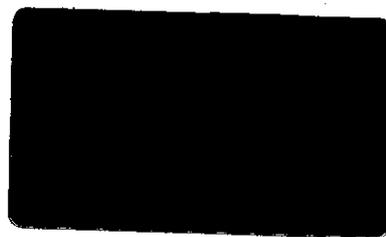


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA



**“POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO COM ZIRCONOCENO-MAO
SUPPORTADO EM PENEIRAS MOLECULARES”**

Ícaro Sampaio Paulino
Dissertação de Mestrado
Junho 1999

Orientador: Prof. Dr. Ulf Schuchardt

AGRADECIMENTOS

Agradeço

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

Ao Prof. Dr. Ulf Schuchardt pela orientação.

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



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

**"POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO COM ZIRCONOCENO-MAO SUPORTADO
EM PENEIRAS MOLECULARES"**

Autor: Icaro Sampaio Paulino

Orientador: Ulf Schuchardt

Instituição: Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

C.P. 6154, 13083-970, Campinas, São Paulo, Brasil

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a polimerização de etileno catalisada por dicloreto de bis(ciclopentadienil)zircônio(IV) heterogeneizado nas peneiras moleculares MCM-41, AIPO-VPI-5 e zeólita Y desaluminada. O zirconoceno (Cp_2ZrCl_2) foi preparado pela reação do ciclopentadieneto de sódio com cloreto de zircônio(IV), em tetraidrofurano. As peneiras moleculares foram preparadas de acordo com a literatura. A zeólita Y foi doada pela Degussa e utilizada sem pré-tratamento. Os catalisadores foram preparados agitando as peneiras moleculares e o MAO em tolueno por 4-20 h. O sólido resultante foi impregnado com Cp_2ZrCl_2 em tolueno, sob vigorosa agitação, por 4-20 h. A quantidade de Cp_2ZrCl_2 suportado nas peneiras moleculares foi determinada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado. As polimerizações foram realizadas em um reator Büchi de 1L, utilizando 50-100 mg dos catalisadores e 200 mL de tolueno, variando-se a concentração de MAO, o tempo, a temperatura e a pressão de etileno. Com a heterogeneização do Cp_2ZrCl_2 nas peneiras moleculares foi possível diminuir a quantidade de MAO utilizada (Al/Zr~500), sem reduzir significativamente a atividade catalítica (~3000 kgPE/molZr.h.bar). Comparando-se com os catalisadores homogêneos, os polímeros obtidos com os catalisadores heterogêneos apresentaram ponto de fusão (139-145°C) e massas molares (200-400 kg/mol) maiores e polidispersidade (1,5-1,8) semelhantes. Adicionalmente, foi possível obter polímeros com uma forma granulada, diferentemente dos catalisadores homogêneos, que produzem polietileno na forma de pó.

***"ETHYLENE POLYMERISATION WITH ZIRCONOCENE-MAO
SUPPORTED IN MOLECULAR SIEVES"***

Orientado: Icaro Sampaio Paulino

Orientador: Ulf Schuchardt

Instituição: Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

C.P. 6154, 13083-970, Campinas, São Paulo, Brasil

SUMMARY

In this work, it was studied the polymerisation of ethylene catalysed by bis-cyclopentadienylzirconium(IV) dichloride supported in three molecular sieves (Zeolite Y, AIPO-VPI-5 and MCM-41). The zirconocene (Cp_2ZrCl_2) it was prepared by the reaction of the cyclopentadienylsodium with zirconium(IV) chloride, in tetrahydrofuran. The molecular sieves were synthesised in agreement with method described in the literature. The zeolite Y was donated by Degussa and used as received. The catalyst were prepared by stirring the molecular sieves and MAO in toluene for 4 to 20 h, filtering and washing with toluene. The slurry obtained was dried in vacuum (10^{-2} mm Hg) and the resulting solid impregnated with bis-cyclopentadienylzirconium(IV) dichloride, under vigorous stirring in toluene. The catalyst was then washed and dried in vacuum. Zr contents of the supported catalyst were determined with an ICP-OES spectrometer (Perkin Elmer). Viscosity-average molecular weights (\bar{M}_v) of the polymers were measured in decalin at 135°C . The thermal characteristics of the polymers were examined using a DSC 4 ((Perkin Elmer) with a heating rate of $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Melting points (m.p.) are related to the 2nd heating process. The polymerisation experiments were carried out in a 1 L Büchi autoclave at $50\text{-}80^\circ\text{C}$ and 1-6 bar of ethylene using 50-100 mg of catalyst and 0,5-2,0 mL of the MAO (10% in toluene) in 200 mL of toluene. With heterogenization of Cp_2ZrCl_2 on molecular sieves, the amounts of MAO could be reduced, without significant effect on the catalytic activity (about 3000 kgPE/molZr.h.bar). The polymers obtained with the heterogeneous catalysts showed higher melting points, molecular weights, than that obtained with the homogeneous catalyst precursor. With the heterogenization of metallocene it was obtained granulate polymers, differently of the homogeneous catalysts, that produce polyethylene in the powder form.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 POLIETILENO	1
1.2. CATALISADORES DE ZIEGLER-NATTA	2
1.2.1. CLASSIFICAÇÃO DOS CATALISADORES DE ZIEGLER-NATTA	3
1.2.2. SÍNTESE DO ALUMINOXANO	8
1.2.3. ESTRUTURA DO ALUMINOXANO	10
1.2.4. O CENTRO ATIVO	11
1.2.5. MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO	12
1.2.6. EFEITO DO METALOCENO E COCATALISADOR NA ATIVIDADE CATALÍTICA	13
1.2.7. MASSA MOLAR E DISTRIBUIÇÃO DA MASSA MOLAR DO POLÍMERO	15
1.2.8. CATALISADORES SUPORTADOS	16
1.3. PENEIRAS MOLECULARES	21
1.3.1. ZEÓLITAS	22
1.3.2. ALPO-VPI-5	23
1.3.3. MCM-41	24
2. OBJETIVOS	26
3. PARTE EXPERIMENTAL	27
3.1. REAGENTES	27
3.2. ASPECTOS GERAIS	27
3.3. TRATAMENTO DOS SOLVENTES	28
3.4. SÍNTESE DO BIS(CICLOPENTADIENIL)DICLOROZIRCÔNIO(IV)	28
3.4.1. CARACTERIZAÇÃO DO BIS(CICLOPENTADIENIL)DICLOROZIRCÔNIO(IV)	28
3.5. SÍNTESE DAS PENEIRAS MOLECULARES:	29
3.5.1. ZEÓLITA Y	29
3.5.2. ALPO-VPI-5	29
3.5.3. MCM-41:	29
3.5.4. CARACTERIZAÇÃO DAS PENEIRAS MOLECULARES	30
3.6. PREPARAÇÃO DO SUPORTE CATALÍTICO	31

3.8. ANÁLISE DE ZIRCÔNIO E ALUMÍNIO	32
3.9. ANÁLISE DA MORFOLOGIA DOS POLÍMEROS	32
3.10. DETERMINAÇÃO DA MASSAS MOLARES.	33
3.10.1. MEDIDAS VISCOSIMÉTRICAS	33
3.10.2. CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL.	34
3.11. DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE FUSÃO DOS POLÍMEROS	34
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES CATALÍTICOS	35
4.1.1. CARACTERIZAÇÃO DO ZIRCONOCENO	35
4.1.2. CARACTERIZAÇÃO DA MCM-41	37
4.1.3. ALPO-VPI-5	40
4.1.4. ZEÓLITA Y	43
4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	48
4.3. REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO	49
4.3.1. VARIAÇÃO DA RAZÃO AL/ZR	51
4.3.2. EFEITO DA TEMPERATURA DE POLIMERIZAÇÃO SOBRE A ATIVIDADE CATALÍTICA.	52
4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS	54
4.4.1. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	54
4.4.2. DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR	56
4.4.3. CRISTALINIDADE	58
4.4.4. FENÔMENO DE REPLICAÇÃO	59
4.4.5. FRAGMENTAÇÃO	61
5. CONCLUSÕES	63
6. BIBLIOGRAFIA	64

Índice de Figuras

Figura 1. Estrutura de metallocenos utilizados na polimerização de etileno e propileno. _____	7
Figura 2. Formação do MMAO (a) pela reação do TMA com tetraisobutildialuminoxano (DIBAL-O), e isobutilaluminoxano (IBAO) (b) pela reação do DIBAL-O. _____	10
Figura 3. Estruturas propostas para o MAO: tridimensional (a), cíclica (b) e linear (c). _____	11
Figura 4. Mecanismo de polimerização de etileno segundo Kaminsky e Steiger. _____	13
Figura 5. Preparação de metalloceno suportado através da fixação dos ligantes sobre a superfície da SiO ₂ . _____	17
Figura 6. Mecanismo de formação do sítio ativo em catalisadores heterogêneos. _____	18
Figura 7. Algumas classes de peneiras moleculares. _____	21
Figura 8. Representação esquemática da estrutura da Zeólita Y. _____	22
Figura 9. Representação esquemática da estrutura do AIPO-VPI-5. _____	24
Figura 10. Estruturas da MCM-41 (a), MCM-48 (b) e MCM-50 (c). _____	25
Figura 11. Espectro de massas do Zirconoceno. _____	35
Figura 12. Espectro no Infravermelho do Cp ₂ ZrCl ₂ sintetizado. _____	36
Figura 13. Difratoograma da MCM-41 calcinada. _____	37
Figura 14. Espectro no IV da MCM-41 calcinada (—) e não calcinada (---). _____	38
Figura 15. Termograma da MCM-41. _____	39
Figura 16. Difratoograma do AIPO-VPI-5 _____	40
Figura 17. Espectro no infravermelho do AIPO-VPI-5. _____	41
Figura 18. Natureza das vibrações estruturais nos AIPOs _____	41
Figura 19. Análise térmica do AIPO-VPI-5. _____	42
Figura 20. Difratoograma da zeólita Y. _____	43
Figura 21. Espectro no infravermelho da zeólita Y. _____	44
Figura 22. Análise térmica do AIPO-VPI-5. _____	45
Figura 23. Espectro de RMN de ²⁹ Si da zeólita Y desaluminada. _____	46
Figura 24. Espectro de RMN de ²⁷ Al da zeólita Y desaluminada. _____	46
Figura 25. Mecanismo de formação do sítio ativo em catalisadores heterogêneos. _____	48

Índice de Tabela

Tabela 1. Desenvolvimento cronológico dos catalisadores de Ziegler-Natta.	3
Tabela 2. Efeito da razão Al/M sobre a polimerização de etileno.	14
Tabela 3. Efeito do suporte na polimerização de etileno, utilizando MAO como cocatalisador.	20
Tabela 4. Condições operacionais utilizadas no ICP-OES para a determinação de zircônio e alumínio.	32
Tabela 5. Prováveis processos de fragmentação do Cp_2ZrCl_2.	36
Tabela 6. Conteúdo de Zr e Al nos catalisadores determinado por ICP-OES.	49
Tabela 7. Resultados típicos obtidos na polimerização de etileno utilizando o catalisador Cp_2ZrCl_2 em fase homogênea e heterogeneizados em AlPO-VPI-5, MCM-41 e zeólita Y.	50
Tabela 8. Bandas de absorção características do polietileno.	55
Tabela 9. ΔH e grau de cristalinidade dos polímeros obtidos com os catalisadores heterogêneos e homogêneo.	59

Abreviações

Cp- Ciclopentadienila

CTMABr- Brometo de Cetiltrimetilamônio

DIBAL-O- Tetraisobutildialuminoxano

Et- Etila

EDS- Espectroscopia de Energia Dispersiva

Flu- Flurenila

IBAO- Isobutilaluminoxano

ICI- Imperial Chemical Industries

Ind- Indenila

GPC- Cromatografia de Permeação em Gel

k_p - Taxa Constante de Propagação

k_r - Taxa Constante de Transferência

MAO- Metilaluminoxano

Me- Metila

MMAO- metilaluminoxano Modificado

Mn- Massa Molar Média Numérica

Mv- Massa Molar Média Viscosimétrica

Mw- Massa Molar Média em Peso

PDI- Índice de Polidispersidade

PE- Polietileno

PEAD- Polietileno de Alta Densidade

PEBD- Polietileno de Baixa Densidade

*As grandes descobertas não acontecem por acaso,
mas sim a quem está predestinado a elas.*

1. INTRODUÇÃO

1.1 POLIETILENO

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

A massa molar do polietileno é influenciada pelo processo de polimerização e, principalmente, pela temperatura utilizada. Para uma mesma estrutura macromolecular, as propriedades do polímero variam progressivamente com a massa molar. Com o aumento na massa molar do polímero, ocorre um aumento na viscosidade de suas soluções, no ponto de amolecimento, na resistência à tração, etc., bem como diminuição de solubilidade.¹ Devido às suas características, o polietileno tem sido amplamente utilizado na fabricação de utensílios industriais e domésticos, com uma produção mundial de 37 milhões de toneladas em 1995.²

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, e os polímeros produzidos apresentam baixa densidade (PEBD) devido ao alto grau de ramificações, tanto longas como curtas. Os polietilenos comerciais foram produzidos exclusivamente por este processo até o início da década de 50.

No início dos anos 50 duas novas rota de síntese foram desenvolvidas: 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 estes processos, os polímeros são preparados a baixas temperaturas e pressões, apresentando características diferentes das do polietileno sintetizado pelo processo de alta pressão. Os polietilenos produzidos pelo processo de alta pressão apresentam grau de cristalinidade entre 65 e 75% 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 (PEAD), com cristalinidade de até 95% e temperatura de fusão entre 125 a 135°C.⁶

Em 1977, 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 de síntese, sendo até 100 vezes mais ativos que os sistemas clássicos de Ziegler-Natta.

1.2. CATALISADORES DE ZIEGLER-NATTA

Uma das mais importantes descobertas na área de ciências de polímeros e catalisadores, nos últimos 40 anos, foi a polimerização de olefinas usando catalisadores à base de metais de transição. Em 1953, Karl Ziegler⁵ converteu etileno em polietileno de alta densidade a baixa pressão, utilizando haletos de metais de transição ($TiCl_4$ e $TiCl_3$) em combinação com compostos alquilalumínio. Giulio Natta, posteriormente, demonstrou a habilidade destes catalisadores em sintetizar polímeros isotáticos a partir de α -olefinas.^{7, 8} Essas descobertas impulsionaram novas pesquisas em todo mundo, que culminaram na síntese de novos plásticos e elastômeros comerciais.

Em vista de sua importância comercial, as poliolefinas têm atraído um significativo interesse tanto industrial como acadêmico para o desenvolvimento de novos catalisadores que

apresentem uma alta atividade catalítica e alta estereoespecificidade. A Tabela 1 apresenta um rápido desenvolvimento cronológico dos catalisadores de Ziegler-Natta.

Tabela 1. Desenvolvimento cronológico dos catalisadores de Ziegler-Natta.⁹

Anos	Sistema Catalítico	Polímero	Atividade kg Polímero/g metal.h	Isotaticidade %	
1953-1955	TiCl ₄ /AlEt ₃	Polietileno	10-15	----	
		Polipropileno	5-10	60-50	
	TiCl ₃ /AlEt ₃	Polietileno	5-10	----	
		Polipropileno	1-3	60-80	
1955-1960	TiCl ₃ /AlEt ₃ /Base de Lewis	Polietileno	----	----	
1970	TiCl ₄ /AlEt ₃ /MgCl ₂	Polipropileno	1-10	90-95	
		Polietileno	500-1000	----	
	TiCl ₄ /AlEt ₃ /MgCl ₂ /Base de Lewis	Polipropileno	500-1000	50-70	
		Polietileno	500-1000	----	
1980	Metaloceno/MAO	Polipropileno	300-500	90-99	
1985	Ansa-Metaloceno/MAO	Polietileno	400-500	----	
		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	Copolímero	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	Copolímero	----	Atático
		Et(IndH ₄) ₂ ZrCl ₂ /MAO	Etileno-Hexeno	----	Isotático
		i-Pr(Cp)(Flu)ZrCl ₂ /MAO		----	Sindiotático
1988	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO	Copolímero etileno-olefina cíclica	0,02-0,14	----	

1.2.1. CLASSIFICAÇÃO DOS CATALISADORES DE ZIEGLER-NATTA

Numa definição genérica, catalisadores Ziegler-Natta são compostos por haletos de metais de transição dos grupos 4-10, denominados catalisadores, e compostos organometálicos do grupo 13, conhecidos como cocatalisadores.¹⁰ Entretanto, nem todas as combinações são igualmente eficientes e nem todos os tipos de monômeros podem ser usados. Para uso industrial, os catalisadores de Ziegler-Natta mais utilizados são à base de sais de titânio combinados com compostos de alquilalumínio. Os catalisadores de Ziegler-Natta podem ser classificados como catalisadores heterogêneos e homogêneos.

1.2.1.1. Catalisadores Heterogêneos de Ziegler-Natta

Os sistemas inicialmente estudados por Ziegler ($\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$) e Natta ($\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$) sofreram várias modificações no decorrer do tempo, com o objetivo de aumentar a atividade catalítica e melhorar as propriedades dos polímeros formados. A introdução de uma base de Lewis no sistema catalítico levou a um aumento da atividade catalítica e à formação de polímeros mais estereoespecíficos. Porém, a quantidade de catalisador utilizado na polimerização ainda era muito grande, pois apenas uma pequena porcentagem do Ti no TiCl_3 encontrava-se envolvido na polimerização, sendo necessário a sua remoção do polímero pelo processo de lavagem com HCl e etanol.¹¹

Para contornar esse problema, desenvolveu-se catalisadores suportados, onde os sais de titânio foram distribuídos sobre a superfície de outros compostos, denominados suportes. O suporte mais utilizado é o MgCl_2 , devido à similaridade do tamanho iônico, forma e número de coordenação entre o Mg^{2+} e o Ti^{4+} .^{12, 13} Adicionalmente, também foi introduzida uma base Lewis (benzoato de etila e outros esteres aromáticos) nestes catalisadores suportados. Estas bases podem estar presentes internamente, adicionada durante a síntese do catalisador, e também como bases externas, transferidas para o reator junto com o catalisador e co-catalisador, no momento da polimerização. A maior vantagem desses catalisadores suportados são sua alta atividade catalítica, sendo necessário uma menor concentração do catalisador durante a polimerização. Adicionalmente, estes catalisadores produzem polímeros com alto grau de isotaticidade, não sendo necessária a extração da porção atática.¹⁰

1.2.1.2. Catalisadores Homogêneos de Ziegler-Natta

Breslow e Newburg foram os primeiros pesquisadores a relatar que a solução de bis(ciclopentadienil)diclorotitânio(IV) (Cp_2TiCl_2) na presença de trietilalumínio era capaz de polimerizar etileno.^{14, 15} Vários outros pesquisadores seguiram este trabalho original, usando o mesmo sistema catalítico ou modificado, incluindo Natta.¹⁶ Entretanto, este sistema catalítico produziu somente polímeros com baixa massa molar e apresentou uma baixa atividade e

estabilidade na polimerização de etileno, devido à sua rápida desativação. Adicionalmente, eles não foram ativos para polimerização de propileno.¹⁷

Um aumento na atividade foi observado apenas quando uma pequena quantidade de água foi adicionada ao sistema catalítico $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{AlEtCl}_2$.¹⁸ Breslow e Long obtiveram um aumento considerável na atividade na polimerização de etileno, utilizando razões de $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}$ de 2,5 e 3.¹⁹ Este aumento na atividade foi atribuído à reação entre a água e o alquilalumínio, formando um composto denominado aluminóxano.

Em 1980, Sinn e Kaminsky⁶ utilizaram compostos metalocênicos (Cp_2TiCl_2 e Cp_2ZrCl_2) ativados com metilaluminóxano (MAO) na polimerização de etileno, obtendo uma atividade catalítica extremamente alta. Para o sistema $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{MAO}$, a atividade catalítica foi de $9,3 \times 10^3$ kgPE/(molTi.h.atm) a 20°C, e 9×10^4 kgPE/(molZr.h.atm) a 70°C com $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. Entretanto, estes catalisadores não são estereoespecíficos e produzem somente polipropileno atático, devido às características simétricas de seu centro ativo.

Muitos esforços foram concentrados nos últimos anos na tentativa de obter sistemas homogêneos com alta atividade e estereosseletividade. Brintzinger *et al*^{20, 21} sintetizaram o dicloroetileno-bis(indenil)zircônico(IV) $[\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]$ e o dicloroetileno-bis(4,5,6,7-tetrahidroindenil)zircônico(IV) $[\text{Et}(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]$, bem como seus análogos de titânio, $[\text{Et}(\text{Ind})_2\text{TiCl}_2]$ e $[\text{Et}(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{TiCl}_2]$. A principal característica desses catalisadores, também denominados ansa-metalocenos ou estereorrígidos, é a presença de uma ponte na sua estrutura; um fragmento $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ une os dois anéis indenila. Essa ponte torna o catalisador rígido, tornando possível a obtenção de polímeros estereorregulares.

A descoberta dos catalisadores ansa-metalocenos contribuiu para um melhor entendimento do mecanismo molecular de controle estereoquímico na polimerização de α -olefinas, pois modificações nos catalisadores pela variação do ligantes, permitem uma correlação da estrutura do catalisador com a atividade catalítica e a estereoespecificidade.²²

Os catalisadores de Ziegler-Natta homogêneos são constituídos basicamente por:⁹

- Um composto metalocênico - constituído por um metal de transição dos grupos 4,5 ou 6 da tabela periódica, normalmente Zr, Ti, Hf, V ou Cr, contendo pelo menos um anel aromático do tipo ciclopentadienila (Cp), substituído ou não, como ligante. Estes anéis

encontram-se ligados na forma pentahapto (η^5), onde a nuvem π dos átomos de carbono do anel está coordenada ao metal. Além desses ligantes, podem estar presentes ainda outros ligantes como Cl e CH_3 , que completam a valência do metal de transição (configuração d^0).

