

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

**MODULAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DE POLIETILENOS
PRODUZIDOS POR METALOCENOS E PÓS-METALOCENOS
SUPPORTADOS ATRAVÉS DA NATUREZA DO SUPORTE**

ELIANA CRISTINA GALLAND BARRERA

Porto Alegre

2015

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

ELIANA CRISTINA GALLAND BARRERA

**MODULAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DE POLIETILENOS
PRODUZIDOS POR METALOCENOS E PÓS-METALOCENOS
SUPPORTADOS ATRAVÉS DA NATUREZA DO SUPORTE**

Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutor em Química

Dr. Prof. João Henrique Zimnoch dos Santos
Orientador

AGRADECIMENTOS

Ao prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos pela orientação deste trabalho, pela confiança, oportunidade e dedicação, me proporcionando grande crescimento e aprendizado.

Aos professores da Università Degli Studi di Napoli Fredico II, Dra. Roberta Cipullo pelas inúmeras tentativas de caracterização no RMN, e Dr. Vincenzo Busico pela acolhida e orientação durante o doutorado sanduíche, pelo alojamento no apartamento do laboratório e principalmente por me permitir utilizar todos os equipamentos do seu laboratório.

À Dra. Kátia Bernardo Gusmão, Dr. Marcelo Priebe Gil e Dr. Fábio Kunrath que compuseram e contribuíram na banca de qualificação. À banca examinadora pela disposição em participar e contribuir com este trabalho.

À Dra. Márcia S. L. Miranda e ao Dr. Rodrigo Brambilla por todas as contribuições e parcerias neste trabalho.

Ao “mano” Dr. Marco Antônio da Silva pela rapidez em todos os GPCs.

Aos professores da UFRGS Dra. Fernanda Stedile pelas medidas de RBS, Dra. Michèle Oberson de Souza pelas análises de adsorção/dessorção de nitrogênio, Dr. Daniel Weibel por permitir o uso do equipamento para medidas de ângulo de contato e Dr. Paolo R. Livotto pelos cálculos de volume dos ligantes.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS-Campinas) pelas medidas de SAXS.

Ao CNANO-UFRGS e ao CME-UFRGS pelas medidas de MEV.

Aos colegas e ex-colegas do laboratório K106 que fizeram estes 4 anos mais divertidos e mais produtivos, sempre com boas risadas, discussões sobre resultados e muitas “rezas”.

A todos os colegas do laboratório LSP que me fizeram sentir muito a vontade durante os 7 meses que passei na Itália, além das saídas a passeio e pelas deliciosas pizzas. Agradeço em especial aos colegas e amigos Alessio e Enrica pela amizade, reações no PPR e por todas as explicações, ao Christian e Eric pela convivência e jantas, e Yue, Antônio e Emanuele pelo coleguismo.

À Braskem e à Capes pela concessão das bolsas.

Aos meus pais, Andrés Nicolás Troise Galland e Griselda Ligia Barrera de Galland, pelo exemplo de vida, de família, pela dedicação com suas filhas, amor, amizade, enfim, por todo o suporte e incentivo.

Às minhas irmãs, Leticia e Fabiana, simplesmente por serem as melhores, pela sua amizade e cumplicidade. Ao meu cunhado Maicon, amigo e companheiro de concurso.

Ao meu amor, Ricardo Ramalho, pela compreensão, carinho, amor, amizade, incentivo, confiança e força que me dá todos os dias.

À Mara pelos tantos anos de convivência, amizade e carinho (ainda que demonstrado do seu jeito).

Aos meus “bebês” Baco, Dara e Pretinha que alegram a casa e arrancam meu sorriso todos os dias.

Aos amigos e amigas de infância, de churrascos, de praias, de whatsapp, por todos os momentos de diversão e descontração.

A todos aqueles que, de uma forma ou outra, contribuíram para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho propõe formas para melhorar a processabilidade dos polietilenos. Para isto, investigou-se a síntese de partículas de sílicas esféricas monodispersas não porosas através da precipitação do sol, usando-se TEOS conforme o método de Stöber, modificadas com diversos grupos organosilanos, e catalisador básico (NH_4OH) para serem empregadas como suporte na heterogeneização do catalisador metalocênico Cp_2ZrCl_2 . Três rotas diferentes foram testadas para a heterogeneização do metaloceno, e reações de polimerização de eteno foram realizadas para os testes catalíticos. Os suportes funcionalizados foram analisados através de diversas técnicas de caracterização para avaliar o efeito do ligante na polidispersão do polímero final.

Em um segundo momento, estudou-se a modificação da superfície de duas sílicas esféricas nanométricas comerciais, com elevada área específica, conhecidas como *fumed sílica* (sílicas pirogênicas), através da reação das mesmas com cloro(dimetil)octadecilsilano, em diversas concentrações, para serem usadas como suporte na imobilização de dois catalisadores pós metalocênicos, conhecidos como catalisadores do tipo FI (*Fujita Invented Catalysts*). Esses sistemas catalíticos foram otimizados utilizando-se reatores de alta tecnologia, que consistem em 48 minirreatores em paralelos completamente automatizados (PPR-48).

Estudou-se então o efeito na modificação do suporte na síntese do metaloceno suportado e o efeito da modificação da superfície do suporte para a imobilização dos catalisadores FI, na polimerização de eteno e nas características dos polímeros obtidos. O tipo de ligante utilizado para a funcionalização do suporte mostrou ser capaz de influenciar a polidispersão dos polietilenos sintetizados com o catalisador metalocênico, tanto alargando como gerando uma bimodalidade bem definida. Em relação aos catalisadores pós metalocênicos imobilizados nas sílicas modificadas, o teor de ligante na sílica influenciou tanto a atividade catalítica, favorecendo-a, quanto nas propriedades dos polietilenos. As características dos polímeros sugerem a formação de polietilenos de ultra alto peso molecular desemaranhados, o que é bastante desejado para facilitar no processamento desse material de alto valor agregado.

ABSTRACT

This study proposes ways to improve the processability of polyethylenes. Thus, the synthesis of non porous monodisperse spherical silica particles was investigated by sol precipitation, using TEOS according to Stöber method, modified with different organosilane groups. The synthesis was performed with basic catalyst (NH_4OH) and the silica based support used to metallocenic (Cp_2ZrCl_2) immobilization. Three different routes were tested on the heterogeneization, and ethene polymerization reactions were performed to catalytic tests. Functionalized supports were analyzed by several characterization techniques to evaluate ligand effect on polydispersity of the final polymer.

In a second moment, the modification of two nanometric spherical commercial silica, with high surface area, known as fumed silica, was studied. Modification was made with the reaction of different concentration of chloro(dimethyl)octadecylsilane, and the material was used on the immobilization of two post metallocenic catalysts, known as FI type (*Fujita Invented Catalysts*). These catalytic systems were optimized by using high throughput reactors, which consist in 48 mini parallel reactors completely automated (PPR-48).

In summary, the effect of support modification to metallocene heterogeneization and the effect of the support surface modification to FI immobilization, on ethylene polymerization and on obtained polymers characteristics were studied. Ligand type used to functionalize the support showed to be able to affect the polydispersity of polyethylene synthesized with metallocene supported catalysts, both broadening as generating a well defined bimodality. Concerning to post metallocenic catalysts immobilized on modified silica, ligand content on silica surface affect the catalytic activity, improving it as affect polyethylene properties. Polymer characteristics suggest a disentangled ultra high molecular weight polyethylene formation, which is very desirable to this high value aggregated material processability.

Sumário

AGRADECIMENTOS	III
RESUMO.....	V
ABSTRACT	VI
LISTA DE FIGURA	X
LISTA DE TABELAS	XII
LISTA DE ESQUEMAS	XIII
LISTA DE ABREVIACÕES	XIV
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. CATALISADORES PARA PRODUÇÃO DE POLIETILENO	4
2.2. CATALISADORES METALOCÊNICOS	7
2.3. CATALISADORES FI	9
2.4. SUPORTES	11
2.5. SÍNTESE DA SÍLICA POR PRECIPITAÇÃO.....	16
2.6. SÍNTESE DOS MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICOS INORGÂNICOS.....	17
2.7. TÉCNICAS DE IMOBILIZAÇÃO DE CATALISADORES EM SUPORTES DE SÍLICA PARA POLIMERIZAÇÃO	18
2.8. CONTROLE DA POLIDISPERSÃO DO POLÍMERO	20
3. OBJETIVOS	24
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	25
4.1. MATERIAIS UTILIZADOS	25
4.1.1. Reagentes	25
4.1.2. Solventes	27
4.1.3. Gases	27

4.2.	SÍNTESE DOS SUPORTES FUNCIONALIZADOS PELO MÉTODO DE STÖBER	27
4.3.	FUNCIONALIZAÇÃO DAS SÍLICAS COMERCIAIS	28
4.4.	HETEROGENEIZAÇÃO DOS CATALISADORES METALOCÊNICOS	30
4.5.	IMOBILIZAÇÃO DOS CATALISADORES FL.....	31
4.6.	EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS DE ANÁLISE	32
4.6.1.	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	33
4.6.2.	Espectroscopia de Espalhamento de Raios X em Baixos Ângulos (SAXS) .	33
4.6.3.	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) .	34
4.6.4.	Isotermas de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio	34
4.6.5.	Ângulo de Contato em água (WCA)	34
4.6.6.	Potencial Zeta (ZP)	35
4.6.7.	Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)	35
4.6.8.	Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES)	36
4.6.9.	Análise termogravimétrica (TGA)	36
4.7.	EQUIPAMENTOS DE ALTA RESOLUÇÃO – <i>HIGH THROUGHPUT SCREENING (HTS)</i>	36
4.7.1.	<i>Core Module</i>	36
4.7.2.	Reator PPR-48	37
4.8.	REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO.....	38
4.8.1.	Reator Parr	38
4.8.2.	Reator em Paralelo – PPR-48.....	39
4.9.	CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS	40
4.9.1.	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	40
4.9.2.	Cromatografia por Permeação em Gel (GPC).....	40
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42

5.1. PRIMEIRA PARTE – SÍNTESE DAS SÍLICAS HÍBRIDAS E IMOBILIZAÇÃO DOS CATALISADORES METALOCÊNICOS.....	42
5.1.1. Suportes Funcionalizados	42
5.1.2. Catalisadores Metalocênicos Suportados	55
5.1.3. Influência das Diferentes Rotas de Heterogeneização do Metaloceno.....	65
5.1.4. Considerações da Primeira Parte.....	67
5.2. SEGUNDA PARTE	68
5.2.1. Sílicas Modificadas	70
5.2.2. Imobilização dos Catalisadores FI	71
5.2.3. Caracterização dos diferentes teores de modificação do suporte SP	76
5.2.4. Catalisador FIF imobilizado nos suportes SP	80
5.2.5 Considerações Segunda Parte	87
6. CONCLUSÃO	88
ANEXO.....	90
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

Lista de Figura

Figura 1. Controle na taticidade do polipropileno obtida por catalisadores metallocênicos.....	2
Figura 2. Imagens por microscopia eletrônica de varredura de (a) sílica híbrida contendo ligantes octadecilsilano; (b) catalisador resultante do grafting de Cp_2ZrCl_2 e (c) polietileno resultante da polimerização.	22
Figura 3. Cromatograma do polietileno produzido por Cp_2ZrCl_2 suportado em sílica funcionalizada com octadecilsilano.	23
Figura 4. Representação da denominação das 48 células de reator no PPR.....	37
Figura 5. Imagem dos 6 módulos do PPR com os 48 minirreatores.	38
Figura 6. Ligantes utilizados para obtenção das sílicas funcionalizadas.....	43
Figura 7. Classificação das isotermas de adsorção para o equilíbrio gás sólido, conforme a IUPAC.	45
Figura 8. Isotermas adsorção/dessorção pelo método BET obtidas para algumas sílicas funcionalizadas determinadas por adsorção de N_2	45
Figura 9. Curvas de SAXS, plotadas como $I(q) \times q$, para as sílicas sintetizadas	46
Figura 10. Espectro de infravermelho da sílica funcionalizada com ODS. Região de 3000 a 2800 cm^{-1}	48
Figura 11. Micrografias das sílicas organofuncionalizadas com o grupo dos hidrocarbonetos	48
Figura 12. Micrografias das sílicas organo funcionalizadas com diversos ligantes.....	49
Figura 13. Espectro de infravermelho para a sílica não modificada sintetizada contendo 100% TEOS.	50
Figura 14. Deconvolução do espectro de FTIR, na região do estiramento Si-O, para a sílica com 100% TEOS (TEOS).	51
Figura 15. Imagem da gota de água depositada na superfície das sílicas híbridas.....	54
Figura 16. Curvas de SAXS, plotadas como $I(q) \times q$, para (a) sílicas sintetizadas com o ligante ODS e (b) catalisador imobilizado no suporte contendo ODS (CODS).....	56
Figura 17. FTIR da sílica híbrida ODS e do catalisador Cp_2ZrCl_2 imobilizado nesse suporte (CODS). Região de 3000 a 2800 cm^{-1} . Resolução 4 cm^{-1}	57
Figura 18. Micrografias da sílica híbrida ODS e do catalisador Cp_2ZrCl_2 imobilizado nesse suporte (CODS)	57

Figura 19. Micrografias dos catalisadores suportados nas sílicas funcionalizadas.	58
Figura 20. Cromatogramas dos polímeros obtidos com (a) catalisador imobilizado no suporte contendo ODS e (b) catalisador imobilizado nos diferentes suportes contendo os ligantes MS, OS, e CHS.....	63
Figura 21. FTIR da sílica híbrida ODS, do catalisador imobilizado nesse suporte (CODS) tratado com TEA e do catalisador imobilizado no suporte tratado com MAO (CODS_MAO). Região de 3000 – 2800 cm ⁻¹	64
Figura 22. SEM do suporte ODS e do Cp ₂ ZrCl ₂ imobilizados nesse suporte previamente tratado com TEA (CODS) e com MAO (CODS_MAO)	65
Figura 23. Cromatogramas dos polímeros obtidos com as diferentes rotas de imobilização do Cp ₂ ZrCl ₂ , usando-se ODS como ligante.....	66
Figura 24. Termograma (a) da sílica pura (SP0) e das sílicas modificadas com cloro(octadecil)silano nas razões Cl:OH de 2 (SP2), 20 (SP20), 50 (SP50), 80 (SP80) e 150 (SP150) e (b) da sílica pura (SG0) e das sílicas modificadas com cloro(octadecil)silano nas razões Cl:OH de 2 (SG2), 20 (SG20) e 80 (SG80)	71
Figura 25. Micrografias dos polietilenos sintetizados sem cocatalisador adicional (a); com TIBA (b); e com MAO (c).....	74
Figura 26. Isotermas adsorção/dessorção pelo método de BET obtidas para as sílicas pequenas modificadas com diferentes concentrações de ClODS, determinada por adsorção de N ₂	78
Figura 27. Espectro de FTIR das sílicas pequenas modificadas com cloro-(dimetil)octadecil silano na faixa de 3000 a 2800 cm ⁻¹	79
Figura 28. Espectro de FTIR das cadeias alquílicas resultantes da incorporação do ligante no suporte (sílicas pequenas) do catalisador suportado.....	81
Figura 29. Relação da atividade catalítica e massa molecular do polímero (Mw) com o aumento da razão ClODS:OH no catalisador FIF suportado.	83
Figura 30. Análise de DSC dos polímeros produzidos com o sistema FIF suportado nas sílicas pequenas modificadas (a) SP80F; (b) primeiro ciclo de aquecimento; (c) segundo ciclo de aquecimento	84
Figura 31. Perfil de produção de polietileno nas polimerizações utilizando-se os catalisadores FIF suportados nos diferentes suportes.	85

Lista de Tabelas

Tabela 1. Pesquisa sobre a imobilização de catalisadores metalocênicos dos anos 2010 a 2014	14
Tabela 2. Características texturais das partículas das sílicas funcionalizadas.....	44
Tabela 3. Contribuição das áreas obtidas por deconvolução da banda na região entre 1400-900 cm^{-1} e percentagem de SiO_6 encontrado para cada amostra.....	52
Tabela 4. Medida do ângulo de contato e potencial zeta.....	53
Tabela 5. Raio de giro das partículas primárias e do agregado das partícula e expoente da lei de potência do Nível 2, obtido através do ajuste pelo modelo unificado das curvas de SAXS	55
Tabela 6. Teor de Zr incorporado nos catalisadores heterogeneizados, atividade catalítica e propriedades dos polímeros obtidos	59
Tabela 7. Tipo de rota para imobilização do Cp_2ZrCl_2 no suporte com ODS, teor de Zr inicial e teor de Zr incorporado, atividade catalítica e propriedades dos polímeros obtidos	65
Tabela 8. Teor de Ti dos catalisadores do tipo FI suportados na sílica modificada	72
Tabela 9. Condições reacionais e características do catalisador FI suportado na polimerização de eteno, e características dos polímeros obtidos	73
Tabela 10. Características das sílicas modificadas	76
Tabela 11. Teor de Ti, Rg e α dos catalisadores do tipo FIF suportados na sílica pequena modificada	80
Tabela 12. Condições reacionais e características do catalisador FIF na polimerização de eteno à 50°C e 70°C	82
Tabela 13. Atividade das reações de polimerização de eteno à 40 °C e à 50 °C do catalisador FIF suportado.....	86

Lista de Esquemas

Esquema 1. Exemplo de composição dos catalisadores metallocênicos	8
Esquema 2. Estrutura geral dos catalisadores (a) FI e (b) metallocenos.	10
Esquema 3. Classificação dos tipos de grupos silanóis presentes na sílica.....	15
Esquema 4. Síntese dos suportes pela rota hidrolítica básica (SRB).	28
Esquema 5. Modificação das sílicas pirogênicas comerciais com cloro(dimetil)octadecilsilano	29
Esquema 6. Diferentes rotas para as sínteses dos metallocenos suportados	30
Esquema 7. Estrutura dos complexos catalíticos de titânio FI (a) Cloreto de bis[N-(3- <i>terc</i> -butilsalicilideno)anilinato] titânio (IV) e (b) Cloreto de bis[N-(3- <i>terc</i> -butilsalicilideno)-2,3,4,5,6-pentafluoranilinato] titânio (IV)	32
Esquema 8. Modelos de estruturas fractais propostas.	47
Esquema 9. Hipótese de interação do grupo vinil com o centro ativo do metalloceno	61
Esquema 10. Reação de silinização com cloro(dimetil)octadecilsilano.....	77

Lista de abreviações

APS – 3-(Aminopropil)trietoxissilano

CHS – Ciclohexiltrietoxissilano

CIODS – Cloro-(dimetil)octadecil silano

CpPS – 3-(Ciclopentadienil)propiltrietoxissilano

DDS – Dodeciltrietoxissilano

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura

FI – Cloreto de *bis*[*n*-(3-*terc*-butilsalicilideno)anilinato] titânio (IV)

FIF – Cloreto de *bis*[*n*-(3-*terc*-butilsalicilideno)-2,3,4,5,6-pentafluoranilinato] titânio (IV)

FS – Feniltrietoxissilano

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

GPS – (Glicidiloxipropil)trietoxissilano

HDPE – Polietileno de Alta Densidade

HTS – Equipamento de alta resolução – *High Throughput Screening*

ICP OES – Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente

LSP – Laboratório de Polimerização Estereosseletiva

MAO – Metilaluminoxano

MMAO – Metilaluminoxano Modificado

MS – Trietóximetilsilano

M_w – Massa molar Ponderal Média

MWD – Distribuição de Massa Molecular

ODS – Octadeciltrimetóxisilano

OS – Octiltrietóxisilano

PDI – Polidispersão

PE – Polietileno

PEUAPM – Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular

PPR – Reator de Polimerização em Paralelo

PS – *n*-Propiltriétoxisilano
PSA – Poli-estireno-ácido-acrílico
PVA – Poliacetato de Vinila
RBS – Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford
SAXS – Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos
SEM – Microscopia Eletrônica de Varredura
SG – Sílica Grande
SP – Sílica Pequena (sílica pirogênica 0,007 μ m)
TEA – Trietilalumínio
TEOS – Tetraetoxisilano
TGA – Análise Termogravimétrica
TIBA – Triisobutilalumínio
TMS – Tetrametóxisilano
UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
VS – Viniltrimetóxisilano
WCA – Ângulo de contato em água
ZP – Potencial Zeta

1. INTRODUÇÃO

Desde a descoberta dos catalisadores Ziegler-Natta nos anos de 1950 e dos catalisadores metallocênicos nos anos de 1980, muitos sistemas catalíticos para polimerização de eteno têm sido relatados na literatura¹. A descoberta do sistema catalítico metalloceno com metilaluminoxano (MAO) tem permitido a síntese de novas poliolefinas, com diferentes propriedades daquelas obtidas através dos catalisadores Ziegler-Natta tradicionais. O especial interesse das indústrias de polímeros nos catalisadores metallocênicos se deve ao seu único tipo de sítio ativo (*single-site*) que permite um melhor controle na estrutura do polímero, influenciando diretamente nas propriedades físicas e mecânicas destes. Além disso, este sistema catalítico apresenta diversas vantagens, como elevada atividade e estereorregularidade. No entanto, os catalisadores metallocênicos homogêneos apresentam alguns problemas cruciais para sua aplicação comercial, como: (i) a grande quantidade de metilaluminoxano (MAO), o qual possui elevado custo; (ii) a dificuldade no controle da morfologia das partículas poliméricas, o que gera o enchimento do reator (geralmente referido como “*fouling*”), sendo necessárias frequentes interrupções para limpeza do equipamento ou a adição de antiestáticos ao reator o que reduz a atividade catalítica; e (iii) a impossibilidade de uso do metalloceno nas plantas industriais existentes em suspensão devido ao nível de contaminantes nos solventes industriais, além do seu uso em fase gás². Para dominar estes inconvenientes, é desejável heterogeneizar os catalisadores solúveis em suportes como sílica, alumina ou titânia para a sua possível aplicação industrial^{3,4}.

Outros fatores que tornam estes precursores catalíticos metallocênicos interessantes são, por exemplo, a sua elevada atividade catalítica, o fato de, através de uma seleção apropriada haver a possibilidade de produzir polímeros estereoespecíficos, tais como cadeias de polipropileno com configurações sindiotática, isotática, hemitática ou atática controladamente (Figura 1) e também a capacidade de produzir polímeros dotados de estreita distribuição de massa molar, devido à existência de um único tipo de sítio ativo preponderante, que lhes infere boas propriedades mecânicas^{5,6,7,8,9}. Essas características podem ser relacionadas a esfera de coordenação do metal de transição, o qual possui um adequado balanço entre simetria, efeitos estéricos e eletrônicos os quais determinam a cinética de reação e as características do polímero sintetizado¹⁰.

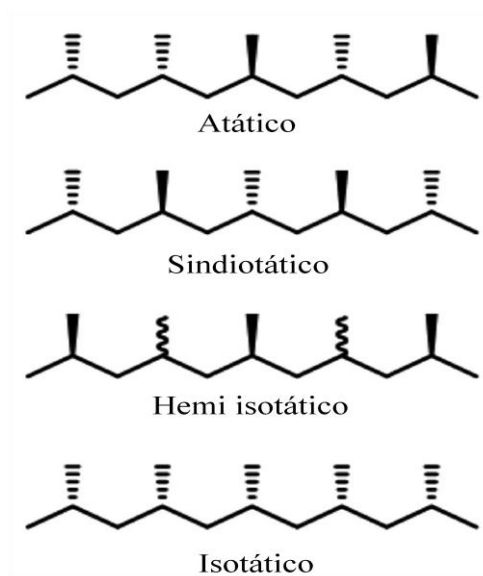


Figura 1. Controle na taticidade do polipropileno obtida por catalisadores metalocênicos.

Não há dúvidas de que a alta atividade e a possibilidade de síntese de diversos tipos de polímeros são características de grande importância na produção de catalisadores. No entanto, a estreita distribuição de massa molar apresenta a desvantagem de serem de difícil processamento, especialmente em se tratando de altas massas molares^{11,12,13}.

Portanto, para melhorar o processamento dos polímeros é necessário o alargamento da polidispersão ou a obtenção de polietilenos com distribuição de massa molecular bimodal. Diversos estudos têm sido desenvolvidos com a finalidade de melhorar o processamento das poliolefinas através do alargamento da distribuição de peso molecular dos polímeros. Alguns processos para controlar a polidispersão dos polímeros descritos na literatura serão expostos no decorrer deste trabalho.

Em se tratando de polietilenos, aquele que vem apresentando grande interesse industrial devido às suas excelentes propriedades, como sua notável propriedade mecânica, alto impacto, resistência ao desgaste e estabilidade química é o polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM). No entanto, este termoplástico também encontra dificuldades quanto ao seu processamento devido ao grande número de cadeias emaranhadas na sua estrutura, o que aumenta enormemente a sua viscosidade^{14,15}.

Uma possibilidade em melhorar a processabilidade deste polímero é através do controle do emaranhamento da cadeia polimérica (conhecido na literatura como “*chain entanglement*”). O emaranhamento da cadeia é decorrente do cruzamento entre as ligações das cadeias e tem um importante papel no controle da reologia e na dinâmica dos polímeros

de massa molecular elevada. As restrições topológicas causadas por esse emaranhamento limitam o delineamento e a processabilidade desses polímeros. Polietilenos bimodais também podem conter diversos emaranhamentos na fase amorfa e a diminuição deste enredamento entre cadeias pode melhorar a processabilidade do polímero¹⁶.

Este trabalho traz uma abordagem sobre métodos para facilitar a polidispersão em polietilenos. Para tanto, foi realizada uma revisão bibliográfica sobre tipos de catalisadores utilizados nas polimerizações de eteno, tipos de suportes para heterogeneizar catalisadores homogêneos, síntese e modificação de suportes, rotas de heterogeneização de catalisadores e formas de controlar a polidispersão dos polímeros.

Na parte experimental utilizou-se técnicas de elevada tecnologia, como o reator em paralelo PPR-48, bem como diversas análises de caracterização.

A parte de resultados e discussão foi dividida em duas uma vez que na primeira parte são discutidos os resultados obtidos na polimerização de eteno utilizando-se catalisadores metalocênicos suportados, enquanto que na segunda parte a discussão é feita a partir de resultados obtidos com catalisadores pós metalocênicos suportados (catalisadores do tipo FI).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CATALISADORES PARA PRODUÇÃO DE POLIETILENO

As poliolefinas são as classes de polímeros mais amplamente utilizadas podendo ser encontradas diariamente em diversos segmentos, como na área têxtil, nas casas, nos medicamentos e nas indústrias automotivas. Podem ser utilizadas como materiais de embalagens, em coletes à prova de bala e até mesmo na medicina como em implantes de quadril⁹.

Polietileno (PE) é um nome genérico para a classe de polímeros que tem uma grande faixa de aplicações, sendo a poliolefina mais amplamente utilizada com uma produção global, em 2011, de mais de 75 milhões de toneladas por ano¹⁷. Tal é o crescimento desse mercado que em 2014 a capacidade mundial totalizou cerca de 171 milhões de toneladas (com polietileno e polipropileno)¹⁸. É considerado o polímero mais simples possível, no entanto a simplicidade da sua fórmula molecular $(-CH_2-)_n$ não reflete a real complexidade do material e das suas propriedades. Este polímero é geralmente sintetizado como uma mistura de componentes cristalinos e amorfos. É utilizado em diversas aplicações e pode ser produzido com diversos tipos de catalisadores: Phillips, Ziegler-Natta, metallocenos e, atualmente, com os mais recentes pós metallocênicos. A faixa cristalina do polietileno varia de cerca de 50 a 98 % e sua concentração geralmente aumenta com o incremento da massa molecular e diminui com o aumento das ramificações. As propriedades do polímero podem ser variadas com as modificações da massa molecular e das ramificações presentes. Por exemplo, o polietileno de baixa densidade é flexível e facilmente processável, estando suas propriedades mecânico-macroscópicas intimamente relacionadas à sua microestrutura altamente ramificada, o que não permite a formação de estruturas cristalinas densamente compactas. Essas propriedades podem ser drasticamente modificadas aumentando-se a massa molecular a valores acima de um milhão $g.mol^{-1}$ e removendo-se as ramificações, formando-se o polietileno linear de ultra alto peso molecular (PEUAPM), usado na produção de fibras e fitas, e conhecido por possuir propriedades mecânicas inéditas para materiais de engenharia. À medida que a temperatura de um polímero aumenta, a porcentagem de cristalinidade diminui e, próximo ao ponto de fusão, a estrutura é inteiramente amorfa, consistindo de um líquido viscoso^{19,20}. Portanto, sendo o catalisador responsável tanto pela atividade quanto pelas propriedades do polímero

produzido, uma vez escolhido para uma produção industrial, o catalisador somente poderá ser trocado para um catalisador mais ativo se o último mantiver inalteradas as propriedades do polímero²¹.

Desde a sua descoberta, o mercado de poliolefinas tem sido constantemente desenvolvido, sendo um mercado dinâmico, versátil e competitivo. Portanto, a necessidade de produção destes materiais que ofereçam melhores propriedades e novas aplicações aumenta constantemente. A busca por um desempenho cada vez mais superior ao já obtido com os sistemas catalíticos conhecidos tem um importante papel, sendo contínuo o estudo para desenvolver catalisadores para poliolefinas que cumpram bem a sua função^{22,23}.

A atividade de polimerização é um fator muito importante em qualquer processo e, para um dado catalisador, esta pode depender das condições reacionais, como temperatura e pressão. No entanto, uma vez fixada as condições reacionais, a atividade passa a depender diretamente do sistema catalítico e, quando esta não é satisfatória, deve-se ou aumentar a quantidade de catalisador na alimentação do reator ou aumentar o tempo de reação. Tudo isso implica na operacionalidade da planta industrial, pois o aumento da quantidade de catalisador e do tempo reacional implica maior custo ou menor produção, tornando essencial um estudo detalhado dos catalisadores que serão utilizados no processo reacional²¹.

O estudo de catalisadores para polimerização de olefinas data por volta dos anos de 1950, com a descoberta de duas classes de catalisadores: (i) os catalisadores do tipo Phillips (óxidos de cromo suportado em sílica ou alumina) e (ii) os catalisadores do tipo Ziegler-Natta (catalisadores à base de titânio), os quais têm sido muito empregados para produzir polietilenos e copolímeros de forma eficiente e segura. Os catalisadores do tipo Phillips são capazes de produzir vários tipos de polietilenos de alta densidade (HDPE), mas são incapazes de polimerizar propeno⁹. Apesar da facilidade e do baixo custo de preparação dos catalisadores de cromo, acrescido do fato de não necessitarem cocatalisador, e dos polietilenos produzidos por eles apresentarem vantagens mecânicas e de processamento, os polímeros resultantes deste sistema apresentam pobres propriedades ópticas e muito teor de resíduo devido à sua baixa atividade catalítica.

O sistema catalítico do tipo Ziegler-Natta é muito eficiente tanto na polimerização de eteno como na de propeno, produzindo homo- e copolímeros sob condições reacionais em solução, suspensão, em massa e em reatores fase gás. Atualmente, a maioria das poliolefinas produzidas industrialmente utiliza o sistema catalítico Ziegler-Natta ($\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$). Esse sistema tem sido amplamente desenvolvido nos últimos 50 anos atuando de forma eficiente e

seletiva para muitos tipos de polimerização de olefinas²⁴. Ao contrário dos catalisadores de cromo que não necessitam de cocatalisador, os catalisadores do tipo Ziegler-Natta precisam de um ativador alquil alumínio que age tanto como agente alquilante quanto como agente redutor para transformar a maioria dos íons Ti (IV) em espécies Ti (III). O fato dos catalisadores apresentar mais de um tipo de sítio ativo para as polimerizações, faz com que eles apresentem baixa capacidade de incorporação de monômero e resposta moderada ao hidrogênio. Para promover a taticidade, como por exemplo, na polimerização de propeno, se faz necessário a utilização de doadores de elétrons (internos e/ou externos) no sistema catalítico Ziegler-Natta. No entanto, o maior problema deste sistema catalítico está na presença de múltiplos tipos de sítio ativos, o que lhes confere falta de definição dificultando um delineamento reacional do catalisador e a sua caracterização, além de produzir cadeias poliméricas com uma ampla polidispersão, de $4 < PDI < 8$ ^{24,25,26}.

