



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA



Tese de Doutorado

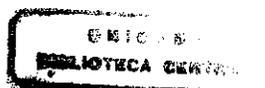
**Preparação e testes catalíticos com o catalisador do Tipo
Ziegler**

TiCl₄/TiO₂red. suportado em sílica gel

Orientado: José Luis de Souza

Orientador: Prof. Dr. Ulf F. Schuchardt

Março de 2001



Agradecimentos

- Ao Prof. Ulf, orientador e amigo, pelo apoio e confiança depositada, que me fizeram crescer como profissional e como pessoa.
- À Profa. Regina pela paciência e pela ajuda no desenvolvimento do trabalho.
- À FAPESP pela bolsa concedida durante o desenvolvimento da Tese.
- Às técnicas Raquel, Helena, Cláudia, Lúcia Márcia e Joyce pelos espectros e análises.
- Ao Mauricio do IFGW-UNICAMP, pelas análises por EPR e Profa. Fernanda pelos espectros por RBS.
- À Bel e André da CPG.
- Ao pessoal das oficinas e vidraria pela confecção de peças, reatores e ampolas.
- Aos colegas Pedro, Rosenira, Ícaro, Guerreiro, Malu, Axé, Alexandre, Rick, Wagner, Pato, Dalmo, Valquíria, Pinhal, Estevam, ET, Pipoca, Rafael, Marisa, Vera, Angélica, Dircelei, Profa. Luzia, Juliana, Uli, Anne, Carlos, Marcelo, Flávia Patrícia e Jordan pelas atrapalhadas festas e pelo companheirismo que fizeram este período muito divertido e produtivo.
- À direção e aos funcionários do IQ-UNICAMP pelas facilidades proporcionadas na execução do projeto.
- E por fim, à todos os amigos que de alguma forma souberam me animar nos momentos difíceis...obrigado!

Aos meus pais Pedro e Durvalina

Aos meus irmãos Fábio e Marcos

À minha esposa Roseli

Aos meus filhos Luiza e Rafael

Obrigado por caminharem sempre comigo

Preparação e testes catalíticos com o catalisador do Tipo Ziegler**TiCl₄/TiO_{2red.} suportado em sílica gel**

Autor: José Luis de Souza

Orientador: Prof. Dr. Ulf F. Schuchardt

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154, 13083-970 - Campinas - SP, Brasil

RESUMO

O Óxido de Titânio anatase reduzido é utilizado em nosso grupo como suporte alternativo para TiCl₄, produzindo bons resultados na polimerização de etileno e de propileno com isotaticidade de 80%. Porém, devido à baixa concentração de centros ativos, aproximadamente 1% dos átomos de titânio do suporte, o sistema apresenta baixa produtividade. Com a finalidade de aumentar a quantidade de centros ativos e a produtividade, foi desenvolvido um sistema catalítico com maior área superficial. O processo para a obtenção desse sistema consiste na deposição do TiO₂ na forma anatase sobre a superfície de sílica gel o que é possível através do método *Atomic Layer Epitaxy* (ALE), utilizando vapor de TiCl₄. Para a obtenção da anatase foram utilizadas temperaturas de 500 e 300°C para tratamento térmico e reação respectivamente. A obtenção do catalisador é completada pela redução química do óxido com *n*-butil Lítio e heterogeneização do TiCl₄. A quantidade de TiO₂ suportada foi, em média, 13 mgTiO₂.gSiO₂⁻¹. O catalisador possui, 23 μmolTi(III).gcat.⁻¹ e foi utilizado na polimerização de etileno em fase líquida e gasosa, com produtividades de 140 e 120 gPE.gcat.⁻¹, respectivamente. O polímero obtido apresentou ponto de fusão de 137 °C, massa molar de 3000 kg.mol⁻¹ e cristalinidade entre 49 e 69%. A produtividade para polimerização de propileno foi de 6,1 gPP.gcat.⁻¹, produzindo um polímero com ponto de fusão de 154 °C e índice de isotaticidade de 60%. Provavelmente duas espécies de centros ativos co-existem na superfície do catalisador, o que ficou evidenciado pelo baixo índice de isotaticidade do polipropileno produzido, pela polidispersão na polimerização de etileno (2,2) e pelos espectros de EPR que mostraram dois picos de ressonância para Ti(III) (g=1,98 e g=1,96). O catalisador possui ainda atividade tempo de vida suficientemente longo para produzir um co-polímero estatístico, com consistência de um elastômero com pontos de fusão em 132 e 142°C.

Preparation and catalytic tests with Ziegler catalyst**TiCl₄/TiO_{2red}. Supported on silica gel**

Author: José Luis de Souza

Supervisor: Prof. Dr. Ulf F. Schuchardt

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154, 13083-970 - Campinas - SP, Brasil

ABSTRACT

The reduced form of anatase (titanium dioxide) was used by our research group as alternative support to TiCl₄, showing good results in ethylene and propylene polymerization, producing polypropylene with 80 % of isotacticity. However, there was only a very small concentration of active sites in this catalyst, nearly 1% of titanium atoms of the support, and this catalytic system show low productivity. To increase the number of the sites and the productivity, a new catalytic system was developed with a higher surface area by depositing anatase on the silica gel surface. This was possible by the Atomic Layer Epitaxy method (ALE) using TiCl₄ vapor at high temperatures. To obtain the anatase form, the thermal treatment of the silica was carried out at 500°C and the deposition of TiCl₄ at 300°C. The process was completed by chemical reduction using *n*-butyl-Lithium and finally the heterogenization with TiCl₄. The amount of TiO₂ supported was nearly 13 mgTiO₂.gSiO₂⁻¹. The average concentration of Ti(III) was 23 μmolTi(III).gcat⁻¹. The productivity of ethylene in liquid and gas phase polymerization was 140 and 120 gPE.gcat.⁻¹, respectively. The polyethylene showed a melting point of 137°C, molar mass around 300 kg.mol⁻¹ and cristalinity index beetwen 49 and 69%. In polypropylene reactions, the productivity was 6 gPP.gcat.⁻¹, giving a polymer with melting point of 154°C and isotacticity index about 60%. Two kinds of active sites probably co-exist on the catalyst surface, The evidences that support this hypotesis are low isotacticity index, polidispersity (2,2) and an EPR spectra with two resonance signals for Ti(III) (g=1,98 and g=1,96). This catalysts have a life time which is long enough to produce statistic co-polymer in an elastomer form, with two melting points at 132 and 142°C.

Súmula Curricular

Formação Acadêmica

Pós - Graduação	Universidade Estadual de Campinas
Área	Doutorado em Ciências na área de Química Inorgânica / Catálise
Início	03/96
Conclusão	03/01
Graduação	Universidade Estadual de Campinas
Curso	Bacharelado em Química Tecnológica
Período	1990 a 1995

Publicação em Revista

1. I. S. Paulino, J. L. Souza, A.P. Oliveira Filho e Ulf Schuchardt "Ethylene Polymerization with Zirconocene-MAO Supported in Molecular Sieves", *Stud. Surf. Sci. Catal*, **130A** (2000) 929.

Publicações em anais de congressos

1. A. P. Oliveira Filho, J.L. Souza e Ulf Schuchardt "Obtenção de Copolímero Etileno-Propileno com Alta Massa Molar, 17º Simpósio Ibero Americano de Catálise, Porto, Portugal, 2000.

2. J.L. Souza, I. S. Paulino, A. P. Oliveira Filho e Ulf Schuchardt, "Utilização de TiO_{2red}/SiO_2 como Suporte para Catalisadores do tipo Ziegler, 10º Congresso Brasileiro de Catálise", Salvador, 1999

3. I. S. Paulino, J.L. Souza, A. P. Oliveira Filho e Ulf Schuchardt, "Polimerização de Etileno com Zirconoceno-MAO Suportado em Peneiras Moleculares", 10º Congresso Brasileiro de Catálise, Salvador, 1999

Participações em congressos

1. "Polimerização de Etileno em Fase Gasosa Catalisada por $TiCl_4/TiO_{2red}$ Suportado em Sílica Gel", 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 2000 - Resumo
2. "Utilização de TiO_{2red}/SiO_2 como Suporte para Catalisadores do tipo Ziegler", 10º Congresso Brasileiro de Catálise, Salvador, 1999 – Trabalho completo
3. "Polimerização de Etileno com Zirconoceno-MAO Suportado em Peneiras Moleculares", 10º Congresso Brasileiro de Catálise, Salvador, 1999 – Trabalho completo
4. "Preparação e testes Catalíticos de $TiCl_4/TiO_{2red}$ suportado em sílica gel", 19ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química Poços de Caldas, 1998 – Resumo

Outros conhecimentos

Análise instrumental

Treinamento e uso constante em difratômetro de raios-X, Shimadzu – XRD 6000.

Índice de Figuras

Figura 1 - Estereoquímica das cadeias de Polipropileno	2
Figura 2: Crescimento do consumo de PP de 1990 a 1995.....	3
Figura 3 – Mecanismo de polimerização proposto por Cossee e Arlman ⁴³	12
Figura 4: Representação esquemática do estado de transição no mecanismo “Trigger” proposto por Ystenes.....	13
Figura 5: Diferentes sítios reativos da superfície da sílica.....	15
Figura 6: Representação esquemática do reator utilizado na quimissorção do TiCl ₄	20
Figura 7 – Reator Büchi de 1,0 L utilizado nas reações de polimerização.	27
Figura 8: Espectro por FTIR da amostra de Aerosil 200 [®] tratada a 500°C	35
Figura 9: Difractogramas dos materiais obtidos a diferentes temperaturas	37
Figura 10: Difractograma da amostra S021.....	39
Figura 11: Espectros no FTIR acompanhando as etapas de reação de deposição... ..	40
Figura 12: Espectro de UV-vis por reflectância difusa para a amostra de TiO ₂ /SiO ₂ . ..	41
Figura 13: Micrografia mostrando a distribuição do TiO ₂	42
Figura 14: Micrografia de uma partícula de Aerosil com os depósitos de TiO ₂	43
Figura 15: Espectro de RBS completo da amostra.....	45
Figura 16: Espectro de RBS mostrando a região do Ti.	46
Figura 17: Espectro de EPR do catalisador C045.....	48
Figura 18: Desdobramento dos sinais com a diminuição da temperatura.....	49
Figura 19: Espectro do catalisador obtido a temperatura de 4 K.....	50
Figura 20: Produtividade em função da temperatura para reações em fase líquida e gasosa.	51
Figura 21: Comportamento da produtividade com a variação da relação Al/Ti.....	54

Figura 22: Espectro de I.V. de polietileno	57
Figura 23: Gráfico plotado utilizando as viscosidades intrínseca e inerente	58
Figura 24: Difractogramas obtidos para amostras de PE produzidas com o catalisador C020 em fase gasosa e C006 em fase líquida.....	60
Figura 25: as curvas de DSC obtidas no segundo aquecimento (-140 a 250°C) para amostras de PE produzidos em fases líquida	62
Figura 26: Isotaticidade e produtividade em função da temperatura.....	64
Figura 27 : Curva de aquecimento da amostra de PP produzida com o catalisador C041.....	66
Figura 28: Curvas de aquecimento e de resfriamento para amostra de um copolímero aleatório produzido com o catalisador C045.	67

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Desenvolvimento cronológico dos catalisadores do tipo Ziegler.....	10
Tabela 2: Reagentes Utilizados	18
Tabela 3: Resultado das análises por UV-Vis de suportes preparados em duplicatas e comparação com os resultados descritos na literatura.....	33
Tabela 4: Áreas superficiais das sílicas utilizadas, antes e depois das deposição do $TiCl_4$ utilizando o método <i>ALE</i>	34
Tabela 5: Variação da concentração de material depositado na sílica ao longo do reator.....	36
Tabela 6: Faixas de temperatura determinadas para a obtenção de diferentes fases morfológicas possíveis para TiO_2 utilizando sílica pré-tratada a $500^\circ C$	37
Tabela 7: Condições utilizadas na otimização da reação de deposição de anatase. 38	
Tabela 8: Resultados de análises de materiais obtidos em cinco diferentes deposições e do suporte 045.	44
Tabela 9: Concentração de $Ti(III)$ obtida através de titulação redox com ferro(III).	47
Tabela 10: Variação da produtividade do catalisador em função da concentração de <i>n</i> -BuLi utilizada na redução. Foram preparadas cinco bateladas de catalisador utilizando o suporte 045.....	52
Tabela 11: Comportamento da produtividade do catalisador C045 em função da razão Al/Ti utilizada nas reações de polimerização.	53
Tabela 12: Condições otimizadas para preparação, do suporte, do catalisador e das reações de polimerização.	54
Tabela 13: Comparação entre as atividades e condições de reação para diferentes sistemas catalíticos suportados.....	55
Tabela 14: Bandas de absorção características do polietileno.....	56

Tabela 15: Comparação entre massas molares para PE obtido nas fases líquida e gasosa.	59
Tabela 16: Características típicas de polietilenos produzidos em fase líquida e fase gasosa.	62
Tabela 17: Produtividade em função da temperatura para reações de polimerização de propileno em fase líquida, utilizando o catalisador C040.	63
Tabela 18 - Propriedades de cristalinidade de polipropileno ⁹⁴	65

Índice de abreviações

PE	Polietileno
PP	Polipropileno
LLDPE	Polietileno linear de baixa densidade
HDPE	Polietileno linear de alta densidade
LDPE	Polietileno de baixa densidade
i-PP	Polipropileno isotático
s-PP	Polipropileno sindiotático
a-PP	Polipropileno atático
MAO	metilalumoxano
Cp	ciclopentadienila
Et	Etil
ind	Indenil
flu	Fluorenil
Red.	Reduzido
ALE	Atomic Layer Epitaxy
n-buLi	n-butillítio
S00n	Suporte preparado na reação n ^o n
C00n	Catalisador preparado com o suporte S00n
DRX	Difração de raios X
RBS	Espectroscopia por retroespalhamento Rutherford
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
GPC	Cromatografia de permeação em gel

DSC	Calorimetria de varredura diferencial
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
EPR	Ressonância paramagnética de elétrons
X _c	Índice de cristalinidade
I	Índice de isotaticidade
BuMg	butilmagnésio
AlEt ₃	trietilalumínio

Índice Geral

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Poliolefinas	1
1.1.1. Polietileno.....	1
1.1.2. Polipropileno.....	2
1.2. Catalisadores de Ziegler-Natta	4
1.2.1. Desenvolvimento dos catalisadores de Ziegler-Natta.....	5
1.2.2. Catalisadores de terceira e quarta gerações - suportados.....	7
1.2.3. Catalisadores de quinta geração.....	9
1.2.4. Mecanismo de polimerização.....	11
1.2.5. Óxido de Titânio.....	13
1.2.6. Utilização de Sílica como suporte.....	14
2. OBJETIVOS	17
3. PARTE EXPERIMENTAL	18
3.1. Aspectos Gerais	19
3.2. Quimissorção de $TiCl_4$ sobre a superfície de sílica gel – via úmida	19
3.3. Testes preliminares	19
3.4. Quimissorção de $TiCl_4$ sobre a superfície de sílica gel - reação sólido/vapor	20
3.4.1. Tratamento térmico da sílica.....	20
3.4.2. Teste de eficiência do reator de deposição.....	21
3.4.3. Otimização das reações de deposição sólido/vapor.....	21
3.5. Caracterização dos suportes	22
3.5.1. Difração de Raios-X (XRD).....	22
3.5.2. Espectroscopia na região do UV-vis por reflectância difusa.....	22
3.5.3. Espectroscopia por retroespalhamento Rutherford (RBS).....	22
3.5.4. Determinação da distribuição e tamanho das partículas de TiO_2	22

3.5.5.	Determinação da Área Superficial.....	23
3.5.6.	Determinação da concentração de Ti(IV).....	23
	Lixiviação do TiO ₂ amorfo.....	23
3.6.	Preparação do Catalisador	24
3.7.	Determinação da concentração de espécies de Ti(III).....	25
3.7.1.	Preparação da Curva de Calibração.....	26
3.7.2.	Determinação da concentração de Ti(III).....	26
3.7.3.	Caracterização dos sítios ativos.....	26
3.8.	Polimerizações.....	27
3.8.1.	Polimerização em fase líquida.....	27
3.8.2.	Reações em fase gasosa.....	28
3.8.3.	Copolimerização.....	28
3.8.4.	Lavagem dos polímeros.....	28
3.9.	Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR).....	29
3.10.	Análise dos polímeros por Difractometria de Raios-X.....	29
3.11.	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	29
3.12.	Análise por cromatografia de permeação em gel.....	29
3.13.	Análise viscosimétrica.....	30
3.14.	Análise de isotaticidade através de extração.....	31
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32
4.1.	Deposição de TiO₂ por via úmida.....	32
4.2.	Deposição sólido/vapor – método (ALE).....	35
4.2.1.	Tratamento térmico da sílica.....	35
4.2.2.	Teste de eficiência do reator.....	36
4.2.3.	Otimização das reações de deposição.....	36

4.3.	Caracterização do suporte	41
4.3.1.	Espectroscopia na região do UV-vis por reflectância difusa	41
4.3.2.	Determinação da distribuição e tamanho das partículas de TiO ₂	42
4.3.3.	Determinação da concentração de Ti(IV).....	44
4.3.4.	Espectroscopia por retroespalhamento Rutherford (RBS)	45
4.4.	Caracterização do catalisador	46
4.4.1.	Determinação da concentração de centros de Ti(III)	46
4.4.2.	Caracterização dos sítios ativos	47
4.5.	Testes catalíticos	50
4.6.	Otimização das concentrações de <i>n</i>-BuLi e AlEt₃ utilizadas na redução e polimerização	52
4.7.	Análise dos polímeros	56
4.7.1.	Análise por espectroscopia na região do infravermelho	56
4.7.2.	Análise Viscosimétrica	57
4.7.3.	Cromatografia de permeação em gel - GPC	59
4.8.	Determinação da cristalinidade por DRX	60
4.9.	Análise térmica e determinação da cristalinidade por DSC	61
4.10.	Polimerizações de propileno	63
4.10.1.	Análise térmica do polipropileno	65
4.10.2.	Análise térmica do copolímero	66
5.	CONCLUSÕES	68
6.	BIBLIOGRAFIA	70

1. Introdução

1.1. Poliolefinas

A polimerização de olefinas por catalisadores organometálicos é um dos processos mais importantes da indústria química. Entre as poliolefinas produzidas destacam-se o polietileno e o polipropileno, devido às suas atraentes propriedades e versatilidade. Estes polímeros são termoplásticos, ou seja, podem ser moldados com o aumento da temperatura, e são materiais semicristalinos formados 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 desses polímeros é altamente dependente da microestrutura das cadeias poliméricas (ramificações, taticidade, etc...), e situa-se entre 40 e 95%, dependendo do processo de polimerização.¹

A produção atual de polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), alta densidade (HDPE) e polipropileno (PP) está em torno de 53 milhões de toneladas por ano, incluindo os 4 milhões de polietileno de alta densidade (HDPE) produzidos pelo processo Phillips.²

1.1.1. Polietileno

O polietileno foi produzido inicialmente por pesquisadores da Imperial Chemical Industries (ICI), em 1933, no Reino Unido.³ Neste sistema, o etileno é colocado na presença de oxigênio a altas temperaturas e pressões (1000 a 3000 bar e 250 °C), e os polímeros produzidos apresentam baixa densidade (LDPE) devido ao alto grau de ramificações. Os polietilenos comerciais foram produzidos exclusivamente por este processo até a década de 60, quando duas novas rotas de síntese, que foram desenvolvidas na década de 50 passaram a ser utilizadas: uma utilizando óxido de cromo impregnado em sílica como catalisador (Processo Phillips),⁴ e outra utilizando haletos de metais de transição ($TiCl_4$ e $TiCl_3$) combinados com alquilalumínio (Processo Ziegler-Natta).⁵ Por este processo, os polímeros são preparados a baixas temperaturas e pressões, apresentando

características diferentes daquelas do polietileno sintetizado pelo processo a alta pressão. Os polietilenos produzidos pelo processo de alta pressão apresentam baixo grau de cristalinidade e temperatura de fusão que varia de 105 a 120°C, dependendo da densidade do material. Os polímeros produzidos pelo processos de baixa pressão apresentam alta densidade (HDPE), cristalinidade de até 95% e temperatura de fusão entre 125 a 135°C.⁶

Em 1980, um novo sistema catalítico à base de catalisadores metalocênicos combinados com metilaluminoxano foi descoberto por Sinn e Kaminsky.⁶ Este sistema atraiu a atenção por apresentar altíssima atividade catalítica na polimerização de etileno, utilizando condições brandas, sendo até 100 vezes mais ativo que os sistemas clássicos de Ziegler-Natta.²

1.1.2. Polipropileno

Polipropileno (PP) é uma poliolefina linear com grupamentos metila distribuídos alternadamente ao longo de uma cadeia carbônica principal. A orientação dos grupos metila ao longo desta cadeia é um importante fator na estereorregularidade e nas propriedades do polímero formado. Natta formulou três estruturas com diferentes estereoquímicas para o polipropileno, as quais foram denominados de polipropileno isotático (i-PP), polipropileno sindiotático (s-PP) e polipropileno atático (a-PP)⁷, como ilustrado na figura 1.