- Um **alquilaluminoxano** - que funciona como cocatalisador do metaloceno, sendo que o mais empregado é o MAO.

As principais características destes catalisadores podem ser assim resumidas:

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

Na Figura 1 são mostradas algumas estruturas dos principais metalocenos utilizados na polimerização de etileno e propileno.

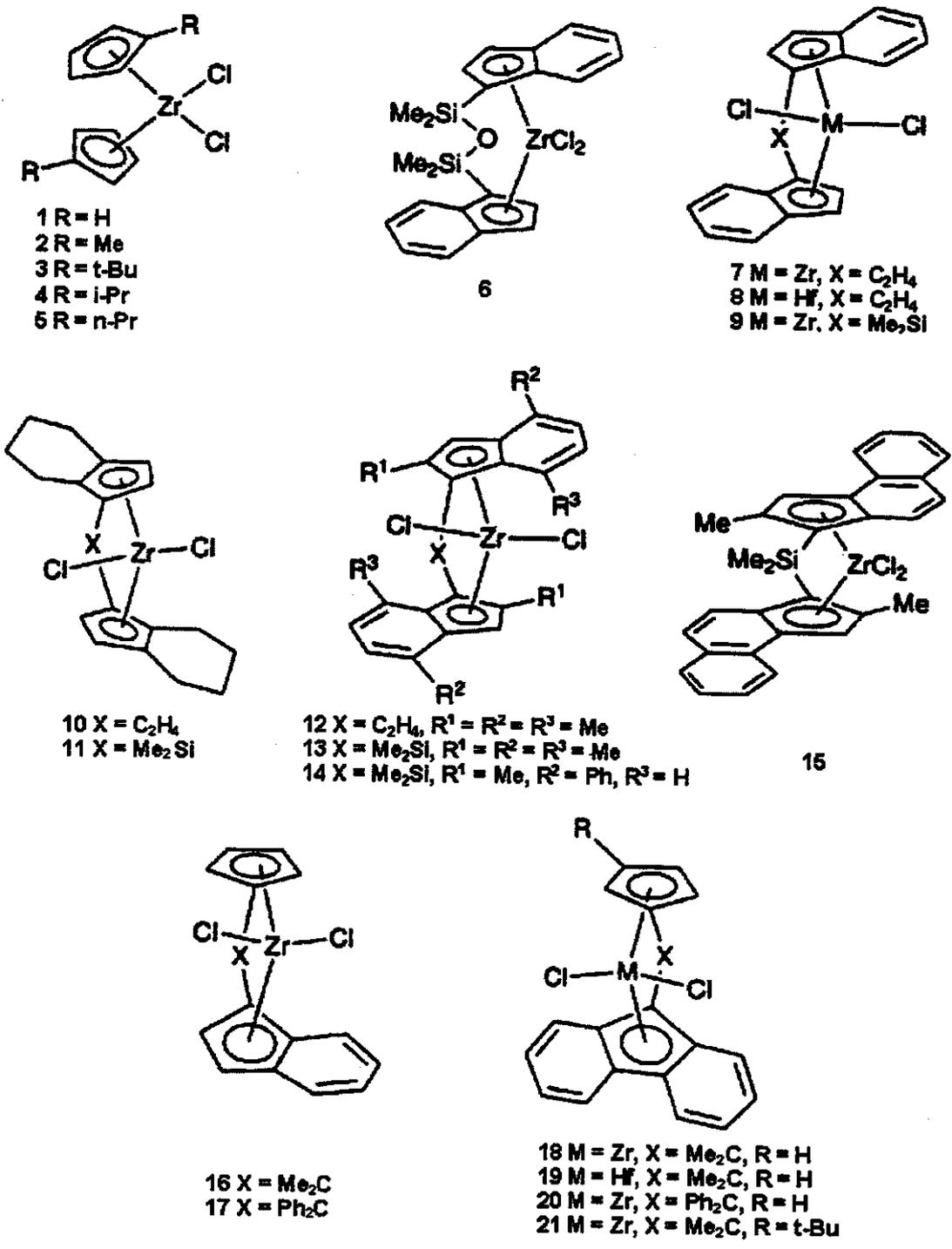


Figura 1. Estrutura de metallocenos utilizados na polimerização de etileno e propileno.

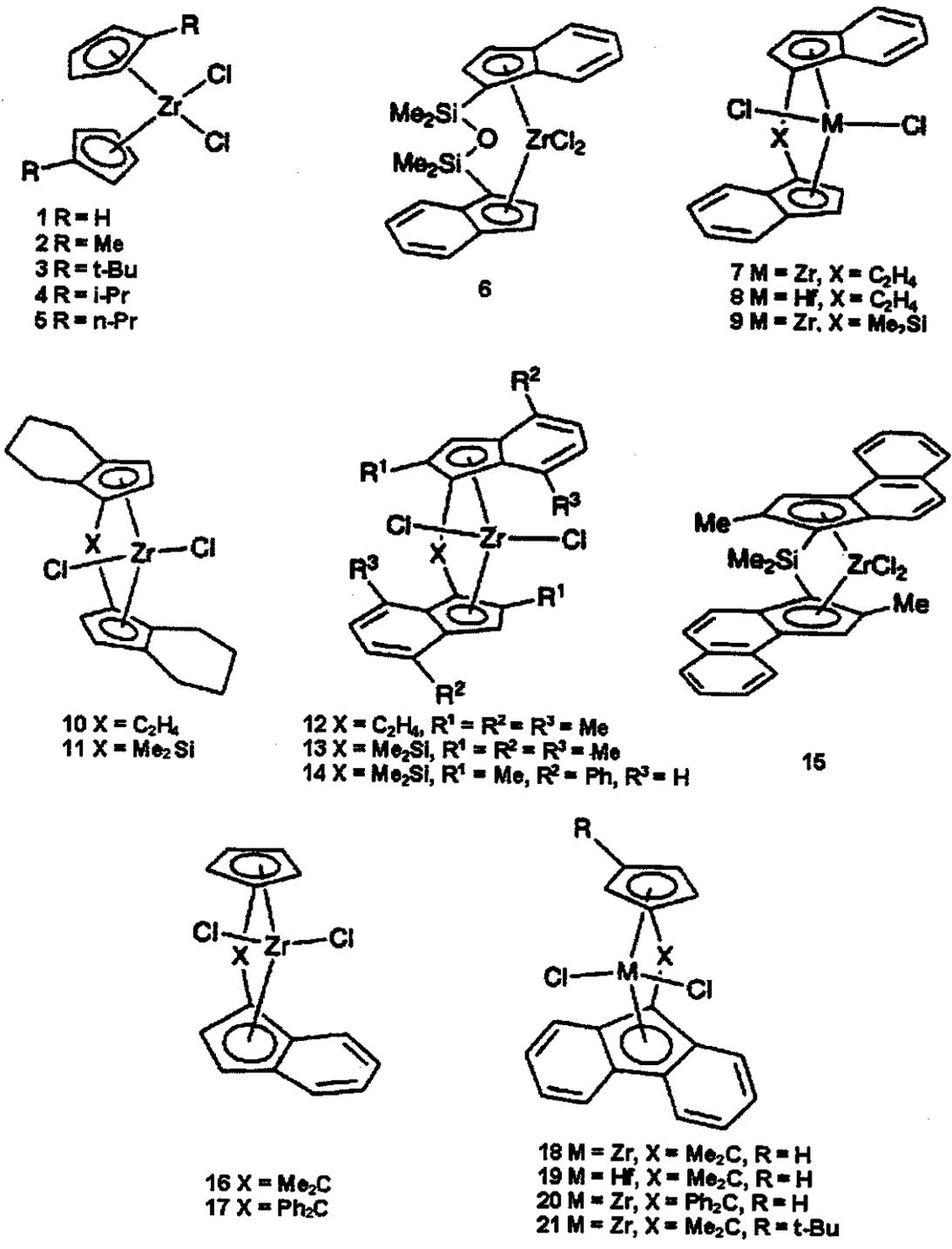
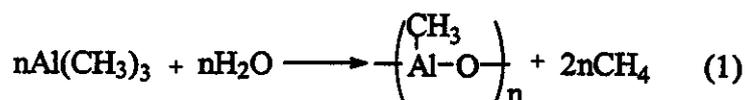


Figura 1. Estrutura de metallocenos utilizados na polimerização de etileno e propileno.

1.2.2. SÍNTESE DO ALUMINOXANO

Sinn e Kaminsky¹⁷ estudaram extensivamente a reação entre AlR_3 e água para entender a alta atividade catalítica dos metallocenos na presença destas substâncias. Nesses estudos eles observaram que um oligômero aluminoxano, formado pela reação do trimetilalumínio (TMA) e água (equação 1), é o responsável pela alta atividade de polimerização.



Essas espécies oligoméricas são formadas pela eliminação de gás metano. Os aluminoxanos produzidos dessa maneira são solúveis em hidrocarbonetos e contêm de 4 a 30 átomos de alumínio por oligômero. Os alquilaluminios mais utilizados para a síntese de aluminoxanos são: triisobutilalumínio (TIBAL), trietilalumínio (TEAL), e trimetilalumínio (TMA). Dos vários aluminoxanos, o MAO é o mais difícil de se preparar, devido à extrema reatividade do TMA. Os aluminoxanos são preparados pela hidrólise controlada dos compostos alquilalumínio. Os elementos típicos estruturais são um átomo de oxigênio ligando dois átomos de alumínio, que sempre está ligado a grupos alquila.⁹

A reação entre a água e o alquilalumínio, na ausência de solvente, é altamente exotérmica, acompanhada por chamas. Por isso esta reação é realizada em vários solventes inertes. Os solventes preferidos são aromáticos, sendo que o mais utilizado é o tolueno. Para um cuidadoso controle da hidrólise parcial dos alquilaluminios, vários métodos têm sido desenvolvidos. Os métodos para a síntese de aluminoxanos, dependendo da fonte de água utilizada, podem ser classificados de acordo com os seguintes caminhos: hidrólise direta, métodos de sais hidratados e outros métodos de preparação.

1.2.2.1. Hidrólise Direta:

Neste método, a água é usada diretamente com algum carregador, por exemplo, um gás inerte ou solventes.

Água diluída em solventes: Este foi um dos primeiros métodos empregados na preparação de aluminóxanos. A água é dissolvida em solventes aromáticos e, então, o alquilalumínio é adicionado a esta solução para formar o aluminóxano.²³

Água diluída em gás inerte: Fluxo de nitrogênio contendo vapor d'água é usado nas reações de alquilalumínios com a água para formar os aluminóxanos.⁹

Método das peneiras moleculares: A água adsorvida nas peneiras moleculares é utilizada na síntese dos aluminóxanos.

1.2.2.2. Métodos de Sais Hidratados

A água necessária para a hidrólise parcial também pode ser proveniente de sais hidratados. Os sais hidratados geralmente usados nas sínteses dos aluminóxanos são: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e outros. A temperatura utilizada para a síntese do MAO por essas técnicas varia de -78 a 80°C , com rendimentos de 35 – 45%.⁹

Também pode ser sintetizado um MAO modificado (MMAO) pela reação do TMA com o tetraalquildialuminóxano contendo um grupo etil ou um alquil maior. Neste caso, a adição da água é opcional (Figura 2). O MMAO tem uma vantagem adicional, pois demonstrou um tempo de vida maior que o MAO convencional.²⁴ Por possuir grupos isobutil, a solubilidade do MMAO é maior, tanto em solventes alifáticos como aromáticos, enquanto o MAO convencional exibe limitada solubilidade em solventes alifáticos. Os solventes alifáticos e hidrocarbonetos saturados são os mais utilizados nas indústrias na polimerização de etileno e propileno.²⁵

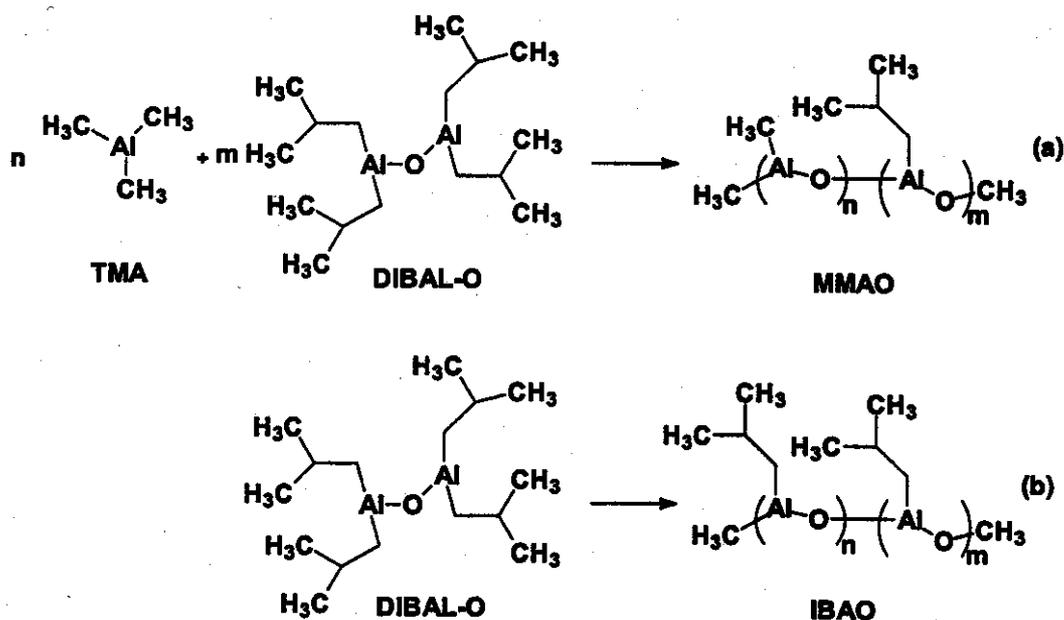


Figura 2. Formação do MMAO (a) pela reação do TMA com tetraisobutildialuminoxano (DIBAL-O), e isobutilaluminoxano (IBAO) (b) pela reação do DIBAL-O.²⁶

1.2.3. ESTRUTURA DO ALUMINOXANO

Várias estruturas têm sido propostas para o MAO: cíclica,⁶ linear²⁷ e, recentemente, tridimensional²⁸ (Figura 3). A estrutura do MAO é influenciada pelas condições de síntese, método de isolamento, solvente utilizado, e assim por diante. Adicionalmente, há uma incerteza sobre a composição do próprio MAO, visto que uma quantidade variável de TMA está presente.²⁹

Com base nos conhecimentos das estruturas dos dialquilsiloxanos, a estrutura dos alquilaluminoxanos foi inicialmente proposta como sendo linear, contendo átomos alternados de alumínio e oxigênio.²⁷ Com base em dados de espectrometria de massas, Sinn e Kaminsky⁶ propuseram uma estrutura cíclica para do MAO. Estudos experimentais e teóricos recentes sugerem que o MAO pode também ter uma estrutura tridimensional, semelhante a uma gaiola.²⁸

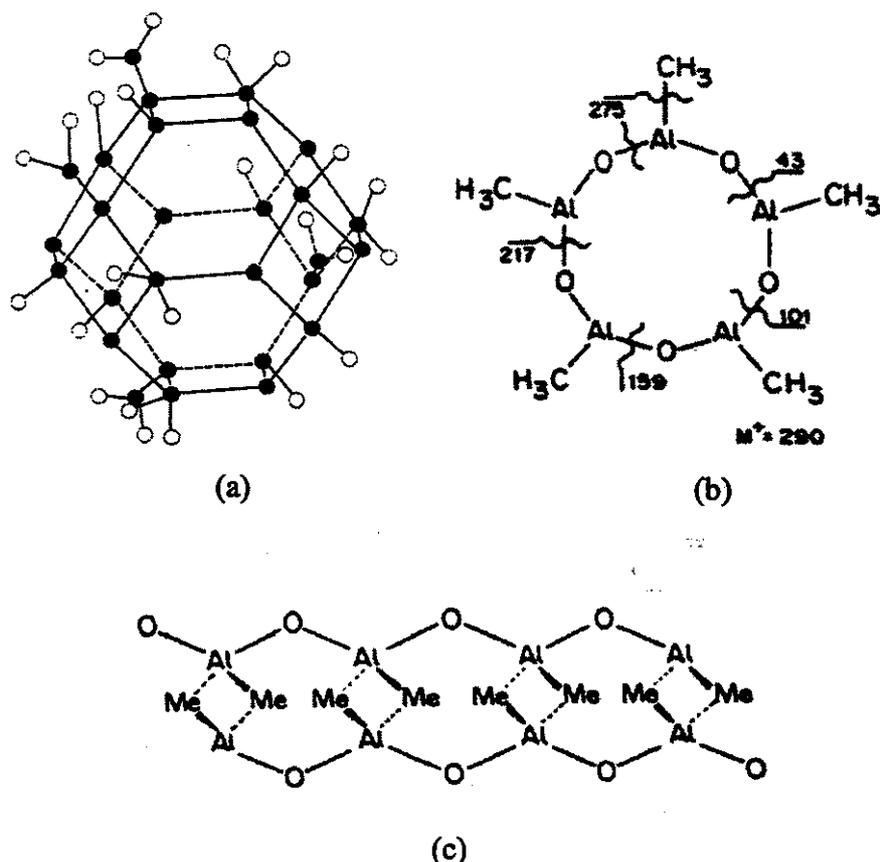


Figura 3. Estruturas propostas para o MAO: tridimensional (a), cíclica (b) e linear (c).⁹

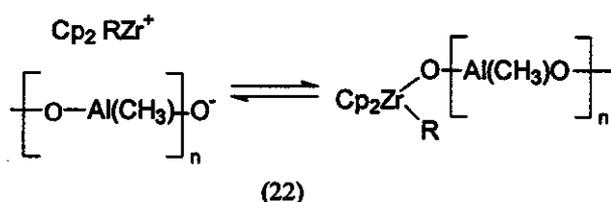
1.2.4. O CENTRO ATIVO

Com respeito ao centro ativo, existem dois aspectos principais em que os sistemas homogêneos metalocênicos diferem dos sistemas heterogêneos convencionais:

1. Todos os átomos do metal de transição são centros ativos no sistema homogêneo. Medidas diretas de radiolabilidade, utilizando ^{14}CO , tem indicado que praticamente 100% dos átomos do metal de transição formam centros ativos, assumindo que apenas uma cadeia pode crescer ao mesmo tempo sobre um dado átomo do metal de transição.³⁰
2. Os catalisadores homogêneos metalocênicos podem ser denominados como catalisadores de sítio único, pois somente um tipo de centro ativo está presente no sistema homogêneo sob condições apropriadas.²²

Diferentes estudos indiretos como RMN H^1 ,³¹ XPS,³² eletrodiálise³³ e estudos teóricos³⁴ têm indicado que o papel do ácido de Lewis (AlR_3 ou aluminoxano) é promover a formação de um centro ativo catiônico insaturado do tipo $[Cp_2M(R)]^+$.

Kaminsky *et al*³⁵ apresentaram um mecanismo detalhado para a formação do centro ativo para quatro diferentes sistemas metalloceno/MAO. Eles sugeriram que o composto (22) é a espécie ativa nos sistemas metallocenos /MAO, e que possivelmente ele exista em 2 diferentes estados que estão em equilíbrio, sendo que a espécie catiônica é a mais ativa.



É importante ressaltar que os ligantes- π permanecem coordenados ao metal de transição após a reação com o MAO, afetando desta maneira a atividade catalítica, as taxas das reações de propagação (k_p) e transferência (k_{tr}) de cadeias e a estereoespecificidade nas reações de polimerização.³⁶

1.2.5. MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO

O papel das espécies ativas na polimerização de olefinas com catalisados homogêneos do tipo Ziegler-Natta está bem estabelecido. O cátion alquil metalloceno exibe uma forte tendência em coordenar olefinas. Estudos baseados na teoria de orbitais moleculares indicam que, depois que a olefina é coordenada ao sítio ativo, a inserção da olefina na ligação metal-alquil ocorre rapidamente.³⁷ A inserção leva a novos complexos alquil d^0 que podem então, coordenar outra olefina que também será inserida, e assim por diante, levando finalmente a um polímero.³⁸

O mecanismo da polimerização de etileno proposto por Kaminsky e Steiger³⁹ (Figura 5) prevê uma interação do átomo de Zr com o monômero, o qual em seguida é inserido entre a

cadeia em crescimento e o metal. Na ausência da molécula do monômero, o sítio metálico interage com o hidrogênio através de uma interação agóstica, que estabiliza o estado de transição, mas pode levar também a reações de transferência de cadeia.^{40, 41}

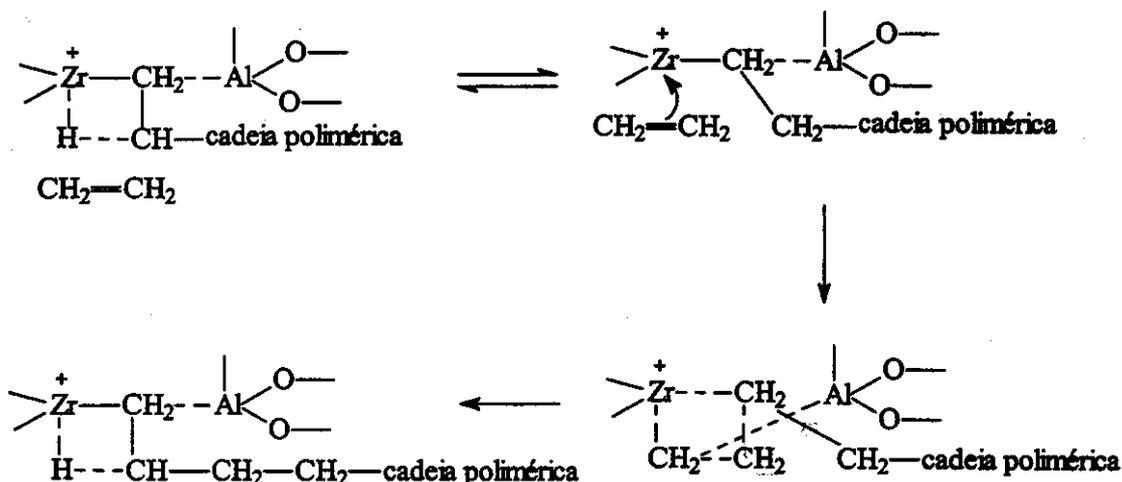


Figura 4. Mecanismo de polimerização de etileno segundo Kaminsky e Steiger.³⁹

1.2.6. EFEITO DO METALOCENO E COCATALISADOR NA ATIVIDADE CATALÍTICA

Muitos trabalhos foram realizados nos últimos anos utilizando catalisadores de Ziegler-Natta homogêneos, com o objetivo de entender o processo de polimerização. Vários estudos foram realizados variando a natureza do metaloceno como: o metal de transição, o ligante e o co-catalisador. Entretanto, uma correlação mais detalhada é dificultada devido às várias condições de polimerização utilizadas.