O sistema de catalisadores metalocênicos, em comparação com o sistema do tipo Ziegler-Natta, surgiu com a novidade de gerar polímeros de distribuição de massa molecular estreita e monomodal devido a possuir um único tipo de sítio ativo. Além disso, através da escolha apropriada dos ligantes dos catalisadores metalocênicos é possível a produção de poliolefinas com propriedades específicas através do controle da taticidade e da incorporação de distintas razões de comonômeros²⁷. Semelhantemente aos catalisadores do tipo Ziegler, este sistema catalítico necessita de um ativador alquil alumínio (geralmente MAO no caso dos metalocenos) que, em ambos os sistemas, extrai íons cloretos substituindo o segundo íon com um grupo alquil. A primeira adição do monômero ocorre no sítio de coordenação livre (sítio vacante), esta inserção que ocorre entre o centro catiônico metálico e o grupo alquil leva à iniciação da polimerização⁹.

À medida que as propriedades e as funções requeridas pelos materiais à base de olefinas se tornam cada vez mais sofisticadas e diversas, mais pesquisadores são atraídos em um intenso estudo em busca de catalisadores com novas aplicações, com elevado desempenho catalítico e com único tipo de sítio ativo que possam produzir uma nova série de materiais olefínicos de valor agregado além da combinação de novos monômeros, chegando-se então à síntese e ao desenvolvimento dos denominados catalisadores pós metalocênicos²⁸. O sistema pós metaloceno objetiva substituir um ou mais ligantes ciclopentadienilas no centro metálico com um radical diferente²⁴. Tais pesquisas introduziram um bom número de catalisadores do tipo “*single site*” à base de complexos de metais de transição com diversos ligantes. A combinação desses catalisadores com cocatalisadores apropriados produzem, muitas vezes,

atividades superiores ou comparáveis aquelas produzidas pelos metallocenos de metais de transição do grupo 4 na polimerização de eteno²⁹.

Outro desenvolvimento significativo nos últimos anos tem sido a descoberta de sistemas capazes de catalisar a polimerização viva (*living polymerization*) de monômeros olefínicos. A ausência do processo de transferência de cadeia ou de terminação permite a obtenção de materiais com massas moleculares bem elevadas ($M_w > 600.000$), estreitas distribuições de massa molecular, copolímeros em bloco e polímeros com novas topologias. Polietilenos de ultra alto peso molecular são materiais importantes para a produção de fibras de elevado desempenho onde a cadeia polimérica se encontra estendida e alinhada como em um material cristalino. O desempenho dos polímeros é melhorado à medida que o comprimento da cadeia e a cristalinidade são melhoradas¹⁹.

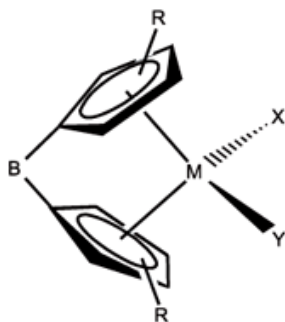
2.2. CATALISADORES METALOCÊNICOS

Os catalisadores metalocênicos homogêneos surgem como uma nova classe comercialmente viável e uma alternativa ambientalmente mais limpa para a produção de uma ampla gama de variedades de poliolefinas (homopolímeros e copolímeros)²⁶. Este sistema catalítico na presença do cocatalisador metilaluminoxano (MAO) oferece atividade bastante elevada, principalmente nas polimerizações em solução. No entanto, o processo de polimerização em solução apresenta as seguintes desvantagens: *fouling*, necessidade de elevadas quantidades de cocatalisador metilaluminoxano para obter o máximo rendimento, impossibilidade de utilização nas maiorias das plantas industriais existentes, as quais são preparadas para o uso de catalisadores heterogêneos, e necessidade de purificação de solvente, tornando o processo problemático e de custo muito elevado^{22,30}. Além disso, grandes esforços têm sido realizados não somente para diminuir a quantidade de MAO nas polimerizações, mas também para encontrar um novo cocatalisador que o substitua.

Os catalisadores metalocênicos são compostos por metais de transição (Ti, Zr e Hf são os metais normalmente utilizados), por substituintes aromáticos (como, por exemplo, ciclopentadienilas) e halogênios. O metal é ligado a um ou dois ânions ciclopentadienilas o qual pode conter ou não diversos substituintes (Esquema 1)³¹. O meio eletrônico e estérico ao redor do sítio ativo pode ser modificado com distintas estruturas ligantes do metalloceno, sendo possível o controle da microestrutura do polímero com o delineamento do catalisador²³.

O desempenho catalítico na polimerização de olefinas depende das interações eletrônicas e estéricas entre o centro ativo (o átomo metálico) e os ligantes coordenados do tipo Cp. Por exemplo, *ansa*-zirconocenos com simetria C_2 com os anéis Cp ligados em ponte leva a uma polimerização esterosseletiva do monômero de propeno devido ao impedimento estérico do ligante em ponte, gerando polipropileno isotático³².

Um dos maiores impedimentos para o rápido desenvolvimento e maior utilização desta nova tecnologia de “único tipo de sítio ativo” é a necessidade de adaptá-los em instalações de produção comercial já que a maioria dos processos comerciais de produção de poliolefinas foi delineada para a utilização de catalisadores heterogêneos (os catalisadores de cromo e Ziegler-Natta). Logo, o desenvolvimento de metallocenos suportados é essencial não só para a sua aplicação industrial permitindo o seu uso em processos fase gás e em suspensão, mas também de modo a evitar problemas como enchimento do reator. Além disso, a heterogeneização também permite a formação de partículas uniformes com estreita distribuição de tamanho e densidade aparente elevada^{25,33}. No entanto, o ato de suportar um catalisador metalocênico pode produzir mudanças que levam a um comportamento de “sítios múltiplos” já que os sítios ativos podem interagir com homogeneidades da superfície do suporte gerando sítios ativos com diferente forma de comportamento em um único suporte. Isto, por sua vez, leva a uma arquitetura da molécula mais heterogênea (podendo alargar a distribuição molecular do polímero) quando comparado ao que se obtém com o sistema homogêneo^{34,35}. Além disso, a imobilização do catalisador em uma estrutura sólida irá criar resistência de calor e de massa, o que provavelmente estará relacionada à morfologia da partícula. Por exemplo, em termos de transferência de massa, quanto maior a quantidade de difusão necessária que deve ocorrer nas camadas de polímero ao redor dos sítios ativos, maior é a possibilidade de que a reação seja limitada pela transferência de massa³⁶.



Esquema 1. Exemplo de composição dos catalisadores metalocênicos³¹.

Um sistema catalítico metalocênico suportado tipicamente consiste de um suporte, um modificador do suporte, e do próprio precursor catalítico. O modificador do suporte

geralmente compreende um agente de funcionalização e o cocatalisador MAO. MAO é normalmente o cocatalisador de escolha uma vez que sua estrutura volumosa confere alta atividade ao catalisador metalocênico, pois estabiliza a espécie ativa formando o par iônico [catalisador]⁺[MAO]⁻^{37,38}. Além disso, apresenta disponibilidade comercial, alta tolerância para venenos catalíticos, e facilidade de uso. A morfologia do suporte utilizado é de grande importância, pois determina a morfologia dos polímeros obtidos com esses catalisadores, o que é conhecido como fenômeno de replicação. É importante que a estrutura, a atividade, e a reatividade do comonômero sejam mantidas após a heterogeneização do catalisador molecular²³. Apesar da heterogeneização normalmente diminuir a razão Al/Zr necessária utilizadas nas reações no sistema homogêneo verifica-se frequentemente, por outro lado, uma significativa redução da atividade catalítica devido tanto à desativação de alguns sítios ativos no suporte como devido também à restrição de difusão causada pelo suporte. Para superar este inconveniente, a funcionalização do suporte vem sendo amplamente estudada^{22,39}.

2.3. CATALISADORES FI

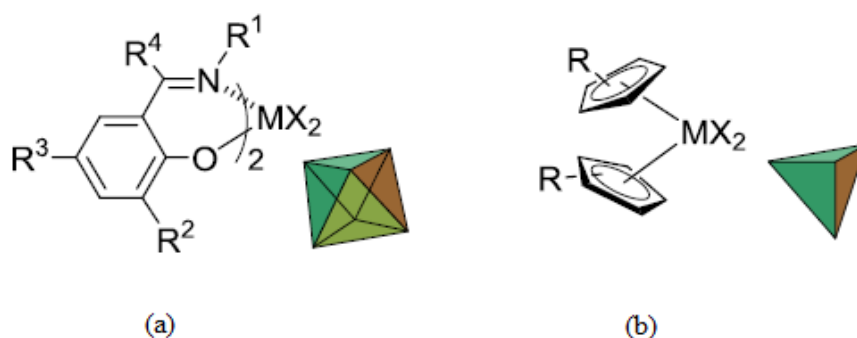
A descoberta e o desenvolvimento de catalisadores metalocênicos do grupo 4, altamente ativos nas polimerizações de olefinas, tem contribuído significativamente para o avanço da química organometálica e da química dos catalisadores. Além disso, a aplicação dos catalisadores metalocênicos tem revolucionado a química das poliolefinas para criar uma variedade destas possuindo novas estruturas e propriedades, e têm tido um forte impacto na comercialização das poliolefinas produzidas. Isto gera, portanto, grande interesse na descoberta e no desenvolvimento de novos catalisadores altamente ativos diferentes dos catalisadores metalocênicos do grupo 4. Como resultado, numerosos catalisadores de elevada atividade na polimerização de olefinas baseados em metais de transição têm sido descobertos. Exemplos notáveis são os complexos de níquel com ligantes diiminas ou ligantes fenoxidiiminas, complexos de ferro ou cobalto com ligantes diiminapiridina, complexos de titânio com ligantes diamida ou dois ligantes fosfinimidas, e complexos de tântalo com dois ligantes amidapiridina. Esses complexos a base de metais de transição exibem atividades comparáveis aos catalisadores metalocênicos do grupo 4^{40,41}.

Desde meados de 1990, Fujita e colaboradores têm sintetizado catalisadores baseados em um par de ligantes quelantes fenóxi-iminas não simétricos combinados com um metal de transição do grupo 4 os quais foram chamados de Catalisadores FI. O nome FI vêm do nome

japonês “Fenokishi-Imin Haiishi” que seriam complexos descobertos como resultado de ligantes orientados para catalisadores, e por outro lado, a sigla FI também se aplica para catalisadores inventados pelo grupo do Fujita (*Fujita Invented catalysts*). Este tipo de catalisador é capaz de produzir polímeros de diversas estruturas, desde cristalinos lineares até polímeros amorfos altamente ramificados, mostrando serem catalisadores muito versáteis. Além disso, eles podem ser altamente ativos e atuam ainda como catalisadores de sítio ativo único na presença de diversos tipos de cocatalisadores. Particularmente, na polimerização de eteno, são conhecidos pela sua elevada atividade e pelo seu bom desempenho quando usados sob condições reacionais brandas, acreditando-se que os ligantes exerçam um papel predominante para gerar esta elevada atividade sob condições suaves de polimerização^{40,41}.

Além de possuírem elevada atividade, os catalisadores do tipo FI possuem características derivadas da coordenação dos ligantes quelantes [O⁻, N] o que permite que os catalisadores FI exibam propriedades catalíticas únicas e versáteis. Com estas propriedades, estes catalisadores são capazes de proporcionar novos materiais à base de olefinas com elevada eficiência²⁸.

Os catalisadores FI se diferenciam dos catalisadores metallocênicos tanto estruturalmente quanto eletronicamente (Esquema 2).



Esquema 2. Estrutura geral dos catalisadores (a) FI e (b) metallocenos²⁸.

Estruturalmente, os catalisadores FI são complexos octaédricos enquanto que os complexos metallocênicos são tetraédricos, o que resulta em uma diferença significativa em relação à posição do centro metálico e do substituinte no ligante ([O⁻, N] ou ligantes Cp). Eletronicamente, os catalisadores FI incorporam ligantes baseados em O- e N-, enquanto que os metallocenos contêm ligantes baseados em C- e H- (a base de Cp), o que leva a consideráveis diferenças nas propriedades eletrônicas pertencentes ao centro metálico e à ligação metal-ligante²⁸.

A modificação dos substituintes do complexo nos catalisadores FI (Esquema 2(a)), apresenta influência significativa na atividade catalítica e nas propriedades do polímero. Sabe-se da literatura, que o aumento no volume do substituinte R^2 resulta em um acentuado aumento tanto na atividade catalítica quanto na massa molecular do produto. O aumento na atividade catalítica com a introdução de grupos estericamente mais impedidos na posição R^2 é atribuído, de acordo com o grupo de Fujita, ao fato de que substituintes volumosos nessa posição apresentam um importante papel na separação entre as espécies catiônicas ativas e o cocatalisador aniônico. Uma separação iônica eficiente permite que haja mais espaço para a polimerização, e, além disso, aumenta o grau de insaturações associadas com as espécies catiônicas cataliticamente ativas. Já o aumento na massa molecular do polímero é atribuído ao fato de que o impedimento causado pelo substituinte diminui as taxas de terminação da cadeia⁴².

O uso destes catalisadores vem sendo amplamente utilizados para a produção de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) desemaranhados. PEUAPM são normalmente preparados por catalisadores do tipo Ziegler-Natta, a uma temperatura de polimerização em torno de 60 °C. No entanto, por este método, a taxa de cristalização da cadeia polimérica é muito menor do que a taxa de propagação da mesma, resultando em polímeros com alto grau de emaranhamento (*entanglement*), gerando dificuldade no seu processamento. Com isso, a utilização dos catalisadores do tipo FI aparece como uma alternativa para a produção destes polímeros, porém mais facilmente processáveis¹⁵.

Rastogi e colaboradores vêm utilizando diversas nanopartículas (TiO_2 , ZrO_2 , e hidroapatitas) para suportar os catalisadores FI para produção de PEUAPM menos emaranhados. A grande área específica dessas nanopartículas juntamente com condições reacionais controladas favorecem o crescimento da cadeia de polietileno com número reduzido de emaranhamento^{20,43}.

2.4. SUPORTES

São encontrados na literatura o uso de diversos tipos de materiais para a heterogeneização dos catalisadores homogêneos. Os materiais utilizados como suportes podem ser orgânicos, como os suportes poliméricos²⁷, assim como os suportes inorgânicos, como óxidos (sílica ou alumina), $MgCl_2$, contendo a maioria destes, ampla distribuição de tamanho de poros⁴⁴.

A escolha do suporte é um fator importante, pois a composição química do mesmo, as características da superfície, a textura (área específica, tamanho de partículas, tamanho de poro, volume de poro e morfologia), assim como a resistência mecânica são fatores determinantes para a polimerização de olefinas^{23,27}:

- (i) O suporte deve consistir de partículas esféricas de tamanho micrométrico para evitar a formação de finos e deve possuir uma elevada área específica, diâmetros de poros bem definidos e distribuição de tamanho uniforme;
- (ii) O suporte deve ser fragmentável em partículas de tamanho nanométrico para atingir produtos com elevada densidade e para evitar a dispersão da luz no produto final;
- (iii) Os sítios ativos do suporte devem ser homogeneamente distribuídos na superfície dos poros para atingir um produto com partículas uniformes, embora haja os suportes baseados em emulsões com sítios ativos dispersos em um suporte fragmentável sem porosidade.

A alumina e o cloreto de magnésio apresentam como característica comum a ampla distribuição de tamanho de poro e a estrutura amorfa. Além disso, considerando que o tamanho e a distribuição do tamanho de poro são fatores muito importantes para as reações de adsorção entre o componente ativo e o suporte, zeólitas e materiais mesoporosos têm recentemente despertado grande interesse como suportes para catalisadores metalocênicos a fim de aumentar a atividade catalítica ou exibir diferentes propriedades poliméricas³.

No entanto, dentre os suportes para imobilização mais comumente utilizados estão a sílica e a alumina, sendo ainda, a sílica amorfa definitivamente o suporte mais atraente, mais estudado e mais utilizado como suporte devido a sua disponibilidade nas mais variadas faixas de tamanhos de partícula, de área específica, de volume e de distribuição de tamanhos de poros, além da sua estabilidade em temperaturas elevadas, por ser inerte sob condições reacionais de polimerização, por possuir baixo custo e por ser largamente utilizada pela indústria^{7,23,45}.

Fazendo-se uma pesquisa sobre os diferentes tipos de suportes utilizados para imobilizar catalisadores metalocênicos, pelo menos desde 2010, é possível confirmar a maior utilização da sílica como suporte. Ao pesquisar no banco de dados SciFinder utilizando-se as seguintes palavras-chaves: “ethylene polymerisation”, “supported catalysts”, excluindo-se os anos inferiores a 2010 e usando-se como categoria: “catalysts”, verifica-se uma grande

predominância de publicações contendo as palavras “sílica” e “sílica gel”, comparando-se com outros materiais possivelmente utilizados como suporte, Gráfico 1.

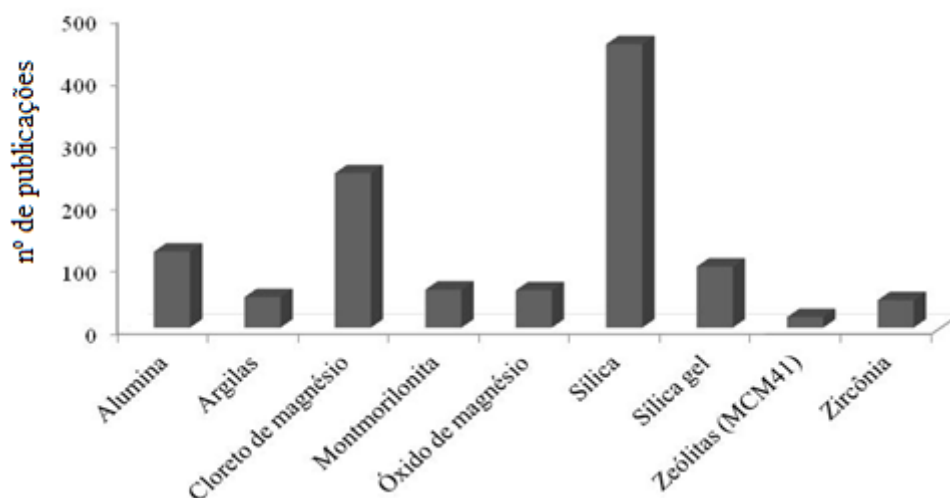


Gráfico 1. Número de publicações envolvendo materiais inorgânicos. Busca realizada no banco de dados do SciFinder (<https://scifinder.cas.org>) usando como palavras-chaves: “ethylene polymerization”, “supported catalysts” (excluindo-se os anos inferiores a 2010), na categoria “catalyst”. Data da pesquisa 02/06/2015.

Há ainda diversos estudos que visam à modificação do suporte para otimizar as propriedades dos polímeros obtidos com os catalisadores suportados. Os suportes utilizados devem ser corretamente escolhidos e muitas vezes são modificados com grupos funcionais, uma vez que estes grupos na superfície de um sólido podem definir a interação desta superfície com moléculas gasosas, em se tratando de adsorção, ou na fase líquida, em se tratando de molhabilidade. O estudo das regularidades destas interações é necessário para o sucesso na produção de materiais funcionais com propriedades adequadas em diversas áreas, como na catálise, na síntese de materiais de revestimento, de adsorção ou de adesão⁴⁶.

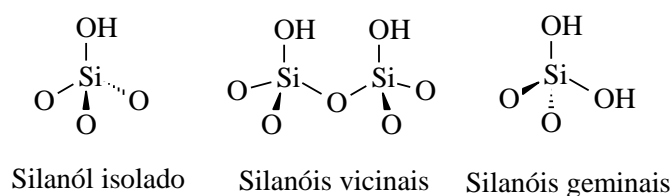
O tipo de suporte utilizado assim como qualquer modificação realizada, a rota de imobilização, o metaloceno e o cocatalisador empregado nas reações de polimerização de eteno em algumas publicações dos últimos anos podem ser verificados na Tabela 1.

Tabela 1. Pesquisa sobre a imobilização de catalisadores metallocênicos dos anos 2010 a 2014.

Suporte	Modificação	Rota	Catalisador	Cocat.	Ref.
SiO ₂	MAO	G	EtInd ₂ ZrCl ₂	TIBA	[34]
SiO ₂	Calcinação, MAO/Al e F ⁻	G	EtInd ₂ ZrCl ₂	TIBA	[47]
SiO ₂	Magnésia	G	Cp ₂ ZrCl ₂ , (<i>n</i> -BuCp) ₂ ZrCl ₂	MAO	[48]
Argila	Grupos amino e vinil	I	<i>rac</i> -Et(IndH ₄) ₂ ZrCl ₂	MAO	[49]
SiO ₂	Magnésia	G	Cp ₂ ZrCl ₂	MAO	[50]
Polietersulfona	-	G	Cp ₂ TiCl ₂	MAO	[51]
Nanotubos de TiO ₂	-	G	Cp ₂ ZrCl ₂	MAO	[52]
SiO ₂	Calcinação, MAO	I	(<i>n</i> -BuCp) ₂ ZrCl ₂	TIBA	[53]
SiO ₂ e SiO ₂ alumina	MAO	I	(<i>n</i> -BuCp) ₂ ZrCl ₂	TIBA	[54]
Zeólitas híbridas	MAO	G	(<i>n</i> -BuCp) ₂ ZrCl ₂	MAO e TIBA	[3]
Óxido grafênico	-	I	Cp ₂ ZrCl ₂	MAO	[32]
SiO ₂	Calcinação	I	Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂	MAO	[33]
SiO ₂	Calcinação e MAO	I	<i>rac</i> -Et[Ind] ₂ ZrCl ₂	MAO	[55]
SiO ₂	Calcinação	G	Cp ₂ ZrCl ₂ e Cp ₂ ZrMe ₂	PhSiH ₃	[56]
Argila	MAO	G	(<i>n</i> -BuCp) ₂ ZrCl ₂	MAO	[57]
SiO ₂	MMAO e/ou Ga	I	<i>rac</i> -Et[Ind] ₂ ZrCl ₂	MMAO e TMA	[58]
SiO ₂	MAO	I	(<i>n</i> -BuCp) ₂ ZrCl ₂ EtInd ₂ ZrCl ₂	TEA	[59]
SiO ₂	MAO	I	EtInd ₂ ZrCl ₂ e (<i>n</i> -BuCp) ₂ ZrCl ₂	-	[36]
SiO ₂ -alumina mesoporosa	Ácido propil sulfônico	I	(<i>n</i> -BuCp) ₂ ZrCl ₂	TIBA e MAO	[39]
Montmorilonita	Dodecilamina e MAO	G	Cp ₂ ZrCl ₂	MAO	[60]
SiO ₂ -MAO	-	I	Ph ₂ C(Cp)(2,7-t-Bu ₂ Flu)ZrCl ₂	TEA	[61]
SiO ₂	Calcinação e MAO	G	<i>rac</i> -Et[Ind] ₂ ZrCl ₂	MAO	[62]
Óxido de grafeno	Redução térmica	I	Cp ₂ ZrCl ₂ e Cp ₂ ZrCl ₂	MAO	[63]
Óxido de grafite	Grupos amino e MAO	G	Cp ₂ ZrCl ₂	MAO	[64]
Poliurteano	-	I	(MeCp) ₂ ZrCl ₂	MAO	[27]
SiO ₂	Calcinação	I	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ e Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂	TEA	[30]
SiO ₂	Calcinação e MAO		<i>rac</i> -Et[Ind] ₂ ZrCl ₂	MAO	[65]
Nanofibras de PVA	MAO	I	Cp ₂ ZrCl ₂ e (Me ₃ Cp) ₂ ZrCl ₂	MAO	[66]
Borracha	MAO	I	Cp ₂ ZrCl ₂	MAO	[67]
SiO ₂	MAO	I	(<i>n</i> -BuCp) ₂ ZrCl ₂	-	[68]

G = *grafting*, I = impregnação, MAO = metilaluminoxano, MMAO = metilaluminoxano modificado, PVA = poliacetato de vinila, TEA = trietilalumínio, TIBA = triisobutilalumínio.

Percebe-se pelo Gráfico 1 e pela Tabela 1 que sílica é o suporte mais utilizado para a imobilização de catalisadores. No entanto, a sílica, assim como recebida comercialmente, contém água fisissorvida, grupos siloxanos e grupos hidroxilas na superfície, estes últimos podem estar distribuídos de diversas maneiras e são classificados em individual (isolado), geminal e vicinal (ligados por interações de hidrogênio) (Esquema 3)⁶⁹. O tratamento da sílica afeta a natureza e a densidade desses grupos da superfície, o que muitas vezes também pode afetar a superfície química e o desempenho do catalisador suportado final⁷⁰. Devido aos fatores citados, há uma grande necessidade de se fazer um tratamento prévio para o uso desses suportes, sendo este feito, normalmente, com MAO ou através da calcinação da sílica previamente à adição do metaloceno.



Esquema 3. Classificação dos tipos de grupos silanóis presentes na sílica.

A pesquisa realizada foi focada sobre a heterogeneização de catalisadores metalocênicos. Porém, notou-se que os mesmos tipos de suportes são utilizados para a imobilização dos catalisadores pós-metalocênicos. A diferença entre o processo de impregnação ou *grafting* está no processo de lavagem após a imobilização do metaloceno, sendo este existente no processo de *grafting* e inexistente na impregnação.

Observa-se uma preferência na utilização das sílicas como suporte, por aquelas que contêm elevados volumes de poro, pois normalmente resultam em catalisadores com atividades mais elevadas e polímeros com melhores morfologias. No entanto, também é possível encontrar na literatura a heterogeneização de metalocenos suportados em sílicas não porosas possuindo também elevada atividade catalítica, já que os materiais porosos similares podem conter sítios ativos no interior dos poros, não acessíveis ao acesso do monômero, diminuindo a atividade catalítica^{23,62}.

Além da ampla utilização da sílica (SiO₂) na síntese de catalisadores heterogêneos, esse material inorgânico encontra ampla utilização em diversas áreas, sendo utilizada, por exemplo, como dispositivos microeletrônicos, em fibras ópticas, na cromatografia, entre outros. A sua superfície é normalmente coberta por grupos hidroxilas que influenciam as suas

propriedades físicas e químicas, podendo essa superfície ser modificada com apropriado tratamento térmico ou químico²³. Entre o grande empenho realizado por pesquisadores envolvendo esse sólido amorfo, a preparação de partículas de sílica com tamanhos controlados representa um grande desafio⁷¹.

2.5. SÍNTESE DA SÍLICA POR PRECIPITAÇÃO

O processo de precipitação do sol pode ser baseado no método de Stöber⁷², o qual permite a preparação de nano partículas de sílicas monodispersas formadas através da hidrólise de precursores alcóxidos de silício e subsequente condensação em soluções alcoólicas usando amônia como catalisador^{72,73}.

A vantagem deste método, e a sua grande utilização por diversos cientistas em uma ampla gama de aplicações, se dão devido à possibilidade de se obter partículas de sílica com tamanhos específicos de partículas e distribuição de tamanhos extremamente estreitos^{73,74}. No entanto, o crescimento da partícula e a nucleação da sílica no processo de precipitação do sol têm atraído grande atenção a fim de atingir o controle da forma da partícula, o tamanho e a dispersão no processo, e diversos estudos e modelos matemáticos têm sido propostos para explicar a formação das partículas esféricas monodispersas, não sendo possível, entretanto, a obtenção de um crescimento muito acentuado dessas partículas monodispersas^{75,76}.

A reação inicia com a hidrólise, onde grupos etóxi, por exemplo, do tetraetoxisilano (TEOS), reagem com uma molécula de água formando um intermediário $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{4-x}(\text{OH})_x]$ com grupos hidroxilas substituindo os grupamentos etóxi. Neste método, utiliza-se amônia como catalisador, onde a reação de hidrólise é, provavelmente, iniciada pelo ataque dos ânions hidroxilas na molécula de TEOS. A reação de hidrólise é seguida pelas reações imediatas de condensação onde o intermediário contendo o grupamento hidroxila reage com um grupamento etóxi de outra molécula de TEOS ocorrendo a liberação de uma moléculas de álcool (condensação alcoólica) ou reagem com outro intermediário liberando uma molécula de água (condensação de água). As sucessivas reações de hidrólise e condensação levam a formação de uma rede inorgânica de sílica Si-O-Si^{73,77}.

2.6. SÍNTESE DOS MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICOS INORGÂNICOS

A introdução de diversos grupos funcionais na sílica durante a síntese sol gel ou através da funcionalização da superfície das sílicas origina matrizes de sílica organicamente modificadas, conhecidas também como ORMOSIL, apresentando propriedades ainda mais versáteis do que as sílicas inorgânicas^{74,78}. A combinação das propriedades orgânicas e inorgânicas em um único material é particularmente atraente, pois possibilita a combinação de uma enorme variação funcional da química orgânica com as vantagens de um substrato inorgânico estável termicamente e robusto. A simbiose dos componentes orgânicos e inorgânicos pode levar a materiais os quais suas propriedades diferem consideravelmente daquelas propriedades individuais, nos componentes isolados. Dessa forma, a funcionalização das matrizes de sílica é amplamente aplicada para síntese de suportes na catálise heterogênea⁷⁹.

A presença dos grupos reativos silanóis (-SiOH) na superfície dos materiais de sílica facilita muito a sua modificação, permitindo a aplicação destes materiais em diversas atividades acadêmicas ou tecnológicas^{80,81}. Materiais de sílica contendo grupamentos orgânicos podem ser usualmente obtidos através da reação sol-gel, reagindo-se precursores alcóxidos (como TEOS ou tetrametoxisilano, TMS) com silanos, contendo um grupamento funcional, ou através da modificação da superfície química da sílica pelo método de *grafting*, obtendo-se uma ligação covalente de, por exemplo, cadeias alquílicas ligadas covalentemente à superfície da sílica. O *grafting* é feito simplesmente pela reação dos grupamentos silanóis da superfície da sílica com organosilanos, fórmula geral R_nSiX_{4-n} , onde X é um grupo reativo de saída (Cl, $N(CH_3)_2$, OCH_3 , por exemplo) e R é um grupo orgânico, permitindo a obtenção de uma ampla variedade de sílicas híbridas^{81,82}.

A adição de grupamentos orgânicos em materiais inorgânicos pela síntese sol-gel pode ter diferentes objetivos⁸³:

- i) Controlar as taxas de reação dos reagentes, a reologia do sol, ou a homogeneidade e microestrutura dos géis derivados durante a preparação de materiais. Para a obtenção dos materiais puramente inorgânicos é feita a degradação dos grupamentos orgânicos por calcinação;
- ii) Os grupos orgânicos podem ser retidos para modificar ou funcionalizar o material óxido. O material final é então composto por estruturas inorgânicas

interligadas com as estruturas orgânicas ou substituído por esses grupamentos.

Estes materiais contendo componentes orgânicos e inorgânicos, intimamente combinados também são conhecidos como materiais híbridos orgânico inorgânicos. A procura por estes materiais teve um enorme crescimento e vêm se desenvolvendo desde cerca de 1980, sendo normalmente sintetizados através do processo sol-gel, pois este processo permite a síntese em condições brandas, não sendo necessárias elevadas temperaturas reacionais o que evita a decomposição do componente orgânico⁷⁷.

2.7. TÉCNICAS DE IMOBILIZAÇÃO DE CATALISADORES EM SUPORTES DE SÍLICA PARA POLIMERIZAÇÃO

As principais técnicas de imobilização de catalisadores em sílicas podem ser divididas em três grupos^{7,84}:

1. Imobilização direta do precursor catalítico em um suporte (pré-tratado ou não) seguida da reação com um cocatalisador adequado. Este método é considerado o método mais simples, mas normalmente obtêm-se baixas atividades catalíticas devido à desativação das espécies potencialmente ativas quando introduzidas às superfícies polares como os grupamentos hidroxilas da superfície do suporte. Essa interação com os sítios ácidos de Brønsted (OH) formam subprodutos indesejáveis, como o desprendimento de hidrocarbonetos ou de moléculas de HCl, dependendo da estrutura do metaloceno empregado^{7,85}.

2. Impregnação do suporte com um cocatalisador alquil alumínio seguido da reação com o precursor catalítico. Este método possibilita diminuir a desativação do precursor catalítico na superfície do suporte já que esses compostos, como trietilalumínio (TEA) ou triisobutilalumínio (TIBA) reagem com os sítios ácidos de Brønsted evitando a desativação do complexo metalocênico a ser adicionado sequencialmente. Além disso, a ligação química do cocatalisador no suporte, ao invés da ligação do pré-catalisador no suporte, permite uma maior flexibilidade na escolha do complexo metálico, mantendo algumas vantagens do catalisador imobilizado.

3. Impregnação da sílica com as espécies já ativadas com MAO (imobilização do cocatalisador/pré-catalisador em solução). Esta metodologia combina uma solução de MAO

ou um composto borato com o pré-catalisador antes do contato com o suporte. Este método apresenta a vantagem de que o número de centros ativos é maximizado pela ativação do metal em solução quando comparado à ativação na fase heterogênea onde problemas de difusão e formação de sub produtos podem ocorrer.

