 58 átomos no plano (100) GEM.

No Figura 23 é apresentado um esquema da superfície da sílica contendo os grupos silanol isolado (a) e silanol geminal (b).

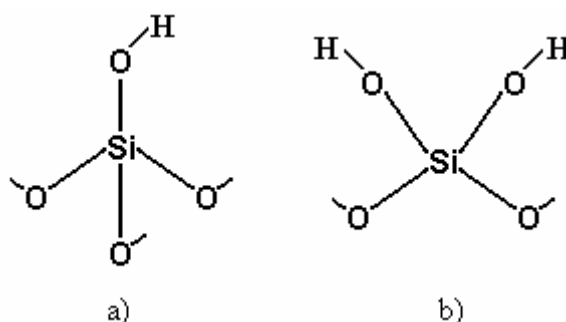


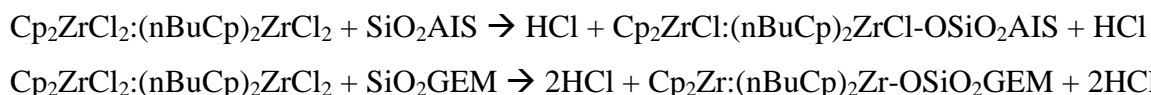
Figura 23 – Representação dos grupos silanóis: a) isolado; b) geminal

Conforme já relatado, a superfície da sílica, quando ativada em temperatura moderada, é composta principalmente de grupos silanóis ⁷⁵. Estes grupos OH ligados ao silício têm suficiente acidez de Brønsted para reagir com os catalisadores metallocênicos, neste caso nBu e Cp, gerando espécies suportadas e liberando HCl (Figura 12, na página 50).

4.3.2 Formação dos sítios ativos

Os catalisadores Cp e nBu foram modelados com todos os seus átomos, a partir de informações estruturais disponíveis na literatura ^{90,91,92}.

As espécies suportadas e ativas, provenientes de ambos os catalisadores (nBu e Cp), estão localizadas no plano AIS da superfície da sílica, por outro lado, no plano GEM são gerados sítios não ativos. Com base nas interações entre a estrutura da sílica, a nível molecular, e as espécies suportadas pela imobilização dos catalisadores nBu e Cp, foram consideradas as seguintes reações para a realização dos cálculos teóricos:



Na Tabela X são apresentados os dados obtidos nos cálculos teóricos, em termos de energia relativa (em eV), para a distância de ligação das reações propostas, sendo que foi considerada a menor distância encontrada na literatura para a ligação Zr-O, para os catalisadores individuais, quando imobilizados:

Tabela X - Energia de ligação e distância Zr-O para os planos da sílica (AIS e GEM).

SiO ₂	nBu (eV)	D Zr-O (Å)	Cp (eV)	D Zr-O (Å)
AIS	-4,8	2,4	-10,9	1,45
GEM	-5,3	3,4	-5,6	2,80

Conforme Tabela X é possível observar que os catalisadores nBu e Cp apresentam diferentes energias de ligação para os planos AIS e GEM. No plano AIS, o Cp tem uma energia de -10,9 eV, enquanto o nBu apresenta uma energia de -4,8 eV, para o mesmo plano. Entretanto, no plano GEM a energia de ligação do Cp é de -5,6 e a do nBu de -5,3. Estes

resultados podem indicar a diferença de afinidade destes catalisadores aos planos da superfície da sílica, sendo que uma menor energia de ligação indica uma maior afinidade com o plano. Assim, é possível verificar que o Cp tem alta afinidade pelo plano AIS, e o nBu menor, quando comparado com o Cp, porém o nBu tem afinidade similar com ambos os planos. Com base nisto, podemos concluir que ao imobilizar primeiro o Cp, este deve ficar suportado em maior quantidade sobre o plano AIS, uma vez que este é o plano em que o Cp apresenta maior afinidade, enquanto o nBu, ao ser adicionado depois, deve ser suportado principalmente sobre o plano GEM.

A variação de energia dos catalisadores Cp e nBu em relação aos dois planos da superfície da sílica é diferente. O Cp apresenta maior variação de energia (de -10,9 para -5,6 eV do plano AIS para o GEM, respectivamente), de acordo com a Tabela X, enquanto que o nBu apresenta uma menor variação (de -4,8 para -5,3). Isto pode indicar que estes catalisadores apresentam distribuição diferente quando imobilizados sobre a sílica. Esta diferença também pode ser evidenciada pelos resultados obtidos nas reações de polimerização, quando comparados os sistemas catalíticos com razão molar 1:1. A atividade mais alta foi obtida com o sistema catalítico Cp1:1nBu, enquanto que foi o sistema nBu1:1Cp que apresentou maior massa molar média.

Em função da ordem de adição e da razão molar entre os catalisadores, a imobilização no plano AIS pode gerar sítios de tipos e concentrações diferentes, com maior ou menor interação entre os catalisadores. Nos sistemas catalíticos onde o nBu foi suportado primeiro, em função deste catalisador ter uma afinidade similar por ambos os planos da sílica, este deve ter deixado grupos silanóis livres no plano AIS. Assim, o Cp deve ter sido suportado em maior quantidade no plano AIS da superfície da sílica, ainda que adicionado após o nBu, uma vez que o Cp apresenta muito maior afinidade por este plano do que o nBu.

4.3.3 Mecanismo de formação de sítios ativos

Antes da formação do sítio catalítico é necessário observar que um precursor catalítico deve ser formado. É preciso considerar a estrutura do MAO para a formação deste precursor catalítico, quanto à presença de alumínio tri-coordenado, que pode tornar-se tetra-coordenado pela adição de uma metila. O alumínio tetra-coordenado é um doador, enquanto o alumínio tri-coordenado é um aceptor⁹³.

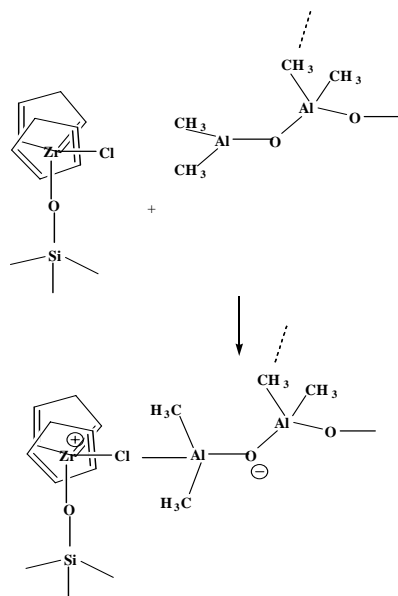


Figura 24 – Representação da primeira etapa da interação entre o MAO e o catalisador suportado.

Na Figura 24 é feita a representação de um possível mecanismo de formação do precursor do sítio ativo, considerando o catalisador Cp suportado sobre sílica. E, na Figura 25 é apresentado um possível mecanismo de metilação do catalisador metalocênico e a formação do par iônico na superfície do sílica.

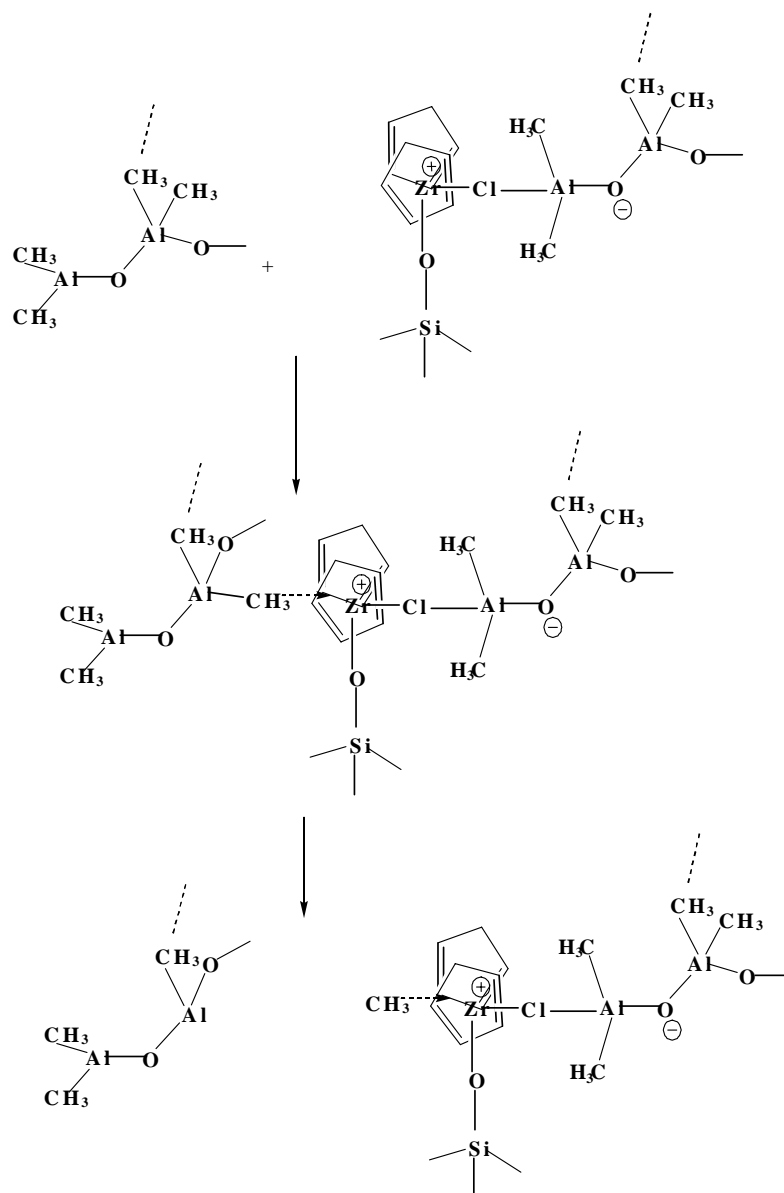


Figura 25 – Representação da etapa de metilação do catalisador e formação do par iônico.

Na formação do par iônico foi considerada que a coordenação e inserção do eteno devem ocorrer por apenas um lado do catalisador suportado. Na Figura 26 é apresentado um possível modelo para a coordenação do eteno.

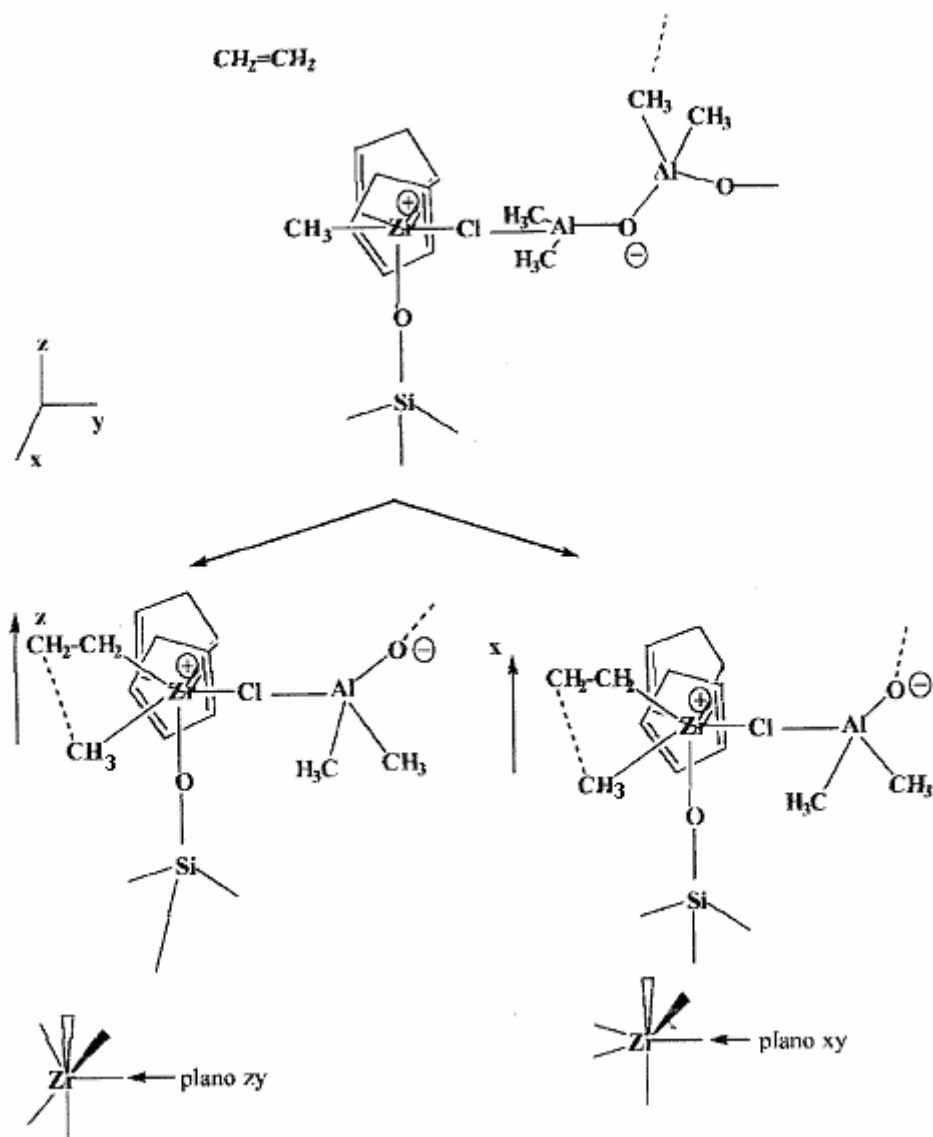


Figura 26 – Representação de um modelo de coordenação do eteno.

Ao comparar os catalisadores nBu e Cp, é possível afirmar que a butila ligada ao anel ciclopentadienil, no caso do nBu, deve gerar um impedimento estérico para a aproximação do eteno pelo plano xy , sendo então menor esta interação quando a aproximação ocorre pelo plano zy . Em relação ao catalisador Cp, devido à ausência da butila, não deve ocorrer impedimento estérico, pelo plano xy , para a coordenação do eteno ao sítio formado por este catalisador. Isto pode explicar a atividade similar obtida para ambos os catalisadores, nBu e Cp, quando suportados e polimerizados individualmente, conforme pode ser verificado na Figura 13 (página 48), uma vez que o nBu é um catalisador eletronicamente mais ativo que o

Cp (o que pôde ser constatado nas reações homogêneas, conforme Figura 13), porém apresenta maior impedimento estérico, quando suportado sobre sílica, dificultando a inserção do monômero.

Considerando os sistemas homogêneos, a presença dos dois catalisadores (nBu e Cp) no meio reacional pode tornar possível a formação de um cátion binuclear Cp-nBu, aumentando a probabilidade da formação de ligações do tipo Zr1-CH₂-Zr2, sendo Zr1 o zircônio proveniente do Cp e, o Zr2, o zircônio proveniente do nBu.

Ao considerar os sistemas heterogêneos é possível relacionar o teor de metal com os dados da modelagem. Conforme a Tabela IV (página 47), onde são apresentados os teores de metal fixado nos sistemas catalíticos preparados, pode ser verificado que o sistema com maior teor de metal foi o Cp3:1nBu (% Zr/SiO₂ = 0,53). Com base nos dados extraídos da modelagem, é possível relacionar o elevado teor de metal fixado no sistema catalítico Cp3:1nBu com a alta afinidade do Cp pelo plano AIS da sílica. Por outro lado, isto justifica o menor teor de metal fixado nos sistemas nos quais o nBu foi suportado primeiro. Além do nBu ter menor afinidade pelos planos da sílica, em relação ao Cp, especialmente considerando o plano AIS, onde o Cp tem afinidade de -10,9 eV e o nBu de -4,8 eV, o nBu exerce também um maior impedimento estérico, devido à presença da butila, ocupando a superfície da sílica de forma a ter dificultado a aproximação do Cp aos grupos silanóis disponíveis, levando assim a um menor teor de metal fixado.

A menor atividade obtida com o catalisador nBu suportado, em relação ao nBu homogêneo pode ser avaliada a partir dos resultados de modelagem. A baixa afinidade deste catalisador com o plano AIS deve gerar uma baixa concentração de sítios ativos. No entanto, no caso do catalisador Cp, o número relativo de espécies suportadas no plano AIS tende a ser maior, mas a constante de propagação é menor em relação ao nBu suportado. Esta análise é útil para investigar a atividade catalítica dos sistemas híbridos. Assim, as atividades similares que os catalisadores nBu e Cp apresentaram, quando suportados, podem ser explicadas pelo efeito de compensação entre o número de sítios ativos e a constante de propagação.

Em relação à massa molar média, conforme pode ser verificado nas Tabelas I e VIII, o aumento no valor de Mw dos sistemas heterogêneos em relação aos sistemas homogêneos análogos não foi na mesma ordem. O Mw do sistema nBu1:3Cp aumentou aproximadamente três vezes em relação ao homogêneo enquanto que o Mw do sistema nBu3:1Cp teve o menor aumento em relação ao homogêneo (1,5 vezes). Esta variação da massa molar média pode ser

relacionada com a diferente distribuição ou número de sítios, ainda que estes sítios sejam de mesma natureza.

4.3.5 Interação entre os zirconocenos suportados

É necessário considerar a possibilidade de interação entre os catalisadores nBu e Cp, quando estes são suportados juntos sobre a sílica. Levando em conta que a proximidade do Cp pode modificar eletronicamente o nBu, o sítio ativo resultante deve ter propriedades diferentes em relação ao sítio gerado pela imobilização individual quando catalisador nBu é suportado sobre a sílica. O mesmo pode ser aplicado ao considerar que o nBu pode modificar eletronicamente o Cp.

Na Figura 27 é apresentado uma possível interação entre os catalisadores na superfície da sílica.

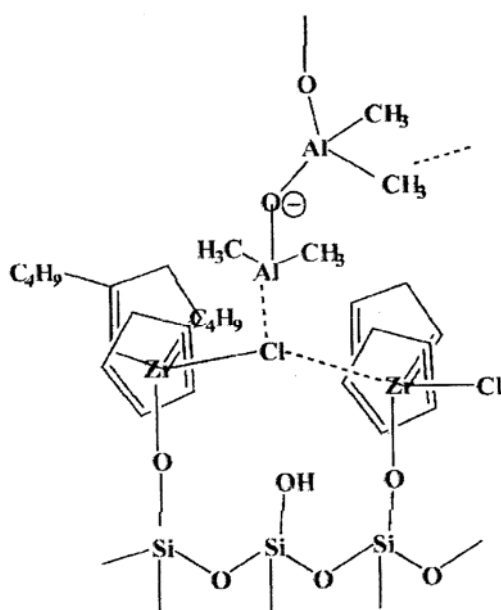


Figura 27 – Representação de um modelo de interação do sítio binuclear.

Na Figura 27 é apresentado um modelo de interação de um sítio ativo binuclear com o MAO. Ainda que o Cp possa funcionar apenas como um espaçador do nBu, torna-se necessário considerar que a interação entre estes deve ter efeito na massa molar média. Assim, a possibilidade de interações nBu:Cp, podendo causar uma modificação do sítio do Cp pelo nBu, ou do nBu pelo Cp, não pode ser desconsiderada. Estes sítios podem ter atividade e

constante de terminação no crescimento das cadeias de polietileno diferentes em relação aos catalisadores suportados individualmente.

Em relação aos sistemas homogêneos, a menor atividade do catalisador Cp em relação ao catalisador nBu pode ser relacionada com a formação de sítios binucleares, pelo fato de não existir impedimento estérico para a formação de Cp₂. No catalisador nBu, em função do impedimento estérico, devido à presença da butila ligada ao anel Cp deste catalisador, provavelmente quase não são formados sítios binucleares.

Na Tabela XI são apresentados, de forma resumida, os tipos de sítios ativos que podem ser formados nos sistemas homogêneos estudados. Sendo Cp e nBu quando estes sítios reagem independentes um do outro; Cp₂ e nBu₂, quando sítios Cp e nBu sofrem a influência de outro sítio Cp e nBu, respectivamente; Cp:nBu, quando o sítio proveniente de um catalisador sofre a influência do outro catalisador.

Tabela XI - Sítios ativos presentes nos sistemas homogêneos

Cp	nBu	1:1 Cp:nBu	3:1 Cp:nBu	1:3 Cp:nBu
Cp	nBu	Cp	Cp	Cp
Cp ₂	nBu ₂	Cp ₂	Cp ₂	Cp ₂
		Cp:nBu	Cp:nBu	Cp:nBu
		nBu	nBu	nBu

Na Tabela XII são apresentados, de forma resumida, os tipos de sítios ativos que podem ser formados nos sistemas heterogêneos estudados. Sendo Cp e nBu quando estes sítios reagem independentes um do outro; Cp₂ quando um sítio Cp sofre a influência de outro sítio Cp; CpAIS e nBuAIS, quando um sítio Cp ou nBu sofre a influência da presença da superfície da sílica; Cp:nBu, quando o sítio proveniente de um catalisador sofre a influência do outro catalisador. Os sítios nBu₂ não foram considerados devido a pouca probabilidade de formação destes, em função do impedimento estérico proveniente do catalisador nBu mais a superfície do suporte. Não foram considerados sítios Cp₂ para os sistemas catalíticos suportados nBu1:1Cp e nBu3:1Cp, pois pelos resultados EHMO é baixa a probabilidade de formação destes sítios, uma vez que o Cp (catalisador com maior afinidade pelo plano AIS da sílica) foi adicionado após o nBu e nas razões molares nBu:Cp de 1:1 e 1:3. No caso do catalisador Cp1:3nBu, também é baixa a probabilidade de formação de sítios Cp₂, uma vez

que o catalisador Cp deve ter funcionado mais como um espaçador do nBu sobre a superfície da sílica.

Tabela XII - Sítios ativos presentes nos sistemas heterogêneos

Cp	nBu	1:1 Cp:nBu	1:3 Cp:nBu	3:1 Cp:nBu	1:1 nBu:Cp	1:3 nBu:Cp	3:1 nBu:Cp
Cp	nBu	CpAIS nBuAIS Cp:nBu	CpAIS nBuAIS Cp:nBu	CpAIS nBuAIS Cp:nBu	CpAIS nBuAIS Cp:nBu	CpAIS nBuAIS Cp:nBu	CpAIS nBuAIS Cp:nBu
Cp ₂		Cp ₂		Cp ₂		Cp ₂	

Nos catalisadores suportados foi possível verificar que o nBu e o Cp têm atividades similares, mas com diferente massa molar do polímero formado. Se for considerado que o nBu apresenta uma maior constante de propagação torna possível compreender os resultados obtidos para os catalisadores suportados. No caso dos sistemas Cp1:1nBu e nBu1:3Cp, tanto nas reações de polimerização com estes sistemas homogêneos quanto suportados devem existir sítios Cp:nBu. Contudo, a menor atividade obtida para o sistema suportado sugere que devam existir menos sítios ativos quando o sistema é suportado. Por outro lado, conforme os resultados EHMO, quando estes sistemas são suportados deve haver uma maior concentração de Cp imobilizado no plano AIS em relação ao nBu. Assim, um menor teor de nBu imobilizado no plano AIS da sílica (catalisador com maior constante de propagação), explica a menor massa molar média obtida para estes sistemas catalíticos (Cp1:1nBu e nBu1:3Cp). A ordem de adição do catalisador pode alterar o número e a distribuição dos sítios. Nos sistemas catalíticos nBu1:1Cp e nBu3:1Cp, um maior teor de nBu deve ter sido suportado no plano AIS da sílica, sendo este responsável pela maior massa molar média obtida. Contudo, estes sistemas devem apresentar um número diferente de sítios ativos, uma vez que apresentaram diferentes atividades.

A elevada massa molar média do polímero obtido com o sistema catalítico Cp1:3nBu, deve estar relacionada a um maior teor de nBu suportado no plano AIS da sílica, ainda que este catalisador foi adicionado após o Cp. Ao ser adicionado sobre o suporte, o Cp deve ter ocupado preferencialmente o plano AIS da sílica, em função da maior afinidade deste catalisador pelo plano AIS, contudo provavelmente a adição de nBu, num maior teor, durante o preparo deste sistema catalítico, deve ter provocado o deslocamento do Cp, permitindo ao

nBu ocupar também o plano AIS. Assim, o Cp deve ter funcionado como um espaçador. Considerando que o nBu deve ter ficado de forma espalhada, na superfície da sílica, que o Cp funcione como um espaçador, e que os sítios ativos estão localizados no plano AIS da sílica, o catalisador Cp deve ter gerado especialmente sítios nBu:Cp e, provavelmente ter gerado poucos ou nenhum sítio Cp2. Assim, neste sistema catalítico deve existir um maior número de espécies ativas, em relação ao sistema análogo homogêneo, o que explica a maior atividade do mesmo. As espécies nBu, nBu:Cp e Cp devem estar presentes neste sistema catalítico.

Se for considerado que a atividade das espécies varia na ordem: nBu>Cp>Cp2>nBu:Cp para sistemas homogêneos e, considerando ainda que esta ordem altera quando Cp e nBu são suportados, é possível então explicar todos os resultados. A atividade dos sítios individuais deve ser maior em relação aos sítios onde ocorre interação entre catalisadores, contudo o sítio nBu:Cp deve oferecer maior impedimento estérico e por consequência menor atividade do que o sítio Cp2. Nos sistemas catalíticos suportados a ordem de atividade, pode ser: nBu:Cp>nBu=Cp>Cp2. No caso do nBu em relação ao Cp, não foi possível determinar se existe um número similar de sítios ativos com similar constante de propagação (mas com menor constante de terminação de cadeias); com menor ou maior quantidade de sítios ativos que tenham maior ou menor constante de propagação e, menor constante de terminação de cadeia. A massa molar dos polímeros produzidos com nBu suportado é maior do que com o Cp (vide Tabela VIII), portanto os sítios ativos têm diferentes taxas de propagação e constantes de terminação de cadeia. O efeito do suporte como ligante é muito importante para alterar esta ordem. Os fatores eletrônicos e geométricos contribuem para alcançar esta ordem de ativação. Assim, estas alterações devem surgir quando o nBu é suportado, considerando a sílica como um ligante, combinando ainda com o efeito do grupo butila do nBu. No caso do Cp1:1nBu e Cp1:3nBu, as atividades são similares. É possível que o nBu esteja em uma forma isolada e em maior concentração, considerando que o Cp funciona como uma espécie de espaçador para o nBu. No segundo caso, para o sistema Cp1:3nBu, o nBu deve estar distribuído na superfície mas a quantidade relativa de nBu precisa ser mais alta do que no primeiro caso, uma vez que o Mw do polímero obtido com este sistema foi alto, conforme discutido anteriormente. No entanto, a diferença deve ser a quantidade relativa de sítios ativos isolados de Cp e sítios nBu:Cp. Isto explica a diferença de massa molar média para os dois sistemas. Ainda que os sítios nBu:Cp tenham alta constante de propagação quando suportados, é necessário considerar também a distribuição de sítios Cp e nBu isolados.

No caso dos sistemas nBu1:3Cp e nBu1:1Cp é possível observar que estes foram os sistemas que apresentaram atividade mais próxima à atividade dos catalisadores Cp e nBu suportados individualmente, mas a massa molar é cerca de duas a três vezes maior. Os efeitos de compensação podem explicar a atividade mas a massa molar permite concluir que a distribuição dos sítios nBu:Cp, nBu e Cp e a quantidade de sítios são diferentes, nas reações com estes sistemas catalíticos.

4.3.6 Distribuição da massa molar (Mw/Mn)

Nas reações de polimerização com os catalisadores individuais homogêneos, sem a presença da sílica, estão presentes apenas sítios homogêneos, sendo que o Mw/Mn dos polímeros obtidos com os estes catalisadores foram Cp = 2,7 e nBu = 2,3, conforme Tabela I. Nas reações com os catalisadores heterogêneos, onde estão presentes sítios heterogêneos devido à presença da sílica, foram obtidos polímero com Mw/Mn de 2,8 para o Cp, e de 2,4 para o nBu (Tabela VIII). A heterogeneidade dos sítios pode ser verificada na comparação dos resultados obtidos nas reações de polimerização para os catalisadores homogêneos e heterogêneos, quando os catalisadores foram utilizados separados em relação aos sistemas híbridos. Chien e Sugimoto ^{94,95} têm proposto sítios diferentes para os sistemas metaloceno/MAO, considerando a possibilidade destes sítios apresentarem constantes de propagação e terminação diferentes mas similar razão de propagação para uma determinada constante de terminação, explicando, assim, a obtenção de polímeros com uma distribuição de massa molar estreita.

Assim, os resultados da modelagem são explicados com base nas diferentes constantes de propagação (a qual está relacionada com a atividade catalítica), e de terminação (a qual está relacionada massa molar) dos catalisadores Cp e nBu, quando em reações de polimerização com eteno, sendo que ambos catalisadores apresentaram similar razão de propagação para as reações de terminação, mesmo quando híbridos e suportados.

5. CONCLUSÕES

Neste estudo, sobre homopolimerização com eteno e copolimerização com eteno-1-hexeno, utilizando a combinação dos catalisadores $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ e do Cp_2ZrCl_2 foi possível concluir que:

O efeito estérico e a alta afinidade do catalisador Cp pelo plano AIS afetam o teor de metal suportado. Isto foi verificado pela ordem de adição do catalisador sobre o suporte e na modelagem. Este catalisador deve funcionar como um espaçador, uma vez que nos sistemas onde o mesmo foi suportado antes do nBu foi obtida maior atividade. Assim, foi possível obter um sistema híbrido suportado com maior atividade que o nBu homogêneo. Por outro lado, a baixa atividade do nBu suportado pôde ser relacionada a menor afinidade deste pelo plano que gera sítios ativos (AIS).

É possível sugerir a existência de vários sítios ativos, gerados devido à influência do suporte e de um sítio catalítico sobre o outro, quando num mesmo meio reacional. Isto foi verificado na modelagem, considerando as atividades dos sistemas híbridos assim como a massa molar média e a polidispersão. Nas condições estudadas, pela variação da temperatura, pressão, teor de comonômero e razão Al/Zr, não foi obtido um polímero bimodal. Os copolímeros obtidos com sistemas homogêneos de razões molares diferentes (1:3 e 3:1) apresentaram uma distribuição de massa molar mais larga que os demais, contudo não apresentaram bimodalidade.

A partir das condições estudadas pode-se determinar àquela que tenha um maior número de sítios ativos no meio reacional. Esta condição foi determinada pela atividade obtida com a variação das condições de (co)polimerização, como temperatura, pressão, razão Al/Zr e teor de comonômero.

É possível obter maior incorporação de comonômero com os sistemas híbridos, em relação aos valores citados na literatura (para condições de reação semelhante, porém com catalisador imobilizado individualmente). Contudo, a incorporação não se mostrou dependente da razão molar ou da ordem de adição dos catalisadores sobre o suporte.

Em suma, a correlação entre as condições de reação, atividade catalítica e propriedades do polímero formado, a partir dos sistemas híbridos estudados, permitiu verificar que a esfera de coordenação afeta a ordem de adição do catalisador sobre o suporte. E que os vários sítios gerados pela combinação dos catalisadores apresentam natureza semelhante. Todos os sistemas híbridos estudados são ativos, porém a diferença, na esfera de coordenação, entre os dois metallocenos, não é suficiente para acarretar condições de gerar polímeros bimodais.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros no estudo de sistemas metalocênicos combinados, procurando adequar estes catalisadores a indústria petroquímica, pode-se citar:

1. A combinação de outros catalisadores zirconocenos, como por exemplo Cp_2ZrCl_2 e $\text{Me}_2\text{Si}(\text{BenzoInd})_2\text{ZrCl}_2$;
2. A imobilização de zirconocenos combinados sobre outros suportes;
3. Verificar a respostas dos sistemas combinados frente ao hidrogênio, uma vez que cada catalisador pode ter uma resposta diferente;
4. Avaliar outros co-catalisadores em reações de polimerização com os mesmos sistemas catalíticos utilizados nesta dissertação;
5. A copolimerização com comonômeros maiores, como 1-octeno e 1- deceno;
6. A homopolimerização com propeno e copolimerização com propeno-1-hexeno dos sistemas catalíticos apresentados nesta dissertação;
7. Modelagem de sítios gerados por catalisadores combinados em reações de copolimerização.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) Hlatky, G.G. in *Metallocene-Based Polyolefins*; Scheirs, J.; Kaminsky, W. (Eds), vol. 1; Wiley:West Sussex, **2000**, p 201.
- 2) Kaminsky, W.; Külper, K; Brintzinger, H.H.; Wild, F.R.W.P.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1985**, *24*, 507.
- 3) Krentzel, B.A.; Kissin, Y.V.; Kleiner, V.I.; Stotskaya, L.L.; *Polymers and Copolymers of Higher α -Olefins*, Hanser: Munich, **1997**, p 11.
- 4) *Plásticos em Revista*; Definição: São Paulo, dez/2003, p 14.
- 5) Sinn, H.; Kaminsky, W.; *Adv. Organomet. Chem.*, **1980**, *18*, 99
- 6) Kokko, E.; Lehmus, P.; Malmberg, A.; Löfgren, B.; Seppälä, J.V. in *Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization*; Blom, R.; Follestad, A.; Rytter, E.; Tilset, M.; Ystenes, M. (Eds); Springer, Berlin, **2001**, p 335
- 7) Sinn, H.; Kaminsky, W.; H. J. Vollmer; R. Woldt; *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 396
- 8) Soares, J. B. P.; Hamielec, A. E.; *Polymer Reaction Engineering*, **1995**, *3*, 1987
- 9) Kaminsky, W.; Külper, K; Brintzinger, H.H.; Wild, F.R.W.P.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1985**, *24*, 507.
- 10) Ewen, J.A.; Jones, R.L.; Razavi, A.; Ferrara, J.D.; *J.Am.Chem.Soc.* **1988**, *110*, 6255
- 11) Ewen, J.A.; *Macromol. Symp.* **1995**, *89*, 181
- 12) Kaminsky, W. in *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization: Recent results by Ziegler-Natta and Metallocene Investigations*, Springer: Berlin, **1999** p 265
- 13) Hlatky, G.; *Coord. Chem. Rev.*; **1999**, *181*, 243
- 14) Suhm, J.; Schneider, M.J.; Mülhaupt, R.; *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1998**, *128*, 215
- 15) Imuta, J.; Tsuitsui, T.; Yoshitugu, K.; Matsugi, T.; Kashiwa, N. in *Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization*; Blom, R.; Follestad, A.; Rytter, E.; Tilset, M.; Ystenes, M. (Eds); Springer: Berlin, **2001**, p 427.
- 16) Kaminsky, W.; Miri, M.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **1985**, *23*, 2151
- 17) Bergemann, C.; Cropp, R.; Luft, G.; *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1996**, *105*, 87
- 18) Haag, M.C.; Krug, C.; Dupont, J.; Galland, G.B.; Santos, J.H.Z.; Uozumi, T.; Sano, T.; Soga, K.; *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2001**, *169*, 275
- 19) Köppl, A.; Babel, A.I.; Alt, H.G.; *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2000**, *153*, 109

- 20) Galland, G.B.; Seferin, M.; Guimarães, R.; Rohrmann, J.A.; Stedile, F.C.; Santos, J.H.Z.; *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2002**, *189*, 233
- 21) Ribeiro, M.R.; Deffieux, A.; Portela, M.F.; *Ing. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 1224 .
- 22) Hlatky, G.G.; *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1347.
- 23) Soga, K.; Arai, T.; Uozumi, T.; *Polymer* **1997**, *38*, 4993.
- 24) Haag, M.C.; Dupont, J.; Stedile, F.; dos Santos, J.H.Z.; *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2003**, *197*, 223.
- 25) Lee, B.Y.; Oh, J.S.; *Macromolecules* **2000**, *33*, 3194.
- 26) Muhle, M. E. in *Proceedings of the MetCon'98*, Houston, June **1998**.
- 27) Soga, K.; Uozumi, T.; Arai, T.; Nakamura, S.; *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 379
- 28) Haag, M.C.; Santos, J.H.Z.; Stedile, F.C.; Dupont, J.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *74*, 1997
- 29) Zambelli, A.; Grassi, A.; Galimberti, M.; Mazzocchi, R.; Piemontesi, F.; *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1991**, *12*, 523
- 30) Ewen, J.A.; Haspestagh, L.; Atwood, J.; Zhang, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6544.
- 31) Stehling, U.; Diebold, J.; Kirsten, R.; Röhl, W.; Brinztinger, H. H.; Jüngling, S.; Mülhaupt, R.; Langhauser, F.; *Organometallics*, **1994**, *13*, 964
- 32) Rieger, B.; Mu, X.; Mallin, D. T.; Rausch, M. D.; Chien, J. C, W.; Rhrmann, J.; *Macromolecules* **1990**, *23*, 3559.
- 33) Razavi, A.; Vereecke, D.; Peters, L.; Dauw, K. D.; Nafpliotis, L.; Atwood, J. L. in *Ziegler Catalysts*; Fink, G.; Mulhaupt, R.; Brinztinger, H. H. (Eds), Springer Verlag: Berlin, **1995**, p. 111
- 34) Akimoto, A. in *Proc. Metallocene'95*, Houston, June **1995**, 439
- 35) Galland, G.B.; Seferin, M.; Mauler, R.S.; Santos, J.H.Z.; *Polymer Int.* **1999**, *48*, 660.
- 36) Heiland, K.; Kaminsky, W.; *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 601.
- 37) Herfert, N.; Montag, G.; Fink, P.; *Makromol. Chem.* **1993**, *194*, 3167.
- 38) Muñoz-Escalona, A.; Méndez, L.; Sancho, J.; Lafuente, P.; Peña, B.; Michiels, W.; Hidalgo, G.; Martínez-Nuñez, M.F. in *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*; Kaminsky, W. (Eds), vol. 38; Springer: Heidelberg, **1999**, p 381.
- 39) Ban, H.T.; Arai, T.; Ahn, C.; Uozumi, T.; Soga, K.; *Polymer Sci.* **1999**, *4*, 47.
- 40) Ewen, J. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355
- 41) Ewen, J. A.; Haspestagh, L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6344

- 42) Tait, P.J.T.; Awudza, J.A.M. in *Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization*; Blom, R.; Follestad, A.; Rytter, E.; Tilset, M.; Ystenes, M. (Eds); Springer: Berlin, **2001**, p 414
- 43) Ruchatz, D.; Fink, G.; *Macromol.* **1998**, *31*, 4681
- 44) Ruchatz, D.; Fink, G.; *Macromol.* **1998**, *31*, 4686
- 45) Batistini, A.; *Macromol. Symp.* **1995**, *100*, 137.
- 46) Bensason, S.; Minick, J.; Moet, A.; Chum, S.P.; Hiltner, A.; Baer, E.; *J. Polym. Sci. B* **1996**, *34*, 1301.
- 47) Minick, J.; Moet, A.; Hiltner, A.; Baer, E.; Chum, S.P.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *58*, 1371
- 48) Shapiro, P.J.; Cotter, W.D.; Schaefer, W.P.; Labinger, J.A.; Bercaw, J.E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 4623
- 49) Zakharov, V. A.; Zakharov, I. I.; Panchenko, V. N. in *Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization*; Blom, R.; Follestad, A.; Rytter, E.; Tilset, M.; Ystenes, M. (Eds); Springer: Berlin, **2001**, p 63
- 50) Zureck, E.; Woo, T. K.; Firman, T. K.; Ziegler, T. in *Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization*; Blom, R.; Follestad, A.; Rytter, E.; Tilset, M.; Ystenes, M. (Eds); Springer: Berlin, **2001**, p 109
- 51) Ferreira, M. L.; *Macromol. Theory Simul.*, **2002**, *11*, 250
- 52) Hoffmann, R.; *J. Chem. Phys.*; **1963**, *39*, 1397.
- 53) Ferreira, M. L.; *Macromol. Theory Simul.*, **2002**, *11*, 267
- 54) Hoffmann, R.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1985**, *107*, 4440
- 55) Ferreira, M. L.; Greco, P. P.; dos Santos, J. H. Z.; Damiani, D. E.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *172*, 97.
- 56) Ferreira, M. L.; Branda, M. M.; Juan, A.; Damiani, D. E.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *122*, 51.
- 57) Haselwander, T.; Beck, S.; Brintzinger, H. H. in *Ziegler Catalysts*; Fink, G.; Mulhaupt, R.; Brintzinger, H. H. (Eds), Springer Verlag: Berlin, **1995**, p.181
- 58) Cho, H. S.; Chung, J. S.; Lee, W. Y.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2000**, *152*, 215
- 59) Forte, M.M.C.; Cunha F.; dos Santos, J.H.Z.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *175*, 91.
- 60) Cunha, F.O.V.; Forte, M.C.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2000**, *10*, 122.
- 61) Lopez-Linhares, F.; Daz Barrio, A.; Ortega, H.; Matos, J. O.; Joskowicz, P.; Agrifolio, G.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2000**, *152*, 273.

- 62) Floyd, S.; Choi, K. Y.; Taylor, T. W.; Ray, W. H.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **1986**, *32*, 2935
- 63) Lee, D. K.; Yoon, D. K.; Noh, S.; Kim, S.; Huh, W.; *Macromol. Rapid. Commun.*, **1996**, *17*, 639
- 64) Han, D. K.; Choi, H. K.; Jeung, D. W.; Ko, Y. S.; Woo, S. I.; *Macromol. Chem. Phys.*, **1995**, *196*, 2637
- 65) D'Agnillo, L.; Soares, J. B. P.; Penlidis, A.; *J. Polym. Sci.: Part A*, **1998**, *36*, 831
- 66) dos Santos, J.H.Z.; Gerbase, A.E.; Rodenbusch, K.C.; Pires, G.P.; Martinelli, M.; Bichinho, K.M.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *184*, 167.
- 67) Soares, J. B. P.; Kim, J. D.; Rempel, G. L.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, *36*, 1144
- 68) Kim, J.; Soares, J.B.P.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 1417
- 69) Kim, J.; Soares, J.B.P.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 1427.
- 70) Kamber, J.; Forrs, L.; Calzaferri, G.; *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 5366.
- 71) Tian, J.; Huang, B.; *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 923.
- 72) Chien, J.C.W.; Wang, B.P.; *J. Polym. Sci. Part A* **1990**, *26*, 15.
- 73) Krentzel, B.A.; Kissin, Y.V.; Kleiner, V.I.; Stotskaya, L.L.; *Polymers and Copolymers of Higher α -Olefins*, Hanser Publishers, Munich, **1997**, p 14.
- 74) Ziegler, R.C.; Rychlicki, H.; Resconi, L.; Piemontesi, F.; Baruzzi, G.; *Polymer Prepr.* **1997**, *38*, 847.
- 75) Morow, A.; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1990**, *57*, A161.
- 76) Barriello, A.; Busico, V.; Cipullo, R.; Fusco, O.; *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 1257.
- 77) Chien, J. C. W.; Nozaki, T.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, 227.
- 78) Busico, V.; Cipullo, R.; Corradini, P.; *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1992**, *13*, 15.
- 79) Kaminsky, W.; Renner, F.; *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1993**, *14*, 239.
- 80) Quijada, R.; Rojas, R.; Mauler, R.S.; Galland, G.B.; Scipioni, R.B.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *64*, 2567.
- 81) Galland, G.B.; Mauler, R.S.; Silva, L.P.; Liberman, S.; Silva F^o, A.A.; Quijada, R.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *84*, 155.
- 82) Belov, G.; Gyulumyam, H.; Khrapova, I.; Maryin, V.; Korneev, N.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *115*, 155.
- 83) Kaminsky, W.; *Macromol. Symp.* **1995**, *97*, 79.
- 84) Coevoet, D.; Cramail, H.; Deffieux, A.; *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1451.

- 85) Wieser, U.; Britzinger, H. in *Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization*; Blom, R.; Follestad, A.; Rytter, E.; Tilst, M.; Ystenes, M. (Eds), Springer: Berlin, **2001**, p 3.
- 86) Pédeutour, J.N.; Coevoet, D.; Cramail, H.; Deffieux, A.; *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1215.
- 87) Bochman, M.; Lancaster, S. J.; *Organometallics* **1993**, *12*, 633.
- 88) dos Santos, J.H.Z.; Rosa, M.B.; Krug, C.; Stedile, F.C.; Haag, M.C.; Dupont, J.; Forte, M.C.; *J. Mol. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 1987.
- 89) Soares, J. B. P. in *Proceedings of the SPO'99*, Texas, **1999**, p. 103.
- 90) Atwood, J. L.; Hunter, W. E.; Hrcir, D. C.; Samuel, E.; Alt, H.; Rausch, M.; *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1757.
- 91) Wochner, F.; Zsolnai, L.; Huttner, G.; Brintzinger, H. H.; *J. Organomet. Chem.* **1985**, *288*, 69.
- 92) Wild, F. R. W. P.; Wasiucioneck, M.; Huttner, G.; Brintzinger, H. H.; *J. Organomet. Chem.* **1985**, *288*, 63.
- 93) Ferreira, M.L.; Belelli, P.G.; Juan, A.; Damiani, D.E.; *Macromol. Chem. and Phys.* **2000**, *201*, 1334.
- 94) Chien, J. C. W. in *Ziegler Catalysts*; Fink, G.; Mülhaupt, R.; Brintzinger, H. H. (Eds), Springer: Berlin, **1995**, p. 199.
- 95) Chien, J. C. W.; Sugimoto, R. J.; *Polym. Sci. Part A*, **1991**, *29*, 4591.