Os metalocenos mais utilizados para a polimerização de etileno são aqueles contendo os metais de transição do grupo 4 (Ti, Zr e Hf). Estes metalocenos têm apresentado uma atividade catalítica variada para a polimerização de etileno. Comparando os catalisadores, a atividade catalítica dos titanocenos e hafnocenos são menores do que a dos zirconocenos análogos. Isto tem sido atribuído tanto à diferença na concentração de centro ativos,⁴² quanto à diferença na força da ligação metal-carbono da cadeia polimérica.²²

A atividade catalítica dos compostos metalocênicos é altamente dependente da quantidade de MAO utilizada na polimerização. Além disso, a razão Al/M influencia a massa

molar do polímero e o perfil cinético de polimerização.⁹ O efeito da razão Al/M sobre a polimerização de etileno é resumido na Tabela 2.

Tabela 2. Efeito da razão Al/M sobre a polimerização de etileno.

Catalisador	Al/M	Condição de Polimerização	Atividade (kgPE/molZr.h.bar)	Ref.
Cp ₂ ZrCl ₂	521	[Zr]= 48 μM, 70°C, 1,4 bar	1 514	42
Cp ₂ ZrCl ₂	1 071	[Zr]= 48 μM, 70°C, 1,4 bar	1 824	42
Cp ₂ ZrCl ₂	2 125	[Zr]= 48 μM, 70°C, 1,4 bar	2 098	42
Cp ₂ ZrCl ₂	22 730	[Zr]= 1,1 μM, 70°C, 1,4 bar	29 920	42
Cp ₂ ZrCl ₂	46 730	[Zr]= 1,1 μM, 70°C, 1,4 bar	35 940	42
Cp ₂ ZrCl ₂	92 730	[Zr]= 1,1 μM, 70°C, 1,4 bar	44 698	42
Cp ₂ ZrCl ₂	4 000	[Zr]= 10 μM, 70°C, 5 bar	3 375	43
Cp ₂ ZrCl ₂	8 000	[Zr]= 5,0 μM, 70°C, 5 bar	9 122	43
Cp ₂ ZrCl ₂	160 000	[Zr]= 0,25 μM, 70°C, 5 bar	68 962	43

As várias funções desempenhadas pelo MAO como: estabilizar os cátions metalocênicos, seqüestrar impurezas, alquilar o composto metalocênico e impedir a desativação bimolecular, implicam na necessidade de se utilizar uma grande quantidade de MAO para obter elevada atividade catalítica.

O efeito do ligante coordenado ao metal de transição também tem sido muito estudado. O composto bis(ciclopentadienil)diclorozircônio(IV) é o catalisador homogêneo mais utilizado para a polimerização de etileno. O efeito do grupo substituinte no ligante ciclopentadienil (η^5 -RC₅H₄)₂ZrCl₂ (quando R=H, Me, n-Pr, i-Pr e t-Bu) foi estudado em detalhes por Tail *et al.*⁴⁴ Um aumento na atividade catalítica foi observado de acordo com a ordem t-Bu < H < i-Pr < n-Pr < Me. Resultados semelhantes têm sido relatados por Chien *et al.*⁴² e Janiak *et al.*,⁴³ com a seguinte ordem de atividade: (MeCp)₂ZrCl₂ > (EtCp)₂ZrCl₂ > Cp₂ZrCl₂ > (Me₅Cp)CpZrCl₂ > (Me₅Cp)₂ZrCl₂. Como tem sido proposto, a espécie ativa para os catalisadores de Ziegler-Natta homogêneos são intermediários catiônicos³⁸ e, portanto, o efeito estérico ou eletrônico do ligante pode estabilizar ou

desestabilizar a espécie catiônica, levando a um aumento ou diminuição da atividade catalítica.⁹

Devido ao efeito estérico, as etapas fundamentais envolvidas no processo de polimerização (migração do grupo alquil ou inserção de olefinas) podem ser aceleradas ou retardadas. O efeito hiperconjugativo do substituinte alquil pode aumentar a densidade eletrônica do ligante η^5 -ciclopentadienil, levando a um aumento da densidade eletrônica no centro metálico, aumentando assim, a taxa de polimerização.⁹ Ao contrário, quando são utilizados substituintes retiradores de elétrons, são observadas diminuições na atividade catalítica e na massa molar do polímero.⁴⁵

O aumento do volume estérico dos substituintes alquilas pode impedir a aproximação do monômero e diminuir a taxa de polimerização.⁹ Desta maneira, os efeitos estéricos e eletrônicos estão sempre misturados, e o efeito total sobre a atividade catalítica depende do balanço entre os dois. O efeito do ligante é mais facilmente observado na polimerização de propileno onde, dependendo da natureza do ligante ao redor do metal, pode-se obter polipropileno com diferentes estereoespecificidades.²²

1.2.7. MASSA MOLAR E DISTRIBUIÇÃO DA MASSA MOLAR DO POLÍMERO

1.2.4.2. A Massa Molar (MW)

A massa molar de um polímero é o resultado da competição entre o crescimento da cadeia e as diferentes reações de terminação. Os catalisadores convencionais de Ziegler-Natta produzem polímeros com massa molar extremamente alta, isto é, acima de 500 kg/mol. Com os catalisadores metalocênicos a situação é oposta. Muitos sistemas produzem somente polímeros com baixa massa molar.²² Outra característica marcante dos sistemas homogêneos é a síntese de polietileno com estreito índice de polidispersidade (PDI), que varia de 1,6 a 2,4.³⁹ O valor do PDI próximo a 2 é um indicativo da presença de espécies ativas uniformes no sistema de polimerização. Entretanto, Chien e Sugimoto⁴⁶ têm especulado que o polímero com PDI~2 não necessariamente foi produzido por um único tipo de espécie catalítica, uma vez que, se dois ou mais tipos de espécies ativas tiverem valores semelhantes para a razão k_p/k_t , polímeros com estreitos PDI podem ser obtidos.

1.2.7.3. Métodos para Aumentar a Massa Molar

A baixa massa molar dos polímeros produzidos é a principal deficiência dos catalisadores homogêneos. Entretanto, alguns caminhos podem ser utilizados para aumentar a massa molar dos polímeros:²²

1 – *Usar Hafnoceno.* Polímeros produzidos com hafnocenos têm massa molar maior do que os produzidos com zirconocenos e titanocenos análogos, devido à maior energia da ligação Hf-C, que diminui as reações de transferência de cadeia.

2 – *Reduzir a temperatura de polimerização (T_p).* Uma vez que as reações de transferência de cadeia têm maior energia de ativação que a reação de propagação, a diminuição da T_p pode eficientemente suprimir as reações de transferência, aumentando assim a massa molar.

3 – *Utilizar catalisadores heterogeneizados.* Kaminsky e Renner⁴⁷ têm relatado que a polimerização de etileno com o sistema heterogêneo en(Ind)₂ZrCl₂/MAO/SiO₂ pode produzir polietileno com massa molar 5 vezes maiores que a obtida com o sistema homogêneo análogo.

A desvantagem da utilização destes métodos para aumentar a massa molar é que eles são sempre acompanhados pela diminuição da atividade catalítica.

1.2.8. CATALISADORES SUPORTADOS

Visto que a maioria das plantas industriais de poliolefinas foram projetadas para utilizar catalisadores heterogêneos, a aplicação comercial dos catalisadores metalocênicos solúveis requer um projeto de novas plantas ou a adaptação das plantas existentes para operar com catalisadores solúveis. Um caminho encontrado para superar este problema foi imobilizar o metaloceno sobre um suporte inerte. Esta alternativa tem sido muito estudada nos últimos anos, com o objetivo de encontrar o melhor suporte e a melhor técnica para heterogeneizar os catalisadores metalocênicos.

Óxidos inorgânicos, polímeros finamente divididos, e outros materiais com grande área superficial tem sido utilizados como suporte. Os principais suportes inorgânicos utilizados são SiO₂,^{47, 49} Al₂O₃,⁵⁰ e MgCl₂.⁵¹ No entanto, materiais menos comuns como ciclodextrina,^{52, 53} poliestireno^{54, 55} e zeólitas^{56, 58} tem sido investigados. Modificações na superfície do suporte também podem ser aplicadas para melhorar a performance de catalisador. Nisto pode-se

incluir a reação do suporte com compostos organometálicos como: aluminoxanos, alquilalúminios, SiCl_4 , bem como tratamento térmico.⁵⁹

As principais rotas para a imobilização dos metallocenos sobre esses suportes podem ser classificadas de acordo com quatro metodologias distintas:

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

Método 2. Envolve a imobilização do MAO sobre o suporte, seguido pela reação com o metalloceno. Uma versão modificada deste método envolve a substituição do MAO por um alquilalúminio.

Método 3. Envolve praticamente a síntese do catalisador sobre o suporte, sendo primeiramente imobilizados os ligantes seguido da adição do haleto metálico.

Nos métodos 1 e 2 os catalisadores ou cocatalisadores são misturados fisicamente com o suporte na presença de solvente, sendo o tolueno o solvente mais utilizado. Já no método 3 os metallocenos estão ligados quimicamente ao suporte. Este método de síntese envolve várias etapas, que são mostradas na Figura 5.

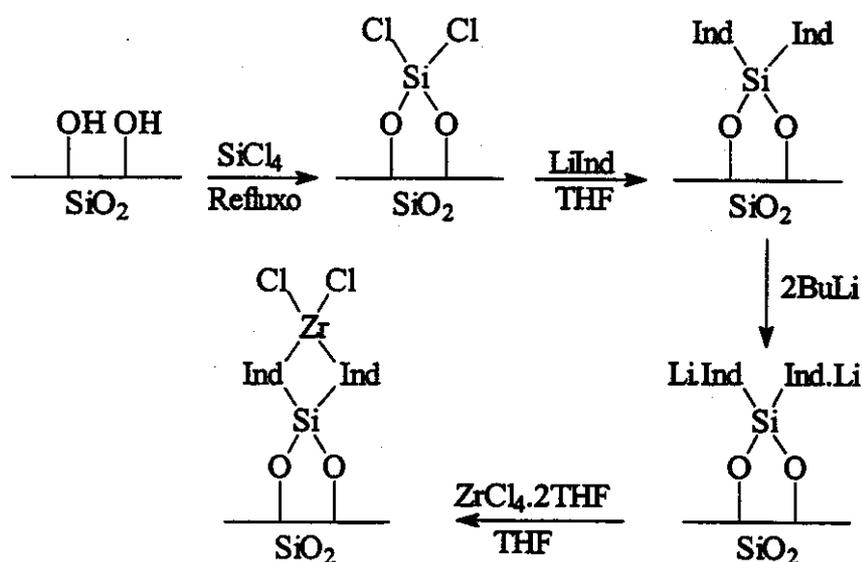


Figura 5. Preparação de metalloceno suportado através da fixação dos ligantes sobre a superfície da SiO_2 .⁶⁰

1.2.8.1. Mecanismo de Formação do Sítio Ativo nos Catalisadores Suportados.

Já está bem estabelecido que a imobilização de moléculas organometálicas sobre suportes inorgânicos pode alterar drasticamente sua atividade catalítica. No entanto, a estrutura e a química do catalisador resultante ainda são desconhecidas. Como esses sistemas são heterogêneos, poucas são as formas de se analisar detalhadamente o seu comportamento químico e físico. Além disso, os catalisadores podem formar vários tipos de sítios ativos, com diferentes estruturas e reatividades sobre a superfície do suporte. Isto dificulta o trabalho de elucidar os detalhes da química dos catalisadores heterogêneos.⁶¹

Recentemente, Soga e Nakatani⁶² propuseram um mecanismo para o sistema SiO₂/MAO/Cp₂ZrCl₂ (Figura 6), quando a sílica é primeiramente tratada com MAO antes do contato com o metalloceno.

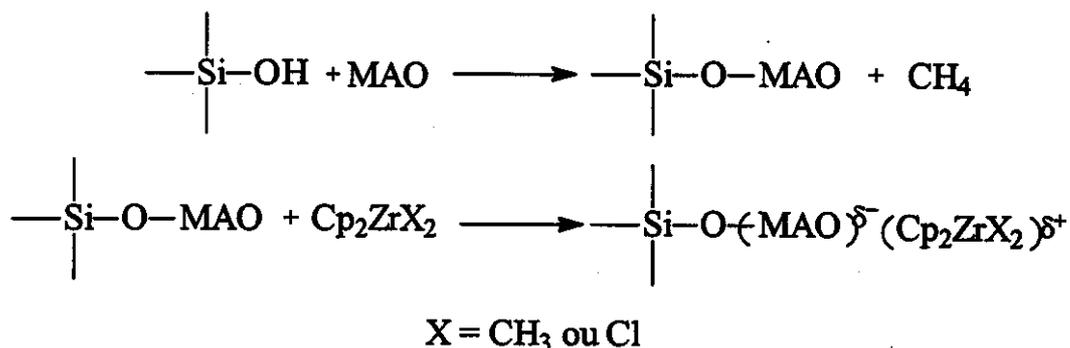


Figura 6. Mecanismo de formação do sítio ativo em catalisadores heterogêneos.⁶²

O MAO se liga quimicamente à superfície da SiO₂ reagindo com os grupos hidroxila, e no segundo estágio, o metalloceno reage com o MAO fixado sobre SiO₂ para formar o metalloceno suportado. Este catalisador pode ser ativado com MAO ou alquilalumínio.

1.2.8.2. Efeito da Heterogenização do Metalloceno Sobre a Atividade Catalítica e Características dos Polímeros

Os metallocenos suportados não-estereorrígidos, bem como os estereorrígidos, tem sido utilizados para a polimerização de etileno. Observa-se que as razões Al/M usadas, nestes sistemas, são significativamente menores (geralmente de 50 – 500) do que as relatadas para os sistemas homogêneos.⁵⁹ A necessidade de uma quantidade menor de MAO nos catalisadores suportados tem sido atribuída à imobilização dos metallocenos, prevenindo assim a sua desativação pelo processo bimolecular, uma importante rota de desativação no caso dos sistemas homogêneos.⁴⁹ A atividade catalítica dos sistemas suportados é, entretanto, geralmente menor do que a obtida com os sistemas solúveis. Além disso, os sistemas suportados produzem geralmente PE com larga PDI (2-5). Este aumento tem sido atribuído à interação entre o metalloceno e o suporte, levando à formação de diferentes sítios ativos, e aos efeitos estéricos e eletrônicos.⁵⁸

Uma comparação do desempenho do Cp_2ZrCl_2 suportado em sílica (método 1) e sílica pré-tratada com MAO (método 2), foi reportada por Sacchi *et al.*⁴⁹ O sistema com a sílica pré-tratada exibiu uma maior atividade. No entanto, o sistema com a impregnação direta do metalloceno produziu polímeros com massas molares maiores. Um comportamento similar foi observado por Chen *et al.*⁶³ na polimerização de etileno e propileno com metalloceno estereorrígido, suportado diretamente sobre a SiO_2 ou SiO_2 modificada com MAO.

Um outro tipo de suporte utilizado recentemente pertence à classe das peneiras moleculares, grande área superficial, estrutura de poros bem definidas e uma estreita distribuição do tamanho de poro.⁶⁴ Braga *et al.*⁶⁵ utilizaram zeólitas como suporte de catalisadores zirconoceno-MAO para a polimerização de etileno. Os zirconocenos Cp_2ZrCl_2 e $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ foram suportados em zeólita Y contendo MAO em sua superfície (formado pela reação do TMA com as hidroxilas superficiais da zeólita Y), e exibiram a mesma atividade catalítica dos catalisadores precursores. No entanto, a análise cinética indica que algumas diferenças interessantes existem entre o sistema homogêneo e o heterogêneo. A variação da taxa de polimerização com o tempo indicou que o sistema homogêneo é inicialmente mais ativo do que o sistema suportado, mas apresentou um típico perfil de decaimento cinético,

enquanto o sistema heterogêneo demonstrou uma maior estabilidade durante a reação de polimerização. O efeito do suporte na polimerização de etileno são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Efeito do suporte na polimerização de etileno, utilizando MAO como cocatalisador.

Catalisador	Al/Zr	Condições de Polimerização	Atividade kgPE/molZr.h.bar	Ref.
Cp ₂ ZrCl ₂ /SiO ₂ -TMCS ^{a)}	100	T = 80°C, 10 bar, 1 h	55	66
Cp ₂ ZrCl ₂ /SiO ₂ -TMCS ^{a)}	300	T = 80°C, 10 bar, 1 h	540	66
Cp ₂ ZrCl ₂ /SiO ₂ -TMCS ^{a)}	1000	T = 80°C, 10 bar, 1 h	1 638	66
Cp ₂ ZrCl ₂ /NaY-MAO	186	T = 50°C, 8 bar, 1 h	14	58
Cp ₂ ZrCl ₂ /NaY-MAO	242	T = 50°C, 8 bar, 1 h	132	58
Cp ₂ ZrCl ₂ /NaY-MAO	560	T = 50°C, 8 bar, 1 h	201	58
Cp ₂ ZrCl ₂ /NaY-MAO	560	T = 70°C, 8 bar, 1 h	428	58
Cp ₂ ZrCl ₂ /SiO ₂ -MAO	100	T = 70°C, 5,5 bar, 1 h	754	67
Cp ₂ ZrCl ₂ /SiO ₂	500	T = 50°C, 1 bar, 1 h	207	68
Cp ₂ ZrCl ₂ /SiO ₂ -MAO	500	T = 70°C, 1 bar, 1 h	327	68
Cp ₂ ZrCl ₂ /SiO ₂	300	T = 50°C, 1 bar, 1 h	103	68
Cp ₂ ZrCl ₂ /SiO ₂ -MAO	300	T = 50°C, 1 bar, 1 h	245	68

a) TMCS = Trimetilclorosilano

1.3. PENEIRAS MOLECULARES

As peneiras moleculares são materiais que contêm pequenas aberturas de dimensões moleculares em sua estrutura. O nome peneira molecular foi sugerido devido a esses materiais adsorverem moléculas que são menores do que a abertura de seus poros, podendo ser utilizadas para separar moléculas de diferentes tamanhos.⁶⁹

Nos últimos 50 anos foram sintetizados vários tipos de peneiras moleculares micro e mesoporosas, com composições químicas e estruturais variadas. A Figura 7 apresenta as várias classes de peneiras moleculares.

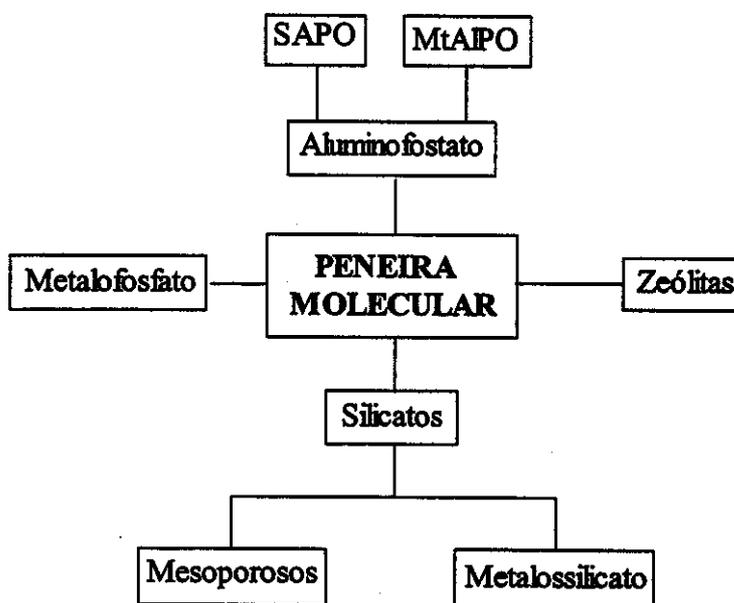


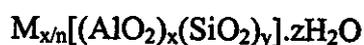
Figura 7. Algumas classes de peneiras moleculares.

Dentre estas classes, as zeólitas são as mais importantes, pois encontram ampla aplicação industrial, como na absorção seletiva de poluentes e como catalisadores em importantes processos petroquímicos (craqueamento catalítico, hidrocraqueamento e isomerização de alcanos e xilenos).⁷⁰

1.3.1. Zeólitas

As zeólitas apresentam uma estrutura cristalina altamente ordenada, formada por uma combinação tridimensional de tetraedros TO_4 ($T = Al, Si$ e outros) unidos pelos átomos de oxigênio. A estrutura apresenta canais e/ou cavidades regulares e uniformes, com dimensões da ordem de alguns ângstrons, cujo diâmetro depende do tipo da zeólita. No interior desses poros situam-se os cátions de compensação e as moléculas de água, os quais possuem grande liberdade de movimento, permitindo troca iônica e desidratação.⁷¹

A composição de uma zeólita pode ser representada por:



onde M é um cátion de valência n .

As zeólitas apresentam várias estruturas que diferem não somente no tipo e dimensão de seus sistemas de poros, mas também no tamanho da abertura dos poros. O diâmetro do poro depende do número de átomos T no anel, e são classificados como poros pequenos, médios e grandes ($\leq 8, 10$ e 12 átomos T , respectivamente).⁷² A zeólita Y (estrutura faujasita, Figura 8) apresenta poros grandes, com canais de $7,4 \text{ \AA}$ de diâmetro, formados por 12 átomos T e cavidades de $13,7 \text{ \AA}$ de diâmetro.⁷³

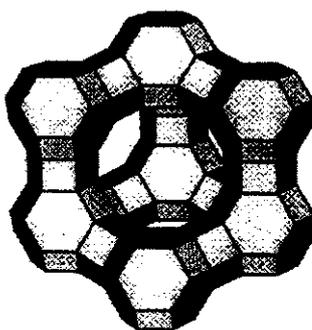


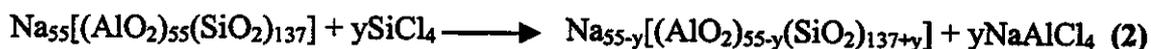
Figura 8. Representação esquemática da estrutura da Zeólita Y .

A zeólita Y , mais utilizada comercialmente, tem uma razão SiO_2/Al_2O_3 que varia de $5,0$ a $6,0$. Para obter razões SiO_2/Al_2O_3 maiores, as zeólitas sofrem um processo denominado

desaluminação, onde os íons de alumínio são removido parcialmente ou totalmente da estrutura por vapor d'água⁷⁴

No processo Degussa,⁷⁵ a zeólita NaY é desaluminada pela substituição isomórfica dos átomos de alumínio por átomos de silício, usando tetracloreto de silício (SiCl₄) gasoso, a 250-500°C. O produto de reação, NaAlCl₄, é removido da cavidade pela lavagem com água. Dependendo da temperatura utilizada, este processo pode causar pequenos danos à estrutura, que podem ser detectados pela formação de mesoporos. Com este método podem ser obtidas razões SiO₂/Al₂O₃ maiores que 200 e zeólitas altamente hidrofóbicas.

Na equação 2, é esquematizado o método de desaluminação da zeólita Y com razão SiO₂/Al₂O₃ de 5,0.



1.3.2. AIPO-VPI-5

Um significativo avanço na síntese de peneiras moleculares ocorreu em 1982 quando Wilson *et al.*⁷⁶ descobriram uma nova classe de materiais cristalinos microporosos, os aluminofosfatos (AIPO), com poros unidimensionais de aproximadamente 8,0 Å de diâmetro. Os AIPOs possuem uma razão Al/P igual a 1, e exibem uma ampla diversidade de estruturas, dentre as quais algumas semelhantes à dos aluminosilicatos. Eles apresentam estruturas tridimensionais neutras, formadas por tetraedros AlO₄ e PO₄ alternados, não possuindo, assim, cátions de compensação. Apesar de possuírem estruturas eletricamente neutras, exibem propriedades fracamente ácidas, devido a defeitos estruturais.⁷⁷

A maioria dos aluminofosfatos apresenta boa estabilidade térmica e superfície hidrofílica. O volume do poro varia entre 0,04 e 0,35 cm³/g, com diâmetros de 3 a 12 Å.⁷⁸ A composição do AIPO-VPI-5 pode ser representada por:



Em 1988, Davis e colaboradores⁷⁹ reportaram a síntese do VPI-5 (Figura 9), um aluminofosfato com 18 átomos T no anel, com uma abertura de poro de cerca de 12,0 Å. A denominação VPI-5 é a abreviação de *Virginia Polytechnic Institut number 5*, onde o material foi sintetizado em 1988.

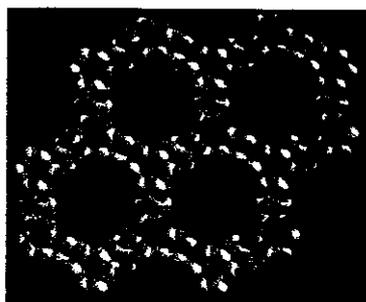


Figura 9. Representação esquemática da estrutura do AlPO-VPI-5.⁸⁰

Além de possuir um diâmetro de poro extra grande (>12 átomos T), o VPI-5 possui uma característica especial. O direcionador de estrutura utilizado na síntese (geralmente n-dipropilamina) não permanece nos canais do produto final, não sendo necessária a sua remoção por calcinação.

1.3.3. MCM-41

No início dos anos 90, Yanagisawa *et al.*⁸¹ decreveram a preparação de peneiras moleculares mesoporosas com tamanho de poros uniforme. Em 1992, pesquisadores da Mobil Reserch & Development Corporation reportaram a síntese de silicalitas mesoporosas com uma distribuição de tamanhos de poros uniforme em condições alcalinas, denominadas M41S.^{82, 83} Nesta família encontramos peneiras moleculares com estruturas hexagonal (MCM-41), cúbica (MCM-48) e lamelar (MCM-50), que variam com a razão surfactante/SiO₂ (Figura 10).

A abertura de poro dessas peneiras moleculares pode ser controlada variando-se o tamanho da cadeia carbônica do surfactante, adicionando-se substâncias químicas auxiliares ou alterando-se as condições de reação. O diâmetro de poro medido da MCM-41 aumenta de 18 para 22 e 37 Å quando o comprimento da cadeia do surfactante é aumentada de 8 para 12 e 16 átomos de carbono, respectivamente.⁸²

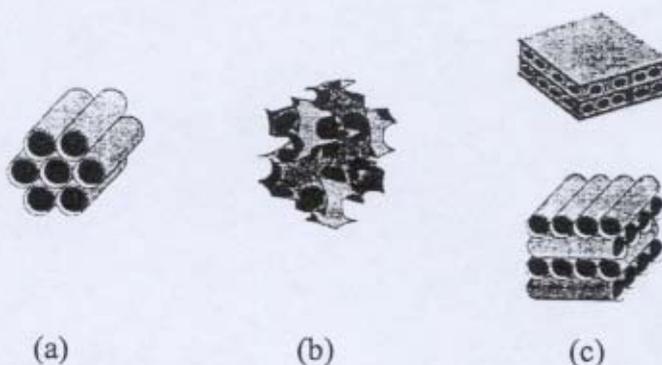


Figura 10. Estruturas da MCM-41 (a), MCM-48 (b) e MCM-50 (c).⁸⁴

A utilização destas peneira moleculares como suporte para os catalisadores metalocênicos tem sido pouco explorada na literatura. Entretanto, os primeiros resultados indicam que estes sistemas catalíticos apresentam grande potencial para a polimerização de olefinas.^{56-58,65, 85}

2. OBJETIVOS

1. Heterogeneizar o complexo de zircônio bis(ciclopentadienil)diclorozircônio(IV) nas paneiras moleculares: zeólita Y, AIPO-VPI-5 e MCM-41.
2. Testar os catalisadores heterogeneizados na polimerização de etileno na presença de MAO como cocatalisador, a fim de:
 - 2.1. Obter polímeros com boa distribuição morfológica, difíceis de serem obtidos com o sistema homogêneo;
 - 2.2. Reduzir a quantidade de MAO empregada atualmente, viabilizando sua utilização em escala industrial.
 - 2.3. Obter polímeros com massas molares maiores.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. REAGENTES

Zeólita NaY desaluminada (Wessalith[®], Si/Al > 100, Degussa), Sílica amorfa (Aerosil 200, Degussa), Metassilicato de sódio (Aldrich), Brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr, Aldrich), Hidróxido de tetrametilamônio a 25% (TMAOH, Aldrich), Tolueno (Merck), Tetraidrofurano (Merck), Ciclopentadieneto de sódio (Aldrich), Tetracloreto de zircônio (Aldrich), Clorofórmio (Merck), Metilaluminoxano (10% Al em tolueno, Akzo), Pseudoboemita (Condea), Ácido Fosfórico 85% (Merck), di-n-propilamina (Aldrich), Etileno (Petroquímica União), Decaidronaftaleno (Decalina, Aldrich), 1,2,4-triclorobenzeno (Aldrich).

3.2. ASPECTOS GERAIS

Todas as reações envolvendo a síntese e manipulação dos catalisadores foram feitas sob atmosfera inerte, utilizando uma linha de vácuo/argônio. O argônio foi purificado através da passagem por 4 colunas contendo:

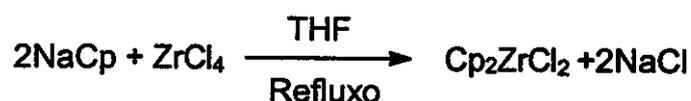
- 1) anéis de vidro impregnados com um catalisador à base de cobre capaz de converter O₂ em H₂O (catalisador BTS clássico), mantidos a aproximadamente 70°C através de uma resistência elétrica.
- 2) pastilhas de hidróxido de sódio (agente secante)
- 3) anéis de vidro e pentóxido de fósforo em pó,
- 4) peneira molecular de 4 Å.

3.3. TRATAMENTO DOS SOLVENTES

Os solventes utilizados, tolueno, pentano e tetraidrofurano (THF), foram secos com sódio metálico sob refluxo e em atmosfera de argônio até a solução tornar-se azul na presença de benzofenona. Os solventes foram destilados imediatamente antes de serem utilizados.

3.4. SÍNTESE DO BIS(CICLOPENTADIENIL)DICLOROZIRCÔNIO(IV)

O zirconoceno foi preparado como descrito por Wilkinson e Birmingham⁸⁶, pela reação do ciclopentadieneto de sódio (NaCp) com cloreto de zircônio(IV), tendo tetraidrofurano como solvente.



Procedimento:

Em um balão de três bocas, equipado com um condensador de refluxo e um funil com equalizador de pressão, foram adicionados 20 mL de THF e 1,3 g (0,02 mol) de NaCp. Em seguida foi adicionado lentamente uma suspensão de 2,3 g (0,01 mol) de tetracloreto de zircônio em THF. A solução resultante foi refluxada sob agitação por 3 horas. O solvente foi, então, removido sob pressão reduzida.

O resíduo foi transferido para um cartucho de um extrator Soxhlet e extraído continuamente com clorofórmio aquecido (~200mL). O extrato de clorofórmio foi resfriado em um banho de gelo com acetona, e os cristais foram separados por filtração e lavados com pentano, obtendo-se 0,80 g do produto

3.4.1. Caracterização do bis(ciclopentadienil)diclorozircônio(IV)

O zirconoceno foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho (4000-400 cm^{-1}) com resolução 4 cm^{-1} , em um espectrômetro Bomem MB-Series, utilizando a técnica de pastilhas de KBr, e por espectrometria de massas em um espectrômetro Shimadzu-QP5000, utilizando a técnica de impacto de elétrons.

3.5. SÍNTESE DAS PENEIRAS MOLECULARES:

3.5.1. Zeólita Y

A zeólita Y, desaluminada (DAY), foi adquirida junto a Degussa AG, e utilizada sem qualquer tratamento. Ela apresenta uma razão Si/Al > 100 e um volume microporoso de 0,3 mL/g.

3.5.1. AIPO-VPI-5

O AIPO-VPI-5 foi sintetizado de acordo com o método descrito por Davis *et al.*⁸⁷: Num béquer de Teflon, 6,9 g de pseudoboehmita foram misturados com 20 mL de água destilada, sob agitação magnética. Em seguida, foram adicionados 11,5 g de ácido fosfórico 85% diluído em 11 mL de água destilada, ocorrendo a formação de um gel branco. Depois de 2 h de envelhecimento sob agitação magnética à temperatura ambiente, 5,1 g de di-*n*-propilamina foram adicionados ao gel resultante, deixando-o envelhecer por mais 2 h. O gel foi então transferido para uma autoclave de aço revestida com Teflon e submetido à cristalização sob pressão autógena a 140-150°C em uma estufa. Depois de 4 h, a autoclave foi resfriada sob água corrente. O material resultante foi transferido para uma peneira 250 mesh e lavado sobre a malha da peneira com água destilada em abundância, a fim de separar o sólido do gel não-cristalizado. O sólido foi filtrado sob vácuo e seco à temperatura ambiente em dessecador por 12 h. O rendimento da peneira molecular foi de aproximadamente 2,5 g.

3.5.2. MCM-41:

A MCM-41 foi sintetizada conforme método desenvolvido em nosso laboratório, através de reações de géis contendo metassilicato de sódio, sílica amorfa (Aerosil-200), brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr) e hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH). A composição molar do gel de síntese foi 1 SiO₂ : 0,209 CTMABr : 0,080 TMAOH : 126,2 H₂O. O gel foi submetido a tratamento hidrotérmico sob refluxo por 16 h. O produto final foi filtrado, lavado com água e seco em estufa. A remoção do agente direcionador orgânico (CTMABr) da MCM-41 foi feita por calcinação a 540°C sob fluxo (100 mL.min⁻¹) de nitrogênio por 1 h e ar sintético (20% de O₂ em N₂) por 6 h. O rendimento da MCM-41 após a calcinação foi de aproximadamente 1,5 g.

3.5.3. Caracterização das peneiras moleculares

3.5.3.1. Difração de raios-X

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Shimadzu modelo XD-3A, com radiação Cu K α . Os espectros foram registrados entre $2\theta = 1,5^\circ$ e 50° , com uma velocidade de varredura de $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$.

3.5.3.2. Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas sob fluxo de nitrogênio ($100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) em uma termobalança DuPont 951 TGA. A velocidade de aquecimento foi de $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, na faixa de 25°C a 1000°C .

3.5.3.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho

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

3.5.3.4. Análise da Morfologia das Peneiras Moleculares

A morfologia das peneiras moleculares foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura em um microscópio eletrônico JEOL, modelo JSM-T300, usando uma tensão de 25 kV e ampliação de 1500 a 7500 vezes. Medidas qualitativas de distribuição dos metais nas amostras foram feitas em um espectrômetro de raios-X de energia dispersiva Noram (EDS), acoplado ao microscópio eletrônico.

3.5.3.5. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{27}Al e ^{29}Si

A zeólita Y foi analisada por espectroscopia de ressonância magnética nuclear ^{27}Al e ^{29}Si utilizando-se um espectrômetro Bruker AC 300/P. O espectro de ^{29}Si foi obtido utilizando-se a técnica de rotação em ângulo mágico com polarização cruzada (CP MAS, $59,628 \text{ MHz}$, a $4 \mu\text{s}$ - $\theta = \pi/2$ - com repetição de pulso a cada $6,0 \text{ s}$) tendo os deslocamentos químicos por referência o sinal do tetrametilssilano (TMS). O espectro de ^{27}Al foi obtido utilizando-se a técnica de rotação em ângulo mágico com desacoplamento de alta potência (HPDEC, $104,3 \text{ MHz}$, a $1,0 \mu\text{s}$ - $\theta = \pi/12$ - com repetição de pulso a cada $0,2 \text{ s}$) tendo por referência o sinal do $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

3.6. PREPARAÇÃO DO SUPORTE CATALÍTICO

NaY/MAO/Cp₂ZrCl₂: 1,0 g da peneira molecular e 2 mL de MAO (6,2 mmol de Al, em tolueno) foram agitados por 24 h a 50°C. O sólido resultante foi lavado 5 vezes com 150 mL de tolueno, seco a 25°C sob vácuo, e impregnado com 35 mg (0,12 mmol) de Cp₂ZrCl₂ dissolvidos em 5 mL de tolueno. O sistema foi mantido sob vigorosa agitação a 50°C por 24 h. A parte sólida foi lavada 15 vezes com 300 mL de tolueno, para remover o excesso do Cp₂ZrCl₂, e seca sob vácuo por 6 h.

VPI-5/MAO/Cp₂ZrCl₂: 1,0 g da peneira molecular foi inicialmente aquecido a 80°C por 2 h sob vácuo para a remoção das moléculas de água. Em seguida, 2 mL de MAO (6,2 mmol de Al, em tolueno) foram adicionados, e o sistema foi agitado por 24 h a 50°C. O sólido resultante foi lavado 5 vezes com 150 mL de tolueno, seco a 25°C sob vácuo, e impregnado com 35 mg (0,12 mmol) de Cp₂ZrCl₂, dissolvidos em 5 mL de tolueno. O sistema foi mantido sob vigorosa agitação a 50°C por 24 h. A parte sólida foi lavada 15 vezes com 300 mL de tolueno, para remover o excesso do Cp₂ZrCl₂, e seco sob vácuo por 6 h.

MCM-41/MAO/Cp₂ZrCl₂: 1,0 g de MCM-41 foi inicialmente aquecido a 450°C por 24 h sob fluxo de nitrogênio. Em seguida, 2 mL de MAO (6,2 mmol de Al, em tolueno) foram adicionados, e o sistema foi agitado por 3 h a 50°C. O sólido resultante foi lavado 5 vezes com 150 mL de tolueno, seco a 25°C sob vácuo, e impregnado com 63 mg (0,215 mmol) de Cp₂ZrCl₂, dissolvidos em 10 mL de tolueno. O sistema foi mantido sob vigorosa agitação a 50°C por 2 h. A parte sólida foi lavada 15 vezes com 300 mL de tolueno, para remover o excesso do Cp₂ZrCl₂ e seco sob vácuo por 6 h.

3.7. POLIMERIZAÇÃO

As polimerizações foram realizadas em um reator Büchi de 1L, equipado com um agitador mecânico. Foram adicionados 50-100 mg dos catalisadores suportados, 200 mL de tolueno, 0,5-1,0 mL de MAO (10% Al em tolueno, Akzo Nobel) e 2 bar de etileno. Também foram realizadas polimerizações em fase homogênea utilizando 4,77 mmol do catalisador

Cp_2ZrCl_2 , 3,0 mL de MAO e 200mL de tolueno. As temperaturas de polimerização foram variadas entre 50 e 80°C. Após 30 min, as polimerizações foram interrompidas pela adição de etanol. Os polímeros foram filtrados, lavados com excesso de etanol e secos em estufa a 60°C por 4h.

3.8. ANÁLISE DE ZIRCÔNIO E ALUMÍNIO

As quantidades de zircônio e alumínio nos catalisadores, foram determinadas por Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). Algumas condições operacionais são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Condições operacionais utilizadas no ICP-OES para a determinação de zircônio e alumínio.

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

3.9. ANÁLISE DA MORFOLOGIA DOS POLÍMEROS

A morfologia dos polímeros foi analisada por microscopia eletrônica de varredura em um microscópio eletrônico JEOL, modelo JSM-T300, usando uma tensão de 25 kV e ampliação de 1500 a 7500 vezes. Medidas qualitativas de distribuição dos metais nas amostras foram feitas em um espectrômetro de raios-X de energia dispersiva Noram (EDS), acoplado ao microscópio eletrônico. As partículas maiores dos polímeros foram analisadas no microscópio óptico Micronal, modelo CBA-K.

3.10. DETERMINAÇÃO DA MASSAS MOLARES.

3.10.1. Medidas Viscosimétricas

A. Preparação das soluções

As soluções dos polímeros foram preparadas dissolvendo 100-200 mg da amostra em 25 mL de decalina a 135°C. Para cada polímero foi preparado sete soluções com concentrações diferentes.

B. Medidas de viscosidade

As viscosidades foram determinadas utilizando-se um viscosímetro tipo Cannon-Fenske (n° 50). O viscosímetro foi colocada na posição vertical em um banho termostaticado a 135°C. As soluções preparadas como descrito no item A, foram transferidas para o viscosímetro e mantidas em repouso durante 10 min. As soluções foram aspiradas, com o auxílio de uma pêra, acima da marca de referência superior do viscosímetro. O tempo de escoamento foi obtido pela passagem entre as duas marcas de referência (superior e inferior) do viscosímetro. Para cada solução foram realizadas três medidas de escoamento.

As viscosidades intrínsecas $[\eta]$ foi obtida a partir da extrapolação do gráfico de viscosidade inerente ($\ln\eta_r/C$) e viscosidade reduzida (η_{sp}/C) em função da concentração para $C \rightarrow 0$. O valor obtido foi usado para determinar a massa molar média viscosimétrica (\bar{M}_v) do polímero através da equação de Mark-Houwink:⁸⁸

$$[\eta] = K \cdot \bar{M}_v^a$$

onde K e a são constantes. Para polietileno obtido pelo processo Ziegler-Natta, numa faixa de massa molar entre 20 a 1050 kg.mol⁻¹, os valores das constantes são: $K = 62 \times 10^{-3}$ mL.g⁻¹ e $a = 0,70$.⁸⁹

3.10.2. Cromatografia de Permeação em Gel.

A polidispersidade e as massas molares médias, \bar{M}_w e \bar{M}_n , dos polímeros foram determinados por cromatografia de permeação em gel (GPC), em um cromatógrafo Waters 150-V. Os cromatogramas foram obtidos estabelecendo-se as seguintes condições:

Fase Móvel: 1,2,4-triclorobenzeno contendo Irganox 1046 (BASF) como estabilizante.