Os métodos de heterogeneização, como descritos, podem ocorrer através da adsorção física, mais utilizada devido a sua simplicidade, ou através da ligação covalente ao suporte. Os catalisadores suportados através da adsorção física apresentam a desvantagem de serem, muitas vezes, extraídos pelos solventes durante a polimerização quando utilizado o processo em suspensão o que pode ser evitado no caso de processos em fase gás. Já aqueles suportados através da ligação covalente não apresentam esse problema, mas normalmente a sua síntese é mais complexa e apresenta um custo mais elevado²³.

Outros métodos de imobilização podem ser encontrados na literatura, como, por exemplo, o método de heterogeneização *in situ*. Neste procedimento, uma solução do precursor catalítico é colocada em contato com a sílica modificada com MAO diretamente no reator de polimerização poucos minutos antes do início da polimerização²³. Além disso, pode ser encontrado também na literatura a síntese de catalisadores suportados, partindo-se da síntese *in situ* de sílicas híbridas contendo ligantes ciclopentadienilas com espécies do tipo $ZrCl_4$, originando metallocenos suportados em sílicas híbridas⁸⁶, ou ainda através da modificação de uma sílica gel com $SiCl_4$ e posterior reação com $ZrCl_4$ ⁸⁷.

No entanto, o processo de imobilização parece não ser tão simples, já que algumas propriedades indesejáveis podem ocorrer, como a acidez dos grupos OH, no caso de sílicas por exemplo, permitir a formação de múltiplos sítios ativos, a desativação e a lixiviação. Além disso, o grande impedimento estérico causado pelo próprio suporte na acessibilidade ao centro catalítico contribui para a diminuição da atividade catalítica. Algumas formas de imobilização que vem dando melhores resultados estão no uso de espaçadores de superfície, a impregnação *in situ*, e a síntese do catalisador suportado a partir do método sol-gel que se encontram bem descritas e discutidas na literatura⁸⁸.

2.8. CONTROLE DA POLIDISPERSÃO DO POLÍMERO

A distribuição de massa molecular (MWD) das poliolefinas é uma das características fundamentais que determinam as propriedades mecânicas e físicas do polímero e, portanto a sua aplicação⁸⁹. A síntese de polietileno bimodal tem atraído um interesse considerável devido à excelente combinação deste polímero nas propriedades mecânicas e na processabilidade⁹⁰. A bimodalidade em uma poliolefina indica que esta resina compreende dois componentes de diferentes massas moleculares, sendo implicitamente exigido um componente de maior massa molecular e um de menor massa molecular. De maneira geral, a fração de alta massa molecular confere boas propriedades mecânicas à poliolefina e a fração de menor massa é necessária para gerar boa processabilidade ao polímero (já que a fração de alta massa molecular apresenta uma viscosidade relativamente elevada dificultando o processamento)⁸⁹. Diversos processos de preparação de polímeros têm sido desenvolvidos para produzir poliolefinas com distribuição de massa molecular mais ampla e/ou multimodais, a saber^{31,91,92,93}.

1. A utilização de dois reatores operando em série na qual um reator produz as frações de massa molecular elevada e o outro produz frações de baixa massa molecular. No entanto, este processo necessita um elevado investimento de capital já que necessita de um maior número de equipamentos e de procedimentos operacionais mais complexos.

2. O processamento de uma mistura física de dois polímeros. Este método, apesar de simples, apresenta dificuldades na miscibilidade das blendas e já não se encontram muitas publicações abordando este tema.

3. A utilização de uma combinação de complexos catalíticos, também chamado de catalisador híbrido, o qual combina dois sítios catalíticos diferentes, gerando, portanto, mais de um tipo de sítio ativo os quais possuem diferentes respostas cinéticas assim como diferentes respostas ao hidrogênio em uma partícula de suporte. Esta combinação de catalisadores pode ser variada, como por exemplo, a utilização de dois metalocenos, de um metaloceno e um Ziegler-Natta, ou até mesmo a utilização da combinação de um desses dois tipos de catalisadores com um catalisador de cromo ou de níquel.

Este último método de combinação de complexos catalíticos em um único suporte é o método atualmente mais estudado, e o que aparece com maior relevância na literatura. Como

alguns exemplos relatados na literatura estão a pesquisa de Kurek e colaboradores que recentemente sintetizaram dois tipos de catalisadores combinando em um sistema um catalisador pós metalocênico e um catalisador de cromo e em outro sistema, um catalisador metalocênico e um catalisador de cromo, usando sílica previamente tratada com MAO como suporte⁹⁴. O grupo de pesquisa de Jiang relata a síntese de catalisadores híbridos (a combinação de um catalisador Ziegler-Natta com um metaloceno) suportados em partículas de sílica revestidas com polímero, onde o catalisador mais sensível ao hidrogênio é ligado ao núcleo (SiO₂) enquanto que o catalisador menos sensível ao hidrogênio é preferivelmente suportado no revestimento polimérico (poli-estireno-ácido-acrílico – PSA)⁹³. Zhao e colaboradores sintetizaram polietileno bimodal usando um sistema catalítico binário consistindo de um complexo α -diimina Ni e *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ sendo necessária a adição de um agente terminador de cadeia (para isso utilizou-se o ZnEt₂ em diferentes quantidades)⁹⁰. A maior desvantagem desta técnica está na dificuldade em otimizar as condições operacionais do catalisador híbrido devido aos rigorosos requerimentos exigidos para os dois catalisadores diferentes, como por exemplo: balancear as condições de atividade na polimerização, manter o tempo de polimerização longo e estável, a diferença de massa molecular dos polímeros para cada espécie ativa, resposta boa e balanceada ao hidrogênio e/ou ao comonômero e boa morfologia do polímero. Além disso, é necessário haver uma compatibilidade cinética e química entre os dois tipos de catalisadores⁹³.

Seguindo ainda o método de produção de PE bimodal usando-se a adição de um terminador de cadeia, Abedi e colaboradores utilizaram um sistema de polimerização em duas etapas: a primeira utilizando H₂ no meio reacional, usando-se como catalisador um Ziegler Natta suportado em argila, e na segunda etapa foi produzido polímero sem a presença de H₂ no meio reacional⁸⁹.

Uma rota alternativa potencial para gerar espécies distintas reside na imobilização de um mesmo catalisador, mas em suportes diferentes. Efeitos eletrônicos distintos resultantes da interação do catalisador com o suporte, além do próprio ambiente local em torno do sítio ativo poderiam gerar diferentes espécies, capazes de acarretar um alargamento na distribuição da massa molecular do polímero resultante. Usando esta linha de pesquisa, Wang e colaboradores sintetizaram um suporte combinando MgCl₂ com SiO₂ para suportar catalisadores do tipo Ziegler-Natta o qual formaria centros ativos com diferentes estruturas devido à complicada estrutura superficial formada pela interação do Mg com as hidroxilas da sílica, conseguindo uma polidispersão na faixa de 5-30 a qual dependeu da razão [Si]/[Mg]

utilizada na síntese do suporte⁹⁵. De uma forma geral, o que se pode concluir é que para os sistemas suportados imobilizados em diversos tipos de materiais, a porosidade do suporte pode levar à desativação dos metalocenos: poros de diâmetro inferior a 100 Å favorecem a formação de espécies bidentadas, inativas na polimerização de etileno. Além disto, uma maior quantidade destes poros aumenta a rugosidade da superfície, dificultando a difusão de monômero e reagentes aos sítios catalíticos. No entanto, tais características texturais e eletrônicas não são suficientes para gerar bimodalidade nos polímeros obtidos⁹⁶.

Na busca de suportes funcionalizados capazes de gerar uma heterogeneidade no entorno dos sítios ativos, passou-se a investigar o efeito da rota sol-gel na obtenção de sílicas híbridas (sílicas dotadas de grupos orgânicos), em que fosse contemplado, ao mesmo tempo, controle morfológico do suporte e funcionalização da superfície^{50,97}. Estudos exploratórios demonstraram que sílicas produzidas através da rota sol-gel de catálise básica (Stöber) são capazes de gerar sílicas híbridas esféricas, cuja morfologia é mantida após *grafting* de metaloceno e posteriormente replicada durante a polimerização (Figura 2).

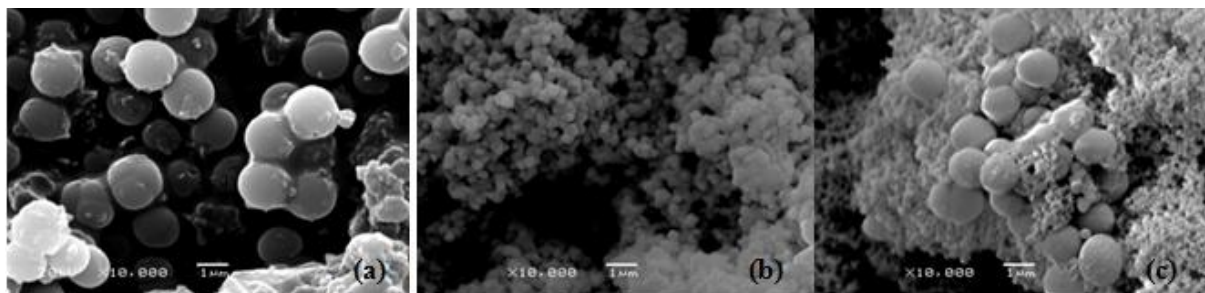


Figura 2. Imagens por microscopia eletrônica de varredura de (a) sílica híbrida contendo ligantes octadecilsilano; (b) catalisador resultante do grafting de Cp_2ZrCl_2 e (c) polietileno resultante da polimerização⁹⁸.

A análise do polímero por GPC demonstrou a produção de polietileno com polidispersão larga, bimodal (Figura 3).

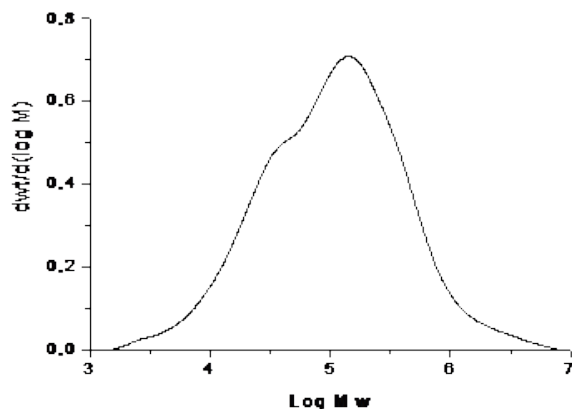


Figura 3. Cromatograma do polietileno produzido por Cp_2ZrCl_2 suportado em sílica funcionalizada com octadecilsilano⁹⁸.

A partir desses resultados, surgiu-nos alguns questionamentos: a natureza de grupos inorgânicos no entorno do centro catalítico é capaz de impingir uma heterogeneidade suficiente de forma a produzir polímeros de distribuição de massa molecular mais larga? A partir desses resultados preliminares onde uma sílica é modificada com cadeias de 18 átomos de carbono, será que o tamanho dessa cadeia pode controlar o grau de alargamento da polidispersão? Outros grupos funcionais na superfície da sílica afetariam positivamente ou negativamente a polidispersão?

Por outro lado, após pesquisas e obtenção de alguns resultados durante a tese, onde foi possível verificar algumas dificuldades e limitações dos questionamentos feitos anteriormente, e com a intenção de melhorar a síntese em certos quesitos e tornar a nossa pesquisa mais viável industrialmente, nos questionamos se seria possível, através da funcionalização de sílicas comerciais com partículas em escala nanométrica e de elevada área específica, produzir polietileno de ultra alto peso molecular no qual as cadeias poliméricas estivessem suficientemente espaçadas ao ponto de evitar o emaranhamento das mesmas?

Dessa forma, as hipóteses do presente projeto de tese é que a funcionalização do suporte é capaz de atuar e modular a distribuição de massa molecular de polímeros gerados por catalisadores metallocênicos suportados e que a funcionalização de nano sílicas comerciais com catalisadores do tipo FI, os quais produzem polímero de elevada massa molecular, espaça as cadeias poliméricas a tal ponto de produzir polietileno de ultra alta massa molecular com melhor processabilidade.

3. OBJETIVOS

O objetivo geral da presente tese é investigar as potencialidades e limitações do uso de sílicas híbridas, geradas pelo processo sol-gel e pela funcionalização da superfície de uma sílica comercial através da sua reação com um organosilano, no desenvolvimento de catalisadores metalocênicos e pós metalocênicos suportados, com vistas à produção de polímeros de distribuição bimodal ou multimodal, bem como de ultra alto peso molecular com melhor processabilidade.

Os objetivos específicos são:

- Avaliar o efeito da natureza do grupo orgânico presente na sílica híbrida na atividade catalítica;

- Correlacionar a natureza do grupo orgânico da sílica híbrida com as características dos polímeros gerados;

- Estabelecer uma escala de grau de alargamento de distribuição de massa molecular em função dos ligantes presentes na superfície da sílica;

- Controlar as características texturais e morfológicas do catalisador a partir das condições de síntese sol-gel;

- Imobilizar catalisadores em suportes de forma suficientemente espaçados, contendo sítios ativos isolados, e correlacionar a natureza da cadeia polimérica formada.

4. PARTE EXPERIMENTAL

A parte experimental foi realizada em dois laboratórios de diferentes universidades (Universidade Federal do Rio Grande do Sul no Brasil, e Università Degli Studi di Napoli Federico II na Itália, laboratório LSP).

A síntese das sílicas pelo método sol-gel, imobilização dos catalisadores metalocênicos e reações de polimerização utilizando-se o reator Parr® foi feita na UFRGS, enquanto que a modificação da sílica pirogênica pelo método de *grafting*, imobilização dos catalisadores pós metalocênicos (do tipo FI) e reações de polimerização usando-se o reator PPR-48 foi feita no laboratório LSP, na Universidade em Nápoles, Itália.

4.1. MATERIAIS UTILIZADOS

Todos os materiais foram utilizados conforme recebidos, sem purificação prévia, com exceção dos solventes que foram previamente tratados com sódio e benzofenona e destilados antes do uso. Os solventes utilizados durante o período de doutorado sanduíche na Università Degli Studi di Napoli Federico II, na Itália, foram previamente destilados antes do uso utilizando o sistema de purificação de solvente MB SPS-800, que é um sistema de purificação que contém dupla coluna de filtração e tubulação pronta e integrada à câmara de luvas.

4.1.1. Reagentes

- Ácido Clorídrico [HCl] P.A. 38% - Nuclear.
- 3-(Aminopropil)triétoxissilano (APS) 99 % de pureza - Sigma Aldrich.
- Ciclohexiltriétoxissilano (CHS) 98 % - Sigma Aldrich.
- 3-(Ciclopentadienil)propiltriétoxissilano (CpPS) 97 % de pureza - Abcr.
- Cloreto Férrico [FeCl₃] 98 % - Merck.
- Cloro-(dimetil)octadecil silano (CIODS) 95 % de pureza - Sigma Aldrich.

- Cloreto de bis(butilciclopentadienil) zircônio (IV) [$n\text{BuCp}_2\text{ZrCl}_2$] > 98 % de pureza - Sigma Aldrich.
- Cloreto de bisciclopentadienil zircônio (IV) [Cp_2ZrCl_2] \geq 98 % de pureza - Sigma Aldrich.
- Cloreto de bis[N-(3-*terc*-butilsalicilideno)anilinato] titânio (IV) - Gentilmente fornecido pelo LSP, previamente sintetizado seguindo o protocolo do grupo do Fujita.
- Cloreto de bis[N-(3-*terc*-butilsalicilideno)-2,3,4,5,6-pentafluoranilinato] titânio (IV) - Gentilmente fornecido pelo LSP, previamente sintetizado seguindo o protocolo do grupo do Fujita.
- Dodeciltrietoxissilano (DDS) 95 % de pureza - Alfa Aesar.
- Feniltrietoxissilano (FS) > 85% de pureza - Dow Corning.
- (Glicidiloxipropil)trietoxissilano (GPS) \geq 98 % de pureza - Sigma Aldrich.
- Hidróxido de Amônio P.A. [NH_4OH] 29 % - Nuclear.
- Metilaluminoxano (MAO) 5,6 % em alumínio - Axion.
- Octadeciltrietoxissilano (ODS) 90 % de pureza - Sigma Aldrich.
- Octiltrietoxissilano (OS) > 85 % de pureza - Dow Corning.
- *n*-Propiltrietoxissilano (PS) \geq 98 % de pureza - Sigma Aldrich.
- Sílica Grace 948 - área específica $255 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.
- Sílica comercial, *fumed sílica* – área específica $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \pm 25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (0,2-0,3 μm) - Sigma Aldrich.
- Sílica comercial, *fumed sílica* – área específica $395 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \pm 25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (0,007 μm) - Sigma Aldrich.
- Tetracloroeto de Silício [SiCl_4] > 99,9 % - Merck.
- Tetraetoxissilano (TEOS) 98 % de pureza - Acros.
- Tetrametoxissilano (TMS) \geq 98 % de pureza - Fluka.
- Trietoximetilsilano (MS) 99 % de pureza - Sigma Aldrich.
- Trietilalumínio (TEA) 23% em alumínio - Akzo.
- Triisobutilalumínio (TIBA) 1M – Sigma Aldrich.
- Viniltrietoxissilano (VS) > 85 % de pureza -Dow Corning.

4.1.2. Solventes

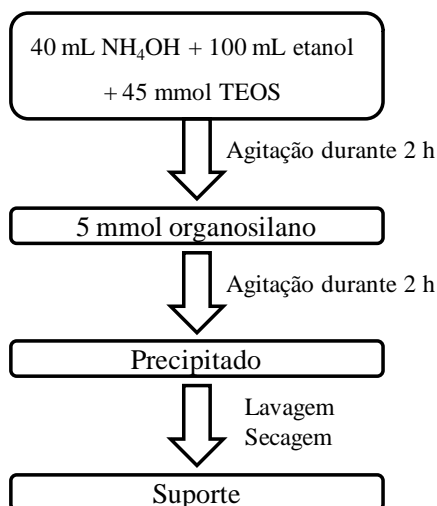
- Álcool etílico comercial 96 % - Raizen Taruma S.A, utilizado sem purificação prévia.
- Hexano P.A. > 95% de pureza - Ecibra.
- Tolueno 98% de pureza - Nuclear.
- Tolueno 99,9 % de pureza - ROMIL – SpS.
- Heptano 95 % de pureza - ROMIL – SpS.

4.1.3. Gases

- Argônio > 99,9 % de pureza - Air Liquid.
- Eteno > 99,9 % de pureza - White Martins.

4.2. SÍNTESE DOS SUPORTES FUNCIONALIZADOS PELO MÉTODO DE STÖBER

Os suportes foram sintetizados de acordo com o processo sol-gel, utilizando-se a rota hidrolítica básica (RB), catalisada por NH_4OH . Para a síntese destes suportes funcionalizados, utilizou-se TEOS como material de partida e diversos organosilanos, mantendo-se uma razão TEOS/organosilano de 90:10. A síntese inicia com a diluição de 40 mL de hidróxido de amônio em 100 mL de etanol. Em seguida, são adicionados 10 mL de TEOS (45 mmol). Após aproximadamente 10 min teve início a precipitação da sílica. A suspensão foi mantida sob agitação magnética durante duas horas. Adicionou-se então 5 mmol do organosilano para a funcionalização do suporte. A suspensão foi mantida sob agitação magnética por mais duas horas e o precipitado obtido foi filtrado, lavado com etanol e secado a vácuo (Esquema 4).



Esquema 4. Síntese dos suportes pela rota hidrolítica básica (SRB).

Os suportes sintetizados foram chamados pela abreviação do ligante do organosilano utilizado para a funcionalização. Por exemplo, a sílica sintetizada com TEOS e trietoximetilsilano (MS) foi chamado apenas de “MS”, quando octiltriatoxisilano (OS) foi utilizado ao invés do MS, a sílica foi chamada de “OS”.

4.3. FUNCIONALIZAÇÃO DAS SÍLCAS COMERCIAIS

As sílicas foram submetidas a um tratamento térmico usando para aquecimento um banho de silicone a 110 °C e vácuo durante 15 horas previamente à funcionalização.

As reações de funcionalização das sílicas foram realizadas sob atmosfera inerte de nitrogênio em uma câmara de luvas MBraun MB200MOD contendo embutido o equipamento de alta resolução *Freeslate core module*, o que permite a síntese em paralelo e em miniatura para otimização dos experimentos.

Às sílicas comerciais (*fumed sílica*), de diferentes diâmetros, foram atribuídas as siglas SG (sílica grande) para a sílica de diâmetro maior (0,2 – 0,3 μm) e SP (sílica pequena) para a sílica de diâmetro menor (0,007 μm). A funcionalização das sílicas foram todas realizadas dentro da câmara de luvas do Laboratório de Polimerização Estereosseletiva (LSP - *Laboratory of Stereoselective Polymerizations*) em Nápoles na Itália.

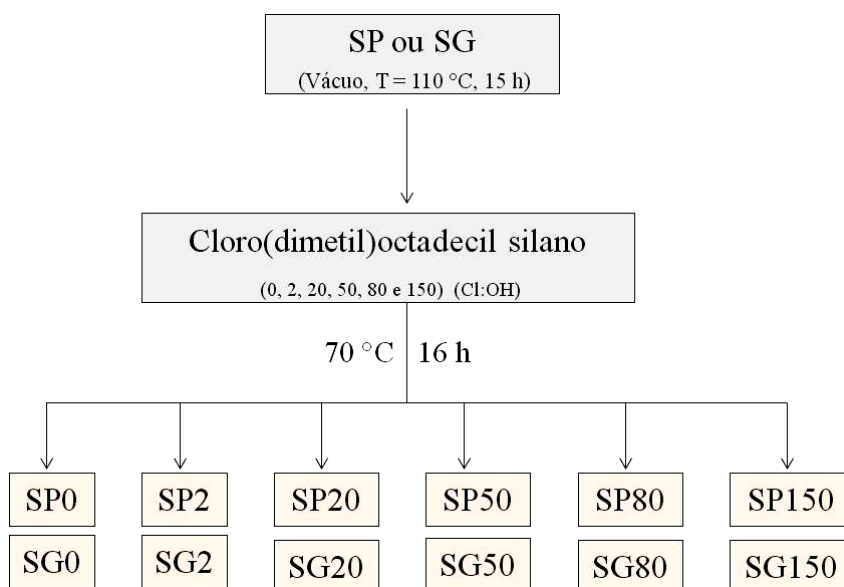
Pesou-se uma massa de sílica equivalente a 288 μmol de hidroxilas, em frascos de vidro de 4 mL contendo agitador magnético, que foi reagida com diversas concentrações de cloro(dimetil)octadecilsilano (CIODS) para a funcionalização da superfície das sílicas. As

proporções de clorosilano utilizadas foram sempre calculadas em relação à quantidade de hidroxilas estimadas presentes na superfície da sílica e de cloros presentes no cloro(dimetil)octadecilsilano.

Para o cálculo estimado de grupos hidroxilas presentes na superfície das sílicas utilizou-se como base a proporção de 4,6 moléculas de OH.nm^{-2} , os quais foram calculados em diversos estudos encontrados na literatura, apresentando essa concentração, como a concentração máxima de $-\text{OH}$ na superfície de sílicas completamente hidroxiladas, ou seja, não calcinadas ou não tratadas quimicamente^{99,100}.

A quantidade de sílica pesada foi suspensa em 3 mL de tolueno e reagida sob agitação a 70 °C durante 16 horas com uma solução de CIODS em tolueno. As razões de CIODS utilizadas foram de 0, 2, 20, 50, 80, 100 e 150 em relação à quantidade de hidroxilas superficiais da sílica. Após, a mistura foi centrifugada, o sobrenadante foi removido e o sólido resultante foi lavado com 3 alíquotas de 2 mL de tolueno.

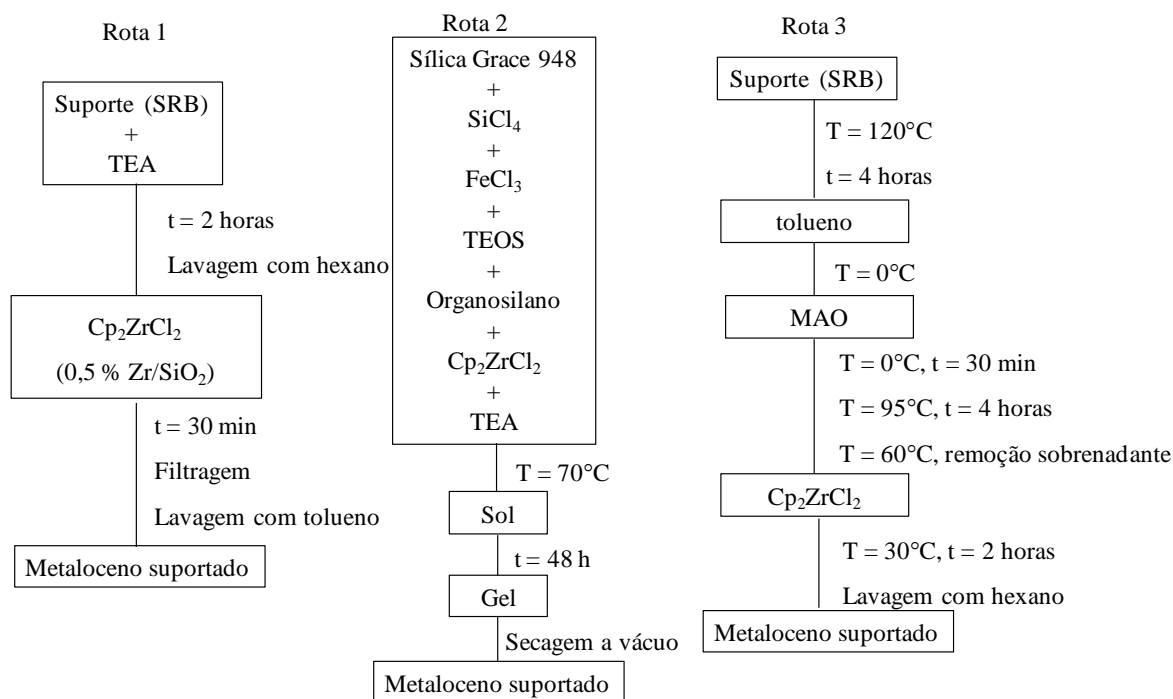
Para simplificar a leitura dos resultados atribuiu-se à cada síntese a sigla SG ou SP dependendo da sílica utilizada seguido do número da concentração de CIODS a qual foi usada na reação. Por exemplo, à sílica pequena reagida com 50 % de CIODS em relação à quantidade de hidroxilas superficiais atribuiu-se o nome SP50 (Esquema 5).



Esquema 5. Modificação das sílicas pirogênicas comerciais com cloro(dimetil)octadecilsilano.

4.4. HETEROGENEIZAÇÃO DOS CATALISADORES METALOCÊNICOS

As reações de heterogeneização dos catalisadores metalocênicos foram realizadas sob atmosfera inerte através da técnica padrão de tubos Schlenk, utilizando-se gás argônio como atmosfera inerte. Três diferentes rotas foram empregadas para o preparo do metaloceno suportado as quais se encontram ilustradas no Esquema 6.



Esquema 6. Diferentes rotas para as sínteses dos metalocenos suportados.

Na Rota 1, efetuou-se o tratamento de 1,5 g do suporte obtido pela rota hidrolítica básica (SRB), usando-se o método de Stöber, com TEA (10 % em massa de Al), mantendo-se a suspensão sob agitação magnética durante 2 horas. Após a lavagem com 3 alíquotas de 10 mL de hexano e a secagem do suporte tratado sob vácuo, uma solução do metaloceno em tolueno (0,5 % Zr/SiO₂) foi adicionada e mantida sob agitação durante 30 min. A suspensão resultante foi transferida para um filtro Schlenk sinterizado e lavada com 15 alíquotas de 2 mL de tolueno. O metaloceno suportado foi seco sob vácuo durante 12 horas.

Na Rota 2, obteve-se o suporte funcionalizado, utilizando-se como molde a sílica Grace 948, e a heterogeneização do metaloceno *in situ* através do método sol-gel não hidrolítico. Para isso, partiu-se de 1,0 g de sílica comercial Grace 948, previamente seca em estufa durante 4 horas, e foi adicionado, simultaneamente, 0,015 g de FeCl₃, utilizado como catalisador, 1,3 mL de TEOS (6,0 mmol), o organosilano (0,6 mmol), 2 mL de SiCl₄, e uma

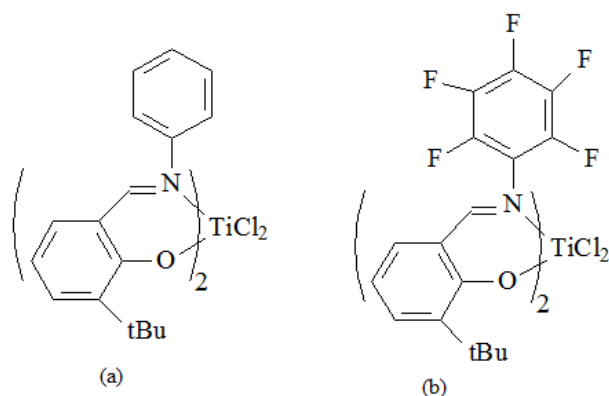
solução do catalisador metalocênico em tolueno (0,5 % Zr/SiO₂). A suspensão foi mantida sob agitação magnética a 70 °C até gelificação e após foi seca sob vácuo.

Na Rota 3, uma massa de 1,6 g do suporte sintetizado pelo método de Stöber foi tratado sob vácuo a 120 °C durante 4 horas adicionando-se, em seguida, 24 mL de tolueno e resfriando-se a solução a 0 °C. Assim que essa temperatura foi atingida, gotejou-se à solução, 3,7 mL de MAO (12 mmol de Al) durante 1 hora. Após completada a adição do MAO, manteve-se a suspensão agitando durante 30 min. A temperatura do sistema foi elevada a 95 °C durante um período de 1,5 h e mantida nessa temperatura durante 4 horas. Após, a temperatura foi diminuída para 60 °C e o sólido obtido foi lavado com 2 alíquotas de 10 mL de tolueno e novamente adicionou-se 25 mL de tolueno para formar uma suspensão. Ao sistema reacional foi gotejada uma solução do catalisador metalocênico (0,11 mmol de Zr, Cp₂ZrCl₂) em tolueno a 30 °C durante 30 min, mantendo-o após, sob agitação magnética, na mesma temperatura durante 2 horas. O líquido sobrenadante foi removido e o sólido foi lavado com duas alíquotas de 10 mL de hexano e seco sob vácuo.

4.5. IMOBILIZAÇÃO DOS CATALISADORES FI

As reações de imobilização dos catalisadores FI sobre as sílicas anteriormente funcionalizadas foram realizadas sob atmosfera inerte de nitrogênio em uma câmara de luvas MBraun MB200MOD contendo embutido o equipamento de alta resolução *Freeslate core module*, o que permite a síntese em paralelo e em miniatura para otimização dos experimentos.

Dois tipos de catalisadores FI foram utilizados: o Cloreto de bis[N-(3-*tert*-butilsalicilideno)anilinato] titânio (IV) (Esquema 7(a)), e Cloreto de bis[N-(3-*tert*-butilsalicilideno)-2,3,4,5,6-pentafluoranilinato] titânio (IV) (Esquema 7 (b)).



Esquema 7. Estrutura dos complexos catalíticos de titânio FI (a) Cloreto de bis[N-(3-*terc*-butilsalicilideno)anilinato] titânio (IV) e (b) Cloreto de bis[N-(3-*terc*-butilsalicilideno)-2,3,4,5,6-pentafluoranilinato] titânio (IV).

Para simplificar as nomenclaturas, serão usadas as seguintes abreviaturas neste trabalho: “FI” para se referir ao complexo cloreto de bis[N-(3-*terc*-butilsalicilideno)anilinato] titânio (IV) e “FIF” para se referir ao mesmo complexo contendo fluoretos como substituintes, cloreto de bis[N-(3-*terc*-butilsalicilideno)-2,3,4,5,6-pentafluoranilinato] titânio (IV).