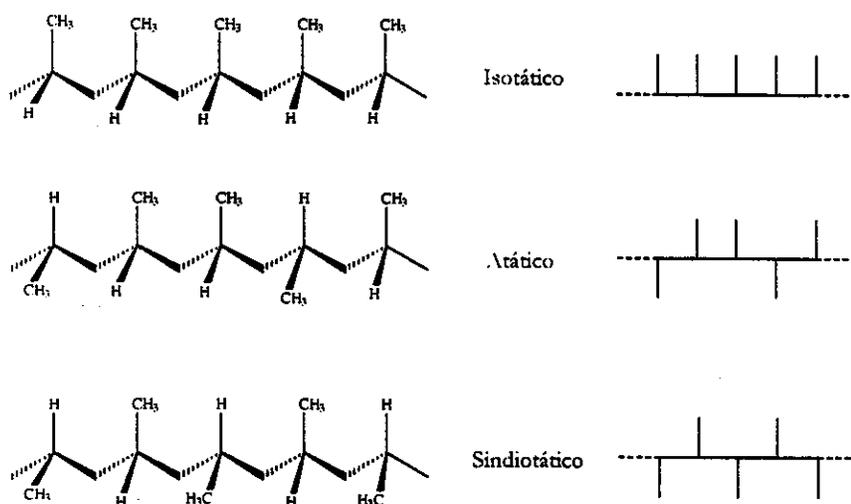


Figura 1 - Estereoquímica das cadeias de Polipropileno

O polipropileno atático é um polímero amorfo e é utilizado, entre outras aplicações, como aditivo para asfalto. Os polímeros isotático e sindiotático são semicristalinos sendo que o isotático altamente cristalino é o mais comercializado.⁸ O polipropileno, além de substituir muitos materiais (Figura 2), sobretudo no setor automobilístico, é um material muito utilizado em formulações.

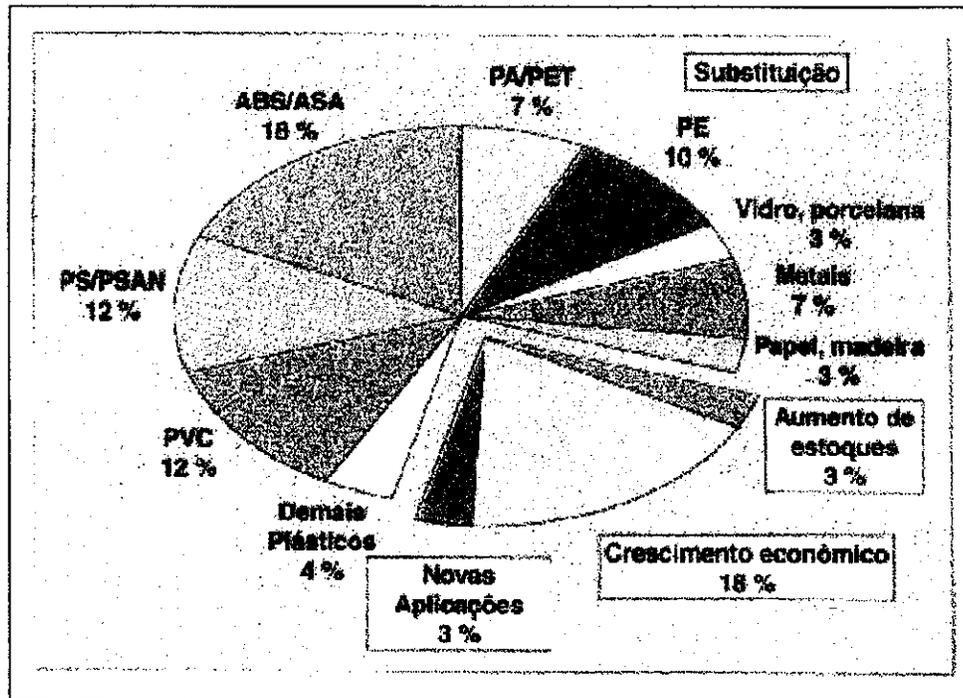


Figura 2: Crescimento do consumo de PP de 1990 a 1995: subdivisão dos campos em que ocorreu substituição (total de 76%) e novas aplicações (total de 24%). PE- polietileno, PA- poliamida, PET- polietilenotereftalato, ASA- acrilonitrila-estireno-acrilato, ABS- acrilonitrila-butadieno-estireno, PVC- policloreto de vinila.

Este material se torna particularmente adequado por apresentar as seguintes propriedades:

- possui alta inércia química e não reage quimicamente com os componentes da formulação, viabilizando o uso de grandes quantidades de aditivos;
- o ponto de fusão dos cristalitos é alto, cerca de 165°C;
- em sua forma pura apresenta alta estabilidade dimensional quando submetido a altas temperaturas;

- durante o resfriamento, a partir do estado fundido, formam-se cristallitos relativamente grandes, permitindo que se consiga facilmente um tamanho compatível destes domínios com as cargas que estão sendo incorporadas;
- Ao se utilizar o PP na forma de homopolímero, co-polímero, ou de blends produzidas em reator, o material-base apresenta alta tenacidade, com um amplo perfil de propriedades mecânicas que possibilita o seu uso em diversas aplicações, como na produção de pára choques de automóveis por exemplo.⁹

Em vista da importância comercial, as poliolefinas têm atraído um significativo interesse tanto industrial quanto acadêmico para o desenvolvimento de novos catalisadores que apresentem alta atividade catalítica e alta estereoespecificidade.^{10, 11}

1.2. Catalisadores de Ziegler-Natta

No início dos anos 50, a síntese de poliolefinas foi radicalmente mudada com o trabalho de Ziegler. Ele descobriu que $TiCl_4$, em combinação com trietilalumínio como co-catalisador, polimeriza etileno sob condições brandas de temperatura e pressão, obtendo-se um polímero com alto grau de linearidade.¹² Usando um sistema similar ao desenvolvido por Ziegler, Natta polimerizou propileno, obtendo um polímero de alto grau de cristalinidade, denominado polipropileno isotático (i-PP).¹³ A concepção deste sistema catalítico levou ao desenvolvimento de um novo ramo na indústria química e, por este trabalho, Ziegler e Natta foram premiados com o prêmio Nobel em 1963.

A partir dos catalisadores de Ziegler-Natta de primeira geração ($TiCl_3/AlEt_2Cl$), que foram caracterizados pela baixa atividade, apesar de apresentarem um grande avanço em relação ao processo a alta pressão, milhares de trabalhos e patentes relacionados a este assunto foram publicados. Posteriormente, catalisadores altamente ativos suportando compostos de titânio em $MgCl_2$, SiO_2 e Al_2O_3 foram criados e comercializados. Mais recentemente, uma nova geração de catalisadores altamente ativos baseados em metallocenos do grupo 4 da tabela periódica e metilaluminoxano como co-catalisador começou a ser comercializada.²

Os catalisadores de Ziegler-Natta são altamente sensíveis ao oxigênio, umidade e a um grande número de componentes químicos, portanto, a alta pureza dos reagentes e o extremo cuidado na manipulação dos processos de preparação e polimerização são essenciais para obter reprodutibilidade experimental. Os hidrocarbonetos saturados e aromáticos não causam efeitos substanciais na polimerização e podem ser utilizados como solventes. A utilização de alcenos secundários como monômeros diminuem as taxas de polimerização, e alcinos, alenos e dienos conjugados agem como venenos, pois tendem a formar complexos estáveis. Para um bom andamento das reações, nem os solventes, nem o monômero gasoso devem conter água, dióxido de carbono, álcoois ou qualquer outra substância polar em quantidades maiores que 5 ppm.²

1.2.1. Desenvolvimento dos catalisadores de Ziegler-Natta

1.2.1.1. Catalisadores de primeira geração

O primeiro catalisador utilizado por Ziegler e colaboradores¹⁴ para a polimerização de etileno era uma mistura de $TiCl_4$ e $AlEt_3$. Ambos são individualmente solúveis em hidrocarbonetos mas, quando combinados, precipitam formando um complexo altamente sensível à agentes oxidantes. O seu comportamento na polimerização é influenciado por muitos parâmetros experimentais, como a taxa Al/Ti utilizada, temperatura, tempo de mistura e concentrações relativa e absoluta dos reagentes. Após a coordenação, o $TiCl_4$ é reduzido por um processo envolvendo alquilação e depois redução ao estado trivalente. O mecanismo deste processo é muito complexo e não é inteiramente entendido. Sob condições drásticas é possível ocorrer a redução de $TiCl_3$ para $TiCl_2$. O produto obtido após a coordenação e redução é uma mistura que contém pequenas quantidades de $AlCl_3$ e algum $AlEt_2Cl$ quimissorvido.

Além de $AlEt_3$, outros alquilalumínio e haletos de alquilalumínio foram utilizados em catalisadores de primeira geração. Estes catalisadores foram utilizados em processos clássicos de polimerização de alcenos. De qualquer modo, em

processos industriais, as altas concentrações de catalisadores utilizadas, necessitavam ser removidas através de lavagens com HCl e álcoois.

A performance de $TiCl_3$ gerado a partir da redução de $TiCl_4$ por alquilalumínio é limitada por dois fatores:

- co-precipitação de $AlCl_3$ levando à formação de $AlEtCl_2$; grandes quantidades deste subproduto agem como veneno para os sítios ativos, bloqueando-os para o processo de polimerização.¹⁵
- o tamanho dos cristalitos formados, relativamente grandes, implica em pequena quantidade de sítios de Ti ativos, uma vez que apenas os átomos localizados nos vértices e defeitos dos cristais são ativos.

A compreensão dos efeitos mencionados acima levou a uma melhora na performance dos catalisadores desta geração. Pela lavagem do catalisador com éter, o $AlCl_3$ co-precipitado é extraído, prevenindo assim a formação de $EtAlCl_2$. Porém, a taxa éter/ $TiCl_3$ neste processo é um fator crítico pois o excesso de éter pode retirar, além do $AlCl_3$ co-precipitado, também uma porção do $AlCl_3$ que é co-cristalizada na superfície do catalisador, resultando na formação de um novo tipo de espécie ativa não específica na polimerização da α -olefina².

Um outro problema nesta geração de catalisador é a alta temperatura (160 a 200 °C) necessária para converter o $TiCl_3$ da forma β (marrom) para as formas δ e γ (púrpura e violeta), mais ativas. Este problema foi resolvido utilizando excesso de $TiCl_4$ para catalisar a reação, que assim ocorre abaixo de 90 °C.

Desta forma quatro passos são necessários para se obter um catalisador altamente poroso e ativo:

- Redução de $TiCl_4$ com alquilalumínio,
- Lavagem do sólido marrom com éter,
- Aquecimento do β - $TiCl_3$ com excesso de $TiCl_4$,
- Lavagem do catalisador com hidrocarbonetos para remover o excesso de $TiCl_4$.

1.2.1.2. Catalisadores de segunda geração

Embora tenham representado um grande avanço em relação ao processo radicalar, os catalisadores de primeira geração apresentavam ainda uma baixa atividade para que os polímeros pudessem ser utilizados sem passar por uma etapa de purificação para retirar resíduos de catalisador e porções de polímero atático, no caso de polipropileno. A Mitsubishi¹⁶ conseguiu aumentar a isotaticidade na polimerização de propileno para 92 – 94% através da adição de um doador de elétrons, como um éster de ácido carboxílico, ao $TiCl_3$. O tratamento do $TiCl_3$ produzido pela reação entre $TiCl_4$ e $AlEt_2Cl$ com diisobutilóxido e, então, com $TiCl_4$ resultou em um catalisador altamente estereoespecífico e 4 a 5 vezes mais ativo que $\delta-TiCl_3$, capaz de produzir um polímero com estreita distribuição de tamanho de partículas. Os sistemas que utilizaram bases de Lewis como doadores de elétrons foram classificados como de segunda geração. De qualquer modo, os rendimentos ainda foram insuficientes para reduzir os resíduos de catalisador o bastante para eliminar as etapas de purificação do polímero produzido.¹⁷

1.2.2. Catalisadores de terceira e quarta gerações - suportados

Paralelamente ao desenvolvimento dos catalisadores de segunda geração, verificou-se que uma pequena porcentagem de titânio, de 0,1 a 1 %, existente no catalisador era ativo e que a maior parte da massa agia como suporte. Estes átomos estavam localizados nas faces laterais, bordas e defeitos dos cristais. Desta forma, um progresso significativo foi conseguido depositando o Ti ativo em um suporte que, ao contrário do $TiCl_3$, não prejudicasse as propriedades do polímero. Os catalisadores suportados foram então estudados de modo a aumentar a quantidade de Ti ativo para até 20%, utilizando suportes inorgânicos.¹⁷

A natureza do suporte utilizado na síntese de catalisadores de Ziegler-Natta possui importância fundamental não apenas na atividade catalítica, como também na massa molar e em outras propriedades dos polímeros sintetizados.¹⁰ Tipicamente, $MgCl_2$ e outros sais de magnésio foram utilizados devido ao raio iônico do metal

($Mg^{+2} = 0,066$ nm), que é similar ao do Ti^{+4} (0,068 nm). A heterogeneização de catalisadores da primeira geração em $MgCl_2$ fez com que houvesse uma sensível melhora na atividade catalítica.

Apesar de um aumento substancial na atividade do $TiCl_4$, o catalisador passou a apresentar uma baixa estereoespecificidade, sendo necessária a adição de bases de Lewis (4ª geração)^{18,19,20} para alterar a quiralidade do catalisador e minimizar os efeitos causados pelo suporte sobre a estereoespecificidade. A adição de bases de Lewis à estes catalisadores suportados aumentou a isotaticidade do polipropileno para até 97 %.^{21,22}

Um grande número de procedimentos foi desenvolvido para preparação de catalisadores de Ziegler-Natta suportados. A rota mais comum é a mistura de $MgCl_2$ anidro, em moinho de bolas, com um agente ativante, que é um doador de elétrons, tipicamente benzoato de etila, para produzir o suporte. Em um segundo passo o $TiCl_4$ é fixado à superfície do $MgCl_2$ ativado suspendendo ambos em solução de hidrocarboneto sob refluxo ou adicionando o catalisador ao suporte no próprio moinho. Finalmente, a parte solúvel ($TiCl_4$ não reagido e base) do catalisador é removida pela lavagem com hidrocarbonetos.

O papel do doador de elétrons na preparação do suporte é estabilizar as pequenas partículas de $MgCl_2$ durante a moagem, por adsorção às superfícies recém expostas. Deste modo, a reagregação dos cristalitos é evitada. Durante o tratamento com $TiCl_4$ a base é removida da superfície por coordenação com $TiCl_4$, que é um ácido de Lewis, e substituída por $TiCl_4$, que é então adsorvido nas vacâncias da superfície. O doador utilizado para ativação do suporte é chamado doador interno. Na polimerização estereoespecífica de α -olefinas, especialmente propileno, um doador externo é utilizado para regular a estereoespecificidade. Acredita-se que nestes casos o doador externo bloqueie e desative os sítios não específicos, promovendo a polimerização nos centros específicos ou converta centros não específicos em específicos, evitando a formação de polipropileno atático.²

As maiores vantagens dos catalisadores desta geração são: a alta atividade que leva à baixa concentração de catalisador no produto final, podendo assim permanecer no polímero e a taticidade do polipropileno produzido, que é alta o bastante para a utilização dos polímeros sem extração do componente atático.

Muitos outros materiais foram testados como suportes, entre eles podemos citar Al_2O_3 ²³, MgO ^{24,25}, TiO_2 ²⁶, polímeros orgânicos²⁷, sílica gel^{28, 29, 30}, peneiras moleculares tipo MCM e zeólitas, sendo MgCl_2 o mais utilizado em escala industrial na produção de poli(propileno).³¹

1.2.3. Catalisadores de quinta geração

Novos sistemas catalíticos vêm sendo introduzidos na produção de poliolefinas. Uma grande descoberta no campo de catalisadores do tipo Ziegler na década de 80 foi a utilização de metilaluminoxano (MAO) em combinação com complexos metalocênicos (Cp_2MCl_2 , Cp = ciclopentadienila, M = Zr, Ti, Hf).³² O MAO é um oligômero formado pela hidrólise controlada do trimetilalumínio, e contém de 5 a 28 átomos de alumínio. Na literatura não existe um consenso sobre a estrutura do MAO, havendo duas propostas mais difundidas, uma linear³³ e uma cíclica³², sendo que, mais recentemente, uma outra proposta sugere uma estrutura tridimensional para o MAO, semelhante a uma "gaiola".³⁴ Estes sistemas produzem excelentes resultados para polimerizar etileno quando suportados em peneiras moleculares^{35,36,37}, mas são pouco ativos na polimerização de propileno.

Recentemente, foram sintetizados também complexos nitrogenados à base de níquel, paládio, ferro e cobalto contendo ligantes volumosos (ariliminas), que vêm demonstrando altíssima atividade para a polimerização de etileno.^{38, 39} Os ligantes utilizados foram os derivados de 2,6-bis(iminoetil)piridinas, preparados pela reação de 2,6-diacetilpiridina com 2 equivalentes de anilina substituída. No entanto, são necessários estudos mais aprofundados sobre as propriedades químicas e físicas desta classe de compostos e seu comportamento catalítico na polimerização de olefinas. Apesar da grande tendência à utilização dessa nova classe de catalisadores homogêneos, sua heterogeneização vem sendo testada⁴⁰. Estima-se que o consumo mundial de polietileno produzido por sistemas catalíticos

homogêneos, sobretudo os metalocênicos deve chegar a 340.000 toneladas por ano.⁴¹ A Tabela 1 mostra o desenvolvimento dos catalisadores a partir do sistema clássico de Ziegler.

Tabela 1 – Desenvolvimento cronológico dos catalisadores do tipo Ziegler.⁴²

Anos	Sistema Catalítico	Geração	Polímero	Atividade kgPolímero.gmetal ⁻¹ .h ⁻¹	Isotaticidade %
1953-1955	TiCl ₄ /AlEt ₃	1	Polietileno	10-15	-----
			Polipropileno	5-10	60-50
	TiCl ₃ /AlEt ₃	1	Polietileno	5-10	-----
			Polipropileno	1-3	60-80
1955-1960	TiCl ₃ /AlEt ₃ /Base de Lewis	2	Polietileno	-----	-----
			Polipropileno	1-10	90-95
1970	TiCl ₄ /AlEt ₃ /MgCl ₂	3	Polietileno	500-1000	-----
			Polipropileno	500-1000	50-70
	TiCl ₄ /AlEt ₃ /MgCl ₂ /Base de Lewis	4	Polietileno	500-1000	-----
			Polipropileno	300-500	90-99
1980	Metaloceno/MAO		Polietileno	400-500	-----
1985	Ansa-Metaloceno/MAO		Polipropileno	150-170	96-98
	Metaloceno/Suporte/AlR ₃ , MAO		Polipropileno	0-1	97-98
1986	CpTi(OR) ₃ /MAO		Poliestireno	3300	82
1988	Cp ₂ ZrCl ₂ /MAO		Co-polímero	50-100	Atático
	Et(IndH ₄) ₂ ZrCl ₂ /MAO		Etileno-propileno	5-15	Isotático
	i-Pr(Cp)(Flu)ZrCl ₂ /MAO			-----	Sindiotático
	Cp ₂ ZrCl ₂ /MAO		Co-polímero	-----	Atático
	Et(IndH ₄) ₂ ZrCl ₂ /MAO		Etileno-Hexeno	-----	Isotático
	i-Pr(Cp)(Flu)ZrCl ₂ /MAO			-----	Sindiotático
	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO		Copolímero etileno-olefina cíclica	0,02-0,14	-----

MAO – metilaluminoxano, Cp – ciclopentadienil, Ind – indenil, Flu – fluorenil,

1.2.4. Mecanismo de polimerização

Entre os mecanismos o mais aceito é o proposto por Cossee e Arlman⁴³ e a partir das suas considerações básicas muitos outros mecanismos monometálicos foram desenvolvidos. No seu modelo de espécie ativa, Arlman⁴⁴ sugeriu que deveria haver uma vacância coordenativa na superfície do $TiCl_3$. Esta vacância deveria existir para assegurar a eletroneutralidade do cristalito. A partir desta idéia, Cossee⁴⁵ derivou uma configuração octaédrica para este centro, que tem na sua coordenação, uma vacância, quatro ligantes cloreto do cristal e um grupo alquil formado pela transferência do co-catalisador. O alceno é coordenado pela vacância e inserido na ligação Ti-alkil *via* um estado de transição de quatro membros formando, uma nova ligação σ Ti-alkil. Após a inserção, a cadeia polimérica formada volta à sua posição original, trocando de lugar com a vacância. Porém este mecanismo não explica a estereoespecificidade observada na polimerização de α -olefinas formando polímero isotático.

Em resumo, o mecanismo pode ser dividido em três passos de reação principais:

- Formação do centro ativo – o centro ativo compreende as ligações σ M-C, que são geradas pela reação do haleto metálico com o alquil-alumínio. Acredita-se que o centro ativo tenha uma vacância na coordenação ou um ligante que é facilmente trocado pelo monômero.
- Crescimento da cadeia polimérica: baseado no mecanismo proposto por Cossee e Arlman, o monômero é coordenado ao centro ativo antes da inserção. Mais recentemente, cálculos de orbitais molecular sugeriram que não existe um complexo π real, mas sim a inserção de um monômero. A cadeia polimérica é construída pela repetição rápida do passo de inserção.⁴⁶
- Transferência ou terminação de cadeia – eliminação de hidrogênio β , transferência de cadeia para o co-catalisador, ou um reagente transferidor de cadeia, como o hidrogênio, são os principais mecanismos para eliminar o crescimento da cadeia no centro ativo.

A Figura 3 mostra os passos de inserção e propagação da cadeia polimérica, proposta pelo mecanismo de Cossee e Arlman⁴⁷.

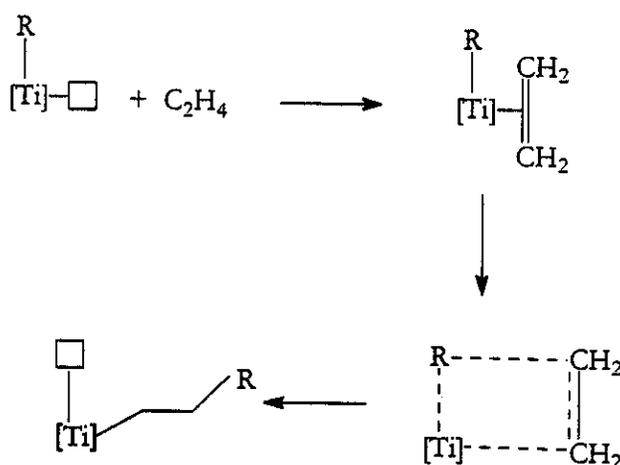


Figura 3 – Mecanismo de polimerização proposto por Cossee e Arlman⁴³.

Ystenes⁴⁷ propôs o mecanismo *Trigger* (Figura 4) para correlacionar evidências experimentais com um mecanismo de Cossee modificado, envolvendo dois monômeros no sítio ativo. Segundo este mecanismo não há vacância no centro ativo, enquanto um monômero é coordenado e inserido, um outro se aproxima e começa a formar um complexo durante a formação do estado de transição do primeiro monômero. A orientação do segundo monômero é influenciada pela estrutura da superfície, pelo ligante no centro de titânio e, principalmente pelo monômero já coordenado. Se o sítio onde ocorre a coordenação do monômero está sempre ocupado, não há alternância da cadeia polimérica, evitando assim a ambiguidade dos sítios onde o monômero é inserido, justificando a estereoespecificidade.

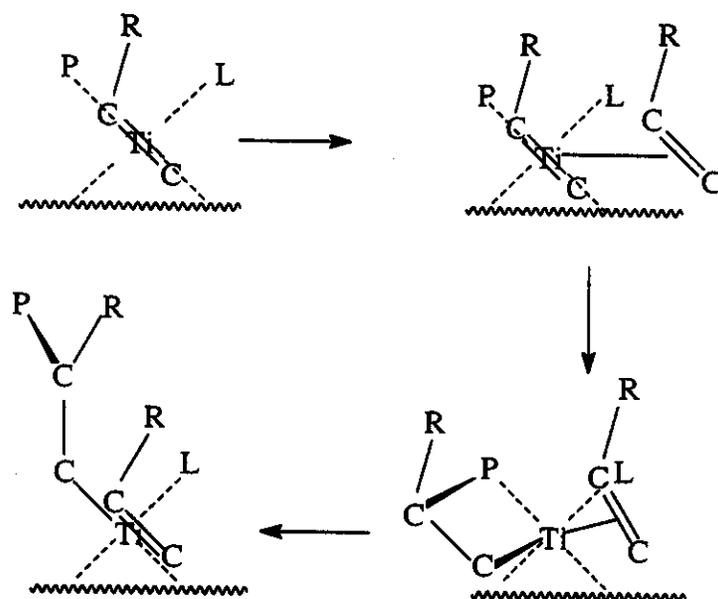


Figura 4: Representação esquemática do estado de transição no mecanismo "Trigger" proposto por Ystenes⁴⁷. L pode ser um átomo de cloro ou uma base de Lewis, P representa a cadeia polimérica e R o grupo alquila da olefina.

1.2.5. Óxido de Titânio

Devido à importância das interações entre o catalisador e o suporte na catálise heterogênea, a utilização de óxidos, especialmente do tipo n como o óxido de titânio, torna-se muito interessante.⁴⁸ A literatura descreve o uso de TiO_2 como suporte para catalisadores de Ziegler-Natta à base de titânio.^{49, 50} No entanto, a atividade desses catalisadores na polimerização de etileno e propileno é sempre reportada como baixa. A atividade de TiCl_4 suportado em TiO_2 na polimerização de etileno é descrita como sendo menor que $20 \text{ kg PE (molTi.h.bar)}^{-1}$.⁵¹ Como os catalisadores de Ziegler-Natta têm caráter ácido, a interação e a atividade catalítica são melhores quando o suporte óxido tem caráter básico.⁵¹ O caráter básico dos óxidos do tipo n , como consequência da sua leve deficiência em oxigênio, pode ser aumentado pelo uso de radiação ultravioleta⁵², ou ainda através de redução química com reagentes organometálicos. O óxido de titânio (na forma anatase), quando quimicamente reduzido, perde átomos de oxigênio e os elétrons livres são

transferidos para cátions metálicos adjacentes. Como consequência, a superfície do óxido torna-se mais rica em defeitos e é mais ativa para quimissorção.⁵³

Em nosso laboratório, o óxido de Titânio (TiO₂) anatase reduzido tem sido utilizado como suporte alternativo para TiCl₄,^{54, 55, 56} sendo possível melhorar a atividade deste sistema catalítico com a redução de Ti(IV), presentes na superfície de TiO₂ (em sua forma anatase). Entre as estruturas morfológicas possíveis (anatase, rutilo e brokita) somente a anatase mostrou-se apropriada porque é a que possui maior número de átomos de oxigênio na superfície passíveis de serem reduzidos. Usando TiCl₄ heterogeneizado em TiO₂ reduzido, a atividade para polimerização de etileno passou de 20 kg PE (mol.Ti.h.bar)⁻¹ para 7600 kg PE (molTi.h.bar)⁻¹⁵⁴ e massa molar média de (4100 kg mol⁻¹) Além disso este sistema catalítico também mostrou-se ativo para polimerização de propileno obtendo-se 300 kg PP (mol Ti h bar)⁻¹, com alto grau de isotaticidade, 80%.⁵⁷ A alta massa molar média (2200 kg mol⁻¹) do polipropileno produzido com este sistema catalítico e a relativamente baixa polidispersidade de 2,2 são comparáveis aos resultados alcançados com os catalisadores metalocênicos homogêneos.⁵⁶ Neste sistema catalítico 100% dos átomos de Ti heterogeneizados são ativos. Porém, devido a baixa concentração desses centros, aproximadamente 3.3 μmol.g cat.⁻¹ o sistema apresenta baixa produtividade, que equivale a aproximadamente 50 kgPE.gcat⁻¹.

1.2.6. Utilização de Sílica como suporte

Apesar das inúmeras vantagens dos catalisadores de terceira e quarta gerações, muitos estudos foram realizados na tentativa de substituir o MgCl₂, que provoca corrosão excessiva nos reatores.

Entre os mais estudados encontra-se a sílica gel, devido à propriedades como grande área superficial, estabilidade térmica e resistência mecânica.^{58, 59} A sílica pode ser classificada como suporte ativo, influenciando as características do catalisador, como no caso dos catalisadores do tipo Philips, ou inerte, servindo apenas como superfície onde as espécies são ancoradas ou dispersas. Neste caso,

os fatores mais importantes são: o tamanho e a forma das partículas e a área superficial específica externa, no caso de sílicas porosas. Estes fatores afetam diretamente o manuseio do catalisador suportado nos equipamentos industriais e a morfologia das partículas da poliolefina.⁶⁰

A superfície da sílica é composta por diferentes sítios ativos, grupos OH, ligados de formas diferentes, como é mostrado na Figura 5. A concentração de cada espécie é dependente da área superficial específica, diâmetro e volume de poros, granulometria e do tratamento térmico ao qual o material é submetido antes da sua utilização. Existem diversos trabalhos na literatura onde são descritas as características da superfície da sílica gel tratadas termicamente para utilização como suporte.^{61, 62, 63}

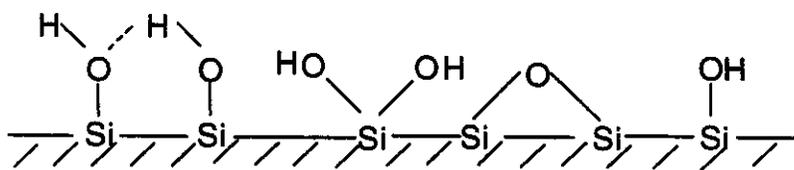


Figura 5: Diferentes sítios reativos da superfície da sílica

Uma outra vantagem da sílica, é que ela pode ser modificada por adsorção de uma série de componentes químicos de modo que sua superfície se torne mais adequada à heterogeneização do catalisador.

As espécies ativas podem ser simplesmente adsorvidas na superfície externa das partículas de sílica ou aglomeradas em pequenas porções na forma de ilhas. As espécies localizadas no interior dos poros geralmente não têm influência sobre as propriedades das poliolefinas nem na atividade do catalisador, pois acabam ficando ocluídas pelo polímero que se forma nos estágios iniciais da reação.⁶⁴

Neste trabalho sílica gel, modificada pela deposição do TiO_2 , é utilizada como um suporte na heterogeneização do TiCl_4 . O objetivo é aliar as propriedades da

sílica às do TiO_2 , obtendo um catalisador que, na presença de AlEt_3 , apresente boa produtividade.

O processo para obtenção desse sistema consiste na deposição do TiO_2 , na forma anatase, sobre a superfície de sílica gel e posterior redução do óxido, que é então utilizado como suporte. A deposição de anatase na superfície da sílica é possível através de um método que consiste na exposição da matriz ao vapor de TiCl_4 , e é conhecido como *Atomic Layer Epitaxy (ALE)*.⁶⁵ Este método é baseado na reação de saturação sólido/vapor em que a fisissorção é evitada pelo crescimento do material depositado a altas temperaturas. O pré-aquecimento da sílica determina o número e o tipo dos sítios ativos (grupos silanóis ou siloxanos) aos quais os átomos de titânio são ligados.^{66, 67} Estudos utilizando várias técnicas espectroscópicas mostraram que, para a obtenção da fase cristalina, é necessário que exista o maior número possível de grupos silanóis isolados, o que é conseguido com o pré-aquecimento à temperaturas de pelo menos $500\text{ }^\circ\text{C}$ sob vácuo ou fluxo de nitrogênio.^{68, 69, 70} A estrutura do material depositado depende, além do tratamento térmico do suporte, da temperatura na qual é realizada a reação com TiCl_4 . De acordo com Haukka e colaboradores⁶⁵, foi possível obter TiO_2 nas formas amorfa, anatase e rutilo utilizando temperaturas na faixa de 200 a $300\text{ }^\circ\text{C}$, 350 a $450\text{ }^\circ\text{C}$ e acima de $500\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Este método se diferencia de outros para a obtenção de filmes finos porque não necessita de vários ciclos de reação para que se forme o depósito. A preparação de catalisadores do tipo Ziegler utilizando $\text{TiO}_{2\text{reduzido}}/\text{SiO}_2$ reduzido ainda não foi descrita na literatura e espera-se que seja possível a obtenção de uma maior quantidade de centros de Ti(III) ativos na superfície do catalisador e, conseqüentemente, maior produtividade que aquele em que se utiliza óxido puro.

2. Objetivos

O presente trabalho tem como principais objetivos:

- a) Deposição de TiO_2 anatase sobre a superfície de sílica gel.
- b) Utilização desse material, após redução química, como suporte para TiCl_4 .
- c) Caracterização e utilização desse sistema catalítico em polimerizações de etileno e propileno em fase líquida e gasosa.

3. Parte Experimental

Os reagentes foram utilizados como recebidos, apenas os solventes foram tratados para eliminar umidade ou, quando necessário, foram adicionados estabilizantes.

Tabela 2: Reagentes Utilizados

Reagentes	Procedência
TiO ₂ anatase	Aldrich
<i>n</i> -Heptano	Merck
<i>n</i> -butil-Lítio (1,6 mol L ⁻¹ em <i>n</i> -hexano)	Aldrich
Tetracloroeto de titânio (TiCl ₄)	Aldrich
Sulfato férrico amoniacal dodecaidratado	Aldrich
Ácido clorídrico	Merck
Cloridrato de hidroxilamina	Aldrich
<i>o</i> -Fenantrolina	Quimis
HCl	Merck
Hidróxido de amônio	Vetec
Ácido fluorídrico	Merck
Trietilalumínio (0,768 mmol mL ⁻¹ em <i>iso</i> -octano)	Polibrasil S/A – Mauá - SP
Etileno grau de polimerização	Petroquímica União – Mauá - SP
Propileno grau de polimerização	Polibrasil - RJ
Citrato de sódio 99%	Vetec
Tetracloroeto de carbono	Merck
1,2,4-Triclorobenzeno grau cromatográfico	Merck
Decahidronaftaleno	Aldrich
Benzoato de etila (BE)	Aldrich

3.1. Aspectos Gerais

Todas as reações envolvendo a síntese e manipulação dos catalisadores foram realizadas sob atmosfera inerte, utilizando-se a técnica de Schlenk através de uma linha dupla de vácuo/argônio. O argônio (White Martins) foi purificado através de 4 colunas contendo: catalisador BTS clássico (para converter O_2 em H_2O), pastilhas de hidróxido de sódio, pentóxido de fósforo e peneira molecular de 4 Å para secagem. O *n*-heptano (Aldrich), utilizado como solvente nas sínteses dos catalisadores e nas reações de polimerização, foi seco sob refluxo com fitas de sódio metálico e destilado imediatamente antes de ser utilizado.

Foram utilizados três diferentes tipos de sílica: Aldrich, com área superficial de $565 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e 4,0 nm de diâmetro de poro ; Merck, de $386 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e diâmetro de poros de 8,5 nm; e Aerosil 200[®] Degussa, com área de $197 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e ausência de sistema poroso.

3.2. Quimissorção de $TiCl_4$ sobre a superfície de sílica gel – via úmida

As reações de deposição por via úmida foram realizadas segundo o método descrito por Kubota⁷¹. A sílica (aproximadamente 3 g) foi tratada em mufla a 300°C e colocada em um balão de fundo redondo de 250 mL juntamente com 100 mL de CCl_4 e 1 mL de $TiCl_4$ 99,9%. Esta mistura foi mantida sob agitação e refluxo por 12 h, filtrada sob atmosfera inerte para eliminar o excesso de $TiCl_4$ e seca sob vácuo. Após secagem, o material foi hidrolisado utilizando vapor de H_2O . Uma parte deste material (~1 g) foi calcinada a 500°C por 12 h.

3.3. Testes preliminares

Os materiais obtidos através das reações de deposição pelo método em fase líquida e pelo método *ALE* foram utilizados para preparação do catalisador e reações de polimerização em testes preliminares. Os catalisadores utilizados nos

testes preliminares foram preparados de maneira análoga à descrita por Espeleta ⁵⁷, foram utilizados 1g de suporte, 1 mL de n-buLi e 0,5 mL de TiCl₄. Nas polimerizações foram utilizados 1 mL de AlEt₃, temperatura de 50°C e pressão de monomero de 2 bar.

3.4. Quimissorção de TiCl₄ sobre a superfície de sílica gel - reação sólido/vapor

Para realizar a reação de deposição sólido-vapor foi construído um reator constituído por um tubo de vidro borossilicato com capacidade para 10 g de sílica (Figura 6), que foi acoplado a um forno que permite aquecimento até 600 °C.

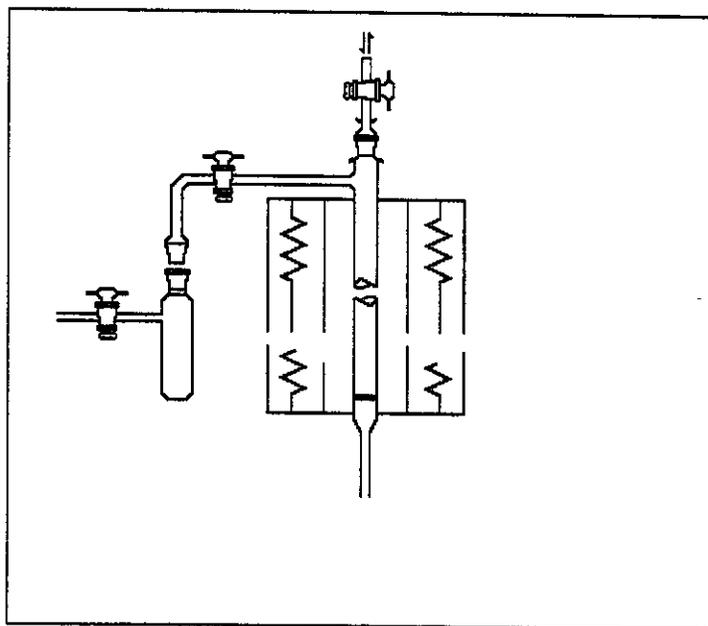


Figura 6: Representação esquemática do reator utilizado na quimissorção do TiCl₄.

3.4.1. Tratamento térmico da sílica

A sílica deve ser tratada térmicamente para que se obtenha o maior número de grupos silanóis isolados possível sobre sua superfície de modo que, no momento da nucleação e crescimento das ilhas, não ocorra a formação de monocamadas. Foram realizados alguns experimentos para comparar os resultados descritos na literatura ^{65,68,69,70} com os obtidos no sistema utilizado neste trabalho. Estes

experimentos foram realizados em uma cela construída com janelas de CaF_2 que permite o tratamento da amostra no forno e análise por FTIR sem contato com a atmosfera ambiente. Pastilhas auto-suportadas de sílica foram tratadas a 500°C sob N_2 por 16 h. A cela foi transferida para um espectrofotômetro (Nicolet 520 FT-IR Spectrophotometer) e as amostras analisadas. O intervalo de varredura foi de 4000 a 1500 cm^{-1} , abaixo deste valor ocorre absorção da radiação pela sílica.

3.4.2. Teste de eficiência do reator de deposição

Este experimento foi realizado para verificar se existiam problemas relacionados à difusão dos vapores de TiCl_4 dentro do reator, uma vez que o caminho que o vapor deveria percorrer era o de uma coluna de sílica de aproximadamente 10 cm. Como o fluxo atinge primeiro a parte superior do reator, poderia se esperar a deposição de maior quantidade de material nesta região. Após a reação de deposição a coluna de sílica foi dividida em quatro partes, de acordo com a altura. A concentração de Ti em cada uma das frações foi obtida através de análises na região do UV-Vis.

3.4.3. Otimização das reações de deposição sólido/vapor

Em cada experimento foram utilizadas quantidades de 3 g de sílica Aerosil 200[®] tratada a 500°C sob fluxo de N_2 de $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ por 16 h. As condições das reações de deposição foram:

- temperatura de reação entre 250 e $500\text{ }^\circ\text{C}$.
- volumes de TiCl_4 entre $0,5$ e $3,0\text{ mL}$.
- fluxo de N_2 entre 15 e $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$
- Ao final da reação, após a liberação de todo o HCl , o reator foi aberto ao ar e resfriado até a temperatura ambiente.

Os suportes foram identificados pelo código S00n onde o S indica suporte e 00n o número da preparação.

3.5. Caracterização dos suportes

3.5.1. Difração de Raios-X (XRD)

Os difratogramas para verificar a cristalinidade do material depositado foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XRD 6000, utilizando a linha $\text{CuK}\alpha$ com varredura em 2θ entre 5 e 50° , velocidade de 2 graus por minuto e corrente de 30 mA.

3.5.2. Espectroscopia na região do UV-vis por reflectância difusa

Foi utilizado para as análises um espectrofotômetro CARY-5G e a varredura foi feita no intervalo entre 200 e 800 nm. As amostras, na forma de pó, foram acondicionadas em cubetas de quartzo com 1 mm de espessura. O BaSO_4 foi utilizado como branco para as análises e TiO_2 anatase Aldrich como padrão.

3.5.3. Espectroscopia por retroespalhamento Rutherford (RBS)

As amostras do material $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ foram preparadas na forma de pastilhas auto-suportadas, com diâmetro de 1 cm e espessura de 0,5 mm. As análises foram realizadas no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

3.5.4. Determinação da distribuição e tamanho das partículas de TiO_2

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi utilizada para verificar a forma sob a qual o material está depositado sobre a superfície da sílica. Foi utilizado para esta análise um microscópio Jeol JSM T-300 conectado a um detector de elétrons secundários e a um Analisador de Energia Dispersiva de Raios-X da Nortern. As amostras foram cobertas com uma camada de grafite, para evitar acúmulo de carga.

3.5.5. Determinação da Área Superficial

A área superficial da sílica utilizada como suporte antes e após as reações de deposição foram determinadas por adsorção de N_2 utilizando através do método de Brunauer, Emmett e Teller (BET), utilizando um aparelho Micromeritics Flow Sorb 2300.

3.5.6. Determinação da concentração de Ti(IV)

Lixiviação do TiO_2 amorfo

As amostras (~100 mg) foram submetidas à agitação magnética em um béquer de 50 mL com 20 mL de HCl $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ durante 4 h. Após a decantação da sílica, o sobrenadante foi transferido para outro béquer, adicionando-se 0,5 mL de H_2O_2 20 volumes. O surgimento de um complexo de peróxido de titânio de coloração amarela indica a presença de Ti(IV) na solução. Este procedimento foi repetido até que o teste com H_2O_2 fosse negativo.

3.5.6.1. Determinação do material depositado na forma amorfa

As amostras (100 a 200 mg) foram colocadas em balões volumétricos de 100 mL juntamente com HCl $3,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e 1 mL de H_2O_2 20 % e agitadas para provocar a lixiviação da fase amorfa da superfície da sílica. As alíquotas foram coletadas após a decantação da sílica e as absorbâncias medidas a 410 nm. As concentrações foram determinadas através de comparação com a curva de calibração, preparadas com uma solução aquosa de titânio (1000 mgTi.L^{-1} em HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) a concentração das soluções da curva variaram entre 10 a 40 mgTi.L^{-1} .

3.5.6.2. Determinação do material depositado na forma cristalina

O material lixiviado (100 a 200 mg) foi colocado em um béquer de polietileno de 50 mL, digeridas com HF, e aquecidas até a evaporação do ácido. Os sólidos resultantes foram dissolvidos em HCl 3,5 mol.L⁻¹, transferidos para balões volumétricos de 100 mL contendo 2 mL de H₂O₂ 20 % e o volumes completados com água destilada. Uma solução aquosa de titânio (1000 mgTi.L⁻¹ em HCl 0,1 mol.L⁻¹) foi utilizada como estoque para a preparação das soluções de 10 a 40 mgTi.L⁻¹ que foram utilizadas na construção da curva de calibração. As leituras das absorbâncias foram feitas a 410 nm.

3.5.6.3. Espectrometria por emissão atômica – (ICP-OES)

As amostras foram abertas de maneira análoga à descrita no item 3.4.7.2, porém o sólido foi dissolvido com uma solução de HCl 0,1 mol.L⁻¹, transferido para um balão volumétrico de 100 mL e o volume do balão foi completado com a própria solução do ácido. As leituras foram feitas em um espectrômetro de emissão atômica Perkin Elmer optima 3000 DV com plasma indutivamente acoplado, sob as seguintes condições: potência do plasma de 1300 W, vazão de gás do plasma de 15 L.min⁻¹, vazão de gás auxiliar de 1 L.min⁻¹, espectrômetro simultâneo, altura do pico como modo de leitura e número de replicatas igual a 3.

3.6. Preparação do Catalisador

Os materiais utilizados como suporte foram secos em frasco tipo Schlenk, sob vácuo, a 200 °C por 12 h. Depois de atingir a temperatura ambiente, o material foi suspenso por agitação magnética em 20 mL de *n*-heptano e reduzido com *n*-butil-lítio (1,6 Mol.L⁻¹) em quantidades que variaram entre 0,25 e 3,00 mmol.g⁻¹ de suporte. O suporte TiO_{2red}/SiO₂, caracterizado pela cor azul, foi lavado três vezes com 20 mL de *n*-heptano, foi novamente suspenso em heptano, TiCl₄ em excesso (1

mL) foi adicionado e a suspensão deixada sob agitação à temperatura ambiente, aproximadamente 25 °C, por 30 min. O catalisador foi lavado cinco vezes com 20 mL de *n*-heptano, seco sob vácuo, transferido para ampolas de vidro e selado sob vácuo. Os catalisadores foram identificados pelo código C00n, onde C indica catalisador e 00n indica o número do suporte utilizado na preparação. Ex: C005 é o catalisador preparado com o suporte 005.

3.7. Determinação da concentração de espécies de Ti(III)

A determinação da concentração das espécies de Ti(III) no catalisador foi realizada utilizando o método descrito por Boehm.⁷² Por este método o Ti(III) é oxidado a Ti(IV) pela redução de Fe(III) a Fe(II), que forma um complexo avermelhado com *o*-fenantrolina. A quantidade de complexo formada é então proporcional à concentração de Ti na amostra, e pode ser determinada por espectroscopia na região do UV-visível.

Foram preparadas as seguintes soluções:

- Solução de ferro(III) (0,1 mg mL⁻¹)

Em um balão volumétrico de 1,0 L foram adicionados 0,86 g de sulfato férrico amoniacal dodecaidratado, 10 mL de ácido sulfúrico concentrado e o volume completado com água destilada até o menisco.

- Solução de cloridrato de hidroxilamina 10 %

Em um balão volumétrico de 100 mL foram adicionados 10 g de cloridrato de hidroxilamina e o volume completado com água destilada até o menisco.

- Solução de *o*-fenantrolina 0,25 %

Em um balão de 100 mL, contendo 0,25 g de *o*-fenantrolina, foram adicionados 50 mL de água destilada e duas gotas de HCl concentrado. Após dissolução completa do reagente, água destilada foi adicionada até completar o volume.

3.7.1. Preparação da Curva de Calibração

A curva de calibração de ferro(III) foi preparada adicionando-se pela ordem, alíquotas da solução de sulfato férrico amoniacal de 0,50 a 8,00 mL (50 a 800 µg de ferro III), 5 mL de cloridrato de hidroxilamina e 5 mL de *o*-fenantrolina em béquer de 100,0 mL. O pH das soluções foi ajustado a 3,5 e 4,0 com hidróxido de amônio, os volumes foram transportados para balões volumétricos de 100 mL e completados até o menisco. As leituras de absorbâncias foram feitas a 510 nm, após 30 minutos.

3.7.2. Determinação da concentração de Ti(III)

Em béqueres contendo de 15 a 25 mL de solução de ferro(III), e sob agitação magnética, foi adicionado o catalisador contido nas ampolas (tipicamente de 100 a 200 mg). Após 15 minutos de agitação, as suspensões foram transferidas para tubos de vidro e centrifugadas a 4500 rpm. Com auxílio de uma pipeta volumétrica, 5,0 mL dos sobrenadantes foram transferidos para balões de 100 mL ao qual foram adicionados 5,0 mL de *o*-fenantrolina, 1,0 g de citrato de sódio e duas gotas de ácido fluorídrico concentrado. Hidróxido de amônio foi adicionado até pH 3,5-4,0. As soluções foram transferidas para balões volumétricos de 100 mL, e então, o volume foi completado com água destilada. As medidas de absorbâncias foram realizadas após 30 minutos em um espectrofotômetro HP-8452-A *Diode Array Spectrophotometer*, a 510 nm.^{72 73}

3.7.3. Caracterização dos sítios ativos

Após a preparação do catalisador, um tubo de quartzo foi conectado ao frasco tipo Schlenk, o catalisador foi transferido e o tubo selado sob vácuo. Os espectros de Ressonância Paramagnética de Elétrons (EPR) do catalisador foram obtidos em

espectrômetros Bruker na Universidade Federal de São Carlos e no Instituto de Física da UNICAMP.

3.8. Polimerizações

Todas as polimerizações foram realizadas em batelada em um reator de vidro Büchi (Figura 7) com capacidade para 1 L, agitação mecânica, camisa acoplada a um banho termostaticado, manômetro para controle de pressão e três entradas/saídas para reagentes. O reator foi previamente seco por 2 h a 96 °C sob vácuo. Depois de seco, a pressão foi equalizada com argônio e o reator resfriado à temperatura de reação.

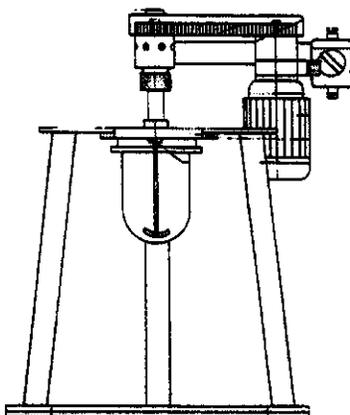


Figura 7 – Reator Büchi de 1,0 L utilizado nas reações de polimerização.

3.8.1. Polimerização em fase líquida

No reator Büchi, seco, sob atmosfera de argônio e a temperatura desejada, adicionou-se 50 mL de *n*-heptano, seco e previamente destilado, 60 a 150 mg de catalisador armazenado em ampola de vidro sob vácuo, e trietilalumínio (0,768

mol.L⁻¹) em *iso*-octano em quantidades que variaram entre 0,17 e 1,4 mmol.gcat⁻¹. Em seguida, o etileno foi adicionado ao meio reacional e a pressão (2 a 4 bar) foi mantida por 1 h, tempo após o qual a reação foi interrompida pela adição de etanol.

3.8.2. Reações em fase gasosa

No reator Büchi, seco, sob atmosfera de argônio e à temperatura desejada, adicionou-se 200 a 300 mg de catalisador armazenado em ampola de vidro sob vácuo, e trietilalumínio 0,768 mmol mL⁻¹ em *iso*-octano. A mistura foi deixada sob agitação por 15 min. Em seguida, todo o solvente foi evaporado sob vácuo. A agitação do reator foi então elevada (800 a 1000 rpm), possibilitando desta forma a manutenção do catalisador em suspensão. Em seguida, o etileno foi adicionado ao meio reacional até a pressão desejada. Esta pressão (2 a 4 bar) foi mantida por 1 h. Após este período a polimerização foi interrompida com a adição de etanol 96 %.

3.8.3. Copolimerização

As adições dos componentes da reação foram feitas de modo análogo ao já citado para fase líquida. O etileno foi adicionado em primeiro lugar. Após 5 min de reação a 4 bar o gás foi retirado e propileno foi adicionado com a mesma pressão permanecendo assim por 1h. Após este tempo a reação foi interrompida pela adição de etanol.

3.8.4. Lavagem dos polímeros

Todas as polimerizações foram interrompidas com adição de etanol à suspensão no reator. Posteriormente foi feita a transferência desta mistura para um béquer de 500 mL, onde foi tratada por 12 h com 200 mL de uma solução de lavagem preparada com 200 mL de etanol, 100 mL de ácido clorídrico e 700 mL de água destilada. Os polímeros foram então filtrados em funil de Büchner, lavados com 50 mL de água destilada e secos em estufa a 100 °C por 24 h.

3.9. Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)

Amostras dos polímeros foram dissolvidos em p-xileno a quente, esta solução foi colocada em placa de Petri e seca em estufa a 60 °C. O filme foi descolado da placa pela adição de N₂ líquido. Os espectros foram obtidos em um aparelho Nicolet 520 FT-IR Spectrophotometer. A faixa de número de onda escolhida para varredura foi entre 4000 e 400 cm⁻¹ e acumulação de 32 *scans*.

3.10. Análise dos polímeros por Difratomia de Raios-X

Os difratogramas das amostras dos polímeros foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XRD 6000, utilizando a linha Cu-K α , corrente de 30 mA, varredura em 2 θ de 5 a 30° e velocidade de 2°.min⁻¹. A cristalinidade (X_c) foi calculada através da razão entre as áreas sob a curva do difratograma que corresponde ao halo amorfo e reflexões da parte cristalina ($A_a + A_c$) e as reflexões da parte cristalina (A_c) utilizando a equação:

$$X_c = A_c (A_a + A_c)^{-1}$$

3.11. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A temperatura de fusão (T_f) e o calor de fusão (ΔH_f) foram determinados utilizando um aparelho *TA instruments* DSC 2910. As amostras foram aquecidas a taxa de 10 °C min⁻¹ até 200 °C, resfriadas a mesma taxa até -20°C e novamente aquecidas a 200 °C. Os resultados do segundo aquecimento foram utilizados para os cálculos de cristalinidade e ponto de fusão.

3.12. Análise por cromatografia de permeação em gel

A polidispersão e a massa molar das amostras foram obtidas em um cromatógrafo de permeação em gel Waters Mod 150CV, equipado com 3 colunas lineares HT6E com tamanho de poros de 500 a 10⁶ nm. As condições de análises foram as seguintes: temperaturas de injetor e coluna 140 °C; volume de injeção de

200 μL , sensibilidade 64 mV. O 1,2,4-triclorobenzeno (TCB), estabilizado com Irganox 1046 Basf a 26 mg L^{-1} , foi utilizado como fase móvel e solvente para dissolver as amostras dos polímeros a uma concentração de 4,0 mg mL^{-1} . A curva de calibração foi preparada utilizando poliestireno com massas molares de 0,5 a 7000 kg mol^{-1} .

3.13. Análise viscosimétrica

A massa molar viscosimétrica média das amostras de polímero foram determinadas utilizando o método ISO 1628-3: 1991⁷⁴. As amostras foram secas em estufa a 60 °C e mantidas em dessecador. As soluções foram preparadas em balões de 100 mL, adicionando ao polímero 50 mL de decalina estabilizada com BHT e mantidas sob agitação em um banho termostaticado a 135 °C por 8 h para dissolução. Foi utilizado para as medidas um viscosímetro tipo Cannon-Fenske com capilar de 0,67 mm.

A decalina foi aquecida em banho termostaticado a 135 °C, 10 mL foram transferidos para o viscosímetro e o tempo de escoamento foi medido. Para o cálculo da viscosidade foi utilizado o valor médio de três leituras consecutivas concordando dentro de 0,2 s.

As soluções dos polímeros foram preparadas dissolvendo 10-40 mg da amostra em 100 mL de decalina a 135 °C. Para cada polímero foram preparadas 7 soluções com concentrações (C) diferentes. As soluções, foram transferidas para o viscosímetro e mantidas em repouso durante 10 minutos, e então, aspiradas com a ajuda de uma pêra acima da marca de referência superior do viscosímetro. O tempo de escoamento foi obtido pela passagem do menisco entre as duas marcas de referência (superior e inferior). Para cada solução foram feitas três medidas de escoamento.

As viscosidades intrínsecas $[\eta]$ 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 $C = 0$. O valor obtido foi usado para determinar a massa molar média viscosimétrica (M_v) do polímero através da equação de Mark-Howink:

$$[\eta] = K.Mv^a$$

K e a são constantes de valores $62.10^{-3} \text{ mL.g}^{-1}$ e 0,70 (0,64 para PP), respectivamente, para polímeros com faixa de massas molares entre 20 e 1050 kg.mol^{-1} .

3.14. Análise de isotaticidade através de extração

Para a extração, montou-se um sistema composto por um Soxhlet, um condensador, um cartucho com capacidade de 10 g, contendo 2 g de polipropileno, acoplados a um balão de 250 mL que foi aquecido por uma manta de aquecimento.

Utilizou-se cerca de 150 mL de *n*-heptano como solvente. O sistema foi aquecido sob refluxo por 10 horas. Após esse tempo, retirou-se o balão com o polipropileno atático e o solvente foi evaporado em rotoevaporador a pressão de 10^{-2} bar e temperatura de 60°C. O polipropileno contido no cartucho foi seco em estufa e em seguida pesado, sendo calculada a massa de polímeros solúveis em *n*-heptano. O teor de isotaticidade foi calculado pela seguinte fórmula:

$$I = \frac{PP(\text{n\~{a}o sol\~{u}veis})}{PP(\text{total})} 100$$

4. Resultados e Discussão

A obtenção dos suportes $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ foi conduzida utilizando dois métodos, um por via úmida, discutido extensivamente na literatura e outro utilizando deposição sólido/vapor. A nossa proposta é utilizar a fase anatase do TiO_2 seguida pela redução química com *n*-BuLi, uma vez que esta fase é a que apresentou os melhores resultados com relação a atividade em trabalhos anteriores.⁵⁰⁻⁵⁴ A seguir serão discutidas a preparação, caracterização e utilização desses materiais obtidos pelos dois métodos de síntese.

4.1. Deposição de TiO_2 por via úmida

Alguns trabalhos encontrados na literatura^{75, 76, 77, 78} descrevem a obtenção do óxido de titânio na forma anatase em materiais preparados a partir do método de deposição por via úmida, seguida de calcinação. A Tabela 3 apresenta as concentrações de TiO_2 , determinadas através de análises por UV-Vis, depositadas em sílica comparadas com resultados obtidos na literatura⁶⁰.

As concentrações do material depositado são semelhantes às descritas no trabalho de Ellestad⁶⁰, em que o TiCl_3 impregnado na sílica foi utilizado como catalisador para produção de polietileno.

As amostras preparadas neste trabalho não apresentaram picos de difração quando analisadas por DRX, antes ou após a calcinação, o que sugere que todo o titânio está na forma amorfa.

Tabela 3: Resultado das análises por UV-Vis de suportes preparados em duplicatas e comparação com os resultados descritos na literatura.

Sílica	Diâmetro médio de poros (nm)	Ti (mg.g ⁻¹ SiO ₂)	
		Experimental	*Lit. ⁵³
Aldrich	4,0	7,3	8,2
	4,0	6,6	8,2
Merck	8,5	4,8	7,0 [‡]
	8,5	4,2	7,0 [‡]
Aerosil 200 [®]	-	1,5	-
	-	1,7	-

* Sílica Ep 10 tratada termicamente à temperatura de 400 °C em mufla.

‡ Diâmetro de poros de 6,0 nm

Os catalisadores preparados com estes suportes mostraram, nos testes preliminares (Tabela 4), atividades sempre muito baixas na polimerização de etileno, sendo que os melhores resultados foram obtidos para os catalisadores preparados utilizando sílica Aerosil 200[®] como suporte, que não possui sistema poroso. Nas sílicas porosas, grande parte do titânio depositado está localizado dentro dos poros, que possuem diâmetro médio pequeno (4,0 e 8,5 nm). A complexação desse titânio pelo co-catalisador e o polímero produzido no início da reação, provavelmente bloqueiam a difusão dos monômeros tomando estes sítios pouco ativos. O mesmo comportamento foi observado por Ellestad⁶¹ que utilizou sílicas com diâmetro médio de poros de 4,0 e 6,0 nm.

Tabela 4: Áreas superficiais das sílicas utilizadas, antes e depois das deposição do $TiCl_4$ utilizando o método ALE.

Sílica	Área sup. ($m^2.g^{-1}$)	Área após dep. [†] ($m^2.g^{-1}$)	Conc TiO_2 ($mg.g^{-1}$)		Produtividade*	
			Fase líq.	ALE	Fase líq.	ALE
Merck	386	365	12,2	17,0	>0,1	>0,1
	386	365	11,1	17,0	>0,1	>0,1
Aldrich	565	465	8,0	18,51	> 0,1	> 0,1
	565	465	7,0	18,51	>0,1	>0,1
Aerosil 200 [®]	197	193	2,5	13,3	7,2	18,0
	197	193	2,8	13,3	-	31,8
	197	193	2,5	13,3	-	27,6

[†]Deposição sólido vapor,

* $gPE.gcat^{-1}$.

De fato, medidas de área superficial, utilizando o método BET, de materiais obtidos em testes preliminares de deposição sólido/vapor, mostraram uma diminuição da área, que pode ser atribuída oclusão dos poros menores pelo óxido (Tabela 4). Esta diminuição é maior na sílica com diâmetro médio de poros de 4,0 nm. A tabela 4 apresenta também produtividades dos catalisadores preparados utilizando estes suportes.

Nestes testes preliminares pudemos observar que as sílicas com os diâmetros de poros utilizados não são adequadas para utilização como suporte. Da mesma forma o método de deposição por via úmida também não se mostrou adequado pois, não foi possível obter a fase cristalina de interesse sobre a superfície da sílica. Desta forma, todas as preparações de suporte foram realizadas pelo método ALE utilizando sílica Aerosil 200[®].

4.2. Deposição sólido/vapor – método (ALE)

4.2.1. Tratamento térmico da sílica

Para realizar a deposição por este método é necessário que a sílica apresente, na sua superfície, o maior número de grupos silanóis isolados possível pois, segundo o mecanismo proposto por Haukka e colaboradores,⁶⁵ são estes grupos que participam na etapa de nucleação do cristalito de TiO₂. Desta forma, a primeira variável a ser fixada foi a condição do tratamento térmico.

A Figura 8 mostra o espectro obtido por FTIR para a amostra de sílica Aerosil 200[®] tratada a 500°C sob fluxo de N₂. Verificou-se nesse espectro a existência de apenas uma banda estreita em 3745 cm⁻¹, atribuída aos grupos OH isolados. Desta forma a temperatura de 500°C foi considerada ideal para obtenção da superfície adequada para a deposição do óxido de titânio anatase.

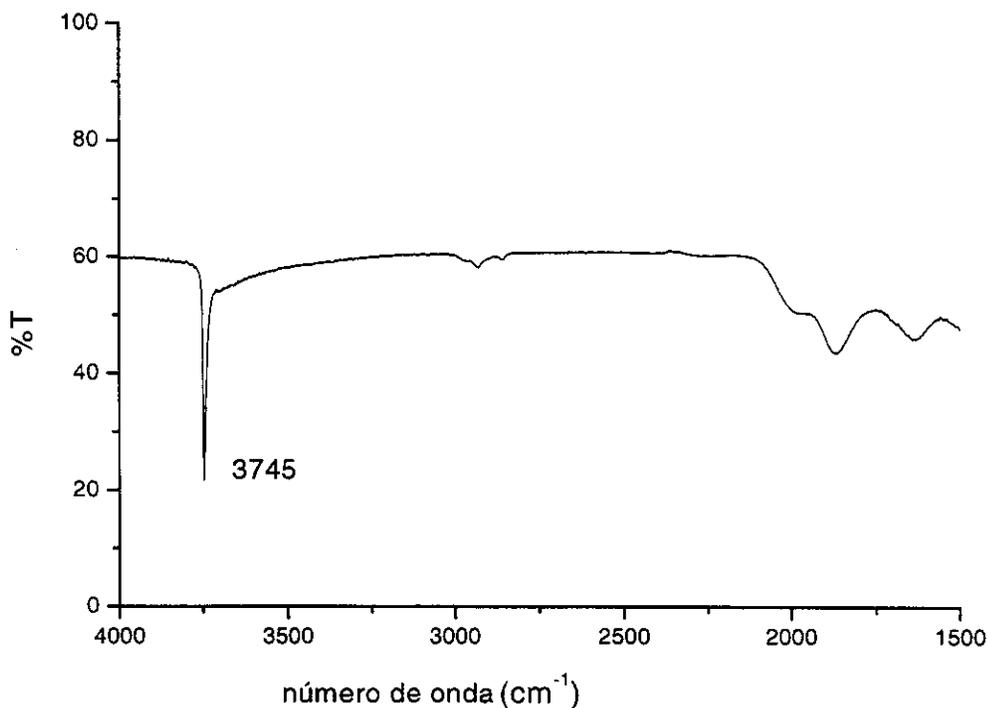


Figura 8: Espectro por FTIR da amostra de Aerosil 200[®] tratada a 500°C sob N₂ por 12h.

4.2.2. Teste de eficiência do reator

Este experimento foi realizado para verificar se existiam problemas relacionados à difusão dos vapores de TiCl_4 dentro do reator utilizado para as reações de deposição, uma vez que o caminho que o vapor deveria percorrer era de uma coluna de sílica de aproximadamente 15 cm. Como o fluxo atinge primeiro a parte superior do reator, poderia se esperar a deposição de maior quantidade de material no topo da coluna de sílica. Os resultados deste estudo (Tabela 5) mostraram que não há diferenças entre as concentrações de TiO_2 em amostras retiradas do topo e do fundo da coluna de sílica no reator. De qualquer modo, o diâmetro foi aumentado com a finalidade de diminuir a altura da coluna para 5 cm e descartar qualquer eventual problema de difusão ou variação de temperatura.

Tabela 5: Variação da concentração de material depositado na sílica ao longo do reator.

Fração	TiO_2 ($\text{mgTiO}_2 \cdot \text{g}^{-1} \text{SiO}_2$)
1 (topo)	5,55
2 (meio)	5,60
3 (meio)	5,31
4 (fundo)	5,50

4.2.3. Otimização das reações de deposição

A estrutura morfológica do material depositado é dependente, além das espécies de OH na superfície, da temperatura utilizada durante a reação, tornando importante a determinação das faixas de temperatura em que ocorre a formação de cada estrutura.

O resultado dos experimentos para a determinação das temperaturas da reação de deposição para obtenção das diferentes fases morfológicas do TiO_2 são mostrados na Tabela 6. A fase presente após a reação de deposição foi identificada

por DRX, observando-se o pico principal em $2\theta = 25,3^\circ$, atribuído ao plano (101) da anatase e em $27,5^\circ$, atribuído ao rutilo (Figura 9).

Tabela 6: Faixas de temperatura determinadas para a obtenção de diferentes fases morfológicas possíveis para TiO_2 utilizando sílica pré-tratada a 500°C .

Temperatura de reação ($^\circ\text{C}$)	morfologia
270	amorfa
300	anatase
360	anatase + rutilo
500	rutilo

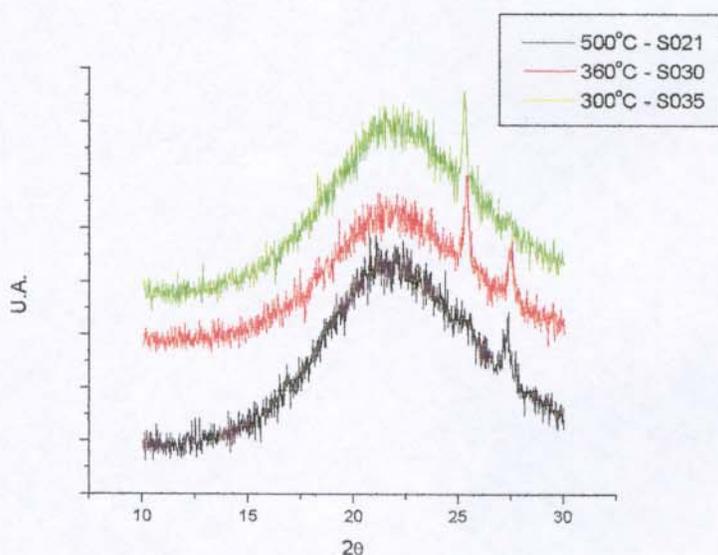


Figura 9: Difratogramas dos materiais obtidos a diferentes temperaturas de reação com TiCl_4 .

Várias condições experimentais foram testadas com a finalidade de se obter reprodutibilidade nas preparações de modo que fosse possível a obtenção da maior quantidade de TiO_2 possível com a estrutura anatase (Tabela 7).

Tabela 7: Condições utilizadas na otimização da reação de deposição de anatase.

Ensaio	TiCl ₄ (mL)	N ₂ (mL.min ⁻¹)	Temperatura Reação(°C)	‡ hidrólise	tempo (h)	*TiO ₂ (mg.g SiO ₂ ⁻¹)
S023	0,5	20	300	Não	1	4,3
S015	0,7	20	300	Sim	3	13,8
S021	1,0	20	300	Não	3	14,1
S022	1,0	20	300	Sim	3	13,8
S030	1,0	30	400	Sim	1	11,0
S026	1,0	30	300	Sim	1	8,1
S025	1,5	20	300	Não	3	13,1
S028	1,5	20	400	Não	3	16,1
S024	2,0	10	300	Não	3	2,3
S027	2,0	30	300	Sim	2	10,0
S029	2,0	30	300	Sim	2	9,0
S031	3,0	30	400	Sim	3	12,3

*Determinação feita após lixiviação do material amorfo

‡ hidrólise realizada com vapor de água arrastado por N₂

Os resultados obtidos com esta série de experimentos mostraram que as melhores condições para a obtenção da anatase são: temperatura de reação de 300°C, volume de 1,0 mL de TiCl₄ e fluxo de N₂ de 20 mL.min⁻¹, o que garante o fluxo de vapor por aproximadamente 3 h. Os materiais obtidos nestas condições apresentaram boa cristalinidade como é mostrado no difratograma da amostra S021 (Figura 10) no qual se observam 3 picos em $2\theta = 25,3^\circ$; $37,5^\circ$ e $47,5^\circ$, atribuídos à anatase.

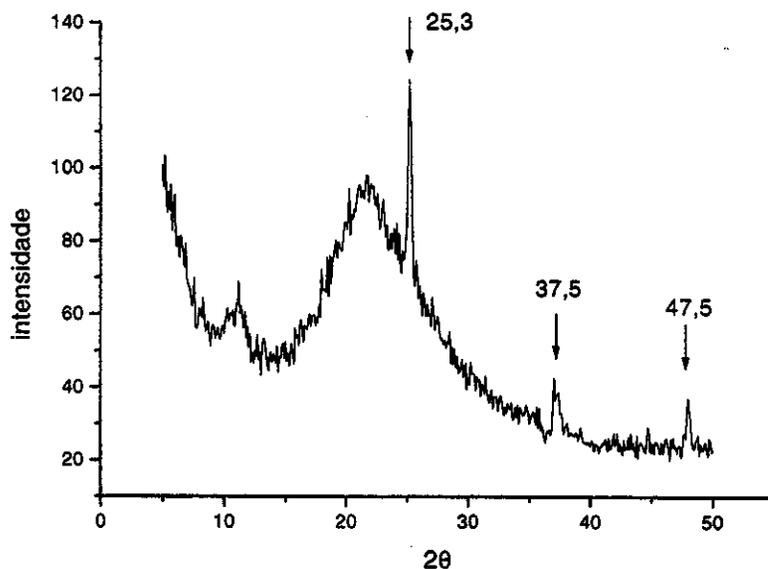
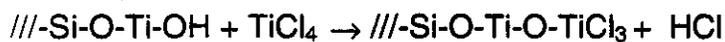
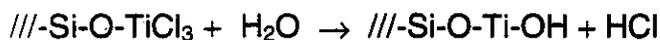
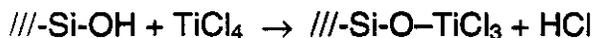


Figura 10: Difratograma da amostra S021 preparada nas seguintes condições: 1,0 mL de TiCl_4 , fluxo de N_2 de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e temperatura de reação de 300°C .

Um fato a ser destacado nestas reações é que o material não necessita da passagem de vapor de água para que se forme o óxido. A formação de TiO_2 durante a reação com o TiCl_4 pode ser explicada pela liberação de água. Esta água pode ser produzida pela interação dos grupos OH com o HCl liberado durante a reação principal do TiCl_4 com a sílica, ou pela cloração direta da superfície pelo TiCl_4 . A altas temperaturas tanto o cloreto, liberado na reação principal, quanto o titânio podem reagir com os grupos silanóis. A água formada como produto da reação pode então reagir com as ligações Cl-Ti. Os grupos Ti-OH formados podem proporcionar novos sítios ligantes, viabilizando a formação de ligações Ti-O-Ti.⁶⁹



Os espectros no FTIR foram obtidos utilizando uma cela com janelas de CaF_2 para acompanhar as etapas da reação. A Figura 11a mostra o espectro da sílica após tratamento térmico sob fluxo de N_2 por 12 h.

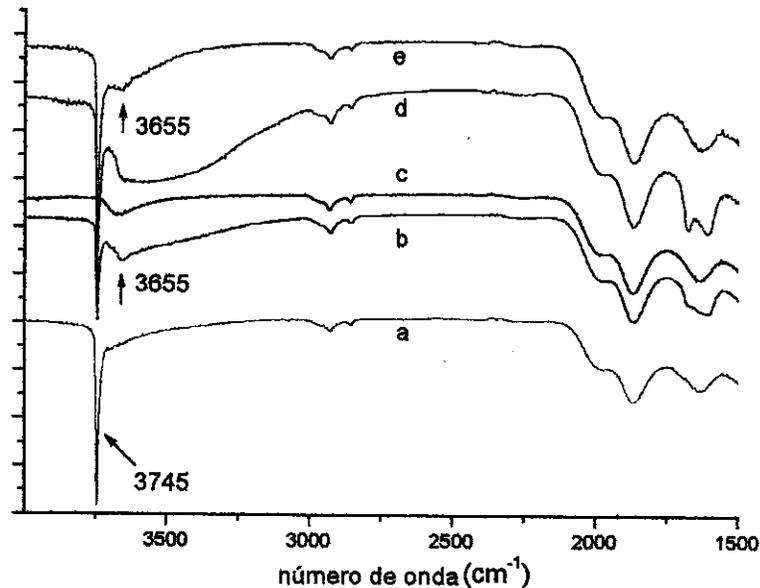


Figura 11: Espectros no FTIR acompanhando as etapas de reação de deposição. a) sílica tratada a 500 °C, b) após exposição ao vapor de TiCl_4 , c) após 3 h de reação, d) amostra exposta ao ar, e) após novo tratamento térmico.

Após a exposição ao vapor de TiCl_4 verificamos na Figura 11b o surgimento de uma banda de pequena intensidade em 3655 cm^{-1} atribuída às ligações Ti-OH ⁶⁹ que, provavelmente, surgem durante a nucleação dos depósitos de TiO_2 . Podemos observar também que a banda em 3745 cm^{-1} diminui de intensidade mas ainda está presente. O espectro da Figura 11c foi obtido após 3 h de reação. Verificamos o desaparecimento da banda em 3745 cm^{-1} , ou seja, praticamente todos os grupos OH foram consumidos. Neste momento a reação pára e não há mais crescimento dos depósitos. A literatura descreve o aparecimento de depósitos de titânio com estrutura anatase e a ocupação da maioria dos grupos OH por Cl.⁷⁹ No espectro obtido após a exposição ao ar, mostrado na Figura 11d, podemos verificar o alargamento da banda na região das hidroxilas, que é consequência da absorção de água e o re-aparecimento da banda em 3745 cm^{-1} , consequência da reação de água

com os Cl da superfície, liberando HCl e re-hidroxilando a sílica. Como não houve adição de água durante a nucleação e crescimento do depósito, acredita-se que o mecanismo inclui a formação de água durante o ciclo. Por fim, a Figura 11e mostra o espectro da amostra após novo tratamento térmico, em que se observa novamente apenas as bandas em 3665 e 3745 cm^{-1} , e é idêntico ao obtido logo após a exposição do suporte ao vapor de TiCl_4 mostrando que a água proveniente do ambiente externo influi somente na etapa de re-hidroxilação das espécies da superfície e não na formação do depósito de TiO_2 .

4.3. Caracterização do suporte

4.3.1. Espectroscopia na região do UV-vis por reflectância difusa

Por este método podem ser identificadas as transições eletrônicas entre os átomos de Ti e O do TiO_2 na fase anatase. O limite de detecção permite a identificação de quantidades menores que a permitida por DRX. Deste modo mesmo em amostras que não apresentaram picos de difração foi possível identificar o óxido depositado.

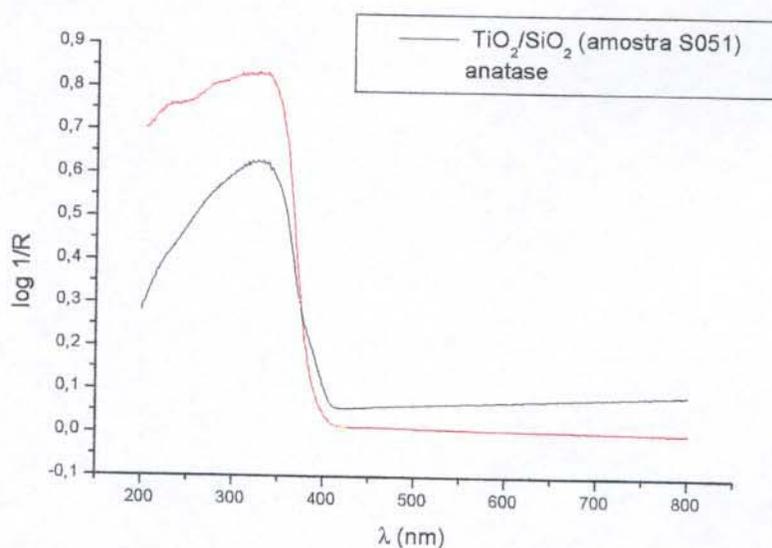


Figura 12: Espectro de UV-vis por reflectância difusa para a amostra de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$.

Podemos observar no espectro por UV-vis da amostra S051 (Figura 12) uma banda intensa em 330 nm referente à transferência de carga dos orbitais 2p do oxigênio para 3d do Ti que também está presente no padrão de anatase e é atribuída a átomos de Ti(IV) não isolados em coordenação octaédrica.^{80,81}

4.3.2. Determinação da distribuição e tamanho das partículas de TiO₂

As micrografias apresentadas na Figura 13 mostram que o material está depositado na forma de ilhas, de tamanho variável, distribuídas ao redor das partículas de sílica. Foram estimadas as dimensões dessas ilhas, que variam entre 0,5 e 2 μm.

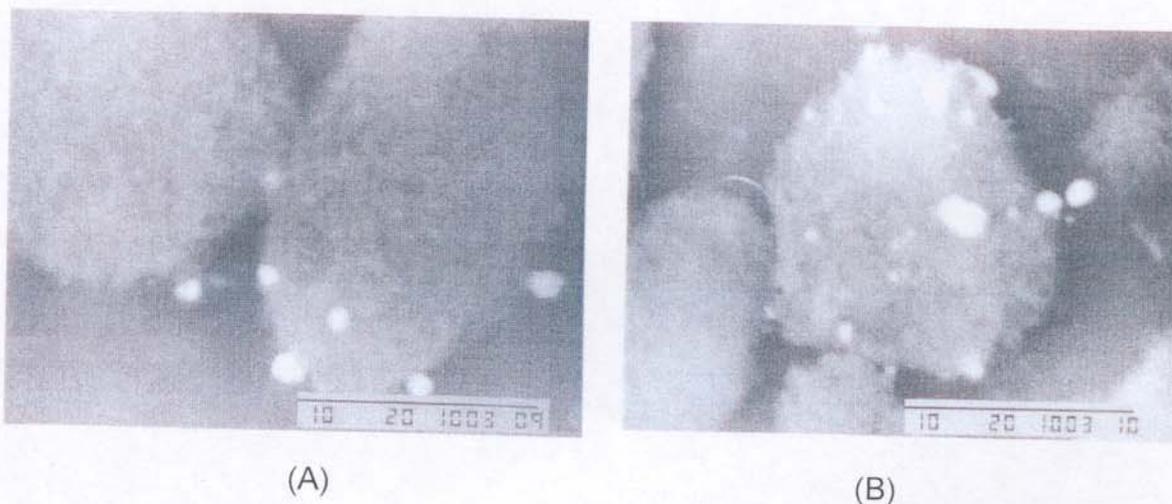


Figura 13: Micrografia mostrando a distribuição do TiO₂ (A) e ilhas de diferentes tamanhos (B). As barras de escala mostradas nas micrografias corresponde a 10μm.

As amostras foram analisadas também por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), que trabalha com o seguinte princípio: quando um elétron primário colide com um átomo da amostra, provoca a ejeção de um elétron de caroço, ou das camadas mais internas. O átomo excitado decai para o seu estado original emitindo um fóton de raio-X característico, ou um elétron AUGER. O sinal de raio-X pode ser selecionado, ou por energia, ou por comprimento de onda usando-se um detetor de dispersão de energia de raios-X. Esta técnica analítica é denominada espectroscopia de dispersão de energia de raios-X. Como os espectros são característicos dos elementos que os produziram, um MEV pode usar estes sinais

para produzir imagens que mostram a distribuição espacial de um elemento no campo particular observado.

Os detetores de EDS produzem sinais de saída proporcionais ao número de fótons gerados pela amostra, o resultado é um espectro que relaciona contagem (número de sinais) com energia dos raios-X. Cada elemento tem suas energias de fóton características, o que permite a sua identificação. Além da emissão das linhas características, os elétrons apresentam um ruído de fundo (Bremsstrahlung) sempre presente, que limita a detecção dos sinais fracos e, conseqüentemente, a possibilidade de determinação de baixas concentrações de elementos. A análise pode ser quantitativa para elementos com Z maior que 10, com limite de detecção a partir de 100 ppm e apenas qualitativa para Z entre 5 e 10.

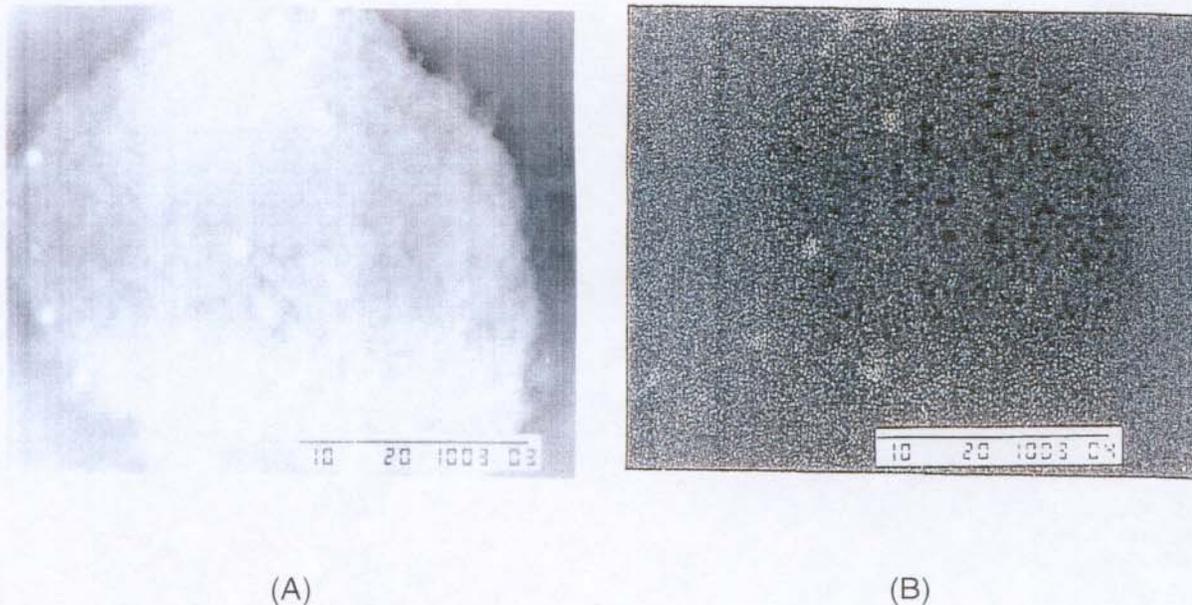


Figura 14: Micrografia de uma partícula de Aerosil com os depósitos de TiO_2 (A) e mapeamento da mesma superfície utilizando EDS (B). As barras de escala mostradas nas micrografias corresponde a $10\mu\text{m}$.

Os raios-X emitidos pelo titânio ($\text{Ti-K}\alpha = 4,52 \text{ KeV}$) foram utilizados para fazer o mapeamento da superfície da sílica. Verificou-se que a emissão é maior nos locais onde, nas micrografias, aparecem os pontos brancos caracterizando as ilhas de TiO_2 (Figura 14B).

4.3.3. Determinação da concentração de Ti(IV)

Uma parte do material depositado na superfície da sílica possui estrutura amorfa (~60%), que pode ser lixiviada em meio ácido, reconstituindo os grupos silanóis da sílica. Os materiais preparados apresentaram em média 1,3% em massa de material cristalino, ou $13 \text{ mgTiO}_2 \cdot \text{g}^{-1} \text{SiO}_2$ ($163 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ de suporte), como mostra a Tabela 8 para diferentes preparações.

Tabela 8: Resultados de análises de materiais obtidos em cinco diferentes deposições e do suporte 045.

Amostra	UV-Vis ($\text{mgTiO}_2 \cdot \text{g}^{-1} \text{SiO}_2$)		ICP-OES ($\text{mgTiO}_2 \cdot \text{g}^{-1} \text{SiO}_2$)
	Amorfo	cristalino	cristalino
S015	30,8	13,8	-
S021	-	14,2	15,8
S022	30,6	13,8	18,2
S025	31,0	13,2	16,2
S030	26,6	11,0	16,3
S045*	-	13,6	15,6
Ref 6	-	15,0	-

*mistura de materiais de diferentes deposições que possuem bom padrão de difração.

A Tabela 8 apresenta também os resultados das análises obtidas utilizando ICP-OES, que mostram uma diferença sistemática em relação aos dados obtidos por UV-Vis. Apesar desta diferença os resultados foram considerados bons, uma vez que as tendências em relação à variação das concentrações continuam as mesmas.

4.3.4. Espectroscopia por retroespalhamento Rutherford (RBS)

A Figura 15 mostra o espectro RBS de uma amostra de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ (S026), indicando a composição dos elementos na superfície do suporte. Por este método o material é bombardeado por um feixe de partículas α . Ao se chocar com os núcleos dos átomos estas partículas são espalhadas. Quanto mais pesado o núcleo ao qual elas se chocam maior o espalhamento e, de acordo com o grau de espalhamento é possível identificar a massa do núcleo e, conseqüentemente, o elemento ao qual ele pertence. Por este método é possível determinar somente a concentração dos átomos que se encontram na superfície do material. A Figura 16 mostra em detalhes os sinais do Si, O e Ti. A partir desses espectros foi determinada a estequiometria da superfície da amostra: $\text{Si}_1\text{O}_{2,2}\text{Ti}_{0,011}$.

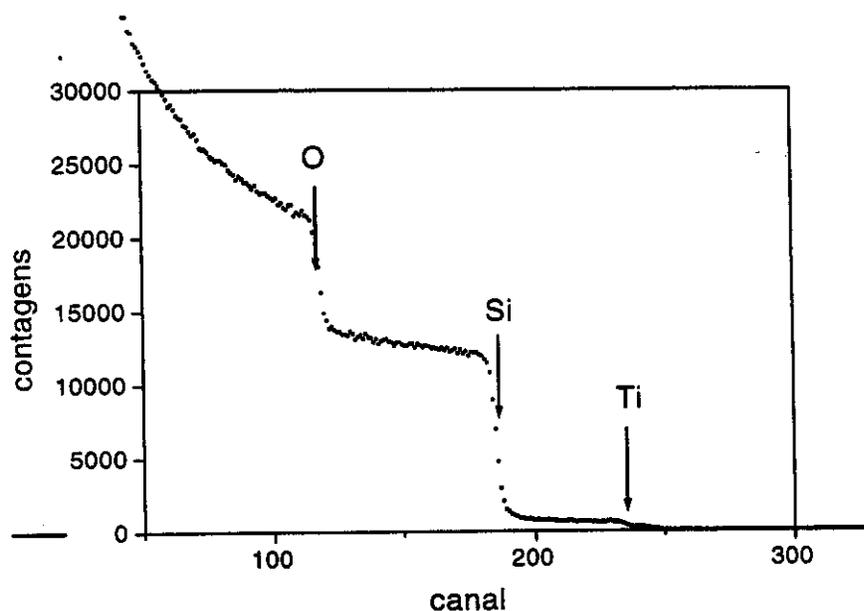


Figura 15: Espectro de RBS completo da amostra.

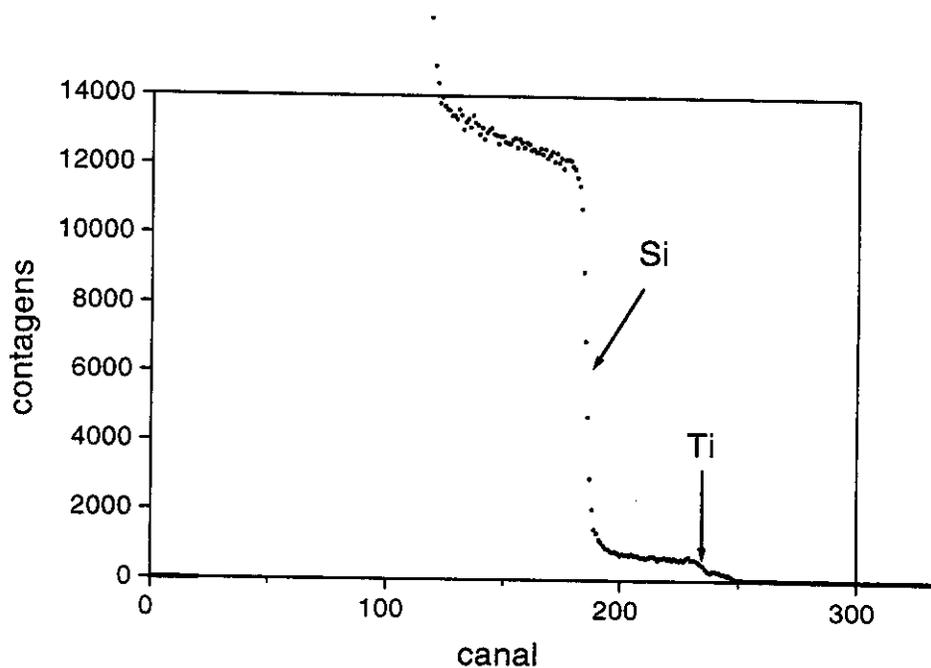


Figura 16: Espectro de RBS mostrando a região do Ti.

4.4. Caracterização do catalisador

4.4.1. Determinação da concentração de centros de Ti(III)

A quantidade de TiCl_4 heterogeneizada, após a redução química do TiO_2 com *n*-butil-Lítio foi determinada, considerando que todo o TiCl_4 se encontra na forma de TiCl_3 após a heterogeneização. Os resultados das análises de três amostras diferentes são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9: Concentração de Ti(III) obtida através de titulação redox com ferro(III).

catalisador	Ti (gTiO ₂ .gSiO ₂ ⁻¹)	Ti(III) (μmol.g cat ⁻¹)	Produtividade(gPE.gcat ⁻¹)
C013	3,8	24,4	30
C015	13,8	22,9	130
C051	14,5	23,0	140
TiCl ₄ / TiO _{2red}	-	3	50

Condições de preparação: 0,8 mmol de *n*-BuLi, 0,5 ml de TiCl₄. Nas polymerizações foram utilizados AlEt₃ numa relação Al/Ti = 30, 4 bar de pressão de etileno, tempo de 1 h e temperatura de 35°C.

Os catalisadores C013 e C015 possuem praticamente o mesmo número de centros de Ti(III) apesar de possuírem quantidades bem diferentes de TiO₂ depositado. Estes resultados mostram que a quantidade de Ti(III) não é diretamente proporcional à quantidade de óxido depositado. As posições que não foram ocupadas pelos depósitos de anatase, e que tiveram os grupos silanóis reconstituídos pela lixiviação da fração amorfa, servem como sítios ligantes para o TiCl₄ que fica assim suportado diretamente sobre a superfície da sílica. O catalisador C015, que possui uma quantidade maior de TiO₂ depositado se mostra muito mais produtivo que o C013. Os centros ligados diretamente à sílica mostram menor produtividade, pois apresentam uma interação catalisador/suporte menor que os suportados em anatase reduzido.

4.4.2. Caracterização dos sítios ativos

O espectro de EPR mostrado na Figura 17 apresenta dois sinais ($g = 2,00$, $g = 1,95$) e uma perturbação no campo em $g = 1,86$. Essa perturbação pode ser atribuída a uma pequena distorção no sinal, sugerindo a existência de um arranjo estrutural, como foi relatado por Kheij⁹², que obteve sinais semelhantes para α -TiCl₃. Uma outra hipótese que não pode ser descartada é que o sinal em $g = 1,86$ esteja

sobreposto ao sinal em $g = 1,95$. Neste caso, ele poderia ser atribuído a uma espécie diferente de Ti(III) com geometria distorcida em ambiente anisotrópico. O sinal em $g = 1,95$ é característico de centros de Ti(III), apesar de apresentar assimetria.

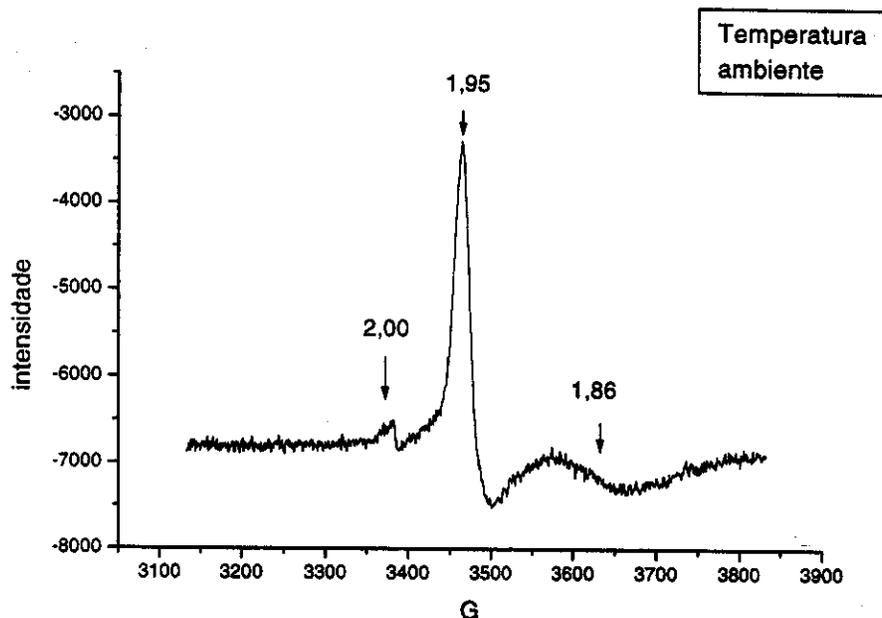


Figura 17: Espectro de EPR do catalisador C045.

Espectros a baixa temperatura utilizando hélio líquido foram obtidos para verificar a possibilidade de haver um desdobramento no sinal que aparece em 1,95. Com a diminuição da temperatura a 4 K podemos verificar (Figura 18) que há um desdobramento no sinal mais intenso ($g = 1,95$) em dois ($1,98$ e $1,96$) enquanto que os outros dois sinais ($g = 1,86$ e $g = 2,00$) permanecem inalterados, ou seja, não são dependentes da temperatura. O sinal em $g = 2,00$ pode ser então atribuído a elétrons da banda de condução do TiO_2 ⁸³.

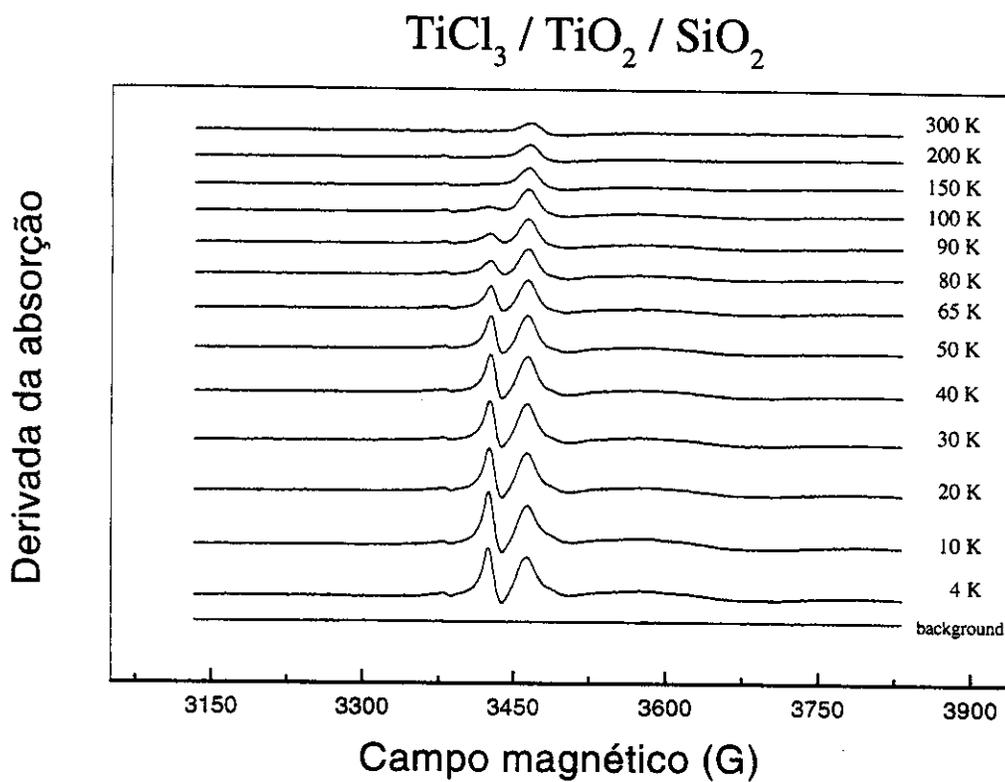


Figura 18: Desdobramento dos sinais com a diminuição da temperatura

Os sinais que surgiram com o desdobramento, mostrado em detalhe na Figura 19, sugere que provavelmente existem duas espécies de Ti(III) na superfície do catalisador, o que é justificável pelo fato do óxido estar depositado na forma de ilhas e do material ter seus grupos OH restituídos após a lixiviação da fase amorfa, constituindo assim sítios ligantes para TiCl_4 , além daqueles existentes no óxido. Desta forma o TiCl_4 reage com os grupos OH liberando HCl e formando TiCl_3 que está em um ambiente químico diferente daquele ligado à anatase.

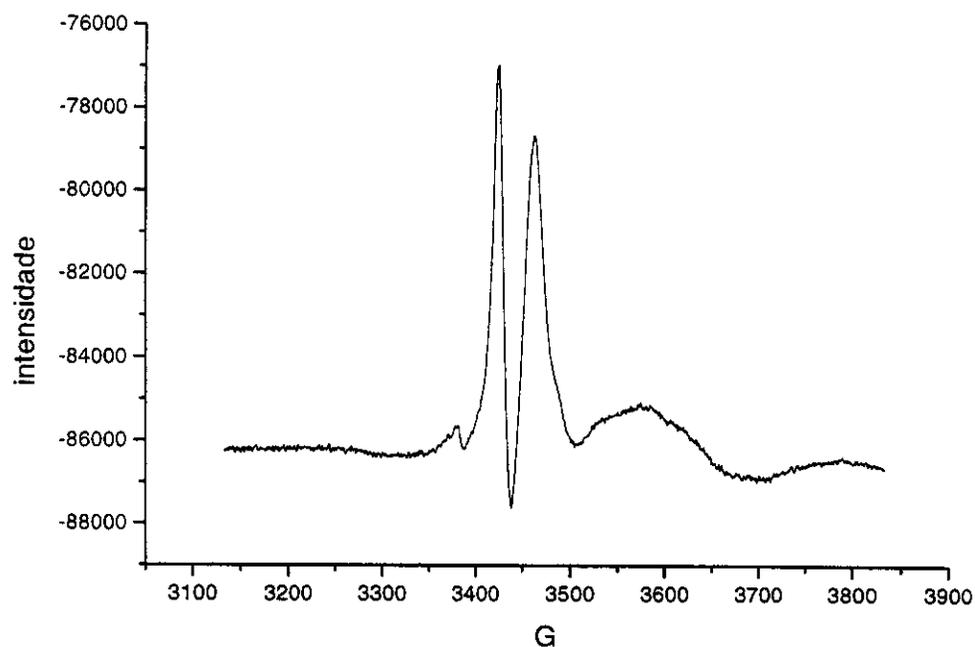


Figura 19: Espectro do catalisador obtido a temperatura de 4 K.

4.5. Testes catalíticos

Um dos problemas enfrentados na utilização dos polímeros produzidos por qualquer sistema catalítico é a quantidade de catalisador que permanece no seu interior, uma vez que ele não deve ser extraído pois, sua extração é difícil, o que eleva o custo da produção. No caso do titânio, ele pode causar fotodegradação e deve existir em quantidades mínimas. Desta forma, a produtividade se torna mais importante que a atividade para avaliar o desempenho do catalisador. Neste trabalho optou-se por expressar os resultados das polimerizações em termos de produtividade ou seja $\text{g Polímero} \cdot \text{g catalisador}^{-1}$.

As produtividades obtidas, nas fases líquida e gasosa apresentaram máximos em faixas diferentes de temperatura. Em testes utilizando o catalisador C040 verificou-se que a reação em fase gasosa apresenta o máximo de produtividade na faixa de 20 a 30 °C, contra 35 °C na fase líquida, como é mostrado na Figura 20. Verifica-se também que a desativação do catalisador se dá mais rapidamente em fase gasosa com o aumento da temperatura. A diminuição da produtividade em temperaturas mais elevadas pode ser explicada por mudanças de estrutura da espécie ativa, provavelmente por dificuldade de dissipação do calor liberado durante a reação, uma vez que o catalisador apresenta inicialmente uma cor marrom escura característica de $\beta\text{-TiCl}_3$, passando a cinza e fica inativo.

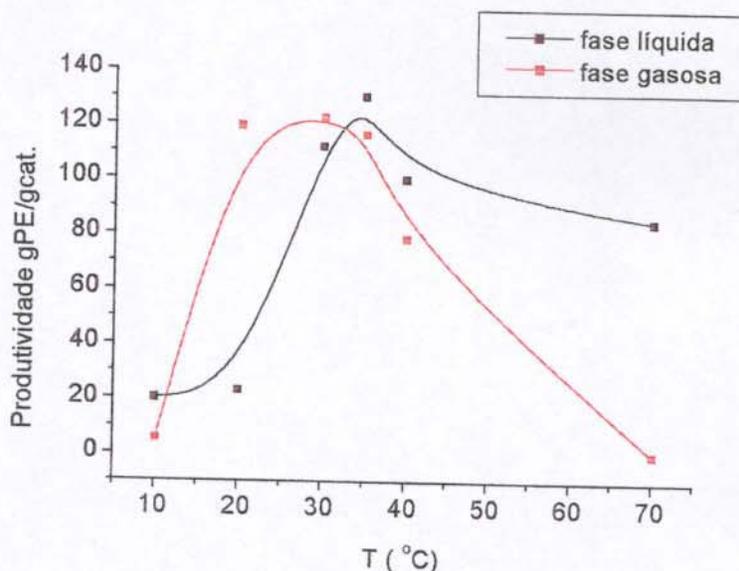


Figura 20: Produtividade em função da temperatura para reações em fase líquida e gasosa.

Em baixas temperaturas o catalisador é mais ativo em fase gasosa do que em fase líquida, apesar do valor da produtividade em fase gasosa ser apenas estimado porque uma parte do polímero produzido fica aderido às paredes do reator durante a

polimerização, conseqüentemente, a produtividade e a reprodutibilidade no rendimento das reações ficam dificultadas.

4.6. Otimização das concentrações de *n*-BuLi e AlEt₃ utilizadas na redução e polimerização

Os testes catalíticos para a otimização das quantidades de *n*-BuLi e AlEt₃ utilizadas na redução e polimerização foram feitos em fase líquida. Apesar da polimerização em fase gasosa apresentar uma série de vantagens, ela é pouco reprodutível e pode causar desativação mais rápida do catalisador.⁸⁴ Este comportamento também pôde ser observado nos experimentos realizados com o sistema catalítico estudado.

A Tabela 10 mostra as quantidades de *n*-BuLi utilizadas e a influência causada na produtividade do catalisador.

Tabela 10: Variação da produtividade do catalisador em função da concentração de *n*-BuLi utilizada na redução. Foram preparadas cinco bateladas de catalisador utilizando o suporte 045.

Catalisador	<i>n</i> -BuLi (mmol.g ⁻¹)	Produtividade (gPE.gcat ⁻¹ .h ⁻¹)
1	0,25	27
2	0,75	42
3	1,50	78
4	2,25	51
5	3.30	21

Condições de reação: sílica tratada térmicamente a 500°C, secagem a 200°C sob vácuo, volume de TiCl₄ = 0,5 mL, temperatura de polimerização de 35°C e relação Al/Ti = 30.

Observa-se que a produtividade do catalisador cresce proporcionalmente a quantidade do agente redutor utilizado até atingir um máximo em 1,5 mmol.g⁻¹ e depois diminui. Esta quantidade é aproximadamente 10 vezes maior que a quantidade de TiO₂ existente no suporte (163 μmoles). É importante lembrar que na

etapa de deposição uma parte do óxido é depositada na forma amorfa que é posteriormente retirada através da lixiviação com HCl, restaurando os grupos OH naquelas posições, como foi verificado também por Haukka e colaboradores.⁷⁰ O que provavelmente ocorre no momento da redução é que o *n*-BuLi reage com os grupos silanóis liberando butano. Portanto, a quantidade do reagente deve ser suficiente para saturar os grupos silanóis e reduzir também o TiO₂. Quando quantidades maiores de reagente são utilizadas a produtividade do catalisador cai, provavelmente, como resultado da sobre-redução do Ti (IV) para Ti(II).

Outro parâmetro estudado foi a quantidade de AlEt₃ utilizada como co-catalisador. Foi utilizado neste estudo o catalisador preparado com o suporte S045 reduzido com 1,5 mmol de *n*-BuLi por grama de suporte. As quantidades de co-catalisador utilizadas são mostradas na Tabela 11 bem como o efeito causado na produtividade. Esse comportamento pode ser melhor visualizado na Figura 21.

Aumentando a quantidade de AlEt₃ observa-se um aumento da produtividade, até atingir um máximo com uma razão Al/Ti = 30 e a partir dessa relação ela assume valores decrescentes. É provável que o AlEt₃ provoque a redução do Ti(III) a Ti(II) que, apesar de ser ainda ativo na produção de polietileno, é muito menos ativo que Ti(III).⁶¹ Uma outra hipótese que não pode ser descartada é que o excesso do reagente pode provocar o bloqueio dos sítios ativos por AlEtCl₂.

Tabela 11: Comportamento da produtividade do catalisador C045 em função da razão Al/Ti utilizada nas reações de polimerização.

Teste catalítico	AlEt ₃ (mmol)	Razão Al/Ti	Produtividade (gPE.gcat ⁻¹)
1	0,17	7	8
2	0,35	15	23
3	0,70	30	42
4	1,05	45	27
5	1,40	60	14

Condições de reação: sílica tratada térmicamente a 500°C, secagem a 200°C sob vácuo, volume de *n*-BuLi = 1,5 mmol.g⁻¹ de sílica, volume de TiCl₄ = 0,5 mL e temperatura de polimerização de 35°C.

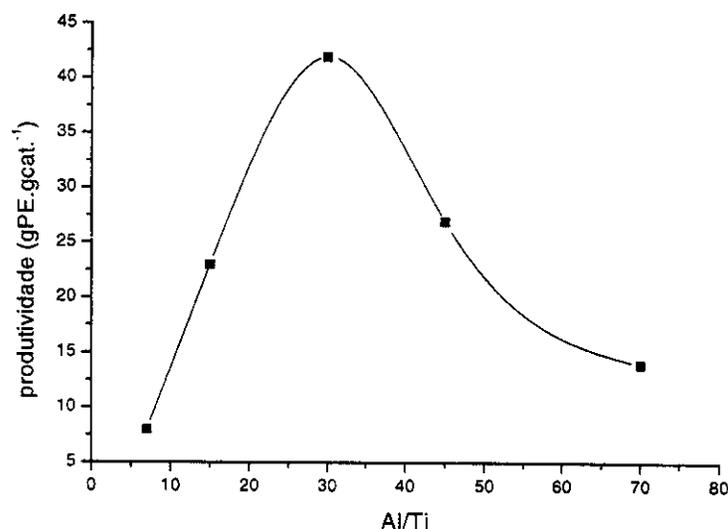


Figura 21: Comportamento da produtividade com a variação da relação Al/Ti

Com base nos resultados apresentados nestes testes catalíticos foram relacionadas as melhores condições de preparação do suporte, do catalisador e das reações de polimerização.

Tabela 12: Condições otimizadas para preparação, do suporte, do catalisador e das reações de polimerização.

	Tratamento térmico (°C)	500	
	Tempo de tratamento sob fluxo de N ₂ (h)	12	
Preparação do suporte	Temperatura de deposição (°C)	300	
	TiCl ₄	0,5 mL.g sup ⁻¹	
	fase cristalina	anatase	
	Temperatura de secagem do suporte (°C)	200	
Preparação do Catalisador	Tempo de secagem do suporte (h)	12	
	<i>n</i> -buLi (mmol.g ⁻¹ de sup.)	1,5	
	TiCl ₄ (mL)	0,5	
		Fase gas.	Fase liq.
Polimerização	Temperatura (PE) (°C)	28	35
	AlEt ₃ (Al/Ti)	30	30

Os catalisadores preparados utilizando as melhores condições obtidas nos testes catalíticos, listados na Tabela 12, apresentaram bom rendimento na produção de PE quando comparados com outros sistemas suportados em sílica descritos na literatura (Tabela 13).

Tabela 13: Comparação entre as atividades e condições de reação para diferentes sistemas catalíticos suportados.

Ref.	Catalisador	P (10 ⁵ Pa)	Ti(III) ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	T(°C)	produtividade (gPE.gCat ⁻¹)	Atividade (kgPE/molTi.h.bar)
este trabalho	TiCl ₄ /TiO _{2red} / SiO ₂ (C051)	4	23	35	140 fase líquida	1413
este trabalho	TiCl ₄ /TiO _{2red} / SiO ₂ (C051)	4	23	25	120 fase gasosa	1300
63	TiCl ₄ /BuMg/ SiO ₂	34	670	80	276	412
61	TiCl ₄ / SiO ₂	1	550	20	2	57
85	TiCl ₄ / TiO _{2red}	2	3,3	70	50	7200
86	Ti/BuMg/ AlEt ₃ / SiO ₂	17	-	85	200	719

A tabela mostra o valor da atividade de 7200 kgPE/molTi.h.bar para o catalisador TiCl₄/ TiO_{2red}, que é superior ao obtido para o catalisador desenvolvido neste trabalho, porém, a concentração de centros ativos é muito pequena e portanto ele apresenta uma baixa produtividade. Outros dois sistemas catalíticos, TiCl₄/BuMg/ SiO₂ e Ti/BuMg/AlEt₃/SiO₂ apresentam produtividade superior, mas utilizam condições mais drásticas de reação. Portanto as produtividades de 120 e 140 gPE.gCat⁻¹ são consideradas boas, sob as condições em que as reações são realizadas.

4.7. Análise dos polímeros

Os polímeros foram analisados utilizando os seguintes métodos:

4.7.1. Análise por espectroscopia na região do infravermelho

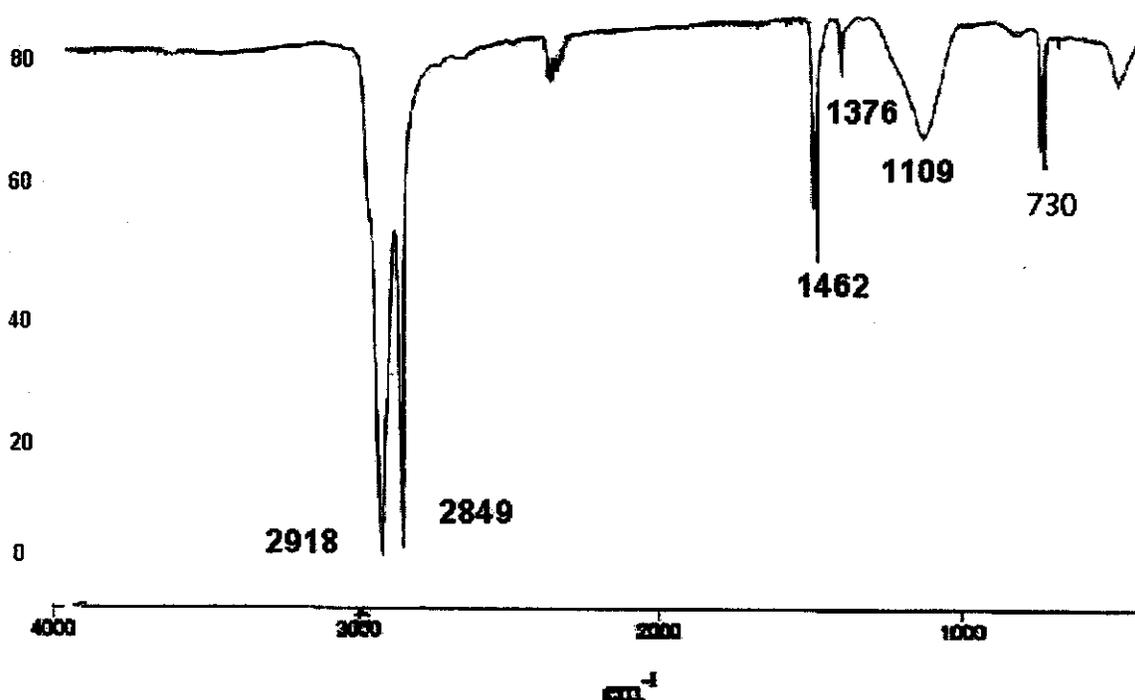
Na Tabela 14 são listadas as bandas de absorção características do polietileno e suas atribuições para as várias vibrações moleculares.

Tabela 14: Bandas de absorção características do polietileno.

<i>nº onda (cm⁻¹)</i>	<i>Atribuição</i>
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
1465	Perpendicular ao eixo da cadeia
1463	
1458	Deformação de grupos metila
1375	Deformação simétrica de grupos metileno
1372	
1355	Deformação de grupos metileno
1340	
1300	
890	Rocking de grupos metila
730*	Rocking de grupos metileno
720	Perpendicular à direção da cadeia

* Banda puramente cristalina.

A Figura 22 mostra um espectro de infravermelho para amostra de polietileno produzida utilizando o catalisador C016.



Condições de reação: fase líquida, temperatura: 35°C, pressão 4 bar, relação Al/Ti = 30.

Figura 22: Espectro de I.V. de polietileno obtido a partir de filme da amostra dissolvida com *p*-xileno.

As absorções estão de acordo com os dados fornecidos pela literatura.⁸⁷ Uma observação importante é a intensidade da banda em 730 cm^{-1} , que é característica da natureza cristalina do polímero, a sua intensidade mostra que o polímero possui cristalinidade média.

4.7.2. Análise Viscosimétrica

A Figura 23 mostra um gráfico em que foram plotados os valores obtidos para viscosidade inerente e viscosidade relativa em função da concentração de soluções diluídas de polietileno produzido com o catalisador C045 em fase gasosa. A partir da

extrapolação para concentração zero foi obtida a viscosidade intrínseca $[\eta]$, utilizada para o cálculo da massa viscosimétrica média através da relação de Mark-Howink.

$$[\eta] = K.Mv^a$$

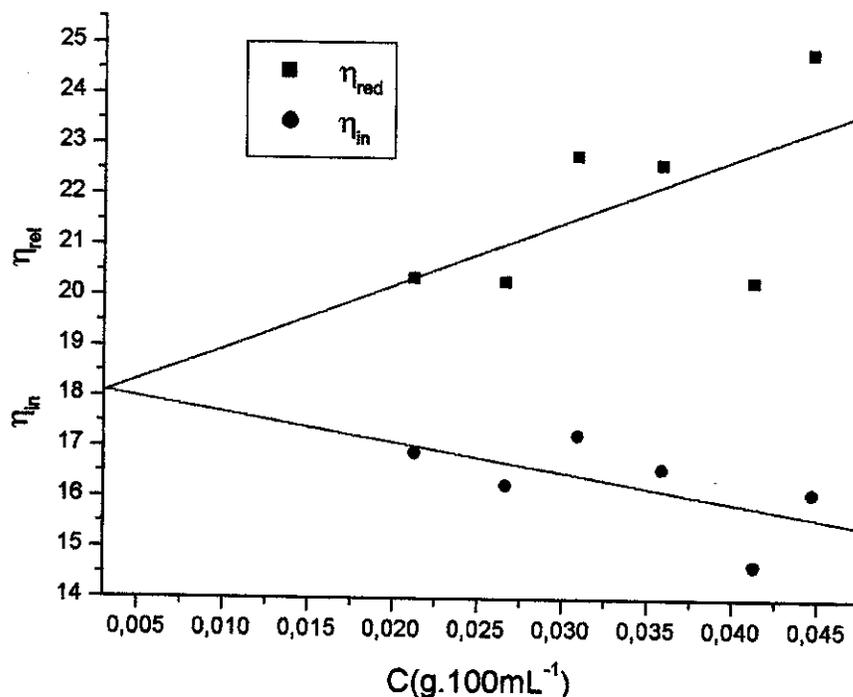


Figura 23: Gráfico plotado utilizando as viscosidades intrínseca e inerente calculadas à partir das soluções diluídas de polietileno produzido com o catalisador C045. Condições de obtenção do polímero: fase gasosa, temperatura: 35°C, pressão 4bar, relação Al/Ti = 30.

As massas molares obtidas através deste método para amostras de polietileno produzidas em fase líquida e gasosa foram da ordem de 3000 kg.mol⁻¹ (Tabela 14). Os polímeros preparados em fase gasosa apresentam massa molar média pouco maiores do que os obtidos em fase líquida (Tabela 14). Isto pode ser atribuído ao maior tamanho das cadeias poliméricas ocasionado pela diminuição das taxas de transferência de cadeia. Catalisadores do tipo Ziegler quando suportados apresentam baixas taxas de transferência de cadeia. A baixa temperatura de reação

de inserção. Portanto, alterações na temperatura de polimerização afetam fortemente a taxa de terminação de cadeia, influenciando a massa molar do polímero.⁸⁸

4.7.3. Cromatografia de permeação em gel - GPC

O valor da massa molar determinadas por GPC para polímeros produzidos em fase gasosa foi apenas estimado, pois não foi possível realizar satisfatoriamente cromatografia de permeação em gel a 140°C. O motivo provável foram a alta massa molar e a baixa solubilidade do polímero em triclorobenzeno, utilizado como fase móvel no cromatógrafo. Os resultados (Tabela 15) apenas indicam que a massa molar é superior a 1000 kg.mol⁻¹. Esses dados não apresentaram reprodutibilidade nem confiabilidade, ao contrário do método viscosimétrico que apresentou resultados reprodutíveis . Da mesma forma os resultados para a polidispersão podem ser maiores do que apresentados.

Tabela 15: Comparação entre massas molares para PE obtido nas fases líquida e gasosa.

TiCl ₄ /TiO ₂ red/SiO ₂ [‡]	M _v – viscosidade (kg.mol ⁻¹)	M _w - GPC (kg.mol ⁻¹)	M _w /M _n
Fase líquida	2960	2460	1,4
	2405	2100	1,8
	2950	1680	2,2
Fase gasosa	3020	>1000	-
	3300	>1000	-
	3500	>1000	-

Condições de reação: Relação Al/Ti = 30, t = 1h, pressão = 4 bar, T = 35°C

[‡] Polímeros produzidos em 3 diferentes reações de polimerização com o catalisador C045 em cada fase.

4.8. Determinação da cristalinidade por DRX

Dentre as várias técnicas empregadas para determinar a cristalinidade de polímeros, a medida de difração de raios-X é a única que fornece diretamente informações sobre a estrutura cristalina tridimensional. Todas as outras técnicas medem apenas propriedades relacionadas ao grau de cristalinidade.⁸⁹

No método aproximado mais comumente empregado para materiais predominantemente cristalinos, a cristalinidade (X_c) é calculada através da razão entre as áreas integradas sob o halo amorfo (A_a), e sob as reflexões da parte cristalina (A_c) (área sob os picos) utilizando a equação⁹⁰:

$$X_c = A_c(A_a + A_c)^{-1}$$

A Figura 24 mostra difratogramas típicos para amostras de PE. Observa-se que estes difratogramas são idênticos, apresentando picos de difração bem definidos em $2\theta = 21,7$ e 24° , correspondentes aos planos (100) e (200) respectivamente,⁹¹ o que mostra que apesar dos polímeros apresentarem diferentes características morfológicas macroscópicas, não existem diferenças de comportamento do catalisador quanto à forma de empacotamento das cadeias.

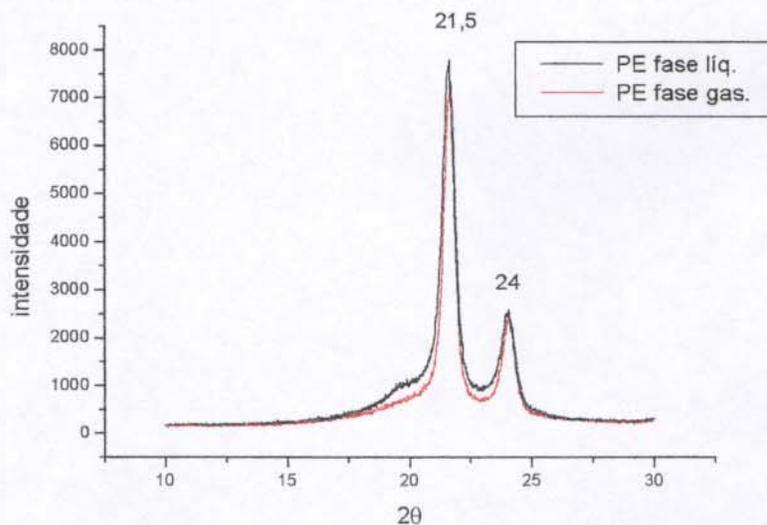


Figura 24: Difratogramas obtidos para amostras de PE produzidas com o catalisador C020 em fase gasosa e C006 em fase líquida.

Estes difratogramas também foram utilizados para o cálculo do grau de cristalinidade dos polímeros. O grau de cristalinidade X_c calculado é mostrado na Tabela 16.

O resultado obtido por esse método pode apresentar erros devido a alguns fatores, como o mascaramento de reflexões cristalinas fracas pelo halo amorfo, a inexatidão na determinação das linhas-bases das reflexões cristalinas, e a incapacidade de distinguir reflexões difusas devidas a defeitos na rede cristalina daquelas provenientes do material amorfo. Ainda assim, os valores de X_c calculados são bastante próximos dos obtidos por DSC (Tabela 15).

4.9. Análise térmica e determinação da cristalinidade por DSC

As análises por DSC foram realizadas para obtenção de dois tipos de informação: a faixa de fusão do polímero e o seu grau de cristalinidade. Os polímeros obtidos apresentaram altas temperaturas de fusão, comparáveis àquelas obtidas para polietilenos de alta densidade.⁹¹

O grau de cristalinidade do polietileno produzido em fases líquida e gasosa foi determinado a partir da equação:

$$X_{DSC} = 100 \cdot \Delta H / \Delta H^*$$

onde ΔH é o calor de fusão do polietileno produzido e ΔH^* , que corresponde a 288 J.g⁻¹, é o calor de fusão do polietileno 100% cristalino.⁹²

Os valores obtidos para T_f , ΔH e grau de cristalinidade para amostras dos polímeros produzidos são mostrados na Tabela 16.

Tabela 16: Características típicas de polietilenos produzidos em fase líquida e fase gasosa.

	PE fase líquida	PE fase gasosa
T_f (°C)	147 [‡] 137*	145 [‡] 138*
ΔH (J.g ⁻¹)	201,4 [‡] 130*	171 [‡] 143*
X_{DSC} (%)	69 [‡] 45*	60 [‡] 50*
X_C (%)	57	58

[‡] Resultados obtidos no primeiro aquecimento da amostra

*Resultados obtidos no segundo aquecimento da amostra

A Figura 25 apresenta os termogramas a partir dos quais foram calculadas as cristalinidades. Verifica-se que as propriedades para os polímeros obtidos nos diferentes processos são semelhantes.

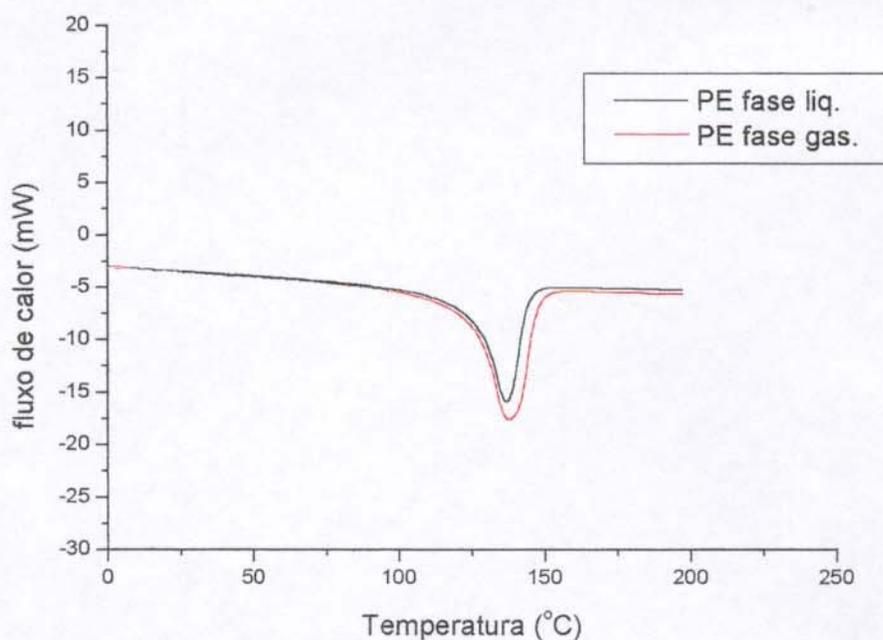


Figura 25: as curvas de DSC obtidas no segundo aquecimento (-140 a 250 °C) para amostras de PE produzidos em fases líquida e gasosa utilizando os catalisadores C006 e C020 respectivamente.

4.10. Polimerizações de propileno

Os catalisadores e condições que apresentaram os melhores resultados nas polimerizações de etileno foram utilizados nas polimerizações de propileno. As produtividades para estas reações se mostraram sempre muito baixas e produziram polímeros com índice de isotaticidade intermediários.

Ao contrário das reações com etileno, a produtividade é maior em temperaturas mais elevadas, como pode ser visto na Tabela 17.

Tabela 17: Produtividade em função da temperatura para reações de polimerização de propileno em fase líquida, utilizando o catalisador C040.

Temperatura (°C)	Produtividade gPP.gcat ⁻¹	I (%)*
10	< 0,1	-
35	3,0	45
50	3,7	50
55	6,1	57
60	2,4	61
70	< 0,1	-

* I = índice de isotaticidade

O baixo índice de isotaticidade, determinado pelo método de extração, indica que parte do polímero produzido não é obtido através de sítios estereoespecíficos.

Estes resultados estão coerentes com os obtidos através de EPR, que sugeriram a existência de mais de um tipo de Ti(III) agindo como centro ativo.

Uma hipótese provável para este comportamento é que os sítios estereoespecíficos possuem maior estabilidade térmica que os não específicos, que

podem sofrer mudanças estruturais com o aumento da temperatura. Segundo Fan e colaboradores⁹³, cadeias de tamanhos diferentes provavelmente são produzidas por centros ativos que apresentam estabilidades diferentes. O polipropileno produzido apresenta índice de isotaticidade maior, com o aumento da temperatura. A temperaturas maiores que 55°C, provavelmente, a maioria dos centros de Ti(III) ligados diretamente à matriz de sílica já estão desativados, aumentando a contribuição dos centros suportados sobre o óxido, o que está coerente com o comportamento na polimerização de etileno, em que, provavelmente, todos os centros são ativos até 35°C e a partir desta temperatura apresenta decréscimo na produtividade devido à desativação de parte deles, acompanhada por mudanças de cor do meio reacional. A Figura 26 mostra o comportamento da produtividade e do índice de isotaticidade em função da temperatura da reação de polimerização.

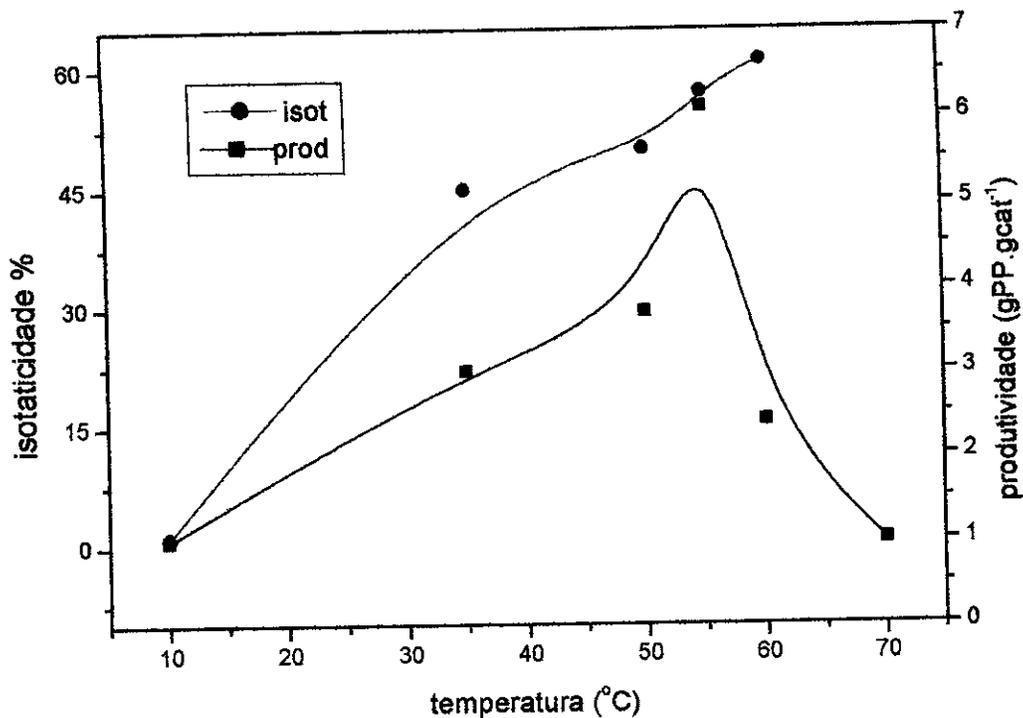


Figura 26: Isotaticidade e produtividade em função da temperatura

4.10.1. Análise térmica do polipropileno

A entalpia de fusão padrão ($\Delta_f H$) do polipropileno varia de acordo com o tipo de estrutura cristalina ou o método de análise de 165 a 209 J.g⁻¹. Os polímeros altamente isotáticos com estrutura regular formam uma hélice em espiral que possui três meros por espira. A temperatura de fusão de 171 °C caracteriza a forma mais estável, conhecida como a forma α . Outras duas formas cristalinas são a forma β , que possui poucas ramificações e temperatura de fusão de 150 °C, e a forma δ , que possui baixa estereoregularidade e temperatura de fusão próxima a 130 °C, como mostrado na Tabela 18.

Tabela 18 - Propriedades de cristalinidade de polipropileno⁹⁴.

Forma Cristalina	Sistema	Cadeias por unidade	Temperatura de fusão (°C)
Iso α	Monoclínico	4	171
Iso β	Pseudo Hexagonal	9	150
Iso γ	Triclínico	1	131

A cristalinidade de polipropileno comercial varia de 30 a 60 % em média podendo chegar a 70 % quando submetido a um processo de recristalização, sendo assim considerado um polímero semicristalino.

As diferenças de propriedades térmicas entre polímeros e copolímeros aleatórios são largamente estudadas por calorimetria de varredura diferencial (DSC). Nesta técnica uma pequena quantidade do polímero é aquecida a uma razão de 10 a 20 °C min⁻¹ até haver a fusão. Após a fusão, o polímero em análise é resfriado e assim podemos observar o comportamento durante a sua cristalização.

Na Figura 27 é apresentado um termograma de aquecimento de uma amostra de polipropileno produzida com o catalisador C050, após extração do polímero atático, e seu respectivo ponto de fusão. A faixa de fusão é característica do

polímero em sua forma β . Porém o polipropileno é mais comumente obtido nesta forma através de fusão e recristalização. Outros fatores como quebra na regularidade das cadeias, como foi citado na tabela 17, podem influenciar na diminuição da temperatura de fusão. Este é o fator mais provável para a obtenção do baixo ponto de fusão dos polímeros obtidos pelo sistema catalítico estudado.

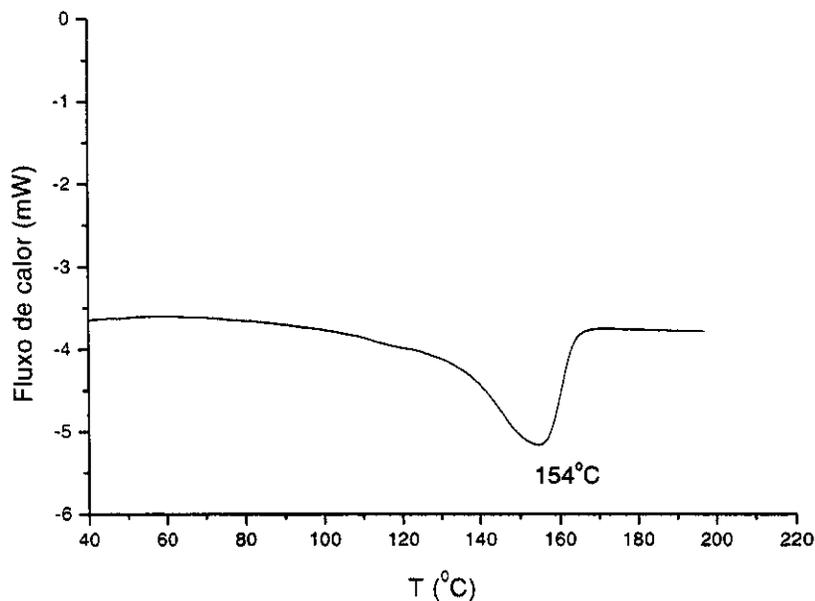


Figura 27 : Curva de aquecimento da amostra de PP produzida com o catalisador C041.

4.10.2. Análise térmica do copolímero

Os copolímeros aleatórios também possuem baixa temperatura de fusão (T_f) e que são característicos dos cristalitos- γ .⁹⁴ O que se nota nos copolímeros aleatórios é uma diminuição nos valores da temperatura de fusão (T_f) e na entalpia de fusão ($\Delta_f H$) em relação aos homopolímeros. A inserção aleatória de um outro monômero na cadeia polimérica faz com que haja a quebra na regularidade das

hélice das cadeias poliméricas e como conseqüência observamos a diminuição na temperatura de fusão.⁹⁵

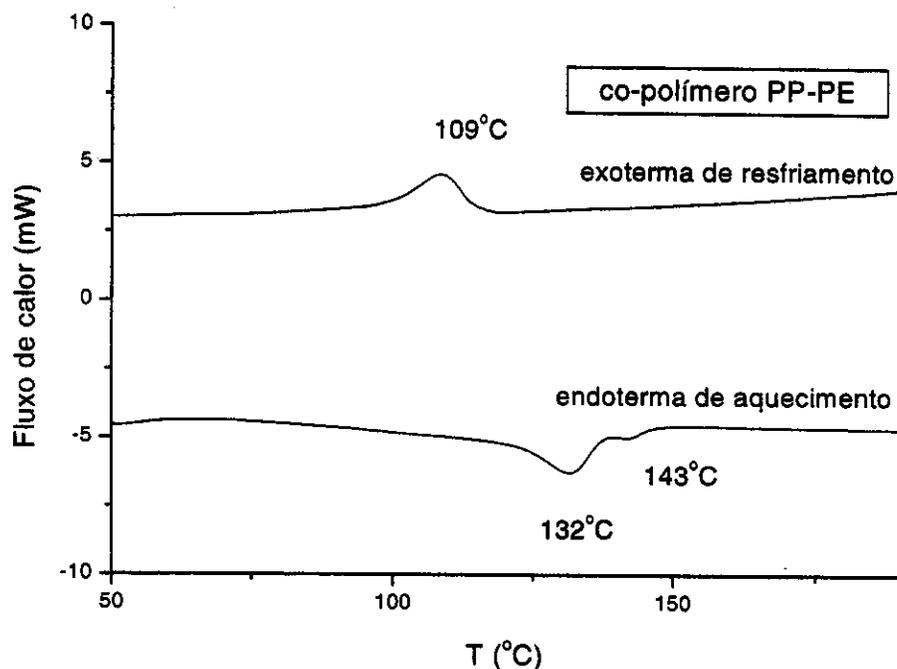


Figura 28: Curvas de aquecimento e de resfriamento para amostra de um copolímero aleatório produzido com o catalisador C045.

No termograma mostrado na Figura 28 são observadas curvas de aquecimento e de resfriamento para amostra de um copolímero aleatório produzido com o catalisador C045. Na curva de aquecimento podemos verificar a existência de dois pontos de fusão, o primeiro em 132 °C, atribuído ao polietileno que existe em maior quantidade na cadeia polimérica, e o segundo em 143 °C do polipropileno. A exoterma de resfriamento para este copolímero apresenta um único pico em 109 °C, o que sugere que o copolímero é formado por moléculas que possuem domínios de polietileno e polipropileno e que eles estão ligados covalentemente.

5. Conclusões

A deposição de TiO_2 sobre a superfície da sílica foi conduzida utilizando-se, em princípio, dois métodos: um por via úmida, utilizando uma solução de TiCl_4 em CCl_4 sob refluxo e um método utilizando deposição sólido/vapor (método ALE). O método ALE foi o que proporcionou os melhores resultados, sendo possível heterogeneizar, em média, 13 mg de $\text{TiO}_2 \cdot \text{gSiO}_2^{-1}$. A estrutura anatase foi obtida utilizando temperatura de tratamento térmico de 500°C sob fluxo de N_2 e temperatura de reação de 300°C , utilizando vapor de TiCl_4 .

Foram utilizados também dois tipos de sílica: Merck e Aldrich, porosas e Aerosil 200[®], sem sistema poroso. Testes catalíticos preliminares mostraram que a Aerosil 200[®] é a mais adequada para o sistema aqui proposto.

O material $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ obtido foi reduzido com *n*-butil-Lítio e utilizado na heterogeneização de TiCl_4 . Obteve-se assim um catalisador que contém 23 $\mu\text{molTi(III)} \cdot \text{gcat}^{-1}$ em média, que se mostrou ativo na polimerização de etileno e de propileno. Análises por EPR e resultados obtidos nas polimerizações sugerem que existem, pelo menos, duas espécies de centros de Ti(III) na superfície do catalisador, coordenadas em ambientes químicos diferentes.

Na polimerização de etileno obteve-se uma produtividade de 140 $\text{gPE} \cdot \text{gcat}^{-1}$ para reações em fase líquida e 120 $\text{gPE} \cdot \text{gcat}^{-1}$ para reações em fase gasosa, em temperaturas e pressões relativamente baixas (35°C e 4 bar respectivamente). Esta produtividade é superior à obtida pelo sistema desenvolvido anteriormente pelo nosso grupo $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_{2\text{red}}$ que é de 50 $\text{gPE} \cdot \text{gcat}^{-1}$. O polímero produzido apresentou massa molar de aproximadamente $3000 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, temperatura de fusão de 137°C e cristalinidade de 45 a 69%, dependendo do método de determinação.

A multiplicidade de centros ativos, neste catalisador, diminui parcialmente a estereoseletividade na polimerização de propileno produzindo um polímero com índice de isotaticidade de, no máximo 61%, bem menor que o suportado sobre o TiO_2 puro. A produtividade também se mostrou baixa, 6,1 $\text{gPP} \cdot \text{gcat}^{-1}$.

O catalisador possui ainda tempo de vida e atividade suficientemente longos para permitir a produção de copolímero, obtendo-se um material com a consistência de um elastômero e ponto de fusão entre 132 e 143 °C.

6. Bibliografia

1. A. E. Hamielec e J. B. P. Soares, *Prog. Polym. Sci.*, **21** (1996) 651.
2. W. Kaminsky e M. Arndt, em "Handbook of Heterogeneous Catalysis", **5**, (1997) 2405.
3. E. W. Fawcett e R. O. Gibson, *J. Chem. Soc.* (1934) 386.
4. A. Clark, J. P. Hogan, R. L. Banks e W. C. Lanning, *Ind. Eng. Chem.*, **48** (1956) 1152.
5. K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Martin e H. Breil, *Angew. Chem.*, **67** (1955) 541.
6. H. Sinn e W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, **18** (1980) 99.
7. G. Natta, *J. Polym. Sci. Polym Chem. Ed.*, **16** (1965) 143.
8. J.P. Hunt, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", **4**, 2nd ed. (1986) 482.
9. M. Berger, W. Jonischkeit, K. Klemm e H. Terwyen, *Plást. Ind.* (1999) 18.
10. S. S. Reddy e S. Sivaram, *Prog. Polym. Sci.*, **20** (1995) 309.
11. A. E. Hamielec e J. B. P. Soares, *Prog. Polym. Sci.*, **21** (1996) 651.
12. M. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil e H. Martin, *Angew. Chem.*, **67** (1955) 541.
13. M.L. Huggins, V. Desreux, H. Mark e G. Natta, *J. Polym. Sci. Polym Chem.*, **56** (1962) 153.
14. K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Martin e H. Breil, German Patent 973626, (1953).
15. J.C.W. Chien, *J. Polym. Sci. Polym Chem. Ed. A 1* (1963) 425.
16. Brit. Pat. 1.092.390 (27 de Abril de 1966) Mitsubishi Petrochemical Co. em "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", **13**, 2nd ed., 488 (1986).
17. H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger e G. Menges "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", **13**, 2nd ed., 488 (1986).
18. M. A. S. Costa e F. M. B. Coutinho, *Polym. Bull.*, **34** (1995) 555.

19. R. Spiltz, C. Bobichon, M.F. Llauro-Darricades, A. Guyot e L. Duranel, *J. Mol. Catal.*, **56** (1989) 156.
20. R. Ohnishi, H. Funabashi e A. Tanaka, *Makromol. Chemie-Rapid Comm.*, **12** (1991).
21. L. Norisuti, P.C. Barbé e G. Baruzzi, *Mackromol Chem.*, **192** (1991) 1115.
22. M. C. Sacchi, I. Tritto, C. Shan, R. Mendichi e L. Norisuti, *Macromol.*, **24** (1991) 6823.
- 23 J. Stevens e M. George, U.S. Patent 3.787.384, to Solvay & Cie (22 Jan. 1974).
- 24 A. Wasilewski, S. Pasynekiewicz e W. Skupinski, *Przem. Chem.*, **65** (1986) 19.
25. N. Kashiwa, *Polym J.*, **12** (1980) 603
26. C. N. Satterfield, "*Heterogeneous Catalysis in Praticce*", Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1980.
- 27 R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.*, **85** (1963) 2149.
28. P. Vecorek, P. Sindelar, E. Cemoskova e J. Holecek, *J. Polym. Sci. Polym Chem.*, **31** (1993) 2923.
29. R. Quijada, R. Rojas, L. Alzamora, J. Retuert e F. M. Rabagnatti, *Catal. Lett.*, **46** (1997) 107.
30. Z. Salajka, J. Kratchvila, O Hamrik, A Kazda e M. Gheorghiu, *J. Polym. Sci. Polym Chem*, **28** (1990) 1651.
31. I. S. Paulino, J. L. Souza, A.P. Oliveira Filho e Ulf Schuchardt "Polimerização de Etileno com Zirconoceno-MAO Suportado em Peneiras Moleculares", Anais do 10º Congresso Brasileiro de Catálise, Salvador, **2**, (1999) 490.
32. H. Sinn e W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, **18** (1980) 99.
33. S. Pasynekiewicz, *Polyhedron*, **9** (1990) 429.
34. M. R. Mason, J. M. Smith, S.G. Bolt e A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 4971.

35. S. I. Woo, Y. S. Koo e T. K. Ham, *Macromol. Rapp. Comm.*, **16** (1995) 489.
36. I. S. Paulino, "Polimerização de Etileno com Zirconoceno-MAO Suportado em Peneiras Moleculares", Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 1999.
37. I. S. Paulino, J. L. Souza, A.P. Oliveira Filho e Ulf Schuchardt, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **130A**, (2000) 929.
38. B. L. Small, M. Brookhart e A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.*, **120** (1998). 4049.
39. G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White e D. J. Williams, *Chem. Commun.*, (1998) 849.
40. I. S. Paulino e U. F. Schuchardt, Trabalho em desenvolvimento.
41. R-D Maier, *Plast.Ind.*, **17** (2000) 28.
42. S. S. Reddy e S. Sivaram, *Prog. Polym. Sci.*, **20** (1995) 309.
43. E. J. Arlman e P. Cossee, *J. Catal* , **3** (1964) 99.
44. E. J. Arlman, *J. Catal* , **3** (1964) 89.
45. P. Cossee, *J. Catal.*, **3** (1964) 80.
46. H. Weiss, M. Ehrig e R. Ahlrichs, *J. Am.Chem.Soc.*, **116** (1994) 4919.
47. M. Ystenes, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **66** (1993) 71.
48. M. A. Fox, *Chemtec.*, **22** (1922) 680.
49. J. E. Bozik, R.F. Vogel, Y.V. Kissin e D.I. Beach, *J. App. Poly. Sci.*, **2**, 9 (1984) 3491.
50. T. Sasaki, T. Ebara e K. Kawai, *Eur. Pat. Appl.*, EP 314, (1989) 131.
51. S. Hasegawa, M.Kudo e T. Tanaka, (Int. Symp. On Acid-Basic Catalysis – Sappora – 1988) K. Tanabe ed. Tokyo (1989) 183.
52. R. F. Howe e M. Gratzel, *J.Phys.Chem.*, **89** (1985) 4495.

53. V. E. Henrich, *Prog. Surf. Sci.*, **14** (1983) 175.
54. S. Jericó, U. Schuchardt, W. Kaminsky e I. Joekes, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **32** (1994) 929.
55. S. Jericó, U. Schuchardt, I. Joekes e W. Kaminsky, *J. Mol. Catal.*, **99** (1995) 167.
56. U. Schuchardt, A. F. Espeleta, S. Jericó, I. Joekes, M.A. Nobre e A. Noll, "Supported Ziegler-Natta Catalysts; Titanium(IV) Chloride on Reduced *n*-Type Oxides", *CRC Polymeric Materials*, R. Solomone (ed), CRC Press, New York, 1996, 8136.
57. A. S. Espeleta, "Tetracloroeto de Titânio Suportado em Dióxido de Titânio Quimicamente Reduzido como Catalisador de Ziegler-Natta", Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 1996.
58. A. Munoz-Escalona, J. G. Hernandez e J. A. Gallardo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29** (1984) 1187.
59. W. L. Carrick, R.J. Turbott, F. J. Karol, G. L. Karapinka e A.S. Fox, *J. Polym. Sci., Polym Chem.*, **10** (1992) 2609.
60. O. H. Ellestad, *J. Mol. Catal.*, **33** (1985) 275.
61. O. H. Ellestad, *J. Mol. Catal.*, **33** (1985) 289.
62. C. G. Armistead, A. J. Tyler, F. H. Hambleton, S. S. Mitchell, e J. A. Hockey, *J. Phys. Chem.* **73** (1969) 3947.
63. J. P. Blitz e C. C. Maverden, "The Polymeric Materials Encyclopedia", CRC Press Inc. (1996).
64. T. J. Pullukat e F.E. Hoff, "Silica Based Ziegler-Natta Catalysts: A Patent Review" em *Catal. Rev. – Sci. Eng.*, **41** (3&4) (1999) 389.
65. S. Haukka, E.-L. Lakomaa, O. Jyhä, J. Vilhunen e S. Hornytkyj, *Langmuir*, **9** (1993) 3497.

66. J. B. Kinney e R. H. Staley, *J. Phys. Chem.*, **87** (1983) 3735.
67. D. W. Sindorf e G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, **105** (1983) 1487.
68. L. Lakomaa, S. Haukka e T. Suntola, *Appl. Surf. Sci.*, **60/61** (1992) 742.
69. S. Haukka, E.-L. Lakomaa e T. Suntola, *Thin Solid Films*, **225** (1993) 280.
70. S. Haukka, E.-L. Lakomaa e A. Root, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993) 5085.
71. L. T. Kubota "Síntese, Caracterização e Algumas Propriedades do Óxido de Titânio (IV) Enxertado sobre Superfície de Sílica Gel", Tese de Doutorado, UNICAMP, (1993).
72. R. P. Müller, J. Steinle e H. P. Boehm, *Z. Naturforsch.*, **45b** (1990) 864.
73. A. Vogel, "Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", Longman Scientific & Technical, 4ª ed. N.Y. (1989) 741.
74. International Standard ISSO 1628-3: 1991/Cor. 1: 1992E
75. R. Castillo, B. Koch, P. Ruiz e B. Delmon, *J. Mater. Chem.*, **4** (1994) 903.
76. R. Castillo, B. Koch, P. Ruiz e B. Delmon, *J. Catal.*, **161** (1996) 524.
77. X. Gao e I. E. Wachs, *Catal. Today*, **51** (1999) 233.
78. Z. Zang, C.-C. Wang, R. Zakaria e J. Y. Ying, *J. Phys. Chem. B*, **102** (1998) 10871.
79. D. Demyanov, M. Velikova, Iv. Ivanov e L. Vlaev, *J. non-Crist. Sol.*, **105** (1988) 107.
80. J. Klaas, G. Schulz-Ekloff e N. I. Jaeger, *J. Phys. Chem*, **101** (1997) 1305.
81. Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schúth e G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **6** (1994) 1176.
82. T. Kheii, *Kinetics of Ziegler Natta Polimerization*, Kodansha e Chapman e Hall, Tokio (1972) 225.
83. J. C. W. Chien, *J. Polym. Sci., Polym. Chem*, **27** (1989) 897.

84. M. O. Jojelowo, D. T. Lynch e S.E. Wanke, *Macromol.*, **24** (1991) 1755.
85. S. J. Carvalho, "Novos Suportes para Catalisadores de Ziegler-Natta", Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, (1992).
86. T.E. Nowlin, R. I. Mink, F.Y. Lo e T. Kumar, *J. Polym. Sci., Polym. Chem*, **29** (1991) 1167.
87. S. L. Aggarwal e O. J. Sweeting, *Chem. Rev.*, **57** (1957) 665.
88. J. Huang e G.L. Hempel, *Prog. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **20** (1995) 459.
89. F. Ullmann, *Ullmann's Encyclopedia*, **4**, 5ª ed. VCH Publishers, New York (1993) 482.
90. D. Hlavatá e Z. Horák, *Eur. Polym. J.*, **30** (1994) 597.
91. L. Sun e S. Lin, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **28** (1990) 1237.
92. A. P. Gray, *Thermochim. Acta*, **1** (1970) 563.
93. Z.-Q. Fan, L.-X. Feng e S.-L. Yang, *Prog. Polym. Sci., Polym. Chem.* **34** (1996) 3329.
94. F. Ullmann, *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **21**, 5ª ed. VCH Publishers, New York, (1993) 533.
95. Y. Qi, L. Wang, D. Chen e B. Huang, *Polym. Commun.*, **2** (1984) 109.