Fase Estacionária: 3 colunas lineares HT6E com diâmetros de poros de 500 a 10^7 Å.

Temperatura: 140°C

Volume de Injeção: 400 μL

Velocidade de Fluxo: 1 mL.min⁻¹.

Concentração das amostras: 0,2% (p/v).

O cálculo da massa molar média numérica, (\bar{M}_n), depende do número de moléculas e é definido por:⁹⁰

$$\bar{M}_n = \sum_i (n_i M_i / n_i)$$

sendo M_i a massa molar de cada componente i , e n_i o número deste componente presente no polímero.

A massa molar média em peso (\bar{M}_w) também depende da massa das moléculas de cada componente i , e é expressa por:⁹⁰

$$\bar{M}_w = \sum_i (n_i M_i^2 / n_i M_i)$$

Uma estimativa da polidispersidade do polímero é obtida pela relação \bar{M}_w / \bar{M}_n .

3.11. DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA DE FUSÃO DOS POLÍMEROS

A temperatura de fusão (T_f) e o calor de fusão (ΔH) dos polímeros foram determinados por calorimetria diferencial de varredura (DSC 2910 TA Instruments), com uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, entre -150 a 200°C. A temperatura de fusão e o calor de fusão foram obtidos no segundo aquecimento. A calibração do aparelho foi realizada com índio metálico.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES CATALÍTICOS

A caracterização tanto do zirconoceno como das peneiras moleculares tem sido extensivamente discutida na literatura, o que facilita a interpretação dos resultados obtidos.

4.1.1. Caracterização do Zirconoceno

O zirconoceno foi caracterizado por espectrometria de massas e por espectroscopia na região do infravermelho ($4000-400\text{ cm}^{-1}$). O espectro de massas do Cp_2ZrCl_2 (Figura 11) mostra que a maioria dos fragmentos do zirconoceno são devidos à perda de radicais ciclopentadienil, átomos de cloro ou eliminação de acetileno, como descrito na literatura.^{91, 92}

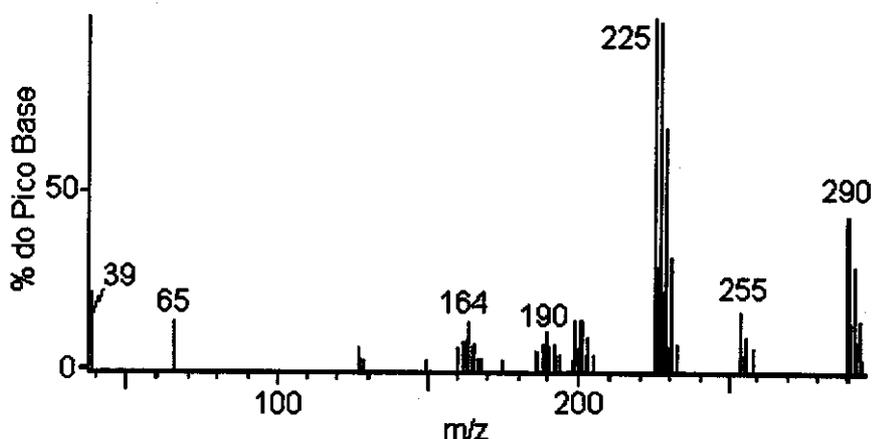


Figura 11. Espectro de massas do Zirconoceno.

Os prováveis caminhos de fragmentação do zirconoceno são mostrados na Tabela 5, sendo listados somente os picos mais importantes. O fragmento mais abundante, o íon CpZrCl_2^+ , é formado pela perda de um radical ciclopentadienil do zirconoceno. A provável formação do fragmento m/z 39 se deve à ruptura do anel C_5H_5^+ , originando o íon C_3H_3^+ e uma

molécula neutra de acetileno. Tanto o espectro de massas como seus fragmentos estão de acordo com os obtidos por Reid *et al.*⁹² e Dillard e Kiser.⁹³

Tabela 5. Prováveis processos de fragmentação do Cp_2ZrCl_2 .⁹²

Íon	m/z	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2^+$ →
$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2^+$	290	—
Cp_2ZrCl^+	255	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}^+ + \text{Cl}^\cdot$
CpZrCl_2^+	225	$\text{CpZrCl}_2^+ + \text{Cp}^\cdot$
CpZrCl^+	190	$\text{CpZrCl}^+ + \text{Cl}^\cdot + \text{Cp}$
$(\text{C}_3\text{H}_3)\text{ZrCl}^+$	164	$(\text{C}_3\text{H}_3)\text{ZrCl}^+ + \text{Cp} + \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Cl}^\cdot$
Cp^+	65	$\text{Cp}^+ + \text{CpZrCl}_2$
C_3H_3^+	39	$\text{C}_3\text{H}_3^+ + \text{CpZrCl}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$

O espectro no infravermelho do Cp_2ZrCl_2 (Figura 12) apresentam bandas características em 3101 cm^{-1} (deformação axial do C-H), 1437 cm^{-1} (vibrações do ciclopentadienil, envolvendo as deformações axiais das ligações C-C do anel), 1013 cm^{-1} (deformação angular no plano) e 813 cm^{-1} (banda intensa, resultante da deformação angular fora do plano das ligações C-H do anel), e estão de acordo com a literatura.⁹⁴

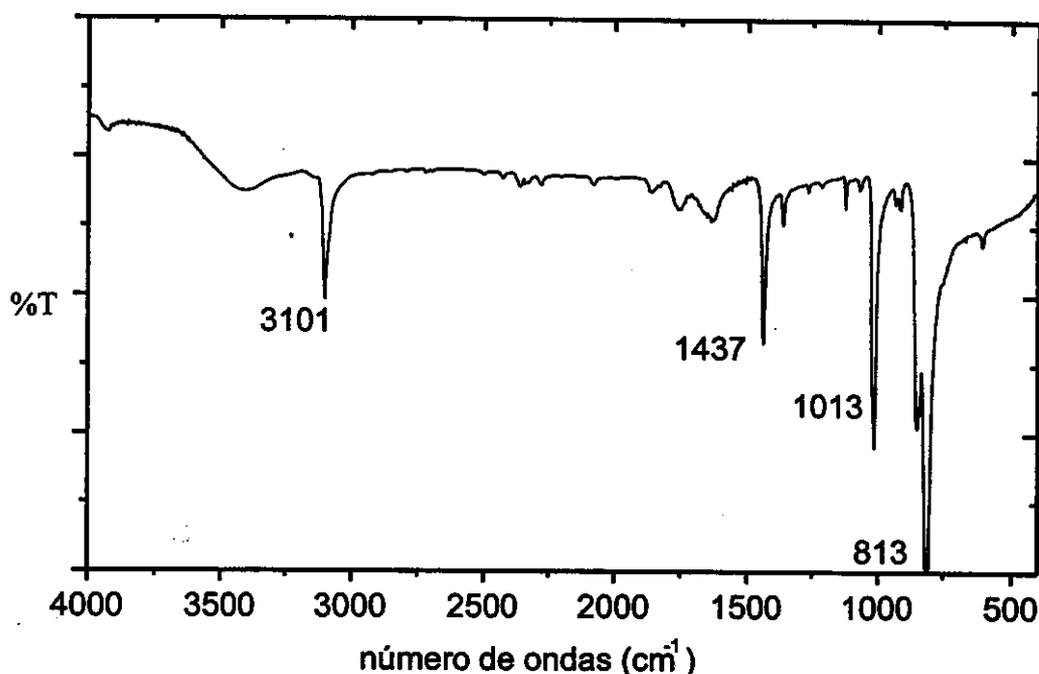


Figura 12 Espectro no Infravermelho do Cp_2ZrCl_2 sintetizado.

4.1.2. Caracterização da MCM-41

Difração de raios-X

O difratograma da MCM-41, Figura 13, mostra 4 picos situados entre $2\theta = 2$ a 7° . Estes sinais de reflexão podem ser indexados a uma unidade de cela hexagonal.⁸⁴ De acordo com Chenite *et al.*,⁹⁵ os canais do material assumem uma conformação hexagonal, de modo a manter constante a espessura das paredes e maximizar a superfície de interação surfactante:silicato. Como o arranjo atômico da MCM-41 não é cristalino, Cheng *et al.*⁹⁶ sugeriram que o termo cristalinidade seja usado apenas como referência à disposição regular dos canais, que representa o único elemento de ordem no material.

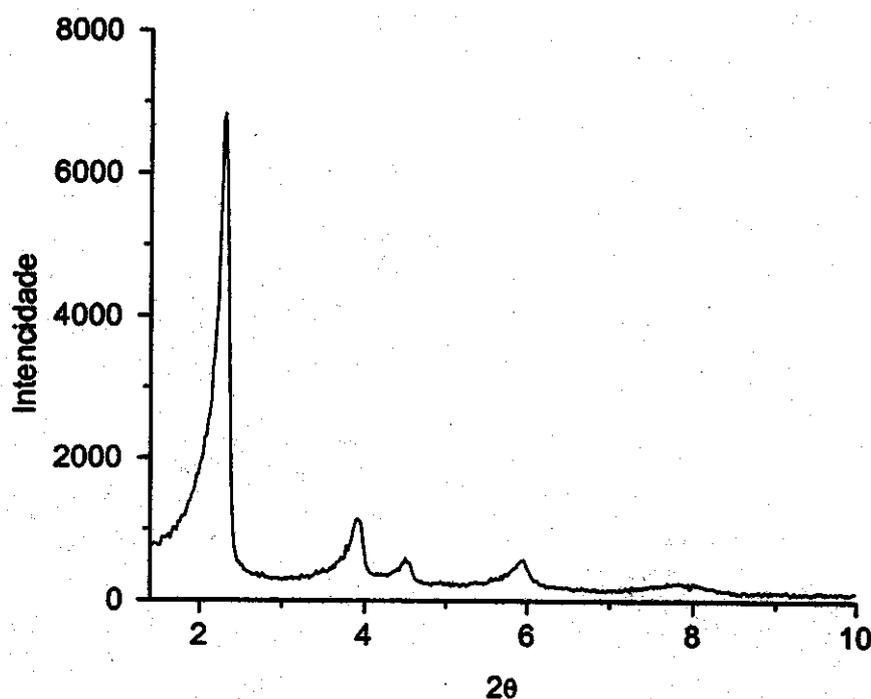


Figura 13. Difratograma da MCM-41 calcinada.

Espectroscopia no Infravermelho

O espectro no infravermelho da MCM-41, Figura 14, apresenta vibrações semelhantes às das sílicas amorfas. No espectro da MCM-41 não calcinada, observamos duas bandas a 2916 cm^{-1} e 2844 cm^{-1} relativas ao estiramento C-H de grupos CH_3 - e CH_2 - do agente direcionador, uma banda a 1629 cm^{-1} , relativa à deformação da ligação O-H da água, e uma banda a 1489 cm^{-1} devida à deformação da ligação C-H em grupos CH_2 - do agente direcionador.⁹⁷ Na região entre 1400 e 450 cm^{-1} temos as bandas referentes às vibrações fundamentais da rede.⁹⁸ No espectro no infravermelho da MCM-41 calcinada, observa-se o desaparecimento das bandas dos agente direcionador, indicando assim, sua remoção durante a calcinação.

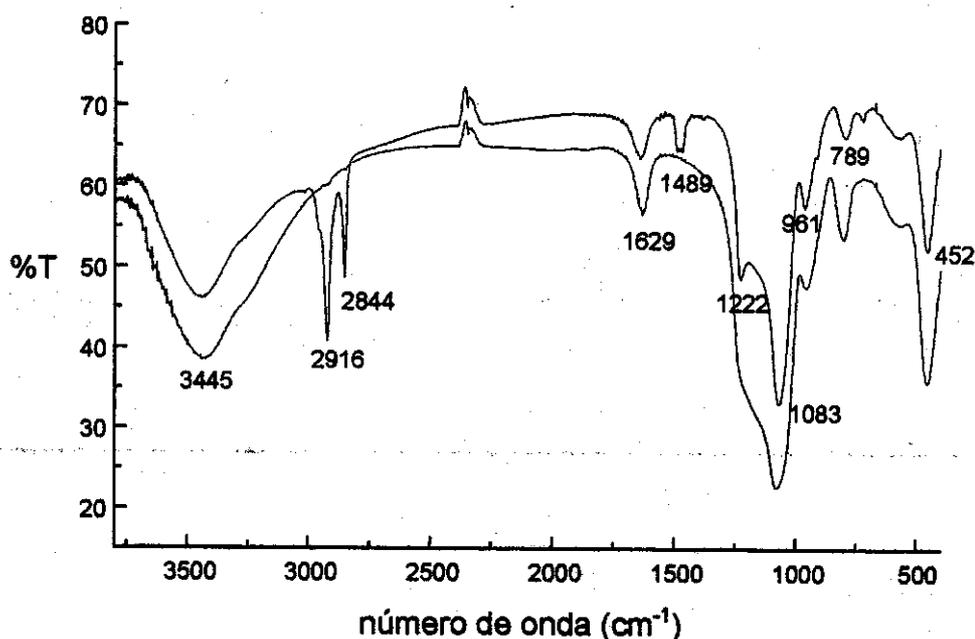


Figura 14. Espectro no IV da MCM-41 calcinada (—) e não calcinada (---).

Análise Termogravimétrica

A análise térmica (Figura 15) mostra que a MCM-41 (calcinação) perde aproximadamente 12% de massa da sua estrutura quando submetida a um tratamento térmico. A primeira perda de massa ocorre abaixo de 200°C e é atribuída à dessorção das moléculas de água fisissorvidas sobre a superfície externa ou ocluídas nos mesoporos da MCM-41. A segunda perda de massa, acima de 200°C, ocorre devido à perda de moléculas de água formadas pela condensação dos grupos silanol adjacentes, para formar siloxano.⁹⁹

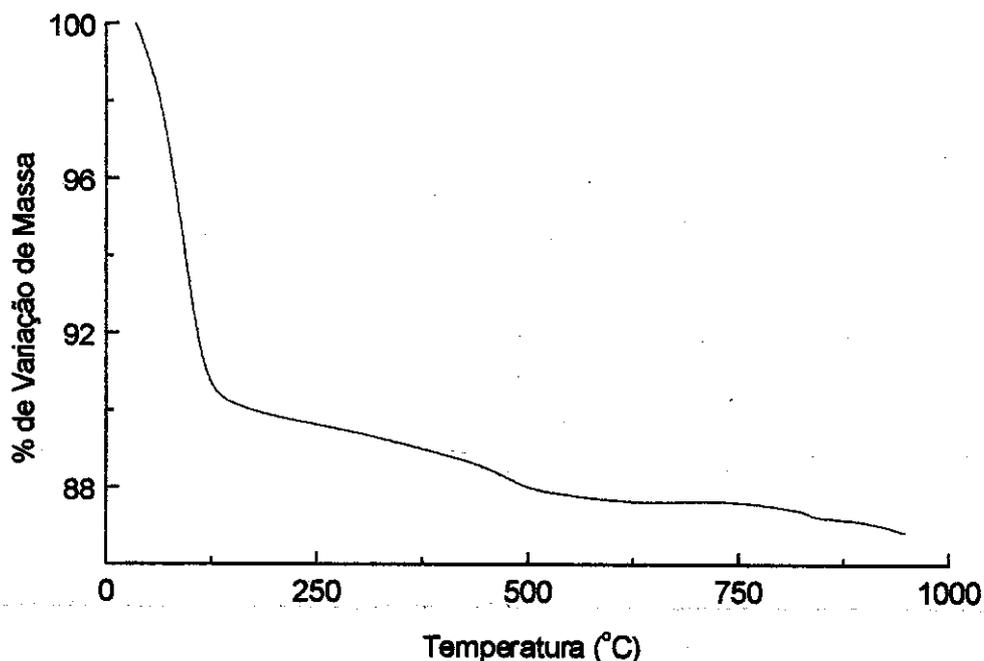


Figura 15. Termograma da MCM-41.

4.1.3. AlPO-VPI-5

Difração de raios-X

O difratograma (Figura 16) e está de acordo com o obtido por Davis *et al.*,⁸⁰ indicando que o material apresenta alta pureza e cristalinidade.

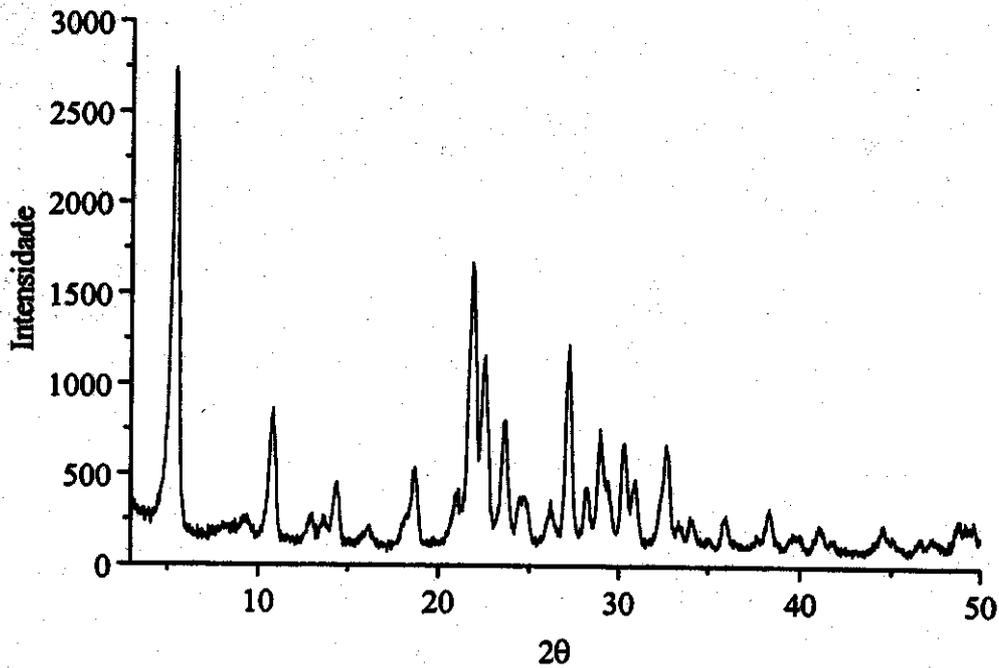


Figura 16. Difratograma do AlPO-VPI-5

Espectroscopia no Infravermelho

A Figura 17 mostra o espectro no infravermelho obtido para o aluminofosfato sintetizado. Uma banda assimétrica fina em 1261 cm^{-1} , duas bandas mais largas entre 1200 e 1000 cm^{-1} , e quatro bandas mais fracas entre 800 e 400 cm^{-1} são típicas do espectro no infravermelho do AIPO-VPI-5.¹⁰⁰

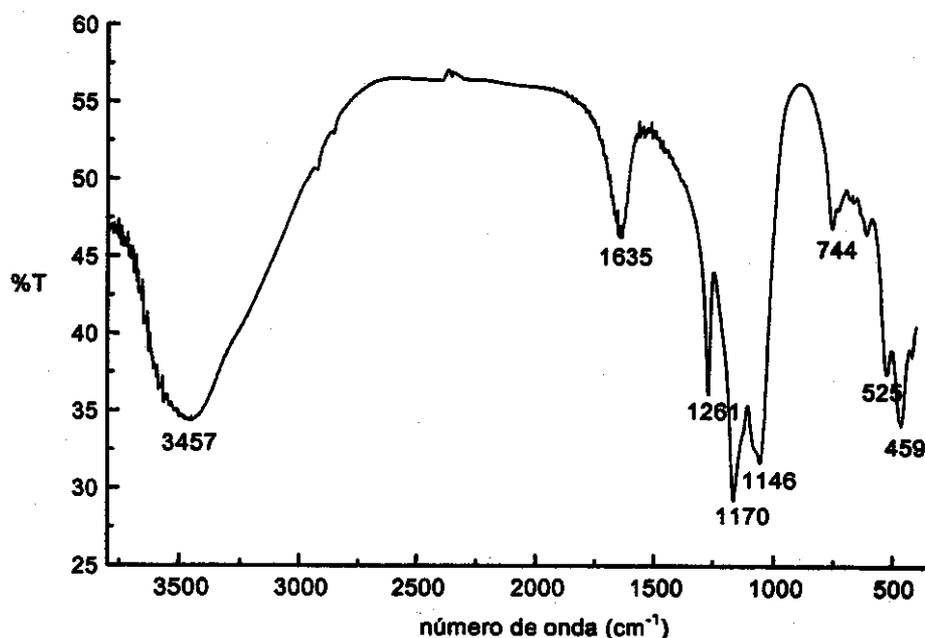


Figura 17. Espectro no infravermelho do AIPO-VPI-5.

O esquema da Figura 18 mostra as ligações químicas intra e inter-tetraedros de TO_4 (T=Al e P) que vibram em posições características no espectro na região do infravermelho.

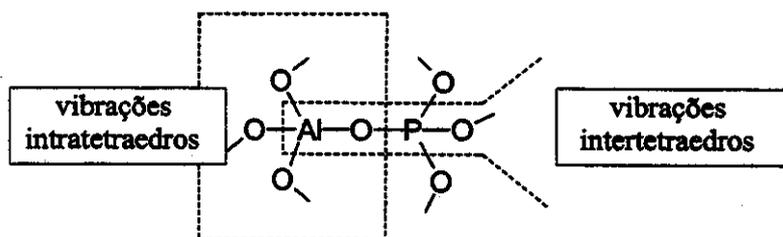


Figura 18. Natureza das vibrações estruturais nos AIPOs¹⁰¹

Análise Termogravimétrica

O AIPO-VPI-5 apresenta dois estágios de perda de massa (Figura 19). O primeiro estágio ocorre próximo a 100°C, e a perda de massa é cerca de 17%, sendo atribuída à dessorção das moléculas de água que estão localizados em seus canais monodimensionais. No segundo estágio a perda de massa, cerca de 3%, acima de 200°C, é atribuída à condensação de grupos P-OH de sítios defeituosos.¹⁰² Segundo o trabalho de Stocker *et al.*,¹⁰³ as moléculas de água são facilmente removidas aquecendo o VPI-5 a 80°C, sob vácuo.

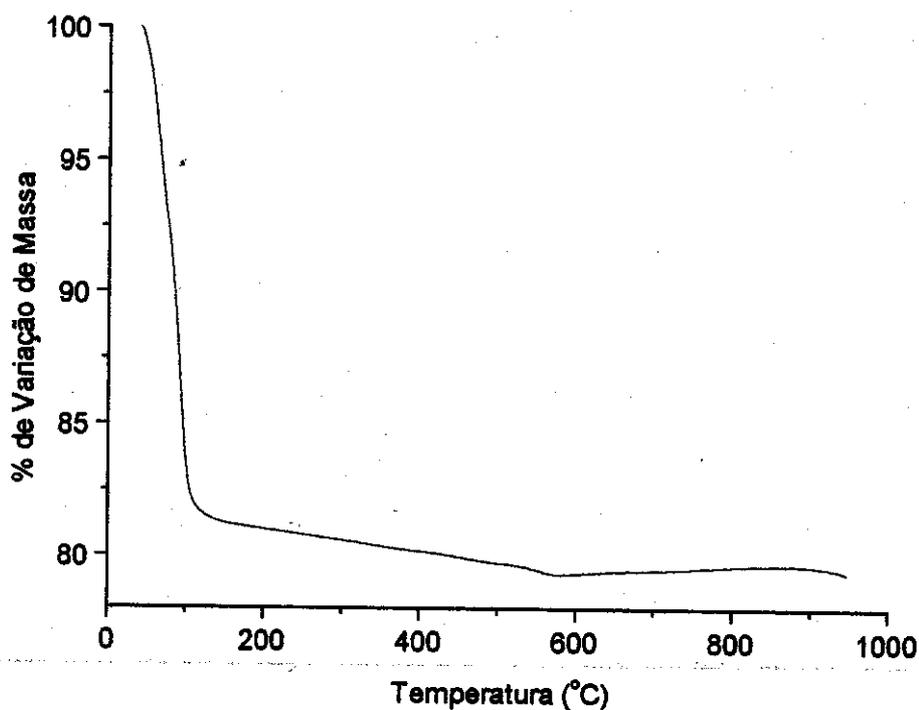


Figura 19. Análise térmica do AIPO-VPI-5.

4.1.4. Zeólita Y

Difração de raios-X

O difratograma de raios-X da zeólita Y (Figura 20) apresenta sinais e intensidade característicos de zeólita com estrutura faujasita (FAU) e alta razão Si/Al.¹⁰⁴

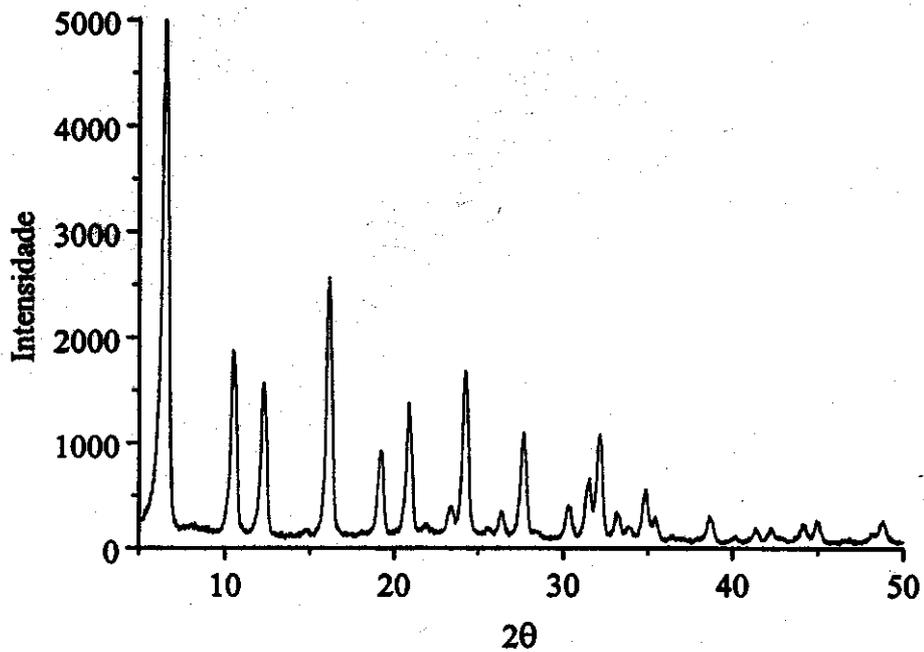


Figura 20. Difratograma da zeólita Y.

Espectro no Infravermelho

A Figura 21 apresenta o espectro no infravermelho típico da zeólita Y (Si/Al = 3,0) e da zeólita Y desaluminada (Si/Al > 100). O espectro da zeólita Y desaluminada apresenta uma fraca intensidade da banda na região próxima a 3500 cm^{-1} , onde ocorre a absorção relativa ao estiramento da ligação O-H da água, mostrando o caráter hidrofóbico do material, como consequência da alta razão Si/Al da peneira molecular. Na região entre 1300 e 450 cm^{-1} encontram-se as bandas relativas às vibrações fundamentais das ligações T-O da rede.

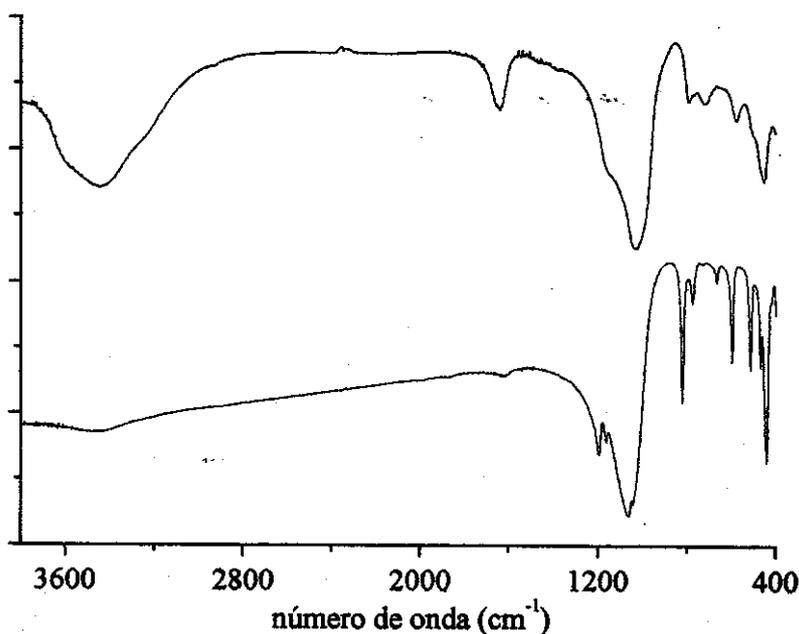


Figura 21. Espectro no IV da zeólita Y Si/Al = 3,0 (—) e da zeólita Y desaluminada Si/Al > 100 (---).

Estas vibrações podem ser divididas em bandas sensíveis a modificações estruturais e bandas insensíveis a modificações estruturais. Flanigen *et al*¹⁰⁵ atribuiu as seguintes posições destas bandas:

Vibrações Estruturais (insensível)

- estiramento assimétrico 950 – 1250 cm^{-1}
- estiramento simétrico 650 – 720 cm^{-1}
- ligação T-O 420 – 500 cm^{-1}

Vibrações Estruturais (sensível)

- estiramento assimétrico 1050 – 1150 cm^{-1}
- estiramento simétrico 750 – 820 cm^{-1}
- deformação do anel 500 – 650 cm^{-1}

Análise Termogravimétrica

A análise térmica (Figura 22) mostra que a zeólita Y perde aproximadamente 0,3 % de água da sua estrutura quando submetida a um tratamento térmico. Esta pequena quantidade de água na sua estrutura está relacionada com o elevado caráter hidrofóbico do material, como consequência da alta razão Si/Al da peneira molecular.

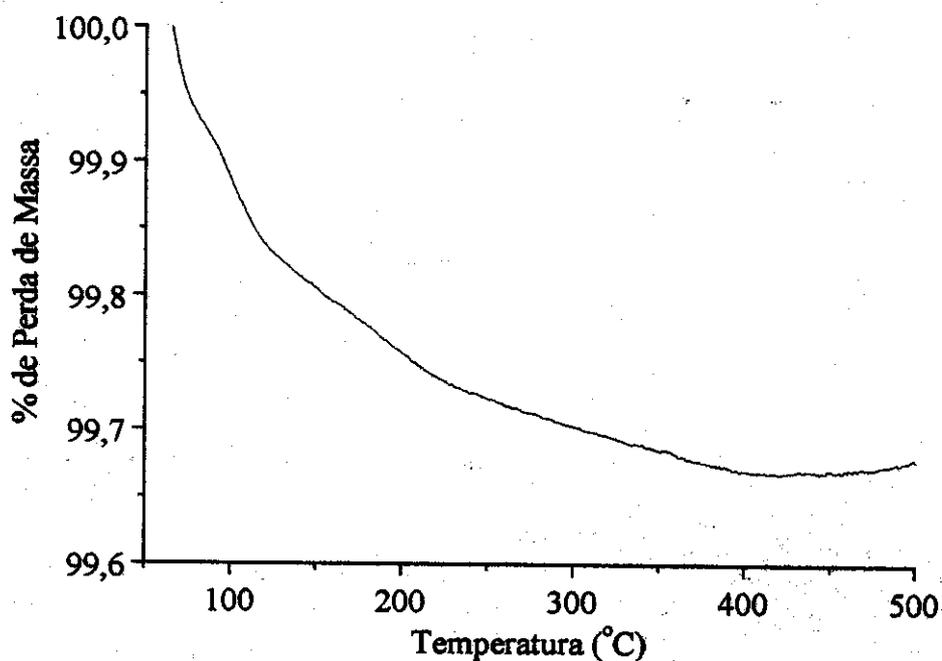


Figura 22. Análise térmica do AIPO-VPI-5.

Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si

Para as zeólitas em geral, o espectro de RMN ^{29}Si apresenta um máximo de cinco sinais. Estes sinais correspondem a cinco possíveis distribuições de Si e Al em torno de um núcleo de Si, representado por $\text{Si}(n\text{Al})$ com $0 \leq n \leq 4$. No espectro de RMN ^{29}Si da zeólita Y desaluminada (Figura 23) observamos apenas um sinal em -107 ppm, que é atribuído a espécie $\text{Si}(\text{OSi})_4$,¹⁰⁶ indicando que não temos átomos de alumínio em torno do tetraedro SiO_4 . Este resultado era esperado devido a alta razão Si/Al da zeólita Y.

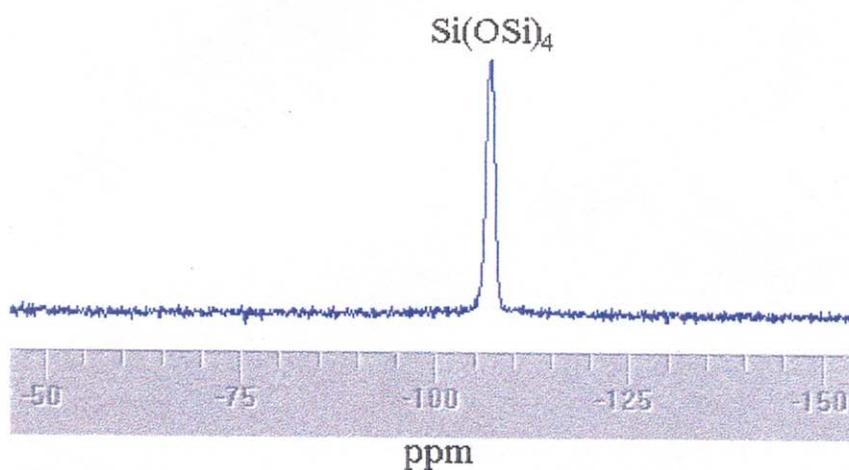


Figura 23. Espectro de RMN ^{29}Si da zeólita Y desaluminada.

Ressonância Magnética Nuclear ^{27}Al

O espectro de RMN ^{27}Al das zeólitas são, em geral, mais simples que os espectros de RMN ^{29}Si , uma vez que, de acordo com a regra de Loewenstein somente um tipo de tetraedro de Al, isto é $\text{Al}(\text{OSi})_4$, existe na estrutura do aluminossilicato. Outro sinal pode ser observado quando temos alumínio octaédrico não estrutural. Os deslocamentos químicos destas espécies ocorrem próximo a +60 e 0 ppm respectivamente, todos em relação a uma solução aquosa de $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$. No espectro de RMN ^{27}Al da zeólita Y desaluminada (Figura 24) observamos apenas um sinal em 0 ppm, que é atribuído ao alumínio octaédrico.

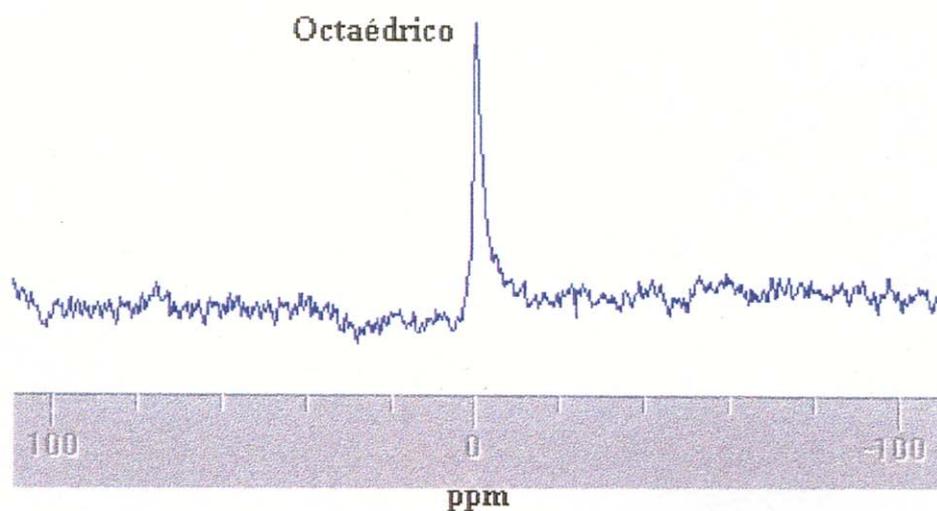


Figura 24. Espectro de RMN ^{27}Al da zeólita Y desaluminada.

Figura 26. Atividade catalítica para o catalisador NaY/MAO/Cp₂ZrCl₂ em função da razão Al/Zr. Pressão de etileno = 2 bar; temperatura de polimerização = 70°C; tempo de polimerização = 1 hora. _____ 51

Figura 27. Estudo da atividade catalítica em função da temperatura de polimerização, dos polímeros obtidos com os catalisadores NaY/MAO/Cp₂ZrCl₂ (▲) Al/Zr=450, VPI-5/MAO/Cp₂ZrCl₂ (▼) Al/Zr=1000 e MCM-41/MAO/Cp₂ZrCl₂ (■) Al/Zr=300. Pressão de etileno = 2 bar; tempo de polimerização = 30 minutos. _____ 52

Figura 28. Relação de Arrhenius, para as polimerizações de etileno com os catalisadores NaY/MAO/Cp₂ZrCl₂ (▲) Al/Zr=450, VPI-5/MAO/Cp₂ZrCl₂ (▼) Al/Zr=1000 e MCM-41/MAO/Cp₂ZrCl₂ (■) Al/Zr=300. _____ 54

Figura 29. Espectro no infravermelho dos polietileno obtidos com os catalisadores NaY/MAO/Cp₂ZrCl₂ (—), VPI-5/MAO/Cp₂ZrCl₂ (—) e MCM-41/MAO/Cp₂ZrCl₂ (—). _____ 56

Figura 30. Variação da massa molar média viscosimétrica em função da temperatura de polimerização. Catalisadores NaY/MAO/Cp₂ZrCl₂ (▲) Al/Zr=450, VPI-5/MAO/Cp₂ZrCl₂ (▼) Al/Zr=1000, MCM-41/MAO/Cp₂ZrCl₂ (■) Al/Zr=300 e Cp₂ZrCl₂/MAO (●) Al/Zr=2000. Pressão de etileno 2 bar; tempo de polimerização 30 min. _____ 57

Figura 31. Micrografia eletrônica de varredura dos suportes: MCM-41 (a), Zeólita Y (c) e AlPO-VPI-5 (e). Micrografia óptica dos polietileno obtido com os catalisadores MCM-41/MAO/Cp₂ZrCl₂ (b), NaY/MAO/Cp₂ZrCl₂ (d) e AlPO-VPI-5/MAO/Cp₂ZrCl₂ (f). _____ 60

Figura 32. Análise de retroespalhamento do polietileno (a) e fragmentos do AlPO-VPI-5 (c), detalhe A. Espectro de EDS da partícula do polietileno (b) e do fragmento do AlPO-VPI-5 (d). _____ 62

A quantidade de Zr e Al heterogeneizada nas peneiras moleculares foi medida por ICP-OES. Os resultados são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Conteúdo de Zr e Al nos catalisadores determinado por ICP-OES.

Catalisador	$\mu\text{molZr/g cat.}$	mmolAl/g cat.	Al/Zr
AlPO-VPI-5/MAO/Cp ₂ ZrCl ₂	41	2,92 ^{a)}	75
NaY/MAO/Cp ₂ ZrCl ₂	65	2,95 ^{a)}	45
MCM-41/MAO/Cp ₂ ZrCl ₂	140	4,02	29

a) Quantidade de alumínio proveniente apenas do MAO

A quantidade de Zr e Al heterogeneizados nas diferentes peneiras moleculares variou de 41 a 140 $\mu\text{molZr/g cat.}$ e 2,92 a 4,02 mmolAl/g cat. , respectivamente. Para se determinar a quantidade de alumínio proveniente do MAO na zeólita Y e no AlPO-VPI-5, foi realizado inicialmente uma análise das peneiras puras. Para a zeólita Y, foi obtida uma quantidade igual a 0,26 mmolAl/g . Essa baixa quantidade é devido ao processo de desaluminação a que a peneira molecular foi submetida. Para o AlPO-VPI-5, foi obtida 6,80 mmolAl/g , valor este, próximo ao valor teórico de 6,61 mmolAl/g .

A maior quantidade de MAO imobilizado na MCM-41 pode estar relacionada com a maior quantidade de grupos hidroxila (OH) presentes nesta peneira molecular. Com a maior quantidade de MAO no suporte é possível formar, em maior quantidade, o complexo Zirconoceno/MAO. Este fenômeno também foi observado por Tait *et al.*¹⁰⁸ na reação do MAO com a alumina e sílica, sendo evidenciado que a alumina adsorve o dobro da quantidade de MAO que a sílica, por conter uma elevada concentração de hidroxilas superficiais. No entanto, não podemos descartar a influência do diâmetro de poro das peneiras, uma vez que a difusão do zirconoceno será tanto melhor quanto maior for o diâmetro de poro.

4.3. REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

As reações de polimerização foram realizadas em duplicata e quando necessário uma terceira reação foi efetuada. Os resultados típicos obtidos nas reações de polimerização são mostrados na Tabela 7. Com a heterogeneização do Cp₂ZrCl₂ nas peneiras moleculares, pode-se diminuir a quantidade de MAO utilizada, sem reduzir a atividade, uma vez que a

imobilização do zirconoceno nas peneiras moleculares impede a sua desativação por processos bimoleculares.⁴⁷

Tabela 7. Resultados típicos obtidos na polimerização de etileno utilizando o catalisador Cp_2ZrCl_2 em fase homogênea e heterogeneizados em AIPO-VPI-5, MCM-41 e zeólita Y.^{a)}

Catalisador	Al/Zr ^{b)}	Atividade ^{c)}	Prod. ^{d)}	\bar{M}_v ^{e)}	\bar{M}_n ^{e)}	\bar{M}_w ^{e)}	PDI ^{f)}	T _F (°C)
NaY/MAO/ Cp_2ZrCl_2	423	2300	298	182	226	327	1,5	140
VPI-5/MAO/ Cp_2ZrCl_2	1000	2470	201	216	258	350	1,4	141
MCM-41/MAO/ Cp_2ZrCl_2	425	2560	704	350	289	373	1,3	145
Cp_2ZrCl_2 /MAO	2000	2980	-----	86	113	200	1,8	134

a) A polimerização foi realizada a 70 °C, pressão de 2bar de etileno, durante 1 hora.

b) Razão Al/Zr durante a polimerização.

c) Em kgPE/molZr.bar.h.

d) Produtividade = g PE/g catalisador.

e) kg/mol.

f) Índice de polidispersidade \bar{M}_w / \bar{M}_n .

Os polímeros sintetizados com os catalisadores heterogêneos apresentam uma polidispersidade semelhante à dos obtidos com o catalisador homogêneo. Isto indica que o zirconoceno está distribuído de forma homogênea no suporte, formando sítios ativos com caráter estérico e eletrônico semelhantes. Isto provavelmente está relacionado com a homogeneidade do sistema de poros das peneiras moleculares, que possibilita a formação de sítios catalíticos semelhantes no interior dos canais. O contrário é observado quando se utilizam suportes com larga distribuição de tamanho de poros, como sílica e alumina. Estes sistemas catalíticos polimerizam etileno com polidispersidade entre 3 e 5.⁵⁹

Quanto às massas molares dos polímeros, um aumento foi obtido usando os catalisadores heterogêneos, com massa molar viscosimétrica entre 180-350 kg/mol. Comparando com o polietileno produzido com o sistema homogêneo nas mesmas condições, as massas molares são 2-4 vezes maiores. Igualmente, as temperaturas de fusão dos polietilenos obtidos com os catalisadores heterogêneos são maiores. Os valores variam de 140-145°C, enquanto o sistema homogêneo produz polietileno com temperatura de fusão em torno de 135°C. Este aumento na temperatura está relacionado com o aumento na massa molar dos polímeros.

Particularmente, a MCM-41 mostrou-se como o melhor suporte para o Cp_2ZrCl_2 , visto que este sistema catalítico apresentou uma atividade maior e alta produtividade. Adicionalmente, os polímeros obtidos com este sistema catalítico apresentaram melhores propriedades como: maiores massas molares e elevado ponto de fusão

4.3.1. Variação da Razão Al/Zr

Para o catalisador $\text{NaY/MAO/Cp}_2\text{ZrCl}_2$ foi realizado um estudo da variação da razão Al/Zr com a atividade catalítica. Os resultados são mostrados na Figura 26.

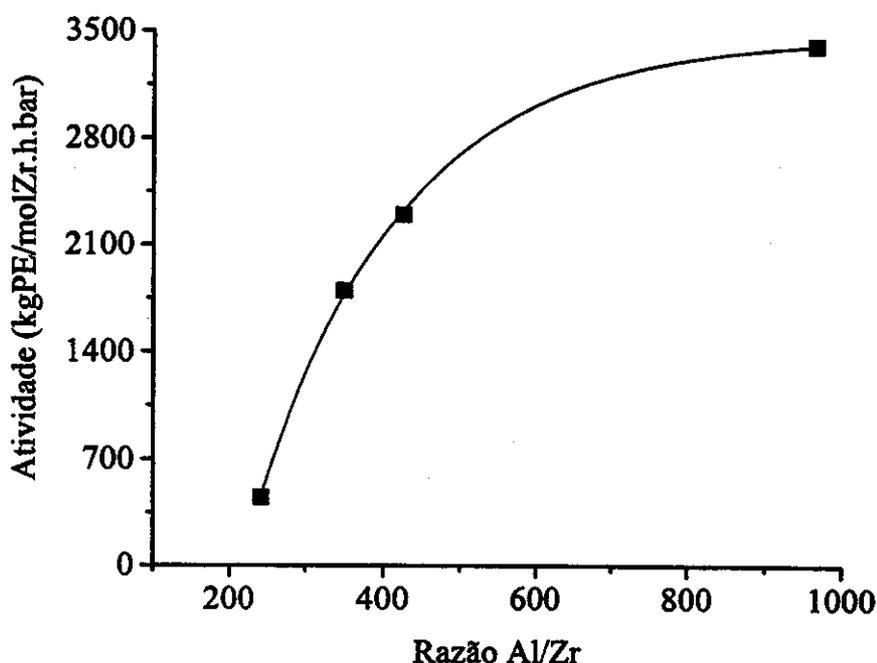


Figura 26. Atividade catalítica para o catalisador $\text{NaY/MAO/Cp}_2\text{ZrCl}_2$ em função da razão Al/Zr. Pressão de etileno = 2 bar; temperatura de polimerização = 70°C ; tempo de polimerização = 1 hora.

Utilizando razões Al/Zr próxima a 200, obtém-se baixa atividade catalítica. Entretanto quando esta razão é dobrada obtém-se atividade próxima à obtida com o catalisador homogêneo. A atividade catalítica continua aumentando até uma razão Al/Zr próxima a 1000, quando ele começa a estabilizar. Isto pode ser devido a saturação do meio reacional com

moléculas de MAO, onde apenas algumas conseguem reagir com o sítio catalítico. Isto é uma evidência que os sítios catalíticos se encontram no interior dos canais e não estão expostos como no sistema homogêneo.

4.3.2. Efeito da Temperatura de Polimerização Sobre a Atividade Catalítica.

Os catalisadores heterogêneos foram utilizados na polimerização de etileno a diferentes temperaturas. Os resultados do estudo da atividade catalítica em função da temperatura de polimerização são mostrados na Figura 27.

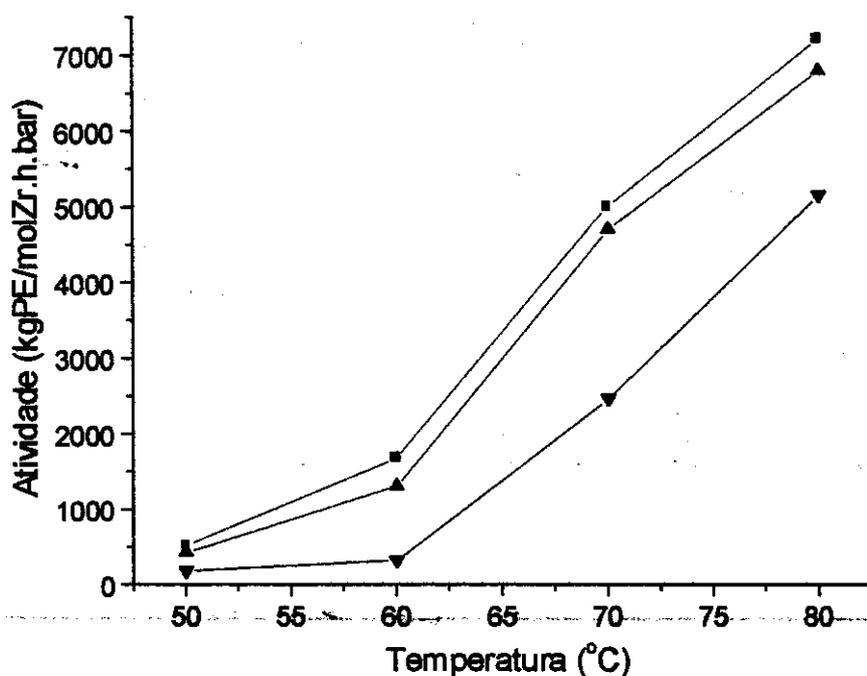
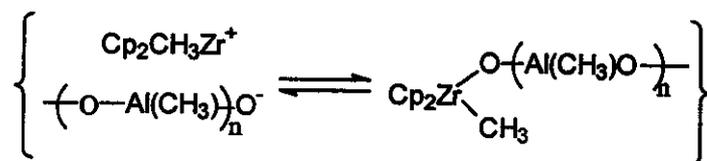


Figura 27. Estudo da atividade catalítica em função da temperatura de polimerização, dos polímeros obtidos com os catalisadores NaY/MAO/Cp₂ZrCl₂ (▲) Al/Zr=450, VPI-5/MAO/Cp₂ZrCl₂ (▼) Al/Zr=1000 e MCM-41/MAO/Cp₂ZrCl₂ (■) Al/Zr=300. Pressão de etileno = 2 bar; tempo de polimerização = 30 minutos.

Entre 50 e 60°C a atividade catalítica aumenta moderadamente, enquanto que acima de 60°C ocorre um aumento drástico. A forte dependência da atividade catalítica com a

temperatura é uma característica comum dos catalisadores de Ziegler-Natta, devido à energia de ativação requerida para a polimerização.⁹

Chien e Sugimoto⁴⁶ sugeriram que a temperatura altera o equilíbrio entre a espécie ativa livre e a espécie ativa coordenada ao MAO.



O aumento na temperatura deslocaria o equilíbrio no sentido da espécie catiônica, que é altamente ativa.

Diferentemente dos catalisadores homogêneos, os catalisadores heterogêneos produziram apenas traços de polietileno a temperatura abaixo de 50°C. Esta baixa atividade catalítica pode estar relacionada com a energia de ativação requerida no processo de polimerização.

A partir dos dados da Figura 27, construiu-se a curva de Arrhenius (Figura 28). A energia de ativação aparente das reações de polimerização foi calculada a partir da equação de Arrhenius.¹⁰⁹

$$\ln(\textit{atividade}) = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (3)$$

As energias de ativação aparentes para a polimerização de etileno, utilizando-se os catalisadores NaY/MAO/Cp₂ZrCl₂, VPI-5/MAO/Cp₂ZrCl₂ e MCM-41/MAO/Cp₂ZrCl₂ foram 45, 55 e 43 kJ/mol, respectivamente. Estes valores são maiores que o obtido com o sistema homogêneo Cp₂ZrCl₂/MAO, que apresenta uma energia de ativação de 34 kJ/mol.⁹ O aumento da energia de ativação na polimerização com os catalisadores heterogêneos era esperado, devido as restrições estereoquímicas que ocorrem nos canais dos suportes.

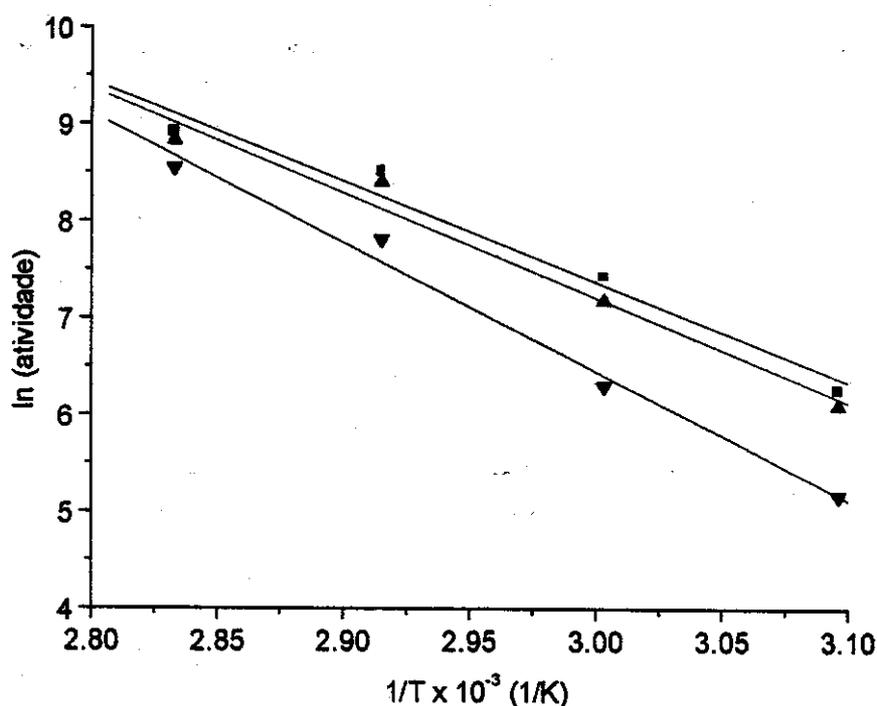


Figura 28. Relação de Arrhenius, para as polimerizações de etileno com os catalisadores NaY/MAO/Cp₂ZrCl₂ (▲) Al/Zr=450, VPI-5/MAO/Cp₂ZrCl₂ (▼) Al/Zr=1000 e MCM-41/MAO/Cp₂ZrCl₂ (■) Al/Zr=300.

4.4. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

4.4.1. Espectroscopia na Região do Infravermelho

Para a obtenção dos espectros na região do infravermelho dos polímeros sintetizados, foram feitos filmes das amostras, dissolvendo cerca de 10 mg do polímero em 5 mL de decalina, a 140°C. Os filmes foram obtidos após o espalhamento da solução sobre uma placa de Petri e evaporação completa do solvente.

Na Tabela 8 são listadas as bandas de absorção características do polietileno e suas atribuições para as várias vibrações moleculares.

Tabela 8. Bandas de absorção características do polietileno.¹¹⁰

<i>n° 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.

Os espectros dos polietilenos obtidos são mostrados na Figura 29, e as absorções estão de acordo com os dados da Tabela 8. Uma observação importante é a intensidade da banda em 730 cm⁻¹ dos espectros devido, provavelmente, ao alto grau de cristalinidade dos polímeros.

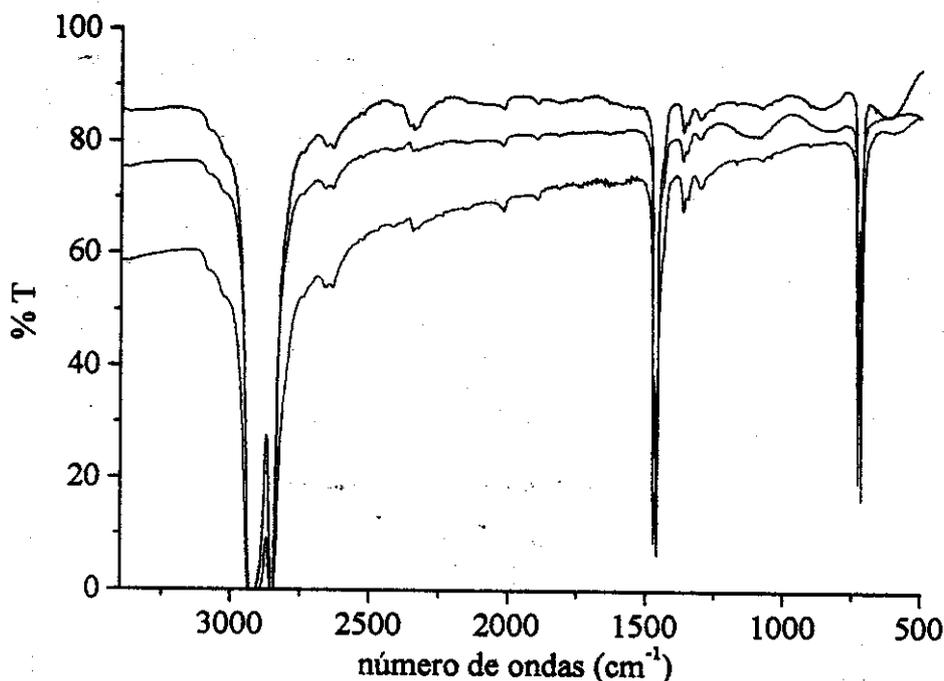
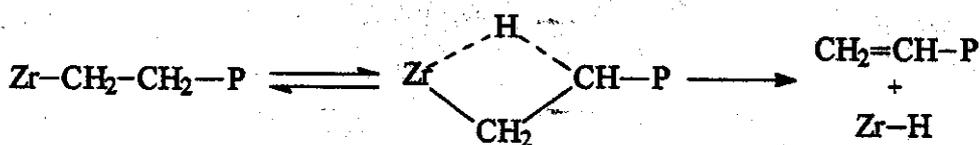


Figura 29. Espectro no infravermelho dos polietileno obtidos com os catalisadores NaY/MAO/Cp₂ZrCl₂ (—), VPI-5/MAO/Cp₂ZrCl₂ (—) e MCM-41/MAO/Cp₂ZrCl₂ (—).

4.4.2. Determinação da Massa Molar

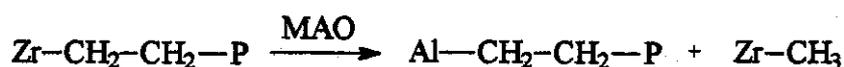
A temperatura de polimerização é o fator que mais influencia a massa molar dos polímeros. A reação de transferência de cadeia tem maior energia de ativação que a reação de inserção e, portanto, qualquer alteração na temperatura de polimerização afeta fortemente a taxa de terminação de cadeia, afetando assim a massa molar do polímero.²²

Nos sistemas catalíticos metalocênicos a cadeia polimérica é terminada pelas reações de transferência de cadeia. Segundo Resconi *et al.*,¹¹¹ as reações de eliminação do hidrogênio β é o principal motivo da diminuição da massa molar do polímero. Esta eliminação do H- β é atribuída à formação da interação agóstica, que estabiliza o estado de transição, levando à sobreposição da ligação C-H com o orbital *d* do metal. A eliminação do H- β é detectada pela presença de grupos terminais vinílicos nos polietilenos.



P: Cadeia Polimérica

A interação do cocatalisador com a cadeia polimérica também pode levar um processo de transferência de cadeia. Este tipo de transferência de cadeia ocorre em pequena extensão e leva à obtenção de uma espécie saturada. A presença de terminais de cadeia contendo átomos de alumínio sugere a existência deste tipo de transferência.



As massas molares médias viscosimétricas dos polímeros em função da temperatura, obtidos com os catalisadores suportados e homogêneo são mostrados na Figura 30.

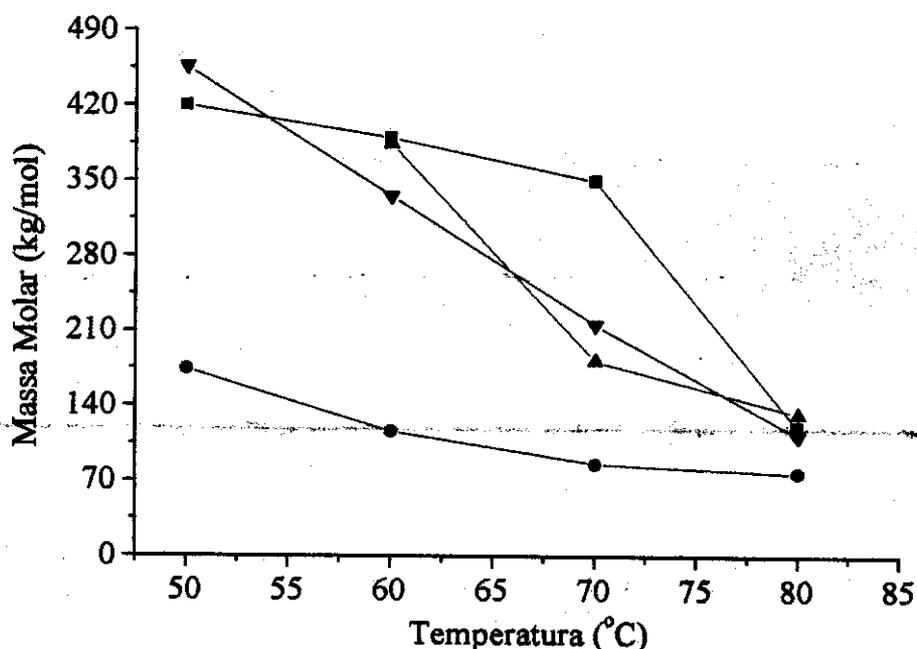


Figura 30. Variação da massa molar média viscosimétrica em função da temperatura de polimerização. Catalisadores NaY/MAO/Cp₂ZrCl₂ (▲) Al/Zr=450, VPI-5/MAO/Cp₂ZrCl₂ (▼) Al/Zr=1000, MCM-41/MAO/Cp₂ZrCl₂ (■) Al/Zr=300 e Cp₂ZrCl₂/MAO (●) Al/Zr=2000. Pressão de etileno 2 bar; tempo de polimerização 30 min.

Os polímeros sintetizados com os catalisadores heterogeneizados apresentam M_v maiores do que os obtidos com o catalisador homogêneo. Isto indica que para os catalisadores heterogêneos as reações de terminação e transferência de cadeia são minoritárias até a temperatura de polimerização de 70°C. Isto é devido ao impedimento estérico causados pelos poros do suporte e uma maior estabilidade dos centros ativos. Porém, a 80°C as reações de terminação e transferência de cadeias se tornam importantes também para os catalisadores heterogêneos, reduzindo assim as massas molares dos polietilenos a aproximadamente 100 kg/mol.

4.4.3. Cristalinidade

A proporção da fase cristalina e amorfa nas amostras de polietileno não são fixas e dependem, principalmente, das condições de polimerização e dos catalisadores utilizados. A determinação da quantidade da fase cristalina e amorfa é importante, visto que muitas de suas propriedades são altamente dependente do grau de cristalinidade.¹

O grau de cristalinidade dos polietilenos obtidos com os catalisadores heterogêneos e homogêneo foi determinada a partir da equação(4):

$$\lambda_{DSC} = 100 \frac{\Delta H}{\Delta H^*} \quad (4)$$

sendo ΔH o calor de fusão do polietileno sintetizado e ΔH^* (= 288 J/g) o calor de fusão do polietileno 100% cristalino.¹¹² O ΔH e o grau de cristalinidade dos polímeros obtidos com os catalisadores heterogêneos e homogêneo são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9. ΔH e grau de cristalinidade dos polímeros obtidos com os catalisadores heterogêneos e homogêneo.

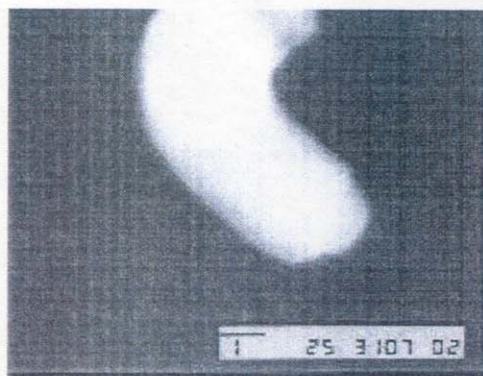
Catalisadores	ΔH (J/g)	Cristalinidade (%)
NaY/MAO/Cp ₂ ZrCl ₂	230,3	80,0
VPI-5/MAO/Cp ₂ ZrCl ₂	223,1	77,5
MCM-41/MAO/Cp ₂ ZrCl ₂	237,1	82,3
Cp ₂ ZrCl ₂ /MAO	233,4	81,0

O grau de cristalinidade dos polímeros obtidos com os catalisadores heterogêneos varia entre 77 e 82 %. Apesar de terem maiores massas molares, estes polímeros apresentam uma organização semelhante à do polímero sintetizado com o catalisador homogêneo. O alto grau de cristalinidade indica que estes polímeros apresentam poucas ramificações, uma vez que a cristalinidade do material aumenta com a diminuição da frequência de ramificações na cadeia polimérica, facilitando assim, o ordenamento do material.¹

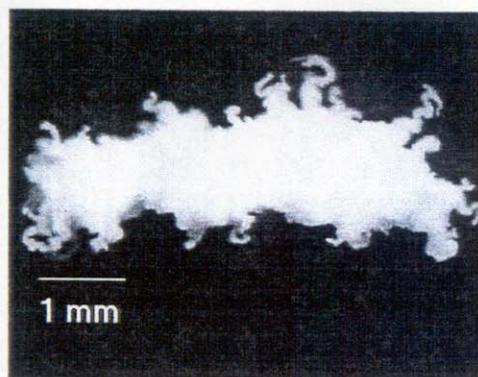
4.4.4. Fenômeno de Replicação

A morfologia do polietileno foi analisada por microscopia eletrônica de varredura e óptica. A Figura 31 mostra a morfologia dos polímeros obtidos e de seus respectivos suportes.

Uma das mais importantes características da polimerização de olefinas utilizando catalisadores é a replicação das partículas do polímero, de acordo com a morfologia original das partículas do catalisador. A taxa de replicação (razão entre o diâmetro médio das partículas do polímero e o diâmetro médio das partículas do catalisador) para os catalisadores de Ziegler-Natta da terceira geração varia entre 40 e 50. Com os catalisadores heterogeneizados nas peneiras moleculares foi possível obter polímeros com até 4 mm de diâmetro e taxa de replicação igual a 600, valores muito superiores aos obtidos com os catalisadores de Ziegler-Natta convencionais. Os polímeros obtidos com os catalisadores heterogeneizados apresentaram uma forma granulada, diferentemente dos obtidos com os catalisadores homogêneos, que produzem polietileno na forma de pó. Esta morfologia granulada é de grande interesse industrial, pois facilita o processamento do material.



(a)



(b)



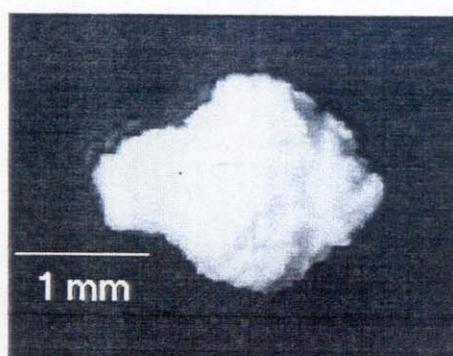
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 31. Micrografia eletrônica de varredura dos suportes: MCM-41 (a), Zeólita Y (c) e AlPO-VPI-5 (e). Micrografia óptica dos polietileno obtido com os catalisadores MCM-41//MAO/Cp₂ZrCl₂ (b), NaY//MAO/Cp₂ZrCl₂ (d) e AlPO-VPI-5//MAO/Cp₂ZrCl₂ (f).

4.4.5. Fragmentação

Assumindo que as reações de polimerização ocorram no interior dos poros dos suportes, as partículas de polímero formado vão gradualmente preenchendo estes espaços. A tensão no interior do suporte aumenta devido ao acúmulo de cadeias poliméricas nos poros, levando ao colapso da estrutura do catalisador. Niegisch *et al.*¹¹³ sugeriram que a fragmentação ocorre devido à formação de uma força hidráulica dentro dos poros do suporte no início da polimerização, mas é difícil de acompanhar o destino do suporte durante a polimerização, uma vez que os fragmentos do suporte permanecem embutidos nas partículas do polímero formado.

Para contornar este problema, a polimerização foi interrompida logo após os cinco primeiros minutos, com o objetivo de obter pequenas partículas do polímero que pudessem ser analisadas no microscópio eletrônico. Quando as partículas do polímero foram examinadas por retroespalhamento de elétrons, fragmentos do suporte VPI-5 foram encontradas dispersas sobre o polímero, comprovando a hipótese que o catalisador é fragmentado durante a polimerização. A Figura 32a mostra a micrografia de uma partícula de polietileno, onde os pontos em branco são fragmentos do suporte. A Figura 32c é uma ampliação de um dos fragmentos do suporte (detalhe A). A presença do fragmento do suporte foi confirmada pela análise de EDS (Figura 32d), onde podemos observar a os sinais referentes ao alumínio e fósforo. Quando analisamos a partícula do polímero, como um todo, observamos apenas o sinal de alumínio (Figura 32b) que, provavelmente, pode ser atribuído ao alumínio do MAO.

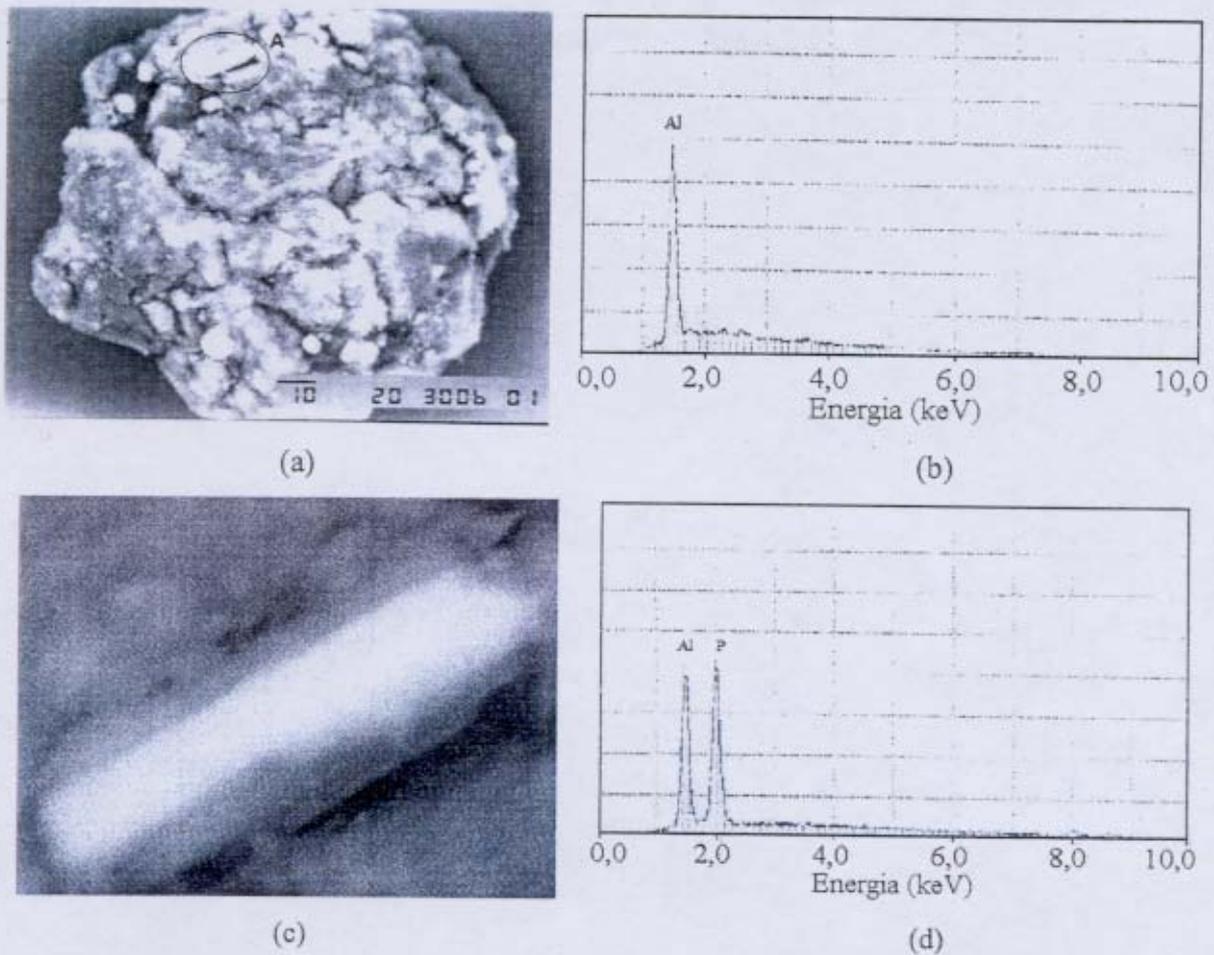


Figura 32. Análise de retroespalhamento de elétrons do polietileno (a) e do fragmentos do AIPO-VPI-5 (c), detalhe A. Espectro de EDS da partícula do polietileno (b) e do fragmento do AIPO-VPI-5 (d).

5. CONCLUSÕES

As peneiras moleculares utilizadas neste trabalho demonstraram ser bons suportes para o catalisador Cp_2ZrCl_2 , uma vez que foram obtidas atividades catalíticas semelhantes às obtidas com o catalisador homogêneo precursor, utilizando uma baixa razão Al/Zr. Adicionalmente, os polímeros obtidos com os catalisadores suportados apresentaram altos pontos de fusão e massas molares elevadas, mantendo ainda uma estreita distribuição da massa molar. Com a heterogeneização do metalloceno foi possível obter um polímero granulado, o que não é possível com catalisadores homogêneos.

Particularmente, a MCM-41 mostrou-se como o melhor suporte para o Cp_2ZrCl_2 , visto que este sistema catalítico apresentou uma maior atividade e alta produtividade. Adicionalmente os polímeros obtidos com este sistema catalítico apresentaram melhores propriedades como: maiores massas molares e alto ponto de fusão.

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

6. BIBLIOGRAFIA

1. E. B. Mano, "Introdução a Polímeros", 5ª ed., Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 1994.
2. O. Vogl, *J. Macromol. Sci., Pure and Appl. Chem.*, **A35**, 1017 (1998).
3. E. W. Fawcett e R. O. Gibson, *J. Chem. Soc.*, 386 (1934).
4. A. Clark, J. P. Hogan, R. L. Banks e W. C. Lanning, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 1152(1956).
5. K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Martin e H. Breil, *Angew. Chem.* **67**, 541 (1955).
6. H. Sinn e W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, **18**, 99 (1980).
7. G. Natta, *Angew. Chem.*, **68**, 393 (1956).
8. G. Natta, *Angew. Chem.*, **76**, 553 (1964).
9. S. S. Reddy e S. Sivaram, *Prog. Polym. Sci.*, **20**, 309 (1995).
10. J. J. Boor, "Ziegler-Natta Catalyst and Polymerizations", Academic Press, New York (1979).
11. L. L. Bohm, *Chem. Eng. Tech.*, **56**, 674 (1984)
12. N. Kashiwa, *Polym. J.*, **12**, 603 (1980).
13. P. Galli, L. Luciani e G. Cecchin, *Angew. Makromol. Chem.*, **94**, 63 (1981).
14. D. S. Breslow e N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5072 (1957).
15. D. S. Breslow e N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 81 (1959).
16. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti e R. Lanzo, *Chim. Ind.*, **39**, 1032 (1957).
17. K. H. Reichert, "Transition Metal Catalyzed Polymerization", Harwood, New York (1983).
18. K. H. Reichert e K. R. Meyer, *Angew. Chem.*, **169**, 163 (1973).
19. W. P. Long e D. S. Breslow, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 463 (1975).
20. F. R. W. P. Wild, M. Wasincioneck, G. Huttner e H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, **288**, 63 (1985).
21. F. R. W. P. Wild, M. Wasincioneck, G. Huttner e H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, **232**, 233 (1982).

22. J. Huang e G. L. Rempel, *Prog. Polym. Sci.*, **20**, 459 (1995).
23. E. I. Vandenberg, *J. Polym. Sci.*, **47**, 4 (1960).
24. I. Tritto, M. C. Sacchi, P. Locatelli, e S. X. Li, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 1537 (1996).
25. J. P. Soares e A. E. Hamielec, *Macromol. Theory Simul.*, **5**, 547 (1996).
26. P. A. Charpentier, S. Zhu, A. E. Hamielec e M. A. Brook, *Polymer*, **39**, 6501 (1998).
27. S. Pasynkiewicz, *Polyhedron*, **9**, 429 (1990)
28. M. R. Mason, J. M. Smith, S. G. Bolt e A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4971 (1993).
29. K. Soga e T. Shiono, *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 1503 (1997).
30. J. C. W. Chien e B. Wang, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **27**, 1539 (1989).
31. C. Sishta, R. M. Hathorn e T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1112 (1992).
32. P. G. Gassman e M. R. Callstrom, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7875 (1987).
33. J. J. Eish, A. M. Piotrowski, S. K. Brownstein, E. J. Cabe e F. L. Lew, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 7219 (1985).
34. C. A. Jolly e D. S. Marynick, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 7968 (1989).
35. W. Kaminsky, A. Bark e R. Steiger, *J. Mol. Catal.*, **74**, 109 (1992).
36. E. Albizzati e M. Galimberti, *Cat. Today*, **41**, 159 (1998).
37. J. W. Lauher e R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1729 (1976).
38. F. S. Dyachkowskii, A. K. Shilova e A. E. Shilov, *J. Polym. Sci. Part-C*, **109**, 2336 (1967).
39. W. Kaminsky e R. Steiger, *Polyhedron*, **7**, 2375 (1988).
40. R. H. Grubbs e G. W. Coates, *Acc. Chem. Res.*, **29**, 85 (1996).
41. Q. Wang, D. J. Gillis, R. Quyoum, M. Tudoret, D. Jeremic e M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.*, **527**, 7 (1997).
42. J. C. W. Chien e B. Wang, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **28**, 15 (1990).
43. C. Janiak, U. Versteeg, K. C. H. Lange, R. Weimann e E. Hahn, *J. Organomet. Chem.*, **501**, 219 (1995).
44. P. J. T. Tait, B. L. Booth e M. O. Jejelowo, *Catalysis in Polymer Synthesis*, **6**, 79 (1992).
45. N. Piccolrovazzi, P. Pino, G. Consiglio, A. Sironi e M. Moret, *Organomet.*, **9**, 3098 (1990).
46. J. C. W. Chien e R. Sugimoto, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **29**, 459 (1991).

47. W. Kaminsky e F. Renner, *Macromol. Chem, Rapid Commun.*, **14**, 239 (1993).
48. K. Soga e M. Kaminaka, *Macromol. Chem.*, **194**, 1745 (1993).
49. M. C. Sacchi, D. Zucchi, I. Tritto e P. Locatelli, *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **16**, 581 (1995).
50. K. Soga, T. Uozomi, M. Saioto e T. Shiono, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 3347 (1994).
51. S. S. Sarma, G. Satyanarayana e S. Sivaram, *Polym. Sci.*, **1**, 315 (1994).
52. D. Lee e K. Yoon, *Macromol. Rapid Commun.*, **15**, 841 (1994).
53. D. Lee e K. Yoon, *Macromol. Symp.*, **97**, 185 (1995).
54. S. B. Roscoe, J. M. J. Fréchet, J. F. Walzer e A. J. Dias, *Science*, **280**, 270 (1998).
55. A. G. M. Barrett e Y. R. Miguel, *Chem. Commun.*, 2079 (1998).
56. A. Ismayel, G. Shancez, G. Arribaz e F. Ciardelli, *Mai. Eng.*, **4**, 267 (1993).
57. G. Conti, G. Arribaz, A. Altomare e F. Ciardelli, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **89**, 41 (1994).
58. S. I. Woo, Y. S. Koo e T. K. Han, *Macromol. Rapid Commun.*, **16**, 489 (1995).
59. M. R. Ribeiro, A. Deffieux e M. F. Portela, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1224 (1997).
60. K. Soga e T. Shiono, *Prog. Polym. Sci.*, **22**, 1503 (1997).
61. A. R. Siedle, W. M. Lamanna, R. A. Newmark, J. Stevens, D. E. Richardson, e M. Ryan, *Macromol. Symp.*, **66**, 215 (1993).
62. K. Soga e H. Nakatani, *Macromolecules*, **23**, 957 (1990).
63. Y. X. Chen, M. D. Rausch e J. C. Chen, *J. Polym. Sci.: Part-A: Polym. Chem.*, **33**, 2093 (1995).
64. D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, 1^a ed., J. Wiley & Sons, New York, 1974.
65. G. Braga, G. Sbrana, A.M.R. Galletti, G. Arribas, A. Altomare, M. Michelotti e F. Ciardelli, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **107**, 113 (1996).
66. B. L. Moroz, N. V. Semikolenova, A. V. Nosov, V. A. Zakhorov, S. Nagy e N. J. O'Reilly, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **130**, 121 (1998).
67. N. V. Semikolenova e V. A. Zakhorov, *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 2889 (1997).
68. C. Tsitsilianis e O. Kouli, *Macromol. Rapid Commun.*, **16**, 591 (1995).
69. D. F. Shriver, P. W. Atkins e C. H. Langford, *Inorganic Chemistry*, 2^a ed., Oxford University Press, Oxford, 1994.

70. I. E. Maxwell e W. H. J. Stork, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **58**, 571 (1991).
71. H. van Bekkum, E.M. Flanigen e J.C. Jansen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **58**, 1 (1991).
72. J. L. Casci, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **85** (1994) 329.
73. M. M. J. Treacy, J.B. Higgins e R. von Ballmoos, *Zeolites*, **16**, 323 (1996).
74. E. Roland e P. Kleinschmit, "Zeolites" em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Elvers, B.; Haukins, S. (Ed.); Vol. **A28**; 5th ed. Rev.; VCH Publishers, Weinheim, 475 (1996).
75. J. A. Martens, P. J. Grobet, P. A. Jacobs e G. Poncelet, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **63**, 355 (1991).
76. S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan e E. M. Flanigen, , *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1146 (1982).
77. E. M. Flanigen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **58**, 13 (1991).
78. E. M. Flanigen, M. B. Lok, R. L. Patton e S. T. Wilson, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **28**, 103 (1986).
79. M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces e C. Crowder, *Nature*, **331**, 698 (1988).
80. M. E. Davis, C. Saldarriaga e C. Montes, *Zeolites*, **8**, 362 (1988).
81. T. Ynagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda e C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **63**, 988 (1990)
82. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. P. Schimit, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins e J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
83. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, J. C. Vartuli e J. S. Beck, *Natura*, **359**, 710 (1992).
84. S. Bis e M. L. Occelli, *Catal. Rev.*, **40**, 329 (1998).
85. Y. S. Ko, T. K. Han, J. W. Park e S. I. Woo, *Macromol. Rapid Commun.*, **17**, 749 (1996)
86. G. Wilkinson e J.M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4281 (1954).
87. M. E. Davis, C. Montes, P. E. Hathaway, J.M. Garces, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **42**, 199 (1989).
88. R. B. Seymour e C. E. Carraher Jr., "Polymer Chemistry – An Introduction", Marcel Dekker, New York (1981).

89. J. Brandrup e E. H. Immergut, "Polymer Handbook", 2ª ed., Wiley-Interscience, New York, 1975.
90. N. C. Billingham, "Molar Mass Measurements in Polymer Science", John Wiley & Sons, New York, 1977.
91. J.G.Dillard e R.W. Kiser, *J. Org. Chem.*, **16**, 265 (1969).
92. A.F. Reid, J.S. Shannon, J.M.Smon e P.C. Wailer, *Aust J.Chem.*, **18**, 173 (1965)
93. J.G.Dillard e R.W. Kiser, *J. Org. Chem.*, **16**, 265 (1969).
94. H.P. Fritz, *Adv. Org. Chem.*, **1**, 262 (1964).
95. A. Chenite, Y. L. Page e A. Sayari, *Chem. Mater.*, **7**, 1015 (1995).
96. C. F. Cheng, W. Zhou, D. H. Park, J. Klinowski, M. Hargreaves e L. F. Gladden, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, 359 (1997).
97. M. D. Alba, Z. Luan e J. Klinowski, *J. Phys. Chem.*, **100**, 2178 (1996)
98. G. Centi, S. Perathoner, F. Trifiro, A. Aboukais, C. F. Aissi e M. Guelton, *J. Phys. Chem.*, **96**, 2616 (1992).
99. R. Schimidt, D. Akporiaye, M. Stöcker e O. H. Ellestad, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 61 (1994).
100. B. Duncan, M. Stöcker, D. Gwinup, R. Szostak e K. Vinje, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **129**, 98. (1992).
101. H. de O. Pastore, Tese de doutorado: "Alguns estudos em zeólitos e peneiras moleculares", Universidade Estadual de Campinas, 1991.
102. M. B. Kenny, K. S. Sing, C. R. Theocharis, *Chem. Commun.*, 975 (1994).
103. M. Stocker, D. Akporiaye e K. P. Lillerud, *Appl. Catal.*, **7**, 69 (1991).
104. M. M. J. Treacy, R. von Ballmoon e J. B. Higgins, *Zeolites*, **16**, 323 (1996).
105. E. M. Flanigen, H. Khatami e H. A. Szymansky, *Adv. Chem. Ser.*, 101 (1971).
106. G. Giannetto, "Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales", Ed. Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, 1990.
107. J. C. W. Chien e D. He, *J. Polym. Sci.: Part-A: Polym. Chem.*, **29**, 1603 (1991).
108. P. J. T. Tait, A. I. Abozeid e A. S. Paghaleh, *Proceedings of the Worldwide Metallocene Conference* (1995).
109. K. L. Laidler, *Chem. Educ.*, **61**, 494 (1984).

110. S. L. Aggarwal e O. J. Sweeting, *Chem. Rev.*, **57**, 665 (1957).
111. L. Resconi, F. Piemontesi, G. Francisconi, L. Abis e T. Fiorani, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1025 (1992).
112. A. P. Gray, *Thermochim. Acta*, **1**, 563 (1970).
113. W. D. Niegisch, S. T. Crisafulli, T. S. Nagel e B. E. Wagner, *Macromolecules*, **25**, 3910 (1992).