As sílicas comerciais (*fumed sílica*) SG e SP funcionalizadas foram tratadas com uma solução de MAO em tolueno (10 % em massa de Al considerando a massa total de SiO₂ pesada anteriormente), mantendo-se a suspensão sob agitação magnética durante 2 horas a 50°C. Após, a mistura foi centrifugada, o sobrenadante foi retirado e o sólido foi lavado com 3 alíquotas de 2 mL de tolueno e, após última etapa de centrifugação, suspendeu-se o sólido novamente em 3 mL de tolueno. Uma solução do catalisador FI em tolueno (0,5 % Ti/SiO₂) foi adicionada e mantida sob agitação durante 30 min a temperatura ambiente. A suspensão resultante foi centrifugada e lavada com 3 alíquotas de 2 mL de tolueno e por último, com 1 alíquota de 2 mL de heptano. Após as lavagens, os catalisadores suportados foram secos sob centrifugação a vácuo durante 12 horas.

4.6. EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS DE ANÁLISE

A caracterização dos suportes e dos catalisadores suportados foi feita através da utilização das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (SEM), espalhamento de raios

X a baixos ângulos (SAXS), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio. Os suportes também foram analisados por ângulo de contato em água (WCA) e potencial zeta (ZP). Os teores de zircônio nos catalisadores suportados foram determinados por espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS), enquanto que os teores de titânio foram determinados por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES). Todas as análises foram realizadas na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) com exceção do SAXS que foi realizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, do ICP OES que foi realizado no Laboratório de Polimerização Estereosseletiva (*Laboratory of Stereoselective Polymerizations, LSP*).

4.6.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As imagens dos suportes funcionalizados e dos catalisadores suportados foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM 6060, utilizando-se uma voltagem de 10 kV.

Para a análise, as amostras, em forma de pó, foram fixadas na superfície de um *stub* sobre uma fita de carbono dupla face e em seguida banhadas com uma fina camada de ouro.

4.6.2. Espectroscopia de Espalhamento de Raios X em Baixos Ângulos (SAXS)

As análises de SAXS foram realizadas na linha D11A no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, Brasil), utilizando-se raios X de comprimento de onda de $\lambda = 1,488$ nm. O feixe de raios X foi monocromatizado por um monocromador de silício e colimado através de um conjunto de fendas definindo uma geometria do tipo *pin hole*ⁱ. Foram obtidos conjuntos de dados em alto e baixo ângulo, cujas distâncias detector-amostra foram de 491 mm e 1605 mm respectivamente. Amostras secas foram dispostas entre duas fitas

ⁱ*Pin-hole*- Designação do inglês, "buraco de agulha" relacionado à geometria de colimação do feixe

Kapton® e o feixe de raios X colimado foi passado através de uma câmara contendo o porta amostras de aço inoxidável.

A intensidade do espalhamento de raios X, experimentalmente determinada em função do vetor de espalhamento q , dado pelo módulo $q=(4\pi/\lambda)\text{sen}\theta$, onde λ é o comprimento de onda e θ é a metade do ângulo de espalhamento ε (ε : ângulo entre as direções do espalhamento e dos feixes transmitidos), gera informação sobre as correlações estruturais (ou densidade eletrônica). Para ângulos pequenos $q \approx (2\pi/\lambda)\varepsilon$ ¹⁰¹. O espalhamento é resultado da posição da dependência da densidade de elétrons¹⁰².

4.6.3. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros dos suportes e dos catalisadores foram obtidos por FTIR com 32 varreduras e 4 cm^{-1} de resolução no equipamento Shimadzu FTIR modelo 8300. Para a análise dos sólidos, preparou-se pastilhas de aproximadamente 2 mm de espessura e 5 mm de diâmetro. A diluição de cerca de 10 % de amostra foi realizada com KBr.

4.6.4. Isotermas de Adsorção/Dessorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 foram efetuadas no equipamento TriStar II 3020 V 1.03, com adsorção de N_2 a 77 K. As amostras foram submetidas a um pré-tratamento térmico a 100°C durante 12 horas e as áreas específicas (S_{BET}) foram determinadas pela equação de Brunauer-Emmett-Teller (método BET) e os diâmetros de poro e os volumes de poros foram calculados pelo método de Barret-Joyner-Halenda (método BJH).

4.6.5. Ângulo de Contato em água (WCA)

Para as medidas de ângulo de contato dos suportes foram preparadas pastilhas de aproximadamente 2 mm de espessura e 5 mm de diâmetro para se obter uma superfície lisa e homogênea. A análise foi realizada a temperatura ambiente utilizando-se o método da gota

séssilⁱⁱ. Uma gota (3-6 μL) de água deionizada foi depositada sobre as amostras usando-se uma microsseringa e sua imagem foi fotografada. O equipamento utilizado foi o analisador da forma de gota (*Drop Shape Analyser*) DSA 100 (Krüss GmbH) equipado com uma câmera de vídeo. Os valores de WCA são médias de três medidas, realizadas em diferentes áreas de cada superfície.

4.6.6. Potencial Zeta (ZP)

Para as análises de potencial zeta, as partículas foram suspensas em etanol e por sonicação durante 10 minutos, em uma concentração de $1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. As análises foram realizadas em triplicata utilizando-se o equipamento Zetasizer Nano-Z (Malvern Instruments Ltd) equipado com um laser He-Ne de 4 mV, uma célula capilar, e o modelo de Smoluchowski para o cálculo do potencial zeta. Os resultados considerados são uma média dos três valores obtidos.

4.6.7. Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

As análises foram realizadas no laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS utilizando-se o acelerador TANDETRON de 3 MV (*High Voltage Engineering Europe*). Pastilhas homogêneas dos catalisadores foram preparadas para incidir um feixe de He, com energia de 2 MeV e corrente na ordem de 40 nA. A razão atômica Zr/Si foi determinada pelas intensidades relativas dos sinais no espectro, correspondentes a cada um dos elementos presente na amostra, e convertidos em percentagem mássica Zr/SiO₂.

ⁱⁱ Método usado para determinar o ângulo de contato dinâmico ou estático usando a forma de uma gota sobre uma superfície horizontal; nele, uma gota de um líquido devidamente purificado é depositada sobre a superfície de um sólido por meio de uma micro seringa. (Disponível em: www.glossarium.com.br, acessado em 03.09.2015).

4.6.8. Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES)

As análises de ICP OES foram realizadas no Laboratório de Polimerização Stereosseletiva, LSP, do Instituto de Química da Università Degli Studi di Napoli Frederico II, utilizando-se equipamento Agilent série 710. As análises foram medidas usando-se soluções aquosas de amostras de catalisadores suportados (~15 mg) previamente tratadas com uma solução de 2 mL de H₂SO₄ concentrado e 2 mL de HNO₃ concentrado, agitadas durante 16 horas. O espectrômetro foi calibrado usando-se soluções padrões comerciais de metais (concentração de metal na faixa de 1-100 ppm).

4.6.9. Análise termogravimétrica (TGA)

Na análise termogravimétrica (TGA), o parâmetro medido é a perda de massa, isto é, utiliza-se uma termobalança que detecta o ganho ou a perda de massa que ocorre na amostra em função de uma variação de temperatura ou tempo (a T constante)¹⁰³.

As análises termogravimétricas foram realizadas no instrumento TGA Q50 V6.4 Build 193, fabricado pela TA Instruments. As massas pesadas das amostras foram entre 5,0 e 15,0 mg. Foi utilizada uma velocidade de 20°C.min⁻¹ para o aquecimento da amostra de 30°C a 800°C, sob fluxo constante de nitrogênio.

4.7. EQUIPAMENTOS DE ALTA RESOLUÇÃO – *HIGH THROUGHPUT SCREENING (HTS)*.

4.7.1. Core Module

A estação de preparação de catalisadores *core module*, da Freeslate, consiste de um sistema robótico de manipulação tanto para materiais sólidos como para soluções, juntamente com uma variedade de métodos de agitação para misturas e impregnações, localizada em uma

câmara de luvas com atmosfera inerte. Além disso, a câmara de luvas possui no seu interior uma centrífuga para secagem das amostras.

4.7.2. Reator PPR-48

O reator PPR-48 consiste em 48 células individuais de reatores com volume interno em torno de 16 mL, arranjados em uma matriz 6 x 8 (seis módulos de reatores contendo oito células cada). Cada módulo é numerado de 1 a 6 (colunas) e os reatores em cada módulo são denominados de “A” a “H” (linhas). Cada reator é identificado pela letra da sua linha e pelo número do módulo. Por exemplo, o reator E2 se refere ao quinto reator do módulo 2, como destacado na Figura 4. Frascos de vidro são inseridos em cada reator resultando em um volume de trabalho interno em torno de 6 mL para cada reator. Cada um dos 6 módulos pode ser aquecido individualmente e o controle da pressão pode ser feita para cada uma das 48 células individualmente (Figura 5). Mais informações podem ser obtidas no Anexo.

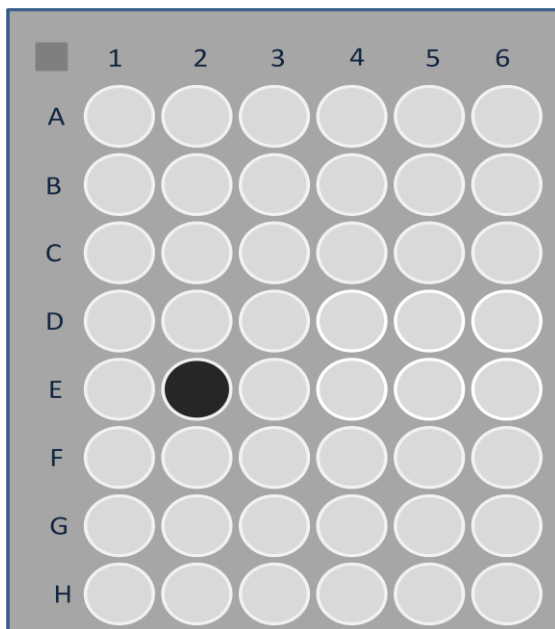


Figura 4. Representação da denominação das 48 células de reator no PPR.



Figura 5. Imagem dos 6 módulos do PPR com os 48 minirreatores¹⁰⁴.

4.8. REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

As reações de polimerização foram realizadas utilizando-se dois tipos de reatores: um reator Parr de aço inox, utilizado nas polimerizações de eteno com os catalisadores metalocênicos e um sistema de reatores em paralelo (PPR – *Paralell Pressure Reactor*), utilizado para os testes catalíticos dos catalisadores FI e FIF imobilizados sobre os diferentes suportes.

4.8.1. Reator Parr

As reações de polimerização de eteno, utilizando os catalisadores metalocênicos suportados, foram realizadas em um reator Parr® de aço inox com capacidade de 100 mL, equipado com um agitador mecânico e uma manta externa de aquecimento que regula a temperatura desejada, a qual é observada através de um termostato conectado ao sistema. O reator possui entradas para argônio e eteno. Em todos os experimentos utilizou-se um volume de 30 mL de tolueno, sendo que 20 mL foram adicionados com o cocatalisador, em razões Al/Zr de 500 e os 10 mL de solvente restantes foram adicionados em suspensão com uma massa do sistema catalítico equivalente a 1,5 μmol de Zr. A pressão de eteno e a temperatura utilizadas nas reações foram de 2,8 bar e 60 °C, respectivamente.

Primeiramente, o reator foi montado e aquecido a 120 °C sob vácuo durante uma hora para garantir a remoção do ar. Após esse período, a temperatura do reator foi reduzida para 60 °C sob argônio. Em seguida, tolueno e a quantidade necessária de cocatalisador (MAO) para cada experimento foram adicionados. Mantiveram-se o solvente e o cocatalisador em contato durante 5 min. antes da adição do catalisador em suspensão. Após a adição do catalisador foi feita a pressurização do reator com 2,8 bar de eteno para dar início à reação. Passado o período de 30 min, interrompeu-se a polimerização com a adição de etanol acidificado (HCl 10 %). Os produtos foram filtrados e lavados com água destilada e etanol, e a seguir foram secos sob vácuo a aproximadamente 40°C. Todas as reações foram feitas em triplicata, sob condições idênticas, ou até obter desempenho catalítico similares, com desvio padrão $\pm 10\%$.

4.8.2. Reator em Paralelo – PPR-48

Os catalisadores FI suportados na sílica pirogênica foram testados em reações de polimerização de eteno utilizando-se o PPR. Todas as reações foram realizadas com heptano como solvente, usando-se um volume total entre reagente e solvente de 5 mL.

Primeiramente, o solvente ou uma solução de solvente com cocatalisador (utilizado neste caso como *scavenger* para evitar qualquer impureza presente no reator) foram adicionados em cada reator através de seringas robóticas. As polimerizações foram realizadas sem *scavenger* ou na presença deste, usando-se MAO ou TIBA nas reações. Em seguida, foi dado o comando para iniciar o aquecimento e a pressão programada para cada reação (as temperaturas utilizadas foram de 40, 50 e 60 °C e as pressões de 60 psi, para as reações realizadas a 40 °C e 120 psi para as reações realizadas a 60 °C e a 70 °C). A pressurização ocorreu através da adição do gás monômero eteno. Atingidas as pressões e temperaturas desejadas, ocorreu a adição, por seringas robóticas, da suspensão de catalisador a qual é adicionada entre duas pequenas alíquotas de solvente, a primeira para garantir a injeção de toda a suspensão, e a segunda para proteger a suspensão de catalisador de qualquer impureza que poderia estar presente na câmara de luvas. O tempo reacional foi variado entre 30 minutos

e 1 hora de reação, e o andamento das polimerizações acompanhadas no computador integrado ao sistema.

4.9. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

4.9.1. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises para determinar a temperatura de fusão (T_m) e o grau de cristalinidade (χ_c) dos polímeros foram realizadas no calorímetro diferencial de varredura modelo DSC-Q20, fabricado pela TA Instruments. As medidas foram realizadas a uma taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, abrangendo uma faixa de 0°C a 160°C , sob fluxo de nitrogênio ($60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). O ciclo de aquecimento/resfriamento foi realizado duas vezes mas somente o segundo ciclo foi usado para determinar a temperatura de fusão (T_m) e o grau de cristalinidade (χ_c) dos polímeros já que o primeiro ciclo é influenciado pela história térmica e mecânica da amostra.

4.9.2. Cromatografia por Permeação em Gel (GPC)

As médias e a distribuição de massas moleculares dos polímeros foram obtidos através da técnica de cromatografia líquida por permeação em gel (GPC). Dois tipos de equipamentos foram utilizados. Os polímeros sintetizados usando-se o reator PARR foram analisados na Braskem S.A. usando-se um cromatógrafo líquido POLYMER modelo PL - GPC 220 dotado de um detector de índice de refração (RI) e um detector viscosimétrico (DV) modelo Viscotek. Para calibração do equipamento utilizaram-se uma série de padrões monodispersos de poliestireno. As análises foram realizadas com quatro colunas Toso-Hass (HT^3 , HT^4 , HT^5 , HT^6) e uma pré-coluna de 500 \AA , solvente 1,2,4 triclorobenzeno grau HPLC aditivado com $0,1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de BHT, temperatura de 140°C sob fluxo de $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e uma concentração de $1\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ de amostra.

Os polímeros obtidos no PPR foram analisados no Laboratório de Polimerização Stereosseletiva, LSP, do Instituto de Química da Università Degli Studi di Napoli Federico

II, usando-se o equipamento Freeslate Rapid GPC equipado com um detector de infravermelho Polymer Char IR4, e um conjunto de duas colunas de leito misto 10 μm Agilent PLgel. A plataforma é controlada por um software Freeslate Automation Studio[®]. As soluções foram realizadas dissolvendo-se cerca de 2,0 mg de polímero em 1,2 - diclorobenzeno (DCB), adicionado com 0,25 mg.mL^{-1} de 4-metil-2,6-di-*terc*-butilfenol (BHT), usado como estabilizante, formando soluções de polímero de 0,5 mg.mL^{-1} .

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para uma melhor clareza na discussão dos resultados, o presente trabalho encontra-se dividido em duas partes. Na primeira parte será discutido o trabalho realizado no Brasil, com os resultados da imobilização dos catalisadores metalocênicos nas sílicas híbridas sintetizadas. Na segunda parte será feita a discussão dos resultados obtidos durante o período de doutorado-sanduiche realizado na Itália, sobre a imobilização dos catalisadores do tipo FI nas sílicas comerciais modificadas com CIODS.

5.1. PRIMEIRA PARTE – SÍNTESE DAS SÍLICAS HÍBRIDAS E IMOBILIZAÇÃO DOS CATALISADORES METALOCÊNICOS

5.1.1. Suportes Funcionalizados

Os organossilanos comerciais empregados na presente tese foram divididos em dois grupos, o grupo dos ligantes orgânicos contendo somente a função hidrocarboneto, os quais foram estudados conforme o aumento da cadeia carbônica, e o grupo dos organossilanos possuindo diferentes grupos funcionais, como fenilas, amina, etc. Na Figura 6 estão ilustrados os diversos organossilanos utilizados, juntamente com TEOS, para a síntese das sílicas funcionalizadas, pelo método de Stöber, na proporção TEOS:organossilano de 90:10, conforme ilustrado no Esquema 4, na seção da parte experimental.

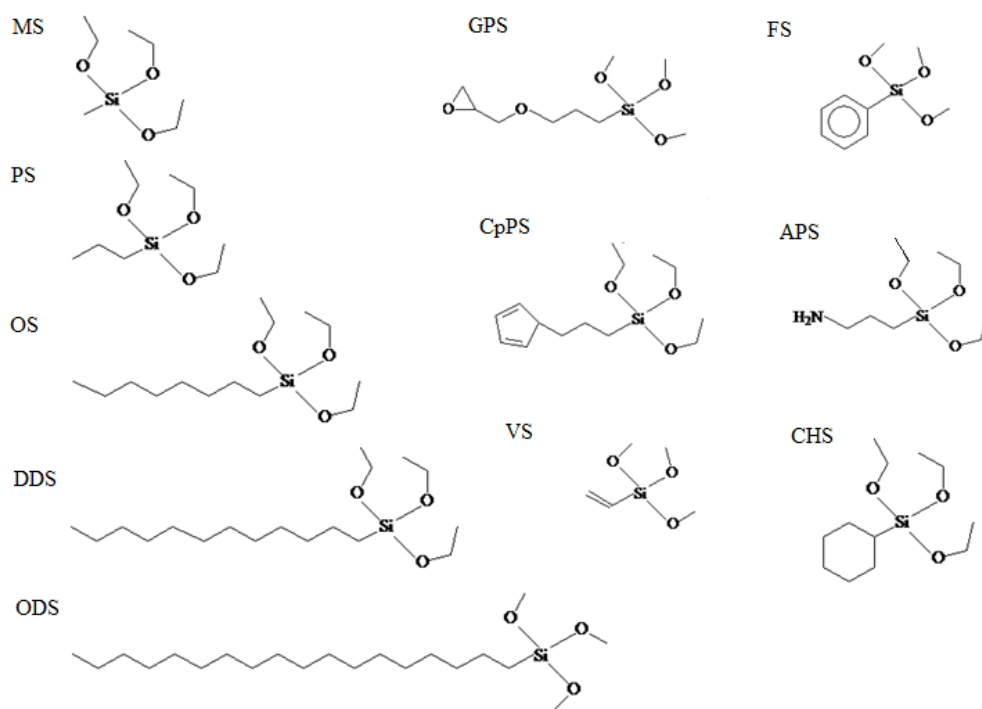


Figura 6. Ligantes utilizados para obtenção das sílicas funcionalizadas

Na Tabela 2, encontram-se os resultados referentes ao ajuste unificado dos dados de SAXS (raio de giro e lei de Porod), o volume do organosilano (calculado por método teórico), a área específica, o volume e o diâmetro de poro para as sílicas funcionalizadas com a reação entre os organosilanos e o TEOS.

Tabela 2. Características texturais das partículas das sílicas funcionalizadas.

Acronomia	Ligante	Área (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (Å)	SAXS			Volume (cm ³ /mol)	
					R _{g1}	R _{g2}	α		
TEOS	-	4,2	0,001	112	0,4	7,3	3,2	142	
TMOS	-	18,0	0,03	91	0,3	-	4,0	n.d	
Alquilas	MS	Metil	6,0	0,008	100	0,4	3,2	3,2	139
	PS	Propil	8,2	0,01	78	0,2	6,3	3,6	158
	OS	Octil	4,4	0,009	83	0,5	3,2	3,1	262
	DDS	Dodecil	4,0	0,008	67	1,2	-	4,0	298
	ODS	Octadecil	n.d	n.d	n.d	2,7	14	4,0	354
	CHS	Ciclohexil	4,6	0,006	262	0,2	-	4,0	92
	Demais ligantes	VS	Vinil	2,9	0,0004	120	0,2	3,5	3,4
FS		Fenil	8,9	0,01	64	0,2	3,5	3,4	156
APS		3-aminopropil	4,4	0,009	82	0,3	1,7	2,4	179
GPS		Glicidiloxipropil	6,9	0,008	75	0,4	2,5	2,6	169
CpPS		Ciclopentadienilpropil	4,5	0,008	110	0,5	2,0	3,3	239

V_p = volume de poro; D_p = diâmetro de poro; R_{g1} = raio de giro da partícula primária; R_{g2} = raio de giro do aglomerado de partículas no nível 2; α = expoente da lei de potência (Lei de Porod).

Através da análise de adsorção/dessorção de N₂ percebe-se que todas as sílicas funcionalizadas apresentaram área específica muito baixa, ficando entre 2,9 e 18 m²/g, calculadas pelo método de BET¹⁰⁵ e praticamente não apresentam volumes de poros, calculados pelo método de BJH¹⁰⁶, o que as caracteriza como não porosas, estando de acordo com a síntese de Stöber, que conforme já relatado na literatura, gera nanopartículas lisas e compactas sem a presença de poros internos⁶⁵. Além disso, as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para todas as sílicas apresentaram o mesmo comportamento, sem a presença de histereses, podendo ser classificadas, quanto ao tipo de isoterma (Figura 7), em isotermas do tipo II, típicas de sólidos não porosos^{107,108}. Na Figura 8, encontram-se ilustradas as isotermas de BET de algumas das sílicas funcionalizadas:

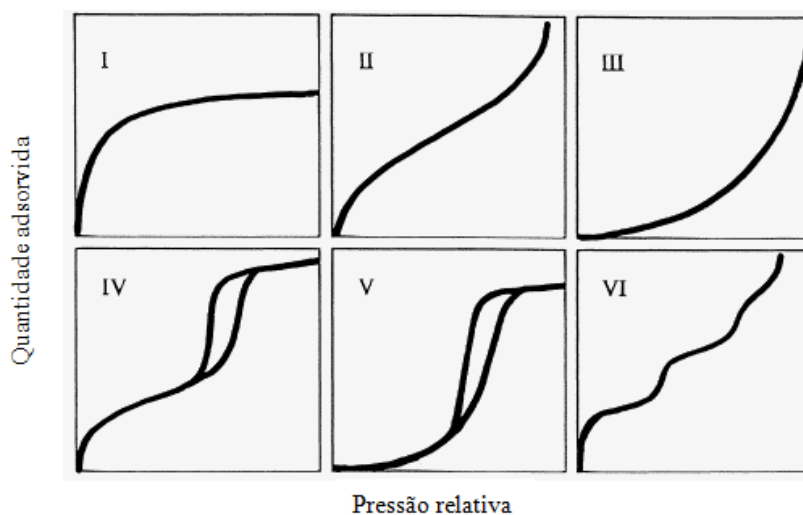


Figura 7. Classificação das isothermas de adsorção para o equilíbrio gás sólido, conforme a IUPAC^{107,109}.

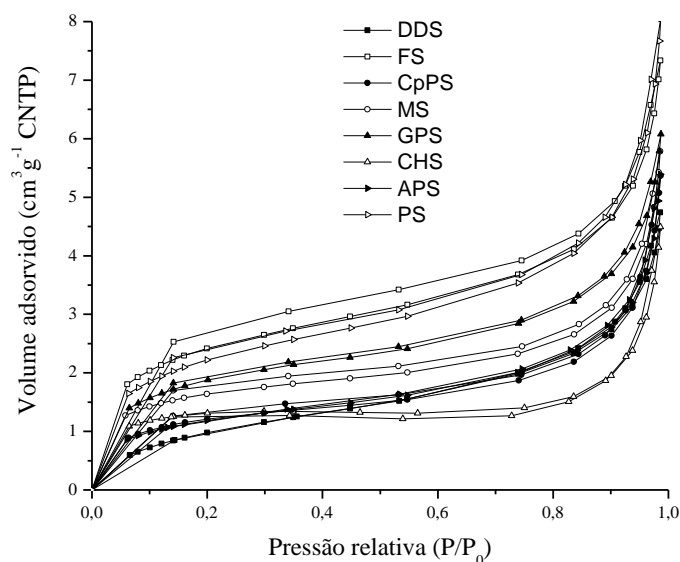


Figura 8. Isothermas adsorção/dessorção pelo método BET obtidas para algumas sílicas funcionalizadas determinadas por adsorção de N_2 .

Pelos dados da Tabela 2 e pelas isothermas ilustradas na Figura 8 percebe-se que não há uma variação significativa na área específica e porosidade entre as sílicas sintetizadas com os diferentes organossilanos.

O método de adsorção/dessorção de N_2 não foi aplicável às sílicas contendo ODS por estas apresentarem uma dessorção antes mesmo de adsorver o fluxo de N_2 . Isto sugere que o grupo orgânico (C_{18}) é dessorvido ou, devido a sua mobilidade por ser uma cadeia longa,

impede a adsorção do N_2 adicionado durante a análise, não sendo possível medir a área específica e o volume e diâmetro dos poros para estes suportes funcionalizados.

De acordo com a Tabela 2, a partir dos dados de SAXS verifica-se que todas as sílicas possuem um tamanho de partícula primária (R_{g1}) na ordem de 0,2 nm a 0,5 nm, com exceção do ODS que apresentou um tamanho de partícula primária em torno de 3,0 nm. Além do seu maior tamanho de partícula primária, o ODS também se diferencia das demais sílicas sintetizadas em termos de perfil de curva. O perfil de curva obtida por SAXS das sílicas FS, CpPS e CHS estão representadas Figura 9 (a). O perfil de curva de SAXS das demais sílicas (não mostradas), exceto a sílica sintetizada com ODS, seguem o mesmo perfil das que estão representadas. Cada oscilação na curva, ou nível, indica o tamanho das partículas monodispersas, onde para valores de ângulos maiores (q maiores) obtém-se o tamanho das partículas primárias e à medida que o valor do ângulo diminui (q menores) obtém-se o tamanho dos aglomerados dessas partículas primárias.

Através do perfil de curva da sílica sintetizada com ODS, Figura 9 (b), observa-se a presença de picos na curva de SAXS para q maiores, que são atribuídos à presença de lamelas na estrutura da sílica¹¹⁰.

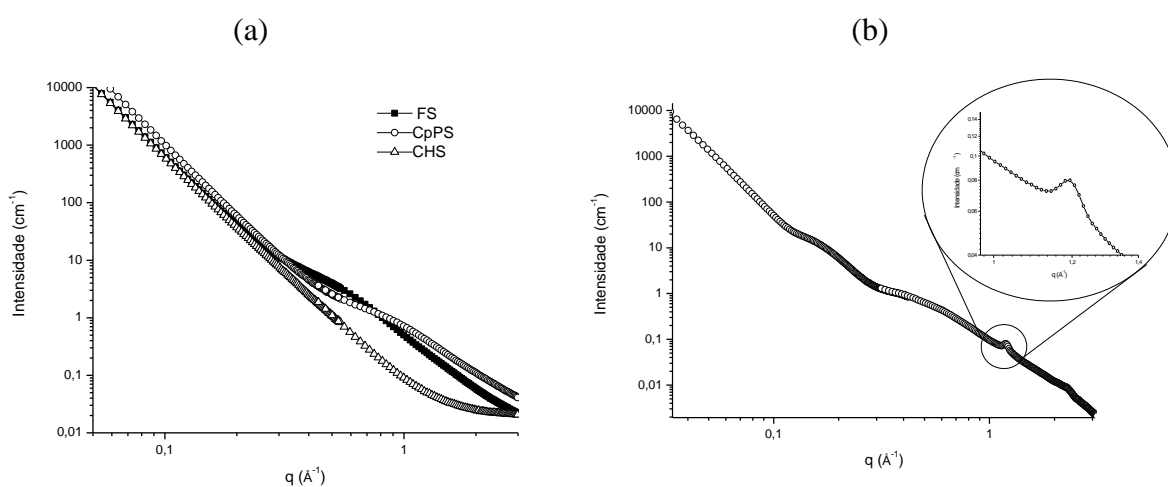
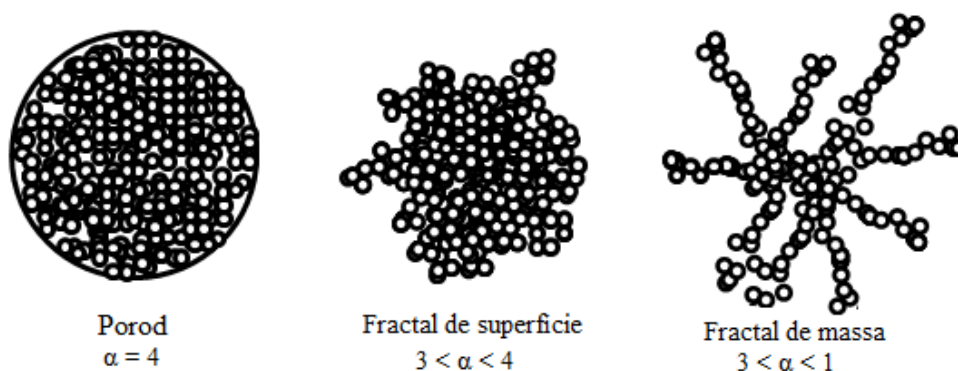


Figura 9. Curvas de SAXS, plotadas como $I(q) \times q$, para as sílicas sintetizadas.

As sílicas funcionalizadas, com exceção da sílica funcionalizada com ODS, apresentam no máximo dois níveis, enquanto que, para a sílica funcionalizada com ODS, mais de duas oscilações no perfil da curva são observadas.

O valor absoluto da inclinação da reta tangente à estrutura do aglomerado de partículas que constitui o nível 2 fornece informações sobre a superfície das partículas. Considerando-se a lei de Porod, se a inclinação da reta for igual a 4, as partículas secundárias

possuem núcleo denso e superfície uniforme. Um valor menor do que 3 corresponde a uma estrutura fractal de massa ($I \approx q^{-\alpha}$), enquanto que valores entre 3 e 4 são tradicionalmente atribuídos à estrutura fractal de superfície, usando-se a expressão de Base e Schmidt ($I \approx q^{-\alpha-6}$)¹⁰². Os modelos propostos para as estruturas fractais foram adaptados da literatura e encontram-se ilustrados no Esquema 8¹¹¹.



Esquema 8. Modelos de estruturas fractais propostas.

Na Tabela 2 estão indicados os valores do expoente da lei de potência (α). Verifica-se que as sílicas funcionalizadas possuem, majoritariamente, valores entre 3 e 4, correspondentes a estruturas fractal de superfície.

O comportamento observado para a sílica contendo ODS, nas curvas de SAXS, pode ser confirmado analisando-se a morfologia das sílicas funcionalizadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) e a conformação da cadeia de polimetilenos pode ser estimada através da espectroscopia de infravermelho (Figura 10). Os picos em torno de 2919 e 2850 cm^{-1} são atribuídos aos estiramentos assimétricos e simétricos do grupo CH_2 , respectivamente. De acordo com a literatura, a posição desses picos é típica para o modo cristalino, e portanto, para um sistema conformacional ordenado das cadeias de polimetileno^{112,113}. O resultado da conformação da cadeia do ODS está de acordo com trabalhos previamente publicados pelo grupo, onde se verificou uma conformação cristalina ordenada quando o método sol-gel foi utilizado para formação de sílicas híbridas contendo ODS, enquanto que através da modificação da sílica por *grafting* obtêm-se cadeias de polimetileno no estado conformacional líquido, mais desordenado¹¹⁴.

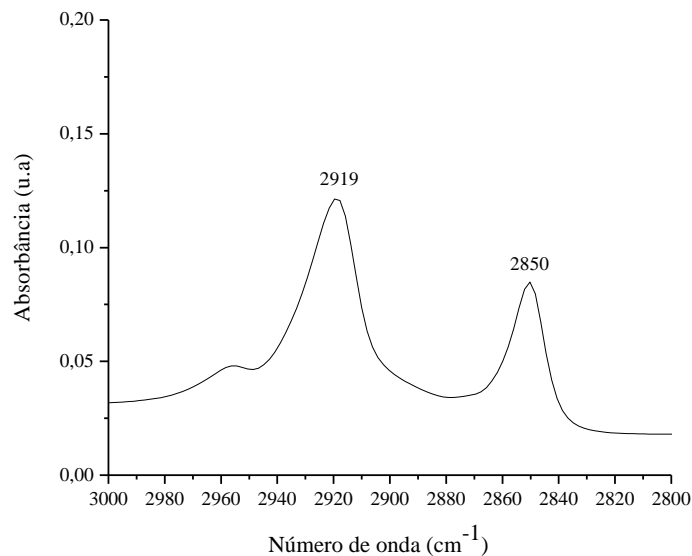


Figura 10. Espectro de infravermelho da sílica funcionalizada com ODS. Região de 3000 a 2800 cm⁻¹.

Em relação às micrografias, analisando-se primeiramente as sílicas funcionalizadas com os silanos do grupo dos hidrocarbonetos (Figura 11), verifica-se que todas as sílicas apresentam morfologia esférica, com diâmetros em torno de 0,5 µm, com exceção da sílica funcionalizada com octadecilsilano (ODS) onde pode ser visualizada a presença de uma combinação de esferas e lamelas, conforme já observadas pela técnica de SAXS e em trabalhos anteriores¹¹².

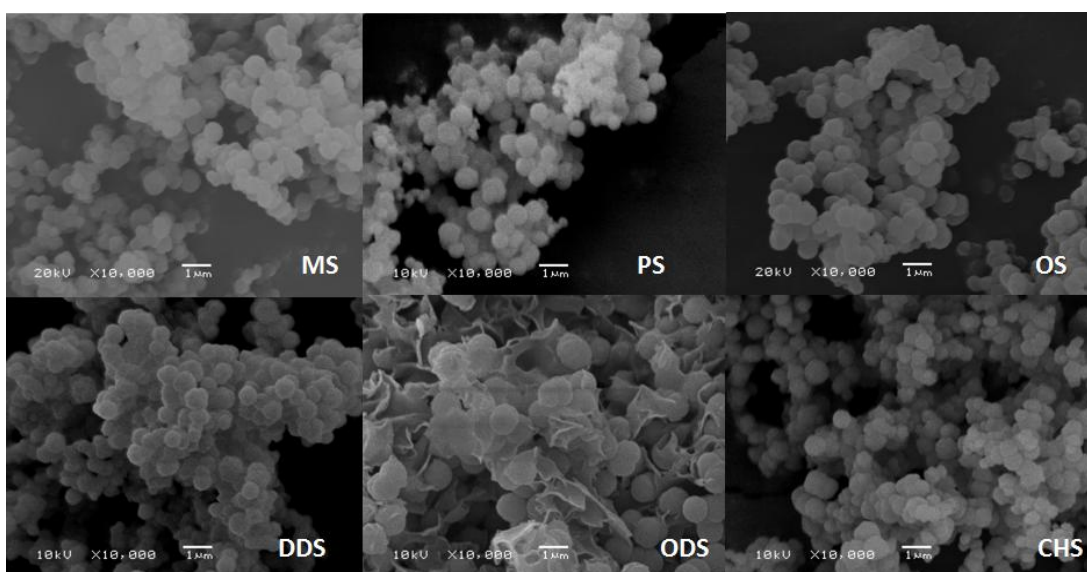


Figura 11. Micrografias das sílicas organofuncionalizadas com o grupo dos hidrocarbonetos.

Portanto, observa-se que o aumento do número de carbonos da cadeia do ligante somente afeta a morfologia para o ODS, o qual vem apresentando comportamento bem diferente conforme citado nas técnicas de caracterização já mencionadas.

Em relação às sílicas funcionalizadas com os demais grupos funcionais (não alquilas) (Figura 12), percebe-se que todas as sílicas apresentam morfologia esférica, com diâmetros próximos a 0,5 μm . Partículas aparentemente menores são observadas na síntese da sílica não funcionalizada, contendo 100% de TMOS, as quais apresentam tamanhos em torno de 0,1 μm . Observa-se que a morfologia das sílicas funcionalizadas (contendo 10 % de ligante) é pouco alterada se comparada com a morfologia da sílica sem a adição do organosilano (no caso das sílicas mencionadas, todas foram sintetizadas com TEOS, possuindo diâmetros semelhantes).

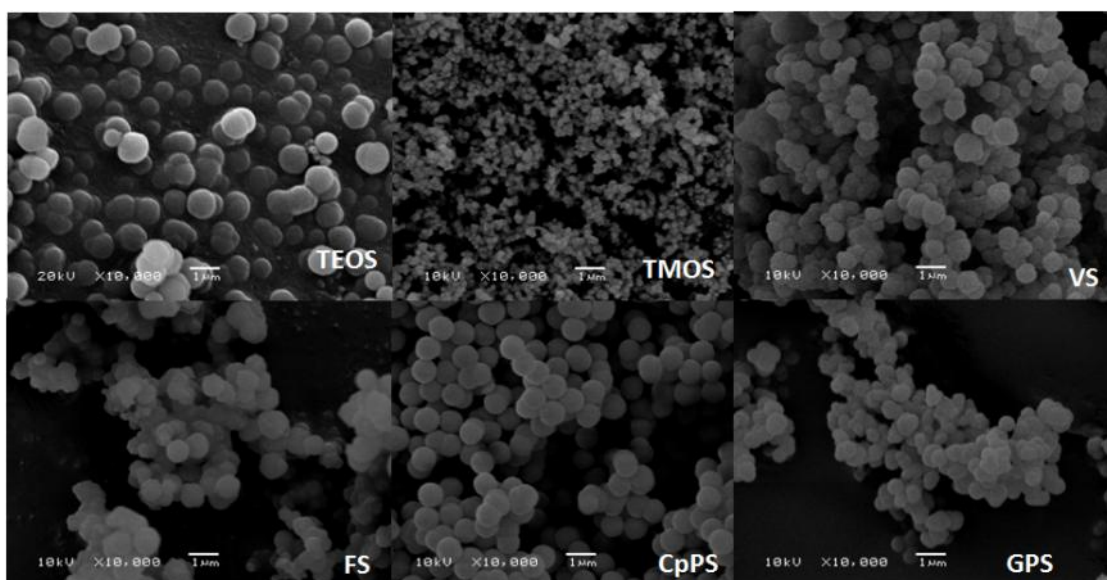


Figura 12. Micrografias das sílicas organo funcionalizadas com diversos ligantes.

As sílicas funcionalizadas também foram analisadas por espectroscopia no infravermelho (FTIR). O espectro de FTIR de sílica pura tipicamente exibe picos em duas regiões: acima de 2500 cm^{-1} e abaixo de 1300 cm^{-1} . A primeira região corresponde aos estiramentos do grupo hidroxila (-OH) da água adsorvida e dos grupos silanóis presentes na superfície da sílica, enquanto que a segunda região ocorre devido a diversos modos de vibração da sílica. Mesmo após a secagem, água e etanol podem permanecer, mesmo que em pequenas quantidades, retidas na rede de sílica. Logo, a banda entre 3800 cm^{-1} e 2500 cm^{-1} , que é atribuída aos modos de estiramentos O-H, pode conter três contribuições principais: a

da água adsorvida (em $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$), a do etanol residual (em $\sim 3640\text{ cm}^{-1}$) e a dos grupos silanóis (livres, em $\sim 3740\text{ cm}^{-1}$ e das ligações de hidrogênio em comprimentos de ondas menores).

A região de absorção de modos de vibração da sílica pode ser separada em três picos centrados em $\sim 450\text{ cm}^{-1}$, $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ e um pico largo em $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$. A absorção em $\sim 450\text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao modo *rocking* das ligações Si-O(-Si). As vibrações simétricas (ν_s) dos átomos de silício na ligação Si-O(-Si) ocorrem em cerca de 800 cm^{-1} e o pico largo observado nos espectros de sílica em torno de 1100 cm^{-1} é devido, principalmente, os modos assimétricos (ν_{as}) das ligações Si-O(-Si). Esta banda larga compreende três componentes: (i) um ombro centrado entre $1115 - 1130\text{ cm}^{-1}$ atribuído aos modos ópticos longitudinais (LO ν_{as} -Si-O(-Si)); (ii) um pico intenso centrado entre $1035 - 1045\text{ cm}^{-1}$ (modos ópticos transversais TO ν_{as} -Si-O(-Si)); e (iii) a fraca absorção em 950 cm^{-1} devido aos estiramentos vibracionais do silanol (Si-OH). A Figura 13 ilustra o espectro de FTIR para a sílica sintetizada somente com TEOS, onde pode ser constatada a presença das duas regiões mais importantes descritas acima.

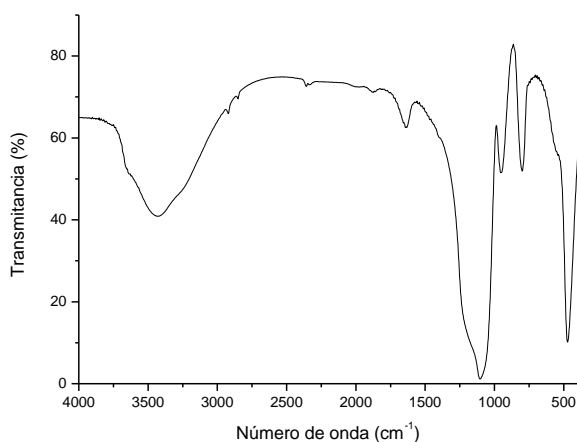


Figura 13. Espectro de infravermelho para a sílica não modificada sintetizada contendo 100% TEOS.

A banda entre 1300 cm^{-1} e 900 cm^{-1} do espectro de infravermelho fornece informações estruturais da sílica sendo possível a análise da formação da estrutura da rede de sílica, se formada por 6 átomos de Si ou por 4. As intensidades relativas (medidas como percentuais de áreas) das vibrações ν_{as} -((Si-O)-Si) foram determinados, para todas as sílicas funcionalizadas sintetizadas, através da deconvolução por ajuste dessa banda com o uso de quatro Gaussianas. As bandas dominantes centradas em $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ e em $\sim 1075\text{ cm}^{-1}$,

correspondem aos componentes LO e TO respectivamente das unidades estruturais de anéis de 6 membros. Os dois componentes menores foram atribuídos aos modos equivalentes, mas de diferentes unidades estruturais (anéis de 4 membros)^{115,116}. O espectro deconvoluído da sílica não funcionalizada, usada como branco das demais sínteses, com 100 % de TEOS está ilustrado na Figura 14.

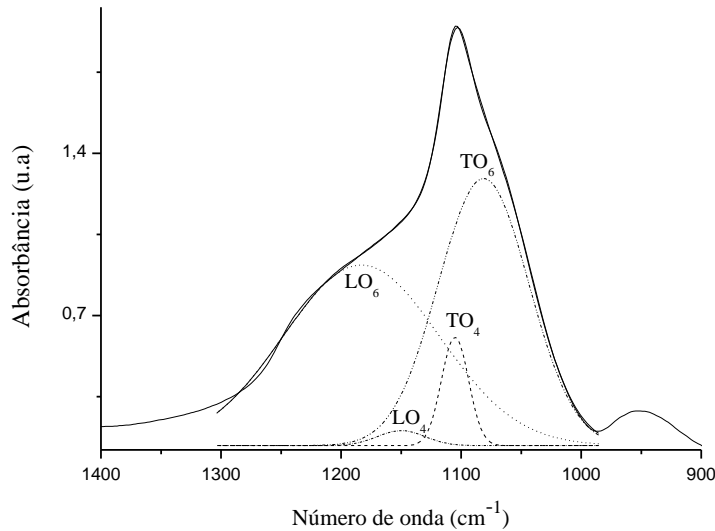


Figura 14. Deconvolução do espectro de FTIR, na região do estiramento Si-O, para a sílica com 100% TEOS (TEOS).

A porcentagem do anel de seis membros (%SiO₆), foi estimado seguindo-se a seguinte razão das áreas ajustadas, conforme a Equação 1¹¹⁷:

$$\%SiO_6 = [A(LO_6) + A(TO_6)]/[A(LO_6)+A(LO_4)+A(TO_6)+A(TO_4)] \quad (\text{Equação 1})$$

Na Tabela 3, encontram-se as proporções da área de cada componente dos espectros deconvoluídos para os suportes híbridos sintetizados, assim como o número de onda de cada componente e a porcentagem de SiO₆ calculada.

Tabela 3. Contribuição das áreas obtidas por deconvolução da banda na região entre 1400-900 cm^{-1} e percentagem de SiO_6 encontrado para cada amostra.

	TEOS	MS	PS	OS	DDS	ODS	CHS	VS	FS	APS	GPS	CpPS
LO ₆	1183	1194	1203	1196	1223	1214	1224	1198	1205	1206	1198	1197
A	127	46	21	47	9	27	4	38	12	78	45	93
LO ₄	1150	1159	1133	1145	1157	1149	1170	1135	1131	1131	1139	1131
A	3	3	14	7	50	22	11	11	10	69	14	44
TO ₄	1105	1104	1102	1103	1104	1100	1103	1103	1102	1103	1104	1101
A	13	9	8	21	6	6	3	9	3	23	9	24
TO ₆	1081	1090	1068	1062	1084	1080	1092	1071	1073	1070	1078	1068
A	109	62	22	28	55	64	28	33	14	89	53	89
%SiO₆	94	91	66	73	53	77	70	78	66	64	81	73

LO₆: componente longitudinal para anéis de 6 membros; LO₄: componente longitudinal para anéis de 4 membros; TO₆: componente transversal para anéis de 6 membros; TO₄: componente transversal para anéis de 4 membros; A: área relativa para cada componente.

Percebe-se que a formação da rede de sílica, majoritariamente, é composta por anéis de 6 átomos de silício, tendo em vista que a porcentagem de SiO_6 em todos os sistemas estudados foi superior a 50 %. Não se observou uma correlação entre a conformação da rede de Si e a natureza do ligante utilizado para a síntese da sílica híbrida. No entanto, verificou-se que a adição de compostos orgânicos na rede de sílica desestabiliza a formação dos anéis de 6 átomos de silício, observando-se uma diminuição da porcentagem de SiO_6 das sílicas funcionalizadas quando comparadas ao branco composto somente com TEOS.

Além das técnicas utilizadas para a caracterização das sílicas sintetizadas, verificou-se a hidrofiliabilidade/hidrofobicidade daquelas utilizadas como suportes para a heterogeneização do metaloceno através da medida do ângulo de contato de uma gota de água na superfície dos suportes de sílica funcionalizadas e a carga de superfície destes através da medida de potencial zeta (ZP) (Tabela 4).

Tabela 4. Medida do ângulo de contato e potencial zeta

Amostra	Ângulo de contato (θ)	ZP (mV)
TEOS	0	-38,6
MS	114	-49,1
OS	144	-44,5
DDS	153	-42,4
ODS	106	-29,4
CHS	0	-44,8
VS	0	-33,4

MS: trietoximetilsilano, OS: octiltrióxissilano, DDS: dodeciltrietoxissilano, ODS: octadeciltrietoxissilano, CHS: ciclohexiltrietoxissilano, VS: viniltrietoxissilano.

A sílica sem a presença de grupamentos orgânicos (produzida com 100% de TEOS) mostrou ser completamente hidrofílica não apresentando ângulo de contato, (θ) =0, o que pode ser explicado pela presença dos grupamentos hidroxilas, polares e hidrofílicos, na superfície da sílica, os quais são capazes de reagir/interagir com a molécula de água, o que justifica seu caráter hidrofílico. Quando grupamentos orgânicos são utilizados para a funcionalização das sílicas, espera-se que os grupamentos hidroxilas que estão disponíveis na superfície diminuam devido à sua substituição pelos ligantes orgânicos adicionados. Dessa forma, espera-se um aumento na hidrofobicidade do material sintetizado¹¹⁸. Além da sílica sintetizada com 100 % de TEOS, o ângulo de contato foi medido para as sílicas híbridas MS, OS, DDS, ODS, CHS, FS e VS. Observou-se que quanto maior o comprimento da cadeia carbônica, pelo menos até 12 carbonos (DDS), maior a hidrofobicidade das sílicas, apresentando caráter superhidrofóbico ($\theta > 150^\circ$)¹¹⁹, porém a sílica contendo ODS (C₁₈) mostrou um leve decréscimo no ângulo de contato, o que talvez ocorra pela diferença na morfologia dessa sílica. A Figura 15 ilustra as medidas de ângulo de contato para as sílicas MS, OS, DDS e ODS, sendo possível verificar uma gota bem estável na superfície das sílicas OS e DDS, devido à sua hidrofobicidade.

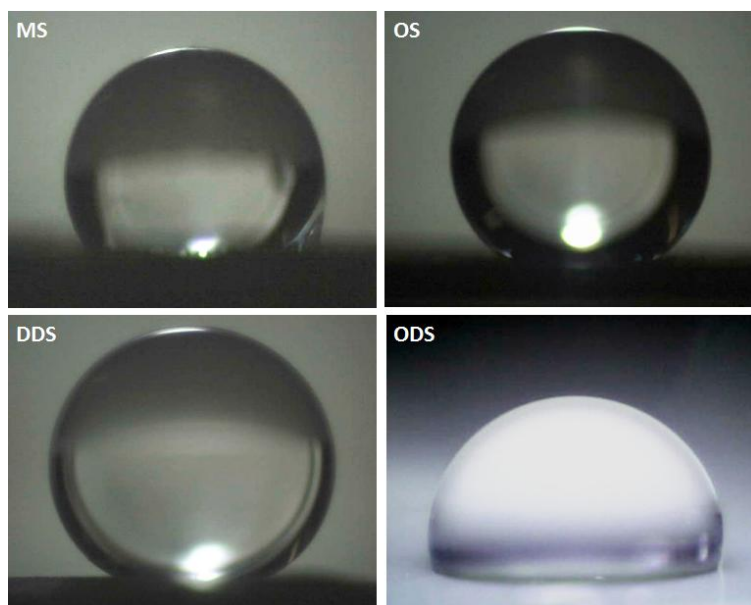


Figura 15. Imagem da gota de água depositada na superfície das sílicas híbridas. MS = trietoximetilsilano, OS = octiltriétoxissilano, DDS = dodeciltriétoxissilano, ODS = octadeciltrimetoxissilano.

As sílicas CHS e VS não estão ilustradas, pois mostraram ser tão hidrofílicas quanto a sílica pura, o que pode ser um indício de que não houve uma funcionalização eficiente, restando muitos grupamentos hidróxi na superfície da sílica, e portanto, apresentando grande afinidade com a molécula de água.

As medidas de potencial zeta indicaram que a carga das sílicas híbridas sintetizadas apresentam densidade negativa, o que é esperado devido à síntese das mesmas ter ocorrido utilizando-se catálise básica (sendo medido um valor de $\text{pH} = 11$ em todas as sínteses). Wu e colaboradores demonstraram que o perfil da carga da sílica está diretamente relacionado com o pH , sendo as espécies de sílicas carregadas positivamente abaixo do ponto isoeletrônico ($\text{pH} = 2$), e acima desse ponto, a carga das sílicas se tornam negativas¹²⁰. A adição de organossilanos manteve a carga negativa da sílica, havendo uma afinidade de formar compostos com espécies carregadas positivamente. Com isso poder-se-ia pensar que, por ter uma carga negativa, a própria sílica seria capaz de estabilizar a espécie ativa através da formação do par iônico $[\text{catalisador}]^+[\text{sílica}]^-$, atuando como o cocatalisador MAO, e portanto, diminuindo a quantidade do mesmo, necessária no meio reacional. A sílica que apresentou uma carga menos negativa foi a ODS, e verificou-se um decréscimo da negatividade da carga à medida que aumenta a cadeia alquílica do silano utilizado na funcionalização.

5.1.2. Catalisadores Metalocênicos Suportados

Para a imobilização dos catalisadores metalocênicos foi usado o método de *grafting* sobre as sílicas sintetizadas. As abreviaturas utilizadas para cada catalisador seguirá sendo as mesmas utilizadas para os suportes, mas contendo o “C” na frente de cada sigla para os catalisadores. Para exemplificar, se o suporte funcionalizado com metilsilano (MS) foi utilizado para suportar o metaloceno, a sigla utilizada para o catalisador será CMS. O catalisador mencionado é o Cp_2ZrCl_2 em todas as sínteses.

A análise das partículas por SAXS (Tabela 5) mostrou que não há uma variação significativa, tanto entre os catalisadores imobilizados sobre suportes funcionalizados com diferentes ligantes, quanto após a imobilização do catalisador quando comparado ao suporte puro, no tamanho das partículas primárias (Rg_1) e no tamanho do agregado dessas partículas no nível 2 (Rg_2), permanecendo estas na faixa de 0,4 a 0,5 nm e na faixa de 3,5 nm a 4,0 nm respectivamente (com exceção do catalisador suportado na sílica híbrida contendo ODS que já havia apresentado tamanho de partícula maior do que as demais sílicas, na ordem de 10 vezes maior). As estruturas dos aglomerados apresentaram um valor $3 < \alpha < 4$, apresentando uma estrutura fractal de superfície.

Tabela 5. Raio de giro das partículas primárias e do agregado das partículas e expoente da lei de potência do Nível 2, obtido através do ajuste pelo modelo unificado das curvas de SAXS.

Catalisador	Suporte	Rg_1 (nm)	Rg_2 (nm)	α (Nível 2)
CMS	MS	0,5	4,0	3,6
CPS	OS	n.d	n.d	n.d
COS	OS	0,5	3,9	3,0
CDDS	DDS	n.d	n.d	n.d
CODS	ODS	3,3	-	3,9
CCHS	CHS	n.d	n.d	n.d
CVS	VS	0,4	3,5	3,3

n.d = não determinada ; Rg_1 = raio de giro da partícula primária; Rg_2 = raio de giro do aglomerados de partículas no nível 2; α = expoente da lei de potência (Lei de Porod).

O perfil de curva pelo ajuste do modelo unificado da curva de SAXS apresentou comportamento semelhante dos suportes híbridos com seus catalisadores imobilizados correspondentes. No entanto, o catalisador imobilizado no suporte contendo ODS deixou de apresentar os picos correspondentes às lamelas observadas no suporte híbrido (Figura 16).

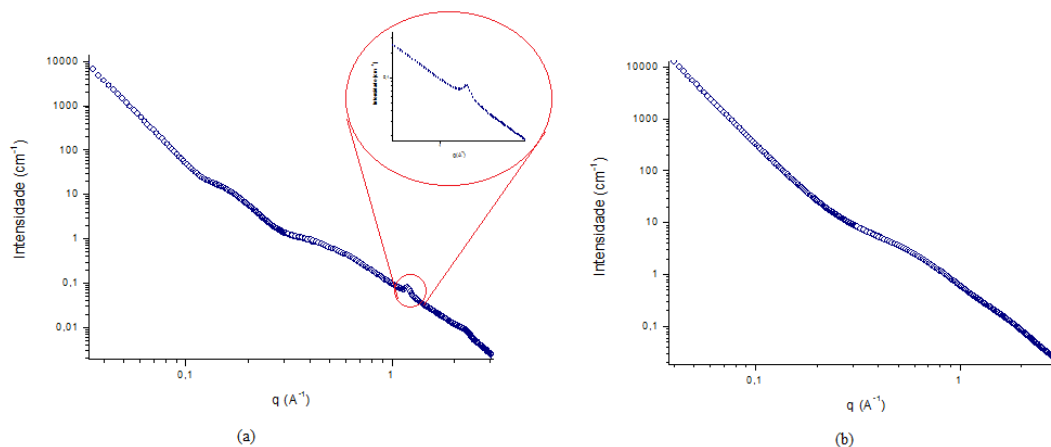


Figura 16. Curvas de SAXS, plotadas como $I(q) \times q$, para (a) sílicas sintetizadas com o ligante ODS e (b) catalisador imobilizado no suporte contendo ODS (CODS).

No catalisador suportado sobre a sílica ODS ocorre, provavelmente, uma desestabilização das lamelas formadas na sílica, ou pode estar se perdendo as cadeias de octadecilsilano presentes no suporte híbrido quando é feito o tratamento com TEA seguido da lavagem com hexano. Porém, através da microscopia eletrônica de varredura observa-se que a presença de lamelas é mantida após a síntese do catalisador. Lamelas estas que podem ser vistas em formas de placas, mas em menor quantidade do que podia ser observada no suporte ODS. Outro indício de modificação ocorrido com o grupo ligante do ODS após a imobilização do catalisador foi vista no espectro de infravermelho. Ao contrário do que ocorria na sílica, onde a cadeia de polimetileno se encontrava no estado cristalino (e mais ordenado), a visualização das bandas de CH₂ do catalisador, na faixa entre 3000 cm⁻¹ a 2800 cm⁻¹ encontram-se em 2923 cm⁻¹ (estiramento assimétrico do CH₂) e 2852 cm⁻¹ (estiramento simétrico), ficando, a cadeia alquil, mais próxima ao sistema conformacional líquido e, portanto, correspondendo a uma estrutura mais desordenada¹¹³. Portanto, a cadeia de C₁₈ passa de um modo conformacional cristalino, observado no suporte, para um modo conformacional líquido, observado no catalisador, comprovando uma desestabilização das lamelas e uma maior mobilidade da cadeia. A comparação entre a sílica funcionalizada com

ODS e o catalisador heterogeneizado nesse suporte nas análises de FTIR e nas imagens de SEM encontram-se ilustrados na Figura 17 e na Figura 18, respectivamente.

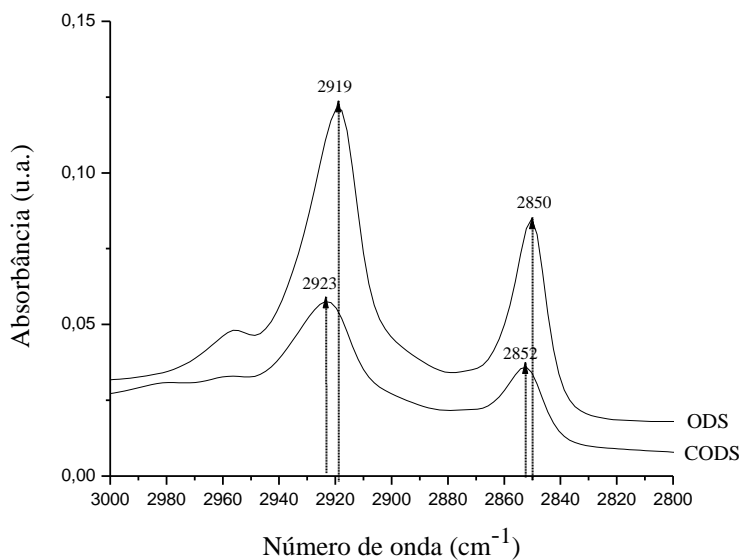


Figura 17. FTIR da sílica híbrida ODS e do catalisador Cp_2ZrCl_2 imobilizado nesse suporte (CODs). Região de 3000 a 2800 cm^{-1} . Resolução 4 cm^{-1} .

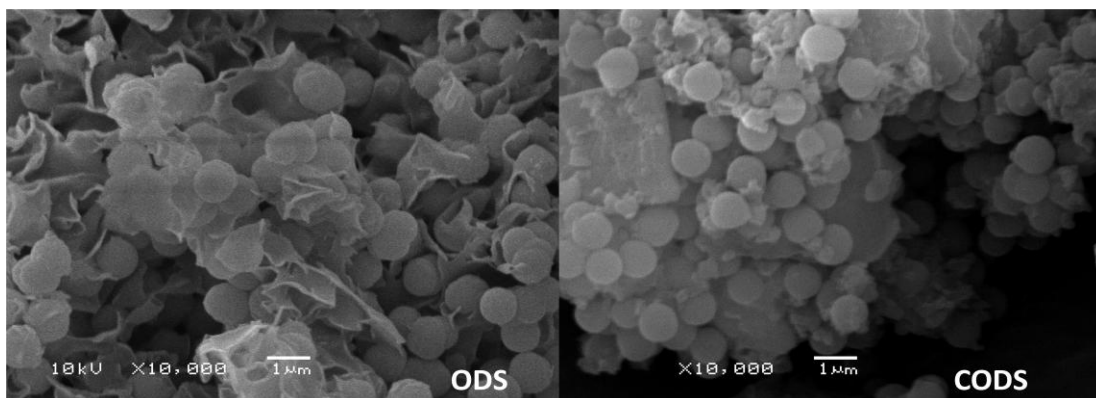


Figura 18. Micrografias da sílica híbrida ODS e do catalisador Cp_2ZrCl_2 imobilizado nesse suporte (CODs).

Os demais catalisadores heterogeneizados nas sílicas funcionalizadas (SRB) apresentaram uma réplica morfológica com os suportes, apresentando morfologia esférica de diâmetros em torno de 0,5 a 0,8 μm , como mostrado na Figura 19.

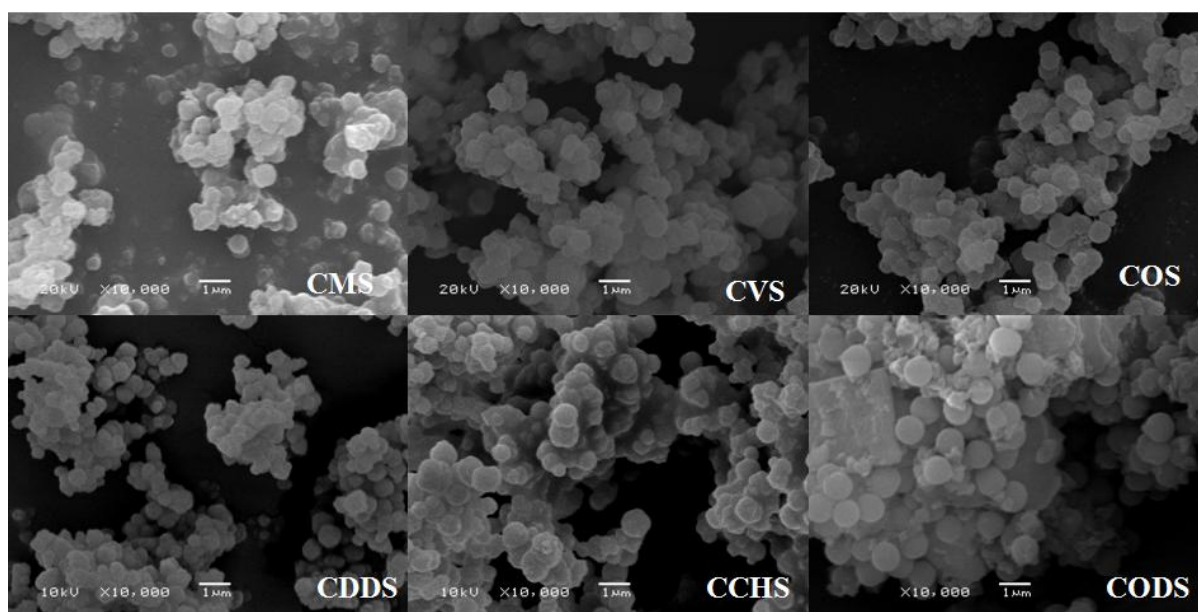


Figura 19. Micrografias dos catalisadores suportados nas sílicas funcionalizadas.

Os catalisadores suportados nos materiais híbridos sintetizados, através da Rota 1, foram avaliados quanto à quantidade de Zr incorporado, medida por espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS), enquanto à atividade nas reações de polimerização de eteno. Os polímeros obtidos com os catalisadores heterogêneos foram analisados por cromatografia por permeação em gel (GPC) a fim de verificar as massas moleculares e a distribuição de massa molecular de cada polímero e por calorimetria diferencial de varredura (DSC) para medir suas temperatura de fusão e a cristalinidade. Esses dados encontram-se listados na Tabela 6.

Tabela 6. Teor de Zr incorporado nos catalisadores heterogeneizados, atividade catalítica e propriedades dos polímeros obtidos.

Catalisador	Zr/SiO ₂ (%)	Atividade (kg _{PE} /mol _{Zr} .atm.h)	Tm (°C)	χ (%)	Mw (kDa)	Mw/Mn
Cp ₂ ZrCl ₂	-	2417	134	69	135	1,8
CMS	0,48	299	137	57	320	1,8
CPS	0,08	-	-	-	-	-
COS	0,15	466	139	51	358	2,2
CDDS	0,05	-	-	-	-	-
CODS	0,36	355	137	50	280	12,6
CODS_MAO	0,48	387	134	56	267	2,6
CCHS	0,21	77	136	57	306	3,8
CCHS_MAO	0,40	618	135	57	335	2,3
CVS	0,18	30	136	51	n.d	n.d
CTEOS	n.d.	38	136	46	283	3,0

n.d = não determinado; condições Reacionais: [Zr] = 10⁻⁵ mol.L⁻¹; t = 30 min; V = 0,3 L de tolueno; P = 2,8 bar de eteno, T = 60°C, Al/Zr = 500.

Através da análise de RBS foi possível calcular a quantidade de Zr presente no catalisador suportado. Observa-se que, para os catalisadores CMS e CODS, na imobilização do Cp₂ZrCl₂, o teor de zircônio ficou acima de 70 % da quantidade de metal que foi adicionado, enquanto que para os catalisadores COS, CCHS e CVS, a quantidade de zircônio incorporado foi em torno de 30% da quantidade inicialmente adicionada. Já os catalisadores CPS e CDDS não apresentaram uma imobilização de metal eficiente, ficando abaixo de 16%, apresentando-se inativos para as polimerizações de eteno. O elevado teor de zircônio do CMS e CODS pode estar mascarando a atividade, pois provavelmente parte do zircônio imobilizado encontra-se ligado na superfície da sílica de forma não ativa, ou seja, ocorre uma desativação bimolecular. Logo, há uma maior quantidade de metal inativo nesses catalisadores que está sendo contabilizado nos cálculos de atividade.

Como esperado, observou-se que a reação de polimerização com o catalisador homogêneo foi mais ativa do que as reações realizadas com os sistemas suportados. É difícil identificar a concentração exata dos sítios catalíticos ativos quando se trabalha com metalocenos suportados nas polimerizações já que essa concentração não deve ser a mesma

do que o teor de zircônio medido, como por exemplo, o que provavelmente está ocorrendo com os catalisadores sintetizados CMS e o CODS, os quais apresentaram elevados teores de metal, e, pelo fato de que nem todo este metal deve estar ativo, a atividade catalítica destes catalisadores parece ser menor. Deve-se levar em consideração a complexação imperfeita dos compostos de Zr com o alquil alumínio, podendo também ocorrer a desativação do metal, ou a fragmentação incompleta do suporte durante a polimerização. Além disso, o próprio suporte (superfície da sílica) atua como um enorme ligante, dificultando o acesso do monômero aos sítios ativos, e pode haver também uma restrição imposta pelos grupos funcionais presentes na sílica modificada^{62,121}.

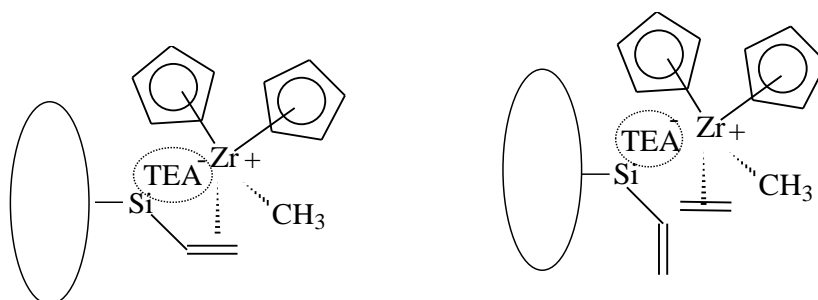
Cabe ainda salientar, devido à complexidade associada com a preparação dos catalisadores metalocênicos suportados, que esses catalisadores imobilizados na superfície de sílicas exibem desempenho catalítico (como taxa reacional, propriedades dos polímeros e morfologia da partícula) que muitas vezes são difíceis de reproduzir. Como resultado, uma direta comparação da atividade dos catalisadores ou da cinética de polimerização medida por diferentes autores mesmo utilizando-se o mesmo sistema resulta frequentemente em dados discrepantes⁶⁵.

Considerando que os suportes sintetizados apresentam uma pequena área específica e, conforme observado pela técnica de SAXS, apresentam morfologia esférica e bem compacta, além de serem não porosos, pode-se assumir que todos os sítios ativos do catalisador metalocênico suportado nesse material encontram-se completamente expostos na superfície externa. Desta forma, ocorreria o consumo dos sítios ativos logo no início da reação e, portanto, espera-se um tempo de vida curto do catalisador. Com isto, a desativação dos mesmos ocorreria logo no início da reação já que não ocorre a exposição de novos sítios ativos através das fragmentações da sílica, o que evita a prolongação do tempo reacional. Assume-se que uma fina camada de polímero é formada na superfície das partículas de sílicas, criando, esta camada, uma barreira de difusão para o monômero.

Caso fossem sílicas porosas, à medida que a polimerização prossegue, o acúmulo de forças hidráulicas nos poros das partículas aumenta, levando à fragmentação do suporte de sílica da superfície da partícula ao interior, expondo assim novos centros ativos e aumentando, portanto a taxa de polimerização¹²².

Verificou-se que a funcionalização dos suportes atua fortemente no sentido de melhorar a atividade, uma vez que quando o catalisador foi imobilizado na sílica pura, a qual foi chamada de branco, praticamente não houve atividade, provavelmente devido às inúmeras

desativações bimoleculares ocorridas nesse suporte. As menores atividades foram obtidas com os catalisadores contendo o ligante ciclohexil (CHS) e vinil (VS). Pode-se atribuir essas baixas atividades ao fato do ciclohexil ser um ligante muito rígido, o qual pode interferir no acesso do monômero ao sítio catalítico, enquanto que no caso do vinil, a sua dupla ligação pode estar agindo como um veneno catalítico e competindo com o monômero eteno, se coordenando com o sítio ativo impedindo a inserção da olefina, conforme representado no Esquema 9.



Esquema 9. Hipótese de interação do grupo vinil com o centro ativo do metaloceno.

Testaram-se também os catalisadores suportados usando-se as mesmas condições reacionais do que as mostradas na Tabela 6, porém usando-se hexano como solvente e TIBA como cocatalisador. Não foi detectada atividade catalítica quando se fez essa variação. Como a mudança de solvente e de cocatalisador não se mostrou eficiente no sistema heterogêneo, testou-se também as mesmas condições utilizando-se o sistema homogêneo o qual também não apresentou qualquer atividade, confirmando que, para catalisadores metalocênicos, o cocatalisador mais eficiente é o MAO. Uma vez que a solução de MAO é feita em tolueno, é indispensável a utilização deste solvente.

Para afirmar que a atividade dos catalisadores suportados sintetizados se deve toda à polimerização heterogênea, e que não ocorre uma mistura entre as reações homogêneas e heterogêneas, foi feito um teste de lixiviação dos catalisadores. Para o teste, uma massa de catalisador, igual à massa adicionada nos reatores para as polimerizações de eteno, foi deixada sob agitação durante 15 minutos em uma suspensão com tolueno. Deixou-se esta suspensão decantar e o sobrenadante (límpido) foi retirado e injetado imediatamente no reator já contendo o solvente e o cocatalisador (MAO) sob agitação e a temperatura estabilizada. A reação foi mantida nas mesmas condições do que as reações de polimerização realizadas com o catalisador suportado ($P = 2,8$ bar e 60 °C, Al/Zr de 1000 e tempo de 30 minutos). Ao término da reação não foi detectada a formação de polímero, o qual ocorreria se houvesse

Cp_2ZrCl_2 dissolvido no sobrenadante, confirmando que não ocorreu lixiviação de espécies ativas do catalisador heterogêneo, caso contrário haveria, pelo menos, a formação de uma mínima quantidade de polímero.

De acordo com a Tabela 6, observa-se um aumento de, no mínimo, 2 °C na temperatura de fusão (T_m) para os polímeros obtidos com os catalisadores heterogêneos. No entanto, todos os polímeros obtidos através dos catalisadores heterogêneos apresentaram menor cristalinidade quando comparado ao polímero obtido com o catalisador homogêneo Cp_2ZrCl_2 , o que está de acordo com a literatura¹²³. Esse aumento na temperatura de fusão ocorre porque um pouco da sílica do suporte permanece no polímero, atuando como nanocargas e conferindo melhores propriedades térmicas ao polietileno.

A massa molecular dos polímeros obtidos através dos catalisadores suportados apresentou um aumento quando comparado ao polímero obtido com o catalisador homogêneo. O fato dos polímeros obtidos a partir de metallocenos suportados tenderem a ter uma maior massa molar quando comparados aos polímeros obtidos com o sistema homogêneo se dá devido a uma diminuição das reações de terminação por eliminação beta, o que ocorre pelo bloqueio de um dos lados do sítio ativo causado pelo impedimento estérico formado pelo suporte, dificultando a etapa de desativação. Isso resulta em um crescimento adicional da cadeia polimérica e, portanto, obtém-se maiores massas molares^{7,30,31}. Outro fator que pode também influenciar é a redução da desativação por reações bimoleculares, uma vez que as espécies ativas estão afastadas sobre a superfície. Com isso, a cadeia polimérica é capaz de crescer por mais tempo.

A distribuição de massa molecular apresentou-se típica de metallocenos para os polímeros obtidos com CMS e COS. No entanto, na imobilização do Cp_2ZrCl_2 , o aumento da cadeia do ligante, para C_{18} , gerou uma ampla distribuição de massa molecular, sendo possível observar através do GPC (Figura 20) a presença de dois picos bem separados, indicando uma distribuição de massa molecular bimodal. A longa cadeia de ODS parece influenciar e dificultar o acesso do monômero ao sítio catalítico gerando polímeros com diferentes massas moleculares. Modificando-se o ligante para um ligante volumoso, porém mais rígido, com menos mobilidade do que a cadeia de C_{18} verifica-se que também há uma tendência a ampliar a distribuição de massa molecular do polímero, como no caso do polímero obtido com CCHS (ligante ciclohexil), havendo a formação de um pequeno ombro no cromatograma de GPC. A

Figura 20 (b) mostra os polímeros obtidos com o CCHS em comparação com os polímeros obtidos com os catalisadores COS e CMS.

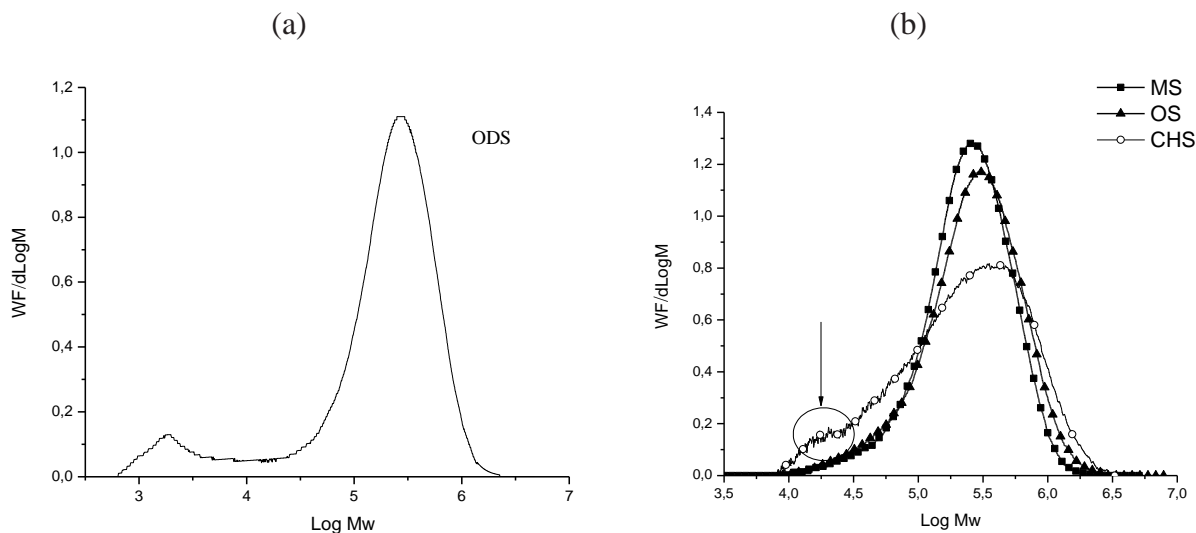


Figura 20. Cromatogramas dos polímeros obtidos com (a) catalisador imobilizado no suporte contendo ODS e (b) catalisador imobilizado nos diferentes suportes contendo os ligantes MS, OS, e CHS.

Ao se avaliar as curvas de GPC para os catalisadores imobilizados nas sílicas contendo grupamentos ODS ou CHS, percebe-se que há a formação de polímero bimodal ou com ampla distribuição de massa molecular, sendo que esta ampliação/bimodalidade se dá devido à formação de polímeros de baixa massa molecular. Isso indica uma heterogeneidade no suporte da sílica para a formação dos sítios ativos, havendo sítios mais expostos e suscetíveis à terminação por β -eliminação (e assim formando polímeros de baixa massa molecular) do que outros. Pode-se inferir que a diferença morfológica do suporte ODS, devido à presença de lamelas na estrutura, tem grande influência nos sítios ativos do catalisador suportado.

Esta bimodalidade não foi observada quando o suporte ODS foi tratado com MAO ao invés de TEA previamente à imobilização do Cp_2ZrCl_2 . O MAO, por ser um cocatalisador mais volumoso e por estabilizar melhor a carga do metal do que o TEA, provavelmente gera sítios ativos mais robustos e semelhantes, além de formar uma maior rigidez entre as cadeias de C_{18} , gerando dessa forma sítios ativos mais uniformes do que os formados com tratamento do suporte com TEA. Na tentativa de se entender melhor esse comportamento, o espectro de FTIR do catalisador imobilizado no suporte previamente tratado com MAO (CODS_MAO)

foi comparado tanto com o suporte (ODS), quanto com o catalisador heterogeneizado no suporte tratado com TEA (CODS) (Figura 21). Dessa forma, observou-se que as cadeias de polimetileno no suporte previamente tratado com MAO voltam a apresentar uma conformação cristalina, mais ordenada do que a configuração de alcano líquido obtido nos sistemas tratados previamente com TEA. Portanto, há uma maior mobilidade da cadeia de C_{18} no catalisador CODS (tratado com TEA), o que dificultaria mais o acesso do monômero aos sítios catalíticos além de criar uma heterogeneidade de sítios maior do que no sistema ordenado.

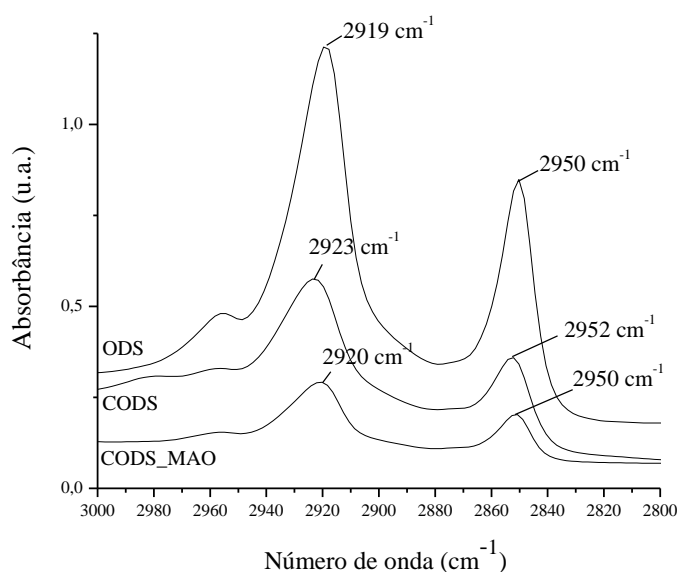


Figura 21. FTIR da sílica híbrida ODS, do catalisador imobilizado nesse suporte (CODS) tratado com TEA e do catalisador imobilizado no suporte tratado com MAO (CODS_MAO). Região de 3000 – 2800 cm^{-1} .

O catalisador CODS_MAO também foi analisado por SEM e, para nossa surpresa, não foi observada a morfologia lamelar como no suporte ODS e no catalisador CODS, apresentando apenas morfologia esférica (Figura 22). Dessa forma, é possível afirmar que o pré-tratamento do suporte com MAO afeta mais a superfície do suporte do que com TEA, alterando inclusive a morfologia do suporte.

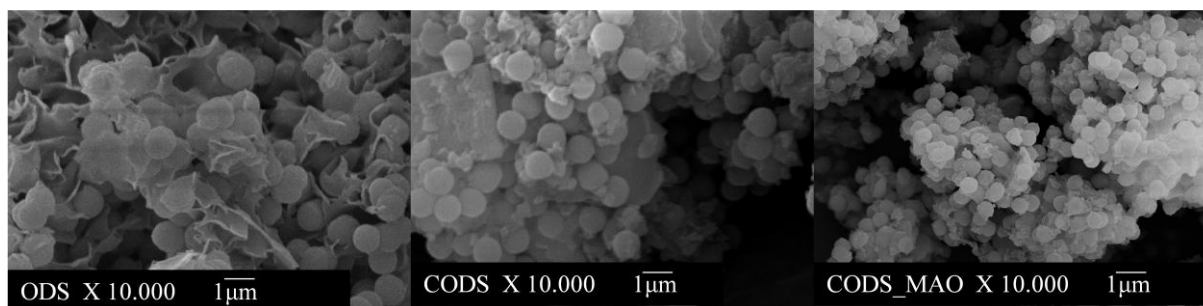


Figura 22. SEM do suporte ODS e do Cp_2ZrCl_2 immobilizados nesse suporte previamente tratado com TEA (CODS) e com MAO (CODS_MAO).

5.1.3. Influência das Diferentes Rotas de Heterogeneização do Metaloceno

Ainda na busca de polímeros com ampla distribuição de massa molecular ou bimodal, três rotas diferentes para a imobilização dos metalocenos foram utilizadas. A Rota 1, já discutida anteriormente, a qual utiliza apenas os suportes híbridos sintetizados para a imobilização do catalisador, a Rota 2, que usa o método não hidrolítico para a imobilização do catalisador, e a Rota 3 que utiliza um tratamento com diversas temperaturas (vide Esquema 6, na seção parte experimental). Para as três rotas utilizou-se como ligante o octadecilsilano e como catalisador o Cp_2ZrCl_2 .

Tabela 7. Tipo de rota para imobilização do Cp_2ZrCl_2 no suporte com ODS, teor de Zr inicial e teor de Zr incorporado, atividade catalítica e propriedades dos polímeros obtidos.

Cat.	Rota	Zr _{inicial} (%)	Zr _{final} (%)	Atividade $\text{kg}_{\text{PE}} \cdot (\text{mol}_{\text{Zr}} \cdot \text{h} \cdot \text{atm})^{-1}$	Tm (°C)	χ (%)	Mw (kDa)	Mw/ Mn
C _{ODS} R ₁	1	0,5	0,36	355	137	56	280	12,6
C _{ODS} R ₂	2	0,8	0,53	308	136	78	283	2,8
C _{ODS} R ₃	3	0,7	0,48	1004	138	49	327	2,6

Condições Reacionais: $[\text{Zr}] = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $t = 30 \text{ min}$; $V = 0,3 \text{ L}$ de tolueno; $P = 2,8 \text{ bar}$ de eteno, $T = 60^\circ\text{C}$, $\text{Al/Zr} = 500$.

Percebe-se pela Tabela 7, que três diferentes rotas de heterogeneização do metaloceno proporcionaram um teor de imobilização superior ao teor de 65 % de metal adicionado inicialmente.

Observou-se ainda uma atividade semelhante às reações em meio homogêneo usando-se o catalisador pela rota 3, onde se faz uma série de tratamentos térmicos. No entanto, esse tratamento térmico pode ter degradado parte do octadecilsilano presente na sílica híbrida, diminuindo a distribuição de massa molecular para este polímero.

A rota em que foi realizado o processo sol-gel não hidrolítico, imobilizando-se o Cp_2ZrCl_2 *in situ* juntamente com a síntese do suporte (rota 2), apresentou atividade semelhante ao catalisador sintetizado pela rota 1. No entanto, a cristalinidade obtida para este polímero aumentou significativamente, enquanto ocorreu um estreitamento na distribuição de massa molecular. O que pode ter ocorrido neste caso, seria o aprisionamento das cadeias de C_{18} na rede de sílica, impossibilitando sua mobilidade para criar um impedimento no acesso do monômero ao sítio ativo, produzindo polímeros com mesmo tamanho. No entanto, nesta rota observa-se uma tendência para formação de polímero bimodal, conforme indicado na Figura 23, porém deve-se ainda desenvolver melhor as condições de síntese e os parâmetros reacionais para esta rota.

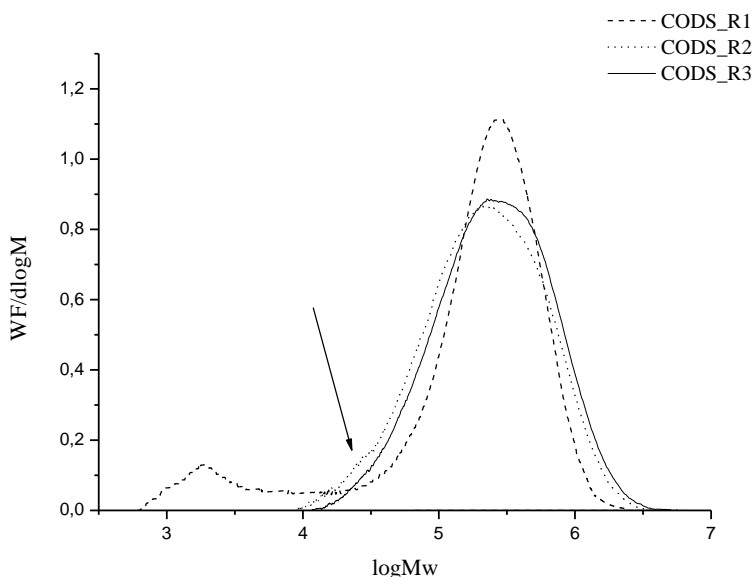


Figura 23. Cromatogramas dos polímeros obtidos com as diferentes rotas de imobilização do Cp_2ZrCl_2 , usando-se ODS como ligante.

Observando-se os resultados obtidos com a imobilização dos catalisadores metalocênicos nos suportes modificados sintetizados observa-se que há uma tendência em formar polietileno bimodal, dependendo do grupo orgânico utilizado na síntese da sílica, ou da rota de síntese do catalisador, porém a fração de polímero que tende a ser formada é uma fração com baixa massa molecular, o que é indesejável nas indústrias, pois a baixa massa molecular indica que está ocorrendo a formação de cadeias poliméricas curtas, o que apenas queimaria na etapa de processamento sem produzir qualquer melhoria nas propriedades poliméricas.

5.1.4. Considerações da Primeira Parte

As sílicas funcionalizadas obtidas apresentaram morfologia esférica com diâmetros em torno de 0,5 μm , com exceção da sílica funcionalizada com octadecilsilano que variou sua morfologia entre esferas e lamelas.

O tipo de ligante utilizado para a obtenção da sílica híbrida pelo método de Stöber influencia na atividade catalítica dos catalisadores metalocênicos imobilizados. Verificou-se que, comparando-se a presença do mesmo tipo de grupo funcional na superfície da sílica, o volume dos ligantes tem uma influência significativa nas características do polímero. No entanto, não foi possível correlacionar o volume do ligante com a atividade do catalisador suportado nas polimerizações de eteno.

Os polímeros obtidos através da síntese utilizando-se os catalisadores heterogêneos apresentaram massas moleculares, no mínimo, duas vezes mais elevadas do que os polímeros obtidos com o catalisador homogêneo Cp_2ZrCl_2 .

O tamanho da cadeia ou a rigidez do ligante, no grupo dos ligantes contendo grupamentos alquila, mostrou ser possível o alargamento da distribuição de massa molecular do polímero ou até mesmo atingir a bimodalidade. No entanto, esse alargamento se dá em direção à formação de polímeros de baixa massa molecular, sendo prejudicial tanto no processamento, devido à produção de gases pela queima desse polímero, quanto nas propriedades do polímero.

O tratamento do suporte afeta a configuração do ligante utilizado na funcionalização, influenciando nas propriedades dos polímeros obtidos. Suportes pré-tratados com MAO antes da heterogeneização do precursor catalítico têm sua morfologia alterada.

5.2. SEGUNDA PARTE

A segunda parte da tese compreende a pesquisa realizada no período de doutorado sanduíche no laboratório de polimerização estereosseletivo (LSP), localizado em Nápoles, na Itália.

Nesta etapa, a proposta inicial era a otimização dos catalisadores metalocênicos suportados nas sílicas sintetizadas pelo método Stöber e modificadas com os organosilanos. No entanto, tendo em vista as dificuldades quanto ao alargamento da distribuição de massa molecular ou à formação de polímeros contendo cadeias muito curtas obtidas com os catalisadores sintetizados, quando ocorria o alargamento, somados a algumas condições morfológicas do suporte, como baixa área específica e formação de partículas não porosas, que resultaram impróprias para a utilização destes catalisadores nos equipamentos de elevada resolução (HTS), disponíveis no LSP, pensou-se em uma forma alternativa de sintetizar um catalisador suportado com vistas a melhorar a processabilidade do polietileno.

Os maiores problemas na utilização dos catalisadores suportados obtidos nos reatores paralelos pressurizados (PPR) estão listados a seguir:

1. O fato da partícula do suporte do catalisador sintetizado ser muito compacta (partícula não porosa, com diâmetro relativamente elevado e área específica extremamente baixa) impede que haja uma alimentação/distribuição eficiente do catalisador em cada célula de reator, ou poderia até mesmo danificar a seringa utilizada devido à possibilidade de entupimento da mesma com as partículas.
2. A massa de catalisador suportado necessário a ser adicionado em cada reator seria maior do que o equipamento é capaz (ou está adaptado) a trabalhar. Além disso, a quantidade de catalisador previamente sintetizado necessário poderia não ser suficiente para um processo de otimização.

Pensou-se então em uma forma de combinar a pesquisa já iniciada, mantendo o mesmo foco, porém modificando o tipo de síntese, mas conservando sempre como objetivo o estudo do suporte para imobilização de catalisadores na polimerização de eteno.

Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM), devido às suas propriedades mecânicas superiores (como elevada resistência e rigidez, alta resistência ao desgaste por abrasão e elevada resistência ao impacto) diferencia-se dos outros termoplásticos,

encontrando seu uso em exigentes aplicações, como por exemplo em coletes, redes de pesca, cordas de escalada ou implantes de quadril/joelho^{43,124}. No entanto, as melhorias obtidas com o aumento da massa molecular do polímero vêm acompanhadas com a maior dificuldade de processamento. O elevado grau de emaranhamento entre as cadeias poliméricas deste polímero resulta em uma viscosidade relativamente elevada dificultando seu processamento por técnicas normalmente utilizadas⁴³.

Procurou-se então manter o foco na melhora da processabilidade dos termoplásticos, porém agora, tendo como objetivo a obtenção de polietileno de ultra alto peso molecular, devido a suas propriedades mais atraentes, através da heterogeneização de um precursor catalítico em um suporte modificado com grupamentos orgânicos na sua superfície. Para a produção de polietileno de ultra alto peso molecular optou-se pela utilização dos catalisadores do tipo FI, conhecidos por produzir polímeros de elevada massa. Enquanto que para o suporte, optou-se por uma sílica pirogênica, pois são sistemas altamente dispersos que fornecem a capacidade de controlar a concentração e a natureza de grupos funcionais na superfície. Além de apresentar elevada área específica, este tipo de sílica é característica por possuir apenas dois tipos de grupos na superfície: grupos silanóis e pontes siloxano, o que possibilita um maior controle na funcionalização e na imobilização do precursor catalítico⁴⁶.

Portanto, as diferenças entre o projeto proposto na primeira parte, com o projeto proposto nesta segunda parte, é que o suporte (a sílica), nesta nova proposta, é comercial ao invés de sintetizada, baseada em sílicas com diâmetros pequenos e elevada área específica, e que o pré catalisador não é um catalisador metalocênico e sim um catalisador do tipo FI, os quais são conhecidos por apresentar elevada atividade catalítica nas polimerizações de eteno e pelo seu bom desempenho quando condições reacionais brandas são utilizadas^{40,41}.

Mais especificamente, o escopo dessa nova etapa foi a produção de um polietileno de ultra alto peso molecular desemaranhado (*disentangled*) através da modificação da superfície de uma sílica comercial com o cloro(dimetil)octadecilsilano seguido pelo tratamento do suporte modificado com MAO e *grafting* do catalisador FI para criar sítios catalíticos ativos suficientemente isolados no suporte, através do espaçamento com os grupos orgânicos, para a formação de cadeias poliméricas separadas entre si de forma a evitar o seu emaranhamento já que a cruzabilidade entre as cadeias poliméricas resulta em uma viscosidade do polímero extremamente elevada, o que dificulta o processamento do mesmo¹⁵.

5.2.1. Sílicas Modificadas

O octadecil(dimetil)clorosilano pode reagir apenas de forma monofuncional, resultando em ligações simples entre o organosilano e a superfície da sílica. Tais reações de modificação são normalmente realizadas em excesso de silano e são estericamente limitadas¹²⁵. Considerando-se a limitação desta reação, o aumento do teor de ligante obtido através da modificação das sílicas pirogênicas com CIODS foi avaliado nas diversas concentrações de clorosilano adicionado. Foram realizadas reações de modificação da sílica sem adição de CIODS até um grande excesso do mesmo na reação.

Para a determinação da quantidade de dimetiloctadecil incorporado na sílica, foi realizada a análise termogravimétrica (TGA), a qual permite observar as perdas de massa de matéria orgânica presente no material. Verificaram-se duas perdas de massa significativas nas sílicas modificadas. A primeira, entre 30 e 200 °C (que se chamou de faixa de temperatura T_1) e uma segunda faixa de perda de massa entre 200 a 700 °C (que foi chamada de faixa de temperatura T_2), presente principalmente nas amostras em que o CIODS foi adicionado. Na Figura 24 (a) e (b) são demonstrados os termogramas das sílicas pequena e grande, respectivamente, nas diferentes concentrações de modificação, sempre em relação molar Cl:OH. Observa-se que a SP0 e a SG0 apresentam a maior perda de massa na faixa de temperatura T_1 , atribuída à perda de massa dos grupamentos OH, e de água fisissorvida, presentes na superfície da sílica. Além disso, é possível verificar uma pequena e constante perda de massa ao longo de toda a faixa de temperatura T_2 para as mesmas, o que provavelmente ocorre devido à perda de massa das hidroxilas mais internas da sílica. As sílicas que foram reagidas com diferentes quantidade de CIODS também mostram uma perda de massa na faixa T_1 , provavelmente devido aos grupamentos OH da superfície da sílica não reagidos, porém apresentam uma perda de massa significativa na faixa T_2 , atribuída, principalmente, à perda de massa do dimetiloctadecil incorporado na sílica.

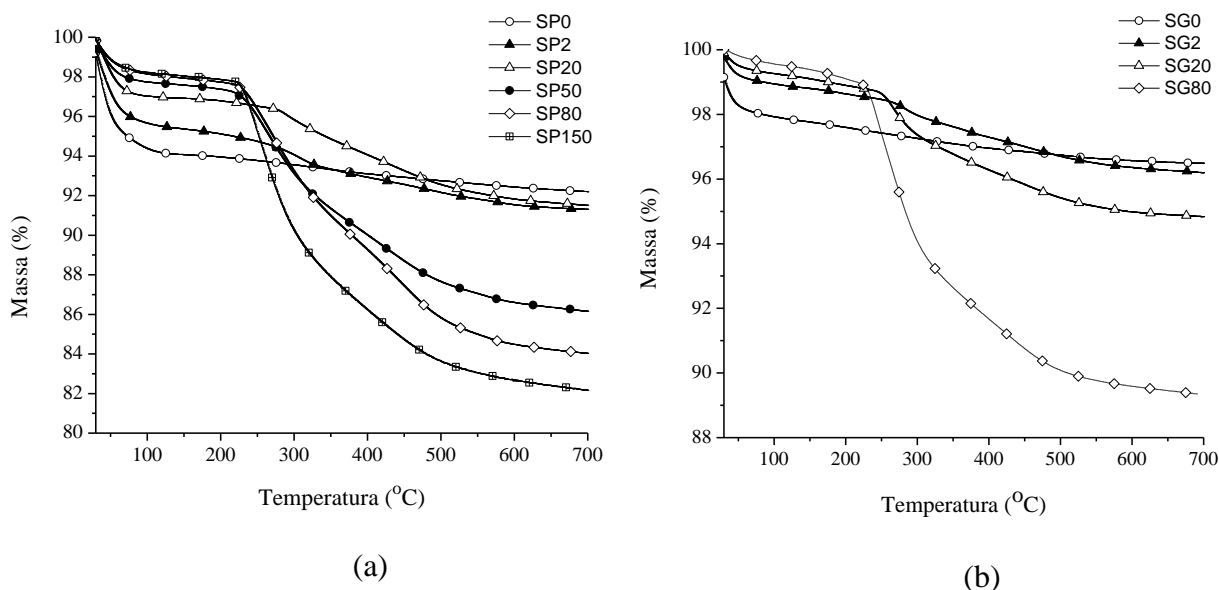


Figura 24. Termograma (a) da sílica pura (SP0) e das sílicas modificadas com cloro(octadecil)silano nas razões Cl:OH de 2 (SP2), 20 (SP20), 50 (SP50), 80 (SP80) e 150 (SP150) e (b) da sílica pura (SG0) e das sílicas modificadas com cloro(octadecil)silano nas razões Cl:OH de 2 (SG2), 20 (SG20) e 80 (SG80).

Percebe-se que quanto maior o teor de ClODS utilizado na modificação, maior é a perda de massa na faixa de temperatura T_2 , comprovando o maior teor de grupamentos orgânicos quanto mais ClODS foi utilizado para a funcionalização das sílicas.

5.2.2. Imobilização dos Catalisadores FI

Os primeiros experimentos realizados foram para verificar e otimizar as melhores condições reacionais de polimerização, variando o tipo de suporte, a temperatura de polimerização, e a adição de um cocatalisador no meio reacional. Para os experimentos iniciais utilizou-se o precursor catalítico FI imobilizado tanto na sílica grande (SG) quanto na sílica pequena (SP) contendo diversos teores de ClODS. O teor de titânio incorporado nos suportes foi determinado por ICP OES e os resultados obtidos encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8. Teor de Ti dos catalisadores do tipo FI suportados na sílica modificada.

Catalisador	Sílica	Cl:OH	$\mu\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{g}_{\text{SiO}_2}^{-1}$
SP0_FI	SP	0	84
SP2_FI		2	79
SP20_FI		20	56
SP50_FI		50	79
SP80_FI		80	66
SP150_FI		150	67
SG0_FI	SG	0	84
SG20_FI		20	54
SG50_FI		50	39

SG = Sílica Grande; SP = Sílica Pequena.

É possível verificar, através dos dados de ICP OES, que a utilização da sílica pequena como suporte não altera significativamente o teor de metal incorporado mesmo com o aumento da concentração de CIODS na superfície da sílica, havendo uma variação na incorporação de metal, ficando a média de metal nas sílicas em torno de $72 \mu\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{g}_{\text{SiO}_2}^{-1}$. No entanto, quando se utiliza a SG como suporte é possível observar uma diminuição no teor de titânio incorporado com o aumento da concentração de (dimetil)octadecilsilano na superfície da sílica. A quantidade de metal incorporado nos suportes ficou em torno de 40 % da quantidade total inicialmente adicionada.

As polymerizações realizadas como testes iniciais, usando o complexo metálico FI imobilizado, foram realizadas utilizando heptano como solvente e temperaturas de 50 e 70 °C, a presença ou não de cocatalisador, o qual se utilizou MAO ou TIBA, quando adicionado. Observou-se também o efeito da presença de TIBA no catalisador previamente a sua adição ao meio reacional como tentativa de proteger o catalisador de uma possível desativação. Os efeitos das variações das diferentes condições reacionais na polymerização de eteno podem ser observados na Tabela 9.

Tabela 9. Condições reacionais e características do catalisador FI suportado na polimerização de eteno, e características dos polímeros obtidos.

Reação	Cat.	T (°C)	co- cat.	Al/Ti	Atividade $\text{kg}_{\text{PE}} \cdot (\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h} \cdot \text{bar})^{-1}$	Mw (kDa)	Mw/Mn	T _n (°C)	T _r (°C)	T _c (°C)	χ_c (%)
1	Homo	50	MAO	500	4076	691	4,3	135	135	116	62
2			-	21	138	2251	8,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
3	SP0	50	TIBA	198	212	2559	9,4	141	136	118	55
4			MAO		355	1996	6,9	141	136	119	59
5			-	22	112	2854	10,8	142	136	119	57
6	SP2	50	TIBA	198	167	2626	10,3	141	135	119	53
7			MAO		383	1949	7,1	142	137	117	61
8	SP20	50	TIBA	198	77	2463	8,4	141	135	119	51
9			MAO		131	2703	9,8	141	136	118	56
10	SP50		TIBA	316	131	2726	16,0	141	135	115/118	57
11		50	MAO	211	178	2711	9,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
12	SP50*		TIBA	316	65	3327	18,9	142	136	114/118	54
13	SP50	70	TIBA	316	124	2326	21,0	137	135	114/118	63
14			MAO	211	112	2957	10,7	140	135	117/119	59
15	SP50*		TIBA	316	65	2969	14,3	141	135	113/118	58
16			-	24	184	2342	8,1	142	136	118	57
17	SP80	50	TIBA	198	363	2320	8,7	142	136	119	59
18			MAO		556	2228	8,7	142	137	117	59
19	SP150	50	TIBA	198	614	n.d.	n.d.	145	138	118	62
20			-	21	Traços	-	-	-	-	-	-
21	SG0	50	TIBA	198	195	2296	9,3	142	136	119	46
22			MAO		338	2315	8,3	140	136	118	58
23	SG20	50	TIBA	298	137	3236	10,3	141	136	119	59
24			MAO	198	286	2399	7,8	140	136	117	58
25	SG20*		TIBA	298	106	3062	14,3	141	136	114/118	58
26	SG20	70	TIBA	298	81	3324	12,4	138	135	113/119	60
27			MAO	198	191	3186	11,8	138	136	117	58
28	SG50	50			227	2954	10,7				
29	SG50*		TIBA	379	142	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
30	SG50	70			87	2679	15,7	141	136	114/118	54

Condições reacionais: 120 psi, 60 min, n-heptano 5 mL, 800 rpm, 10 μmol MAO or 15 μmol TIBA.

*Catalisador protegido com TIBA previamente à adição ao reator; n.d = não determinado.

Todos os catalisadores mostraram serem ativos a 50 °C mesmo sem a adição de uma quantidade extra de cocatalisador, o qual atua como purificador do meio reacional ou também

para manter a reação ativa. No entanto, a presença de MAO ou TIBA aumenta a atividade catalítica (ver entradas 2 a 4, 5 a 7 e 16 a 18). Observa-se também que, no geral, a maior atividade nas reações de polimerização, se dá quando MAO é adicionado ao meio reacional. Todavia, sendo o MAO um cocatalisador muito volumoso, apresenta um poder maior em lixiviar o metal do suporte, levando a uma polimerização homogênea, a qual, normalmente, apresenta maior atividade catalítica. De fato, a maior atividade e o leve estreitamento na distribuição do massa molecular (M_w/M_n) dos polímeros produzidos quando MAO está presente no meio reacional sugerem que a polimerização homogênea supera a polimerização heterogênea. Para confirmar esta suposição foi realizado um teste de lixiviação do catalisador suportado juntamente com o MAO. Para isto, uma massa conhecida do catalisador suportado foi suspensa em uma solução de MAO em tolueno e deixada em contato, sob agitação constante. Após 1 hora, a agitação foi interrompida e fez-se decantar o sólido. O sobrenadante foi analisado por ICP OES e detectou-se uma lixiviação do metal em torno de 15 % do teor do mesmo presente no suporte.

Além disso, observou-se diferença na morfologia do polímero quando a reação era realizada com MAO, com TIBA ou sem cocatalisador adicional. Com TIBA ou sem cocatalisador observou-se a formação de pequenas esferas de polímero, quando este era retirado do reator, bem separadas e definidas, enquanto que quando MAO foi utilizado na reação não foi verificada uma morfologia bem definida do polímero resultante, o qual também ficava grudado no reator, indicando *fouling*, típico de sistemas catalíticos homogêneos, confirmando, mais uma vez, a ocorrência de polimerização homogênea juntamente com a heterogênea. As micrografias dos polímeros (Figura 25) confirmam a réplica morfológica (como observado a olho nu) para os polímeros obtidos sem adição de cocatalisador ou com TIBA, enquanto que quando MAO foi adicionado não há qualquer forma definida na morfologia.

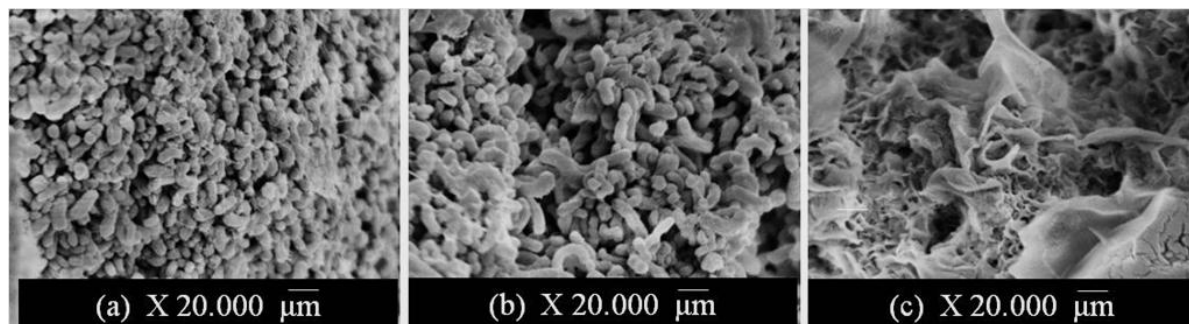


Figura 25. Micrografias dos polietilenos sintetizados sem cocatalisador adicional (a); com TIBA (b); e com MAO (c).

A adição de 100 µL de TIBA à suspensão do catalisador previamente a sua adição ao reator parece ter prejudicado a atividade catalítica tanto nas reações de polimerização conduzidas a 50 °C quanto a 70 °C (ver, por exemplo, as entradas 10 e 12, e as entradas 13 e 15, Tabela 9). As temperaturas mais elevadas também afetam o desempenho do catalisador, observando-se uma pequena redução na atividade catalítica (entradas 10 e 13, 23 e 26, e 28 e 30, Tabela 9).

Comparando-se os dois tipos de suportes, SP e SG, não foi possível verificar uma diferença significativa nos polímeros resultantes ou na atividade, mas encontrou-se dificuldades na reprodução dos experimentos quando a sílica de tamanho maior (SG) foi utilizada. Isto ocorre, provavelmente, devido ao maior diâmetro da partícula da sílica o que pode dificultar a alimentação/distribuição do catalisador ao meio reacional com o uso das agulhas do PPR.

Todas as polimerizações heterogêneas mostraram, como tendência geral, um decréscimo significativo na atividade catalítica quando comparadas com a polimerização homogênea, enquanto que a massa molecular apresentou um crescimento enorme, produzindo polímeros de ultra alto peso molecular ($M_w > 1.000.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)¹²⁶, apresentando também distribuições de massa molecular mais amplas. Além disso, também é possível observar que com o aumento da quantidade de grupamentos orgânicos no suporte, aumenta a atividade catalítica, indicando que o organosilano atua como um espaçador no suporte impedindo a desativação bimetálica¹²⁷. Em relação às temperaturas de fusão, obtidas por DSC, observa-se que há uma diferença de mais de 5 °C entre a primeira e a segunda temperatura, o que está consistente com os resultados obtidos na literatura. Porém, a temperatura de cristalinidade para alguns polímeros obtidos com este sistema catalítico, apresentaram dois picos bem definidos (entradas 10 a 15, 25, 26 e 30, Tabela 9), o que é um indício de que há a formação de dois tipos de cristais diferentes no polímero obtido, o que por outro lado explica a elevada distribuição de massa molecular deste material.

A formação de sítios ativos separados pelos grupamentos orgânicos no suporte é muito conveniente para a produção de cadeias poliméricas desemaranhadas uma vez que estas encontram mais dificuldade em se entrelaçar umas às outras devido ao seu espaçamento.

Levando em consideração os resultados aqui obtidos e discutidos, o complexo de titânio contendo grupos perfluorofenil (FIF) foi imobilizado usando-se somente a sílica pequena (SP) como suporte, modificada com uma concentração variada de CIODS (de 0 a 150

%), de forma a garantir uma correta alimentação e distribuição do catalisador no meio reacional. Uma vez optado pela SP, fez-se uma caracterização mais completa deste suporte.

5.2.3. Caracterização dos diferentes teores de modificação do suporte SP

A área específica (S_{BET}), o volume de poro (V_p) e o diâmetro de poro (D_p) das SP modificadas foram medidos por adsorção/dessorção de nitrogênio e o raio de giro e expoente da lei de potência foram medidos por SAXS. Além das técnicas citadas, o ângulo de contato e o potencial zeta desses suportes também foram analisados. Os valores obtidos em cada técnica encontram-se reunidos na Tabela 10 para fins de comparação.

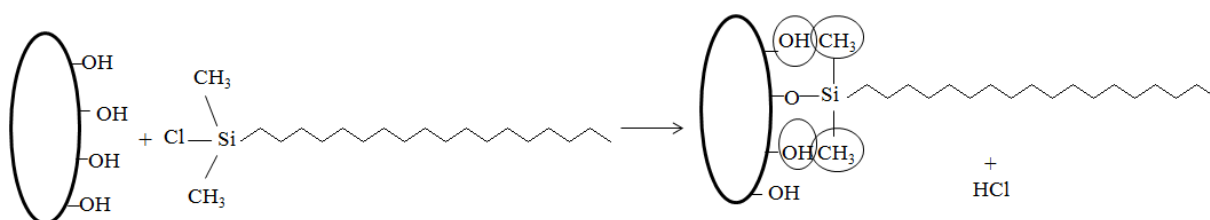
Tabela 10. Características das sílicas modificadas.

Sílica	Cl:OH (adicionado)	% OH (TGA- T1)	% OH internos ou silano (TGA- T2)	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_p ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	D_p (Å)	SAXS R_g (nm)	α	ZP (mV)	θ (°C)
SP0	0	5,2	1,9	317	0,52	77	7	2,0	-28	90
SP2	2	4,9	4,0	324	0,86	115	10	2,0	-21	90
SP20	20	2,6	5,5	253	0,81	120	12	1,7	-22	104
SP50	50	2,3	11,7	150	0,64	134	13	1,5	-19	116
SP80	80	2,0	14,1	135	0,61	138	15	1,6	-23	140
SP150	150	1,9	16,0	116	0,51	137	17	1,4	-21	150

T1: Perda de massa de 30 à 200 °C, análise termogravimétrica; T2: Perda de massa de 200 a 700 °C, análise termogravimétrica; S_{BET} : Área específica; V_p : Volume de poro; D_p : Diâmetro de poro; R_g : raio de giro primário; α : expoente da lei de potência (Lei de Porod); ZP.: Potencial zeta; θ : ângulo de contato.

Através dos cálculos obtidos no TGA para a sílica pequena pura (SP0), na faixa T_1 , para os grupos OH na superfície da sílica, chegou-se ao mesmo valor de 4,6 moléculas de OH/nm², encontrados na literatura e relatados anteriormente^{99,100}. No entanto, por mais que se aumente a quantidade de ClODS (utilizando-se um grande excesso de Cl em relação à OH) para a reação, não é possível obter uma reação de substituição completa entre os Cl e os OH. A faixa de temperatura T_2 é atribuída, principalmente, à perda dos grupamentos orgânicos do ligante utilizado na modificação da sílica, porém percebe-se uma pequena perda de massa ainda devido aos grupamentos OH mais internos, mais protegidos.

Considerando-se a quantidade total de CIODS reagido com a sílica, percebe-se que o máximo teor de incorporação é de cerca de 30 % da quantidade inicialmente adicionada, com exceção da sílica SP2 que aparentemente incorpora todo o grupamento orgânico adicionado na reação pelo fato de haver muitos grupamentos OHs disponíveis na superfície da sílica. Porém, à medida que se aumenta a quantidade de organosilano na síntese e este começa a reagir, também começa a ocorrer um impedimento dos grupos hidróxis da superfície da sílica causado pelas metilas ou mesmo pela longa cadeia octadecil do silano incorporado (Esquema 10).



Esquema 10. Reação de silinização com cloro(dimetil)octadecilsilano

Através da Tabela 10, nota-se facilmente o decréscimo da quantidade do OHs, devido ao seu consumo, com o aumento da concentração de CIODS reagido. Percebe-se que o aumento na concentração de octadecilsilano na superfície da sílica tem uma forte influência na área específica, verificando-se uma acentuada diminuição da mesma (redução de mais de 50 % da área específica entre a sílica reagida com o maior teor de cloro(dimetil)octadecilsilano, SP150, e a sílica pura, SP0). Além disso, quanto maior a concentração de grupamentos orgânicos na sílica, maior é o diâmetro dos poros. Essas alterações texturais observadas nas sílicas modificadas indicam, mesmo que indiretamente, a efetividade do processo de modificação da superfície. A diminuição na área específica da sílica, assim como a diminuição do volume do poro, se deve ao preenchimento dos poros com o grupo orgânico (dimetil)octadecil, estando os resultados consistentes com o aumento da concentração do ligante. Já o aumento do diâmetro de poro provavelmente ocorre devido a que os poros menores são mais facilmente bloqueados pelo ligante, restando acessíveis apenas os poros maiores.

Pela análise de SAXS percebe-se que ocorre um aumento da partícula primária (R_{g1}) à medida que se aumenta o teor de ligante utilizado para a modificação do suporte. Esse aumento ocorre devido às longas cadeias carbônicas introduzidas na sílica. O aumento da partícula é bem significativo, sendo mais do que o dobro do tamanho quando a modificação é

em torno de ClODS:OH = 50. No entanto, todos os suportes apresentaram o mesmo tipo de estrutura ($\alpha \leq 2$), sendo correspondente à estrutura fractal de massa (Esquema 8), ou seja, as partículas são mais ramificadas, havendo mais heterogeneidade na sua superfície.

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂, tanto para a SP pura quanto para as SP modificadas com o organosilano se assemelham às isotermas do tipo IV, característica de materiais mesoporosos (Figura 26). O que as define como de tipo IV é a presença do fenômeno de histerese, que pode ser observada em todas as amostras modificadas. A literatura ainda classifica o tipo de curva de histerese, determinando o formato do poro¹⁰⁷. A histerese observada para as SP modificadas pode ser classificadas do tipo H3, pois não se observa uma adsorção limitante em P/P⁰ elevado. Este tipo de histerese é característico para agregados de partículas do tipo prato as quais dão origem a poros do tipo fenda¹⁰⁷. Se observarmos ainda os valores de diâmetro de poro, disponíveis na Tabela 10, verificamos que o diâmetro de poro de todas as sílicas está entre $20 < \Phi < 500$, o que também os caracteriza como poros mesoporosos¹⁰⁷.

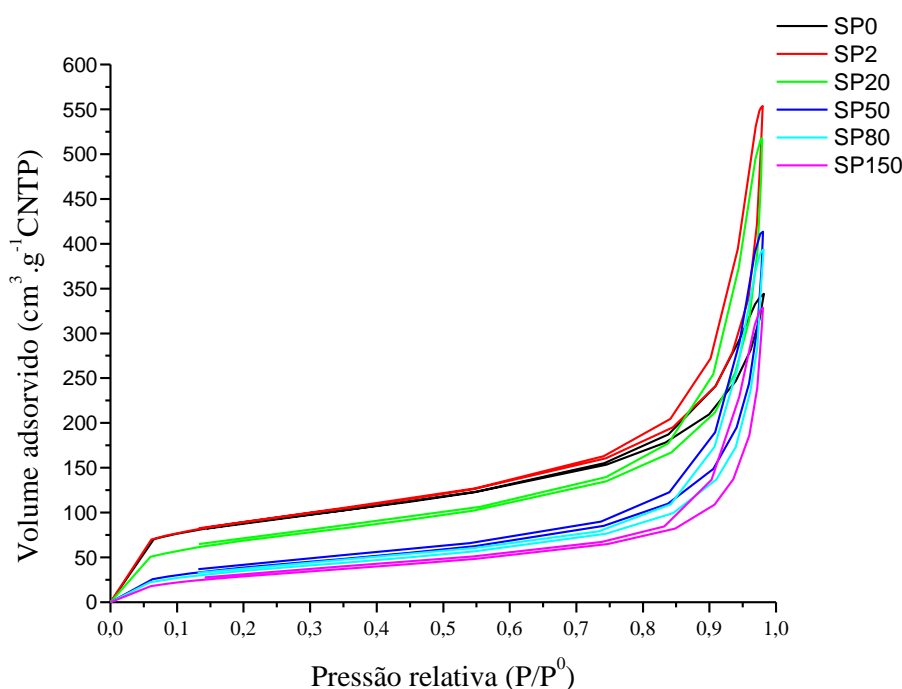


Figura 26. Isotermas adsorção/dessorção pelo método de BET obtidas para as sílicas pequenas modificadas com diferentes concentrações de ClODS, determinada por adsorção de N₂.

O ângulo de contato (θ) das sílicas mostrou um aumento na hidrofobicidade com o aumento da concentração de CIODS utilizado na modificação da superfície da sílica, comprovando mais uma vez, a eficiência na modificação e o consumo dos grupamentos hidróxi disponíveis na sílica. Já o potencial zeta (P.Z) apontou uma carga negativa para todas as sílicas, desde a sílica pequena pura (SP0) até a SP modificada com grande excesso de CIODS (SP150). No entanto, houve um leve decréscimo da carga negativa da sílica com a funcionalização da sua superfície. Ainda assim, espera-se que o valor negativo da carga do suporte atue favoravelmente para a estabilização da espécie ativa do catalisador.

Através do espectro de FTIR da SP modificada na região entre 3000 a 2800 cm^{-1} percebe-se a formação dos picos referentes aos estiramentos assimétricos, em 2924 cm^{-1} , e simétricos, em 2853 cm^{-1} , do CH_2 da cadeia de octadecil à medida em que aumenta a razão Cl:OH utilizada na modificação da superfície da sílica. No entanto, a maior intensidade dos picos é observada na razão Cl:OH = 50, confirmando a dificuldade na incorporação do grupamento orgânico mesmo em grande excesso (Figura 27). A estrutura conformacional da cadeia de C_{18} , na sílica modificada, ao contrário do que foi observado com a síntese de Stöber, é do tipo líquido, e portanto, mais desordenado.

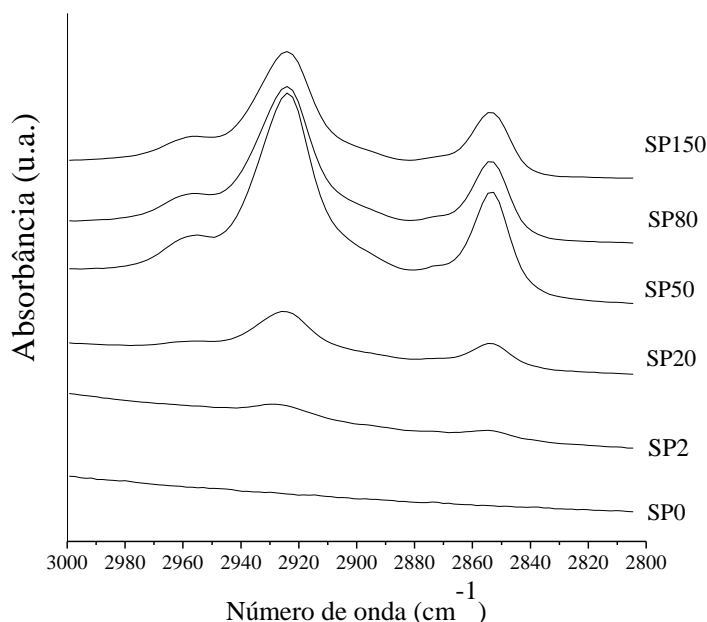


Figura 27. Espectro de FTIR das sílicas pequenas modificadas com cloro-(dimetil)octadecil silano na faixa de 3000 a 2800 cm^{-1} .

5.2.4. Catalisador FIF imobilizado nos suportes SP

O catalisador FIF heterogeneizado nos suportes SP foram analisados por ICP OES e por SAXS (Tabela 11).

Tabela 11. Teor de Ti, Rg e α dos catalisadores do tipo FIF suportados na sílica pequena modificada.

Catalisador	Cl:OH	[Ti] $\mu\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{g}_{\text{SiO}_2}^{-1}$	SAXS	
			Rg (nm)	α
SP0_FIF	0	69	20	1,9
SP2_FIF	2	56	20	1,7
SP20_FIF	20	63	21	1,8
SP50_FIF	50	69	22	1,8
SP80_FIF	80	64	25	1,7
SP150_FIF	150	67	30	1,8

Rg: raio de giro; α : expoente da lei de potência (Lei de Porod);

Percebe-se, através das análises de ICP OES, que não há uma diferença significativa no teor de metal incorporado nas sílicas SP modificadas, sendo em torno de 60 % a quantidade de metal incorporado em todos os suportes.

As partículas primárias dos catalisadores suportados, como observado através do raio de giro primário (R_{g1}) aumentam de 20 nm até 30 nm à medida em que aumenta-se a razão de organosilano utilizada na modificação do suporte. O raio de giro ainda encontra-se maior para os catalisadores quando comparados com os suportes modificados, o que comprova a heterogeneização do catalisador. O expoente da lei de potência, α , mostra que para todos os sistemas catalíticos a mesma estrutura observada nos suportes é obtida após a imobilização dos catalisadores, correspondendo à fractal de massa.

Pela análise de FTIR, entre 4000 a 2600 cm^{-1} , é possível verificar a formação da banda atribuída aos estiramentos simétricos da cadeia metílica, $\nu_s(\text{CH}_2)$. Quanto maior a quantidade de clorosilano usado na modificação do suporte, maior a intensidade das bandas relacionadas às ligações C-H nessa região, mesmo após a imobilização do catalisador (Figura 28).

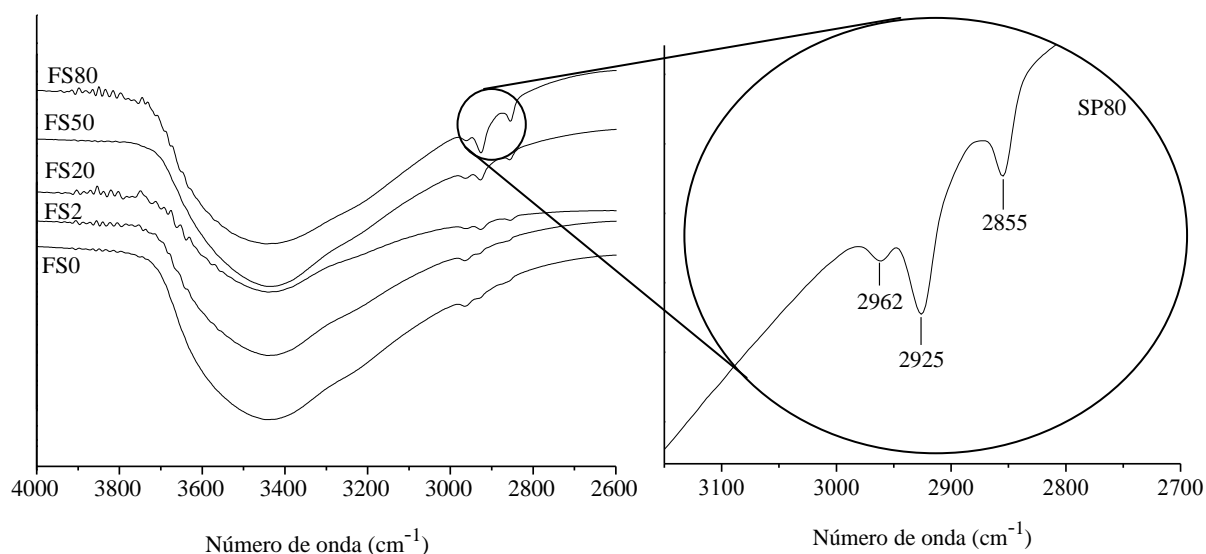


Figura 28. Espectro de FTIR das cadeias alquílicas resultantes da incorporação do ligante no suporte (sílicas pequenas) do catalisador suportado.

O espectro de FTIR dos catalisadores suportados na SP mostra uma banda de intensidade baixa em torno de 2960 cm^{-1} , a qual é atribuída ao estiramento simétrico ν_s (C-H) do grupo metil $\nu_s\text{-CH}_3$. A presença deste grupo nos catalisadores suportados pode ser tanto devido à presença de MAO (utilizado para o tratamento dos suportes antes da imobilização do FI) quanto à terminação da cadeia octadecil. O estiramento assimétrico ν_{as} (C-H) do grupamento metil, $\nu_{as}\text{-CH}_3$, em aproximadamente 2870 cm^{-1} , é praticamente imperceptível. A partir da sílica modificada com a razão Cl:OH 20, SP20, os estiramentos do grupo CH_2 , simétrico e assimétrico, ν_s (C-H) e ν_{as} (C-H), em torno de 2857 e 2930 cm^{-1} respectivamente, começam a ser percebidos¹²⁸. No entanto, somente nos catalisadores imobilizados na sílica contendo uma razão Cl:OH maior do que 50 (ClODS:OH), fica clara a presença das cadeias de CH_2 dos grupos octadecil. Com isso, percebe-se que os ligantes permanecem presentes no suporte mesmo após tratamento com MAO, a imobilização do catalisador FIF, a lavagem e a secagem. Além disso, foi possível verificar que a cadeia de polimetileno neste suporte, após imobilização, também apresenta um sistema conformacional desordenado, típico de alceno líquido, assim como foi observado nos respectivos suportes utilizados e nos catalisadores metalocênicos imobilizados na sílica funcionalizada com ODS, obtida pelo método de Stöber, descrita na primeira parte da tese.

Devido aos resultados de lixiviação obtidos com o MAO, já discutidas acima, e à melhor morfologia do polímero verificada quando TIBA é usado no meio reacional como

cocatalisador e purificador do meio, usou-se somente TIBA nas polimerizações seguintes. Todas as reações de polimerização foram realizadas, pelo menos, em triplicata e as médias dos resultados estão mostradas na Tabela 12.

Tabela 12. Condições reacionais e características do catalisador FIF na polimerização de eteno à 50°C e 70°C.

Entrada	Catalisador	T (°C)	Atividade (kg _{PE} /mol _{Ti} .h.bar)	M _w (KDa)	Mw/Mn	T _n (°C)	T _z (°C)	T _c (°C)	χ _c (%)	
1	SP0FIF	50	100	3586	2,7	145	135	119	43	
2		70	78	n.d.	n.d.	145	136	119	44	
3	SP2FIF	50	138	2932	2,6	145	136	118	43	
4	SP20FIF	50	129	2120	2,4	146	135	118	43	
5	SP50FIF	50	206	1560	1,7	144	135	119	44	
6	SP80FIF	50	514	1501	1,9	146	135	118	43	
7		70	232	n.d.	n.d.	146	135	118	46	
8	SP150FIF	50	655	2254	2,3	145	136	120	43	
9		70	312	652	1,6	145	135	118	44	
10	PEUAPM comercial						141	133	116	48

Condições reacionais: 120 psi, 60 min, n-heptano 5 mL, 800 rpm, 10 μmol TIBA.

Como observado para os catalisadores FI suportados, os catalisadores FIF também mostraram uma tendência em aumentar a atividade catalítica à medida que a concentração de organossilano aumenta no suporte, e apresentam o mesmo comportamento com a mudança de temperatura de polimerização. Comparando-se as reações realizadas a 70 °C com as realizadas a 50 °C observa-se que a atividade decresce com o aumento da temperatura.

Os resultados de GPC confirmam que todos os polímeros obtidos com este sistema catalítico são de ultra alto peso molecular, porém as massas dos polímeros obtidos com os catalisadores FIF suportados não são mais elevadas do que aquelas obtidas com os catalisadores FI suportados ao contrário do que é relatado na literatura¹²⁹. Além disso, é possível observar que à medida que aumenta a concentração de grupamentos orgânicos na superfície da sílica, também ocorre uma diminuição na massa molecular do polímero juntamente com o aumento da atividade (Figura 29). A diminuição da massa molecular pode ser explicada devido ao impedimento estérico causado pelos grupamentos orgânicos do suporte, diminuindo a difusão do monômero e levando a maiores taxas de reações de

terminações da cadeia em crescimento (processo de terminação β -H de cadeia), causando a diminuição da massa molecular do produto final. Já o aumento da atividade se dá devido ao papel de espaçadores que os grupos orgânicos exercem na superfície da sílica, diminuindo a desativação bimolecular, conforme descrito acima para os polímeros obtidos com o catalisador FI suportado^{15,127}. Quanto aos polímeros produzidos à temperatura reacional de 70°C, sua massa molecular não foi determinado devido à dificuldade em definir massas moleculares tão elevadas por GPC e devido aos bons resultados obtidos com as reações realizadas a 50 °C.

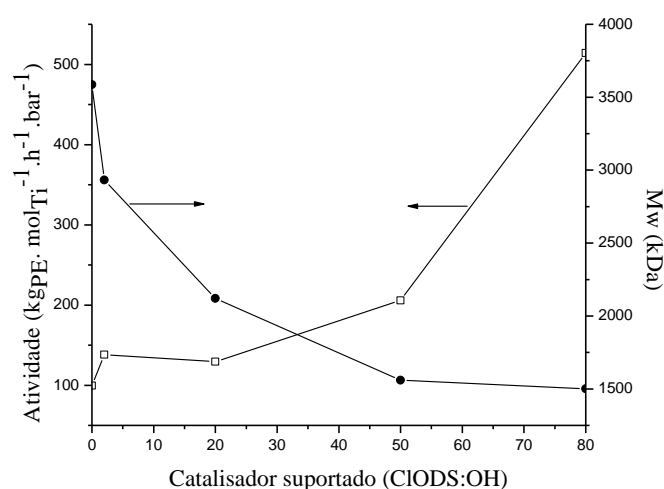


Figura 29. Relação da atividade catalítica e massa molecular do polímero (Mw) com o aumento da razão CIODS:OH no catalisador FIF suportado.

Na Figura 29 o catalisador suportado na sílica SP150 foi deixado de fora por ser considerado inconsistente com os resultados já que não segue a tendência percebida quando os demais suportes foram utilizados. Como houve dificuldade na repetição desse resultado, devido à dificuldade em solubilizar o polímero para a análise de DSC devido à elevada massa molecular dos polímeros produzidos com este sistema, optou-se por não utilizar o resultado de Mw dessa amostra.

A primeira temperatura de fusão dos polímeros sintetizados, medida através da análise de DSC, apresenta uma elevada temperatura de fusão, sendo ainda mais elevadas do que as temperaturas relatadas na literatura, tendo os polímeros produzidos com o catalisador FIF suportados na sílica modificada cerca de 10 °C de diferença entre a primeira temperatura de fusão e a segunda temperatura (Figura 30). Temperaturas tão elevadas são normalmente

encontradas para cristais de polietileno de “cadeia estendida”. Além disso, essa temperatura elevada é perdida no segundo aquecimento, resultando em temperaturas em torno de 135 °C e dando indícios da formação de polietileno de ultra alto peso molecular desemaranhado^{15,126,130}. Ao mesmo tempo, a temperatura de fusão e de cristalinidade mais elevadas dos polímeros sintetizados, quando comparados ao polímero comercial, sugerem que a sílica está atuando como agente nucleante durante o processo de crescimento da cadeia¹³⁰.

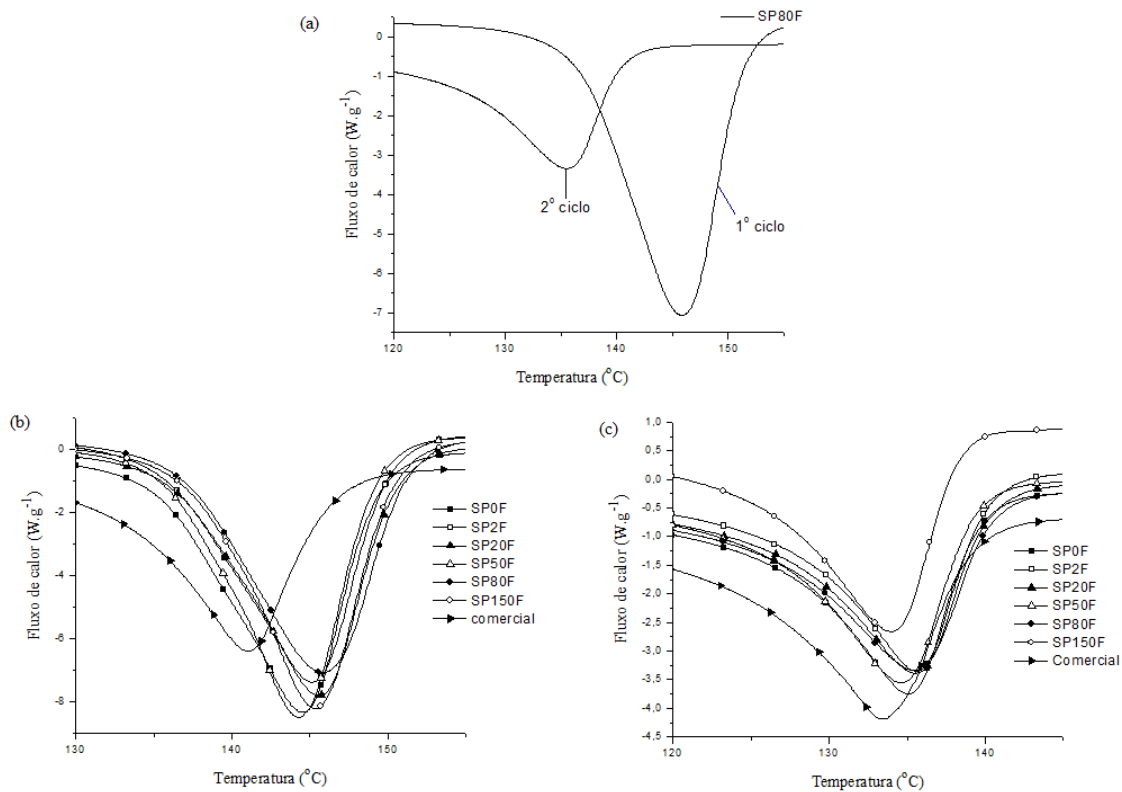


Figura 30. Análise de DSC dos polímeros produzidos com o sistema FIF suportado nas sílicas pequenas modificadas (a) SP80F; (b) primeiro ciclo de aquecimento; (c) segundo ciclo de aquecimento.

Outra informação importante obtida através do controle computacional das polymerizações realizadas no PPR, é que as atividades apresentadas tanto na Tabela 9 quanto na Tabela 12, apresentam uma atividade menor do que aquelas que poderiam ser realmente alcançadas já que as mesmas encontram-se normalizadas com o tempo reacional e a maior quantidade de polímero produzido pelos catalisadores suportados ocorre principalmente nos primeiros 30 minutos de reação (1800 s), ao invés de 1 hora, como podemos observar através do perfil de rendimento do polietileno considerando a quantidade de catalisador FIF

suportados nas sílicas contendo diferentes concentrações de CIODS utilizado na reação (Figura 31).

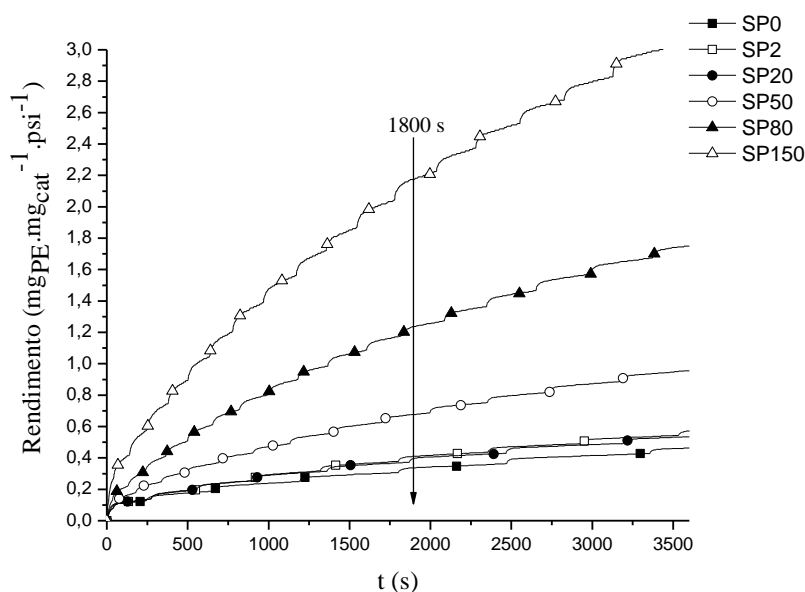


Figura 31. Perfil de produção de polietileno nas polimerizações utilizando-se os catalisadores FIF suportados nos diferentes suportes.

A Figura 31 mostra claramente o melhor rendimento das polimerizações realizadas com os catalisadores suportados em suportes contendo maior quantidade de grupamentos orgânicos. Observa-se também, que a maior produção de polímero se dá nos primeiros 30 minutos (1800 s) de reação, como por exemplo, se observarmos a curva para o polietileno produzido pelo catalisador FIF suportado na SP150, percebe-se que até os 30 minutos iniciais produziu-se cerca de 2,2 mg de PE. Se o catalisador se mantivesse com a mesma atividade ao longo da reação, esperaríamos uma quantidade de 4,4 mg de PE formada no final de 1 hora de reação (3600 s). No entanto, verifica-se uma produção de apenas 3,0 mg de polímero, o que equivale a menos de 40 % da atividade inicial apresentada pelo catalisador.

Por último, fizeram-se reações de polimerização utilizando-se temperatura e pressão mais baixas, 40 °C e 60 psi (4,3 bar), respectivamente. Essas condições reacionais foram escolhidas como tentativa em alcançar um melhor controle na formação das cadeias poliméricas, uma vez que em condições mais suaves, espera-se que o polímero se forme mais lentamente. Para estes testes somente utilizou-se o catalisador FIF suportado na SP reagida com 80 e com 150 % de CIODS (SP80_FIF e SP150_FIF). Os resultados obtidos para estas reações estão apresentados na Tabela 13 juntamente com os resultados obtidos com o mesmo

catalisador utilizando-se 50 °C e 120 psi, já apresentados anteriormente, para fins de comparação.

Tabela 13. Atividade das reações de polimerização de eteno à 40 °C e à 50 °C do catalisador FIF suportado.

Entrada	Suporte	T (°C)	t (s)	Pressão (psi)	Atividade $\text{kg}_{\text{PE}} \cdot (\text{mol}_{\text{Ti}} \cdot \text{h} \cdot \text{bar})^{-1}$	M_w (kDa)	M_w/M_n	1T_m (°C)	2T_m (°C)
10	SP80F	40	3600	60	209	n.d	n.d	145	135
11		50	3600	120	514	n.d	n.d	146	135
12	SP150F	40	1800	60	1359	3438	3.2	144	135
13		50	3600	120	655	2254	2.3	n.d	n.d

Condições reacionais: n-heptano 5 mL, 800 rpm, 10 μmol TIBA.

n.d: não determinado

Através da Tabela 13, parece que o catalisador suportado na sílica contendo 80 % de silano tem um desempenho pior quando a temperatura e a pressão são diminuídas, enquanto que os catalisadores suportados na SP modificada com 150 % não apresentam influência significativa na atividade com o decréscimo da temperatura e da pressão. É importante notar que os valores da atividade do catalisador SP150_FIF a 40 °C e 60 psi parecem ser maiores do que as demais atividades. Porém, essa reação foi conduzida apenas durante 30 minutos (1800 s), enquanto que todas as demais reações foram deixadas pelo dobro do tempo, e como já explicado acima, o maior tempo reacional decresce o valor da atividade já que os catalisadores vão se desativando ou seu sítio ativo ficando cada vez mais impedidos dificultando a difusão do monômero devido às camadas de polímero formadas ao redor do suporte.

Sobre este tipo de catalisador (FI) encontram-se relatos na literatura a cerca da diminuição da atividade catalítica com o aumento do tempo de polimerização²⁰, exatamente como verificado e exposto nesta pesquisa. Além disso, a diminuição da atividade catalítica também pode ocorrer com o aumento da pressão, como resultado da lenta difusão do monômero de eteno através da cadeia polimérica que cresce rapidamente. No entanto, este resultado não foi verificado, o que indica que a pressão utilizada do monômero, nas reações de polimerização estudadas, não está acima da pressão em que o catalisador é capaz de trabalhar, consumindo bem o monômero²⁰.

Em relação ao aumento da temperatura nas polimerizações, é possível observar que quanto maior a temperatura, menor é a massa molecular do polímero formado (ver entradas 8 e 9 da Tabela 12 e entradas 12 e 13 da Tabela 13). Isso ocorre porque a massa molecular do polímero (M_w) é o resultado da ação combinada entre a inserção do monômero, transferência de cadeia e de uma potencial decomposição do catalisador. Para um catalisador estável, o M_w de um polímero é principalmente controlado pelas taxas relativas de inserção do monômero de transferência de cadeia (K_{ins}/K_{TC}). Temperaturas mais elevadas aumentam a taxa de transferência de cadeia β -H, resultando em polímeros com massas moleculares mais baixas¹³¹.

5.2.5 Considerações Segunda Parte

O precursor catalítico FIF foi heterogeneizado tanto na SG quanto na SP e os catalisadores suportados foram testados nas polimerizações de eteno utilizando-se o PPR-48. Os catalisadores mostraram-se ativos mesmo sem adição de cocatalisador adicional. Porém TIBA e MAO também foram testados, havendo maior atividade catalítica com MAO. No entanto, observou-se que, quando MAO é adicionado como cocatalisador ocorre cerca de 15 % de lixiviação do metal, ocorrendo a polimerização homogênea. Tal fenômeno mostra-se perceptível inclusive na morfologia final do polímero, a qual não apresenta forma definida quando este cocatalisador é utilizado. Quando a polimerização é conduzida sem adição extra de cocatalisador ou com TIBA, os polímeros apresentam réplica morfológica.

A funcionalização das sílicas com octadecil(dimetil)silano, usadas como suporte, gera um aumento na atividade catalítica uma vez que forma sítios ativos mais espaçados, gerando também polímeros com massa molecular mais elevadas.

Os dois catalisadores do tipo FI utilizados apresentaram melhor desempenho a temperaturas de 50°C, porém perdem grande parte da sua atividade catalítica após 30 minutos de reação.

A polimerização de eteno utilizando-se sistema catalítico do tipo FI (tanto com o FI quanto com o FIF) suportado em sílicas funcionalizadas geram polietileno de ultra alto peso molecular. O DSC deste polímero indica a formação de polietileno desemaranhado, devido as grandes diferenças entre a primeira e a segunda temperatura de fusão.

6. CONCLUSÃO

Suportes funcionalizados à base de sílica, sintetizados pelo método sol-gel, seguindo-se o processo de Stöber, resultam em partículas não porosas, de baixa área específica (entre 3 e 10 m².g⁻¹) e morfologia esférica. Uma mistura entre morfologia esférica e lamelar pode ser obtida quando octadecil é utilizado como ligante na síntese da sílica.

É possível atuar na distribuição de massa molecular dos polietilenos através da modulação dos suportes. O suporte contendo o ligante octadecilsilano (ODS), quando tratado com TEA, mantém a morfologia esférica com algumas lamelas mesmo após a imobilização do metaloceno gerando polietileno bimodal. Quando o mesmo suporte é tratado com MAO, após a imobilização do catalisador, a única morfologia que se percebe é a esférica, e o catalisador não é capaz de alargar a polidispersão do polímero formado. Ligantes mais rígidos, como o ciclohexilsilano (CHS), mostrou uma tendência em alargar a polidispersão do polietileno obtido, porém não foram realizadas reações de polimerização em outras condições (de temperatura, pressão, Al/Zr, etc.) para verificar se a variação desses parâmetros influenciaria no alargamento da distribuição de massa molecular.

Mesmo obtendo-se bons resultados, em relação ao aumento de polidispersão dos polietilenos, observou-se que esse alargamento se dá devido ao aumento da fração com baixa massa molecular, formando cadeias muito curtas, o que não é vantajoso para as propriedades dos polímeros, além de ser indesejável para as indústrias, pois ocorreria apenas a queima dessa fração na etapa de processamento.

Além disso, a atividade catalítica do sistema metalocênico suportado nas sílicas sintetizadas não foi muito elevada, o que se deve, provavelmente, ao fato das partículas serem não porosas e de baixa área específica.

A modificação da superfície de sílicas pirogênicas com o grupamento octadecildimetil, usados como suportes para os catalisadores do tipo FI, mostrou ser capaz de aumentar consideravelmente a atividade catalítica quanto maior a quantidade de grupamentos orgânicos na superfície do suporte.

Foi possível otimizar as condições reacionais de polimerização para os catalisadores do tipo FI suportados através da utilização dos reatores de polimerização em paralelo PPR-48. Dessa forma, observou-se que a melhor temperatura e pressão operacional foi de 50°C e 120 psi (8,4 bar), respectivamente. Observou-se ainda que cocatalisador MAO lixivia o metal do

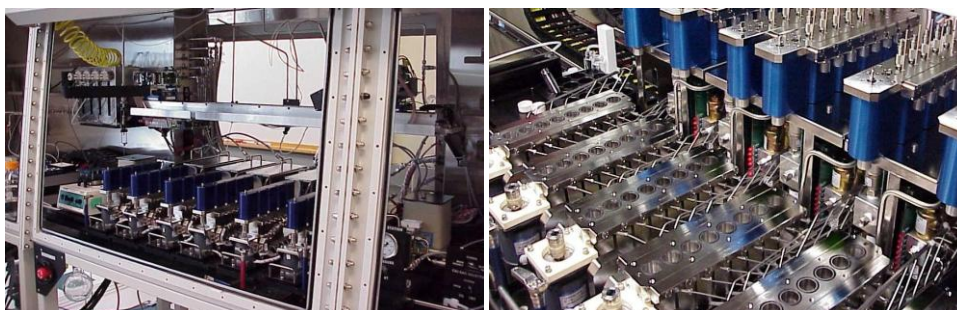
sistema catalítico, e a polimerização homogênea acaba se sobrepondo à polimerização heterogênea, obtendo-se inclusive polímeros sem qualquer morfologia definida. Os catalisadores mostram serem ativos mesmo sem a adição de cocatalisador adicional, mantendo a morfologia do suporte. No entanto, as reações em que ocorre a adição do cocatalisador TIBA se mostraram mais eficientes em termos de atividade.

As massas moleculares dos polímeros obtidos com todos os sistemas catalíticos suportados, sejam os metalocênicos ou os pós metalocênicos, foram mais elevados do que quando comparados com o catalisador homogêneo. Isso se deve ao fato do suporte, e o ligante, bloquearem um dos lados dos sítios ativos, impedindo assim o processo de terminação, fazendo com que a cadeia polimérica cresça mais livremente.

O fato dos catalisadores FI e FIF suportados nas sílicas modificadas gerarem polietileno de ultra alto peso molecular, e, que quanto maior a quantidade de grupamento orgânico, maior é a atividade catalítica desses sistemas sugerem que os ligantes atuam como espaçadores, evitando a desativação bimolecular. Com isso, infere-se que os sítios catalíticos estão suficientemente afastados (devido à presença dos ligantes), o que é desejável para evitar o emaranhamento da cadeia polimérica em crescimento, e com isso melhorar a processabilidade destes polímeros.

ANEXO

Reator em Paralelo PPR-48



- Possibilita a descoberta e otimização de catalisadores sob processos e condições realísticos, através da utilização do reator em paralelo;
- Desenhado para o desenvolvimentos de catalisadores;
- Possui 48 células reacionais em paralelo localizadas em uma câmara de luvas, garantindo o manuseio sob atmosfera inerte;
 - Módulos reacionais 6 x 8, sendo um volume trabalho de 5 mL por célula;
- Cada módulo (com 8 células) possui um controle de temperatura e pressão independente;
- Possibilidade de trabalhar com temperaturas de até 200 °C e pressão até 500 psi (35 bar);
- Injeção robótica mesmo com o reator pressurizado: manipulação robótica de líquidos integrados controlados pelo *software* LEA;
 - Monitoramento em tempo real da temperatura, da pressão e do rendimento.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹ Lee, J.; Kim, Y.; *J. Ind. Eng. Chem.*, **2012**, *18*, 429.
- ² Willocq, E.; Vantomme, A.; Slawinski, M.; WO2012/001160 A2.
- ³ Carrero, A.; Van Grieken, R.; Paredes, B.; *Catal. Today.*, **2012**, *179*, 115.
- ⁴ Kaivalchatchawal, P.; Samingprai, S.; Shiono, T.; Praserttham, P.; Jongsomjit, B.; *Eur. Polym. J.*, **2012**, *48*, 1304.
- ⁵ Ciardelli, F.; Altomare, A.; Michelotti, M.; *Catal. Today.*, **1998**, *41*, 149.
- ⁶ Coates, G. W.; *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1223.
- ⁷ Marques, M. F. V.; Junior, P. A. C.; Guimarães, M. J. C.; Coutinho, F.M.B.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia - Jul/Set - 98* 27.
- ⁸ Kaminsky, W.; *Cat. Today.*, **2000**, *62*, 23.
- ⁹ Klapper, M.; Joe, D.; Nietzel, S.; Krumpfer, J. W.; Müllen, K.; *Chem. Mater.*, **2014**, *26*, 802.
- ¹⁰ Alt, H. G.; Köppl, A.; *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1205.
- ¹¹ Fisch, A. G.; Cardozo, N. S. M.; Secchi, A. R.; dos Santos, J. H. Z.; *Quim. Nova.*, **2011**, *34* (4), 646.
- ¹² Hlatky, G. G.; *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1347.
- ¹³ Chien, J. C. W.; Em *Ziegler Catalysts: Recent Scientific Innovations and Technological Improvements*; Fink, G.; Mulhaupt, R.; Brintzinger, H-H., eds; Springer-Verlag: Berlin, 1995.
- ¹⁴ Timashev, P. S.; Minaev, N. V.; Terekhin, D. V.; Kuznetsov, E. V.; Parfenov, V. V.; Malinovskaya, V. V.; Bagratashvili, V. N.; Parenago, O. P.; *Russ. J. Phys. Chem.* **2014**, *9* (1), 29.
- ¹⁵ Li, W.; Guan, C.; Xu, J.; Mu, J.; Gong, D.; Chen, Z.; Zhou, Q.; *Polymer.* **2014**, *55*, 1792.
- ¹⁶ Li, W.; Guan, C.; Xu, J.; Chen, Z.; Jiang, B.; Wang, J.; Yang, Y.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, *53*, 1088.
- ¹⁷ Buffet, J. C.; Wanna, N.; Arnold, T. A. Q.; Gibson, E. K.; Wells, P. P.; Wang, Q.; Tantirungrotechai, J.; O'Hare, D.; *Chem. Mater.*, **2015**, *27*, 1425.
- ¹⁸ Mueller, A.; Global Polyolefin Industry Development. Disponível em: <http://blogs.eci99.com/global-polyolefin-industry-development/>. Acessado em 17/08/2015.
- ¹⁹ Alsaygh, A. A.; Al-hamidi, J.; Alsewailem, F. D.; Al-Najjar, I. M.; Kuznetsov, V. L.; *Appl. Petrochem. Res.*, **2014**, *4*, 79.
- ²⁰ Romano, D.; Tops, N.; Andablo-Reyes, E.; Ronca, S.; Rastogi, S.; *Macromolecules*, **2014**, *47*, 4750.

-
- ²¹ Dall'Occo, T.; Liguori, D.; Morini, G.; Vitale, G.; WO2015/091320 A1.
- ²² Akhtar, M. N.; Atiqullah, M.; Moman, A. A.; Raqabah, A. H.; Ahmed, A. N.; *Macromol. React. Eng.*, **2008**, *2*, 339.
- ²³ Choi, Y.; Soares, J. B. P.; *Can. J. Chem. Eng.*, **2012**, *90*, 646.
- ²⁴ Collins, R. A.; Russell, A. F.; Mountford, P.; *Appl. Petrochem. Res.*, **2015**, DOI 10.1007/s13203-015-0105-2.
- ²⁵ Prades, F.; Broyer, J. P.; Belaid, I.; Boyron, O.; Miserque, O.; Spitz, R.; Boisson, C.; *ACS Catal.*, **2013**, *3*, 2288.
- ²⁶ Razavi, A.; *C. R. Acad. Sci. Ser. IIC, Chim.*, **2000**, *3*, 615.
- ²⁷ Dorresteijn, R.; Nietzel, S.; Joe, D.; Gerkmann, Y.; Fink, G.; Klapper, M.; Müllen, K.; *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **2014**, *52*, 450.
- ²⁸ Fujita, T.; Kawai, K.; *Top. Catal.*, **2014**, *57*, 852.
- ²⁹ Mitani, M.; Saito, J.; Ishii, S. I.; Nakayama, Y.; Makio, H.; Matsukawa, N.; Matsui, S.; Mohri, J. I.; Furuyama, R.; Terao, H.; Bando, H.; Tanaka, H.; Fujita, T.; *The Chemical Record.*, **2004**, *4*, 137.
- ³⁰ Talaei, A.; Taromi, F. A.; Arefazar, A.; Ahmadjo, S.; Jazani, O. M.; *Chinese J. Polym. Sci.*, **2014**, *32*(2), 137.
- ³¹ dos Santos, J.H.Z.; Fisch, A.G.; Cardozo, N.S.M.; Secchi, A.R.; *Quim. Nova.*, **2008**, *31*, 1199.
- ³² Choi, B.; Lee, J.; Lee, S.; Ko, J. H.; Lee, K. S.; Oh, J.; Han, J.; Kim, Y. H.; Choi, I. S.; Park, S.; *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 533.
- ³³ Li, K. T.; Li, C. Y.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2012**, *123*, 1169.
- ³⁴ Tisse, V. F.; Prades, F.; Briquel, R.; Boisson, C.; McKenna, T. F. L.; *Macromol. Chem. Phys.*, **2010**, *211*, 91.
- ³⁵ Tisse, V. F.; Boisson, C.; McKenna, T. F. L.; *Macromol. Chem. Phys.*, **2014**, DOI: 10.1002/macp.201400023.
- ³⁶ Tioni, E.; Monteil, V.; McKenna, T.; *Macromolecules.*, **2013**, *46*, 335.
- ³⁷ Kaminsky, W.; Funck, A.; Hähnsen, H.; *Dalton Trans.*, **2009**, 8803.
- ³⁸ Kuklin, M. S.; Hirvi, J. T.; Bochmann, M.; Linnolahti, M.; *Organometallics.*, **2015**, *34*, 3586.
- ³⁹ Casas, E.; Paredes, B.; Van Grieken, R.; Escola, J. M.; *Catal. Sci. Technol.*, **2013**, *3*, 2565.
- ⁴⁰ Makio, H.; Kashiwa, N.; Fujita, T.; *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 477.
- ⁴¹ Saito, J.; Mitani, M.; Matsui, S.; Tohi, Y.; Makio, H.; Nakano, T.; Tanaka, H.; Kashiwa, N.; Fujita, T.; *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 59.
- ⁴² Furuyama, R.; Saito, J.; Ishii, S.; Mitani, M.; Matsui, S.; Tohi, Y.; Makio, H.; Matsukawa, N.; Tanaka, H.; Fujita, T.; *J. Molec. Catal A: Chemical*, **2003**, *200*, 31.
- ⁴³ Ronca, S.; Forte, G.; Ailianou, A.; Kornfield, J. A.; Rastogi, S.; *ACS Macro. Lett.*, **2012**, *1*, 1116.
- ⁴⁴ Lee, K. S.; Oh, C. G.; Yim, J.H.; Ihm, S.K.; *J. Molec. Catal. A-Chem.*, **2000**, *159*, 301.

-
- ⁴⁵ Atiqullah, M.; Anantawaraskul, S.; Emwas, A. H. M.; Al-Harathi, M. A.; Hussain, I.; Ul-Hamid, A.; Hossaen, A.; *Polym. Int.*, **2013**.
- ⁴⁶ Goncharuk, O. V.; *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2015**, *120*, 1365.
- ⁴⁷ Tisse, V. F.; Boisson, C.; Prades, F.; McKenna, T. F. L.; *Chem. Eng. J.*, **2010**, *157*, 194.
- ⁴⁸ Silveira, F.; Brambilla, R.; da Silveira, N.P.; Alves, M. M.; Stedile, F.C.; Pergher, S.B.C.; dos Santos, J. H. Z.; *J Mater. Sci.*, **2010**, *45*, 1760.
- ⁴⁹ Ren, C.; Du, X.; Ma, L.; Wang, Y.; Zheng, J.; Tang, T.; *Polymer.*, **2010**, *51*, 3416.
- ⁵⁰ Brambilla, R.; Radtke, C.; Stedile, F.C.; Miranda, M.S.L.; dos Santos, J.H.Z.; *Appli. Catal. A, Gen.*, **2010**, *382*, 106.
- ⁵¹ Murthy, Z. V. P.; Parikh, P. A.; *Quim. Nova.*, **2011**, *34* (7), 1157.
- ⁵² Hu, Z.; Liu, C.; Wu, Y.; Liu, R.; He, Y.; Luo, S.; *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, **2011**, *49*, 812.
- ⁵³ Moreno, J.; Grieken, R. V.; Carrero, A.; Paredes, B.; *Macromol. Symp.*, **2011**, *302*, 198.
- ⁵⁴ Carrero, A.; Van Grieken, R.; Paredes, B.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2011**, *120*, 599.
- ⁵⁵ Lee, S. Y.; Choi, K. Y.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2012**, *51*, 9742.
- ⁵⁶ Varga, V.; Horáček, M.; Bastl, Z.; Merna, J.; Císarová, I.; Sýkora, J.; Pinkas, J.; *Catal. Today*, **2012**, *179*, 130.
- ⁵⁷ Moncada, E.; Quijada, R.; Zapata, P.; *J. Nanomater.*, **2012**, *ID348156*, 1.
- ⁵⁸ Wannaborworn, M.; Praserttham, P.; Jongsomjit, B.; *J. Ind. Eng. Chem.*, **2012**, *18*, 373.
- ⁵⁹ Tioni, E.; Broyer, J. P.; Monteil, V.; McKenna, T.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2012**, *51* (45), 14673.
- ⁶⁰ Hakim, S.; Jahankhanemlou, M. S.; Zeynali, M. E.; *J. Polym. Res.*, **2013**, *20*, 129.
- ⁶¹ Casas, E.; Paredes, B.; Escola, J. M.; Martin, C.; Grieken, R. V.; *Macromol. React. Eng.*, **2013**, *7*, 674.
- ⁶² Lee, S.; Kim, S. K.; Lee, S.; Choi, K. Y.; *Macromol. Symp.*, **2013**, *333*, 256.
- ⁶³ Baekhap, C.; Juno, L.; Seungjun, L.; Jae-Hyeon, K.; Kyoung-Seok, L.; Junghoon, O.; Jongwoo, H.; Yong-Hyun, K.; Choi, I. S.; Park, S.; *Macromol. Rapid Comm.*, **2013**, *34*(6), 533.
- ⁶⁴ Hu, Z.; Liu, C.; *J. Polym Res.*, **2013**, *20*(1), 1.
- ⁶⁵ Lee, S. Y.; Choi, K. Y.; *Macromol. React. Eng.*, **2014**, *8*(11), 755.
- ⁶⁶ Müller, G. F. J.; Stürzel, M.; Mülhaupt, R.; *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 2860.
- ⁶⁷ Sulcis, R.; Lotti, L.; Coiai, S.; Ciardelli, F.; Passaglia, E.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2014**, *131*, 40313.
- ⁶⁸ Atiqullah, M.; Al-Harath, M. A.; Anantawaraskul, S.; Memwas, A. H.; *J. Chem. Sci.*, **2015**, *127*, 717.
- ⁶⁹ Iler, R. K.; *The Chemistry of Silica*. Wiley: New York, 622, 1979.
- ⁷⁰ Mortazavi, M. M.; Ahmadjo, S.; Dos Santos, J. H. Z.; Arabi, H.; Nekoomanesh, M.; Zohuri, G. H.; Brambilla, R.; Galland, G. B.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2013**, *130*(6), 4568.
- ⁷¹ Yao, K. X.; Zeng, H. C.; *Chem. Mater.*, **2012**, *24*, 140.

-
- ⁷² Stöber, W.; Fink, A.; *J. Colloid Interf. Sci.*, **1968**, 26, 62.
- ⁷³ Ibrahim, I. A. M.; Zikry, A. A. F.; Sharaf, M. A.; *J. Am. Sci.*, **2010**, 6(11), 985.
- ⁷⁴ Colaço, R.; Gonçalves, M. C.; Fortes, L.M.; Gonçalves, L. M. D.; Almeida, A. J.; B. F. Martins, **2013**, *Curr. Nanoscience.*, 9, 168.
- ⁷⁵ Chang, S. M.; Lee, M.; Kim, W. S.; *J. Colloid. Interf. Sci.*; **2005**, 286, 536.
- ⁷⁶ Okudera, H.; Hozumi, A.; *Thin Solid Films.*, **2003**, 434, 62.
- ⁷⁷ Sanchez, C.; Rozes, L.; Ribot, F.; Laberty-Robert, C.; Grosso, D.; Sassoie, C.; Boissiere, C.; Nicole, L.; *C. R. Chimie.*, **2010**, 13, 3.
- ⁷⁸ Schmidt, H.; *J. Non-Cryst. Solids*, **1985**, 73, 681.
- ⁷⁹ Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Fröba, M.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 3216.
- ⁸⁰ Kupiec, K.; Konieczka, P.; Namiesnik, J.; *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, **2009**, 39, 60.
- ⁸¹ Fatunmbi, H. O.; Bruch, M. D.; *Langmuir.*, **2013**, 29, 4974.
- ⁸² