

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA



1150057302



IQ

T/UNICAMP P284p

Tese de Doutorado

***“POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO COM CATALISADORES DE
ZIEGLER-NATTA À BASE DE FERRO”***

Icaro Sampaio Paulino

Orientador: Prof. Dr. Ulf Schuchardt

Novembro/ 2003

3113 10 341240

~~P248p~~

Polimerização de etileno com catalisadores de Ziegler-Natta à base de ferro / Ícaro Sampaio Paulino. -- Campinas, SP: [s.n], 2003.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual
de Campinas, Instituto de Química.

1. Ligantes imínicos. 2. Catálise Ziegler-Natta. 3. Polimerização de etileno. 4. Heterogeneização. I. Schuchardt, Ulf Friedrich. II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.

*Aos meus pais,
à minha esposa
e à minha filha.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço,

Ao apoio financeiro concedido pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo.

Ao Prof. Dr. Ulf Schuchardt pela orientação, amizade e confiança.

As Professoras Regina Buffon, Heloise de O. Pastore e Inés Joeques pelas enriquecedoras discussões.

Aos colegas de grupo, que de alguma forma, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.



*"Não há limites para o homem que possui
a capacidade de sonhar e a determinação
de transformar seu sonho em realidade".*

SÚMULA CURRICULAR

1. Lista de Publicações

1. Icaro S. Paulino e Ulf Schuchardt, "A new iron catalyst for ethylene polymerization", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, in press.
2. Icaro S. Paulino e Ulf Schuchardt, "Ethylene polymerization using iron catalysts heterogenized in MCM-41", *Catal. Commun.*, **5**, 5 (2003).
3. Icaro S. Paulino e Ulf Schuchardt, "Polimerização de etileno utilizando catalisadores à base de ferro em fase homogênea e heterogênea", *Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise*, 676-800 (2003).
4. Alessandra de Souza Maia, Icaro S. Paulino, Ulf Schuchardt e Wanda de Oliveira "Synthesis and catalytic activity in ethylene polymerization of cyclopentadienylterbium dibromides with pyrazole or triphenylphosphine ligand", *Inorg. Chem. Commun.*, **6**, 304-307 (2003).
5. Icaro S. Paulino e Ulf Schuchardt, "Studies of MCM-41 obtained from different sources of silica", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **137**, 93-100 (2002).
6. Renata Diana Miotti, Alessandra de Souza, Icaro S. Paulino, Ulf Schuchardt e Wanda de Oliveira, "Synthesis and ethylene polymerization catalysis of mono(cyclopentadienyl)lanthanide compounds with the pyrazinamide ligand", *J. Alloys and Compounds*, **344**, 92-95 (2002).
7. Vitor Lavini, Alessandra de Souza, Icaro S. Paulino, Ulf Schuchardt e Wanda de Oliveira, "Synthesis, characterization and catalytic activity of some organolanthanides in ethylene polymerization", *Inorg. Chem. Commun.*, **4**, 582-584 (2001).
8. Icaro S. Paulino, Antonio P. de Oliveira Filho, José Luis de Souza e Ulf Schuchardt, "Ethylene polymerization with zirconocene-MAO supported on molecular sieves", *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130A**, 929-934 (2000).
9. Icaro S. Paulino, Leoberto Balbinot, Antonio P. de Oliveira Filho, José Luís de

Souza e Ulf Schuchardt, "Polimerização de etileno com zirconoceno-MAO suportado em peneiras Moleculares", *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Catálise*, 490-497 (1999).

10. José Luís de Souza, Icaro S. Paulino, Antonio P. de Oliveira Filho e Ulf Schuchardt, "Utilização de $\text{TiO}_{2\text{red}}$ /SiO₂ como suporte para catalisadores do tipo Ziegler", *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Catálise*, 482-489 (1999).

2. Premiações

- Vencedor do Prêmio Jovem Cientista concedido pela *International Association of Catalysis Societies* com o trabalho intitulado:

"Ethylene polymerization with zirconocene-mao supported in molecular sieves"

12th International Congress on Catalysis, Granada-Espanha, 2000.

3. Participação em Congressos

1. Polimerização de etileno com catalisadores à base de ferro, Icaro S. Paulino e Ulf Schuchardt, 24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 2001.
2. Síntese de Ti-MCM-41 à temperatura ambiente usando $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, Jean Marcel R. Gallo, Icaro S. Paulino, Ulf Schuchardt, 24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 2001.
3. Oxidação de ciclohexano catalisada por complexos imínicos de Fe(II) e Mn(II) em fase homogênea e encapsulados pelo método sol-gel, Marcelo J.D.M. Jannini, Tiago P. Araújo, Icaro S. Paulino, Ulf Schuchardt, 24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 2001.
4. Estudos teóricos de diferentes catalisadores de ferro utilizados na polimerização de α -olefinas, Icaro S. Paulino, Pedro A. M. Vazquez, Rogério Custódio e Ulf Schuchardt, XI Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Caxambu, 2001.
5. Simulação do espectro de UV de diferentes ligantes 2,6-bis(iminoetil)piridina utilizando o método semiempírico HAM/3, Icaro S. Paulino, Yuji Takahata e Ulf Schuchardt, XI Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Caxambu, 2001.
6. Organolanthanide compounds containing bromide, cyclopentadienyl and the pyrazinamide ligand, Vitor Lavini, Alessandra de Souza, Icaro S. Paulino, Ulf Schuchardt e Wanda de Oliveira, *Rare Earths'*, Campos do Jordão, 2001.

7. *Organolanthanide: Synthesis, characterization and catalytic activity in ethylene polymerization*, Renata Diana Miotti, Alessandra de Souza, Icaro S. Paulino, Ulf Schuchardt e Wanda de Oliveira, Rare Earths', Campos do Jordão, 2001.
8. *Atividade catalítica de organolantanídeos contendo ciclopentadienil, cloreto e o ligante pirazinamida na polimerização de etileno*, Renata Diana Miotti, Alessandra de Souza, Icaro S. Paulino, Ulf Schuchardt e Wanda de Oliveira, 24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 2001.
9. *Organolantanídeos: síntese, caracterização e atividade catalítica de alguns compostos na polimerização de etileno*, Alessandra de Souza, Carla Rocha D'Angelo, Icaro S. Paulino, Ulf Schuchardt e Wanda de Oliveira, 24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 2001.
10. *Influence of pore diameter of molecular sieves on the catalytic activity in ethylene polymerization*, Icaro S. Paulino, Antônio P. de Oliveira Filho e Ulf Schuchardt, Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, Angra dos Reis, 1998.
11. *Mimetismo de forma na polimerização de etileno com zirconoceno encapsulado em AIPO-VPI-5*, Icaro S. Paulino, Fernando José Luna e Ulf Schuchardt, Simpósio Sobre Ciência e Engenharia de Materiais no Mercosul, São Carlos, 1998.
12. *Obtenção de polietileno com zirconoceno heterogeneizado em peneiras moleculares: atividade do catalisador e massa molar do polímero em função da temperatura*, Icaro S. Paulino, Leoberto Balbinot, Antonio P. O. Filho, Ulf Schuchardt, 22ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 1999.
13. *Deslignificação de bagaço de cana de açúcar em meio com peróxido de hidrogênio*, Reinaldo Ruggiero, André L. Vilarinho, Carlos S. Teixeira, Icaro S. Paulino, Antonio E. H. Machado, Manuel G. H. Terrones, Edmar I. De Melo, 9º Encontro Regional da Soc. Brasileira de Química, Juiz de Fora, 1995.

“Polimerização de Etileno com Catalisadores de Ziegler-Natta à Base de Ferro”

Autor: Icaro Sampaio Paulino

Orientador: Prof. Dr. Ulf F. Schuchardt

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154 – 13084-971 – Campinas, SP.

Palavras-chave: Complexos de Ferro, Ligantes Imínicos, Catálise Ziegler-Natta, Polimerização de Etileno, Heterogeneização, Peneira Molecular MCM-41.

Resumo

Estudou-se a polimerização de etileno catalisada por diferentes catalisadores à base de ferro em fase homogênea e heterogeneizados na peneira molecular MCM-41. Os catalisadores foram sintetizados pela reação de 2 equivalentes de anilina substituída com 2,6-diacetilpiridina em etanol. Os ligantes resultantes foram adicionados ao FeCl_2 dissolvido em n-butanol. As peneiras moleculares foram sintetizadas utilizando tetrametilortossilicato (TMOS), tetraetilortossilicato (TEOS) e tetrapropilortossilicato (TPOS) como fonte de sílica, brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr) e hidróxido de amônio (NH_4OH). Os catalisadores heterogeneizados foram preparados agitando as peneiras moleculares e os complexos de ferro em tolueno por 4 h a 80 °C, sob atmosfera de argônio. A quantidade de Fe suportado nas peneiras moleculares foi determinada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado. As polimerizações foram realizadas em um reator Büchi de 1L, utilizando-se 2 a 6 μmol ou 50 a 100 mg dos catalisadores (para as reações homogêneas e heterogêneas, respectivamente) e 50 mL de tolueno, variando-se a concentração de metilaluminoxano (MAO), o tempo, a temperatura e a pressão de etileno. Os catalisadores heterogeneizados apresentaram atividade catalítica semelhante à dos catalisadores homogêneos; porém, com os catalisadores heterogeneizados os polietilenos apresentaram pontos de fusão (139-145°C) e massas molares (200-400 kg/mol) maiores. Adicionalmente, foi possível obter polímeros na forma granulada, diferentemente dos catalisadores homogêneos, que produzem polietileno na forma de pó.

“Ethylene Polymerization using Ziegler-Natta Catalysts based on Iron”

Autor: Icaro Sampaio Paulino

Orientador: Prof. Dr. Ulf F. Schuchardt

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154 - 13084-971 - Campinas, SP.

Palavras-chave: Iron Complexes, Imines Ligands, Ziegler-Natta Catalysts, Ethylene Polymerization, Heterogeneized Catalysts, Mesoporous Molecular Sieves MCM-41.

Summary

In this work, we studied the polymerization of ethylene catalysed by different catalysts based on iron in homogeneous phase and heterogenized in MCM-41 molecular sieves. The ligands were synthesized by the reaction of 2 equivalents of the substituted aniline with 2,6-diacetylpyridine in ethanol. The synthesized ligands were added to FeCl_2 dissolved in n-butanol. The molecular sieves were synthesized using tetramethylorthosilicate (TMOS), tetraethylorthosilicate (TEOS) or tetrapropylorthosilicate (TPOS) as silica source, cetyltrimethylammonium bromide (CTMABr) as template and ammonium hydroxide (NH_4OH) as base. The heterogenized catalysts were prepared by stirring the molecular sieves and iron complexes in toluene for 4 h at 80°C under argon atmosphere. The amount of Fe supported in the molecular sieves was determined by ICP-OES spectrometer (Perkin Elmer). The polymerizations were carried out in a 1 L Büchi reactor, using 2-6 μmol or 50-100 mg of the homogeneous and heterogenized catalyst, respectively, and 50 mL of toluene. The methylaluminoxane (MAO) concentration, polymerization time, temperature and ethylene pressure were varied. The heterogenized catalysts showed a slightly lower catalytic activity than the homogeneous catalysts. However, the polymers obtained using the heterogenized catalysts showed higher melting points (139 - 145°C) and molecular weights (200-400 kg/mol) than those obtained with the homogeneous catalyst precursors. Additionally, we obtained granulate polymers, differently of the homogeneous catalysts, that produce polyethylene in powder form.

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO I: PENEIRAS MOLECULARES	1
1.1. Introdução	3
1.1.1. Peneiras Moleculares Do Tipo MCM-41	3
1.1.2. Procedimento Geral de Síntese	5
1.1.3. Aplicação da MCM-41	5
1.1.3.1. Catalisador Heterogêneo	6
1.1.3.2. Heterogeneização de Catalisadores Homogêneos	7
1.2. Objetivos	9
1.3. Parte Experimental	10
1.3.1. Reagentes	10
1.3.2 Síntese da MCM-41	10
1.3.3. Caracterização das Peneiras Moleculares	10
1.3.3.1. Difratoograma de raios-X	10
1.3.3.2. Análise Termogravimétrica	11
1.3.3.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho	11
1.3.3.4. Análise da Estrutura Porosa	11
1.3.3.5. Análise de Densidade	11
1.3.3.6. Microscopia	11
1.4. Resultados E Discussão	11
1.4.1. Síntese da MCM-41	12
1.4.2. Caracterização da MCM-41	14
1.4.2.1. Difração de raios-X	14
1.4.2.2. Espectroscopia no Infravermelho	19
1.4.2.3. Análise Termogravimétrica	19
1.4.2.4. Análise da Estrutura Porosa	19
1.4.2.5. Microscopia	24
1.5. Conclusão	26
1.6. Bibliografia	27
CAPÍTULO II. SISTEMA CATALÍTICO E POLIMERIZAÇÃO	29
2.1. Introdução	31

2.1.1. Polietileno	31
2.1.2. Catalisadores Utilizados nas Polimerizações de Etileno	34
2.1.3. Aplicações de Ligantes Imínicos em Catálise	40
2.1.4. Catalisadores Suportados	50
2.2. Objetivos	53
2.3. Parte Experimental	54
2.3.1. Reagentes	54
2.3.2. Aspectos Gerais	54
2.3.3. Síntese dos Ligantes 2,6-Bis(Imino)Piridina	54
2.3.4. Síntese dos Complexos de Ferro(II)	55
2.3.5. Síntese dos Catalisadores Heterogeneizados	57
2.3.6. Caracterização dos Catalisadores Heterogeneizados	57
2.3.7. Polimerização	58
2.3.8. Caracterização dos Polímeros	58
2.4. Resultados e Discussão	60
2.4.1. Síntese e Caracterização dos Ligantes e Catalisadores	60
2.4.2. Polimerização de Etileno	66
2.4.3. Catalisadores Heterogeneizados	73
2.4.4. Polimerização	76
2.4.5. Relação da Atividade Catalítica com o Tempo de Polimerização	79
2.4.6. Efeito da Temperatura de Polimerização Sobre a Atividade Catalítica	81
2.4.7. Caracterização dos Polímeros	82
2.5. Conclusões	88
Anexo 1. Espectros na Região do Infravermelho dos Ligantes e Catalisadores Sintetizados	87
Anexo 2. Espectros na Região do Ultravioleta dos Ligantes e Catalisadores Sintetizados	93
2.6. Bibliografia	96
 CAPÍTULO III. VISCOSIMETRIA	 103
3.1. Introdução	105
3.1.1. Definição de Massa Molar Média	105
3.1.2. Definição de Viscosidade	105

3.1.3. Viscosidade de Soluções Diluídas de Polímeros	107
3.1.4. Definições Viscosimétricas	108
3.1.5. Determinação da Viscosidade Intrínseca	109
3.1.6. Método One Point	111
3.2. Objetivo	112
3.3. Parte Experimental	113
3.3.1. Medidas Viscosimétricas	113
3.4. Resultados e Discussão	115
3.4.1. Medidas Viscosimétricas	115
3.4.2. Determinação da Massa Molar Média por Viscosimetria	116
3.4.3. Método One Point	123
3.5. Conclusão	127
3.6. Bibliografia	128

Índice de Figuras

CAPÍTULO I: PENEIRAS MOLECULARES

Figura 1.1. Estruturas da MCM-41 (a), MCM-48 (b) e MCM-50 (c) _____	4
Figura 1.2. Formação da MCM-41 a partir de micelas do surfatante _____	13
Figura 1.3. Mecanismo de formação do cristal líquido _____	13
Figura 1.4. Difrátogramas das amostras de MCM-41 não calcinadas sintetizadas com diferentes tempos de reação, usando TPOS como fonte de sílica _____	16
Figura 1.5. Difrátogramas das MCM-41 (a) não calcinadas e (b) calcinadas, usando TMOS, TEOS e TPOS como fonte de sílica _____	17
Figura 1.6. Espectro no IV da MCM-41 calcinada (—) e não calcinada (—) _____	18
Figura 1.7. Termograma da MCM-41 calcinada _____	19
Figura 1.8. Representação esquemática do rearranjo mesoporoso da MCM-41 ____	21
Figura 1.9. Isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas a 77 k das MCM-41 calcinadas sintetizadas com (a) TMOS, (b) TEOS e (c) TPOS como fonte de sílica ____	22
Figura 1.10. Microscopia eletrônica de varredura das MCM-41 usando (a) TMOS, (b) TEOS e (c) TPOS como fonte de sílica _____	25

CAPÍTULO II. SISTEMA CATALÍTICO E POLIMERIZAÇÃO

Figura 2.1. Processos catalíticos utilizados na polimerização de α -olefinas _____	34
Figura 2.2. Estrutura de metalocenos utilizados na polimerização de etileno e propileno _____	38
Figura 2.3. Estruturas propostas para o MAO: linear (a), cíclica (b) e tridimensional (c) _____	39
Figura 2.4. Catalisadores à base de Ni(II), contendo ligantes volumosos diimínicos, utilizados em reações de oligomerização de α -olefinas _____	42
Figura 2.5. Principais reações de funcionalização utilizando α -olefinas _____	43
Figura 2.6. Catalisadores à base de Pd(II), contendo ligantes volumosos diimínicos, utilizados em reações de copolimerização de α -olefinas e monômeros polares _____	45
Figura 2.7. Esquema da reação de copolimerização de α -olefinas e monômeros polares _____	45
Figura 2.8. Novos catalisadores à base de Ni(II) e Pd(II), contendo ligantes diimínicos _____	47

Figura 2.9. Síntese dos catalisadores à base de Fe(II) contendo ligantes ariliminas; (i) EtOH, H ⁺ ; (ii) FeCl ₂ , <i>n</i> -BuOH ou THF, 80°C	56
Figura 2.10. Espectro na região do infravermelho dos reagentes e produtos utilizados e obtidos na síntese do catalisador 7a	63
Figura 2.11. Espectro de massas do ligante imínico 7	64
Figura 2.12. Espectro de massas do catalisador 7a	64
Figura 2.13. Prováveis processos de fragmentação do 7	65
Figura 2.14. Espectro de ultravioleta dos reagentes e produtos utilizados e obtidos na síntese do catalisador 7a	66
Figura 2.15. Mecanismo de polimerização e etapas de transferência de cadeia	69
Figura 2.16. Variação da atividade catalítica (□) do catalisador 5a e massa molar (■) do polietileno em função da razão Al/Fe. pressão de etileno = 2 bar; temperatura de polimerização = 30°C; tempo de polimerização = 0,5 h	70
Figura 2.17. Espectros de ¹³ C RMN das amostras de polietileno obtidas com o catalisador 5a utilizando diferentes razões Al/Fe. Pressão de etileno = 2 bar; temperatura de polimerização = 30°C; tempo de polimerização = 0,5 h	71
Figura 2.18. Atribuições dos picos de ¹³ C RMN (cadeia final saturada: 32,20; 22,91 e 14,06 ppm)	72
Figura 2.19. Efeito da temperatura sobre a performance (□) e massa molar (■) dos polietilenos obtidos usando o catalisador 5a. razão Al/Fe = 1000, pressão de etileno = 2 bar, tempo de polimerização = 0,5 h	73
Figura 2.20. Difrátogramas da MCM-41 e dos catalisadores 5a/MCM-41 e 7a/MCM-41	75
Figura 2.21. Estudo da variação da produtividade (gPE/gcat.) com a pressão utilizando o catalisador 5a/MCM-41. temperatura 50°C, razão Al/Fe = 1000; tempo de polimerização = 30 min	79
Figura 2.22. Relação da atividade catalítica com o tempo de reação utilizando os catalisadores 5a e 5a/MCM-41. temperatura 50°C, razão Al/Fe = 1000; pressão de etileno = 5 bar	80
Figura 2.23. Estudo da atividade catalítica em função da temperatura de polimerização do catalisador 7a/MCM-41. pressão de etileno = 5 bar; Al/Fe ~1000; tempo de polimerização = 30 minutos; massa do catalisador ~ 0,8 g	82
Figura 2.24. Espectro no infravermelho dos polietileno obtidos com os catalisadores 7a (—) e 7a/MCM-41 (---)	84
Figura 2.25. Curvas de DSC obtidas no segundo aquecimento para as amostras de PE sintetizados em fase homogênea (—) e heterogênea (---)	85

Figura 2.26. Microscopia eletrônica de varredura do suporte (a) e microscopia óptica do polietileno (b) obtido com o catalisador heterogêneo 7a/MCM-41 ____ 87

Figura 2.27. Microscopia óptica do polietileno obtido com o catalisador heterogêneo 7a/MCM. ampliação de 50 (a), 100 (b) e 250 (c, d) vezes _____ 87

CAPÍTULO III. VISCOSIMETRIA

Figura 3.1. Esquema de um líquido escoando em um tubo capilar _____ 106

Figura 3.2. Esquema da conformação de um novelo polimérico em função da afinidade com o solvente: (a) encolhido; (b) expandido _____ 108

Figura 3.3. Representação gráfica da viscosidade intrínseca _____ 111

Figura 3.4. Viscosímetro capilar Cannon-Fenske utilizado para mediadas viscosimétricas de soluções diluídas _____ 113

Figura 3.5. Curvas de viscosidade reduzida e inerente em função da concentração para o polietileno em decalina, a 135°C _____ 118

Figura 3.6. Curvas de viscosidade reduzida e inerente em função da concentração para o polietileno em decalina, a 135°C _____ 119

Figura 3.7. Curvas de viscosidade reduzida e inerente em função da concentração para o polietileno em decalina, a 135°C _____ 120

Figura 3.8. Curvas de viscosidade reduzida e inerente em função da concentração para o polietileno em decalina, a 135°C _____ 121

Figura 3.9. Curvas de viscosidade reduzida e inerente em função da concentração para o polietileno em decalina, a 135°C _____ 122

Figura 3.10. Variação da $[\eta]$ dos polímeros sintetizados em diferentes temperaturas utilizando o método convencional (•) e o método one point(•)____ 124

Figura 3.11. Variação da massa molar dos polietilenos obtidos a diferentes pressões de monômero _____ 125

Índice de Tabelas

CAPÍTULO I: PENEIRAS MOLECULARES

Tabela 1.1. Parâmetros de raios-X das amostras de MCM-41 sintetizadas usando TMOS, TEOS e TPOS como fonte de sílica _____	18
Tabela 1.2. Propriedades das amostras de MCM-41 calcinadas preparadas utilizando diferentes tetraalcoxissilanos, obtidas por adsorção de nitrogênio, difração de raios-X e análise de densidade _____	24

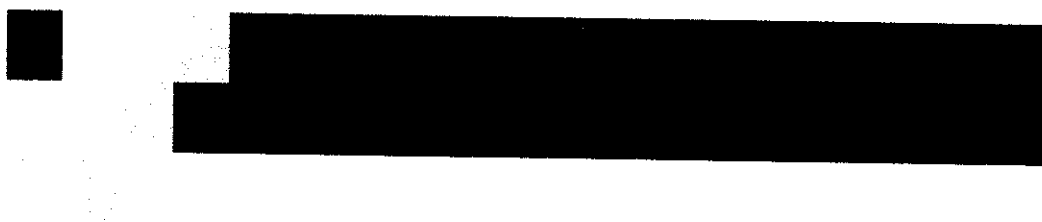
CAPÍTULO II. SISTEMA CATALÍTICO E POLIMERIZAÇÃO

Tabela 2.1. Dados envolvidos na síntese dos ligantes _____	55
Tabela 2.2. Condições operacionais utilizadas no ICP-OES para a determinação de ferro _____	58
Tabela 2.3. Resultados das análises de ^1H e ^{13}C RMN, CHN e MS dos ligantes sintetizados _____	61
Tabela 2.4. Resultados das análises de CHN e MS dos catalisadores sintetizados _____	62
Tabela 2.5. Resultados das polymerizações de etileno utilizando os catalisadores em fase homogênea _____	67
Tabela 2.6. Quantidade de Fe nos catalisadores heterogeneizados determinado por ICP-OES _____	74
Tabela 2.7. Parâmetros de raios-X da peneira molecular MCM-41 e dos catalisadores 5a/MCM-41 e 7a/MCM-41 _____	75
Tabela 2.8. Resultados das polymerizações de etileno utilizando os catalisadores homogêneos e heterogeneizados _____	77
Tabela 2.9. Bandas de absorção características do polietileno _____	83
Tabela 2.10. ΔH e grau de cristalinidade dos polímeros obtidos em diferentes temperaturas com os catalisadores heterogêneos e homogêneos _____	85

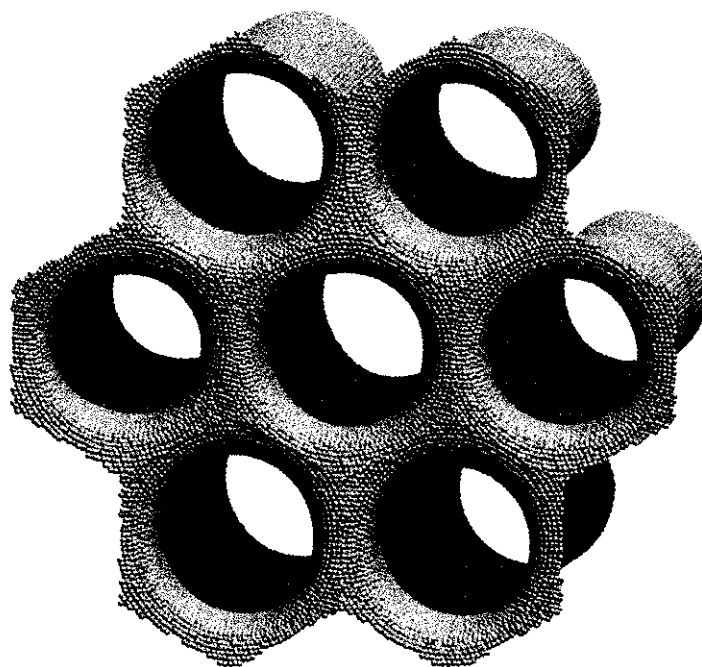
CAPÍTULO III. VISCOSIMETRIA

Tabela 3.1. Definição de tipos de viscosidade e suas respectivas relações _____	109
Tabela 3.2. Dados referentes às medidas viscosimétricas do polietileno obtido em fase homogênea com o catalisador 5a a -5°C _____	117
Tabela 3.3. Dados referentes às medidas viscosimétricas do polietileno obtido em fase homogênea com o catalisador 5a a 10°C _____	118
Tabela 3.4. Dados referentes às medidas viscosimétricas do polietileno obtido em fase homogênea com o catalisador 5a a 20°C _____	120

Tabela 3.5. Dados referentes às medidas viscosimétricas do polietileno obtido em fase homogênea com o catalisador 5a a 30°C _____	121
Tabela 3.6. Dados referentes às medidas viscosimétricas do polietileno obtido em fase homogênea com o catalisador 5a a 40°C _____	122
Tabela 3.7. Relação entre η_r e $[\eta]$ para $c = 0,1$ g/dL _____	123
Tabela 3.8. Dados referentes às medidas viscosimétricas do polietileno obtido em fase homogênea com o catalisador 5a em diferentes temperaturas _____	123
Tabela 3.9. Dados referentes às medidas viscosimétricas do polietileno obtido com o catalisador 5a /MCM-41 _____	125



I. Peneiras Moleculares



1.1. INTRODUÇÃO

1.1.1. Peneiras Moleculares Do Tipo MCM-41

Nas últimas décadas tem ocorrido um significativo avanço na síntese de materiais inorgânicos de estrutura aberta com formas e tamanhos de poros precisos. O desenvolvimento destes materiais é de grande importância em muitas áreas da ciência moderna e tecnológica nas quais o reconhecimento molecular é necessário, tais como catálise seletiva de forma, adsorção seletiva e processos de separação, sensores químicos e, mais recentemente, na área de nanotecnologia.¹⁻⁴

De acordo com a nomenclatura da IUPAC,⁵ sólidos porosos são classificados de acordo com o tamanho de poro (diâmetro) em três categorias: microporosos (< 2 nm), mesoporosos (20-50 nm) e macroporosos (> 50 nm). Na literatura tem sido relatada uma contínua atividade de pesquisa sobre a síntese e caracterização de materiais porosos. Entretanto, uma nova área de materiais porosos começou após a descoberta de mesofases ordenadas.⁶⁻⁹

A descoberta de uma nova classe de peneiras moleculares mesoporosas (M41S) abriu novas oportunidades para a concepção de catalisadores heterogêneos. No início da década de 1990, dois grupos de pesquisa publicaram trabalhos a respeito de peneiras moleculares mesoporosas cujo sistema de poros é bem definido. O primeiro grupo a relatar tais sistemas é ligado à Toyota e à Universidade de Waseda, no Japão.⁷ Logo a seguir, pesquisadores da Mobil Research and Development publicaram os primeiros resultados a respeito de uma família de materiais mesoporosos denominada M41S.⁶ Nesta família encontramos peneiras moleculares com estruturas hexagonais (MCM-41), cúbicas (MCM-48) e lamelares (MCM-50), que variam com a razão surfactante/SiO₂ (Figura 1.1).

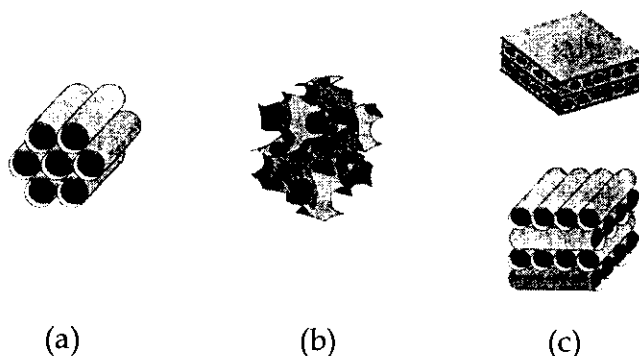


Figura 1.1. Estruturas da MCM-41 (a), MCM-48 (b) e MCM-50 (c).¹⁰

Esses materiais mesoporosos são sintetizados com o auxílio de moléculas surfactantes que atuam como um agente direcionador (*template*) no processo de polimerização tridimensional dos silicatos. Deste modo, o tamanho do poro pode ser, dentro de certos limites, alterado de acordo com a estrutura do agente direcionador utilizado. Além disso, a peneira molecular MCM-41 apresenta elevada estabilidade em relação à presença de água e à temperatura. Estas propriedades pouco usuais são decorrentes do processo de síntese, onde temos a intercalação de estruturas organizadas de moléculas orgânicas (surfactantes) e espécies silicato em fase aquosa.¹¹

Entre os materiais mesoporosos a MCM-41 tem se destacado devido a sua simplicidade estrutural e método de preparação, o que a torna um dos mais estudados entre os numerosos materiais mesoporosos reportados. A MCM-41 também foi identificada como o modelo mesoporoso mais adequado para o estudo de algumas características fundamentais de adsorção tais como efeito do tamanho de poro, histerese, etc, por apresentar canais cilíndricos/hexagonais relativamente uniformes. Além disso, a MCM-41 apresenta outras propriedades importantes que definitivamente a diferem da maioria dos materiais mesoporosos:

- forma bem definida de poro;
- estreita distribuição do tamanho de poro;
- possibilidade de sintetizar poros com dimensões entre 1,5 e 20 nm;

- excepcional capacidade de adsorção, como resultado do grande volume poroso ($> 0,6 \text{ cm}^3$);
- elevada área superficial ($\sim 700 - 1500 \text{ m}^2/\text{g}$);
- grande quantidade de grupos hidroxila (silanol) internos;
- excelente estabilidade térmica, hidrotérmica, química e mecânica;
- facilidade na modificação de suas propriedades superficiais.

Neste sistema, um novo conceito de síntese de materiais porosos foi empregado através da formação de um arranjo de cristal líquido de surfactante como agente direcionador de estrutura. A organização destes direcionadores é mais complexa do que aquela observada para as moléculas simples usadas nas sínteses de peneiras moleculares microporosas (zeólitas).

1.1.2. Procedimento Geral de Síntese

Várias estratégias de síntese da peneira molecular mesoporosa MCM-41 têm sido descritas na literatura. No método típico de síntese da MCM-41 uma solução aquosa contendo sílica (silicato de sódio, tetraetilortossilicato ou Aerosil 200 como fonte de sílica) é adicionada sob constante agitação a uma solução aquosa (alcalina) contendo micelas formadas pelo surfactante. Os surfatantes, normalmente haletos de amônio quaternário de baixo peso molecular, $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ ($n=8-22$) ou $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+$ ($n=12$ ou 16),^{10,12,13} que têm uma cabeça hidrofílica (solúvel em água) e um cauda hidrofóbica (insolúvel em água), são empregados como agentes direcionadores de estrutura. A fonte de sílica é hidrolisada e condensada formando uma espécie multidentada que coordena com a cabeça do surfactante. Nesta etapa, as espécies de sílica, o conjunto de surfactante na fase sílica-surfactante e o gel de mistura são formados. O pH da reação é então ajustado na faixa entre 8-12, usando um ácido mineral ou base como hidróxido de sódio ou tetrametilamônia. Dependendo da estratégia de síntese (hidrotérmica, microondas ou à temperatura

ambiente), o produto final pode ser obtido em uma faixa de 293 a 425 K em poucos minutos ou vários dias.

1.1.3. Aplicação da MCM-41

O sistema poroso obtido após a remoção do agente direcionador da MCM-41 apresenta canais com tamanho e forma bem definidos,¹⁴ o que a torna potencialmente útil como catalisador na produção de compostos químicos em larga escala e na química fina.^{15,16} A alta área superficial, o diâmetro de poro regular e bem definido, o grande volume poroso combinado com a alta estabilidade hidrotérmica, química e mecânica da MCM-41 são altamente compatíveis com um grande número de aplicações, tais como adsorção e separação, troca iônica, catálise e como hospedeiro molecular.

Nos últimos anos, a comunidade científica tem presenciado muitos trabalhos e uma rápida expansão das aplicabilidades relativas a este versátil material. A MCM-41 têm sido utilizada na separação de moléculas volumosas,¹⁷ em membranas¹⁸⁻²⁰ e em cromatografia,²¹⁻²³ e, principalmente, como catalisador heterogêneo em várias reações químicas.²⁴

1.1.3.1. Catalisador Heterogêneo

A regulamentação de rigorosas leis ambientais em todo mundo tem levado as indústrias a adotarem tecnologias limpas, ou seja, a utilização de processos que garantam a diminuição de resíduos danosos ao meio ambiente. Paralelamente a isto, há um aumento na restrição do uso de catalisadores homogêneos convencionais e tradicionais em processos catalíticos devido a problemas como custo, dificuldade na sua separação e reutilização, alta produção de resíduos, etc. Estes fatores têm acelerado a pesquisa de sistemas alternativos mais viáveis e neste contexto os catalisadores heterogêneos são interessantes, pois podem ser facilmente separados, recuperados e reutilizados após o término da reação.

Adicionalmente, eles podem ser utilizados tanto em fase líquida como em fase gasosa. Entretanto, o desenvolvimento de sistemas heterogêneos apropriados deve não apenas minimizar estas desvantagens mas, também, exibir atividades e seletividades comparáveis ou superiores às dos sistemas homogêneos existentes, para ser viável economicamente.

Neste contexto, a MCM-41 tem desempenhado um papel promissor em várias aplicações catalíticas incluindo fotocatalise, catálise enzimática e reações de oxidação e se apresenta como uma opção viável, tanto na área econômica quanto ambiental.²⁴⁻³⁰ Apesar de possuir uma estrutura neutra, que limita sua utilização na catálise, a MCM-41 apresenta grande utilidade como adsorvente, peneira molecular e suporte. Por outro lado, a estrutura da MCM-41 pode ser facilmente modificada pela incorporação de metais de transição em sua rede polimérica, criando assim, sítios cataliticamente ativos.

1.1.3.2. Heterogeneização de Catalisadores Homogêneos

A presença de uma grande quantidade de grupos hidroxila superficiais na MCM-41 possibilita que certos catalisadores homogêneos, como complexos inorgânicos e espécies organometálicas, possam ser ancorados ou imobilizados no interior dos canais mesoporosos. Neste caso, ocorre o isolamento dos sítios cataliticamente ativos em nível molecular, pois após a fixação da espécie ativa os processos reacionais passam a ocorrer dentro dos canais. Este processo confere uma característica importante para este novo material, uma vez que a liberdade espacial dentro dos canais é restrita e o sistema torna-se altamente estereoespecífico.

Devido ao seu grande volume de poro e à flexibilidade de tamanho de poro, a MCM-41 é uma candidata ideal para o encapsulamento de vários compostos. O encapsulamento de substâncias dentro dos canais, tais como moléculas orgânicas,

polímeros inorgânicos, semicondutores, enzimas e complexos metálicos, tem levado a uma revolução na área de química de materiais.^{13,15}

Muitos exemplos de catálise envolvendo MCM-41 têm sido apresentados, sendo uma parte significativa na forma de patentes da Mobil Oil Corporation. Nas comunicações feitas na literatura, encontramos exemplos de aplicação da MCM-41 como catalisadores ácido-base e de oxidação, envolvendo moléculas relativamente volumosas. Além disso, também ocorrem aplicações como suporte de outras espécies cataliticamente ativas.

A utilização desta peneira molecular como suporte para os catalisadores de polimerização foi pouco explorada na literatura. Entretanto, os primeiros resultados indicam que estes sistemas catalíticos apresentam grande potencial para a polimerização de olefinas.³¹

1.2. OBJETIVOS

Nesta parte do trabalho tivemos como objetivo:

- Síntese e caracterização de peneiras moleculares mesoporosas MCM-41.
- Estudo da dependência de alguns fatores de síntese com as propriedades físico-químicas das peneiras moleculares tais como: fonte de sílica, temperatura e tempo de síntese.

1.3. PARTE EXPERIMENTAL

1.3.1. Reagentes

Brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr, Aldrich), hidróxido de amônio 28-30% (NH₄OH, Synth), tetraetilortossilicato (TEOS, Aldrich), tetrametilortossilicato (TMOS, Acros), tetrapropilortossilicato (TPOS, Acros).

1.3.2 Síntese da MCM-41

A peneira molecular MCM-41 foi sintetizada à temperatura ambiente utilizando 12,5 mL de tetrametilortossilicato (TMOS), 8,3 mL de tetraetilortossilicato (TEOS) ou 16,2 mL de tetrapropilortossilicato (TPOS) como fonte de sílica, 2,5 g de brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr), 256,3 mL de hidróxido de amônio 28-30% (NH₄OH) e 335 mL de H₂O. A composição molar do gel de síntese foi 1,00 Si : 0,12 CTMABr : 69 NH₄OH : 450 H₂O. O gel foi agitado por um período entre 15 min e 20 h. O produto final foi filtrado, lavado com água e seco em estufa. A remoção do agente direcionador orgânico (CTMABr) da MCM-41 foi feita a 540°C sob fluxo de nitrogênio (100 mL/min) por 4 h e ar sintético por 12 h.

1.3.3. Caracterização das Peneiras Moleculares

1.3.3.1. Difratoograma de raios-X

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Shimadzu modelo XRD 6000, com radiação Cu K α . Os espectros foram registrados entre $2\theta = 1,5^\circ$ e 10° , com uma velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$.

1.3.3.2. *Análise Termogravimétrica*

As análises termogravimétricas foram realizadas sob fluxo de nitrogênio (100 mL/min) em uma termobalança DuPont 951 TGA. A velocidade de aquecimento foi de 10°C/min, na faixa de 25°C a 1000°C.

1.3.3.3. *Espectroscopia na Região do Infravermelho*

Os espectros na região do infravermelho foram registrados entre 4000 e 400 cm^{-1} em um espectrômetro Bomen MB-Series, a partir de pastilhas contendo uma mistura mecânica das peneiras moleculares com KBr. A resolução utilizada foi de 4 cm^{-1} .

1.3.3.4. *Análise da Estrutura Porosa*

As análises de adsorção e dessorção de nitrogênio foram obtidas a 77 K usando um equipamento Micromeritics ASAP 2010. As amostras foram tratadas a 423 K por 12 h antes das medidas serem realizadas. As medidas de área superficial específica, volume de poro e diâmetro médio de poro foram obtidas utilizando o método BET (Brunauer-Emmett-Teller).

1.3.3.5. *Análise de Densidade*

As análises de densidade das MCM-41 foram realizadas utilizando um equipamento Micromeritics Multivolume Picnometer -1305.

1.3.3.6. *Microscopia*

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas nos microscópios Zeiss DSM940A e Jeol JSM-T300.

1.4. Resultados e Discussão

1.4.1. Síntese da MCM-41

Várias estratégias de síntese da MCM-41 têm sido descritas na literatura utilizando Aerosil 200 ou TEOS como fonte de sílica e variando o processo de formação da estrutura do material.^{10,15} Entretanto, existem poucos trabalhos na literatura descrevendo a utilização de outros tetraalquilortossilicatos, principalmente TMOS e TPOS. Os processos de síntese normalmente são realizados em uma ampla faixa de temperatura, da ambiente até 250°C, com tempos que variam de 5 min a 14 dias.²⁷

Neste trabalho, as peneiras moleculares mesoporosas foram sintetizadas à temperatura ambiente com um controle preciso do pH da solução (pH = 11,5). Este parâmetro é importante para os métodos de síntese que utilizam TEOS como fonte de sílica. Segundo Cai *et al.*³² utilizando um pH entre 11,3-11,6 obtêm-se estruturas mesoporosas altamente ordenadas. É importante salientar a baixa relação surfactante/Si de 0,12 utilizada neste método, uma vez que normalmente se utilizam razões próximas a 1.¹⁰ Nesta etapa do trabalho, além do TEOS, utilizamos TMOS e TPOS como fonte de sílica para a síntese da MCM-41.

A formação deste tipo de material esteve inicialmente relacionada a um mecanismo do tipo cristal líquido, onde as estruturas micelares do surfactante dão origem aos canais e se arranjam de modo a fornecer a estrutura hexagonal encontrada na MCM-41 (Figura 1.2).³³

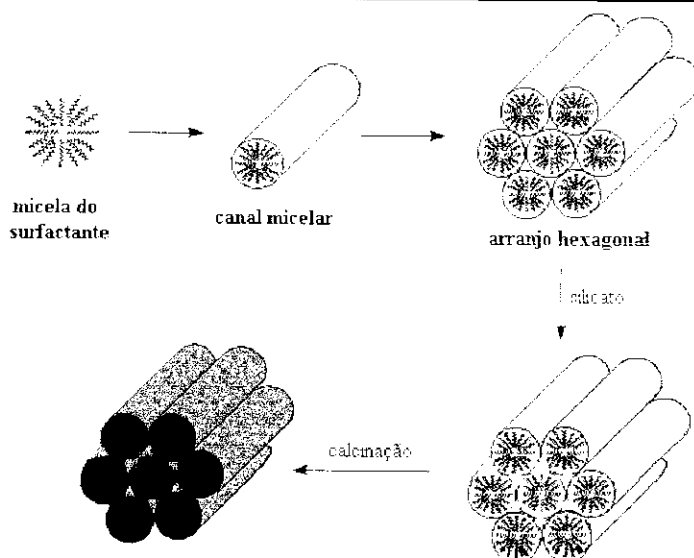


Figura 1.2. Formação da MCM-41 a partir de micelas do surfactante.

Entretanto, uma modificação neste mecanismo foi recentemente proposta.³⁴ O bastão ou canal micelar só seria formado na presença de espécies silicato, que seriam as responsáveis pelo ordenamento do surfactante. Hoje, há um consenso de que a formação desses materiais na presença de surfactantes iônicos ocorre *via* mecanismo cooperativo, no qual as interações eletrostáticas entre os íons inorgânicos e o surfactante têm um papel essencial na determinação da morfologia da mesofase obtida. Este mecanismo é composto basicamente de três etapas (Figura 1.3).³⁴

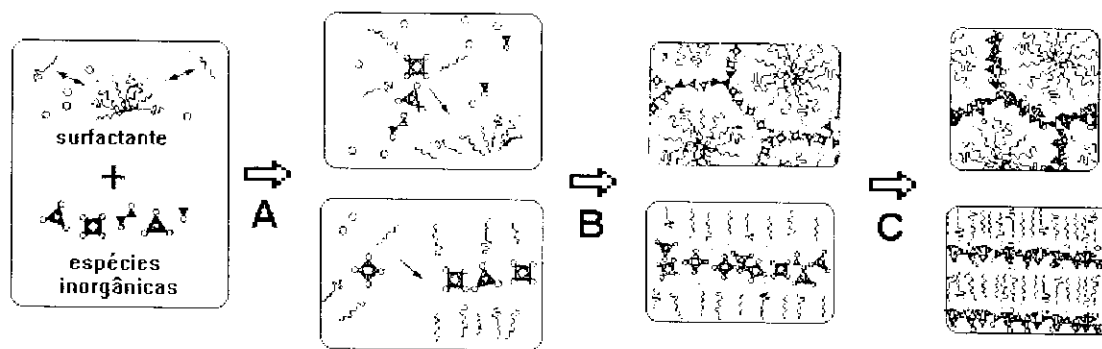


Figura 1.3. Mecanismo de formação do cristal líquido.

O primeiro passo, comandado pelas interações eletrostáticas, consiste na formação de pares iônicos entre espécies inorgânicas e o surfactante (A). Os pares iônicos se auto-organizam em uma mesofase, correspondente à formação do cristal líquido com estrutura hexagonal, lamelar ou cúbica (as duas primeiras exemplificadas em (B)). Dependendo da relação surfactante/espécies inorgânicas, do pH e da temperatura, podem ser formadas diferentes estruturas nesta etapa. O passo final é a condensação de espécies inorgânicas, levando à formação de uma estrutura rígida (C).³⁴

Após o processo de síntese das peneiras moleculares mesoporosas, a etapa final, e não menos importante, é a remoção do agente direcionador de estrutura dos canais destes materiais. A remoção dos surfactantes das MCM-41 sintetizadas foi realizada utilizando um reator de vidro e um formo a 540°C, com taxa de aquecimento de 1°C/min. Observamos que a taxa de aquecimento inicial é determinante para que a estrutura do material não seja colapsada e mantenha um bom ordenamento estrutural.

1.4.2. Caracterização da MCM-41

1.4.2.1. Difração de raios-X

Os materiais da família M41S apresentam difratogramas típicos, contendo um pico principal em baixo ângulo (em torno de $2\theta = 2^\circ$). As demais difrações possuem intensidade muito menor e ocorrem abaixo de $2\theta = 10^\circ$. O difratograma da MCM-41, Figura 10, mostra 4 picos situados entre $2\theta = 2$ a 6° (2θ). Estes sinais podem ser indexados a uma cela unitária hexagonal como (100), (110), (200) e (210). Não há nenhuma ordem presente ao longo do eixo l ($l = 0$), que é geralmente atribuído à falta de ordem ao longo do eixo dos canais. Além da estrutura relativa à MCM-41, o difratograma indica que não há cristalinidade presente, uma vez que nenhuma reflexão é observada em ângulos maiores. Entretanto, como o arranjo atômico da MCM-41 não é cristalino, Cheng *et al.*³⁵ sugeriram que o termo

cristalinidade seja usado apenas como referência à disposição regular dos canais, que representa o único elemento de ordem no material.

Foram realizados estudos variando o tempo de reação com o objetivo de verificar o desenvolvimento estrutural da MCM-41. Em estudo semelhante, Ortlam *et al.*³⁶ observaram que a estrutura hexagonal da MCM-41 pode ser formada após 1 hora de reação a 104°C e que 90% dos arranjos de canais hexagonais são formados após 5-6 h, ao passo que o completo desenvolvimento da estrutura mesoporosa ocorre após 72 h. Os difratogramas obtidos das MCM-41 em diferentes tempos de reação são mostrados na Figura 1.4.

Nós podemos observar que o arranjo estrutural da MCM-41 é formado após 15 min de reação e se mantém com tempos de reações maiores. Isto pode ser explicado pelo rápido processo de hidrólise do TMOS, TEOS e TPOS, auxiliado pelo controle do pH e uma eficiente condensação nesta condição de síntese. Entretanto, estes materiais demonstraram pouca estabilidade térmica, uma vez que a estrutura colapsou durante o processo de remoção do agente direcionador de estrutura, mesmo quando foi utilizada taxa de aquecimento menor. Somente tempos de cristalização acima de 2 h permitiram a formação de MCM-41 com alta estabilidade térmica. Uma outra característica importante dos difratogramas obtidos é o aumento das intensidades dos picos e o deslocamento da posição 2 θ para um valor menor, indicando um aumento da cela unitária.

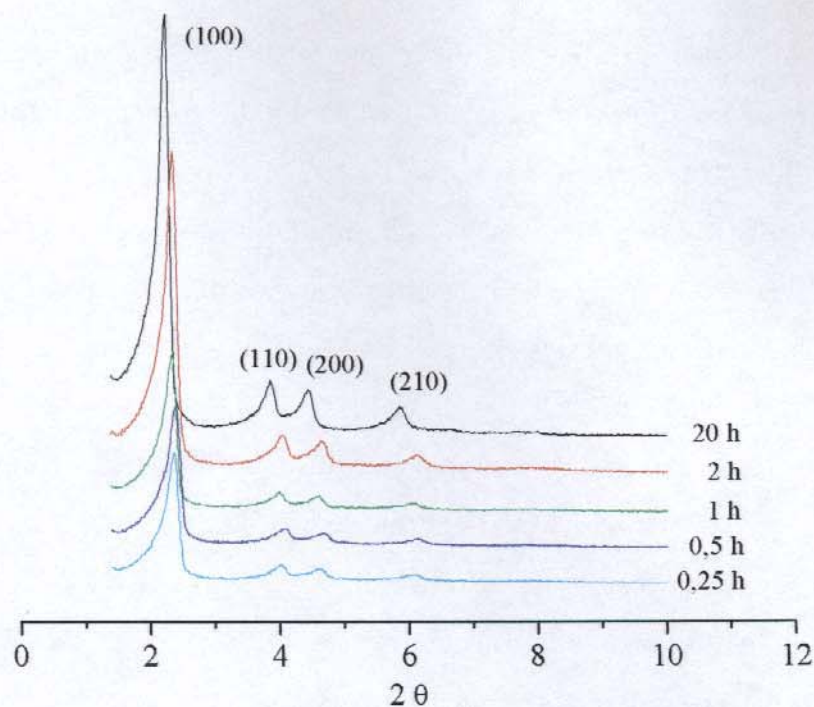


Figura 1.4. Difratomogramas das amostras de MCM-41 não calcinadas sintetizadas com diferentes tempos de reação, usando TPOS como fonte de sílica.

Quando as MCM-41 foram submetidos ao processo de calcinação, as intensidades dos picos diminuíram e a posição 2θ foi deslocada para valores maiores, indicando uma contração da cela unitária. Este processo é causado pela remoção do agente direcionador de estrutura dos canais e condensação dos grupos silanol nas paredes, uma vez que o processo de calcinação é realizado a altas temperaturas. Observamos também o desaparecimento do pico (210) devido provavelmente a uma redução na ordem da estrutura após a calcinação. Os difratogramas das MCM-41 não calcinadas e calcinadas são mostradas na Figura 1.5.

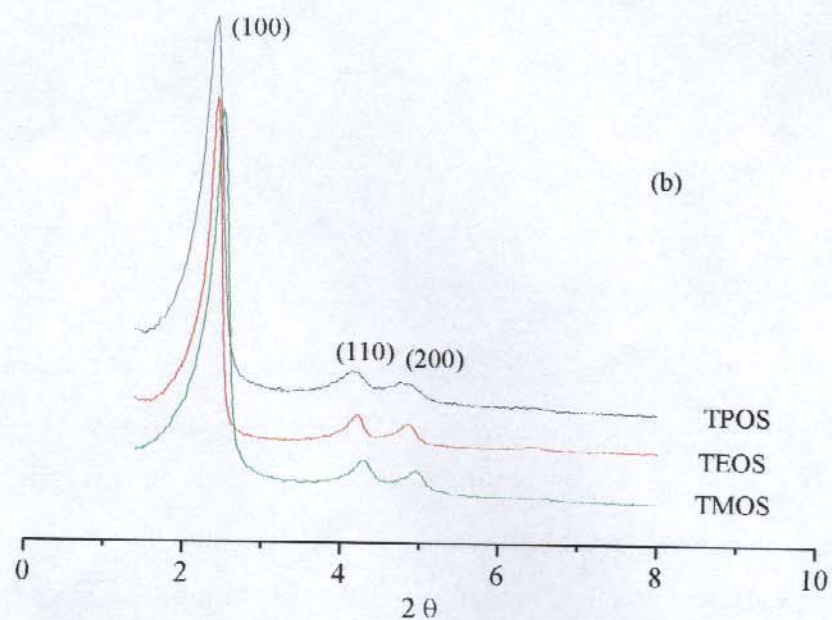
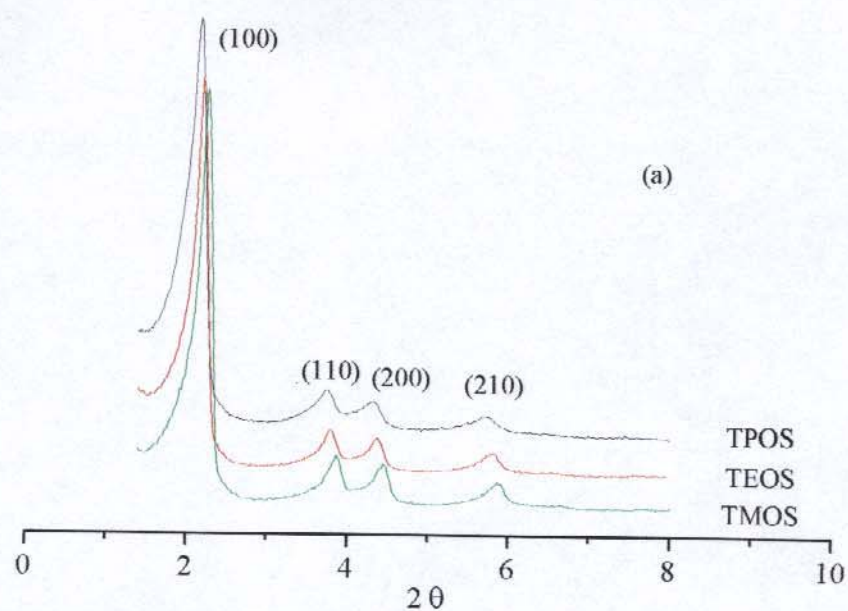


Figura 1.5. Difrátogramas das MCM-41 (a) não calcinadas e (b) calcinadas, usando TMOS, TEOS e TPOS como fonte de sílica.

Os ângulos 2θ observados, os índices de Miller (hkl) e os parâmetros da cela unitária a_o calculados por regressão linear usando a equação

$$a_o^2 = 4d^2(h^2 + k^2 + hk)/3 \quad (1.1)$$

são listados na Tabela 1.1.

Tabela 1.1. Parâmetros de raios-X das amostras de MCM-41 sintetizadas usando TMOS, TEOS e TPOS como fonte de sílica.

Fonte de sílica	hkl	2θ observado ($^\circ$)	d_{hkl} (nm)	a_o (nm)
TMOS	100	2,26	3,91	4,50
	110	3,86	2,29	
	200	4,46	1,98	
	210	5,86	1,54	
TMOS-calc.	100	2,50	3,53	4,08
	110	4,28	2,05	
	200	4,96	1,78	
	210	n.o. ^a	----	
TEOS	100	2,20	4,01	4,63
	110	3,80	2,32	
	200	4,38	2,02	
	210	5,80	1,52	
TEOS-calc	100	2,44	3,62	4,17
	110	4,22	2,09	
	200	4,86	1,82	
	210	n.o.	----	
TPOS	100	2,16	4,09	4,71
	110	3,76	2,35	
	200	4,34	2,03	
	210	5,72	1,54	
TPOS-cal	100	2,42	3,65	4,21
	110	4,18	2,11	
	200	4,84	1,83	
	210	n.o.	----	

^a n.o. = não observado.

calc. = calcinada

É importante observar que com o aumento do número de átomos de carbono na cadeia do grupo alcóxi as posições dos picos 2θ são deslocadas para um valor menor e, conseqüentemente, obtêm-se parâmetros de cela unitária maiores. Após o processo de calcinação das amostras foi observada uma contração média de 9 % ($\Delta a_o = 0,4 - 0,5$ nm) na cela unitária. Este valor está próximo ao observado por Cai *et al.*³⁷ em condições de síntese semelhantes.

1.4.2.2. Espectroscopia no Infravermelho

O espectro no infravermelho da MCM-41, Figura 1.6, apresenta vibrações semelhantes às das sílicas amorfas. No espectro da MCM-41 não calcinada, observamos duas bandas a 2916 cm^{-1} e 2844 cm^{-1} relativas ao estiramento C-H de grupos CH_3 - e CH_2 - do agente direcionador, uma banda a 1629 cm^{-1} , relativa à deformação da ligação O-H da água, e uma banda a 1489 cm^{-1} devida à deformação da ligação C-H em grupos CH_2 - do agente direcionador.³⁸ Na região entre 1400 e 450 cm^{-1} temos as bandas referentes às vibrações fundamentais da rede.³⁹ No espectro no infravermelho da MCM-41 calcinada, observa-se o desaparecimento das bandas do agente direcionador, indicando assim, sua remoção durante a calcinação.

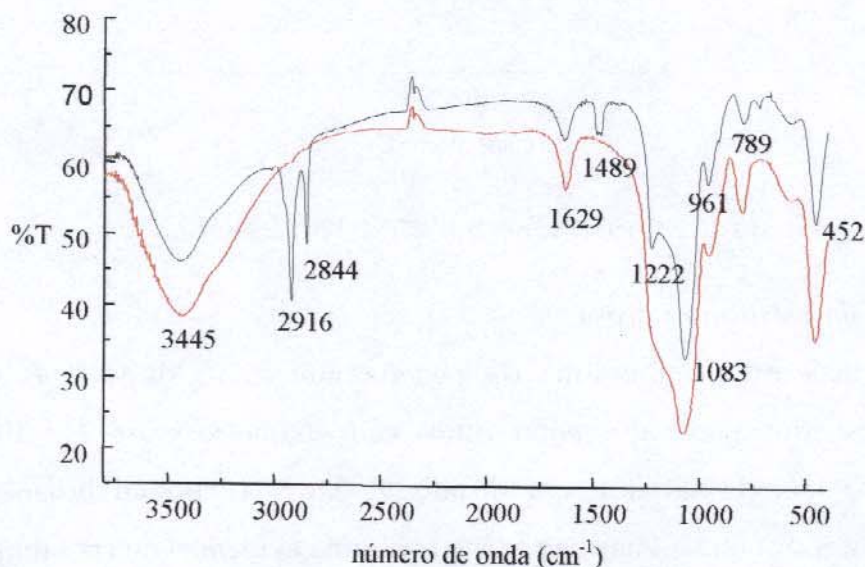


Figura 1.6. Espectro no IV da MCM-41 calcinada (—) e não calcinada (—).

1.4.2.3. Análise Termogravimétrica

A análise térmica (Figura 1.7) mostra que a MCM-41 (calcinada) perde aproximadamente 12% de massa da sua estrutura quando submetida a um tratamento térmico. A primeira perda de massa ocorre abaixo de 200°C e é

atribuída à dessorção das moléculas de água fisissorvidas sobre a superfície externa ou ocluídas nos mesoporos da MCM-41. A segunda perda de massa, acima de 200°C, ocorre devido à perda de moléculas de água formadas pela condensação dos grupos silanol adjacentes, para formar siloxanos.⁴⁰

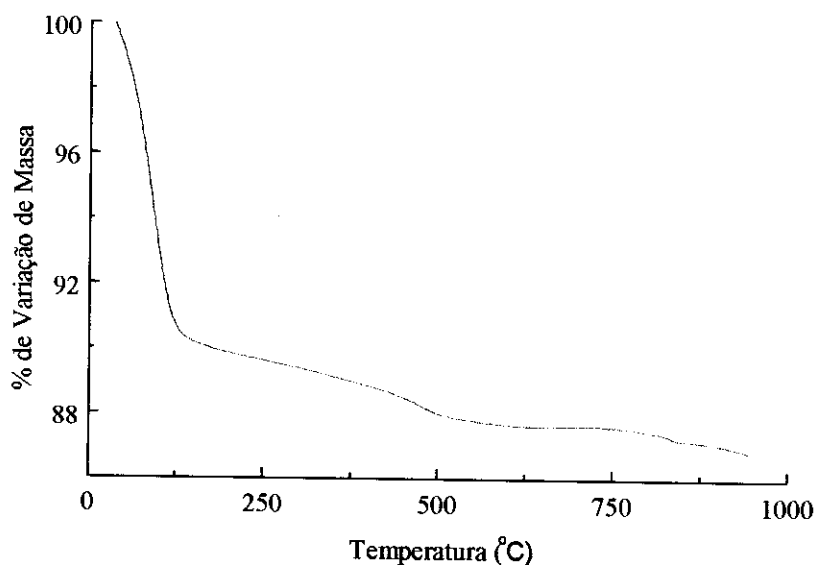


Figura 1.7. Termograma da MCM-41 calcinada.

1.4.2.4. Análise da Estrutura Porosa

Uma característica importante da peneira molecular MCM-41 é a sua estrutura porosa, que pode apresentar poros com diâmetro entre 2 e 10 nm, dependendo do método de síntese utilizado. A MCM-41 possui organização estrutural a longas distâncias, mas não existe nenhuma evidência de cristalinidade em suas paredes. A Figura 1.8 mostra uma representação esquemática do rearranjo mesoporoso da MCM-41.

A primeira informação importante sobre a superfície e porosidade obtida através dos experimentos de adsorção e dessorção de nitrogênio são as isotermas. Elas podem revelar o tipo de porosidade presente em uma amostra desconhecida. As análises de adsorção e dessorção de nitrogênio das MCM-41 apresentaram uma isoterma do tipo IV, como definido pela *International Union of Pure and Applied*

Chemistry (IUPAC).⁴¹ Entretanto, a isoterma obtida para a MCM-41 sintetizada usando TMOS como fonte de sílica pode ser considerada do tipo I, uma vez que ela apresenta uma inflexão característica do processo de condensação capilar muito pequena. As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio obtidas a 77 K das MCM-41 calcinadas são mostradas na Figura 1.9.

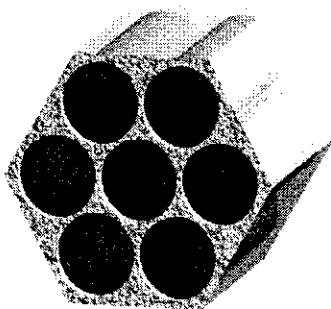


Figura 1.8. Representação esquemática do rearranjo mesoporoso da MCM-41.

Para MCM-41, podemos observar três estágios bem definidos nas isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio. A primeira etapa é uma adsorção a baixa pressão relativa, p/p_0 , correspondendo à adsorção de mono e de multi-camadas sobre as paredes dos poros. O aumento do volume adsorvido a baixa pressão é seguido por uma etapa com um ponto de inflexão a pressão relativa intermediária, que é devido à condensação capilar dentro dos poros. O último estágio é um platô a pressão relativa maior, associado com a adsorção de multicamadas sobre a superfície externa do material.⁴² Isto indica que os mesoporos foram totalmente preenchidos. O fato da inflexão na isoterma (c) ser mais inclinada indica que a MCM-41 sintetizada com TPOS como fonte de sílica apresenta uma distribuição do tamanho de poros mais estreita. Isto pode ser relacionado com o fato do TPOS hidrolisar mais lentamente quando comparado com TEOS e principalmente com TMOS.

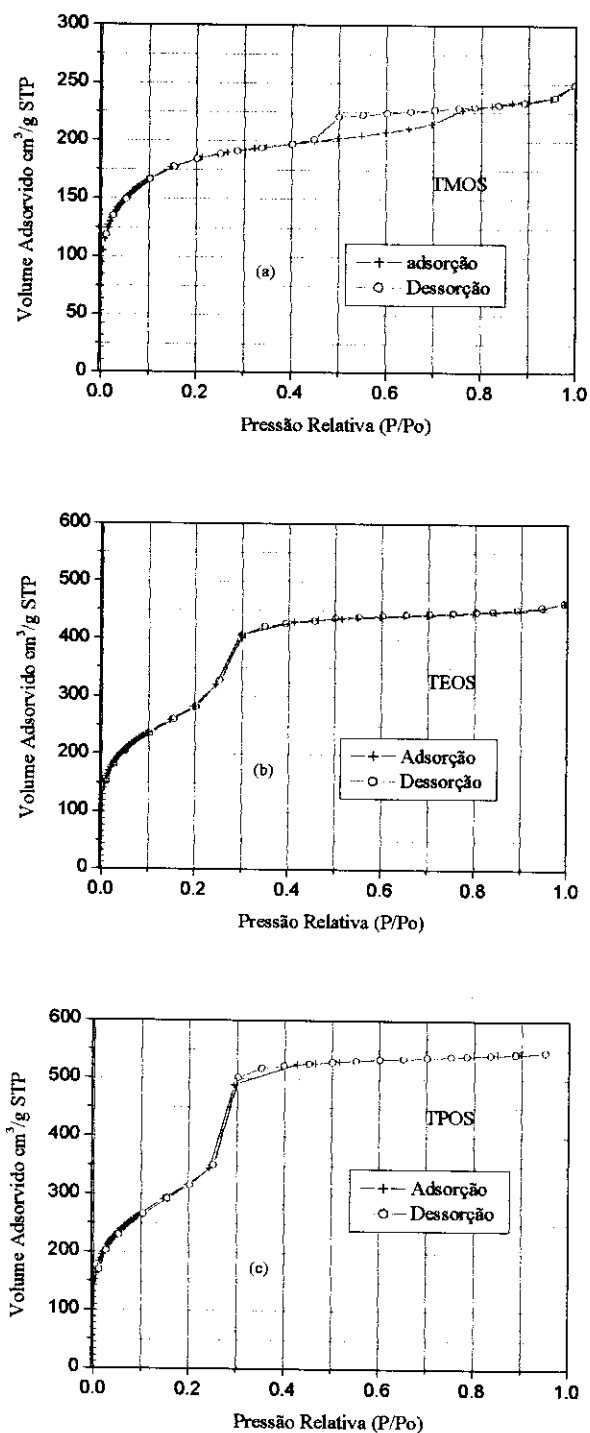


Figura 1.9. Isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio obtidas a 77 K das MCM-41 calcinadas sintetizadas com (a) TMOS, (b) TEOS e (c) TPOS como fonte de sílica.

O método mais comumente utilizado para calcular a distribuição de tamanho de poro de materiais mesoporosos se baseia no modelo de Barrett-Joiner-Halenda (BJH).⁴³ Entretanto, nós não aplicamos este modelo, pois ele apresentou valores subestimados de diâmetro de poro. Isto provavelmente ocorre devido à instabilidade do menisco do nitrogênio líquido dentro dos mesoporos. Utilizamos, então, o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET)⁴⁴ para calcular o volume de poro específico, a área superficial específica e o diâmetro médio de poro.

Uma importante característica dos resultados obtidos através da análise de adsorção de nitrogênio é que os valores de volume de poro específico, área superficial específica e diâmetro médio de poro tornam-se maiores com o aumento do comprimento da cadeia carbônica do grupo alcóxi. A MCM-41 sintetizada usando TMOS como fonte de sílica apresentou os menores valores de volume de poro específico, área superficial específica e diâmetro médio de poro. Por outro lado, a MCM-41 sintetizada usando TPOS como fonte de sílica apresentou valores maiores de volume de poro específico, área superficial específica e diâmetro médio de poro. Considerando que os canais da MCM-41 são cilíndricos, o diâmetro D dos mesoporos foi calculado de acordo com o método de Gurvitsch. A equação usada foi

$$D_{4v/S} = 4V_{mes}/S_{BET} \quad (1.3)$$

sendo V_{mes} o volume estimado pela isoterma de adsorção de N_2 e S_{BET} a área superficial BET.

A espessura da parede dos poros das MCM-41 foi calculada pela diferença do parâmetro de cela unitária a_0 , determinada por difração de raios-X, e o diâmetro de poro através da equação

$$e = a_0 - D \quad (1.4)$$

Os valores obtidos estão de acordo com a literatura, exceto para a MCM-41 sintetizada com TMOS, que apresentou $e = 1,83$ nm. Entretanto, estes valores são apenas estimados, uma vez que ainda não existe nenhum método de análise

preciso para diâmetro de poro. Portanto, devemos ser cautelosos com os valores de e obtidos usando diferentes técnicas de análises, pois elas apresentam alguns problemas ou limitações.

Um sumário de todas as propriedades das MCM-41 (preparadas usando diferentes tetraalcóxissilanos) obtidas por adsorção de nitrogênio, difração de raios-X e análise de densidade é mostrado na Tabela 1.2.

Tabela 1.2. Propriedades das amostras de MCM-41 calcinadas preparadas utilizando diferentes tetraalquilortossilanos, obtidas por adsorção de nitrogênio, difração de raios-X e análise de densidade.

Fonte de sílica	Volume de poro específico cm ³ /g	Área superficial específica m ² /g	Diâmetro médio de poro (Isoterma-N ₂) nm	Espessura da parede (nm)	Densidade (g/mL)
TMOS	0,39	685	2,25	1,83	2,00
TEOS	0,72	1002	2,86	1,31	1,96
TPOS	0,84	1127	2,99	1,22	1,81

1.4.2.5. Microscopia

Microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para determinar a morfologia e o tamanho das partículas da MCM-41 sintetizadas. As micrografias das MCM-41, preparadas a partir de TMOS, TEOS e TPOS, são mostradas na Figura 1.10. As partículas apresentaram um tamanho que varia de 0,5 μm a 2,0 μm , com um diâmetro médio de 1,1 μm . Enquanto as partículas das MCM-41 sintetizadas com TEOS e TPOS apresentaram uma morfologia mais definida, a MCM-41 sintetizada com TMOS apresentou uma morfologia com partículas fundidas. Isto pode ser atribuído ao rápido processo de hidrólise do TMOS, que pode provocar a coalescência das partículas.

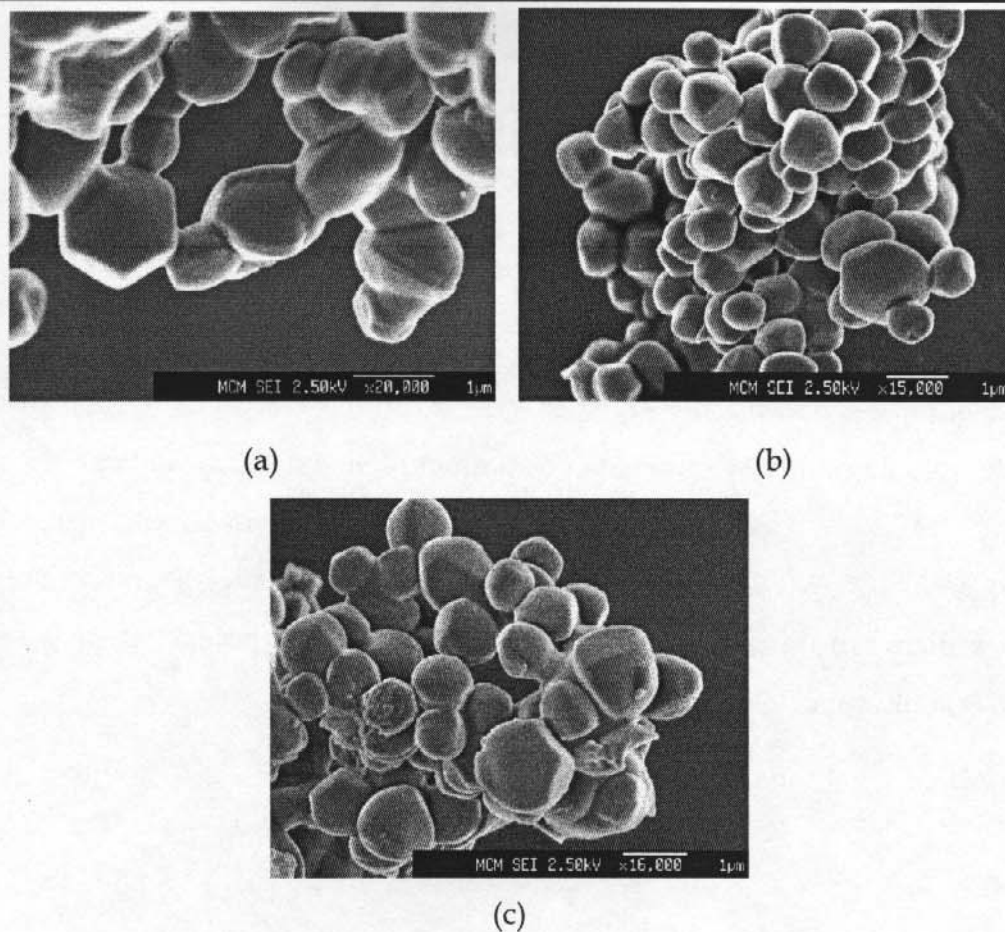


Figura 1.10. Microscopia eletrônica de varredura das MCM-41 usando (a) TMOS, (b) TEOS e (c) TPOS como fonte de sílica.

1.5. CONCLUSÃO

O método de síntese das peneiras moleculares MCM-41 à temperatura ambiente, usando as fontes de sílica TMOS, TEOS e TPOS, mostrou-se extremamente eficiente, uma vez que foram obtidos materiais com bons ordenamentos estruturais. Observamos que o arranjo estrutural da MCM-41 é formado após 15 min, mas somente após um tempo de cristalização superior a 2 h obtivemos MCM-41 com alta estabilidade térmica. As peneiras moleculares, com exceção da TMOS/MCM-41, apresentaram alta área superficial, grande volume poroso e diâmetro de poro, o que as tornam candidatas potenciais para serem utilizadas como suporte para vários catalisadores.

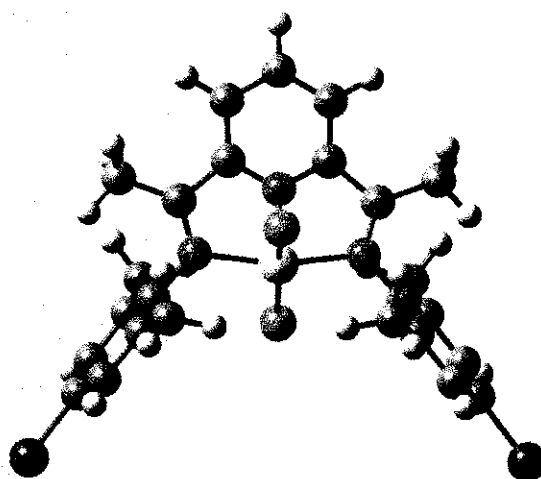
1.6. BIBLIOGRAFIA

- [1] T. J. Barton, L. M. Bull, W. G. Klemperer, D. A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P. A. Monson, G. Pez, G.W. Scherer, J. C. Vartuli e O. M. Yaghi, *Chem. Mater.*, **11**, 2633 (1999).
- [2] Y. Ma, W. Tong e H. Zhou, L. Suib, *Microporous Mesoporous Mater.*, **37**, 243 (2000).
- [3] A. K. Cheetham, G. Férey e T. Loiseau, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **38**, 3269 (1999).
- [4] P. Behrens, *Adv. Mater.*, **5**, 127 (1993).
- [5] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. Ramsay, K. S. W. Sing e K. K. Unger, *Pure Appl. Chem.*, **66**, 1739 (1994).
- [6] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli e J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
- [7] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda e C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990).
- [8] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olsen, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins e J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10835 (1992).
- [9] S. Inagaki, Y. Fukushima e K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 680 (1993).
- [10] S. Bis e M. L. Occelli, *Catal. Rev.*, **40**, 329 (1998).
- [11] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R.S. Maxwell, G.D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke e B.F. Chmelka, *Science*, **261**, 1299 (1993).
- [12] S. Namba, A. Mochizuki, M. Kito, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **117**, 257 (1998).
- [13] S. Parasuraman, K. B. Suresh e G. S. Chandrashekar, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 3237 (2001).
- [14] P. Behrens e G.D. Stucky, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 696 (1993).
- [15] A.L. Feig e S.J. Lippard, *Chem. Rev.*, **94**, 759 (1994).
- [16] P. B. Venuto, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 811 (1997).
- [17] T. Sano, K. Doi, H. Hagimoto, Z. Wang, T. Uozumi e K. Soga, *Chem. Commun.*, 733 (1999).
- [18] Q. Huo, R. Leon e G. D. Stucky, *Science*, **268**, 1324 (1995).
- [19] N. Uekawa e K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 8719 (1998).
- [20] M. Ogawa, H. Ishikawa e T. Kikuchi, *J. Mater. Chem.*, **8**, 1783 (1998).
- [21] M. Grün, A. A. Kurganov, S. Schacht, F. Schüth e K. K. Unger, *J. Chromatogr. A*, **740**, 1 (1996).
- [22] M. Grün, I. Lauer e K. K. Unger, *Adv. Mater.*, **9**, 254 (1997).

-
- [23] M. Raimondo, P. M. Sinibaldi, A. De Stefanis e A. A. G. Tomlinson, *Chem. Commun.*, 1343 (1997).
- [24] R. A. Sheldon, M. Wallau, I. W. C. E. Arends e U. Schuchardt, *Acc. Chem. Res.*, **31**, 485 (1998).
- [25] A. Corma, *Chem. Rev.*, **97**, 2373 (1997).
- [26] A. Corma e D. Kumar, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **117**, 201 (1998).
- [27] A. Sayari, *Chem. Mater.*, **8**, 1840 (1996).
- [28] R. A. Sheldon, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **1**, 101 (1996).
- [29] K. R.; Kloetstra e H. van Bekkum, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, , 1005 (1995).
- [30] Y. Xu e C. H. Langford, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 3115 (1997).
- [31] Y. S. Ko, T. K. Han, J. W. Park e S. I. Woo, *Macromol. Rapid Commun.*, **17**, 749 (1996).
- [32] Q. Cai, W. Y. Lin, F. S. Xiao, W. Q. Pang, X. H. Chen e B. S. Zou, *Microporous Mater.*, **32**, 1 (1999).
- [33] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K.P. Schmitt, C.T.W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins e J. L. Schlenker; *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
- [34] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth e G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, **6**, 1176 (1994).
- [35] C. F. Cheng, W. Zhou, D. H. Park, J. Klinowski, M. Hargreaves e L. F. Gladden, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 359 (1997).
- [36] A. Ortlam, J. Rathousky, G. Schulz-Ekloff e A. Zukal, *Microporous Mater.*, **6**, 171 (1996).
- [37] Q Cai, W-Y Lin, F-S Xiao, W-Q Pang, X-H Chen e B-S Zou, *Microporous Mesoporous Mater.* **32**, 1 (1999).
- [38] M. D. Alba, Z. Luan e J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, **100**, 2178 (1996)
- [39] G. Centi, S. Perathoner, F. Trifiro, A. Aboukais, C. F. Aissi e M. Guelton, *J. Phys. Chem.*, **96**, 2616 (1992).
- [40] R. Schmidt, D. Akporiaye, M. Stöcker e O. H. Ellestad, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 61 (1994).
- [41] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol e T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 603 (1985).
- [42] P. J. Branton, P. G. Hall e K. S. W. Sing, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1257 (1993).
- [43] E. P. Barrett, L. G. Joyner e P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 373 (1951).
- [44] S. Brunauer, P. H. Emmett e E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1553 (1937).



II. Sistema Catalítico e Polimerização



2.1. INTRODUÇÃO

2.1.1. Polietileno

Poucas áreas científicas têm levado a um impacto tão profundo sobre a humanidade quanto as descobertas e avanços concentrados na ciência de polímeros. A descoberta de diferentes métodos de polimerização, juntamente com significantes avanços teóricos na síntese e no processamento de polímeros iniciada no século passado, tem propiciado o desenvolvimento de uma enorme variedade de polímeros que se faz presente a todo o momento em nosso cotidiano. Em nosso mundo moderno, os polímeros claramente desempenham um papel essencial na manutenção e melhoramento da qualidade da vida humana.

Recentes pesquisas levaram ao desenvolvimento de catalisadores altamente ativos na polimerização de monômeros polares e olefínicos. Os materiais poliméricos obtidos apresentam propriedades especiais com estruturas diferenciadas em relação aos polímeros obtidos por sistemas catalíticos de gerações anteriores.^{1,2}

Entre as diferentes classes de polímeros, as poliolefinas, como os polietilenos e os polipropilenos, vêm apresentando um destaque especial devido, principalmente, às suas propriedades físicas e a sua aplicabilidade. Em 1995, 53,6 x 10⁶ ton de poliolefinas foram produzidas em todo o mundo. Esta quantidade representa 47% da produção mundial de plásticos. Devido à sua importância comercial, os polietilenos têm atraído um significativo interesse industrial por apresentarem grande versatilidade em termos de propriedades, que os tornam apropriados para diversas aplicações em diferentes áreas.^{3,4}

O polietileno (PE) é um polímero termoplástico (material que pode ser moldado com o aumento da temperatura) da família das poliolefinas, obtido através da polimerização do etileno. É um sólido parcialmente cristalino, formado por quantidades relativas de fases amorfa e cristalina. A fase cristalina é responsável pela rigidez do material, enquanto a fase amorfa é responsável pela flexibilidade e alta resistência ao impacto. O grau de cristalinidade do polietileno é altamente dependente das ramificações das cadeias poliméricas, e situa-se entre 40 e 95%, dependendo do processo de polimerização.

A massa molar do polietileno é influenciada pelo processo de polimerização e, principalmente, pela temperatura utilizada durante a sua síntese. Para uma mesma estrutura macromolecular, as propriedades do polímero variam progressivamente com a massa molar. Com o aumento da massa molar do polímero, ocorrem aumentos na viscosidade de suas soluções, no ponto de amolecimento, na resistência à tração, bem como uma diminuição de solubilidade.⁵

Devido às suas características, o polietileno pode ser amplamente utilizado na fabricação de utensílios industriais e domésticos, com uma produção mundial de 37 milhões de toneladas em 1995.⁶ Dependendo das condições reacionais, do comômero e do sistema catalítico empregado na polimerização, cinco tipos diferentes de polietileno podem ser produzidos:

- Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE)
- Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE)
- Polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE)
- Polietileno de ultra alta massa molar (PEUAMM ou UHMWPE)
- Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD ou ULDPE)

A preparação de materiais poliméricos requer uma série de condições para que se atinjam rendimentos satisfatórios dos produtos desejados, com o mínimo de subprodutos. As principais técnicas de polimerização podem ser classificadas em dois grandes grupos: sistema homogêneo e sistema heterogêneo.

Dependendo do processo de síntese adotado, pode-se obter polímeros de características físicas e químicas diferentes, passando de um material flexível e mole a um duro com aplicações bastante distintas. A massa molar dos polímeros e a estrutura macromolecular são importantes fatores que afetam as propriedades do material. Do ponto de vista tecnológico, os materiais poliméricos devem apresentar resistência mecânica satisfatória. Essa resistência depende do grau de compactação molecular, que por sua vez é função da possibilidade de disposição ordenada das macromoléculas. As propriedades físicas dos polímeros estão relacionadas à resistência das ligações covalentes, à rigidez dos segmentos na cadeia polimérica e à energia de coesão intermoleculares.⁵

De uma maneira geral, as propriedades mecânicas dos polietilenos são fortemente influenciadas pela massa molar, distribuição da massa molar, ramificações, cristalinidade, orientação e estrutura morfológica. Vários trabalhos foram publicados recentemente descrevendo a influência destes fatores sobre as propriedades mecânicas dos polietilenos obtidos com os diferentes tipos de sistemas catalíticos.⁷⁻¹⁰

2.1.2. Catalisadores Utilizados nas Polimerizações de Etileno

A diversidade de polietilenos, em grande parte, deve-se à utilização de diferentes sistemas catalíticos (Figura 2.1). Assim, é válido ressaltar algumas diferenças e algumas características desses catalisadores.

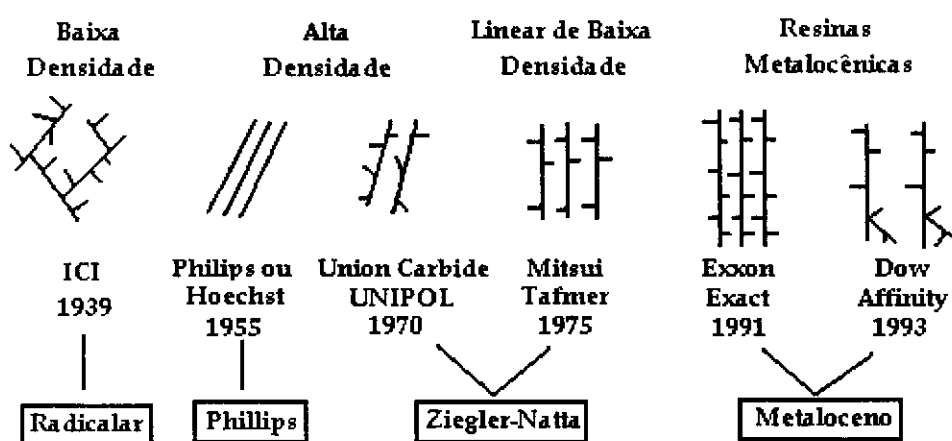


Figura 2.1. Processos catalíticos utilizados na polimerização de α -olefinas.¹¹

2.1.2.1. Sistema Radicalar

O polietileno foi produzido inicialmente por pesquisadores da *Imperial Chemical Industries* (ICI), em 1933 no Reino Unido¹², através de um sistema no qual o etileno foi submetido a altas temperaturas e pressões na presença de oxigênio, resultando em polímeros de baixa densidade (PEBD), pois apresentaram um alto grau de ramificações, tanto longas como curtas. Como este tipo de reação é altamente exotérmica, uma das principais dificuldades do processo é a remoção do excesso de calor do meio reacional. Até recentemente, nenhum outro meio comercial para sintetizar PE altamente ramificado se mostrou eficaz. Os polietilenos comerciais foram produzidos exclusivamente por este processo até o início da década de 1950.

2.1.2.2. Sistema Heterogêneo

No início dos anos 50 duas novas rotas de síntese foram desenvolvidas: uma utilizando como catalisador óxido de cromo impregnado em sílica (Processo Phillips)¹³ e outra utilizando haletos de metais de transição (TiCl_4 e TiCl_3) combinados com alquilalumínio (Processo Ziegler-Natta).¹⁴

Com o advento dos catalisadores Ziegler-Natta, polímeros foram produzidos sob pressões menores e se apresentaram bem menos ramificados. Em função disso, o polietileno apresentou maior ponto de fusão (125 a 135°C) do que o produzido sob altas pressões (105 a 120°C) e isso o tornou comercialmente mais interessante. Apesar dos sistemas Ziegler-Natta serem utilizados com grande sucesso para a produção de poliolefinas em escala comercial, alguns problemas e questões fundamentais ainda não foram solucionados. Como os catalisadores são heterogêneos, poucas são as formas de se analisar detalhadamente os comportamentos químico e físico do sistema. Além disso, os catalisadores possuem sítios ativos diferentes, com diferentes estruturas e reatividades, que não estão completamente caracterizados.

Atualmente, numa definição genérica, o processo Ziegler-Natta é composto por haletos de metais de transição dos grupos 4 a 10, denominados catalisadores, e compostos organometálicos do grupo 13, conhecidos como cocatalisadores.¹⁵ Entretanto, nem todas as combinações são igualmente eficientes e nem todos os tipos de monômeros podem ser usados. Industrialmente, os catalisadores mais utilizados são à base de sais de titânio combinados com compostos de alquilalumínio.

2.1.2.3. Sistema Homogêneo

Os sistemas catalíticos homogêneos são constituídos basicamente por:³

- Um composto organometálico ou de coordenação - constituído por um metal de transição dos grupos 4-10 da tabela periódica, normalmente Zr, Ti, Hf,

V, Cr, Fe, Co, Ni e Pd contendo ligantes aromáticos do tipo ciclopentadienila (Cp), substituídos ou não, ou ligantes imínicos. Além desses ligantes, podem estar presentes ainda outros ligantes como Cl e CH₃, que completam a valência do metal de transição (d^n).

- **Um alquilaluminoxano** - que funciona como co-catalisador, sendo que o mais empregado é o metilaluminoxano (MAO).

As principais características destes catalisadores homogêneos podem ser assim resumidas:

- 1- São compostos organometálicos ou de coordenação que podem ser completamente caracterizados, tanto do ponto de vista químico como estrutural;
- 2- São solúveis em solventes alifáticos e aromáticos;
- 3- Os efeitos estéricos e eletrônicos ao redor do centro catalítico podem ser facilmente modificados;
- 4- A homogeneidade dos centros ativos permite a preparação de polímeros com estreita distribuição de massa molar e composição química;
- 5- A atividade catalítica aumenta com o aumento da relação MAO/metall de transição. Um grande excesso de MAO é geralmente requerido para se obter altas atividades catalíticas;
- 6- A atividade catalítica geralmente diminui na ordem Zr>Hf>Ti, para os catalisadores metalocênicos e Fe>Co, para os catalisadores contendo ligantes arilimínicos;
- 7- Apresentam pouco controle sobre a morfologia do polímero;
- 8- Necessitam ser suportados, a fim de serem utilizados em polimerizações em fase gasosa.

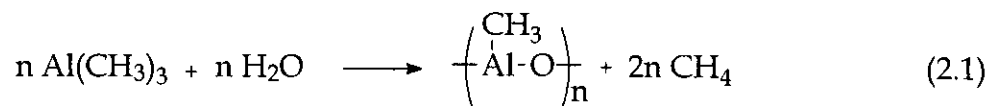
2.1.2.3.1. Catalisadores Metalocênicos

Em 1977, um novo sistema catalítico à base de catalisadores metalocênicos combinados com metilaluminoxano foi desenvolvido por Sinn e Kaminsky.¹⁶ A utilização de metilaluminoxano (MAO) em combinação com complexos metalocênicos (Cp_2MCl_2 , $\text{M} = \text{Zr}, \text{Ti}, \text{Hf}$) na polimerização de olefinas foi a grande descoberta no campo de catalisadores do tipo Ziegler-Natta na década de 1980. Desde então, estes sistemas catalíticos são intensamente pesquisados e utilizados na síntese de vários tipos de polímeros e copolímeros.

Os sistemas metaloceno/MAO são de 10 a 100 vezes mais ativos que os catalisadores convencionais de Ziegler-Natta. Além disso, apresentam um único tipo de sítio ativo, produzindo assim, polímeros com estreita distribuição de massa molar.¹⁷ Além da elevada atividade catalítica, a principal característica dos metalocenos é a propriedade de controlar a microestrutura das moléculas poliméricas (síntese polipropileno isotático e sindiotático) através de alterações do caráter estérico e eletrônico ao redor do centro metálico.¹⁸ Na Figura 2.2 são apresentadas as estruturas dos metalocenos mais estudados na polimerização de etileno e propileno.

2.1.2.3.2. Metilaluminoxano

Sinn e Kaminsky¹⁶ estudaram extensivamente a reação entre AlR_3 e água para entender a alta atividade catalítica dos metalocenos na presença destas substâncias. Nesses estudos eles observaram que um oligômero aluminoxano, formado pela reação do trimetilalumínio (TMA) com a água (equação 2.1), é o responsável pela alta atividade de polimerização.



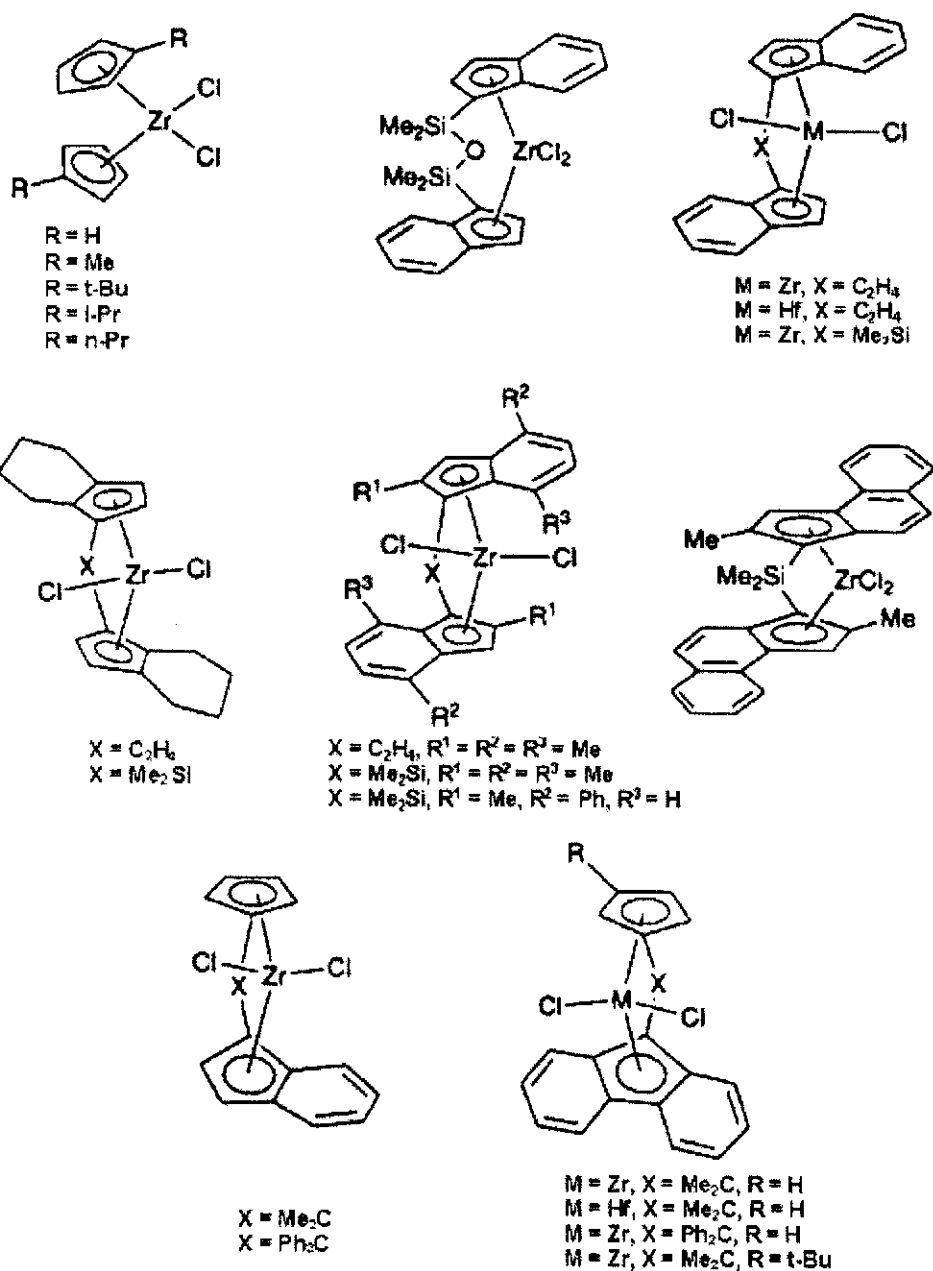


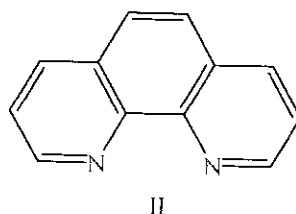
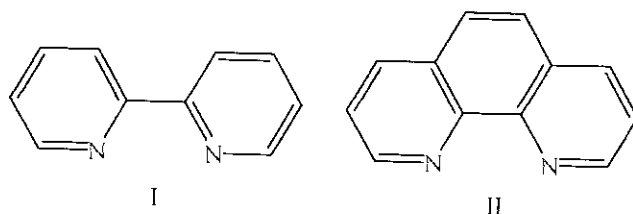
Figura 2.2. Estrutura de metallocenos utilizados na polimerização de etileno e propileno.¹⁹

Essas espécies oligoméricas são formadas com eliminação de gás metano. Os aluminóxanos produzidos dessa maneira são solúveis em hidrocarbonetos e contêm de 4 a 30 átomos de alumínio por oligômero. Os alquilaluminídeos mais

2.1.3. Aplicações de Ligantes Imínicos em Catálise

2.1.3.1. Introdução

A preparação de complexos α -diimínicos, bem como os primeiros estudos da química desses complexos, foi descrita inicialmente por Blau no final do século XIX.^{23,24} Ele estudou a reação de sais de ferro com os ligantes 2,2'-bipiridina (I; bipy) e 1,10-fenantrolina (II; phen).



Estes complexos chamaram a atenção devido à sua intensa coloração vermelha e grande estabilidade. A intensa coloração destes compostos foi associada, mais tarde, à presença de um elemento estrutural comum, denominado de “anel cromóforo” ou “cromóforo diimínico” (III).²⁵

dos elétrons dos orbitais *d* cheios do metal para orbitais π antiligante vazios do ligante.

Krumholz realizou um importante trabalho no Brasil, envolvendo estudos sobre a estrutura e reatividade de complexos de ferro com ligantes imínicos bi e tridentados.^{27,28} Ele estudou a cinética e o mecanismo da hidrólise ácida de complexos de ferro-diiminas alifáticas, além de estudos termodinâmicos sobre a estabilidade destes complexos.^{29,30}

Os compostos de coordenação contendo ligantes imínicos vêm sendo intensamente estudados, tanto pelas suas aplicações analíticas como pelas suas aplicações em sistemas biológicos. Isto pode ser constatado nos diversos artigos de revisão publicados recentemente.³¹⁻³⁵

Os complexos contendo ligantes imínicos mono, bi e tridentados desempenham funções essenciais em sistemas biológicos. Uma característica marcante destes ligantes é a facilidade com a qual eles formam quelatos com íons metálicos. Um exemplo importante é a complexação da porfirina com ferro, formando o grupo *heme*, uma unidade básica da hemoglobina. Além de desempenharem papéis importantes em sistemas biológicos, os complexos imínicos são muito utilizados como catalisadores em vários tipos de reações como: redução enantiosseletiva de cetonas,^{36,37} epoxidação de alcenos³⁸ e oxidação de alcanos.^{39,40} Mais recentemente estes complexos têm se destacado como catalisadores para a síntese de diferentes tipos de polímeros.

2.1.3.2. Polimerização

As polimerizações catalisadas por metais de transição dos últimos grupos da tabela periódica e seus mecanismos têm sido objeto de extensivos estudos experimentais e teóricos com o objetivo de obter um melhor controle sobre a massa molar e a morfologia dos polímeros. A utilização de catalisadores contendo ligantes imínicos tem tido grande destaque na área de polímeros. Isto pode ser

comprovado pelo grande número de trabalhos que foram publicados recentemente.⁴¹⁻⁶⁴ Estes estudos têm levado ao desenvolvimento de novos, e mais ativos, catalisadores para a oligomerização e polimerização de α -olefinas, bem como à copolimerização de α -olefinas com monômeros polares.

2.1.3.3. Oligomerização de α -olefinas

Recentemente, Johnson *et al.*⁴⁸ e Killian *et al.*⁵¹ desenvolveram uma nova classe de catalisadores à base de Ni(II) contendo ligantes volumosos α -diimínicos, capazes de oligomerizar α -olefinas a baixas temperaturas (30-70°C). Os sistemas catalíticos são apresentados na Figura 2.4.

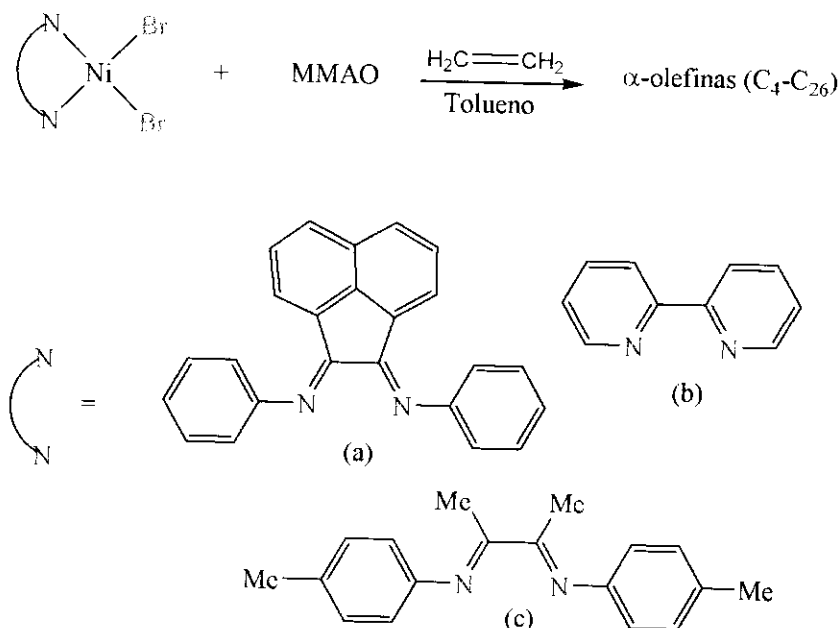


Figura 2.4. Catalisadores à base de Ni(II), contendo ligantes volumosos diimínicos, utilizados em reações de oligomerização de α -olefinas.

Estes catalisadores em combinação com metilaluminoxano (MAO) produzem oligômeros numa extensão de $\text{C}_4\text{-C}_{26}$, com uma seletividade para α -olefinas lineares de até 94%.^{48,51} Este fator é importante, pois estas α -olefinas podem ser utilizadas como monômeros na síntese de polietileno altamente linear

de baixa densidade, na produção de lubrificantes, plastificantes, surfactantes e detergentes.⁶⁵

A oligomerização de α -olefinas utilizando os catalisadores à base de Ni(II) é uma reação bastante promissora, uma vez que aproximadamente 100% dos grupos terminais das cadeias poliméricas são grupos vinílicos, que podem ser facilmente funcionalizados (Figura 2.5).

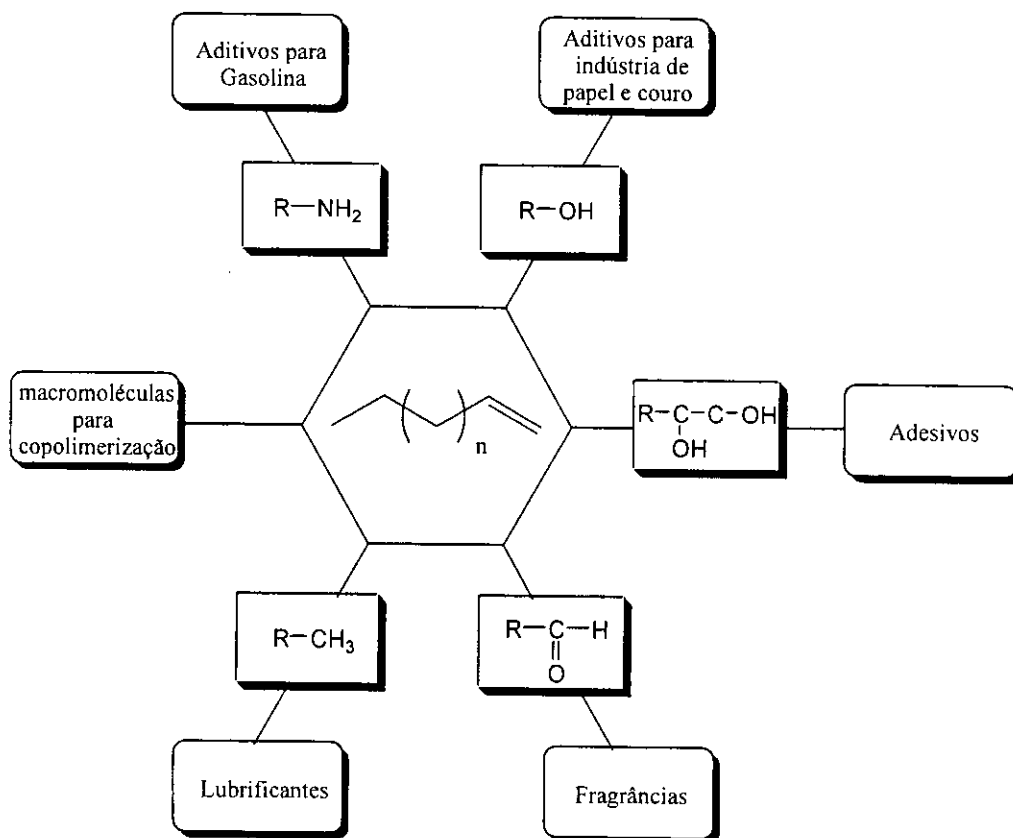


Figura 2.5. Principais reações de funcionalização utilizando α -olefinas.

Adicionalmente, estes catalisadores apresentam vantagens sobre os catalisadores metallocênicos e os processos de Ziegler-Natta convencionais, uma vez que os catalisadores metallocênicos só promovem a oligomerização de α -olefinas a temperaturas superiores a 80°C . Já para os processos de Ziegler-Natta

convencionais é necessário um grande excesso de hidrogênio para a síntese de oligômeros, produzindo assim, cadeias com grupos terminais completamente saturados.

2.1.3.4. Copolimerização de Olefinas Polares e Funcionalizadas

O desenvolvimento de novos catalisadores capazes de copolimerizar α -olefinas e monômeros polares funcionalizados ($\text{H}_2\text{C}=\text{CHX}$, $\text{X} = \text{C}(\text{O})\text{OR}$, $\text{OC}(\text{O})\text{R}$) têm sido alvo de várias pesquisas recentes.^{44,45} Este desenvolvimento permitiu a síntese de novas estruturas poliméricas e forneceu uma rota alternativa para comercialização de copolímeros disponíveis como poli(etileno-acrilato de metila) e poli(etileno-acetato de vinila), que são produzidos atualmente pelo processo radicalar com alta pressão. Embora os catalisadores de Ziegler-Natta convencionais e os metallocênicos sejam extensivamente utilizados para a copolimerização de olefinas apolares como etileno e propileno, a utilização destes catalisadores na copolimerização de olefinas funcionalizadas é limitada, devido a sua natureza oxofílica.⁶⁶⁻⁶⁸

O desenvolvimento de catalisadores contendo metais de transição do grupo 8 (Ex.: níquel e paládio) é uma área de pesquisa promissora, uma vez que estes metais são menos oxofílicos e mais tolerantes a grupos funcionais que os primeiros metais de transição. Vários trabalhos foram publicados recentemente descrevendo a utilização de catalisadores à base de Ni(II) e Pd(II) contendo diferentes ligantes α -diimínicos volumosos (Figura 2.6), utilizados na copolimerização de etileno e α -olefinas funcionalizadas como o acrilato de metila e metil-vinil-cetonas.^{44,45}

A característica marcante destes catalisadores é a presença de substituintes volumosos (R') no anel aromático do ligante α -diimínico, que através de impedimento estérico diminuem a taxa de transferência de cadeia.

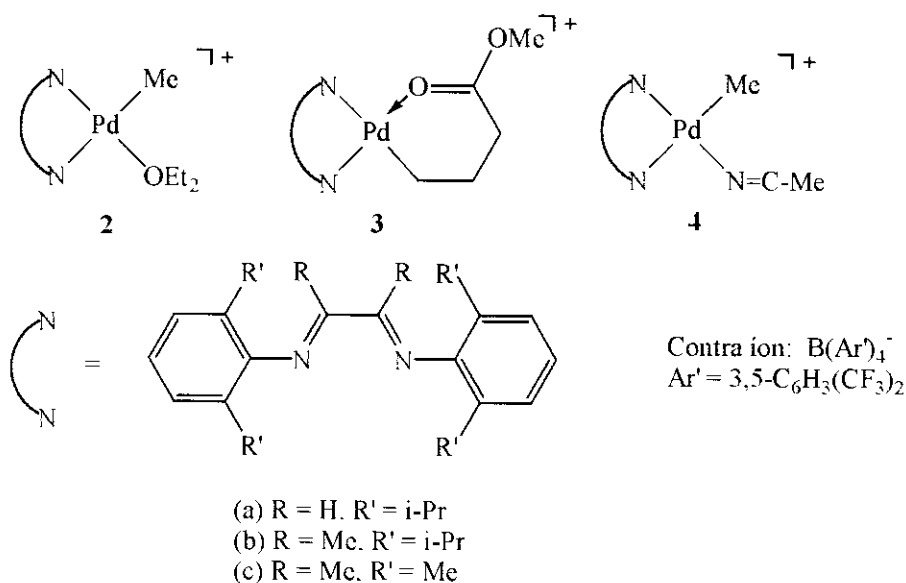


Figura 2.6. Catalisadores à base de Pd(II), contendo ligantes volumosos diimínicos, utilizados em reações de copolimerização de α -olefinas e monômeros polares.

Os polímeros obtidos com estes catalisadores apresentam alto grau de ramificação, sendo que os grupos funcionais estão predominantemente no final das ramificações. Adicionalmente, os monômeros estão distribuídos aleatoriamente ao longo da cadeia polimérica (Figura 2.7).

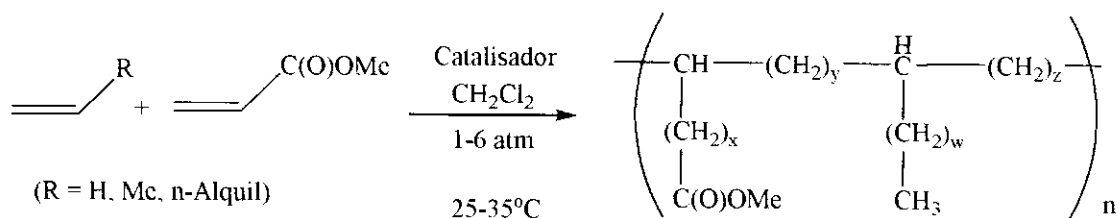


Figura 2.7. Esquema da reação de copolimerização de α -olefinas e monômeros polares.

Com a variação dos ligantes α -diimínicos, diminuindo o impedimento estérico dos substituintes (R') do anel aromático, resulta em um aumento da incorporação do acrilato de metila. Provavelmente, isto é devido à maior acessibilidade do centro metálico para que ocorra a coordenação do monômero

mais volumoso. Entretanto, com a diminuição do impedimento estérico, ocorre um aumento na taxa de transferência de cadeia, diminuindo assim, a massa molar do copolímero.

2.1.3.5. Polimerização de α -olefinas

Vários trabalhos foram publicados pelo grupo de Brookhart relatando a síntese de novos catalisadores à base de Ni(II) e Pd(II) contendo ligantes diimínicos (Figura 2.8), capazes de converter etileno e α -olefinas em polímeros ramificados de alta massa molar.⁴³⁻⁵²

Os catalisadores à base de Pd(II), em condições típicas de polimerização, produzem polietilenos com cadeias poliméricas altamente ramificadas, com uma distribuição aleatória e tamanho variado, enquanto a microestrutura dos polietilenos produzidos pelos catalisadores à base de Ni(II) é mais linear. Entretanto, variando-se as condições de polimerização como: concentração do monômero, temperatura de reação e estrutura do ligante diimínico, obtém-se polietileno com cadeias mais ramificadas.⁶⁹

Adicionalmente, os catalisadores à base de Ni(II) apresentam atividades maiores que os catalisadores à base de Pd(II), e quando são ativados com metilaluminoxano (MAO), suas atividades são comparáveis com as dos catalisadores metalocênicos. Aumentando a temperatura de polimerização obtém-se polietilenos mais ramificados, enquanto o aumento da pressão de etileno promove uma diminuição na taxa de ramificação. A redução do volume estérico dos ligantes diimínicos resulta em polímeros mais lineares e com menor massa molar.⁶⁹

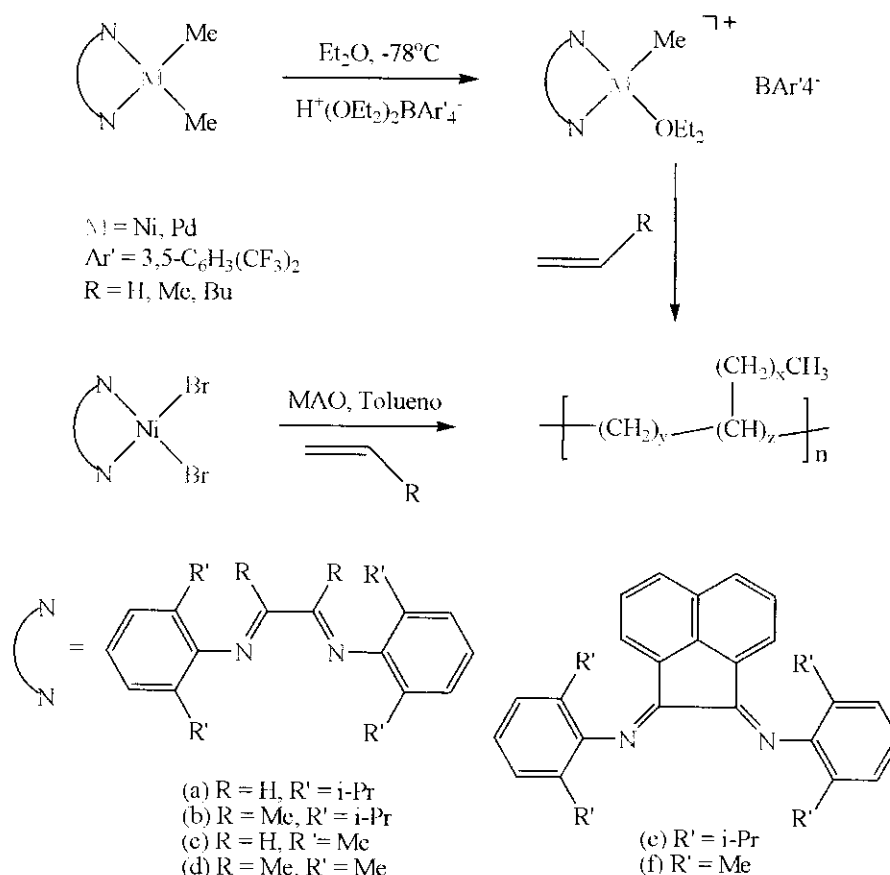


Figura 2.8. Novos catalisadores à base de Ni(II) e Pd(II) contendo ligantes diimínicos.

Além dos catalisadores à base de Ni(II) e Pd(II), uma nova família de catalisadores de Fe(II) e Co(II) contendo ligantes nitrogenados arilimino têm chamado a atenção no meio científico, devido à sua alta atividade catalítica na reação de polimerização de etileno, alta estabilidade e facilidade de síntese.^{41,42,47,49}

Os ligantes tridentados são facilmente preparados pela reação de condensação de um equivalente de 2,6-diacetilpiridina ou 2,6-piridinadicarboxaldeído com dois equivalentes de anilina substituída. Os ligantes resultantes são freqüentemente classificados pela natureza do grupo R^1 como: cetimina ($\text{R}^1 = \text{Me}$) e aldimina ($\text{R}^1 = \text{H}$).⁷⁰ Os complexos são sintetizados com altos rendimentos (~95%) pela reação do $\text{MX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) com o

correspondente ligante. Estes complexos são intensamente coloridos, sendo que os complexos de ferro apresentam uma coloração azul, enquanto os complexos de cobalto são marrom-esverdeados.^{42,43}

Quando estes catalisadores são ativados com MAO, eles apresentam altas atividades catalíticas nas reações de polimerização de etileno. Além disso, estes catalisadores convertem etileno em polímeros altamente lineares e com elevada massa molar, diferentemente dos catalisadores à base de Ni(II) e Pd(II) contendo ligantes diimínicos, que produzem polietileno altamente ramificado.^{45,46,48,58} Entretanto, estes catalisadores apresentam uma baixa atividade catalítica na polimerização de α -olefinas maiores.^{47, 71}

Britovsek *et al.*⁴¹ fizeram um estudo detalhado sobre os efeitos da variação do centro metálico, do substituinte imino e dos substituintes do grupo arila. Eles observaram que a natureza do centro metálico tem uma grande influência sobre a atividade catalítica. Em geral, os catalisadores à base de Fe(II) são mais ativos que os correspondentes análogos de Co(II). A natureza do centro metálico também influencia as massas molares dos polímeros. Enquanto os catalisadores à base de Fe(II) produzem polímeros com M_w entre 148.000-611.000 g/mol, os catalisadores análogos de Co(II) produzem polímeros com menores M_w , entre 140.000-257.000 g/mol.

A alteração do ligante ao redor do centro metálico é outro fator que afeta profundamente a atividade catalítica e as massas molares dos polímeros. A variação do substituinte do grupo funcional imino, da cetimina ($R^1 = \text{Me}$) para a aldimina ($R^1 = \text{H}$), resulta em diferente atividade catalítica, massa molar e polidispersidade.

Para um melhor entendimento do efeito da variação dos substituintes destes catalisadores nas reações de polimerização e sobre a massa molar dos polímeros, estudos adicionais são necessários, principalmente estudos teóricos em nível molecular.

Apesar da alta atividade catalítica dos catalisadores à base de Ni(II), Pd(II), Fe(II) e Co(II) contendo diferentes ligantes imínicos, eles apresentam alguns inconvenientes como:

- Impossibilidade de serem utilizados em processos em fase gasosa,
- Pouco controle sobre a morfologia do polímero.

Entretanto, estes inconvenientes podem ser minimizados heterogeneizando-se estes catalisadores em diferentes suportes. Assim, paralelamente à síntese de novos catalisadores, a heterogeneização destes catalisadores em suportes, principalmente inorgânicos, possibilitaria a sua utilização em processos industriais em fase gasosa. Além disso, em muitos casos pode-se reduzir a elevada quantidade de MAO necessária para uma boa atividade catalítica, diminuindo-se desta forma o custo do processo. Adicionalmente, a heterogeneização permite obter polímeros morfologicamente mais uniformes, uma vez que a macroestrutura dos polímeros pode ser controlada pela morfologia do suporte, evitando assim a formação de polímeros em pó.

2.1.4. Catalisadores Suportados

2.1.4.1. Processo de Heterogeneização

Visto que a maioria das plantas industriais para a produção de poliolefinas foram projetadas para utilizar catalisadores heterogêneos, a aplicação comercial dos catalisadores homogêneos requer um projeto de novas plantas ou a adaptação das plantas existentes para operar com catalisadores solúveis. Um caminho encontrado para superar este problema é imobilizar os catalisadores homogêneos em suportes inertes. Esta alternativa vem sendo muito estudada nos últimos anos com o objetivo de encontrar o melhor suporte e a melhor técnica para a heterogeneização dos catalisadores.

Os suportes mais adequados são os que possuem alta área superficial, alta porosidade e com distribuição homogênea de poros, facilitando dessa maneira o acesso dos monômeros aos centros catalíticos.⁷²

Óxidos inorgânicos, polímeros finamente divididos, e outros materiais com grande área superficial têm sido utilizados como suporte. Os principais suportes inorgânicos utilizados são SiO_2 ,⁷⁴ Al_2O_3 ,⁷⁵ e MgCl_2 .⁷⁶ No entanto, materiais menos comuns como ciclodextrina,^{77,78} poliestireno^{79,80} e zeólitas^{81,83} também foram investigados. Modificações na superfície do suporte também podem ser aplicadas para melhorar o desempenho do catalisador, incluindo a reação do suporte com compostos organometálicos como: aluminóxanos, alquilalumínios, bem como tratamento térmico.⁸⁴

A imobilização de catalisadores homogêneos sobre esses suportes pode ser classificada de acordo com três metodologias distintas:

Método 1. Impregnação do catalisador homogêneo sobre o suporte (modificado por um tratamento prévio ou não). Isto pode ser feito em condições brandas, ou a elevadas temperaturas e longo tempo de impregnação.

Método 2. Imobilização do MAO sobre o suporte, seguido pela reação com o catalisador homogêneo. Uma versão modificada deste método envolve a substituição do MAO por um alquilalumínio.

Método 3. Síntese do catalisador sobre o suporte, sendo primeiramente imobilizados os ligantes seguido da adição do haleto metálico.

Nos métodos 1 e 2 os catalisadores ou cocatalisadores são misturados fisicamente com o suporte na presença de um solvente, sendo o tolueno o solvente mais utilizado. Já no método 3 os catalisadores homogêneos estão ligados quimicamente ao suporte.

A imobilização de moléculas organometálicas ou compostos de coordenação sobre suportes inorgânicos pode alterar sua atividade catalítica. No entanto, a estrutura e as características químicas do catalisador resultante ainda não são totalmente conhecidas. Como esses sistemas são heterogêneos, poucas são as formas de se analisar detalhadamente o seu comportamento químico ou físico. Além disso, os catalisadores podem formar vários tipos de sítios ativos, com diferentes estruturas e reatividades sobre a superfície do suporte. Isto dificulta o trabalho de elucidar os detalhes da química dos catalisadores heterogeneizados.⁸⁵

Quando os catalisadores homogêneos suportados são empregados na polimerização de etileno, observa-se que as razões Al/Metal necessárias para se obter um bom rendimento são, em muitos casos, significativamente menores (geralmente de 50 - 500) do que as relatadas para os sistemas homogêneos.⁸⁴ A necessidade de uma quantidade menor de MAO para os catalisadores suportados é atribuída à imobilização dos catalisadores homogêneos, o que previne a sua desativação pelo processo bimolecular, uma importante rota de desativação no caso dos sistemas homogêneos.⁷⁴ Além disso, quando se utiliza sílica ou alumina como suporte, os sistemas heterogeneizados produzem geralmente PE com larga polidispersidade (PDI = 2-5). Este aumento de PDI é atribuído à interação entre o

metalloceno e o suporte, levando à formação de diferentes sítios ativos, e aos efeitos estéricos e eletrônicos.⁸³

Recentemente, nosso grupo de pesquisa utilizou o catalisador zirconoceno (Cp_2ZrCl_2)^{86,87} suportado em peneiras moleculares na polimerização de etileno na presença de MAO como co-catalisador. Os resultados mostraram que apesar da diminuição da atividade catalítica, os polietilenos obtidos com os catalisadores heterogêneos apresentaram ponto de fusão e massas molares maiores do que os obtidos com os catalisadores em fase homogênea.

2.2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos:

- Sintetizar e caracterizar catalisadores à base de ferro complexados com diferentes ligantes ariliminas,
- Heterogeneizar os catalisadores obtidos em peneiras moleculares mesoporosas MCM-41,
- Avaliar o desempenho destes catalisadores, na presença de MAO, nas polimerizações de etileno, em fase homogênea e heterogênea,
- Estudar os efeitos de diferentes ligantes ariliminas, temperatura, pressão e tempo de polimerização sobre a atividade catalítica e propriedades dos polímeros.

2.3. PARTE EXPERIMENTAL

2.3.1. Reagentes

1,2,4-triclorobenzeno (Aldrich), 2-metilanilina (Aldrich), 2,6-diacetilpiridina (Aldrich), 2,6-dimetilanilina (Aldrich), 2,6-dietilanilina (Aldrich), 2,6-diisopropilanilina (Aldrich), 2,4,6-trimetilanilina (Aldrich), 4-bromo-2,6-dimetilanilina (Aldrich), anilina (Aldrich), benzofenona (Aldrich), *n*-butanol (Merck), cloreto de ferro(II) tetraidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Aldrich), decaidronaftaleno (Decalina, Aldrich), etanol (Merck), etileno (Petroquímica União), metilaluminoxano (10% Al em tolueno, Witco), tetraidrofurano (Merck), tolueno (Merck).

2.3.2. Aspectos Gerais

Todas as reações envolvendo a síntese e manipulações do catalisador foram realizadas sob atmosfera inerte. Para isso utilizamos uma linha de vácuo/argônio. Os solventes utilizados, tolueno e tetraidrofurano (THF), foram secos sob refluxo com sódio metálico em atmosfera de argônio até a solução tornar-se azul na presença de benzofenona. Os solventes foram destilados imediatamente antes de serem utilizados. 2,6-diacetilpiridina (dap), anilina, 2-metilanilina, 2,6-dimetilanilina, 2,4,6-trimetilanilina, 4-bromo-2,6-dimetilanilina, 2,6-dietilanilina, 2,6-diisopropilanilina, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e *n*-butanol foram adquiridos da Aldrich e o metilaluminoxano (MAO) foi obtido da Witco.

2.3.3. Síntese dos ligantes 2,6-bis(imino)piridina

Os ligantes 2,6-bis[1-(fenilimino)etil]piridina (1), 2,6-bis[1-(2-metilfenilimino)etil]piridina (2), 2,6-bis[1-(2,6-dimetilfenilimino)etil]piridina (3), 2,6-bis[1-(2,4,6-trimetilfenilimino)etil]piridina (4), 2,6-bis[1-(4-bromo-2,6-

dimetilfenilimino)etil]piridina (5), 2,6-bis[1-(2,6-dietilfenilimino)etil]piridina (6), 2,6-bis[1-(2,6-diisopropilfenilimino)etil]piridina (7) foram sintetizados, com poucas modificações, de acordo com método descrito na literatura.⁸⁸

Em uma solução de 2,6-diacetilpiridina em etanol absoluto (10 mL) foi adicionado anilina desejada. Após a adição de algumas gotas de ácido fórmico, a solução foi deixada sob refluxo durante 20 h. Após este período, a reação foi colocada em um banho de gelo e deixada em repouso por 2 dias para a cristalização do ligante (sólido amarelo). Os produtos foram, então, filtrados, lavados com etanol e secos sob vácuo. O rendimento variou entre 40 e 80%. Na Tabela 2.1 são apresentados os dados envolvidos na síntese dos ligantes. Os compostos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia na região do ultravioleta-vis, análise elementar (CHN), espectrometria de massas por injeção direta de sólidos e por ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C .

Tabela 2.1. Dados envolvidos na síntese dos ligantes.

Ligante	Dap	Anilina substituída	Rendimento
1	0,5 g; 3,1 mmol	0,6 mL; 6,6 mmol	40 % (0,4 g; 1,2 mmol)
2	0,2 g; 1,2 mmol	0,3 mL; 2,8 mmol	40 % (0,2 g; 0,5 mmol)
3	0,5 g; 3,0 mmol	0,8 mL; 6,2 mmol	87 % (1,0 g; 2,6 mmol)
4	0,5 g; 3,0 mmol	0,9 mL; 6,2 mmol	68 % (0,8 g; 2,0 mmol)
5	1,5 g; 9,2 mmol	3,7 g; 18,4 mmol	76 % (3,4 g; 6,5 mmol)
6	0,5 g; 3,0 mmol	1,1 mL; 6,2 mmol	90 % (1,2 g; 2,7 mmol)
7	0,5 g; 3,0 mmol	1,2 mL; 6,2 mmol	90 % (1,3 g; 2,7 mmol)

2.3.4. Síntese dos Complexos de Ferro(II)

Os complexos de ferro(II) 2,6-bis[1-(fenilimino)etil]piridinadicloroferro(II) (1a), 2,6-bis[1-(2-metilfenilimino)etil]piridinadicloroferro(II) (2a), 2,6-bis[1-(2,6-dimetilfenilimino)etil]piridinadicloroferro(II) (3a), 2,6-bis[1-(2,4,6-trimetilfenilimino)etil]piridinadicloroferro(II) (4a), 2,6-bis[1-(4-bromo-2,6-dimetilfenilimino)etil]piridinadicloroferro(II) (5a), 2,6-bis[1-(2,6-

dietilfenilimino)etil]piridinadicloroferro(II) (6a) e 2,6-bis[1-(2,6-diisopropilfenilimino)etil]piridinadicloroferro(II) (7a), foram sintetizados, com poucas modificações, de acordo com método descrito na literatura.⁴² Sob atmosfera de argônio os ligantes (0,21 g; 0,66 mmol) e $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,13 g, 0,65 mmol) foram adicionados em um tubo Schlenk, sob agitação magnética. Então, 10 mL de *n*-butanol foram adicionados e a mistura foi agitada a 50°C por 30 min. O volume da reação foi concentrado e pentano (20 mL) foi adicionado para precipitar o produto. Os complexos foram separados por filtrados, lavados com éter etílico (3 x 10 mL) e pentano (10 mL) e secos sob vácuo à 100 °C. O rendimento foi superior a 95 %. Os compostos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia na região do ultravioleta, análise elementar (CHN) e espectrometria de massa por injeção direta de sólidos. A Figura 2.9 ilustra a etapa de síntese dos ligantes e catalisadores sintetizados.

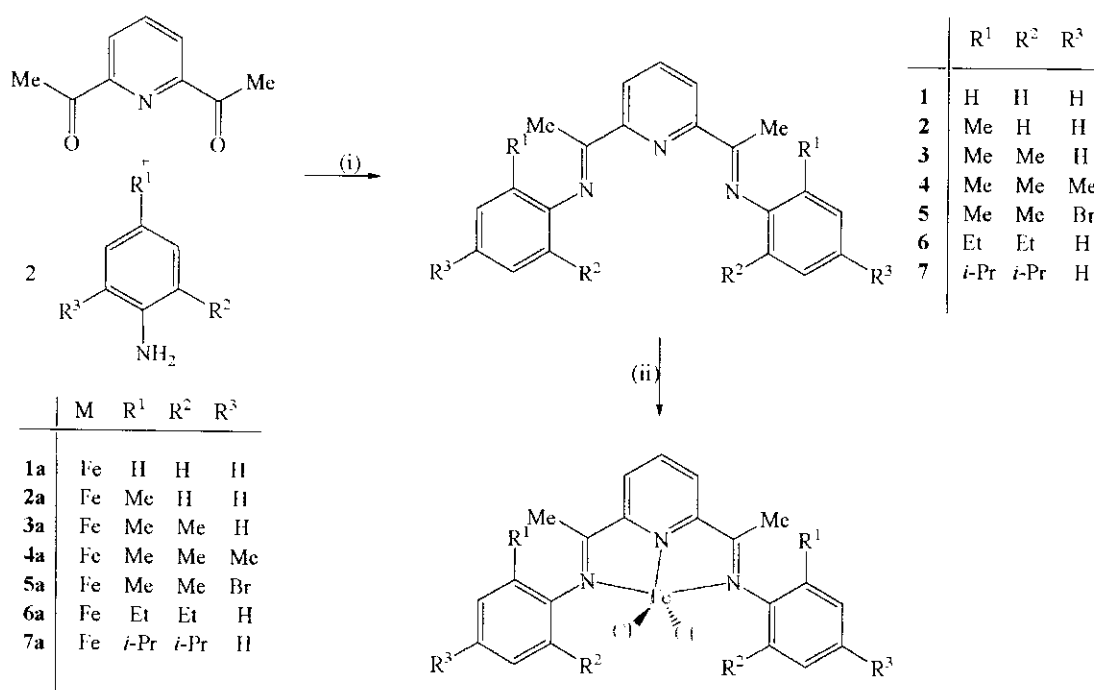


Figura 2.9. Síntese dos catalisadores à base de Fe(II) contendo ligantes ariliminas; (i) EtOH, H⁺; (ii) FeCl_2 , *n*-BuOH ou THF, 80°C.

2.3.5. Síntese dos Catalisadores Heterogeneizados

Para a síntese dos catalisadores heterogêneos inicialmente cerca de 1,0 g de MCM-41 foi aquecida a 450°C por 12 h sob vácuo para a remoção das moléculas de água (~13 %). O sólido foi, então, impregnado com ~40,0 μmol do complexo de ferro(II) desejado dissolvido em 10 mL de tolueno. O sistema foi mantido sob vigorosa agitação a 80°C por 3 h. A parte sólida foi filtrada e lavada com 200 mL de tolueno, para remover o excesso do catalisador e seco sob vácuo por 6 h. Os catalisadores heterogeneizados foram armazenados em ampolas de vidro sob vácuo.

2.3.6. Caracterização dos Catalisadores Heterogeneizados

2.3.6.1. Análise de Ferro

A quantidade de ferro nos catalisadores heterogeneizados foi determinada por Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). Os catalisadores heterogeneizados foram inicialmente pesados (cerca de 0,15 g) em um béquer de teflon de 50 cm³. A este material foram adicionados 5,0 mL de HNO₃ 1,0 mol/L e 1,0 mL de ácido fluorídrico (HF). Em seguida, o béquer de teflon foi colocado em um banho de areia aquecido a 250 °C, até que o material sólido fosse dissolvido e a maior parte do líquido evaporasse. Este procedimento deve ser feito para a eliminação do HF, que pode causar danos ao espectrômetro. O material dissolvido foi transferido para um balão de 100 ml e o volume foi completado com HNO₃ 1,0 mol/L. Estas soluções foram transferidas para recipientes plásticos, e mantidas em geladeira até o momento da análise.

Os padrões para a quantificação de ferro nos catalisadores heterogeneizados foram preparados com FeCl₂.4H₂O dissolvido em HNO₃ 1,0 mol/L. Algumas condições operacionais são apresentadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2. Condições operacionais utilizadas no ICP-OES para a determinação de ferro.

Técnica	ICP-OES
Potência do Plasma	1300W
Vazão de gás do Plasma	15,0 L/min
Vazão de gás auxiliar	1,0 L/min
Espectrômetro	Simultâneo
Parâmetro de Medida:	
- Modo de Leitura	Altura do Pico
- Número de Replicatas	3

2.3.6.2. Difratoograma de raios-X

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Shimadzu modelo XRD 6000, com radiação Cu-K α . Os espectros foram registrados entre $2\theta = 1,5^\circ$ e 10° , com uma velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$.

2.3.7. Polimerização

Os ensaios de polimerização foram realizados em um reator de vidro de 1 L do tipo Büchi, equipado com um agitador mecânico. Foram utilizadas 0,05-0,11 g dos catalisadores suportados ou 1-5 μmol do catalisador homogêneo, 50 mL de tolueno, 1,0-5,0 mL de MAO e 1-6 bar de etileno. A temperatura de polimerização foi variada entre -5 e 70°C . Foram utilizadas seringas de vidro para a transferência de reagentes. Os polímeros obtidos foram filtrados, lavados com etanol, seco em estufa a 60°C por 4 h.

2.3.8. Caracterização dos Polímeros

2.3.8.1. Determinação da Temperatura de Fusão e Calor de Fusão

A temperatura de fusão (T_f) e o calor de fusão (ΔH_f) dos polietilenos sintetizados foram determinados utilizando um equipamento DSC-2910 TA Instruments. As amostras foram aquecidas com uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 200°C , resfriadas a mesma taxa até -20°C e novamente aquecidas até 200°C . Os resultados

do segundo aquecimento foram utilizados para os cálculos de cristalinidade e ponto de fusão. A calibração do aparelho foi realizada com índio metálico.

2.3.8.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho dos polímeros foram registrados entre 4000 e 400 cm^{-1} em um espectrômetro Bomen MB-Series, a partir de pastilhas contendo uma mistura mecânica do polietileno com KBr. A resolução utilizada foi de 4 cm^{-1} .

2.3.8.3. Análise por ^{13}C RMN

Cerca de 0,35 g de polietileno foi colocado em um tubo de ressonância de 10 mm de diâmetro e 200 mm de comprimento junto com aproximadamente 3 mL de 1,2,4-triclorobenzeno (TCB). A mistura foi aquecida a 140 °C até a completa dissolução do polímero. No momento da análise foi adicionado 0,5 mL de benzeno deuterado à amostra. As análises foram realizadas em um aparelho Bruker 500 MHz, a 125 °C, com tempo de relaxação de 10 s, com 400 acumulações de sinal.

2.3.8.4. Medidas Viscosimétricas

As medidas viscosimétricas foram obtidas utilizando-se um viscosímetro tipo Cannon-Fenske (nº 25, 50) empregando o método de intercepto e o método *one point*.⁸⁹ Uma descrição mais detalhada deste estudo é apresentado no capítulo III.

O valor obtido $[\eta]$ foi usado para determinar a massa molar média viscosimétrica ($\overline{M}_v$) do polímero através da equação de Mark-Houwink (2.2):⁹⁰

$$[\eta] = K \cdot \overline{M}_v^a \quad (2.2)$$

sendo que K e a são constantes. Para polietileno obtido pelo processo Ziegler-Natta, numa faixa de massa molar entre 20 a 1050 kg/mol em decalina, os valores das constantes são: $K = 62 \times 10^{-3} \text{ mL/g}$ e $a = 0,70$.⁹¹

2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

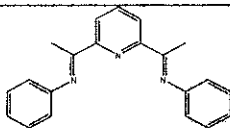
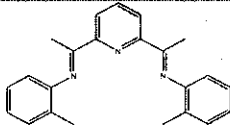
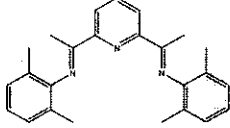
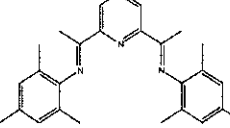
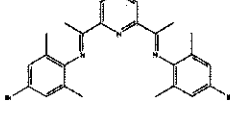
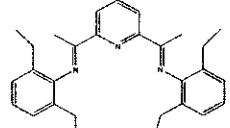
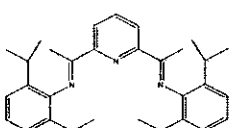
2.4.1. Síntese e Caracterização dos Ligantes e Catalisadores

Os ligantes 2,6-bis(imino)piridina **1-7** foram preparados com bons rendimentos (40-75%) pela condensação de 2 equivalentes da anilina desejada com 1 equivalente de 2,6-diacetilpiridina. Os ligantes resultantes são freqüentemente classificados como cetiminas devido à natureza do grupo imino.⁹² Os complexos foram sintetizados com altos rendimentos pela reação do FeCl₂ com o correspondente ligante em *n*-butanol. Uma característica marcante destes complexos de ferro é a sua intensa coloração azul.

As sínteses dos complexos **1a-4a** e **6a-7a** foram descritas previamente na literatura^{42,43} e o complexo **5a** foi sintetizado pelo mesmo método, com pequenas modificações. As reações foram completadas, em todos os casos, em menos de 1 h. Os produtos foram isolados pela filtração ou evaporação e lavados com éter etílico e pentano gerando complexos com altos rendimentos (~95%).

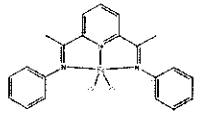
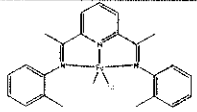
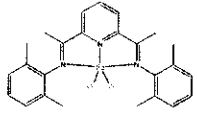
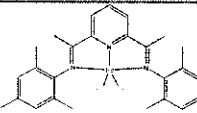
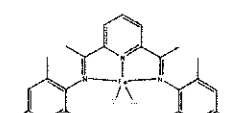
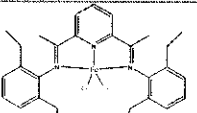
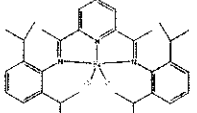
Os complexos catalíticos são espécies pentacoordenadas de fórmula geral $\{[(ArN=C(Me)_2)C_5H_3N]FeCl_2\}$ (Ar = grupo aril substituído) contendo um ligante volumoso 2,6-bis(imino)piridil coordenado ao ferro(II). Para confirmar a identidade dos compostos sintetizados, uma variedade de técnicas incluindo análise elementar (CHN), ressonância magnética nuclear ¹H e ¹³C, espectrometria de massas, IV e UV-vis foram utilizadas. Na Tabela 2.3 e 2.4 são apresentados os resultados de caracterização dos ligantes e catalisadores, respectivamente.

Tabela 2.3. Resultados das análises de ^1H e ^{13}C RMN, CHN e MS dos ligantes sintetizados.

No.	Ligante	CHN	^1H NMR ^a	^{13}C NMR ^b	[M ⁺] (m/z)
1		C: 81,6; H: 6,5; N: 12,9 (C: 80,5; H: 6,1; N: 13,4)	8,14 (d, 1H); 7,59 (t, 2H); 7,25–6,66 (m, 10H); 2,15(s, 6H)	(Cq): 166,6; 160,8; 152,4 (CH): 138,7; 128,9; 124,1; 123,3; 119,7 (CH3): 16,5	313
2		C: 80,0; H: 7,4; N: 11,6 (C: 80,9; H: 6,8; N: 12,3)	8,13 (d, 1H); 7,86 (t, 2H); 7,22–6,69 (m, 8H); 2,31 (s, 6H); 2,13 (s, 6H)	(Cq): 164,6; 154,7; 148,7; 133,1 (CH): 138,5; 130,1; 125,5; 124,3; 123,2; 118,4 (CH3): 18,0; 16,4	341
3		C: 80,3; H: 7,1; N: 11,2 (C: 81,3; H: 7,4; N: 11,4)	8,23 (d, 1H); 7,86 (t, 2H); 7,04–6,52 (m, 6H); 2,35 (s, 12H); 2,13 (s, 6H)	(Cq): 167,2; 155,1; 148,7; 136,4 (CH): 127,9; 125,4; 123,0; 122,2 (CH3): 18,0; 16,5	369
4		C: 80,2; H: 8,0; N: 10,2 (C: 81,6; H: 7,9; N: 10,65)	8,36 (d, 1H); 7,88 (t, 2H); 6,95–6,75 (m, 6H); 2,32(d, 18H); 1,90 (s, 6H)	(Cq): 167,4; 155,2; 146,2; 132,2; 125,3 (CH): 136,8; 128,5; 122,1 (CH3): 20,7; 17,9; 16,4	397
5		C: 56,3; H: 4,6; N: 8,2 (C: 56,9; H: 4,8; N: 8,0)	8,50 (d, 2H); 7,97 (t, 1H); 7,29 (d, 4H); 2,28 (s, 6H); 2,07 (s, 12H)	(Cq): 168,2; 155,1; 148,0; 131,4; 123,2 (CH): 136,9; 127,9; 123,0 (CH3): 18,5; 17,2	527
6		C: 81,7; H: 8,1; N: 9,9 (C: 81,8; H: 8,3; N: 9,9)	8,36 (d, 1H); 7,90 (t, 2H); 7,12–6,70 (m, 4H); 2,63– 2,25(m, 8H); 2,22 (s, 6H); 1,22–1,05 (m, 12H)	(Cq): 166,9; 155,1; 147,8; 136,9 (CH): 131,2; 127,7; 126,0; 125,9; 123,3; 122,2; (CH2): 24,6; 24,3 (CH3): 16,8; 13,8; 13,0	425
7		C: 80,3; H: 9,4; N: 9,2 (C: 82,3; H: 9,0; N: 8,7)	7,85 (d, 1H); 7,20 (d, 2H); 6,88–6,72 (m, 6H); 2,88 (sept, 4H); 2,12 (s, 6H); 1,20 (dd, 24H)	(Cq): 167,1; 158,2; 145,6; 138,2 (CH): 138,8; 125,8; 123,9; 122,4; 26,1 (CH3): 23,3; 16,6	481

a) 25°C, em CDCl_3 (7,24 ppm).b) 25°C, em CDCl_3 (77,0 ppm).

Tabela 2.4. Resultados das análises de CHN e MS dos catalisadores sintetizados.

No.	Catalisador	CHN	[M ⁺] (m/z)	Cor
1a		C: 56,1; H: 6,3; N: 8,2 (C: 57,3; H: 6,4; N: 8,6)	439	Preto
2a		C: 57,4; H: 5,0; N: 9,6 (C: 59,0; H: 4,9; N: 9,0)	467	Azul claro
3a		C: 60,1; H: 5,1; N: 8,0 (C: 60,5; H: 5,4; N: 8,5)	495	Azul
4a		C: 62,6; H: 6,2; N: 7,5 (C: 61,9; H: 6,0; N: 8,0)	523	Azul
5a		C: 45,2; H: 4,0; N: 6,6 (C: 45,9; H: 3,8; N: 6,4)	652	Azul
6a		C: 62,7; H: 7,1; N: 6,6 (C: 63,1; H: 6,4; N: 7,6)	551	Azul
7a		C: 64,2; H: 7,3; N: 6,6 (C: 65,1; H: 7,1; N: 6,9)	607	Azul claro

2.4.1.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho dos reagentes 2,6-diacetilpiridina (dap) e 2,6-diisopropilanilina (dipa), e do ligante 7 e catalisador 7a são apresentados na Figura 2.10. Os espectros do ligante 7 e do catalisador 7a apresentam bandas características em 3068 cm⁻¹ (estiramento C-H do anel aromático), entre 2850-2980 cm⁻¹ (estiramento C-H alifático), entre 1580-1430 cm⁻¹ (estiramento das ligações C=N e C=C do anel aromático) e em 769 cm⁻¹ (deformação angular fora do plano de C-H do anel aromático). Na região de 2000 a 1650 cm⁻¹ observamos bandas fracas de combinação harmônicas que são

características dos modos de substituição do anel aromático. Observamos ainda uma banda próxima a 1645 cm^{-1} relativa a deformação axial da ligação C=N do grupo imínico, que é característico das bases de Schiff. No espectro do complexo, podemos observar um deslocamento da deformação axial da ligação C=N para uma frequência menor (1628 cm^{-1}) e uma redução da sua intensidade, indicando uma interação de coordenação entre os átomos de nitrogênio do grupo imino e o átomo de ferro. Os espectros na região do infravermelho dos ligantes 1-6 e complexos 1a-6a sintetizados são apresentados no Anexo 1.

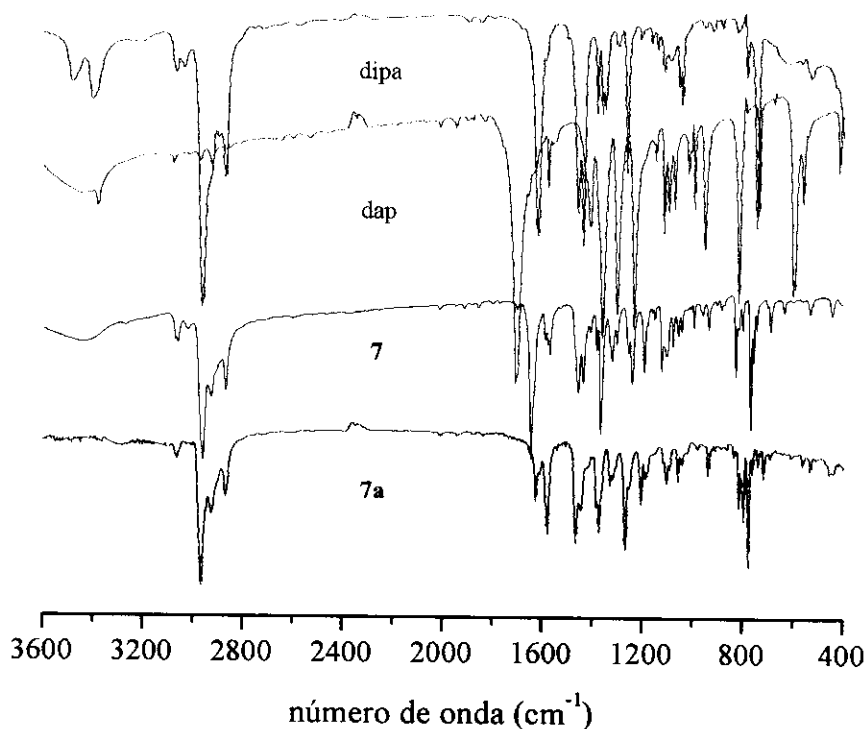


Figura 2.10. Espectro na região do infravermelho dos reagentes e produtos utilizados e obtidos na síntese do catalisador 7a.

2.4.1.2. Espectrometria de Massas

Por se tratar de uma estrutura complexa, os espectros de massas destes ligantes imínico apresentam vários fragmentos, sendo que, a maioria é de difícil

interpretação. O espectro de massas dos ligantes 7 e do catalisador 7a são mostrados nas Figuras 2.11 e 2.12. A maioria dos fragmentos ocorre através de vários rearranjos como indutivo (i) e 1,4-H. O fragmento mais abundante ($m/z = 466$) é formado pela perda de um radical metila. Os prováveis caminhos de fragmentação do ligante imínico 7 são mostrados na Figura 2.13, sendo listados somente os picos mais importantes.

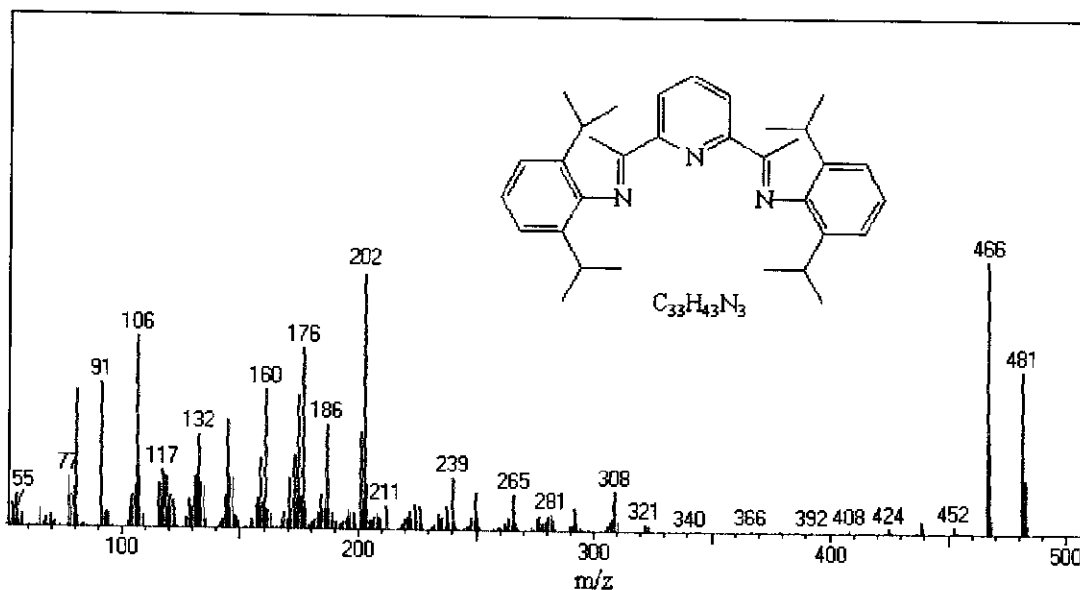


Figura 2.11. Espectro de massas do ligante imínico 7.

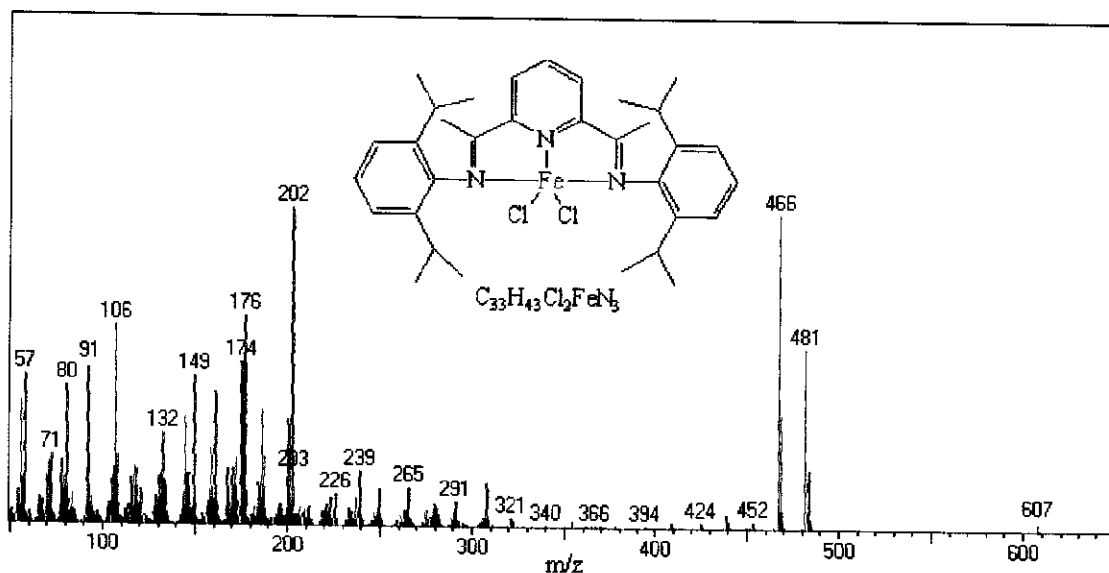


Figura 2.12. Espectro de massas do catalisador 7a.

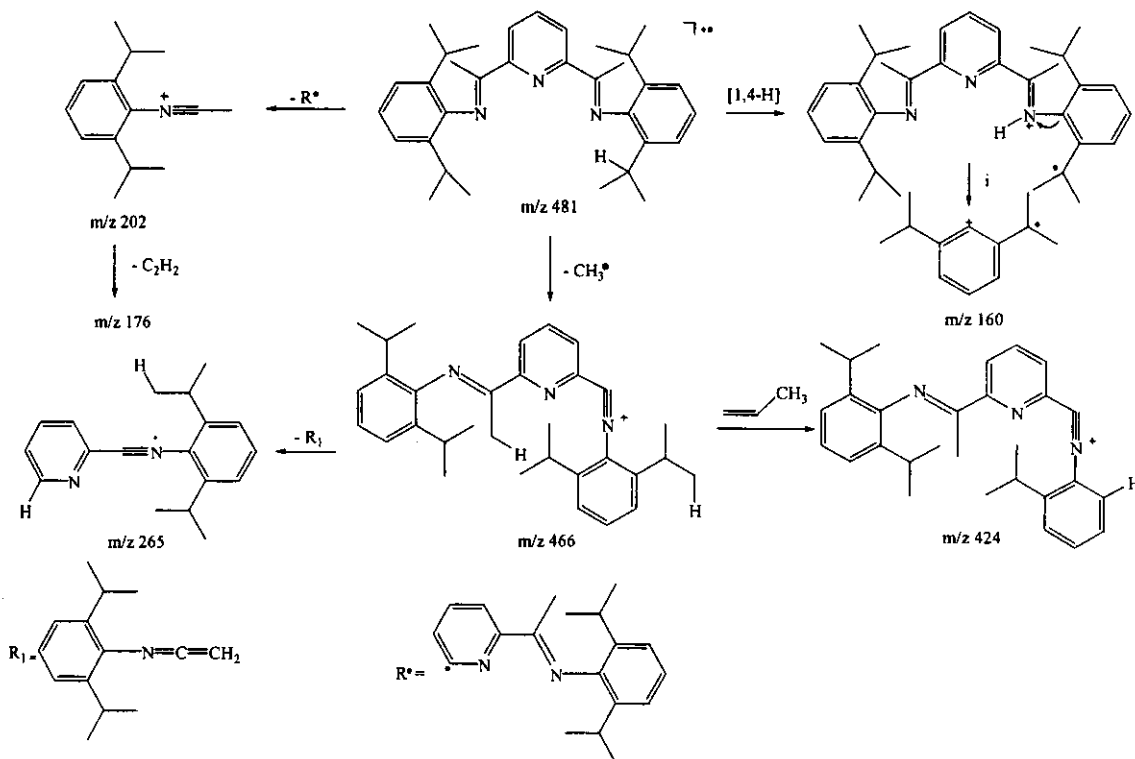


Figura 2.13. Prováveis processos de fragmentação do ligante 7.

Os espectros de massas dos catalisadores, diferentemente de seus respectivos ligantes, apresentaram um íon molecular de baixa intensidade. A principal característica destes espectros é a perda da molécula FeCl_2 , sendo que o restante dos espectros é semelhante ao dos seus ligantes.

2.4.1.3. Espectroscopia na Região do Ultravioleta (UV-vis)

Os espectros na região do ultravioleta-vis (200-800 nm) foram obtidos dissolvendo as amostras em THF. A Figura 2.14 mostra os espectros dos reagentes e produtos das reações de síntese estudada. Tanto para os reagentes 2,6-diacetilpiridina (dap) e 2,6-diisopropilanilina (dipa) como para o ligante 7 e catalisador 7a observamos duas bandas abaixo de 300 nm. Adicionalmente, o ligante 7 e catalisador 7a apresentaram uma banda larga de absorção de baixa intensidade próximo a 370 nm, devido à formação da ligação C=N. Os espectros na

região do UV-vis dos ligantes 1-6 e complexos 1a-6a sintetizados são apresentados no Anexo 2.

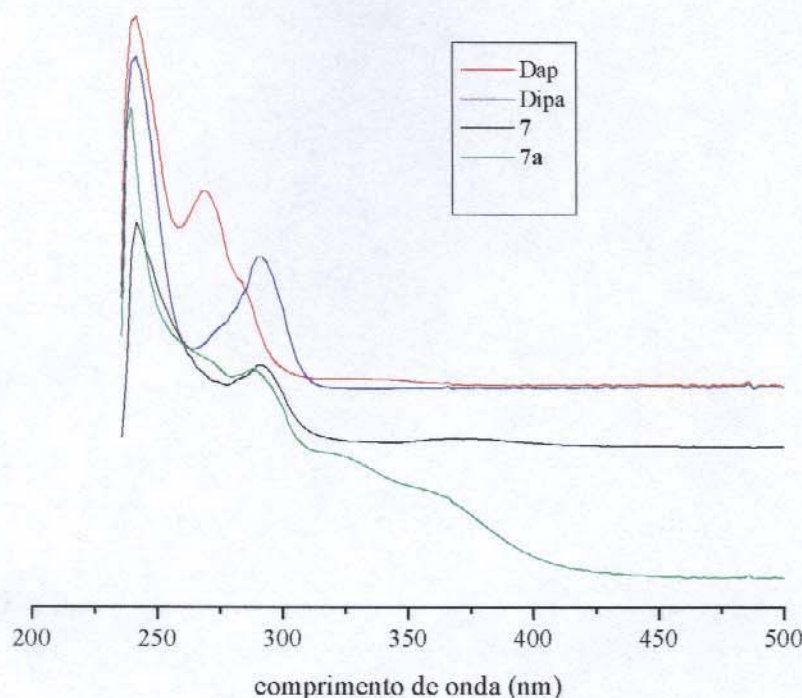


Figura 2.14. Espectro de ultravioleta-vis dos reagentes e produtos utilizados e obtidos na síntese do catalisador 7a.

2.4.2. POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO

2.4.2.1. Catalisadores Homogêneos

Os ensaios poliméricos foram realizados em um reator do tipo Büchi. Inicialmente, o reator foi seco a 100°C por 2 h sob vácuo utilizando um banho termostaticado contendo etilenoglicol. Após este período, o reator foi purgado com argônio e uma solução do complexo de ferro(II) em tolueno foi adicionada. Em seguida foi adicionado o cocatalisador. Nesta etapa, observamos uma alteração na coloração da solução passando de azul para amarelo-laranja e a liberação de gás. Isto ocorre devido à coordenação do MAO formando o par iônico $L_3FeCH_3^+ MAO^-$.

Os catalisadores sintetizados neste trabalho foram ativos na polimerização de etileno, na presença de MAO. Os resultados das polimerizações de etileno são mostrados na Tabela 2.5. Estes catalisadores apresentaram atividades catalíticas semelhantes à dos catalisadores metalocênicos, sendo que os catalisadores com substituintes metila no grupo arila apresentaram maior atividade catalítica.

Tabela 2.5. Resultados das polimerizações de etileno utilizando os catalisadores em fase homogênea.

Catalisador	Al/Fe ^{a)}	Condições de Polimerização	Atividade ^{b)}	Rend.(g)
1a	2000	Fe = 2 μ mol, 30°C, 2 bar, 30 min	-	traços
2a	2000	Fe = 2 μ mol, 30°C, 2 bar, 30 min	600	1,2
3a	2000	Fe = 2 μ mol, 30°C, 2 bar, 30 min	3500	7,0
4a	2000	Fe = 2 μ mol, 30°C, 2 bar, 30 min	5750	11,5
5a	2000	Fe = 2 μ mol, 30°C, 2 bar, 30 min	5900	11,8
6a	2000	Fe = 2 μ mol, 30°C, 2 bar, 30 min	800	1,6
7a	2000	Fe = 2 μ mol, 30°C, 2 bar, 30 min	2100	4,2

a) Razão Al/Fe durante a polimerização

b) Em kg PE/mol Fe.bar.h

A relativa facilidade de síntese tanto dos ligantes como dos complexos permite estudar o efeito de várias modificações na estrutura do catalisador como: variação dos substituintes do grupo arila, grupo haleto, grupo imino e centro metálico. Neste trabalho, foi dada uma atenção especial sobre o efeito da variação dos substituintes do grupo arila nestes complexos na polimerização de etileno.

Antes de discutirmos estes aspectos com mais detalhes, uma análise dos mecanismos de polimerização (inserção do monômero, propagação e as etapas de transferência de cadeia) nós ajudará a compreender melhor este processo. A Figura

2.15 mostra o mecanismo de polimerização proposto por Britovsek *et al.*⁴². O mecanismo de propagação de Cossee⁹³ é assumido (caminho A), envolvendo uma inserção migratória de etileno na ligação metal-alquil. Quatro diferentes caminhos de transferência de cadeia podem ser distinguidos. Dois envolvendo processos distinto cineticamente de transferência do β -H para o metal (B e C), um terceiro envolvendo a transferência do β -H para o monômero (D) e um quarto envolvendo a transferência de cadeia para o cocatalisador (E). A transferência do β -H para o metal do tipo B é um comum processo de transferência de cadeia, especialmente para os catalisadores contendo metais de transição dos últimos grupos. Em geral, as reações de transferência de β -H leva á polímeros com grupos terminais insaturados (grupos vinílicos) enquanto que a transferência de cadeia para o cocatalisador produz cadeias poliméricas completamente saturadas.⁹⁴

Os resultados das polimerizações mostram que a variação do substituinte no grupo arila afeta profundamente a atividade catalítica. De um modo geral, a diminuição do volume estérico na posição *orto* do grupo arila resulta em um aumento da atividade catalítica. Entretanto, os catalisadores **1a**, **2a** e **6a** apresentaram uma baixa atividade catalítica. É interessante comparar os catalisadores **3a** e **4a**, que contêm substituintes metilas nas posições *orto* e *para*, e o catalisador **5a**, que contém um átomo bromo na posição *para*. A presença do átomo de bromo ou do grupo metil na posição *para* resultou em um aumento na atividade catalítica, sendo que o catalisador **5a** apresentou uma maior atividade. Este dado é interessante, pois tanto a presença de um grupo doador de elétrons (metil, **4a**) como a presença de um grupo retirador de elétrons (Br, **5a**) na posição *para* do grupo arila resultou em catalisadores mais ativos.

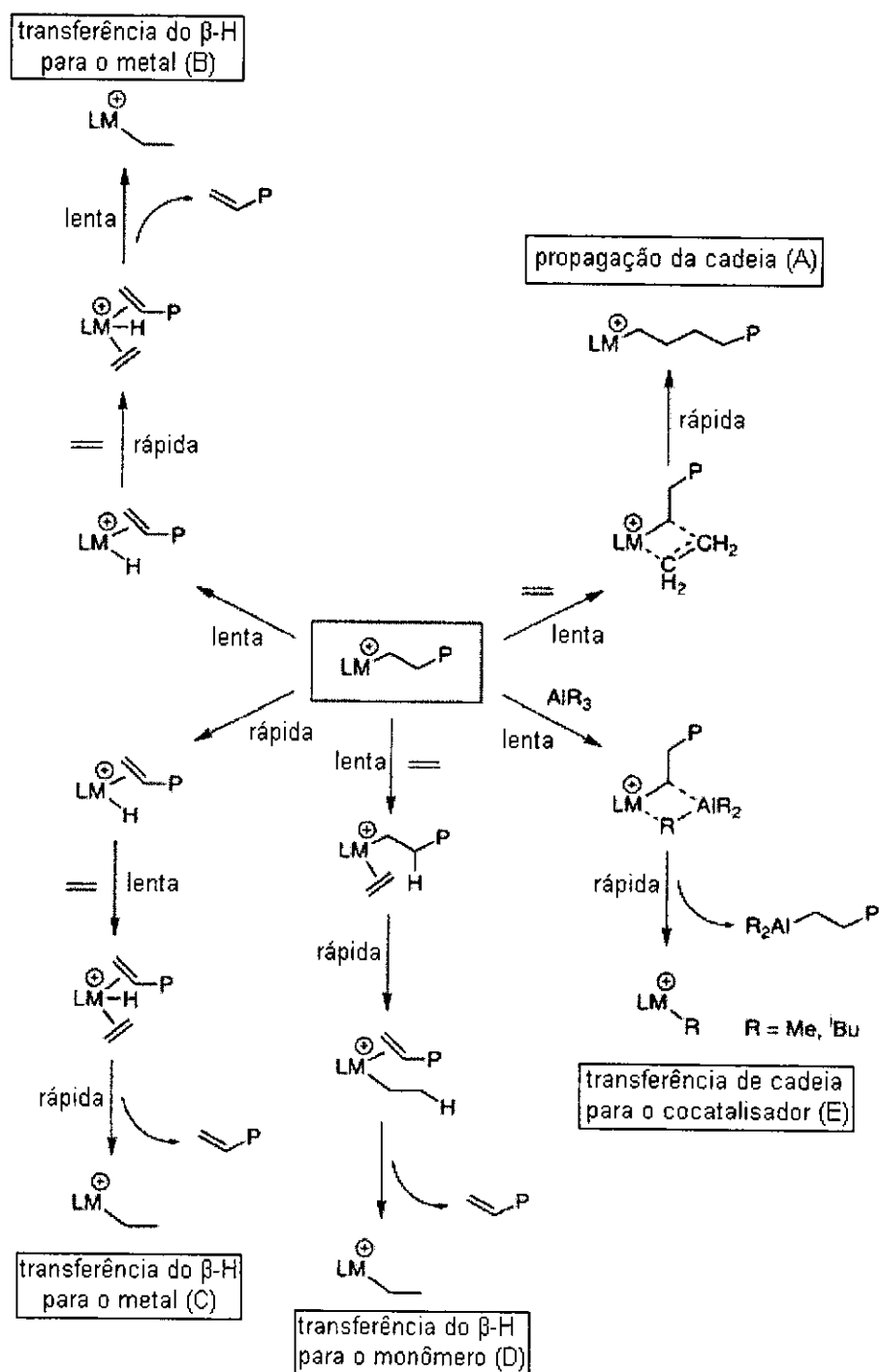


Figura 2.15. Mecanismo de polimerização e etapas de transferência de cadeia.⁴²

2.4.2.1.1. Efeito da razão Al/Fe

Com o objetivo de estudar o comportamento dos catalisadores à base de ferro(II) durante o processo de polimerização, utilizamos o catalisador 5a na polimerização de etileno em diferentes razões Al/Fe. Os resultados destes estudos são apresentados na Figura 2.16.

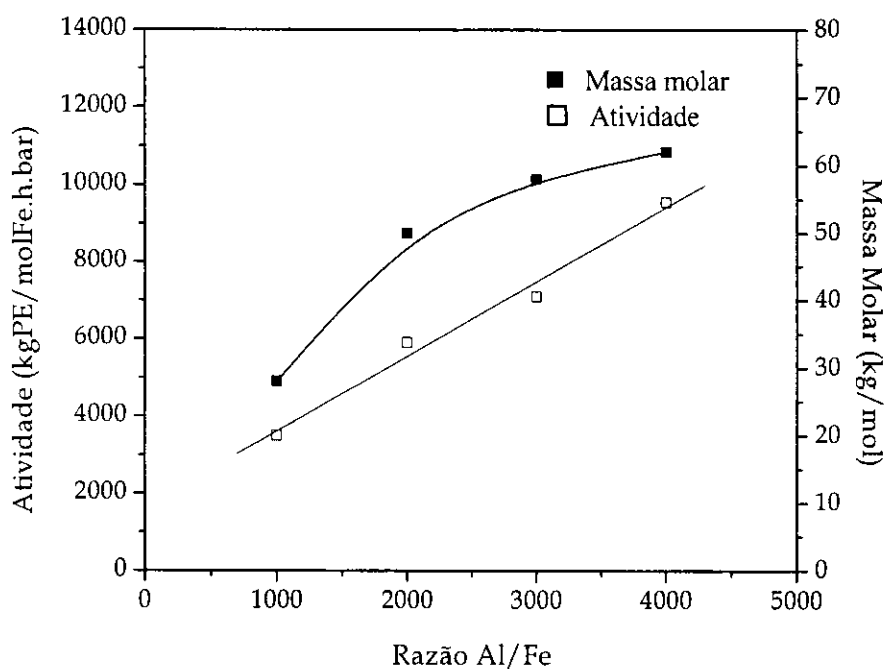


Figura 2.16. Variação da atividade catalítica ($\square$) do catalisador 5a e massa molar ($\blacksquare$) do polietileno em função da razão Al/Fe. Pressão de etileno = 2 bar; temperatura de polimerização = 30°C; tempo de polimerização = 0,5 h.

Os resultados obtidos variando a razão Al/Fe já eram esperados, pois o aumento da atividade com o aumento da concentração de Al pode ser observado para muitos catalisadores de metais de transição combinados com MAO.³ Isto ocorre devido ao aumento de sítios ativos durante o processo de polimerização. Adicionalmente, o aumento da razão Al/Fe durante a polimerização produziu polímeros com massa molar maior, indicando que, na faixa utilizada, a concentração do cocatalisador não leva a um aumento da taxa de transferência de

cadeia. Entretanto, os resultados das análises de ^{13}C RMN (Figura 2.17) revelaram que os polietilenos sintetizados apresentam predominantemente cadeias poliméricas altamente lineares com grupos finais saturados (CH_3).⁹⁵

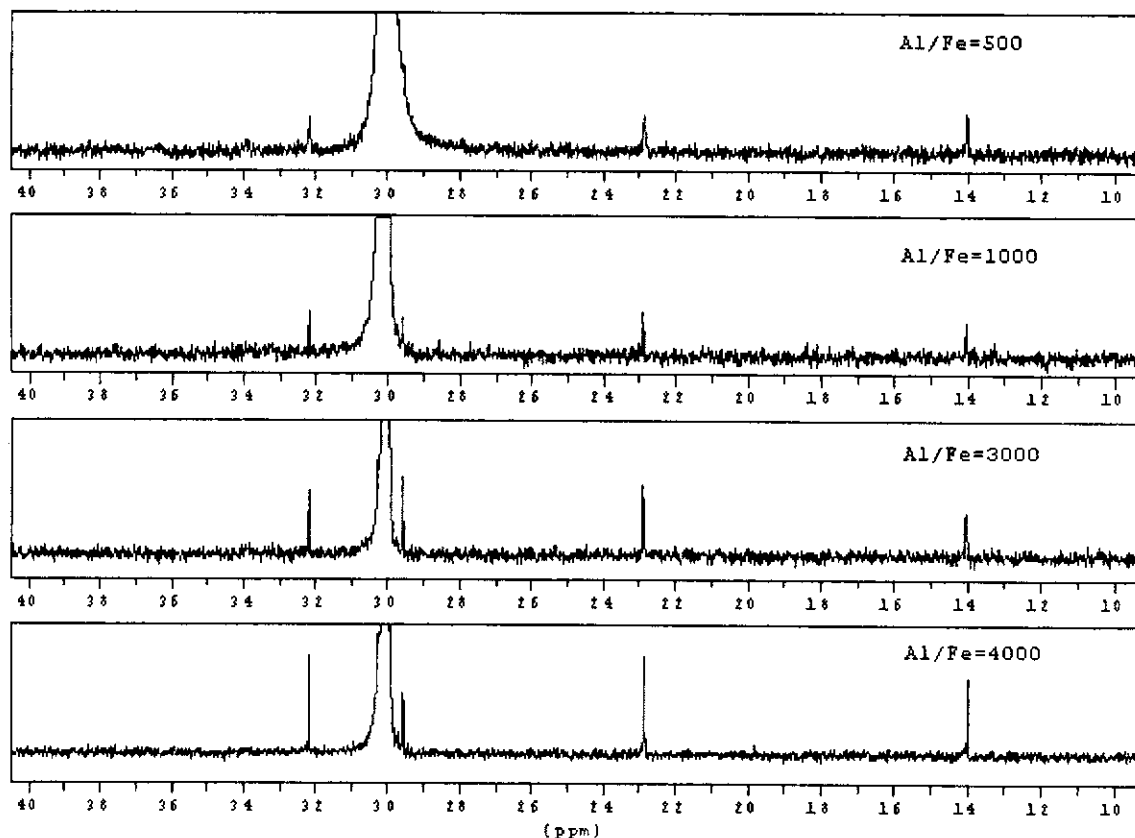


Figura 2.17. Espectros de ^{13}C RMN das amostras de polietileno obtidas com o catalisador 5a utilizando diferentes razões Al/Fe. Pressão de etileno = 2 bar; temperatura de polimerização = 30°C ; tempo de polimerização = 0,5 h.

Isto indica que a reação de transferência de cadeia para o cocatalisador é majoritária em relação aos outros processos de transferência. Este processo é uma reação de alquilação e produz polímeros com grupos terminais saturados em ambos os lados (Figura 2.18).

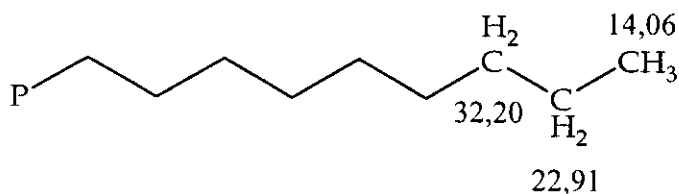


Figura 2.18. Atribuições dos picos de ¹³C RMN (cadeia final saturada: 32,20; 22,91 e 14,06 ppm).⁹⁵

2.4.2.1.2. Efeito da Temperatura

Os catalisadores de Ziegler-Natta apresentam uma faixa de temperatura ótima para uma atividade máxima.³ Para o sistema 5a/MAO esta máxima atividade ocorreu à temperatura próxima de 20°C. Acima desta temperatura a atividade catalítica diminui rapidamente devido à desativação do catalisador que, acreditamos, se deve à dissociação do complexo.

A variação da temperatura apresentou uma forte influência sobre a massa molar dos polietilenos. A massa molar dos polímeros diminuiu drasticamente com o aumento da temperatura. Este resultado pode ser atribuído ao aumento da taxa de propagação de cadeia e da taxa de desativação do sistema catalítico. À baixa temperatura a taxa de transferência de cadeia é menor, produzindo, assim, polímeros com maior massa molar. Os resultados da variação da massa molar com a temperatura são apresentados na Figura 2.19.

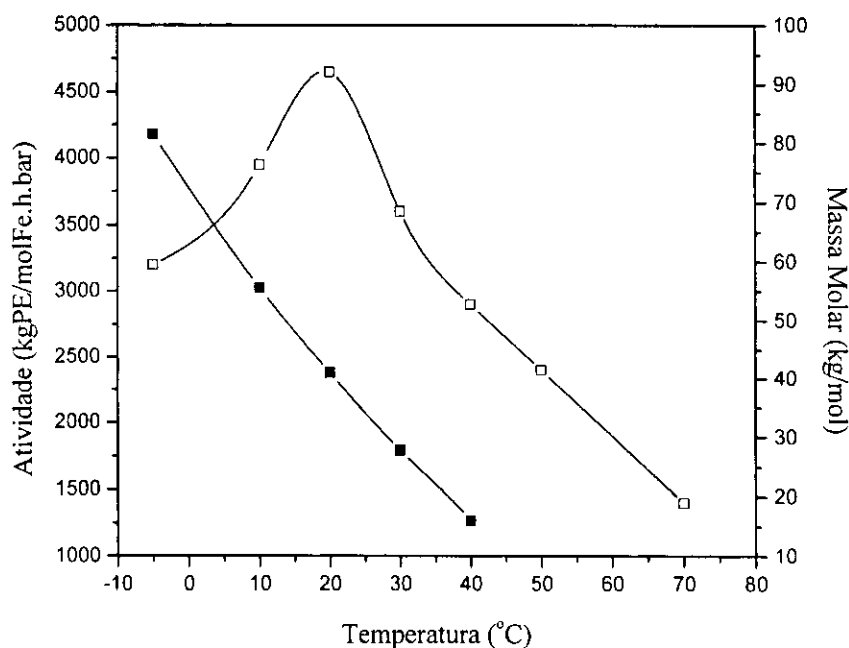


Figura 2.19. Efeito da temperatura sobre a performance ($\square$) e massa molar ($\blacksquare$) dos polietilenos obtidos usando o catalisador 5a. Razão Al/Fe = 1000, pressão de etileno = 2 bar, tempo de polimerização = 0,5 h.

2.4.3. Catalisadores Heterogeneizados

2.4.3.1. Caracterização dos catalisadores Heterogeneizados

Diversas técnicas de heterogeneização dos catalisadores homogêneos em suportes inorgânicos têm sido desenvolvidas nos últimos anos.⁸⁴ O processo de heterogeneização dos catalisadores homogêneos é interessante industrialmente, uma vez que a maioria das plantas industriais de poliolefinas foi projetada para a utilização de catalisadores heterogêneos de Ziegler-Natta.

Recentemente, os catalisadores à base de ferro foram imobilizados em sílica⁹⁶⁻⁹⁸. Entretanto, para que seja possível a imobilização dos catalisadores sobre a sílica é necessário que o suporte seja previamente tratado com TMA ou MAO.

Por outro lado, as peneiras moleculares mesoporosas possibilitam que os catalisadores homogêneos sejam heterogeneizados diretamente no suporte, pois

seus sistemas de canais permitem uma fácil acomodação e fixação do catalisador no interior dos mesoporos.

Para a preparação dos sistemas heterogêneos utilizamos os complexos **5a** e **7a**. As análises por ICP-OES mostraram que a etapa de síntese do sistema heterogeneizado é bastante eficiente e reprodutivo. A quantidade de complexo ocluído na peneira molecular é apresentada na Tabela 2.6.

Tabela 2.6. Quantidade de Fe nos catalisadores heterogeneizados determinado por ICP-OES.

Catalisador	Inicial $\mu\text{molFe/g cat.}$	Ocluído $\mu\text{molFe/g cat.}$
5a /MCM-41	38,2	37,9
5a /MCM-41	37,0	35,9
5a /MCM-41	36,5	35,8
7a /MCM-41	41,3	39,1
7a /MCM-41	44,8	42,9
7a /MCM-41	45,0	43,0

Podemos observar que praticamente todo o catalisador utilizado no início da síntese foi ocluído na MCM-41. Isto pode estar relacionado com o sistema poroso da peneira molecular, uma vez que a difusão do catalisador será tanto melhor quanto maior for o diâmetro de poro.

As análises de raios-X mostraram que durante o processo de heterogeneização dos catalisadores **5a** e **7a** não ocorreu perda do ordenamento estrutural do suporte. Entretanto, foi observado uma diminuição nas intensidades dos picos e uma deslocamento dos ângulos 2θ para valores maiores quando comparado com o difratograma da MCM-41. Os difratogramas da MCM-41 e dos catalisadores **5a**/MCM-41 e **7a**/MCM-41 são mostradas na Figura 2.20.

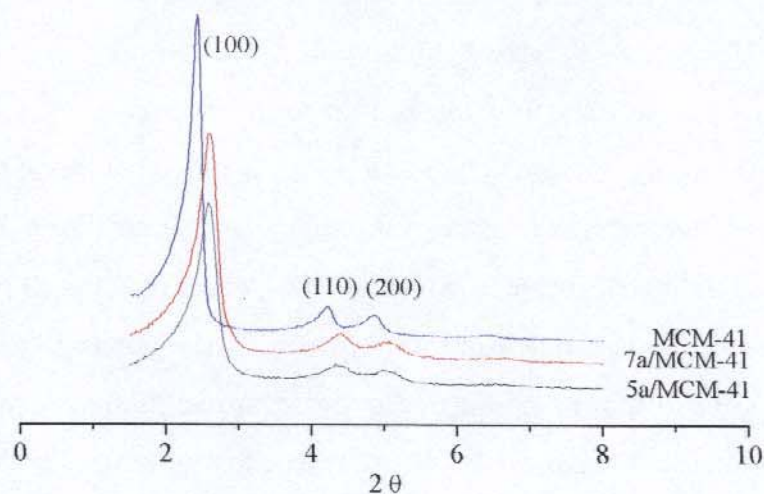


Figura 2.20. Difratomogramas da MCM-41 e dos catalisadores 5a/MCM-41 e 7a/MCM-41.

Os ângulos 2θ observados, os índices de Miller (hkl) e os parâmetros da cela unitária a_0 calculados por regressão linear usando a equação

$$a_0^2 = 4d^2(h^2 + k^2 + hk)/3 \quad (2.3)$$

são listados na Tabela 2.7.

Tabela 2.7. Parâmetros de raios-X da peneira molecular MCM-41 e dos catalisadores 5a/MCM-41 e 7a/MCM-41.

Sistema	hkl	2θ observado ($^\circ$)	d_{hkl} (nm)	a_0 (nm)
MCM-41	100	2,44	3,62	4,17
	110	4,22	2,09	
	200	4,86	1,82	
7a/MCM-41	100	2,58	3,42	3,95
	110	4,40	2,00	
	200	5,06	1,74	
5a/MCM-41	100	2,58	3,42	3,95
	110	4,34	2,03	
	200	5,02	1,76	

2.4.4. Polimerização

Os catalisadores heterogeneizados na peneira molecular MCM-41 apresentaram boa atividade na polimerização de etileno, na presença de MAO. Os resultados das polimerizações de etileno em fase heterogênea e homogênea são mostrados na Tabela 2.8. As reações de polimerização foram realizadas em duplicata e, quando necessário, uma terceira reação foi efetuada.

Como podemos observar nos resultados da Tabela 2.8, a atividade catalítica dos catalisadores heterogêneos foi menor de que a dos catalisadores homogêneos análogos. Este fato é uma característica comum dos catalisadores heterogeneizados, uma vez que durante o processo de heterogeneização, uma pequena parte do catalisador homogêneo pode se tornar inativo. Um outro fator pode estar relacionado com o efeito de difusão do monômero no interior dos canais, onde se encontram os centros catalíticos, principalmente quando a polimerização é realizada à baixa pressão e sua concentração no meio reacional é pequena. Isto pode ser observado quando comparamos as polimerizações em fase heterogênea, sendo que apenas quando utilizamos 5 bar de pressão de etileno foi obtido um bom rendimento.

Para os sistemas homogêneos o aumento da pressão leva a um aumento da taxa de inserção, propagação e término da cadeia polimérica, não tendo, portanto, uma forte influência sobre a massa molar dos polímeros. Por outro lado, para os sistemas heterogeneizados há também um aumento da taxa de inserção e propagação, mas devido ao efeito estérico provocado pelo suporte, ocorre uma inibição da etapa de terminação de cadeia, levando assim, à formação de polímeros com maiores massas molares.

Tabela 2.8. Resultados das polimerizações de etileno utilizando os catalisadores homogêneos e heterogeneizados.^a

Catalisador	Massa do Catalisador (g)	Condições de Polimerização	Atividade ^b	$\overline{M}_v$ kg/mol	Rend. (g)	T_f (°C)
5a	----	Fe = 4,0 μ mol, 50°C, 5 bar	1300	17,0	6,5	129,6
5a	----	Fe = 4,0 μ mol, 50°C, 2 bar	2350	17,0	4,7	129,7
5a/MCM-41	0,080	Fe = 2,9 μ mol, 50°C, 5 bar	1115	198,0	8,0	139,7
5a/MCM-41	0,076	Fe = 2,7 μ mol, 50°C, 2 bar	1324	46,1	3,6	134,4
7a	----	Fe = 4,0 μ mol, 50°C, 5 bar	550	82,0	6,0	134,2
7a	----	Fe = 4,0 μ mol, 50°C, 2 bar	930	100,0	5,0	135,2
7a/MCM-41	0,108	Fe = 4,6 μ mol, 50°C, 5 bar	345	448,0	4,0	140,9
7a/MCM-41	0,108	Fe = 4,6 μ mol, 50°C, 2 bar	---	---	traço	---

a) Al/Fe = 1000

b) Em kgPE/mol Fe.bar.h

Com a heterogeneização dos catalisadores na peneira molecular, pode-se obter polímeros com maiores temperaturas de fusão. Isto pode ser observado quando comparamos os valores obtidos para os dois sistemas (Tabela 2.8). Os valores variaram entre 134-140°C (5a/MCM), enquanto que o sistema homogêneo análogo produz polietileno com temperatura de fusão em torno de 130°C. Este aumento na temperatura de fusão está relacionado (além de outros fatores) com o aumento na massa molar dos polímeros, uma vez que os polietilenos obtidos com o sistema heterogeneizado apresentaram massas molares muito maiores do que os polímeros obtidos com o sistema em fase homogênea.

Isto sugere que a heterogeneização do catalisador na MCM-41 produz sítios catalíticos mais estáveis durante o processo de polimerização, diminuindo, assim, o processo de transferência de cadeia. Supondo que os sistemas catalíticos estão ocluídos no interior dos poros da peneira molecular, eles são submetidos a um maior impedimento estérico, provocado pelas paredes dos canais. Isto de alguma maneira pode estar inibindo a ocorrência de alguns mecanismos de transferência de cadeia, como a formação de intermediários de quatro centros, responsáveis pela H_β -eliminação.

Também foi realizado um estudo da variação da produtividade (gPE/gcat.) com a pressão. Neste estudo observamos que o aumento da pressão favorece fortemente o aumento da produtividade e, conseqüentemente, o rendimento da reação. A produtividade da reação realizada a 1 bar de etileno foi igual a 18 gPE/gcat. Já na reação realizada utilizando 6 bar de etileno, a produtividade foi igual a 110 gPE/gcat. Estes estudos mostraram que a heterogeneização do catalisador 5a na MCM-41 fornece um catalisador viável para a produção industrial de polietileno. Adicionalmente, a pressão usada neste estudo foi muito menor que a necessária para obter um polietileno similar usando complexos de ferro suportados em sílica,⁹⁹ mostrando, então, a vantagem de usar MCM-41 como suporte. Os resultados deste estudo são apresentados na Figura 2.21.

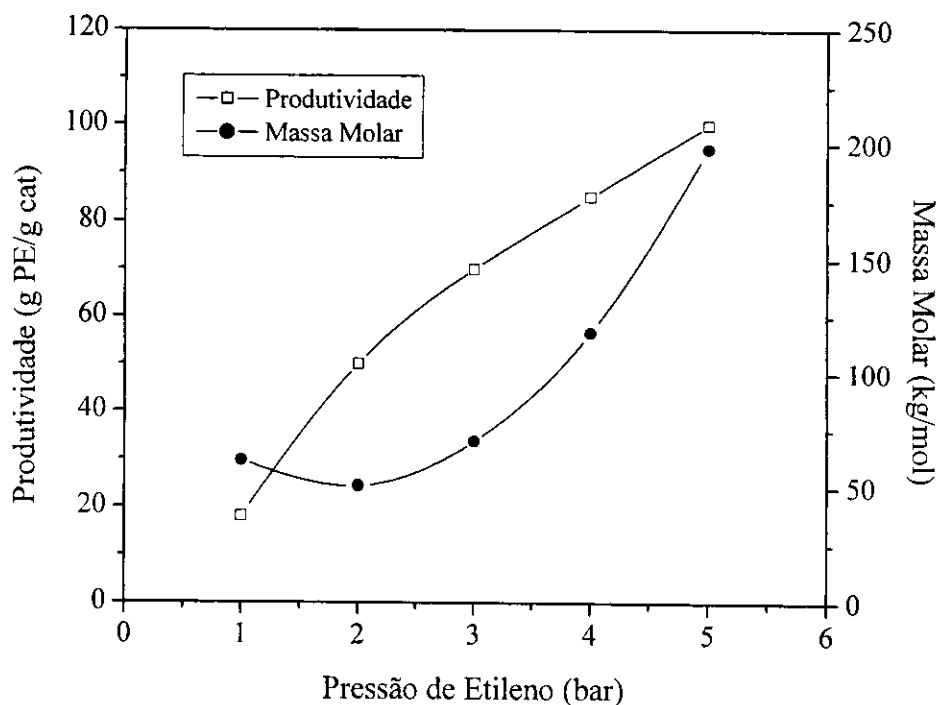


Figura 2.21. Estudo da variação da produtividade (gPE/gcat.) com a pressão utilizando o catalisador **5a/MCM-41**. Temperatura 50°C, razão Al/Fe = 1000; tempo de polimerização = 30 min.

2.4.5 Relação da Atividade Catalítica com o Tempo de Polimerização

As polimerizações de etileno utilizando o catalisador **5a** e **5a/MCM-41** foram realizadas nas mesmas condições de reação. A Figura 2.22 mostra o efeito da heterogeneização sobre a atividade catalítica.

Podemos observar que há duas curvas diferentes de cinética de polimerização para o catalisador homogêneo e para o sistema heterogeneizado. Para o catalisador homogêneo a atividade catalítica atinge um valor máximo nos primeiros 5 minutos da reação, sendo que, em seguida, uma forte redução da atividade é observada. Por outro lado, o sistema **5a/MCM-41** apresentou um comportamento cinético relativamente uniforme nos primeiros 20 min de reação,

tendo uma diminuição gradual da atividade após este período. Este comportamento também foi observado por Ma *et al.*⁹⁶ utilizando o catalisador 7a imobilizado em sílica.

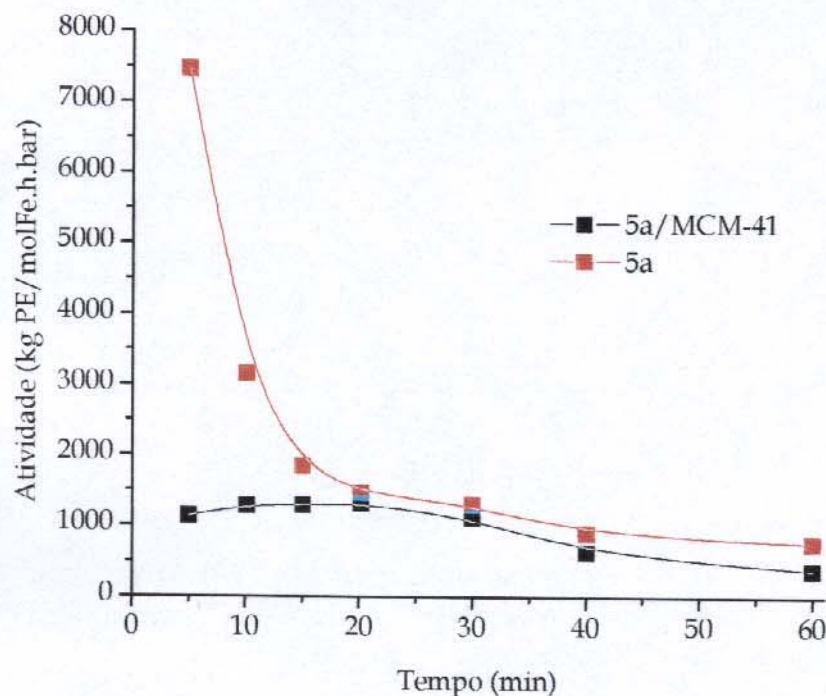


Figura 2.22. Relação da atividade catalítica com o tempo de reação utilizando os catalisadores 5a e 5a/MCM-41. Temperatura 50°C, razão Al/Fe = 1000; pressão de etileno = 5 bar.

Resultados semelhantes foram obtidos por Braga *et al.*¹⁰⁰ utilizando zeólitas como suporte de catalisadores zirconoceno-MAO para a polimerização de etileno. A análise cinética indicou uma diferença entre o sistema homogêneo e o heterogêneo. A variação da taxa de polimerização com o tempo mostrou que o sistema homogêneo é inicialmente mais ativo do que o sistema suportado, mas apresentou um típico perfil de decaimento cinético. Já o sistema heterogêneo demonstrou uma pequena variação na atividade catalítica durante todo o processo de polimerização.

Esta diferença no comportamento cinético entre os sistemas homogêneos e heterogêneos no início da polimerização pode estar relacionada com alguns fatores, tais como: processo de difusão do monômero, acesso ao sítio catalítico, grau de liberdade de crescimento da cadeia polimérica e desativação do catalisador. O efeito destes fatores no sistema homogêneo é bastante reduzido no início da reação, exceto os processo de desativação que ocorrem devido às etapas de transferência de cadeia. Já para o sistema heterogeneizado é necessário um maior período de indução para que o monômero se coordene ao sítio catalítico levando ao crescimento das cadeias poliméricas no interior dos poros. O acúmulo de cadeias poliméricas nos poros provoca o colapso da estrutura devido à formação de uma força hidráulica dentro dos poros do suporte no início da polimerização. A heterogeneização torna o sistema mais estável, pois como já foi discutido no item 2.4.4., o impedimento estérico provocado pelas paredes dos canais inibe a ocorrência de alguns mecanismos de transferência de cadeia como a formação de intermediários de quatro centros, responsáveis pela H_{β} -eliminação.

2.4.6. Efeito da Temperatura de Polimerização Sobre a Atividade Catalítica

O catalisador **7a/MCM-41** foi utilizado para estudar o efeito da temperatura sobre a atividade catalítica do sistema suportado na polimerização de etileno. Os resultados do estudo da atividade catalítica em função da temperatura de polimerização são mostrados na Figura 2.23.

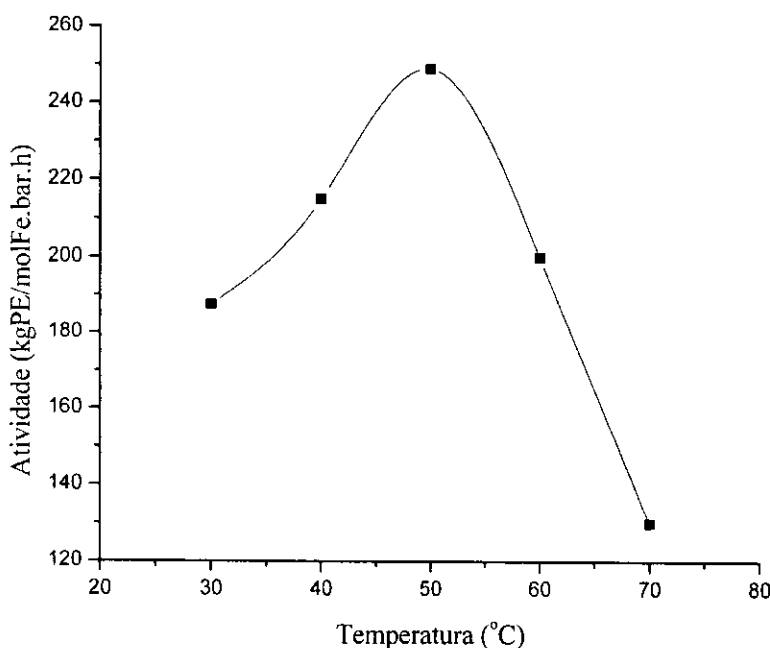


Figura 2.23. Estudo da atividade catalítica em função da temperatura de polimerização do catalisador **7a/MCM-41**. Pressão de etileno = 5 bar; Al/Fe ~1000; tempo de polimerização = 30 minutos; massa do catalisador ~ 0,8 g.

Diferentemente dos catalisadores homogêneos, o catalisador heterogêneo apresentou atividade catalítica moderada abaixo de 50°C. Podemos observar que ocorre um aumento da atividade catalítica até 50°C e após esta temperatura a atividade catalítica diminui drasticamente, devido, provavelmente, à desativação do sistema catalítico.

2.4.7. Caracterização dos Polímeros

2.4.7.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho

Para a obtenção dos espectros na região do infravermelho dos polímeros sintetizados foram feitos filmes das amostras dissolvendo cerca de 10 mg do polímero em 5 mL de decalina, a 140°C. Os filmes foram obtidos após o

espalhamento da solução sobre uma placa de Petri e evaporação completa do solvente.

Na Tabela 2.9 são listadas as bandas de absorção características do polietileno e suas atribuições para as várias vibrações moleculares.

Tabela 2.9. Bandas de absorção características do polietileno.¹⁰¹

n° onda (cm ⁻¹)	Atribuição
2958	Estiramento assimétrico em grupos metila
2920	Estiramento assimétrico em grupos metileno
2880	Estiramento simétrico em grupos metila
2858	Estiramento simétrico em grupos metileno
2735	Grupos metila
2678	Grupos metileno
1470	Deformação de grupos metileno perpendicular ao eixo da cadeia
1465	
1463	
1458	Deformação de grupos metila
1375	Deformação simétrica de grupos metileno
1372	
1355	
1340	
1300	Deformação de grupos metileno
890	
730*	
720	Rocking de grupos metileno perpendicular à direção da cadeia

* Banda puramente cristalina.

Os espectros dos polietilenos obtidos são mostrados na Figura 2.24, e as absorções estão de acordo com os dados da Tabela 2.9. Uma observação importante é a intensidade da banda em 730 cm⁻¹ nos espectros devido, provavelmente, ao alto grau de cristalinidade dos polímeros.

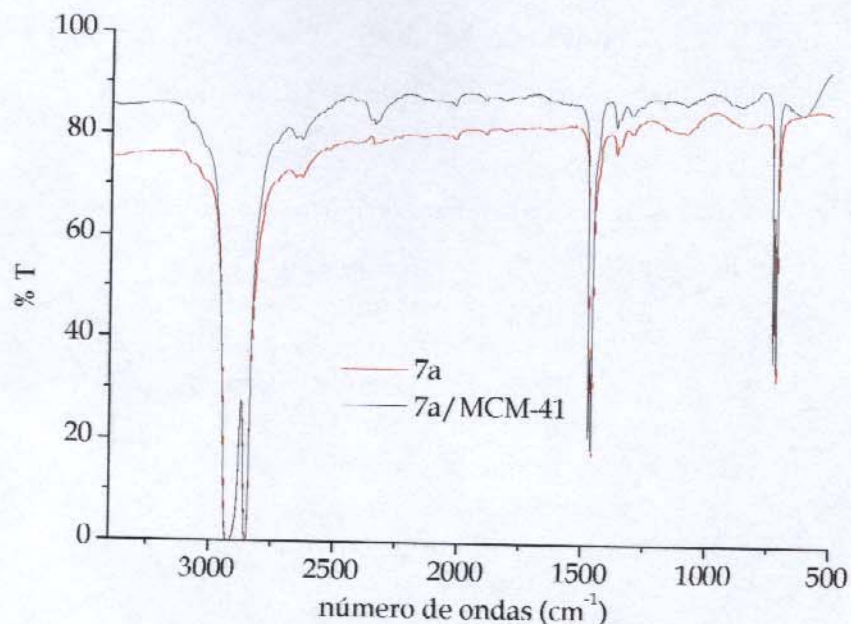


Figura 2.24. Espectro no infravermelho dos polietileno obtidos com os catalisadores 7a (—) e 7a/MCM-41 (---).

2.4.7.2. Cristalinidade

A proporção entre fase cristalina e amorfa nas amostras de polietileno não é fixa e depende, principalmente, das condições de polimerização e dos catalisadores utilizados. A determinação da quantidade da fase cristalina e amorfa é importante, visto que muitas de suas propriedades são altamente dependentes do grau de cristalinidade. O grau de cristalinidade dos polietilenos obtidos com os catalisadores heterogêneos e homogêneo foi determinada a partir da equação(2.4):

$$\lambda_{DSC} = 100 \frac{\Delta H}{\Delta H^*} \quad (2.4)$$

sendo ΔH o calor de fusão do polietileno sintetizado e ΔH^* ($= 288 \text{ J/g}$) o calor de fusão do polietileno 100% cristalino.¹⁰² As curvas dos DSC dos polímeros são

apresentadas na Figura 2.25. O ΔH e o grau de cristalinidade dos polímeros obtidos com os catalisadores heterogêneos e homogêneos são mostrados na Tabela 2.10.

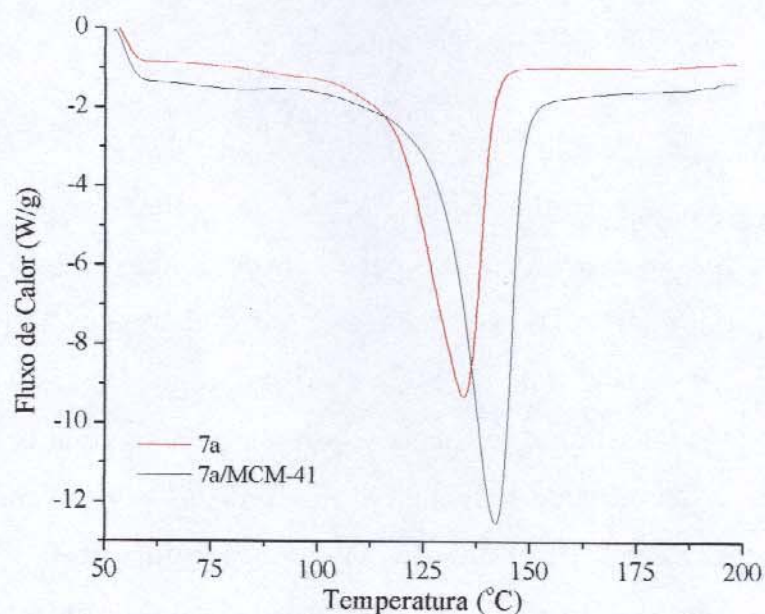


Figura 2.25. Curvas de DSC obtidas no segundo aquecimento para as amostras de PE sintetizados em fase homogênea (—) e heterogênea (—).

Tabela 2.10. ΔH e grau de cristalinidade dos polímeros obtidos em diferentes temperaturas com os catalisadores heterogêneos e homogêneos.

Catalisadores	Condições de polimerização	ΔH (J/g)	Cristalinidade (%)
7a	30°C, 2 bar	198,4	68,9
7a/MCM	30°C, 5 bar	204,4	70,9
7a/MCM	50°C, 5 bar	194,5	67,5
5a	50°C, 5 bar	223,5	77,6
5a	50°C, 2 bar	220,1	76,4
5a/MCM	50°C, 5 bar	186,4	64,7
5a/MCM	50°C, 2 bar	182,2	63,3

O grau de cristalinidade dos polímeros obtidos com os catalisadores heterogêneos variou entre 63 e 71%. Os polietilenos obtidos em fase heterogênea apresentam uma organização semelhante à do polímero sintetizado com o

catalisador homogêneo. O alto grau de cristalinidade indica que estes polímeros apresentam poucas ramificações, uma vez que a cristalinidade do material aumenta com a diminuição da frequência de ramificações na cadeia polimérica, facilitando assim, o ordenamento do material.

2.4.7.3. Fenômeno de Replicação

Uma das mais importantes características da polimerização de olefinas utilizando catalisadores é a replicação das partículas do polímero, de acordo com a morfologia original das partículas do catalisador. A taxa de replicação (razão entre o diâmetro médio das partículas do polímero e o diâmetro médio das partículas do catalisador) para os catalisadores de Ziegler-Natta da terceira geração varia entre 40 e 50.¹⁰³ Com o catalisador de ferro heterogeneizado na peneira molecular foi possível obter polímeros com até 1 mm de diâmetro com uma taxa de replicação igual a 1000, valores muito superiores aos obtidos com os catalisadores de Ziegler-Natta convencionais. Os polímeros obtidos com o catalisador heterogeneizado apresentaram uma forma granulada, diferentemente dos obtidos com os catalisadores homogêneos, que produzem polietileno na forma de pó. Esta morfologia granulada é de grande interesse industrial, pois facilita o processamento do material. Assumindo que as reações de polimerização ocorram no interior dos poros dos suportes, as partículas de polímero formado vão gradualmente preenchendo estes espaços. A tensão no interior do suporte aumenta devido ao acúmulo de cadeias poliméricas nos poros, levando ao colapso da estrutura do catalisador. Niegisch *et al.*¹⁰⁴ sugeriram que a fragmentação ocorre devido à formação de uma força hidráulica dentro dos poros do suporte no início da polimerização, mas é difícil de acompanhar o destino do suporte durante a polimerização, uma vez que os fragmentos do suporte permanecem embutidos nas partículas do polímero formado. A Figura 2.26 mostra a morfologia dos polímeros obtidos e, em detalhe, partículas de aproximadamente 1 μm de diâmetro do

suporte. A Figura 2.27 mostra as micrografias ópticas do polietileno com diferentes ampliações.

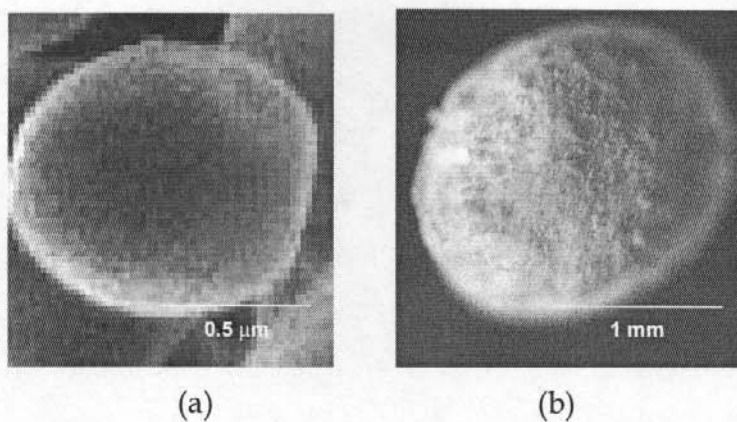


Figura 2.26. Microscopia eletrônica de varredura do suporte (a) e microscopia óptica do polietileno (b) obtido com o catalisador heterogêneo 7a/MCM-41.

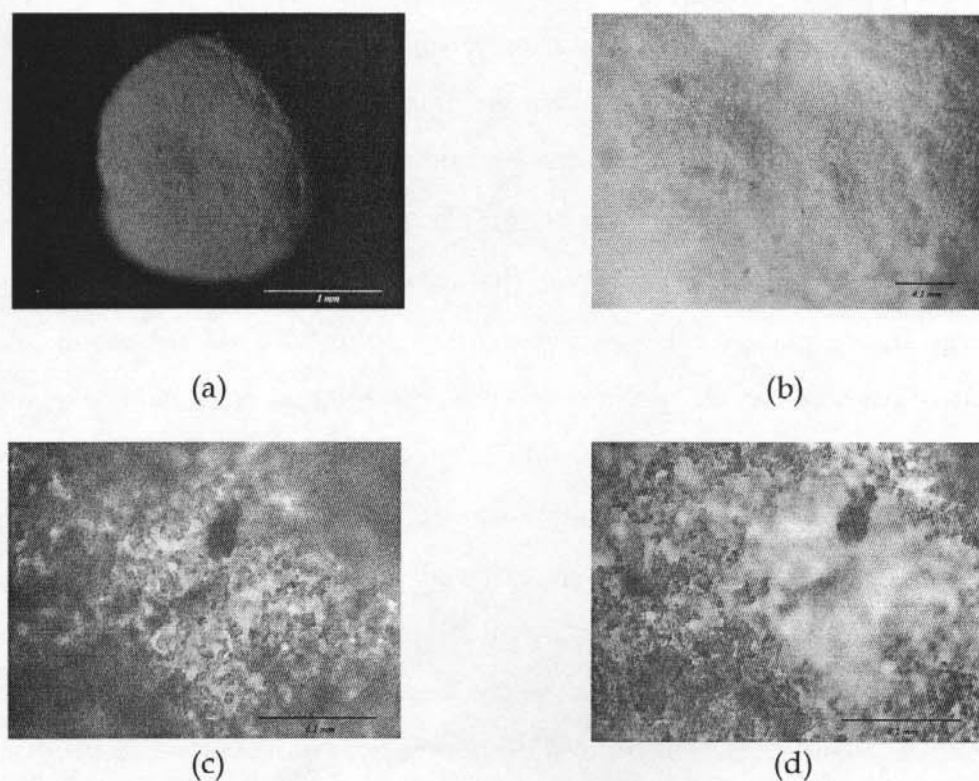


Figura 2.27. Microscopia óptica do polietileno obtido com o catalisador heterogêneo 7a/MCM. Ampliação de 50 (a), 100 (b) e 250 (c, d) vezes.

2.5. CONCLUSÕES

A peneira molecular MCM-41 utilizada neste trabalho demonstrou ser um bom suporte para os catalisadores à base de ferro(II), uma vez que foram obtidas atividades catalíticas semelhantes às obtidas com o catalisador homogêneo precursor, utilizando uma razão Al/Fe similar. Adicionalmente, os polímeros obtidos com os catalisadores suportados apresentaram altos pontos de fusão e massas molares elevadas. Com a heterogeneização dos complexos de ferro(II) foi possível obter um polímero granulado, o que não é possível com catalisadores homogêneos.

Particularmente, o sistema 5a-MCM-41 foi o que apresentou o melhor desempenho, apresentando alta atividade e produtividade.

A utilização dos complexos de ferro(II) heterogeneizados em peneiras moleculares apresenta-se como uma boa perspectiva, pois apesar da heterogeneização diminuir a atividade catalítica inicial, permite obter polímeros com melhores propriedades quando comparado com os obtidos com o sistema homogêneo, mostrando-se útil, por exemplo no controle da morfologia dos polímeros. Esse aspecto é relevante, visto que a aplicabilidade desses catalisadores depende da obtenção de polímeros com morfologia adequada, de modo a viabilizar a separação do produto obtido do meio reacional em escala industrial.

A heterogeneização dos catalisadores à base de ferro(II) em suportes inorgânicos ainda está em um estágio inicial, mas já tem produzido resultados significantes sugerindo uma real possibilidade de sua utilização em plantas industriais. Por outro lado, o entendimento detalhado do tipo de interação entre os complexos e os suportes bem como a influência do suporte sobre as propriedades mecânicas dos polímeros ainda é um desafio.

Anexo 1. Espectros na região do infravermelho dos ligantes e catalisadores sintetizados

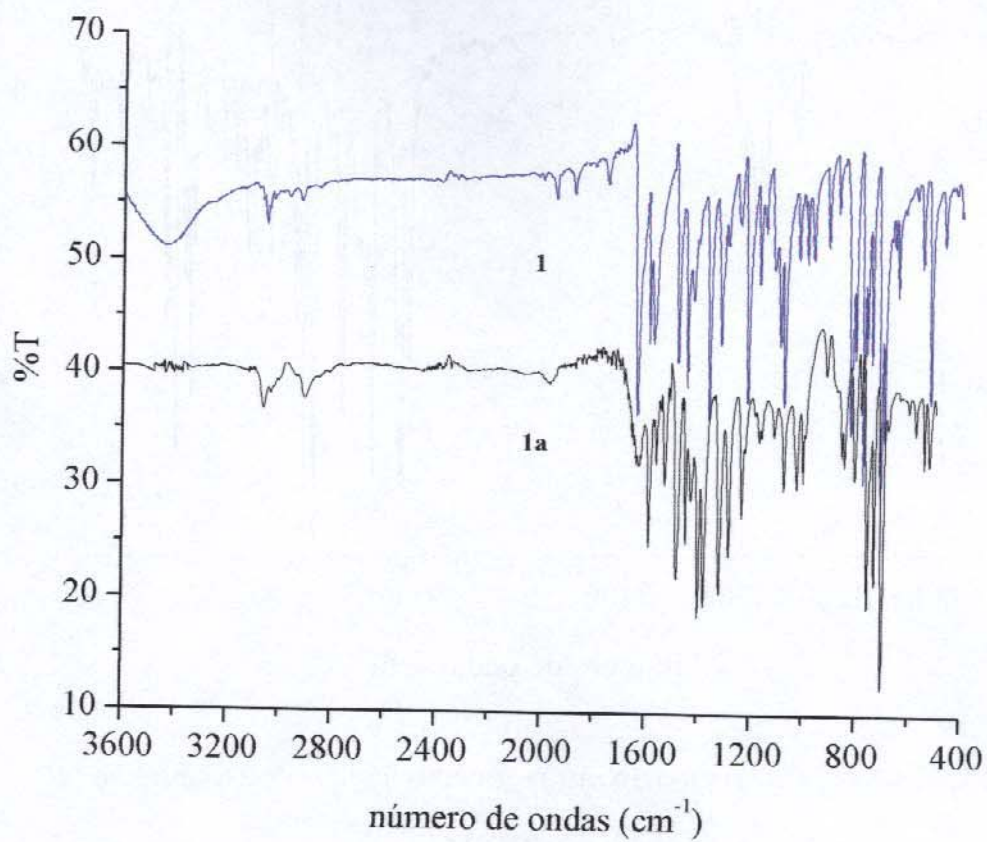


Figura 2.25. Espectros na região do infravermelho do ligante 1 e catalisador 1a.

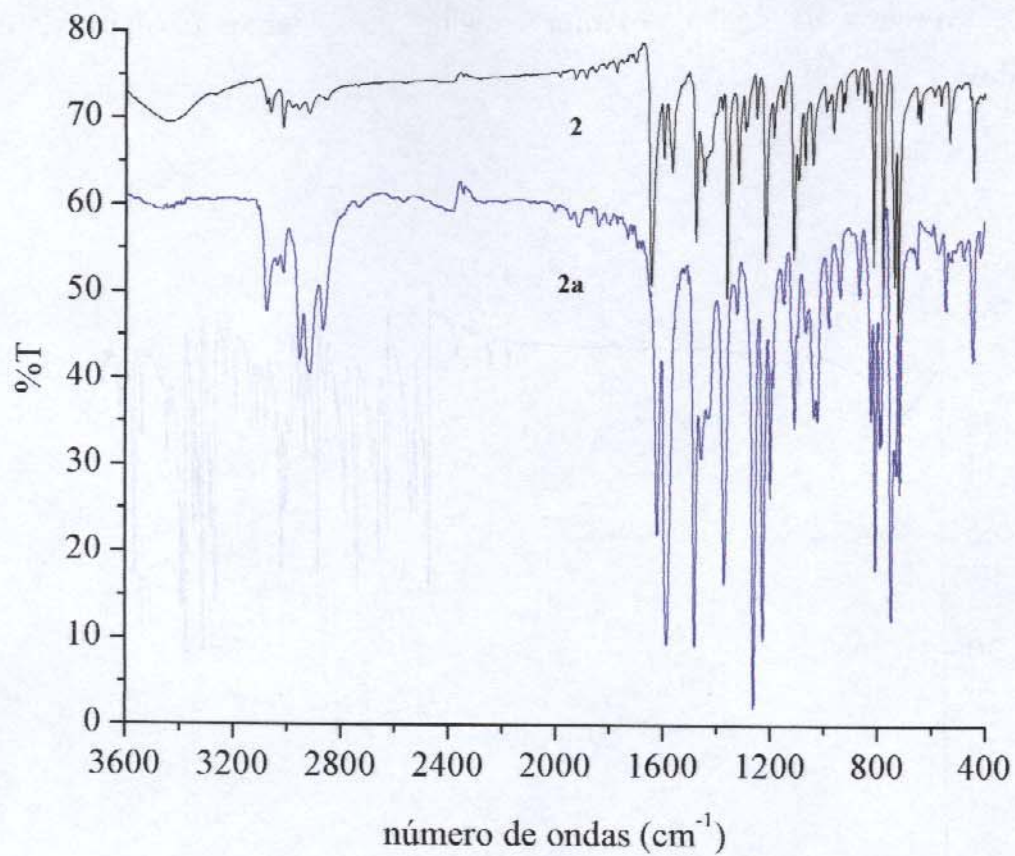


Figura 2.26. Espectros na região do infravermelho do ligante 2 e catalisador 2a.

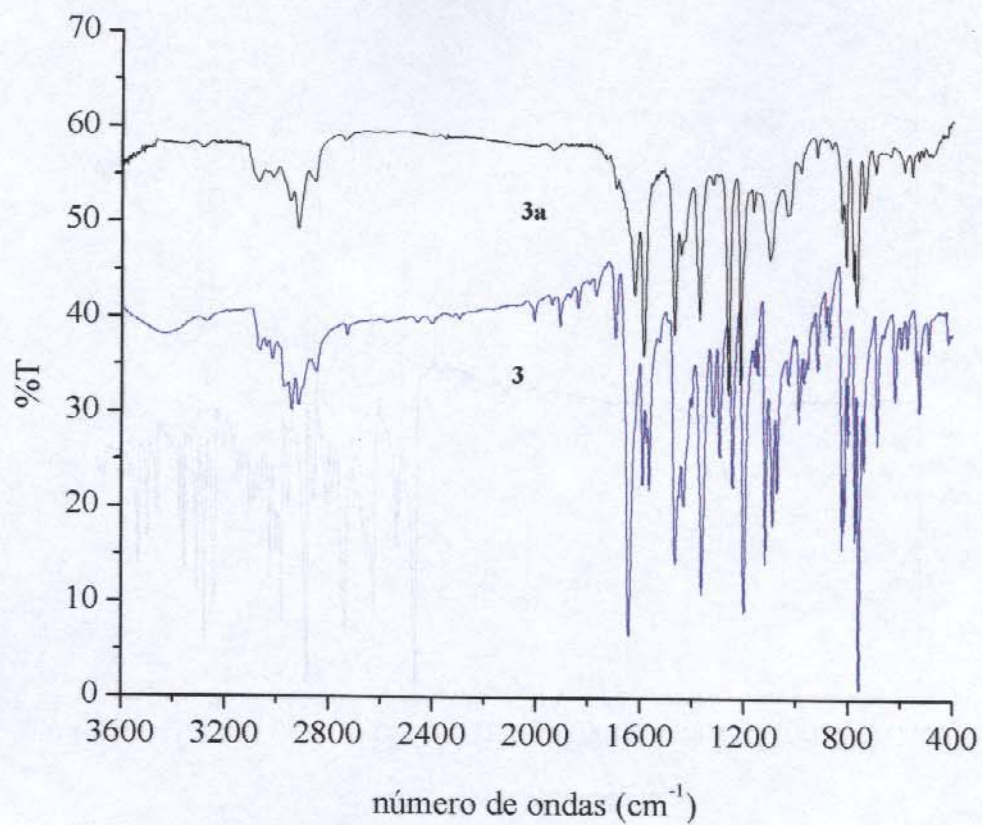


Figura 2.27. Espectros na região do infravermelho do ligante 3 e catalisador 3a.

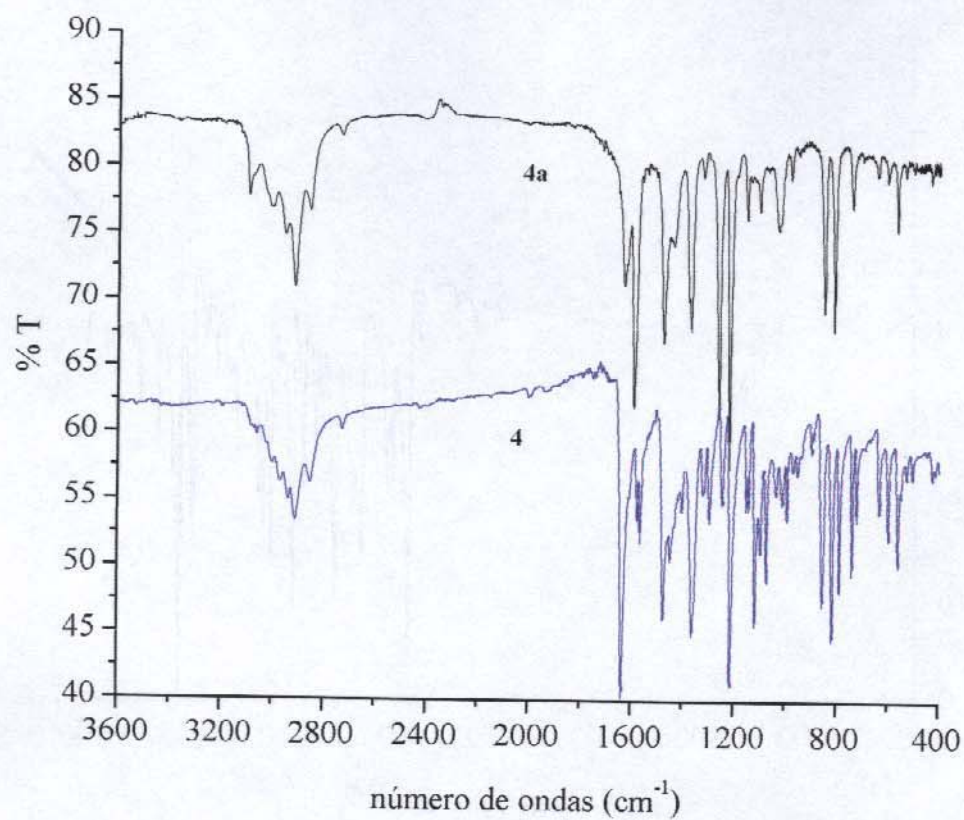


Figura 2.28. Espectros na região do infravermelho do ligante 4 e catalisador 4a.

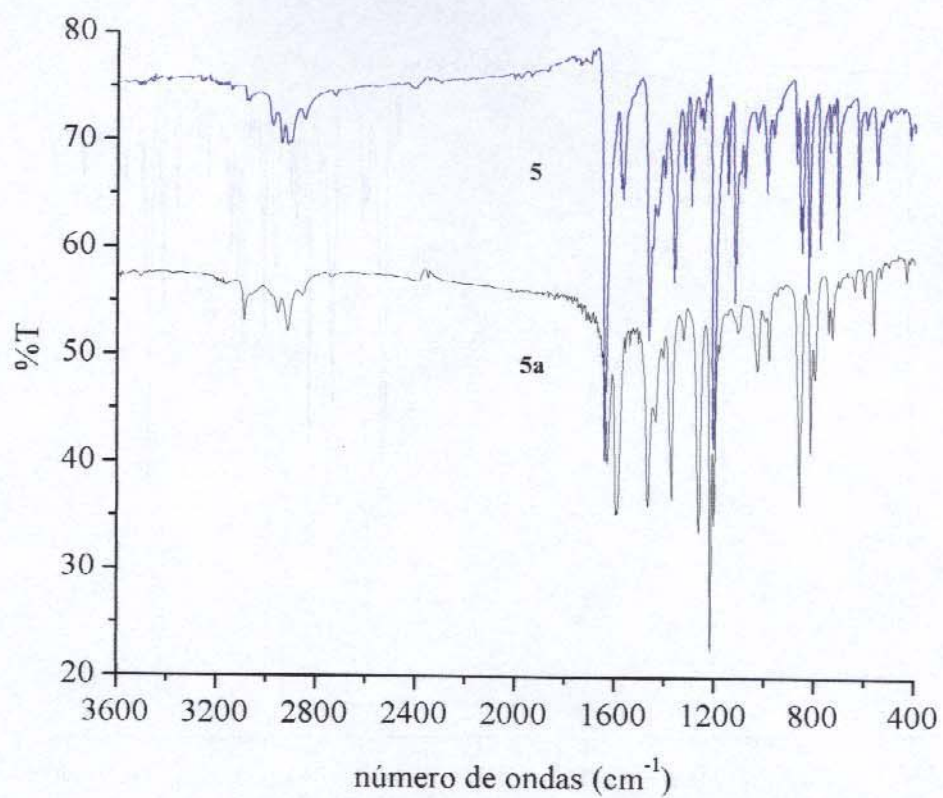


Figura 2.29. Espectros na região do infravermelho do ligante 5 e catalisador 5a.

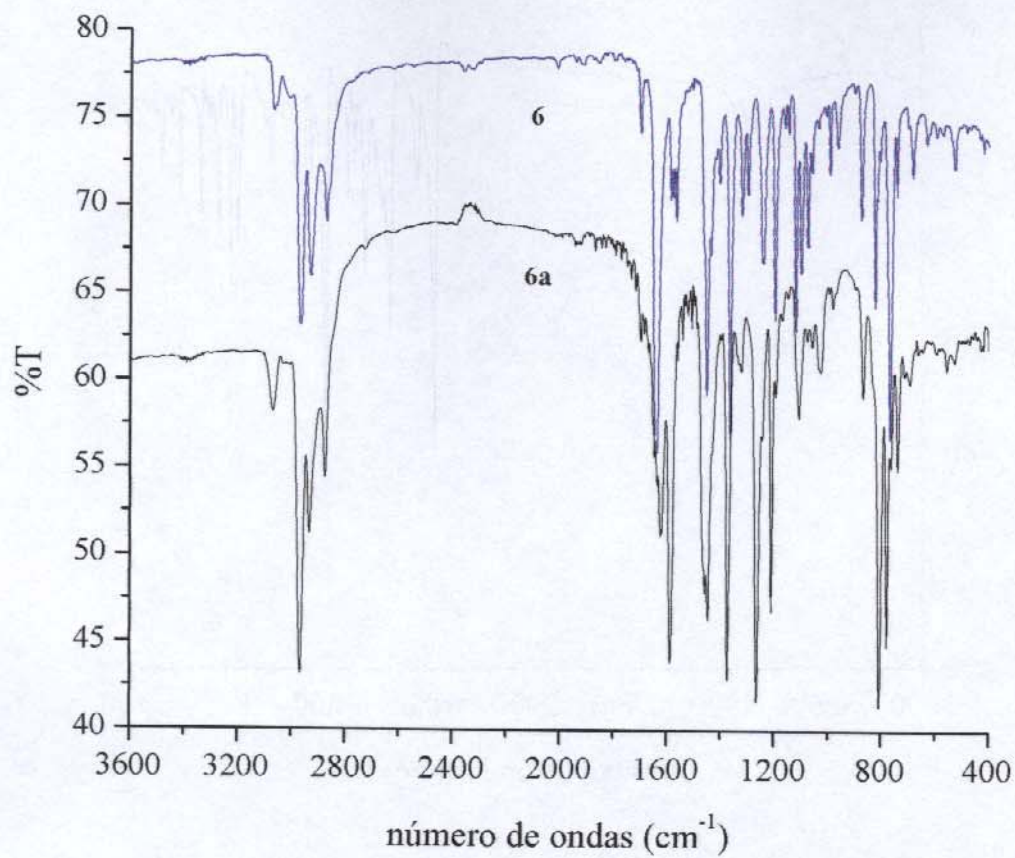


Figura 2.30. Espectros na região do infravermelho do ligante 6 e catalisador 6a.

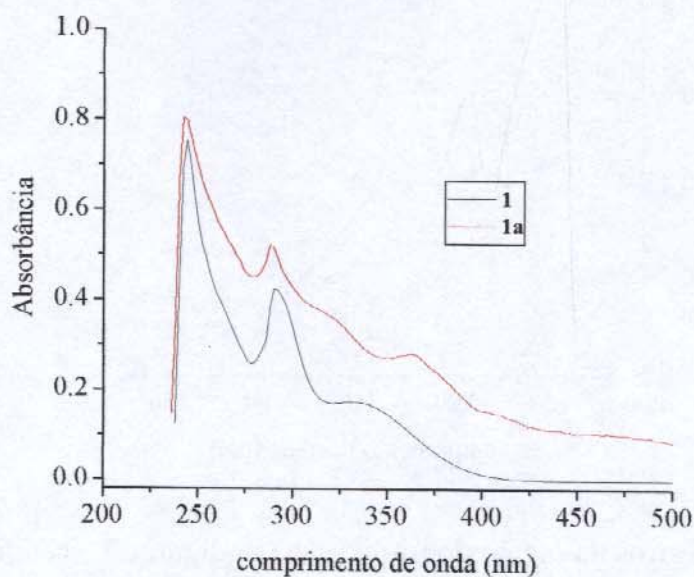
Anexo 2. Espectros na região do ultravioleta dos ligantes e catalisadores sintetizados.

Figura 2.31. Espectros na região do ultravioleta do ligante 1 e catalisador 1a.

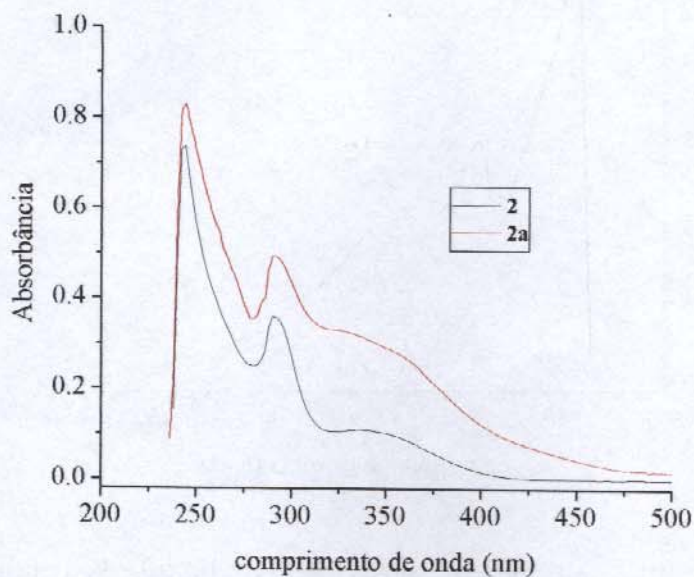


Figura 2.32. Espectros na região do ultravioleta do ligante 2 e catalisador 2a.

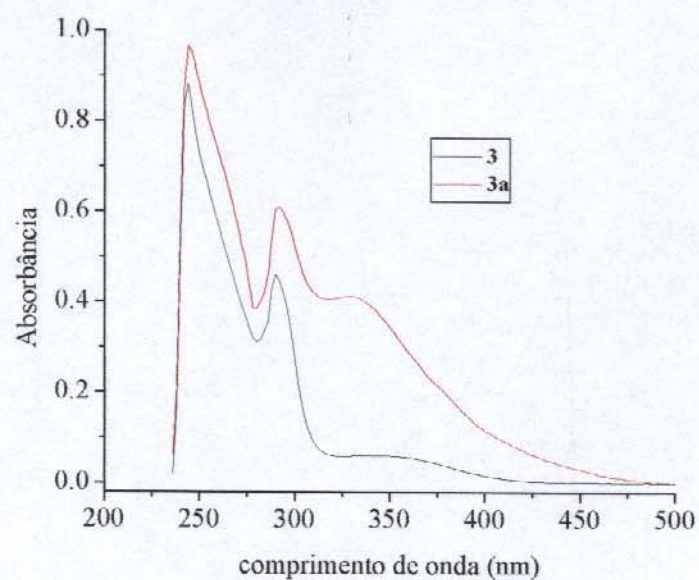


Figura 2.33. Espectros na região do ultravioleta do ligante 3 e catalisador 3a.

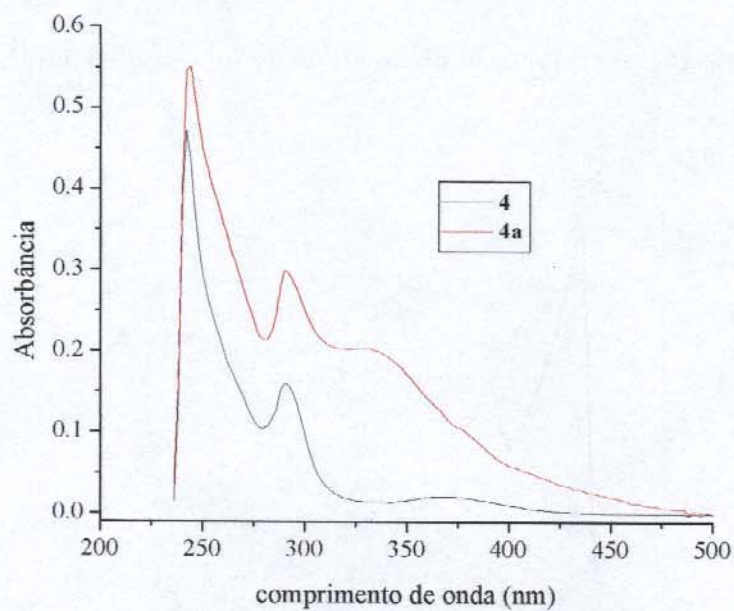


Figura 2.34. Espectros na região do ultravioleta do ligante 4 e catalisador 4a.

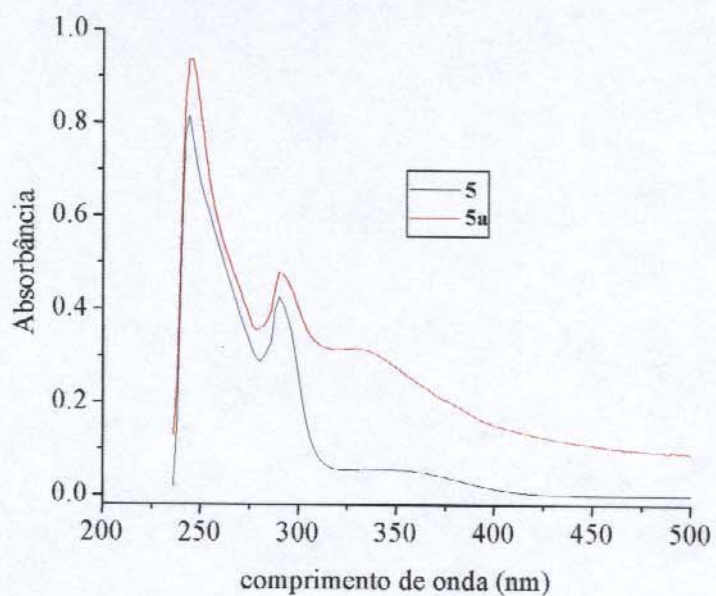


Figura 2.35. Espectros na região do ultravioleta do ligante 5 e catalisador 5a.

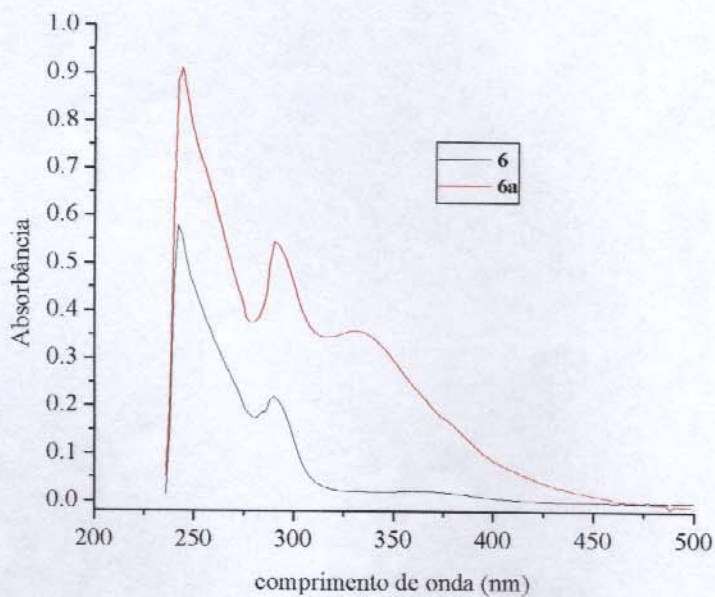


Figura 2.36. Espectros na região do ultravioleta do ligante 6 e catalisador 6a.

2.6. BIBLIOGRAFIA

- [1] M. J. Yanjarappa e S. Sivaram, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 1347 (2002).
- [2] Y Imanishi e N. Naga, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 1147 (2001).
- [3] S. S. Reddy e S. Sivaram, *Prog. Polym. Sci.*, **20**, 309 (1995).
- [4] A. E. Hamielec e J. B. P. Soares, *Prog. Polym. Sci.*, **21**, 651 (1996).
- [5] E. B. Mano, "Introdução a Polímeros", 5ª ed., Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 1994.
- [6] O. Vogl, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **A35**, 1017 (1998).
- [7] L. C. Simon, R. F. de Souza, J. B. P. Soares e R. S. Mauler, *Polymer*, **42**, 4885 (2001).
- [8] K.-h. Nitta e A. Tanaka, *Polymer*, **42**, 1219 (2001).
- [9] C. L. P. Shan, J. B. P. Soares e A. Penlidis, *Polymer*, **43**, 7345 (2002).
- [10] K. Jordens, G. L. Wilkes, J. Janzen, D. C. Rohlfing e M. B. Welch, *Polymer*, **41**, 7175 (2000).
- [11] M. C. Forte, M. S. L. Miranda e J. Duppont, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **49**, Jul/Set (1996).
- [12] E. W. Fawcett e R. O. Gibson, *J. Chem. Soc.*, 386 (1934).
- [13] A. Clark, J. P. Hogan, R. L. Banks e W. C. Lanning, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 1152(1956).
- [14] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Martin e H. Breil, *Angew. Chem.* **67**, 541 (1955).
- [15] J. J. Boor, "Ziegler-Natta Catalyst and Polimerizations", Academic Press, New York, 1979.
- [16] H. Sinn e W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, **18**, 99 (1980).
- [17] J. C. W. Chien e B. Wang, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **27**, 1539 (1989).
- [18] J. Huang e G. L. Rempel, *Prog. Polym. Sci.*, **20**, 459 (1995).
- [19] W. Kaminsky, *J. Chem. Soc. Dalton*, **9**, 1413 (1998).
- [20] S. Pasynkiewicz, *Polyhedron*, **9**, 429 (1990)
- [21] H. Sinn, *Macromol. Symp.*, **97**, 25 (1985).
- [22] G. J. P. Britovsek, S. A. Cohen, V. C. Gibson, P. J. Maddox e M. van Meurs, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **41**, 489 (2002).
- [23] F. Blau, *Monatsch. Chem.*, **10**, 367 (1889).
- [24] F. Blau, *Monatsch. Chem.*, **19**, 647 (1898).
- [25] K. Sone, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **25**, 1 (1952).
- [26] P. Krumholz, *Structure and Bonding*, **9**, 139 (1971).
- [27] H. L. Chum, A. M. G. da Costa e P. Krumholz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, 772 (1972).
- [28] P. Krumholz, O. A. Serra e M. A. de Paoli, *Inorg. Chim. Acta*, **15**, 25 (1975).

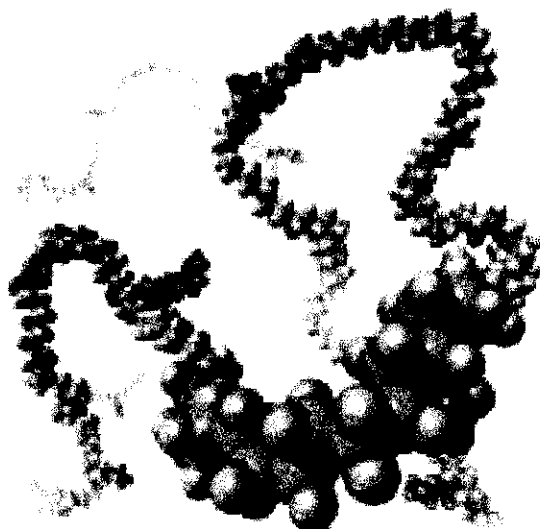
-
- [29] E. J. S. Vichi e P. Krumholz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1543 (1975).
- [30] P. Krumholz, *Anais Acad. Bras. Ciências*, **22**, 263 (1950).
- [31] T. J. Meade, *Coord. Chem. Rev.*, **184**, 1 (1999).
- [32] S. E. C. Blum e N. B. Behrens, *Coord. Chem. Rev.*, **196**, 3 (2000).
- [33] K. E. Erkkila, D. T. Odom e J. K. Barton, *Chem. Rev.*, **99**, 2777 (1999).
- [34] W. K. Pogozeleski e T. D. Tullius, *Chem. Rev.*, **98**, 1089 (1999).
- [35] B. Armitage, *Chem. Rev.*, **98**, 1171 (1998).
- [36] H. Mimoun, J. Y. S. Laumer, L. Giannini, R. Scopelliti e C. Floriani, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 6158 (1999).
- [37] T. Ohkuma, H. Doucet, T. Pham, K. Mikami, T. Korenaga, M. Terada e R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 1086 (1998).
- [38] B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, M. Brookhart e P. S. White, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **142**, 101 (1999).
- [39] R. Raja e P. Ratnasamy, *Catal. Lett.*, **48**, 1 (1997).
- [40] K. J. Balkus, M. Eissa e R. Levado, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 10753 (1995).
- [41] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberly, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. Wite e D. J. Williams, *Chem. Commun.*, 849 (1998).
- [42] G. J. P. Britovsek, M. Bruce, V. C. Gibson, B. S. Kimberly, P. J. Maddox, S. Mastroianni, S. J. McTavish, G. A. Solan, C. Redshaw, S. Strömberg, A. J. P. Wite e D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8728 (1999).
- [43] S. A. Svejda, L. K. Johnson e M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 10634 (1999).
- [44] S. Mecking, L. K. Johnson, L. Wang e M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 888 (1998).
- [45] L. K. Johnson, S. Mecking e M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 267 (1996).
- [46] C. M. Killian, D. J. Tempel, L. K. Johnson e M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11664 (1996).
- [47] B. L. Small e M. Brookhart, *Macromolecules*, **32**, 2120 (1999).
- [48] L. K. Johnson, C. M. Killian e M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6414 (1995).
- [49] B. L. Small, M. Brookhart e A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 4049 (1998).
- [50] M. Coles e R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 8125 (1997).
- [51] C. M. Killian, L. K. Johnson e M. Brookhart, *Organometallics*, **16**, 2005 (1997).
- [52] S. A. Svejda e M. Brookhart, *Organometallics*, **18**, 65 (1999).
- [53] D. G. Musaev, R. D. J. Froese e K. Morokuma, *Organometallics*, **17**, 1850 (1998).
- [54] D. G. Musaev, M. Svensson e K. Morokuma, *Organometallics*, **16**, 1933 (1997).
- [55] R. D. J. Froese, D. G. Musaev e K. Morokuma, *Organometallics*, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 1581 (1998).
- [56] D. G. Musaev, R. D. J. Froese e K. Morokuma, *New J. Chem.*, **21**, 1269 (1997).
- [57] J. Feldman, S. J. McLain, A. Parthasarathy, W. J. Marshall, J. C. Calabrese e S. D. Arthur, *Organometallics*, **16**, 1514 (1997).
- [58] T. Schleis, T. P. Spaniol, J. Okuda, J. Heinemann e R. Mülhaupt, *J. Organomet. Chem.*, **569**, 159 (1998).

-
- [59] P. H. M. Budzelaar, A. B. van Oort e A. G. Orpen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1485 (1998).
- [60] C. Pellecchia, A. Zambeli, M. Mazzeo, D. Pappalardo, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **128**, 229 (1998).
- [61] L. Deng, T. K. Woo, L. Cavallo, P. M. Margl e T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6177 (1997).
- [62] L. Deng, P. M. Margl e T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 1094 (1997).
- [63] T. K. Woo e T. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, **591**, 204 (1999).
- [64] A. Michalak e T. Ziegler, *Organometallics*, **18**, 3998 (1999).
- [65] K. D. Hungenberger, J. Kerth, F. Lanhauser, H. J. Muller e P. Muller, *Angew. Makromol. Chem.*, **227**, 159 (1995).
- [66] W. G. Coates e R. M. Waymouth, *Science*, **267**, 217 (1995).
- [67] X. Yang, C. L. Stern e T. J. Marks. L, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 10015 (1994).
- [68] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mulhaupt, B. Rieger e R. Waymouth, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 1143 (1995).
- [69] S. D. Ittel, L. K. Johnson e M. Brookhart, *Chem. Rev.*, **100**, 1169 (2000).
- [70] R. W. Layer, *Chem. Rev.*, 489 (1963).
- [71] C. Pellecchia, M. Mazzeo, D. Pappalardo, *Macromol. Rapid Commun.*, **19**, 651 (1998).
- [72] E. Albizzati e M. Galimberti, *Catal. Today*, **41**, 159 (1998).
- [73] K. Soga e M. Kaminaka, *Macromol. Chem.*, **194**, 1745 (1993).
- [74] M. C. Sacchi, D. Zucchi, I. Tritto e P. Locatelli, *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **16**, 581 (1995).
- [75] K. Soga, T. Uozomi, M. Saioto e T. Shiono, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 3347 (1994).
- [76] S. S. Sarma, G. Satyanarayana e S. Sivaram, *Polym. Sci.*, **1**, 315 (1994).
- [77] D. Lee e K. Yoon, *Macromol. Rapid Commun.*, **15**, 841 (1994).
- [78] D. Lee e K. Yoon, *Macromol. Symp.*, **97**, 185 (1995).
- [79] S. B. Roscoe, J. M. J. Fréchet, J. F. Walzer e A. J. Dias, *Science*, **280**, 270 (1998).
- [80] A. G. M. Barrett e Y. R. Miguel, *Chem. Commun.*, 2079 (1998).
- [81] A. Ismayel, G. Shancez, G. Arribaz e F. Ciardelli, *Mai. Eng.*, **4**, 267 (1993).
- [82] G. Conti, G. Arribaz, A. Altomare e F. Ciardelli, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **89**, 41 (1994).
- [83] S. I. Woo, Y. S. Koo e T. K. Han, *Macromol. Rapid Commun.*, **16**, 489 (1995).
- [84] M. R. Ribeiro, A. Deffieux e M. F. Portela, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1224 (1997).
- [85] A. R. Siedle, W. M. Lamanna, R. A. Newmark, J. Stevens, D. E. Richardson, e M. Ryan, *Macromol. Symp.*, **66**, 215 (1993).
- [86] I. S. Paulino, L. Balbinot A. P. O. Filho, J. L. Souza e U. Schuchardt, *Anais 10º Congresso Brasileiro de Catálise*, **2**, 490 (1999).
- [87] I. S. Paulino, A. P. O. Filho, J. L. Souza e U. Schuchardt, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130A**, 929 (2000).
- [88] F. Lions e K. V. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2733.

-
- [89] J. H. Elliott, K. H. Horowitz e T. Hoodock, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 2917 (1970).
- [90] R. B. Seymour e C. E. Carraher Jr., *"Polymer Chemistry – An Introduction"*, Marcel Dekker, New York, 1981.
- [91] J. Brandrup e E. H. Immergut, *"Polymer Handbook"*, 2ª ed., Wiley-Interscience, New York, 1975.
- [92] R. W. Layer, *Chem. Rev.*, **489** (1963).
- [93] P. Cossee, *J. Catal.*, **3**, 80 (1964).
- [94] J. Huang e G. L. Rempel, *Prog. Polym. Sci.*, **20**, 459 (1995).
- [95] C. Gabriel, E. Kokko, B. Löfgren, J. Seppälä e H. Münstedt, *Polymer*, **43** 6383 (2002).
- [96] Z. Ma, Y. Ke, H. Wang, C. Guo, M. Zhang e W. H. Sun, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 466 (2003).
- [97] F. A. R. Kaul, G. T. Puchta, H. Schneider, F. B. D. Mihalios e W. A. Herrmann, *Organometallics*, **21**, 74 (2002).
- [98] N. V. Semikolenova, V. A. Zakharov, E. P. Talsi, D. E. Babushkin, A. P. Sobolev, L. G. Echevskaya e M. M. Khysniyarov, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **182**, 283 (2002).
- [99] R. Schmidt, M. B. Welch, J. Palackal, H. G. Alt, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **179**, 155 (2002).
- [100] G. Braga, G. Sbrana, A.M.R. Galletti, G. Arribas, A. Altomare, M. Michelotti e F. Ciardelli, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **107**, 113 (1996).
- [101] S. L. Aggarwal e O. J. Sweeting, *Chem. Rev.*, **57**, 665 (1957).
- [102] A. P. Gray, *Thermochim. Acta*, **1**, 563 (1970).
- [103] H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger and G. Menges, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol. 13, John Wiley, New York, 1988.
- [104] W. D. Niegisch, S. T. Crisafulli, T. S. Nagel e B. E. Wagner, *Macromolecules*, **25**, 3910 (1992).



III. Viscosimetria



3.1. INTRODUÇÃO*

3.1.1. Definição de Massa Molar Média

O conceito de massa molecular é definido como a massa de uma molécula da referida substância a 1/12 parte da massa de um átomo do isótopo do ^{12}C . Este conceito não é parâmetro adequado para sistema polimérico, devido ao seu alto grau de heterogeneidade. Para estes sistemas é mais adequado a utilização do conceito massa molar, que é definida como a massa de um mol da substância.

A massa molar média de um polímero não pode ser calculada como normalmente é feito com compostos puros de baixa massa molecular. Polímeros consistem de um agrupamento de moléculas de vários tamanhos, ou seja, exibem normalmente uma distribuição de massa molar e são denominados polidispersos.

Existe uma variedade de métodos utilizados para determinar a massa molar de materiais poliméricos, taia como: viscosimetria, osmometria de pressão de vapor, espalhamento de luz, cromatografia de permeação em gel, entre outros.

Neste trabalho foi utilizado o método viscosimétrico para determinar a massa molar dos polietilenos sintetizados, devido à rapidez e facilidade de obtenção dos dados experimentais.

3.1.2. Definição de Viscosidade

Fluxo é o deslocamento irrecuperável de moléculas (de uma dada substância) em relação à outras, sob a ação de uma tensão externa. Este fluido pode ser uma substância de baixa massa molecular, um polímero no estado fundido ou uma solução de polímero. Quando um fluido escoar através de um tubo capilar, as camadas que constituem o fluido movem-se com velocidades diferentes (Figura 3.1). A velocidade no interior do tubo é bem maior do que aquela próxima à

* As referências bibliográficas 1, 2, 3 e 4 foram utilizadas como base para a elaboração da introdução deste capítulo.

parede do tubo, devido ao atrito entre o fluido e a parede. Na direção perpendicular ao fluxo existe, então, um determinado gradiente de velocidade $\partial v / \partial r$, onde v é a velocidade de escoamento e r é o raio do círculo concêntrico correspondente.

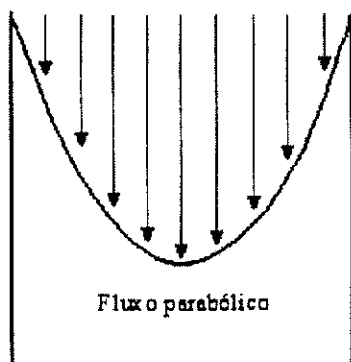


Figura 3.1. Esquema de um líquido escoando em um tubo capilar.

Durante o escoamento, as moléculas que estão expostas a diferentes velocidades colidem entre si, gerando uma troca de momento entre as camadas do fluxo. Este fenômeno causa uma fricção interna, dificultando o escoamento. No caso dos polímeros, a fricção interna e, portanto, a resistência ao escoamento, é muito maior devido ao tamanho das cadeias e ao enovelamento entre elas. Esta resistência ao escoamento, causada pela fricção interna, é conhecida como *viscosidade*.

A viscosidade ou resistência ao escoamento pode ou não depender da tensão aplicada (tensão de cisalhamento) e da taxa de cisalhamento. Se a viscosidade independe das condições de deformação, o fluido é chamado newtoniano. Se, por outro lado, a viscosidade varia com a taxa e tensão de cisalhamento, diz-se que o sistema apresenta comportamento de um líquido não-newtoniano.

A viscosidade de um sistema polimérico depende de vários fatores, tais como:

- massa molar do polímero;
- tensão e velocidade de cisalhamento;
- temperatura;
- natureza do solvente, no caso de soluções de polímero.

3.1.3. Viscosidade de Soluções Diluídas de Polímeros

O estudo da viscosidade de soluções seria bem mais simples se o coeficiente de viscosidade da solução fosse a soma das viscosidades parciais de cada componente na solução. Na prática, esta relação não se aplica.

Quando uma molécula pequena é dissolvida em um solvente, a viscosidade do sistema varia um pouco. No caso de macromoléculas, a cadeia possui um tamanho muito maior e assume conformações variadas. Cada segmento desta cadeia pode estar sob a ação de velocidades de fluxo diferentes. Isto acarreta um aumento significativo da viscosidade, mesmo em soluções diluídas.

A viscosidade intrínseca, $[\eta]$, é definida como a viscosidade a concentração infinitamente diluída, tendendo a zero. Esta viscosidade é relacionada com o volume hidrodinâmico e com o movimento rotacional de uma macromolécula individual.

Devido às inúmeras conformações que a cadeia polimérica pode assumir, a melhor representação do arranjo de uma cadeia polimérica é a de um novelo aleatório. A dependência de $[\eta]$ com o formato molecular se deve ao movimento de rotação da molécula, ou seja, do coeficiente de fricção que cada segmento do polímero exerce ao centro de massa da partícula exercido pelo processo de fluência do solvente.

Sendo expressa em unidade de volume por unidade de massa, a $[\eta]$ está diretamente relacionada ao volume hidrodinâmico da partícula. Quanto maior for o volume hidrodinâmico, maior será $[\eta]$. Portanto, $[\eta]$ depende da massa molar e da interação entre os segmentos do polímero e das moléculas do solvente. Quanto

maior for esta interação, tanto maior (mais inchado) será o novelo polimérico (Figura 3.2).

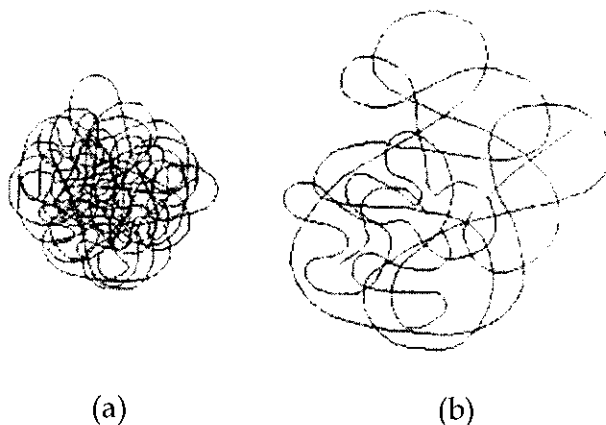


Figura 3.2. Esquema da conformação de um novelo polimérico em função da afinidade com o solvente: (a) encolhido; (b) expandido.

3.1.4. Definições Viscosimétricas

No estudo de soluções diluídas de polímeros, é muito comum determinar a viscosidade da solução em relação ao solvente puro. A relação entre a viscosidade da solução e a do solvente puro é denominada viscosidade relativa (η_r). Para determinar o valor desta viscosidade, o tempo de escoamento do solvente, t_0 , e da solução, t , são medidos no mesmo viscosímetro. Considerando que a densidade de soluções diluídas é praticamente igual à do solvente puro, a viscosidade relativa pode ser definida como a razão entre o tempo de escoamento da solução e do solvente puro. A viscosidade específica (η_{sp}) é definida como a razão entre a diferença dos tempos de escoamento da solução e do solvente puro ($t-t_0$) e o tempo de escoamento do solvente puro, t_0 . Ambas são adimensionais. A relação entre a viscosidade específica e a concentração da solução é denominada viscosidade reduzida (η_{red}). Finalmente, a razão entre o logaritmo da viscosidade relativa e a concentração é conhecida como viscosidade inerente (η_{ine}). A Tabela 3.1 resume algumas definições importantes de viscosidade.

Tabela 3.1. Definição de tipos de viscosidade e suas respectivas relações.

Nome	Equação	Unidade
Viscosidade Relativa	$\eta_r = t/t_0$ (3.1)	adimensional
Viscosidade Específica	$\eta_{sp} = t - t_0/t_0$ (3.2)	adimensional
Viscosidade Reduzida	$\eta_{red} = \eta_{sp}/C$ (3.3)	100 mL/g
Viscosidade Inerente	$\eta_{ine} = \ln \eta_r / C$ (3.4)	100 mL/g

3.1.5. Determinação da Viscosidade Intrínseca

Para a determinação da viscosidade intrínseca (também denominada número de viscosidade limite) é necessário determinar a viscosidade reduzida ou inerente, a varias concentrações, e extrapolar a concentração zero. A viscosidade intrínseca pode, então, ser definida como:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{C} \right) = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\ln \eta_r}{C} \right) \quad (3.5)$$

A viscosidade intrínseca independe da concentração da solução. Como as viscosidades relativa e específica são adimensionais, a viscosidade intrínseca tem como unidade a recíproca da concentração, ou seja, dL/g ou 100 cm³/g.

Varias equações empíricas usadas para a determinação da viscosidade intrínseca foram desenvolvidas. Alguns exemplos são fornecidos a seguir:

Equação de Huggins

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c \quad (3.6)$$

Equação de Kraemer

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] + k''[\eta]^2 c \quad (3.7)$$

Equação de Shulz-Blaschke

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k'''[\eta]\eta_{sp} \quad (3.8)$$

Equação de Martin

$$\log\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right) = \log[\eta] + k''''[\eta]c \quad (3.9)$$

sendo k' , k'' , k''' e k'''' constantes para um determinado polímero a uma determinada temperatura e solvente.

As equações de Huggins e Kraemer podem ser verificadas experimentalmente pela relação gráfica da variação da viscosidade reduzida ou da viscosidade inerente com a variação da concentração. A Figura 3.3 ilustra representações gráficas das Equações de Huggins e Kraemer. Ambas as retas fornecem um único intercepto, que corresponde à viscosidade intrínseca, ou seja, a viscosidade a concentração zero. Quando a dependência da viscosidade reduzida com a concentração (Equação de Huggins) apresenta curvatura considerável, a extrapolação à diluição infinita torna-se difícil e, para este caso, a Equação de Martin é muito utilizada.

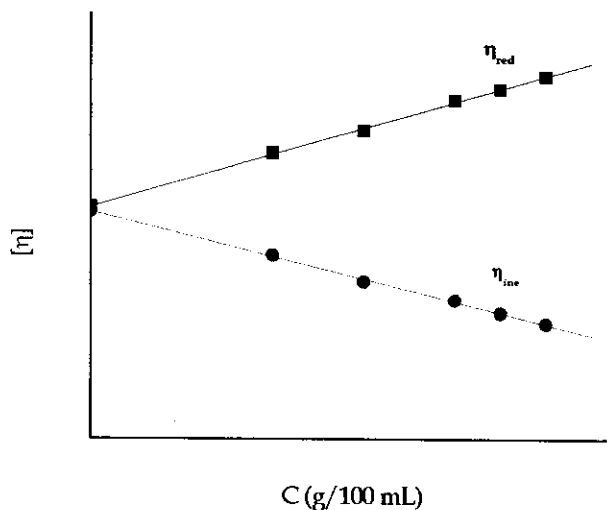


Figura 3.3. Representação gráfica da viscosidade intrínseca.

3.1.6. Método *One Point*

A viscosidade intrínseca pode ser determinada a partir de medidas de viscosidade a uma única concentração. Elliott *et al.*⁵ realizaram vários estudos estatísticos de soluções diluídas para uma ampla faixa de amostras comerciais de polietilenos (PE lineares, PE com ramificações longas e curtas) e polipropilenos em decalina a 135°C. Eles observaram que os melhores resultados viscosimétricos foram obtidos quando foi empregada a equação de Martin, com $k''' = 0,139$. Com base nestes resultados foi elaborada uma série de tabelas que permite o cálculo da viscosidade intrínseca a partir de uma única medida viscosimétrica, a uma dada concentração pré-fixada. Este tipo de determinação é conhecido como método de um ponto (*one point*). A utilização deste método é extremamente interessante, pois a viscosidade intrínseca pode ser obtida através de uma única solução polimérica o que reduz, e muito, o tempo e custo da análise.

3.2. OBJETIVOS

- Determinar a massa molar média dos polietilenos sintetizados utilizando métodos viscosimétricos,
- Comparar os resultados viscosimétricos obtidos pelo método convencional (intercepto) e pelo método *one point*.

3.3. PARTE EXPERIMENTAL

3.3.1. Medidas Viscosimétricas (ASTM D1601⁶ e D446⁷)

3.3.1.1. Método Convencional

A. Preparação das soluções

As soluções dos polímeros foram preparadas dissolvendo 0,1-0,2 g da amostra em 25 mL de decalina a 135°C. Para cada polímero foram preparadas cinco soluções com concentrações diferentes.

B. Medidas de viscosidade

As viscosidades foram determinadas utilizando-se um viscosímetro tipo Cannon-Fenske (nº 25, 50), Figura 3.4.

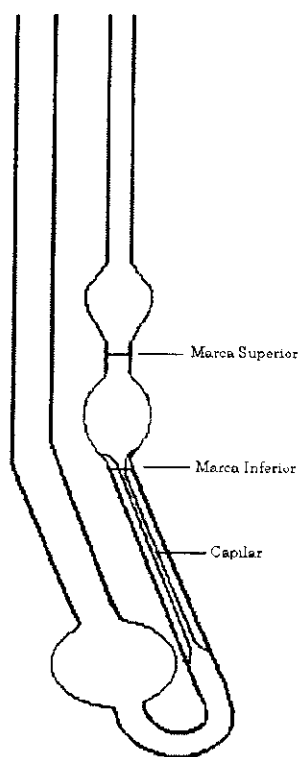


Figura 3.4. Viscosímetro capilar Cannon-Fenske utilizado para medidas viscosimétricas de soluções diluídas.

O viscosímetro foi colocado na posição vertical em um banho termostatizado a 135°C. As soluções, preparadas como descrito no item A, foram transferidas para o viscosímetro e mantidas em repouso durante 10 min. As soluções foram aspiradas, com o auxílio de uma pêra, acima da marca de referência superior do viscosímetro. O tempo de escoamento foi obtido pela passagem entre as duas marcas de referência (superior e inferior) do viscosímetro. Para cada solução foram realizadas três medidas de escoamento.

3.3.1.2. Método *One Point*

A. Preparação das soluções

As soluções dos polímeros foram preparadas dissolvendo 0,050 g da amostra em 5 mL de decalina a 135°C.

B. Medidas de viscosidade

A viscosidade relativa foi determinada utilizando-se um viscosímetro tipo Cannon-Fenske (nº 25, 50). O viscosímetro foi colocado na posição vertical em um banho termostatizado a 135°C. As soluções, preparadas como descrito no item A, foram transferidas para o viscosímetro (concentração final = 0,100 g/dL) e mantidas em repouso durante 10 min. As soluções foram aspiradas, com o auxílio de uma pêra, acima da marca de referência superior do viscosímetro. O tempo de escoamento foi obtido pela passagem entre as duas marcas de referência (superior e inferior) do viscosímetro. Para cada solução foram realizadas três medidas de escoamento.

3.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1. Medidas Viscosimétricas

A obtenção de resultados precisos de medidas de viscosidade em solução é possível somente quando se conhece a concentração exata da solução e quando estas soluções estão livres de qualquer partícula em suspensão como, por exemplo, poeira, material insolúvel, etc. Além disso, é importante que estas soluções não sejam muito diluídas nem muito concentradas. Soluções muito diluídas apresentam viscosidades muito próximas da viscosidade do solvente puro, dificultando a medida. Por outro lado, soluções muito concentradas não obedecem à maioria das relações viscosimétricas, devido às interações entre moléculas do próprio polímero, coeficiente de atrito da solução com a parede do capilar, etc. Levando em consideração estes fatores, alguns cuidados foram tomados durante as análises viscosimétricas:³

1- Para a preparação das soluções poliméricas utilizamos a decalina como solvente, pois é um solvente de baixa volatilidade na temperatura de trabalho, tendo assim, um efeito minimizado na variação da concentração da solução. Outro solvente que pode ser empregado nas análises viscosimétricas de poliolefinas é o 1,2,4-triclorobenzeno, mas este solvente foi evitado por apresentar um maior grau de toxicidade.

2- As soluções com concentrações adequadas foram preparadas deixando o polímero em contato com o solvente durante a noite sob agitação a 100°C, a fim de promover completa solubilização. As soluções dos polímeros de massas molares maiores apresentaram materiais em suspensão, e foram, então, aquecidas levemente até a completa solubilização.

3- As medidas viscosimétricas foram realizadas utilizando um viscosímetro do tipo Cannon-Fenske. Os viscosímetros capilares foram selecionados de modo

que apresentassem um diâmetro de capilar tal que o tempo de escoamento do fluido não fosse menor que 90 segundos. O viscosímetro foi colocado em um banho termostatzado com agitação. O capilar do viscosímetro foi deixado na posição vertical, pois o tempo de escoamento varia significativamente se o capilar estiver inclinado. Então, o solvente puro foi adicionado primeiramente para medir o tempo de escoamento do solvente (t_0) entre os dois meniscos do capilar (diferenças entre os pontos A e B no viscosímetro ilustrado na Figura 3.4). O solvente foi removido e o viscosímetro foi seco de modo eficiente. Em seguida, adicionou-se a solução de polímero e mediu-se o tempo de escoamento da solução (t). As medidas das soluções poliméricas foram realizadas na seqüência da menor concentração para a maior concentração.

4- A concentração inicial ideal para medidas de viscosidade é aquela que fornece viscosidade relativa em torno de 1,4. Alguns autores sugerem a razão de 1,8. A solução mais diluída deve apresentar uma viscosidade relativa de no mínimo 1,1. Trabalhando-se na faixa de viscosidade relativa entre 1,1 e 1,4, as equações de Huggins e Kraemer são aplicáveis e os dados podem ser tratados de maneira linear.³

A maioria das soluções poliméricas preparadas apresentaram uma faixa de viscosidade relativa entre 1,1 e 1,6, exceto para algumas soluções que foram utilizadas no método *one point*, que apresentaram uma viscosidade relativa menor que 1,1.

3.4.2. Determinação da Massa Molar Média por Viscosimetria

As viscosidades intrínsecas $[\eta]$, usando o método convencional, foram obtidas a partir da extrapolação do gráfico de viscosidade inerente ($\ln \eta_r / C$) e viscosidade reduzida (η_{sp} / C) em função da concentração para $C \rightarrow 0$. Um valor mais confiável do intercepto é obtido pela extrapolação de ambas as retas em um mesmo gráfico.⁴

Após a determinação da viscosidade intrínseca foi possível calcular a massa molar viscosimétrica média ($\overline{M}_v$) dos polímeros através da equação de Mark-Houwink (3.10):⁸

$$[\eta] = K \cdot \overline{M}_v^a \quad (3.10)$$

onde **K** e **a** são constantes. Esta equação é muito usada para a determinação da massa molar média de diferentes tipos de polímero. Os valores de **K** e **a** são constantes para um determinado par polímero-solvente e para uma determinada temperatura. Na maioria dos casos, **a** situa-se entre 0,5 e 0,8. Para polietileno linear obtido pelo processo Ziegler-Natta, numa faixa de massa molar entre 20 a 1050 kg/mol, os valores das constantes são: **K** = 62×10^{-3} mL/g e **a** = 0,70.⁹

A seguir são apresentados os resultados das análises de viscosidade dos polímeros obtidos utilizando o catalisador homogêneo **5a** em diferentes temperaturas.

Tabela 3.2. Dados referentes às medidas viscosimétricas do polietileno obtido em fase homogênea com o catalisador **5a** a -5°C .*

C (g/100 mL)	Tempo de Escoamento (s)**	η_{sp}/C	$\ln\eta_r/C$
0,181	123,6	1,82	1,57
0,271	140,8	1,86	1,53
0,362	157,0	1,90	1,45
0,452	173,0	1,91	1,37

*Condições de síntese: 2 μmol Fe, 2 bar, Al/Fe = 1000, 30 min.

** Tempo de escoamento do solvente puro, t_0 = 93,0 s.

Com os dados da Tabela 3.2, construiu-se o gráfico, mostrado na Figura 3.5, obtendo $[\eta] = 175$ mL/g.

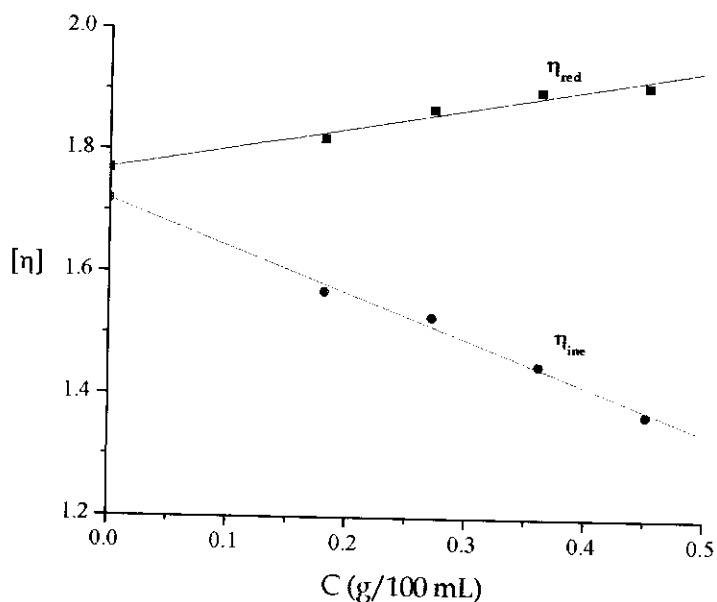


Figura 3.5. Curvas de viscosidade reduzida e inerente em função da concentração para o polietileno em decalina, a 135°C.

Substituindo os valores na eq. 3.10, temos:

$$175 \text{ mL/g} = 62 \cdot 10^{-3} (\text{mL/g}) \bar{M}_v^{0.7}$$

$$\bar{M}_v = 85.015$$

$$\bar{M}_v \sim 85,0 \text{ kg/mol}$$

Tabela 3.3. Dados referentes às medidas viscosimétricas do polietileno obtido em fase homogênea com o catalisador 5a a 10°C.*

C (g/100 mL)	Tempo de Escoamento (s)**	η_{sp}/C	$\ln \eta_r/C$
0,210	118,7	1,268	1,124
0,245	122,0	1,231	1,075
0,281	128,2	1,313	1,118
0,316	133,0	1,329	1,110
0,351	137,5	1,333	1,094

*Condições de síntese: 2 μmol Fe, 2 bar, Al/Fe = 1000, 30 min.

** Tempo de escoamento do solvente puro, t_0 = 93,7 s.

Com os dados da Tabela 3.3, construiu-se o gráfico, mostrado na Figura 3.6, obtendo $[\eta] = 117 \text{ mL/g}$.

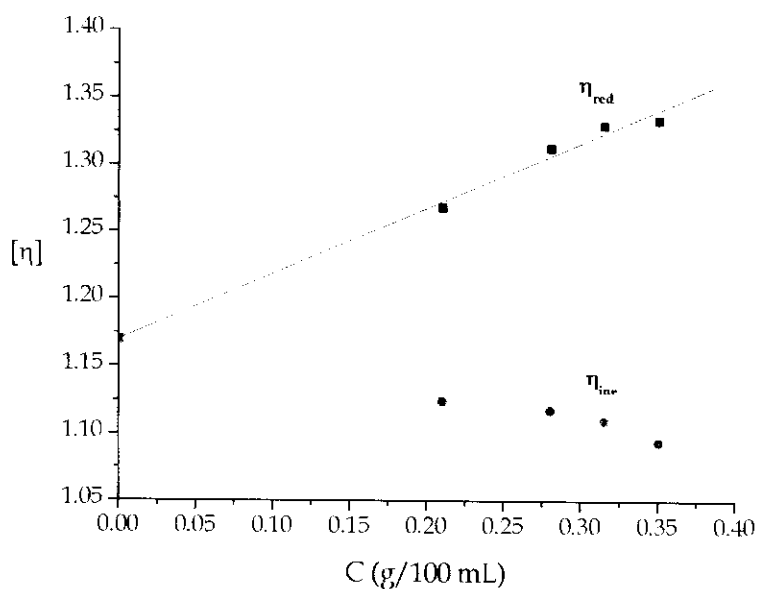


Figura 3.6. Curvas de viscosidade reduzida e inerente em função da concentração para o polietileno em decalina, a 135°C.

Substituindo os valores na eq. 3.10, temos:

$$117 \text{ mL/g} = 62 \cdot 10^{-3} (\text{mL/g}) \bar{M}_v^{0,7}$$

$$\bar{M}_v = 47.830$$

$$\bar{M}_v \sim 48,0 \text{ kg/mol}$$

Tabela 3.4. Dados referentes às medidas viscosimétricas do polietileno obtido em fase homogênea com o catalisador 5a a 20°C.*

C (g/100 mL)	Tempo de Escoamento (s)**	η_{sp}/C	$\ln \eta_r/C$
0,162	113,5	1,183	1,082
0,216	120,0	1,203	1,069
0,246	123,4	1,200	1,050
0,270	126,2	1,201	1,040
0,324	133,5	1,239	1,042

*Condições de síntese: 2 μmol Fe, 2 bar, Al/Fe = 1000, 30 min.

** Tempo de escoamento do solvente puro, t_0 = 95,3 s.

Com os dados da Tabela 3.4, construiu-se o gráfico, mostrado na Figura 3.7, obtendo $[\eta] = 112 \text{ mL/g}$.

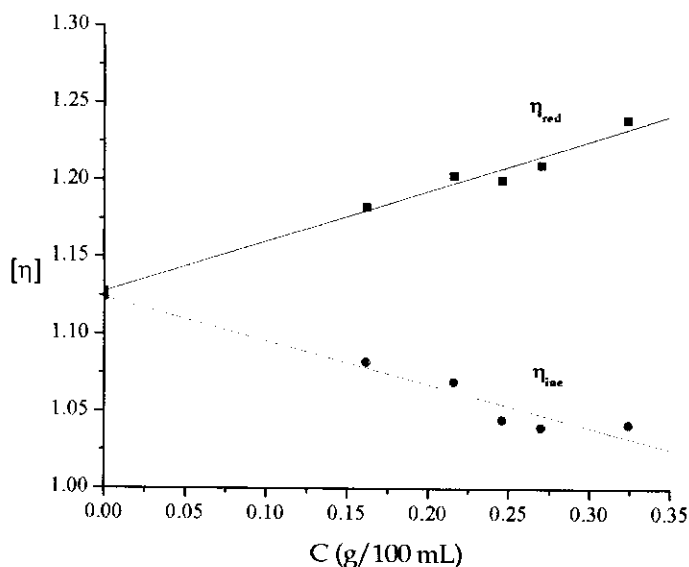


Figura 3.7. Curvas de viscosidade reduzida e inerente em função da concentração para o polietileno em decalina, a 135°C .

Substituindo os valores na eq. 3.10, temos:

$$112 \text{ mL/g} = 62.10^{-3} (\text{mL/g}) \bar{M}_v^{0.7}$$

$$\bar{M}_v = 44.938$$

$$\bar{M}_v \sim 45,0 \text{ kg/mol}$$

Tabela 3.5. Dados referentes às medidas viscosimétricas do polietileno obtido em fase homogênea com o catalisador 5a a 30°C .*

C (g/100 mL)	Tempo de Escoamento (s)**	η_{sp}/C	$\ln \eta_r/C$
0,173	105,5	0,774	0,726
0,260	112,0	0,733	0,726
0,347	118,8	0,709	0,705
0,391	122,2	0,694	0,691
0,434	125,7	0,610	0,694

*Condições de síntese: 2 μmol Fe, 2 bar, Al/Fe = 1000, 30 min.

** Tempo de escoamento do solvente puro, $t_0 = 93 \text{ s}$.

Com os dados da tabela 3.5, construiu-se o gráfico, mostrado na Figura 3.8, obtendo $[\eta] = 75 \text{ mL/g}$.

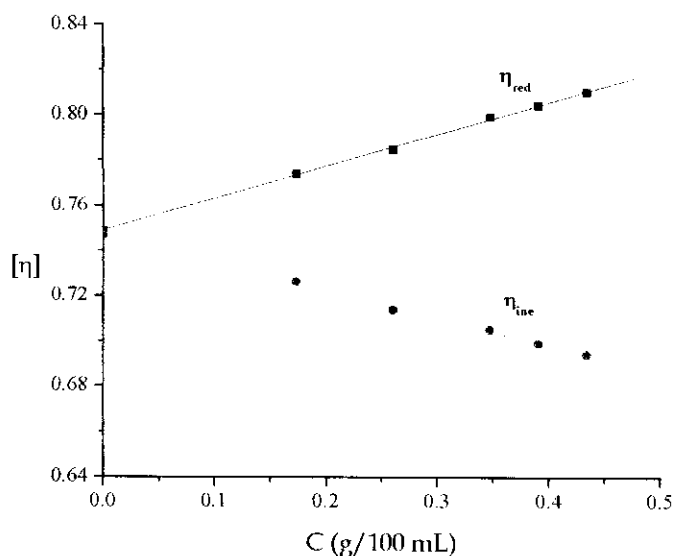


Figura 3.8. Curvas de viscosidade reduzida e inerente em função da concentração para o polietileno em decalina, a 135°C.

Substituindo os valores na eq. 3.10, temos:

$$75 \text{ mL/g} = 62.10^{-3} (\text{mL/g}) \bar{M}_v^{0.7}$$

$$\bar{M}_v = 25.340$$

$$\bar{M}_v \sim 25,4 \text{ kg/mol}$$

Tabela 3.6. Dados referentes às medidas viscosimétricas do polietileno obtido em fase homogênea com o catalisador 5a a 40°C.*

C (g/100 mL)	Tempo de Escoamento (s)**	η_{sp}/C	$\ln \eta_r/C$
0,254	112,2	0,728	0,668
0,290	115,6	0,763	0,689
0,326	117,4	0,736	0,660
0,362	120,6	0,756	0,668
0,434	125,9	0,758	0,655

*Condições de síntese: 2 μmol Fe, 2 bar, Al/Fe = 1000, 30 min.

** Tempo de escoamento do solvente puro, $t_0 = 94,7 \text{ s}$.

Com os dados da Tabela 3.6, construiu-se o gráfico, mostrado na Figura 3.9, obtendo $[\eta] = 69 \text{ mL/g}$.

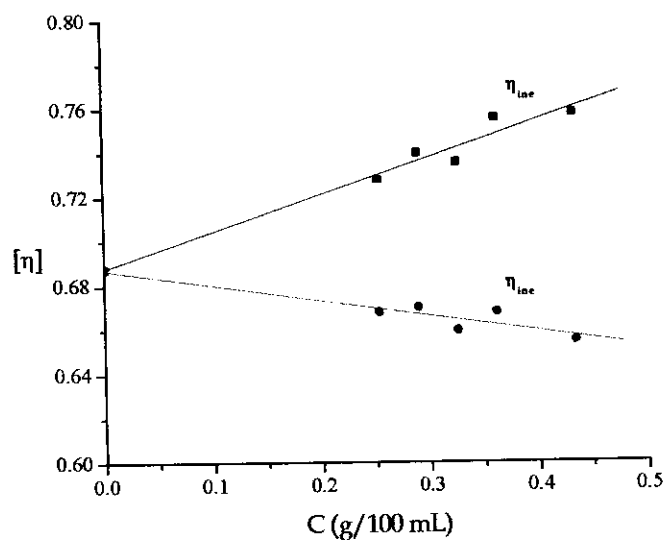


Figura 3.9. Curvas de viscosidade reduzida e inerente em função da concentração para o polietileno em decalina, a 135°C.

Substituindo os valores na eq. 3.10, temos:

$$69 \text{ mL/g} = 62 \cdot 10^{-3} (\text{mL/g}) \bar{M}_v^{0.7}$$

$$\bar{M}_v = 22.495$$

$$\bar{M}_v \sim 22,5 \text{ kg/mol}$$

utilizando os mesmos valores das constantes K e a. A variação da massa molar dos polietilenos obtidos a diferentes pressões de monômero é apresentada na Figura 3.11.

Tabela 3.9. Dados referentes às medidas viscosimétricas do polietileno obtido com o catalisador 5a/MCM-41.*

Pressão de polimerização (bar)	Tempo de Escoamento (s)**	η_r	$[\eta]$
1	174,0	1,146	1,4
2	171,5	1,129	1,3
3	234,5	1,161	1,5
4	188,6	1,242	2,2
5	204,9	1,350	3,2

*Condições de síntese: Temperatura 50°C, Al/Fe = 1000, 30 min.

** Tempo de escoamento do solvente puro, t_0 = 151,8 s.

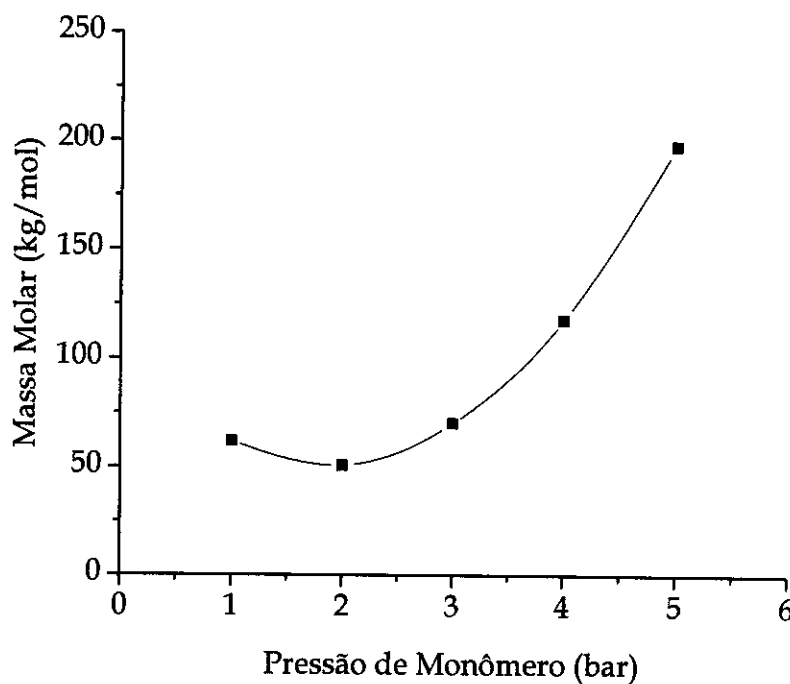


Figura 3.11. Variação da massa molar dos polietilenos obtidos a diferentes pressões de monômero.

Observamos que, de uma maneira geral, o aumento da pressão favorece a formação de polietileno com maior viscosidade e, conseqüentemente, maior massa molar. Entretanto, o polímero obtido utilizando 1 bar de pressão do monômeros apresentou uma viscosidade maior do que o polietileno obtido utilizando 2 bar. Este fato pode estar relacionado com a presença de partículas do catalisador incorporadas no polietileno obtido a 1 bar de pressão. A esta pressão a produtividade é muito baixa e proporciona uma maior porcentagem de incorporação das partículas do catalisador no polímero quando comparado com os resultados obtidos a maiores pressões.

3.5. CONCLUSÃO

Os resultados das análises viscosimétricas mostraram que há uma boa concordância entre os valores de $[\eta]$ obtidos utilizando o método convencional e o método *One Point*.

Este estudo mostrou que é viável a utilização do método *One Point*, pois permitiu reduzir o tempo e custo da análise em até cinco vezes.

3.6. BIBLIOGRAFIA

- [1] B. J. Hunt e M. I. James, "Polymer Characterisation", Blackie Academic & Professional, New York, 1993.
- [2] E. Schröder, G. Muller e K. F. Arndt, "Polymer Characterization", Hanser, New York, 1988.
- [3] E. F. Lucas, B. G. Soares e E. E. C. Monteiro, "Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica", E-Papers, Rio de Janeiro, 2001.
- [4] N. C. Billingham, "Molar Mass Measurements in Polymer Science", John Wiley & Sons, New York, 1977.
- [5] J. H. Elliott, K. H. Horowitz e T. Hoodock, J. Appl. Polym. Sci., **11**, 2917 (1970).
- [6] ASTM, D-1601, "Standard test method for dilute solution viscosity of ethylene polymers".
- [7] ASTM, D-446, "Standard Specifications and Operating Instructions for Glass Capillary Kinematic Viscometers".
- [8] R. B. Seymour e C. E. Carraher Jr., "Polymer Chemistry - An Introduction", Marcel Dekker, New York, 1981.
- [9] J. Brandrup e E. H. Immergut, "Polymer Handbook", 2ª ed., Wiley-Interscience, New York, 1975.



A new iron catalyst for ethylene polymerization

Icaro S. Paulino, Ulf Schuchardt*

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, P.O. Box 6154, 13084-971 Campinas, SP, Brazil

Received 10 June 2003; received in revised form 6 October 2003; accepted 6 October 2003

Abstract

The iron-based catalyst 2,6-bis[1-(4-bromo-2,6-dimethylphenylimino)ethyl]-pyridineiron(II) chloride, **1**, has been successfully synthesized and characterized. Its catalytic activity was evaluated for the polymerization of ethylene at different temperatures and Al/Fe ratios and compared with that of 2,6-bis[1-(2,6-dimethylphenylimino)ethyl]pyridineiron(II) chloride, **2**. The results show that the catalytic activity of catalyst **1** is highly dependent on the amount of MAO used in the polymerization of ethylene and presents a maximum value at about 20 °C.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Ethylene polymerization; Iron(II) complex; 2,6-Bis(imino)pyridyl ligand

1. Introduction

It has been shown that in the presence of methylaluminoxane (MAO) 2,6-bis(imino)pyridyliron(II) complexes catalyze the polymerization of ethylene with high activity [1,2]. These catalysts present great advantages since their dichloride derivatives can be easily prepared and isolated as air stable blue solids. Other advantages of these systems are their low cost and the ease with which they can be tailored. Indeed, the substitution pattern of the tridentate ligand is crucial in controlling the molar mass of the polymer, since the size of the aryl group is the main factor affecting olefin insertions, chain transfer reactions and catalytic activity.

For example, decreasing the size of the *ortho*-aryl substituents from isopropyl to methyl groups reduces the polyethylene molar mass [3]. In this way a range of linear polyethylene products can be synthesized by simple modification of the catalyst structure, as well as by changing the temperature and pressure of the polymerization.

Here we wish to report the synthesis of a new member of this family bearing a bulky *para*-bromo-aryl substituent. This catalyst is highly active in the polymerization of ethylene at low temperatures.

2. Experimental

The synthesis of the catalyst and the polymerization of ethylene were carried out under an argon atmosphere. Solvents (THF and toluene) were refluxed over an appropriate drying agent and distilled prior to use. Elementary analyses were performed with a Perkin-Elmer 2401 analyser. The mass spectra were obtained by electron impact at 70 eV and 10^{-5} bar, using a Shimadzu QP-5000 spectrometer, coupled to a direct inlet for solids, Shimadzu DI-50. 2,6-Diacetylpyridine, 4-bromo-2,6-dimethylaniline, 2,6-dimethylaniline and $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ were purchased from Aldrich; MAO was obtained from Witco and ethylene was obtained from Petroquímica União.

2.1. Synthesis of 2,6-bis[1-(4-bromo-2,6-dimethylphenylimino)ethyl]pyridine

2,6-Diacetylpyridine (9.2 mmol, 1.5 g) and 25 ml anhydrous ethanol were placed in a 50 ml flask fitted with a condenser. Under stirring, 4-bromo-2,6-dimethylaniline (18.6 mmol, 3.7 g) and a few drops of formic acid were added consecutively. The mixture was heated to 80 °C and kept at this temperature for 48 h. The yellow solid formed was then filtered and washed with cold methanol and dried under vacuum; the yield was 60%. Mass spectrum, m/z 525 [M^+]. Elemental analysis: Calculated: C, 56.9; H, 4.8; N, 8.0. Found: C, 56.3; H, 4.8; N, 8.2.

* Corresponding author. Tel.: +55-19-3788-3071/3099; fax: +55-19-3788-3023.

E-mail address: ulf@iqm.unicamp.br (U. Schuchardt).

2.2. Synthesis of 2,6-bis[1-(2,6-dimethylphenylimino)ethyl]pyridine

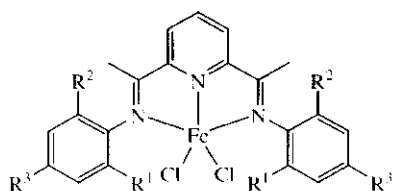
Using a procedure similar to that described above, this ligand was obtained from 2,6-diacetyl pyridine and 2,6-dimethylaniline as a yellow powder in 75% yield. Mass spectrum, m/z 369 [M^+]. Elemental analysis: Calculated: C, 81.6; H, 7.4; N, 11.4. Found: C, 80.2; H, 7.6; N, 11.2.

2.3. Synthesis of 2,6-bis[1-(4-bromo-2,6-dimethylphenylimino)ethyl]pyridineiron(II) chloride (**1**)

The bromo ligand (0.24 mmol, 0.12 g) and $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.23 mmol, 0.046 g) were added to a Schlenk flask under argon. Then, 10 ml of *n*-butanol were added with a syringe. The mixture was magnetically stirred at 50 °C for 30 min and then filtered. The blue powder was collected, washed with ethyl ether and pentane and dried under vacuum; the yield was 95%. Mass spectrum, m/z 651 [M^+]. Elemental analysis: Calculated: C, 45.9; H, 3.9; N, 6.4. Found: C, 44.2; H, 4.0; N, 6.6.

2.4. Synthesis of 2,6-bis[1-(2,6-dimethylphenylimino)ethyl]pyridineiron(II) chloride (**2**)

Using the procedure described above, this catalyst was obtained from the unbrominated ligand as a dark blue power in 85% yield. Mass spectrum, m/z 495 [M^+]. Elemental analysis: Calculated: C, 60.5; H, 5.5; N, 8.5. Found: C, 60.6; H, 5.8; N, 8.2.



1 $R^1=R^2=\text{Me}$; $R^3=\text{Br}$

2 $R^1=R^2=\text{Me}$; $R^3=\text{H}$

2.5. Polymerization

The polymerization experiments were carried out in a 1 l Büchi reactor varying the temperature from –5 °C up to 70 °C, the Al/Fe ratio from 1000 to 4000, and the pressure of ethylene from 2 to 5 bar, using 50 ml of toluene as solvent. After 30 min, the polymerization reactions were interrupted by the addition of ethanol. The polymers were filtered, washed with ethanol and dried in an oven at 60 °C for 4 h.

2.6. Determination of the melting point

The thermal characteristics of the polymers were examined using a DSC 4 instrument (Perkin-Elmer) with a heating rate of 10 °C/min, in the range from 50 to 200 °C. Melting points (m.p.) are related to the second heating cycle.

2.7. Determination of the molar masses

The intrinsic viscosity [η] of a 0.1 g/dl polymer solution in decalin was determined using a Canon–Fenks viscosimeter at 135 °C and the one-point intrinsic viscosity method [4]. The viscosity–average molar masses ($\bar{M}_v$) of the polyethylenes were calculated using the Mark–Houwink equation [5]:

$$[\eta] = 62 \times 10^{-3} \bar{M}_v^{0.7}$$

3. Results and discussion

Complexes **1** and **2** were used in the homogeneous ethylene polymerization in order to investigate the effect of a *para*-bromo-aryl substituent on the catalytic properties of this compound, since it is very difficult to compare results obtained by different authors, as reaction conditions are usually different. The active catalysts were generated in situ in toluene by the addition of MAO. Typical results obtained in the polymerization reactions are shown in Table 1.

The results show that the variation of the *para* substituent at the aryl ring has a pronounced effect both on the catalytic activity and on the average molar mass of the resulting polymer. We observe that the replacement of the *para*-aryl hydrogen by a bromine results in an increase of the activity from 3750 to 5900 kg PE (mol Fe)^{–1} bar^{–1} h^{–1} and a decrease in the average molar mass $\bar{M}_v$ from 65.4 to 49.6 kg/mol.

These results are interesting, since polymerization mechanisms of homogeneous Ziegler–Natta catalysts involve cationic intermediate species. In this way, steric and electronic ligand effects that make cationic species more stable or unstable can lead to the increase or decrease of catalytic activity. For catalysts **1** and **2** we can consider that the electronic effect is more important since a substitution in the *para* position is not expected to have a significant steric effect. The electronic effect of the *para*-bromo-aryl substituent probably accelerates the fundamental steps of the polymerization process (olefin insertion and chain termination), thus resulting in an increase in catalytic activity and a decrease of the polymer molar mass. This theory is plausible since the electron-withdrawing bromine increases the electrophilic character of the metallic center, thus accelerating ethylene coordination and chain transfer.

In Table 1 we also observe that an increase of the polymerization pressure (entries 1 and 2) results in an increased yield, but in a decrease in catalytic activity. Furthermore, the polymerization pressure does not have an influence on

Table 1
Results obtained in the ethylene polymerization using catalysts 1 and 2

Entry	Catalyst	Al/Fe ^a	Polymerization Conditions	Activity (kg PE (mol Fe) ⁻¹ bar ⁻¹ h ⁻¹)	Yield (g)	$\bar{M}_n$ (kg/mol)	m.p. (°C)
1	1	1000	Fe = 2.0 μ mmol, 50 °C, 5 bar	1300	6.5	16.7	129.6
2	1	1000	Fe = 2.0 μ mmol, 50 °C, 2 bar	2350	4.7	16.7	129.7
3	1	1000	Fe = 2.0 μ mmol, 30 °C, 2 bar	3580	6.0	25.4	131.4
4	1	2000	Fe = 2.0 μ mmol, 30 °C, 2 bar	5900	11.8	49.6	134.8
5	2	1000	Fe = 2.0 μ mmol, 30 °C, 2 bar	2150	4.3	38.5	134.1
6	2	2000	Fe = 2.0 μ mmol, 30 °C, 2 bar	3750	8.0	65.4	135.1

^a Al/Fe ratio during polymerization.

the average molar mass or melting point of the polymers obtained.

In order to investigate the effects of the Al/Fe ratio on the catalytic activity, polymerizations of ethylene were performed with 1 and 2 at 30 °C, varying the Al/Fe ratio from 1000 to 4000. Fig. 1 shows the results for the polymerizations of ethylene at different concentrations of MAO. When we used catalyst 1 at an Al/Fe ratio of 1000, the catalytic activity was 3580 kg PE (mol Fe)⁻¹ bar⁻¹ h⁻¹, while using an Al/Fe ratio of 4000, the catalytic activity was 9550 kg PE (mol Fe)⁻¹ bar⁻¹ h⁻¹. These results show that the catalytic activity of catalyst 1 is highly dependent on the amount of MAO used in the polymerization process. Additionally, we observed an increase of the average molar mass with an increase of the Al/Fe ratio, indicating that the MAO concentration has little influence on the chain termination process, independent of the Al/Fe ratio used.

A similar behavior was observed for catalyst 2 for an increase of the Al/Fe ratio from 1000 to 4000, however, the catalyst activity was smaller for all Al/Fe ratio used and the molar mass of the polyethylene always higher for the reasons already explained before.

Several studies were carried out to determine the effect of the temperature on the catalytic activity. Fig. 2 shows the results of these experiments in a temperature range of –5 to 70 °C, using catalysts 1 and 2.

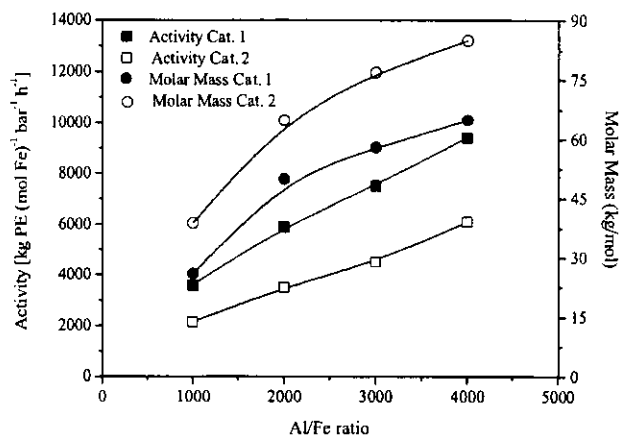


Fig. 1. Effect of the Al/Fe ratio on the catalytic activity of catalyst 1 and 2. Ethylene pressure, 2 bar; polymerization time, 0.5 h; temperature, 30 °C.

The strong temperature dependence of the catalytic activity is a common characteristic of Ziegler–Natta catalysts due to the high activation energy required for the polymerization process. However, for different kinds of catalysts, we can observe maximum values at different temperatures. When the temperature is increased, the catalytic activity is gradually increased up to a maximum value and then begins to decrease. This behavior is intrinsically related to the stability of the catalyst at higher polymerization temperatures. For example, for zirconocene catalysts the catalytic activity increases with temperature up to 80 °C and then decreases [6]. The same behavior was observed for the bis(salicylaldiminato)titanium catalysts, which shows maximum activity at 40 °C [7]. We observed the same tendency for the 2,6-bis[1-(4-bromo-2,6-dimethylphenylimino)ethyl]pyridineiron(II) chloride catalyst 1, since the catalytic activity increases up to 20 °C and then decreases quickly, due to deactivation of the catalyst. For catalyst 2 the highest activity was observed at 10 °C, however, the activity was always lower than that observed for catalyst 1 at similar temperatures.

The temperature also shows a significant influence on the average molar mass of the polyethylene obtained with catalyst 1, which decreases quickly as the temperature increases.

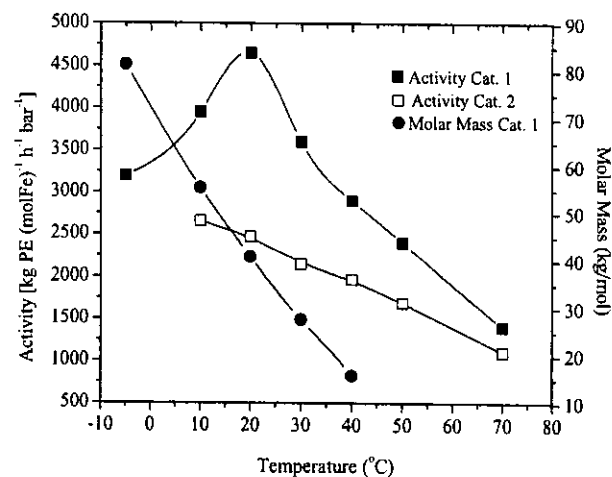


Fig. 2. Effect of temperature on the performance of catalyst 1 and 2. Pressure of ethylene, 2 bar; time of polymerization, 0.5 h; Al/Fe ratio, 1000.

This can be attributed to an increase of chain transfer processes with increasing polymerization temperatures, since chain length is determined by the relative rates of propagation (insertion) and chain termination (by chain transfer) [8]. At lower temperatures the chain transfer rates are lower and polymers with higher molar mass can be obtained.

4. Conclusions

We have shown that 2,6-bis(iminoethyl)pyridine iron complexes, bearing bulky *para*-bromo substituted aryl groups, present high catalytic activity for the polymerization of ethylene, mainly when the reactions are carried out around 20 °C. The electronic effect of the *para*-bromo-aryl groups results in an increase of activity and a decrease of the molar mass. Furthermore, we observed that only at low polymerization temperatures can polyethylene with a higher molar mass be obtained. Increasing the Al/Fe ratio gives polyethylene with higher yields and higher molar mass while the variation of the ethylene pressure does not change the properties of the polymer.

Acknowledgements

The authors would like to thank FAPESP and CNPq for financial support and Petroquímica União and Witeco for supplying the starting materials.

References

- [1] B.L. Small, M. Brookhart, A.M. Bennett, J. Am. Chem. Soc., 120 (1998) 4049–4050.
- [2] G.J.P. Britovsek, A.C. Gibson, B.S. Kimberley, P.J. Maddox, S.J. McLavish, G.A. Solan, A.J.P. White, D.J. Williams, Chem. Commun. (1998) 849–850.
- [3] G.J.P. Britovsek, M. Bruce, A.C. Gibson, B.S. Kimberley, P.J. Maddox, S. Mastroianni, S.J. McLavish, C. Redshaw, G.A. Solan, S. Strömberg, A.J.P. White, D.J. Williams, J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 8728–8740.
- [4] J.H. Elliott, K.H. Horowitz, E. Hodcock, J. Appl. Polym. Sci. 19 (1970) 2947–2963.
- [5] R. Chang, J. Polym. Sci. 36 (1959) 91–103.
- [6] J.C.W. Chien, B.P. Wang, J. Polym. Sci. Part A 26 (1988) 3089–3102.
- [7] S. Matsui, T. Fujita, Catal. Today 66 (2001) 63–73.
- [8] S.S. Reddy, S. Sivaram, Prog. Polym. Sci. 20 (1995) 309–367.



Ethylene polymerization using iron catalysts heterogenized in MCM-41

Icaro S. Paulino, Ulf Schuchardt *

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, P.O. Box 6154, 13084-971 Campinas, SP, Brazil

Received 1 July 2003; received in revised form 24 October 2003; accepted 24 October 2003

Abstract

Iron(II) complexes bearing 2,6-bis(imino)pyridyl ligands were efficiently supported in MCM-41 without the use of heterogenizing agents. The catalysts obtained showed good activity for ethylene polymerization at low ethylene pressures, giving granulated polymers with high melting points and average molar masses M_v of 448 kg/mol.
© 2003 Published by Elsevier B.V.

Keywords: Iron complexes; Ethylene polymerization; Heterogeneization; MCM-41; Polymer properties

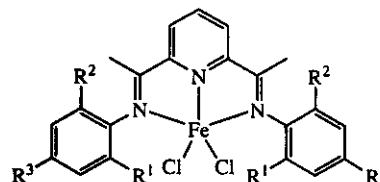
1. Introduction

Recent papers have shown that in the presence of methylaluminoxane (MAO) iron(II) complexes bearing 2,6-bis(imino)pyridyl ligands catalyze ethylene polymerization with high activity [1–3]. These catalysts show great advantages since their dichlorides can be easily prepared and isolated as air stable blue solids. However, these homogeneous catalysts form low molar mass polymers without any control of the polymer morphology. The heterogeneization these catalysts in silica allows to obtain polyethylene with an average molar mass M_w around 400 kg/mol [4] and granulated form [4,5]. However, the pressure used to obtain the polyethylene with an average molar mass M_w around 400 kg/mol was rather high (31 bar) [4]. The molecular sieve MCM-41, which has a high surface area and well defined pore diameter, could be an appropriate support for this kind of catalyst [6]. We wish to report here our results on low pressure ethylene polymerization catalyzed by iron complexes supported in MCM-41.

2. Experimental

The catalyst synthesis and ethylene polymerization were carried out under an inert atmosphere (argon). The

solvents (THF and toluene) were dried using metallic sodium under reflux and distilled prior to use. The reagents 2,6-diacetylpyridine, 4-bromo-2,6-dimethylaniline, 2,6-diisopropylaniline and $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ were used as received from Aldrich; MAO (10% in toluene) was obtained from Witco (Germany). The molecular sieve MCM-41 was prepared using a method developed in our laboratory [7]. The ligands were synthesized by condensation of two equivalents of the desired aniline with one equivalent of 2,6-diacetylpyridine, as described in the literature [8]. The iron complexes 1 and 2 were formed by addition of equivalent amounts of the ligand to a solution of $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in THF [1]. The ligands and catalysts were characterized by elemental analysis (CHN), mass spectroscopy (direct inlet for solids), IR and UV–Vis spectroscopy, as already described [3].



1 $R^1=R^2=i\text{-Pr}$; $R^3=\text{H}$

2 $R^1=R^2=\text{Me}$; $R^3=\text{Br}$

The heterogeneous catalysts were prepared by stirring 1.0 g of the MCM-41 and catalyst 1 (45.0 μmol) or 2

* Corresponding author. Tel.: +55-19-7883071; fax: +55-19-7883023.
E-mail address: ulf@iqm.unicamp.br (U. Schuchardt).

(38.0 μmol) in 10 mL of toluene for 4 h, filtering and washing the solid with an excess of toluene (200 mL). The solids were then dried in vacuum for 8 h. The iron content of the supported catalysts was determined by ICP-OES.

The polymerization experiments were carried out in a 1 L Büchi reactor at 50 °C and 2 or 5 bar of ethylene (99.9%, Petroquímica União), using 76–108 mg of the catalyst and 1–2 mL of MAO in 50 mL of toluene, in order to obtain a Al/Fe ratio of 1000. In the polymerization experiments in the homogeneous phase 2 or 4 μmol of the iron complex were used. The polymerization reactions were interrupted after 30 min by the addition of 20 mL of ethanol. The polymers were filtered, washed with an excess of ethanol and dried in an oven at 60 °C for 4 h. The polymers were characterized using a Perkin-Elmer DSC 4 thermal analyzer with a heating rate of 10 °C/min in the range from 50 to 200 °C. Melting points (m.p.) are related to the second heating process. The intrinsic viscosity $[\eta]$ of a 0.1 g/dL polymer solution in decalin was determined using a Canon-Fenks viscosimeter at 135 °C and the one-point intrinsic method [9]. The viscosity-average molar masses ($\bar{M}_v$) of the polyethylenes were calculated using the Mark-Houwink equation [10]:

$$[\eta] = 62 \cdot 10^{-3} \bar{M}_v^{0.7}.$$

3. Results and discussion

The amount of iron occluded in the molecular sieves was 43.0 $\mu\text{mol Fe/g cat}$ for catalyst 1-MCM-41 and 35.8 $\mu\text{mol Fe/g cat}$ for catalyst 2-MCM-41. Although no heterogenizing agent was used, almost 100% of the homogeneous iron complex was occluded in MCM-41. We believe that the efficient heterogeneization of the iron complexes in MCM-41 is due to the shape of the pores which allow a very good absorption of the complexes, in contrast to the heterogeneization of these complexes on other supports, where trimethylaluminum or MAO were necessary for fixing the complexes [4,5].

The catalysts were activated by the addition of MAO. The results obtained in the polymerization reactions are

shown in Table 1. When compared to the homogeneous system, a decrease in catalytic activity was observed for both heterogenized catalysts. However, catalyst 2 showed good activity, even when supported in MCM-41.

The melting points of the polyethylene obtained with the heterogeneous catalysts were in the range 135–141 °C, while the homogeneous systems produced polyethylenes with melting points around 130–135 °C. This increase in the melting point could be explained by higher crystallinity or higher molar mass of the polymers. However, comparing entries 4 and 6, we observe that the molar mass of the polyethylene obtained with 2-MCM-41 is around 10 times higher than that obtained with the homogeneous catalyst 2, thus explaining the increase of the melting points. This increase in molar mass of the polymers shows that the support is very efficient in reducing chain transfer reactions at the catalyst. This can be explained by a larger steric hindrance of the active center by the channel walls, thus inhibiting the occurrence of some of the chain transfer reactions, such as the formation of a four center intermediate, responsible for H_β -elimination.

A more detailed study of the effect of ethylene pressure on the productivity and molar mass of the polymer was also carried out. The results are shown in Fig. 1.

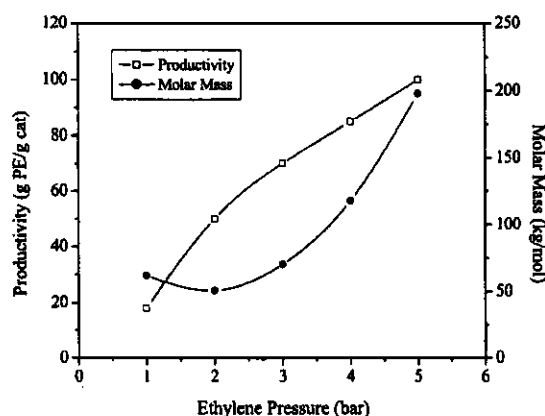


Fig. 1. Productivity and molar mass of polyethylene obtained with catalyst 2-MCM-41 at different pressures (50 °C; Al/Fe ratio 1000; 0.5 h).

Table 1

Results obtained in the ethylene polymerization using the iron catalysts in the homogeneous phase and heterogenized in MCM-41

Entry	Catalyst	Catalyst weight (g)	Polymerization condition ^a	Activity ^b	Yield (g)	$\bar{M}_v$ (kg/mol)	m.p. (°C)
1	1	–	4.0 $\mu\text{mol Fe}$, 5 bar	550	6.0	82.0	134.2
2	1	–	4.0 $\mu\text{mol Fe}$, 2 bar	930	5.0	100.0	135.2
3	1-MCM-41	0.108	4.6 $\mu\text{mol Fe}$, 5 bar	345	4.0	448.0	140.9
4	2	–	2.0 $\mu\text{mol Fe}$, 5 bar	1300	6.5	17.0	129.6
5	2	–	2.0 $\mu\text{mol Fe}$, 2 bar	2350	4.7	17.0	129.7
6	2-MCM-41	0.080	2.9 $\mu\text{mol Fe}$, 5 bar	1115	8.0	198.0	139.7
7	2-MCM-41	0.076	2.7 $\mu\text{mol Fe}$, 2 bar	1324	3.6	46.0	134.4

^a Al/Fe ratio 1000, 50 °C.

^b kg PE (mol Fe)^{–1} bar^{–1} h^{–1}.

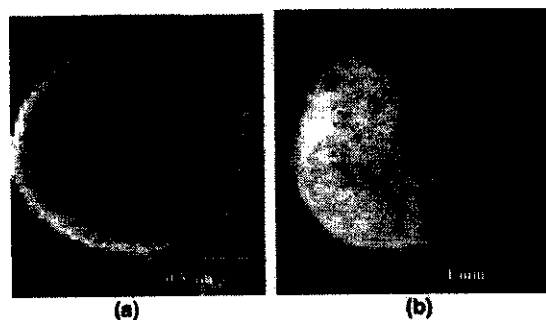


Fig. 2. Scanning electronic micrograph of (a) 1-MCM-41 and optical micrograph of (b) polyethylene obtained with catalyst 1-MCM-41.

The productivity and molar mass increases significantly with the ethylene pressure, showing that the heterogeneization of **2** in MCM-41 gives a suitable catalyst for the industrial production of polyethylene. On the other hand, the pressure used in this study is much lower than that necessary to obtain a similar polyethylene using an iron complex supported on silica [4], thus showing the advantage of using MCM-41 as support.

The morphologies of the polyethylene obtained with the catalyst 1-MCM-41 and with MCM-41 were analyzed by optical microscopy and scanning electron microscopy, respectively. The micrographs of particles of the support and of the polymer (Fig. 2) show that both are spherical, although much different in size. This means that that polymer particles follow the original morphology of the support, as already observed [6].

The replication rate (rate between the average diameter of polymer particles and the average particle diameter of the catalyst) for third generation Ziegler–Natta catalysts varies between 40 and 50 [11]. With iron catalysts supported in MCM-41, as studied in this report, it was possible to obtain polymers with up to 2 mm of diameter and replication rates close to 200. The granulated morphology of the polymer is important for industrial purposes because it facilitates processing.

Assuming that the polymerization reactions occur inside the pores of the support, the polymer particles will fill these spaces gradually. The tension inside the support increases due to the accumulation of polymeric chains in the pores, eventually causing the collapse of its structure. Niegisch et al. [12] suggested that the fragmentation happens due to the build-up of hydraulic forces inside the support pores at the beginning of the poly-

merization. However, it is difficult to examine what happens with the support, since small fragments of the support remain in the larger particles of the polymer [6].

4. Conclusions

The molecular sieve MCM-41 proved to be a good support for the iron catalysts, since it led to catalytic activities similar to those obtained with the homogeneous precursor at low ethylene pressures. Additionally, the polyethylene obtained with the supported catalysts presented high melting points and molar masses and was obtained in a granulated form, ready for use in industry.

Acknowledgements

The authors would like to thank FAPESP and CNPq for financial support and fellowships and Petroquímica União and Witco for supplying some of the starting materials.

References

- [1] B.L. Small, M. Brookhart, A.M.A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 4049.
- [2] G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, B.S. Kimberley, P.J. Maddox, S.J. McTavish, G.A. Solan, A.J.P. White, D.J. Williams, *Chem. Commun.* (1998) 849.
- [3] I.S. Paulino, U. Schuchardt, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, accepted.
- [4] R. Schmidt, M.B. Welch, J. Palackal, H.G. Alt, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 179 (2002) 155.
- [5] N.V. Semikolenova, V.A. Zakharov, E.P. Talsi, D.E. Babushkin, A.P. Sobolev, L.G. Echevskaya, M.M. Khysniyarov, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 182 (2002) 283.
- [6] I.S. Paulino, A.P.O. Filho, J.L. Souza, U. Schuchardt, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 (A) (2000) 929.
- [7] I.S. Paulino, U. Schuchardt, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 137 (2002) 93.
- [8] F. Lions, K.V. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 2733.
- [9] J.H. Elliott, K.H. Horowitz, T. Hoddock, *J. Appl. Polym. Sci.* 19 (1970) 2947.
- [10] R. Chiang, *J. Phys. Chem.* 69 (1965) 1645.
- [11] H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, G. Menges, in: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol. 13, Wiley, New York, 1988.
- [12] W.D. Niegisch, S.T. Crisafulli, T.S. Nagel, B.E. Wagner, *Macromolecules* 25 (1992) 3910.



Polimerização de Etileno Utilizando Catalisadores à Base de Ferro em Fase Homogênea e Heterogênea

Icaro S. Paulino e Ulf Schuchardt

Instituto de Química, Departamento de Química Inorgânica, UNICAMP, Caixa Postal 6154, Campinas, SP – Brasil

icaro@iqm.unicamp.br

Resumo-Abstract

O catalisador à base de ferro 2,6-bis[1-(4-bromo-2,6-dimetilfenilimino)etil]piridinadicloroferro(II) foi sintetizado, caracterizado, heterogeneizado na peneira molecular MCM-41 e empregado na polimerização de etileno em diferentes temperaturas, pressões e razões Al/Fe. Os resultados mostraram que a atividade catalítica do catalisador apresenta um máximo a 20°C para o sistema em fase homogênea e é altamente dependente da razão Al/Fe. Com a heterogeneização do catalisador foi possível controlar a morfologia do polímero e obter polietileno com elevado ponto de fusão e maior massa molar.

The iron-based catalyst 2,6-bis[1-(4-bromo-2,6-dimethylphenylimino)ethyl]pyridineiron(II) chloride has been successfully synthesized, characterized and heterogenized. Its catalytic activity was evaluated in the polymerization of ethylene at different temperatures, pressures and Al/Fe ratios. The results show that the catalytic activity of the homogeneous system presents a maximum value about 20°C and is highly dependent on the Al/Fe ratio used in the polymerization of ethylene. After heterogenization of the catalyst, it was possible to control the morphology of polymer and to obtain polyethylene with higher melting points and molecular weights.

Introdução

As polimerizações catalisadas por metais de transição e seus mecanismos têm sido objeto de extensivos estudos experimentais e teóricos visando a obtenção de um melhor controle sobre a massa molar e a morfologia dos polímeros. Estes estudos têm levado ao desenvolvimento de novos, e mais ativos, catalisadores para a oligomerização e polimerização de α -olefinas, bem como, a copolimerização de α -olefinas com monômeros polares. A utilização de catalisadores contendo ligantes imínicos tem tido grande destaque nesta área (1-10). Para um melhor entendimento do efeito da variação dos substituintes nestes catalisadores nas reações de polimerização e sobre a massa molar dos polímeros, estudos adicionais são necessários, principalmente estudos teóricos em nível molecular.

Em recentes trabalhos, tem sido mostrado que na presença de metilaluminoxano (MAO), complexos à base de ferro contendo ligantes 2,6-bis(imino)piridil catalisam a polimerização de etileno com alta atividade (11,12). Estes catalisadores apresentam grande vantagem, uma vez que podem ser facilmente preparados e isolados. Uma

outra vantagem deste sistema é a facilidade com que pode ser variado os substituintes dos catalisadores. Adicionalmente, a substituição dos ligantes tridentados é crucial no controle da massa molar dos polímeros, uma vez que os substituintes do grupo arila é o principal fator que afeta a taxa de inserção da olefina, a reação de transferência de cadeia e a atividade catalítica (13).

Do ponto de vista tecnológico, é importante o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos. Assim, paralelamente à síntese de novos catalisadores, a heterogeneização destes catalisadores em suportes, principalmente inorgânicos, possibilitaria a sua utilização em processos industriais em fase gasosa. Além disso, em muitos casos pode-se reduzir a elevada quantidade de MAO necessária para uma boa atividade catalítica, reduzindo assim, o custo do processo. Adicionalmente, a heterogeneização permite obter polímeros morfologicamente mais uniformes, uma vez que a macroestrutura dos polímeros pode ser controlada pela morfologia do suporte, evitando, assim, a formação de polímeros em pó (14,15).

Os suportes mais adequados são os que possuem alta área superficial, alta porosidade e uma distribuição homogênea de poros, facilitando o acesso dos monômeros aos centros catalíticos (16). Neste trabalho, descrevemos a síntese do catalisador à base de ferro contendo o substituinte 4-bromo-2,6-dimetilfenil e sua heterogeneização na peneira molecular mesoporosa MCM-41.

Experimental

A síntese dos catalisadores e as polymerizações de etileno foram realizadas sob atmosfera de argônio. Os solventes utilizados foram mantidos em refluxos usando um agente secante apropriado e destilados. 2,6-diacetilpiridina, 4-bromo-2,6-dimetilanilina e $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foram adquiridos da Aldrich e o metilaluminoxano (MAO) foi obtido da Witco. Os ligantes and catalisadores foram sintetizados, com poucas modificações, de acordo com método descrito na literatura (13,17).

Síntese dos ligantes 2,6-Bis(imino)piridil

2,6-bis[1-(4-bromo-2,6-dimetilfenilimino)etil]piridina

Uma solução de 2,6-diacetilpiridina (9,2 mmol, 1,5 g) e 25 ml de etanol foi colocada em um balão de 50 mL. Em seguida, foi adicionado 4-bromo-2,6-dimetilanilina (18,6 mmol, 3,7 g) e algumas gotas de ácido formico. A mistura foi aquecida a 80°C e deixada a esta temperatura por 48 h sob agitação. O sólido amarelo formado foi filtrado, lavado com metanol e seco sob vácuo. O rendimento foi de 60 %. Análise calculada: C: 56,9; H: 4,8; N: 8,0. Encontrada: C: 56,3; H: 4,6; N: 8,2.

2,6-bis[1-(2,6-diisopropilfenilimino)etil]piridina

Foi utilizado o procedimento descrito acima, obtendo-se um sólido amarelo (ligante 2) com 84 % de rendimento. Análise elementar calculada: C: 82,3; H: 9,0; N: 8,7. Encontrada: C: 80,3; H: 9,4; N: 9,2.

2,6-bis[1-(2,4,6-trimetilfenilimino)etil]piridina

Foi utilizado o procedimento descrito acima, obtendo-se um sólido amarelo (ligante 3) com 65 % de rendimento. Análise elementar calculada: C: 81,6; H: 7,9; N: 10,5. Encontrada: C: 80,2; H: 8,3; N: 10,2.

2.2. Síntese dos catalisadores

2,6-bis[1-(4-brom-2,6-dimetilfenilimino)etil]piridina-dicloroferro(II)

Sob atmosfera de argônio o ligante 1 (0,24 mmol, 120 mg) e $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,23 mmol, 46 mg) foi adicionado em um tubo Schlenk com agitação magnética. Então, 10 mL de *n*-butanol foram adicionados. A mistura foi agitada a 50°C por 30 min e, então, filtrada. O sólido azul escuro (complexo 4) foi coletado, lavado com éter etílico, pentano e seco sob vácuo. Rendimento 95 %. Análise

elementar calculado: C: 45,9; H: 3,8; N: 6,4. Encontrado: C: 45,2; H: 4,0; N: 6,6.

2,6-bis[1-(2,4,6-trimetilfenilimino)etil]piridina-dicloroferro(II)

Foi utilizado o procedimento descrito acima, usando o ligante 2 e $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, formando um sólido azul (complexo 5) com 85 % de rendimento. Análise Elementar calculada: C: 61,9; H: 6,0; N: 8,0. Encontrada: C: 62,6; H: 6,2; N: 7,5.

2,6-bis[1-(2,6-diisopropilfenilimino)etil]piridina-dicloroferro(II)

Foi utilizado o procedimento descrito acima, usando o ligante 3 e $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, formando um sólido azul (complexo 6) com 95 % de rendimento. Análise Elementar calculada: C: 65,1; H: 7,1; N: 6,9. Encontrado: C: 64,2; H: 7,2; N: 6,6.

Síntese do Catalisador Heterogêneo

A peneira molecular mesoporosa MCM-41 foi sintetizada à temperatura ambiente de acordo com o método desenvolvido em nosso laboratório (18).

4a: 1,0 g de MCM-41 foi inicialmente aquecida a 450°C por 24 h sob fluxo de nitrogênio para a remoção das moléculas de água (~13 %). O sólido foi impregnado com 21 mg (32,1 μmol) do catalisador 2,6-bis[1-(4-bromo-2,6-dimetilfenilimino)etil]-piridinadicloroferro(II) dissolvidos em 10 mL de tolueno. O sistema foi mantido sob vigorosa agitação a 80°C por 3 h. A parte sólida foi filtrada e lavada com 200 mL de tolueno, para remover o excesso do catalisador, e seco sob vácuo por 6 h. O catalisador heterogêneo foi armazenado em ampolas de vidro sob vácuo. A quantidade de ferro no sistema suportado foi determinada por espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.

Polimerização de Etileno

Em um reator de vidro, equipado com um agitador mecânico, foram adicionados 2,0 μmol dos catalisadores homogêneos ou ~100 mg do catalisador heterogeneizado, 50 mL de tolueno, 1-3 mL de MAO (10% em tolueno) e 1-6 bar de etileno. A temperatura de polimerização foi variada entre -5 e 70°C. Os polímeros obtidos foram lavados com etanol e secos em estufa a 60°C por 4h.

Determinação do Ponto de Fusão dos Polímeros

O ponto de fusão dos polímeros foi determinado por calorimetria diferencial de varredura (DSC 2910 TA Instrumens), com uma taxa de aquecimento de 20°C/min, na faixa de 50 a 200°C.

Determinação da Massa Molar Viscosimétrica

A viscosidade intrínseca $[\eta]$ de uma solução do polímero 0,1 g/dL in decalina foi determinada usando um

viscosímetro Canon-Fenks a 135°C pelo método "one-point" (19). A massa molar média viscosimétrica ($\overline{M}_v$) dos polietilenos foram calculadas usando a equação de Mark-Houwink (20):

$$[\eta] = 62 \cdot 10^{-3} \overline{M}_v^{0.7}$$

Resultados e Discussão

Síntese dos Ligantes e Catalisadores

Os ligantes tridentados foram preparados pela reação de condensação de um equivalente da 2,6-diacetilpiridina com dois equivalentes de anilina substituída (Figura 1). Os rendimentos variaram entre 60 a 84%. Os catalisadores foram sintetizados com rendimento de até 95% pela adição do $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ com os correspondentes ligantes imínicos. Os ligantes e os catalisadores à base de ferro foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho e ultravioleta, e por análise elementar.

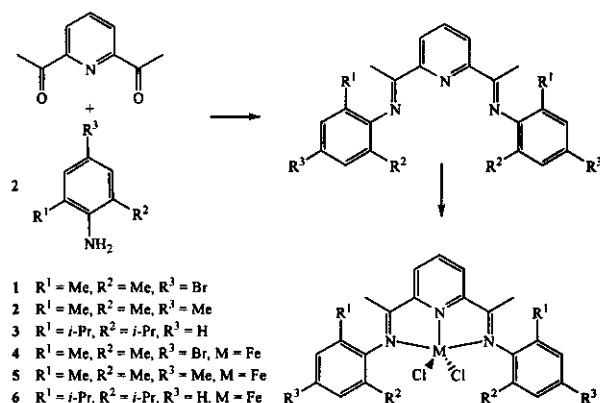


Figura 1. Síntese dos catalisadores à base de Fe(II) contendo ligantes ariliminas; (i) EtOH, H^+ ; (ii) FeCl_2 , *n*-BuOH, 80°C.

Polimerização de Etileno

Devido à dificuldade para comparar nossos resultados com os obtidos por outros autores, uma vez que as condições de polimerização são usualmente diferentes, nós realizamos polimerizações com dois derivados catalíticos à base de ferro (5 e 6) a fim de obter uma melhor comparação com os resultados do catalisador 4.

Os resultados (Tabela 1) obtidos mostram que a variação do substituinte no grupo arila afeta profundamente a atividade catalítica. Estes catalisadores apresentaram atividades catalíticas semelhantes à dos catalisadores metalocênicos, sendo que o catalisador com substituintes metila no grupo arila apresentou maior atividade catalítica.

É interessante comparar o catalisador 5, que contém substituintes metilas nas posições *orto* e *para*, com o catalisador 4, que contém um bromo na posição *para*. A

presença do átomo de bromo na posição *para* do grupo arila resulta em um pequeno aumento da atividade catalítica. Nossos cálculos teóricos mostraram que a entalpia da inserção da olefina é menor para o complexo 4 do que para o complexo 5, o que pode explicar o aumento da atividade para o catalisador 4. Adicionalmente, os polímeros obtidos com o catalisador 4 apresentaram pontos de fusão e massas molares maiores.

Tabela 1. Resultados das polimerizações de etileno utilizando os catalisadores à base de ferro.^{a)}

Catal.	Al/Fe	Atividade ^{b)}	Rend. (g)	$\overline{M}_v$ ^{c)}	T_f (°C)
4	1000	1300 ^{d)}	6,5	16,7	129,6
4	1000	2350 ^{e)}	4,7	16,7	129,7
4	1000	3550	7,1	25,4	131,4
4	2000	5900	11,8	49,6	133,7
5	2000	5750	11,5	43,8	133,2
6	2000	2100	4,2	141,5	135,2

a) Condições de Polimerização: Fe = 2,0 μmol , Pressão = 2 bar, Temperatura = 30°C, Tempo = 30 min.

b) Em kgPE/molFe.bar.h,

c) kg/mol,

d) Temperatura = 50°C, Pressão = 5 bar,

e) Temperatura = 50°C, Pressão = 2 bar.

Com o objetivo de estudar o comportamento dos catalisadores à base de ferro(II) durante o processo de polimerização, utilizamos o catalisador 4 na polimerização de etileno em diferentes razões Al/Fe e temperaturas. Os resultados destes estudos são apresentados na Figura 2.

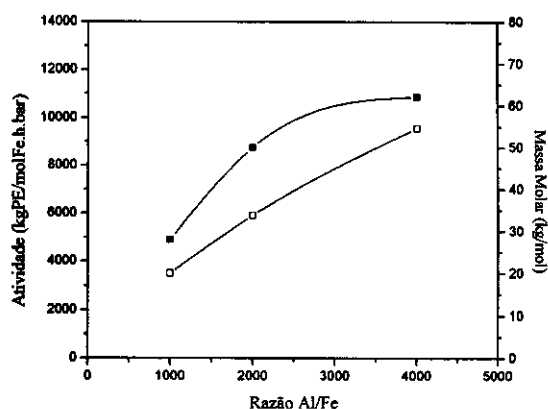


Figura 2. Variação da atividade catalítica (□) do catalisador 4 e massa molar (■) do polietileno em função da razão Al/Fe. Pressão de etileno = 2 bar; temperatura de polimerização = 30°C; tempo de polimerização = 0,5 h.

Os resultados obtidos variando a razão Al/Fe já eram esperados, pois o aumento da atividade com o aumento da concentração de Al pode ser observado para muitos catalisadores de metais de transição combinados com

MAO. Isto ocorre devido ao aumento de sítios ativos durante o processo de polimerização. Entretanto o aumento da razão Al/Fe durante a polimerização produziu polímeros com massa molar maior, indicando que, na faixa utilizada, a concentração do cocatalisador não leva a um aumento da taxa de transferência de cadeia.

Os catalisadores de Ziegler-Natta apresentam uma faixa de temperatura ótima para uma atividade máxima (21). Para os sistema 4/MAO esta máxima atividade ocorreu a temperaturas próxima de 20°C. Acima desta temperatura a atividade catalítica diminui rapidamente devido a desativação do catalisador que, acreditamos, se deve a dissociação do complexo.

A variação da temperatura apresentou uma forte influência sobre a massa molar dos polietilenos. A massa molar dos polímeros diminuiu drasticamente com o aumento da temperatura. Este resultado pode ser atribuído ao aumento da taxa de propagação de cadeia e da taxa de desativação do sistema catalítico. A baixa temperatura a taxa de transferência de cadeia é menor, produzindo, assim, polímeros com maior massa molar. Os resultados da variação da massa molar com a temperatura são apresentados na Figura 3.

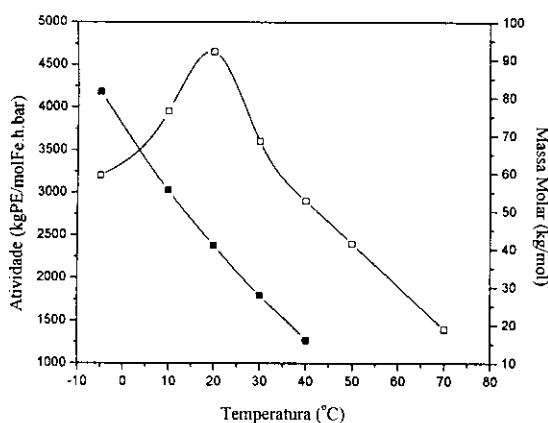


Figura 3. Efeito da temperatura sobre a performance (□) e massa molar (■) dos polietilenos obtidos usando o catalisador 4. Razão Al/Fe = 1000, pressão de etileno = 2 bar, tempo de polimerização = 0,5 h.

5.2 Catalisador Heterogêneo

A quantidade do catalisador heterogeneizado na peneira molecular foi de 35,8 $\mu\text{molFe/g cat}$. Isto indica que praticamente todo o catalisador utilizado no início da síntese foi ocluído na MCM-41. Este fato é devido o sistema mesoporoso da peneira molecular, uma vez que a difusão do catalisador será tanto melhor quanto maior for o diâmetro de poro.

O catalisador 4 heterogeneizado na peneira molecular MCM-41 apresentou boa atividade na polimerização de etileno, na presença de MAO. Adicionalmente, com a heterogeneização do catalisador foi possível obter um polímero granulado.

Quando comparamos os resultados das polimerizações a 30°C utilizando os dois sistemas observamos que, enquanto o sistema homogêneo apresentou uma atividade de 3030 kgPE/molFe.h.bar, o sistema heterogeneizado produziu apenas traços de polietileno. Uma comparação dos resultados das polimerizações de etileno em fase heterogênea e homogênea é mostrado na Tabela 2. As reações de polimerização foram realizadas em duplicata e, quando necessário, uma terceira reação foi efetuada.

Tabela 2. Resultados das polimerizações de etileno utilizando os catalisadores homogêneos e heterogêneos.

Catal.	Al/Fe	Condições de Polimerização	Atividade ^a	$\overline{M}_v^b$	Rend (g)	T _f (°C)
4	1000	Fe = 2,0 μmol , 50°C, 5 bar	1300	16,7	6,5	129,6
4	1000	Fe = 2,0 μmol , 50°C, 2 bar	2350	16,7	4,7	129,7
4	1000	Fe = 2,0 μmol , 30°C, 2 bar	3030	25,4	6,0	131,4
4a	1100	Fe = 2,9 μmol , 50°C, 5 bar	1115	198,0	8,0	139,7
4a	1100	Fe = 2,7 μmol , 50°C, 2 bar	1325	46,1	3,6	134,4
4a	1100	Fe = 2,7 μmol , 30°C, 5 bar	---	---	Traço	---

a) Em kgPE/molFe.bar.h

b) kg/mol

Com a heterogeneização do catalisador 4 na MCM-41 (4a), pode-se obter polímeros com maiores temperaturas de fusão. Os valores variaram entre 134-140°C, enquanto que, o sistema homogêneo produziu polietileno com temperatura de fusão em torno de 130°C. Este aumento na temperatura de fusão está relacionado com o aumento na massa molar dos polímeros, uma vez que os polietilenos obtidos com o sistema heterogeneizado apresentaram massas molares muito maiores que os polímeros obtidos com o sistema em fase homogênea. É importante observarmos que o aumento da pressão, durante a polimerização, não altera a massa molar dos polímeros para o sistema homogêneo. Por outro lado, o aumento de pressão de 2 para 5 bar levou o sistema heterogêneo a produzir polietileno com massa molar 5 vezes maior.

Isto sugere que a heterogeneização do catalisador na MCM-41 produz sítios catalíticos mais estáveis durante o processo de polimerização, diminuindo assim, o processo de transferência de cadeia. Visto que os sistemas catalíticos estão ocluídos no interior dos poros da peneira molecular, eles são submetidos a um maior impedimento estérico, provocado pelas paredes dos canais. Isto pode estar inibindo a ocorrência de alguns mecanismos de transferência de cadeia, como a formação de intermediários de quatro centros, que são responsáveis

pela $H\beta$ -eliminação. Uma representação do catalisador no interior do poro da MCM-41 é mostrada na Figura 4.

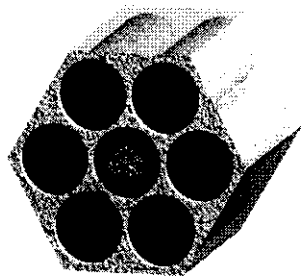


Figura 4. Representação esquemática do catalisador no interior do sistema mesoporoso da MCM-41.

Também foi realizado um estudo da variação da produtividade (gPE/gcat.) com a pressão. Neste estudo observamos que o aumento da pressão favorece fortemente um aumento na produtividade e, consequentemente, no rendimento da reação. A produtividade da reação realizada a 1 bar de etileno foi igual a 18 gPE/gcat. Já na reação realizada utilizando 6 bar de etileno a produtividade foi igual a 110 gPE/gcat. Os resultados deste estudo são apresentados na Figura 5.

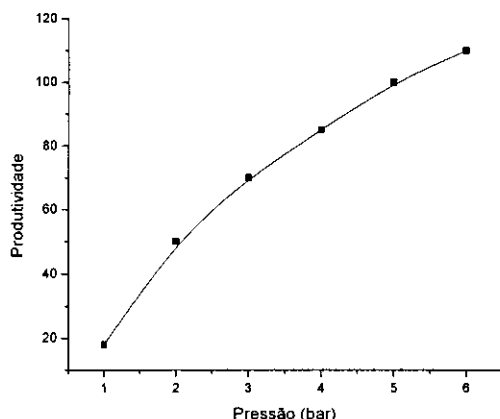


Figura 5. Estudo da variação da produtividade (gPE/gcat.) com a pressão utilizando o catalisador 4a. Temperatura 50°C, razão Al/Fe = 1000; tempo de polimerização = 0,5 h.

Conclusões

A substituição do grupo metila por um átomo de bromo na posição *para* do anel aromático proporcionou uma maior atividade para o catalisador à base de ferro durante a polimerização de etileno. A peneira molecular MCM-41 demonstrou ser um bom suporte para o catalisador à base de ferro, uma vez que, foram obtidas atividades catalíticas semelhantes às obtidas com o catalisador homogêneo precursor. Adicionalmente, os polímeros obtidos com os catalisadores suportados apresentaram altos pontos de fusão e massas molares elevadas. Com a heterogeneização do catalisador foi possível obter um polímero granulado,

o que não é possível com catalisadores homogêneos, podendo assim, ser facilmente processados industrialmente.

Agradecimentos

À FAPESP pelo apoio financeiro, às empresas WITCO e PETROQUÍMICA UNIÃO, pela doação dos reagentes.

Referências Bibliográficas

1. C. M. Killian; D. J. Tempel; L. K. Johnon; M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11664.
2. L. K. Johnon; C. M. Killian; M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414.
3. M. Coles; R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8125.
4. S. A. Svejda; M. Brookhart, *Organometallics* **1999**, *18*, 65.
5. D. G. Musaev; R. D. J. Froese; K. Morokuma, *Organometallics* **1998**, *17*, 1850.
6. D. G. Musaev; M. Svensson; K. Morokuma, *Organometallics* **1997**, *16*, 1933.
7. R. D. J. Froese; D. G. Musaev; K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1581.
8. P. H. M. Budzelaar; A. B. van Oort; A. G. Orpen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1485.
9. T. K. Woo; T. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *591*, 204.
10. A. Michalak; T. Ziegler, *Organometallics* **1999**, *18*, 3998.
11. B. L. Small; M. Brookhart; A. M. A. Bennett; *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 4049.
12. G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox; S. J. McTavish; G. A. Solan; A. J. P. White; D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, 849.
13. G. J. P. Britovsek; M. Bruce; V. C. Gibson; B. S. Kimberley; P. J. Maddox; S. Mastroianni; S. J. McTavish; C. Redshaw; G. A. Solan; Staffan Strömberg; A. J. P. White; D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8728.
14. I. S. Paulino; A. P. O. Filho; J. L. Souza; U. Schuchardt, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, *130*^A, 929.
15. I. S. Paulino; L. Balbinot; A. P. O. Filho; J. L. Souza; U. Schuchardt, *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Catálise*, Salvador, **1999**, Vol. 2, 490.
16. E. Albizzati e M. Galimberti, *Catal. Today* **41**, 159 (1998).
17. F. Lions e K. V. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2733.
18. I. S. Paulino; U. Schuchardt, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2002**, *141*, 93.
19. J. H. Elliott; K. H. Horowitz; T. Hoddock, *J. Appl. Polym. Sci.* **1970**, *19*, 2947.
20. R. Chiang, *J. Polymer Sci.* **1959**, *36*, 91.
21. S. S. Reddy; S. Sivaram, *Prog. Polym. Sci.* **1995**, *20*, 309.

Studies of MCM-41 obtained from different sources of silica

Icaro S. Paulino and Ulf Schuchardt*

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, P.O. Box 6154, 13083-970
Campinas-SP, Brazil.

An efficient and simple method has been used to synthesize MCM-41 at room temperature under stirring. The mesoporous materials were obtained using three different silica sources, tetramethoxysilane (TMOS), tetraethoxysilane (TEOS), tetrapropoxysilane (TPOS), ammonium hydroxide and cetyltrimethylammonium bromide (CTMABr) as template, in various reaction times. The route of the synthesis was monitored by X-ray diffraction (XRD) which showed that a highly ordered mesoporous material was obtained after just 15 min. The effect of the silica source on the properties of the MCM-41 samples obtained is also discussed with nitrogen sorption and X-ray diffraction.

1. INTRODUCTION

The synthesis of MCM-41 type mesoporous materials has been the subject of intensive research in the last years. Since the discovery of the M41S family of mesoporous materials in the beginning of the 90s [1-3] intensive studies have been conducted by various research groups with the objective to understand the synthesis mechanism as well as the role of synthesis (time, pH, temperature, surfactant/silica ratio, choice of the surfactant kind and morphology control) on the formation of the mesoporous structure.

MCM-41 exhibits a hexagonal array of one-dimensional mesopores, whose diameters can be tailored from 1.5 to 10 nm with a narrow pore-size distribution. The pore walls are composed of amorphous silica, as indicated by X-ray diffraction measurements. The structure of this material is shown schematically in Figure 1.

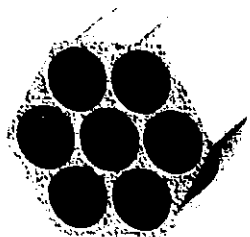


Figure 1. Schematic representation of the hexagonal array of one-dimensional mesopores of MCM-41.

The discovery of this new class of molecular sieves allowed the development of new heterogeneous catalysts. Besides the easy access to the channels, MCM-41 shows the possibility of isomorphic exchange in the structure, leading to the formation of materials with acid, basic or redox properties. The incorporation of various metals into the MCM-41 framework has granted them catalytic properties, allowing their use in hydroxylation and dehydrogenation of aromatic compounds [4,5], epoxidation of unsaturated fatty esters [6] and oxidation of bulky organic molecules with aqueous H_2O_2 or *tert*-butyl hydroperoxide (TBHP) as oxidant [7,8]. Due to the open structures and large pore-size, together with their adsorption properties, MCM-41 has been used as support of metallocenes to generate catalysts for heterogeneous phase polymerization [9,10].

The physicochemical properties of MCM-41, as pore size distribution, hydrothermal stability, pore arrangement and silanol content depend very much on synthesis methods, which allow the preparation of a wide range of materials with different pore sizes, surface areas and numbers of peaks in XRD experiments [11]. Differences in preparation methods also may result in materials with different wall structures, but some of them show structural instability. In this work we report a simple and reproducible synthesis of MCM-41 type mesoporous materials via an efficient and rapid method, at room temperature, using three different silica sources: tetramethoxysilane (TMOS), tetraethoxysilane (TEOS), tetrapropoxysilane (TPOS). The effect of the silica source upon properties of the MCM-41 samples are also discussed using nitrogen sorption and X-ray diffraction.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Synthesis

Tetramethoxysilane (TMOS), tetraethoxysilane (TEOS), tetrapropoxysilane (TPOS), cetyltrimethylammonium bromide (CTMABr) were purchased from Aldrich and aqueous ammonia (25 wt. %) was obtained from Baker. All chemicals were used as received. Mesoporous molecular sieves were synthesized at room temperature from a mixture of appropriate quantities of CTMABr added as a solution in aqueous NH_4OH . The silica source, TMOS, TEOS or TPOS, was then added to obtain a final mixture with the following molar composition: 1 Si : 33 NH_4OH : 330 H_2O : 0.12 CTMABr. The mixture was kept under stirring for 15 min up to 20 h. The obtained solid was separated by filtration, dried at 373 K and finally calcined at 813 K for 4 h under a flow of nitrogen and subsequently for 6 h under a flow of synthetic air (heating rate 1 K min^{-1}).

2.2. Characterization

2.2.1. Powder X-ray diffraction (XRD)

The X-ray diffractograms were recorded on a Shimadzu XRD6000 diffractometer using $\text{Cu-K}\alpha$ radiation generated under 40 kV, 30mA. Diffraction data were recorded between 1.5° and 10° (2θ) at a interval of 0.02° , with a scanning rate of 1°min^{-1} . The slits used were 0.5° , 0.5° , 3 mm for divergence, scattering, reception, respectively.

2.2.2. Infrared Spectroscopy (IR)

The FT I.R. spectra were obtained on a Perkin Elmer 1600 M-80 spectrometer between 400 and 4000 cm^{-1} in the transmission mode, using KBr pellets. Sixteen scans were accumulated at a 4 cm^{-1} resolution.

2.2.3. Thermogravimetric Analysis (TGA)

The thermogravimetric analyses were performed under a nitrogen flow of 100 mL min⁻¹ on a DuPont 951 TGA thermobalance between 293 and 1,273 K, using a heating rate of 10 K min⁻¹.

2.2.4. Pore-structure Analysis (ASAP)

Adsorption and desorption isotherms for nitrogen were obtained at 77 K using a Micromeritics analyzer ASAP 2010. The samples were degassed at 423 K for 12 h before measurements were performed. Specific surface area values were obtained using the BET (Brunauer-Emmett-Teller) equation.

2.2.5. Electron Microscopy (SEM)

Scanning electron microscopy was performed on a DSM940A Zeiss microscope or on a JSM-T300 Jeol microscope, under an accelerating voltage of 20 kV.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The FT-IR spectra of the MCM-41 materials show bands between 1400 and 450 cm⁻¹ due to fundamental vibrations of the framework [12], a band in ~1650 cm⁻¹ relative the O-H bond deformation. The spectra also presented a large band around 3000 cm⁻¹, relative to O-H stretching, which impedes the visualization of the characteristic bands of silanol groups [13]. We also observe the bands at 1489, 2844 and 2916 cm⁻¹ due to the surfactant, which disappears upon calcination. The thermogravimetric analysis reveals a weight loss of about 12 % that is due to water desorption (< 200 °C) and silanol groups condensation (> 200 °C).

The characteristic structural element of MCM-41 is a hexagonal array of the pores. The powder X-ray diffraction (XRD) patterns obtained from the non-calcined MCM-41 is typical of a well ordered structure and shows four Bragg peaks at low reflection angles between 2 and 7° (2θ) that can be indexed to a hexagonal lattice as (100), (110), (200) and (210). The XRD patterns indicate that there are no crystalline phases present, because no reflections at higher angles are observed. However, as suggested by Cheng *et al.* [14], the term crystalline can be used only with respect to the periodic array of channels that represent the single element of order in the material.

We performed some studies varying the reaction time to verify the structural development of MCM-41 with time. In studies of reaction times, Orlam *et al.* [15] compared the temporal development of the X-ray reflection intensities of as-synthesized and calcined MCM-41 materials. They observed that the hexagonal structure of MCM-41 may be formed after reaction times of about 1h at 104°C and that 90% of the hexagonal channel arrangement is formed after 5-6 h, whereas the fully developed mesopore structure requires 72 h.

The XRD patterns obtained in this work from non-calcined MCM-41 recorded after different times are shown in Figure 2. We can observe that the structural arrangement of MCM-41 is formed after 15 min and maintained with prolonged reaction times. A rapid hydrolysis process of TMOS can explain this behavior TEOS and TPOS, assisted by the controlled pH and an efficient condensation under these synthesis conditions. However, these materials had demonstrated a very poor thermal stability, since the structure collapsed during the calcination process. Only crystallization times higher than 2 h allow the formation of MCM-41 that presented high thermal stability. Another feature of these diffractograms is the increasing of peaks intensity with reaction time and their shift to lower 2θ values, indicating an growth of the unit cell.

However, when the MCM-41 samples were submitted to the calcination process, the peak intensities of the XRD patterns decrease and the 2θ positions shift to a higher value indicating a contraction of the lattice. This process is caused by the removal of the surfactant from the channels, and subsequent condensation of silanol groups on the walls. We can observe the disappearance of peak (210); this is probably due to a reduction of the order of the structure. The XRD patterns for the MCM-41 as-calcined are shown in Figure 3.

The observed 2θ angles, the relative Miller indices (hkl) and the unit cell parameter a_o calculated by linear regression of equation (1) are listed in Table 1.

$$a_o^2 = 4d^2(h^2 + k^2 + hk)/3 \quad (1)$$

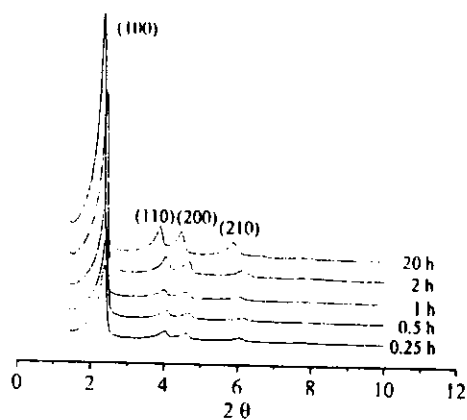


Figure 2. XRD patterns of the as-synthesized samples with different reaction times, using TPOS as silica source.

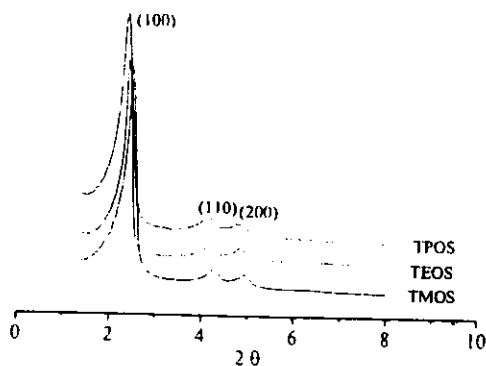


Figure 3. XRD patterns of the calcined MCM-41 using TMOS, TEOS and TPOS as silica source.

Table I
X-ray data of MCM-41 synthesized with TMOS, TEOS or TPOS as silica sources.

Source of silica	hkl	Observed 2θ ($^\circ$)	d_{hkl} (nm)	Unit cell parameter (XRD) a_0 (nm)
TMOS	100	2.26	3.91	4.50
	110	3.86	2.29	
	200	4.46	1.98	
	210	5.86	1.54	
TMOS-calc.	100	2.50	3.53	4.08
	110	4.28	2.05	
	200	4.96	1.78	
	210	—	—	
TEOS	100	2.20	4.01	4.63
	110	3.80	2.32	
	200	4.38	2.02	
	210	5.80	1.52	
TEOS-calc	100	2.44	3.62	4.17
	110	4.22	2.09	
	200	4.86	1.82	
	210	—	—	
TPOS	100	2.16	4.09	4.71
	110	3.76	2.35	
	200	4.34	2.03	
	210	5.72	1.54	
TPOS-cal	100	2.42	3.65	4.21
	110	4.18	2.11	
	200	4.84	1.83	
	210	—	—	

It is important to observe that an increase of alkoxy group shifts of the 2θ positions to smaller values, and consequently larger unit cell parameters are obtained. After the calcination process of the samples an expected contraction of 9 % ($\Delta a_0 = 0.4 - 0.5$ nm) of the unit cell parameter was observed. This unit cell contraction is near to that observed by Cai *et al.* [16] in similar synthesis conditions. Nitrogen adsorption measurements were carried out for the calcined samples as another method to confirm the highly ordered MCM-41 structure. The adsorption and desorption isotherms of nitrogen of each sample show the typical type IV isotherm, as defined by the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) [17]. However, the isotherm obtained for MCM-41 synthesized using TMOS as silica source can be considered type I, since it presents very small inflection characteristics of capillary condensation processes. The nitrogen adsorption isotherms obtained at 77 K for calcined MCM-41 are shown in Figure 4.

We observe three stages of nitrogen adsorption and desorption in the isotherms. The adsorptions at very low relative pressure, p/p_0 , correspond to monolayer-multilayer adsorption on the pore walls with no pressure transitions and no inflection points indicating complete absence of micropores [18]. The increase of the absorbed volume at low pressures is followed by a steep with an inflection point at intermediate relative pressures, which is due to capillary condensation inside the mesopores. The last stage is a plateau at high relative pressures

associated with multilayer adsorption on the external surface of the crystals [19]. This indicates that the mesoporous were completely filled. The fact that inflections of the isotherm (TPOS) are sharper indicates that the MCM-41 synthesized with TPOS presents a narrow pore size distribution. This can be related to the fact that TPOS is hydrolyzed more slowly in comparison to TEOS and mainly to TMOS.

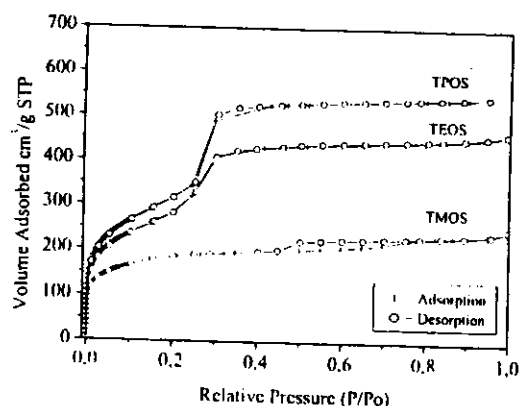


Figure 4. Nitrogen adsorption isotherms obtained at 77 K of MCM-41 calcined using TMOS, TEOS and TPOS as silica source.

An important characteristic of nitrogen adsorption is that the specific pore volume, specific surface area and average pore diameter become larger with increasing carbon chain length of the alkoxy group as shown in Table 2. The MCM-41 synthesized using TMOS as silica source, presents the smallest specific pore volume, specific surface area and average pore diameter. On the other hand, the MCM-41 synthesized using TPOS as silica source, presents the largest specific pore volume, specific surface area and average pore diameter.

The Brunauer-Emmett-Teller (BET) method [20] was used to calculate the specific surface area. Considering that the MCM-41 channels are cylindric, the diameters D of the mesoporous were calculated following the equation 2 given by Gurvitsch method:

$$D_{w,S} = 4V_{mes}/S_{BET} \quad (2)$$

where V_{mes} is the mesoporous volume estimated from the N_2 adsorption isotherm and S_{BET} is the BET surface area.

The most used method to calculate the pore size distribution is based on the Barrett-Joiner-Halenda (BJH) model [21]. However, we did not apply this model to calculate average pore diameter due to an underestimation of the pore diameter. This is occurred due to the instability of the liquid nitrogen meniscus inside the mesopores.

The wall thickness of the MCM-41 was calculated by the difference between unit cell parameters a_0 , determined by X-ray diffraction, and the pore diameter (eq. 2) obtained by equation 3.

$$e = a_0 - D \quad (3)$$

The values of wall thickness are in agreement with the literature, except for MCM-41 synthesized with TMOS that presented $e = 1.83$ nm. However, this value is only approximation, since there is no type IV isotherm. We therefore must be cautious with the values of e obtained using different analysis techniques.

Some of the properties of the calcined MCM-41 samples (prepared by the use of different tetraalkoxisilane) obtained by nitrogen sorption, X-ray diffraction and density analysis are shown in Table 2.

Table 2

Properties of the MCM-41 samples as-calcined prepared by use of different tetraalkoxisilane obtained by nitrogen sorption and X-ray diffraction.

Source of silica	Specific pore volume $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Specific surface area $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Average pore diameter (N_2 -sorption) nm	Wall thickness (nm)	Density (g cm^{-3})
TMOS	0.39	685	2.25	1.83	2.00
TEOS	0.72	1002	2.86	1.31	1.96
TPOS	0.84	1127	2.99	1.22	1.81

Scanning electron microscopy was used to determine the particle size, particle morphology and the particle size distribution of the synthesized MCM-41. The particle size of all samples range from $0.5 \mu\text{m}$ to $2.0 \mu\text{m}$ with an average size of $1.1 \mu\text{m}$. While the particles of MCM-41 synthesized with TEOS and TPOS presents a morphology more defined, the MCM-41 synthesized with TMOS presents fused particles. This can be attributed to the fast hydrolysis process of TMOS, which may cause the particle coalescence. The scanning electron micrographs are shown in Figure 5.

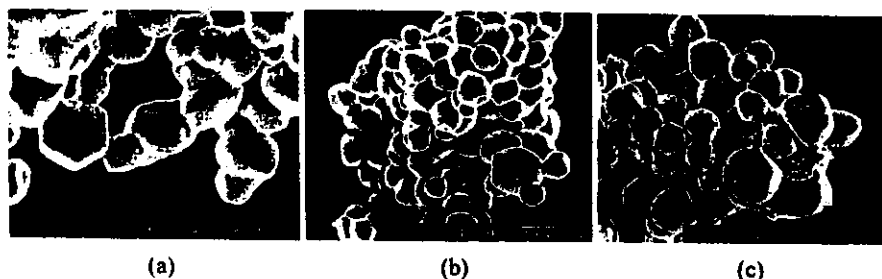


Figure 5. Scanning electron micrographs of MCM-41 as-calcined using (a) TMOS, (b) TEOS and (c) TPOS as silica source.

4. CONCLUSIONS

In this work we report the synthesis of MCM-41 type mesoporous materials via an efficient and rapid method at room temperature using the three different silica sources, TMOS, TEOS and TPOS. We observe that the structural arrangement of MCM-41 is formed after 15 min, but only after crystallization times of more than 2 h MCM-41 with high thermal stability is formed. We observe that with the increase of chain alkoxy group a higher unit cell parameter, specific surface area, specific pore volume and average pore diameter is obtained.

Particularly, it appears clear that the use of TPOS produces an improvement in the structure of MCM-41. Because of these characteristics, the MCM-41 is an excellent support for various catalysts, where are used in transesterification, oxidation and polymerization reactions of olefins, in our research group.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank FAPESP and CNPq for financial support for this work (grant number 99/02649-5) and Profs. Maria do Carmo Gonçalves and Heloise de Oliveira Pastore for assistance.

REFERENCE

1. T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda e C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63 (1990) 988.
2. J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.P. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins e J.L. Schlenker; *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
3. C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, J.C. Vartuli and J.S. Beck, *Nature*, 359 (1992) 710.
4. C. Lee, W. J. Lee, Y. K. Park, S. Park, *Catalysis Today*, 61 (2000) 137.
5. S. Wong, H. Lin, C. Mou, *Applied Catalysis A: General*, 198 (2000) 103.
6. M. A. Camblor, A. Corma, P. Esteve, A. Martínez and S. Valencia, *Chem. Commun.*, 795 (1997).
7. W. A. Carvalho, P. B. Varaldo, M. Walau and U. Schuchardt, *Zeolites*, 18 (1997) 408.
8. W. A. Carvalho, M. Walau and U. Schuchardt, *J. Mol. Catal. A*, 144 (1999) 91.
9. Y. S. Ko, T. K. Han, J. W. Park e S. I. Woo, *Macromol. Rapid Commun.*, 17(1996) 749.
10. I. S. Paulino, A. P. de Oliveira Filho, J. L. de Souza and U. Schuchardt, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 130 (2000) 929.
11. S. Biz and M. L. Occelli, *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 40 (1998) 329.
12. G. Cent, S. Parathoner, F. Trifirò A. Aboukais, C. F. Aissi and M. Guelton, *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 2617.
13. M. D. Alba, Z. Luan and J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 2178.
14. C-F. Cheng, W.Zhou, D. H. Park, J. Klinowski, M. Hargreaves and L. F. Gladden, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 93* (1997) 359.
15. A. Ortlam, J. Rathousky, G. Schulz-Ekloff and A. Zukal, *Microporous Mater.*, 6 (1996) 171.
16. Q Cai, W-Y Lin, F-S Xiao, W-Q Pang, X-H Chen and B-S Zou, *Microporous Mesoporous Mater.* 32 (1999) 1.
17. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.*, 57 (1985) 603.
18. S. Storck, H. Bretinger and W. F. Maier, *Appl. Cat. A: General*, 174 (1998) 137.
19. P. J. Branton, P. G. Hall and K. S. W. Sing, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1257 (1993).
20. S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 59 (1937) 1553.
21. E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 61 (1951) 373.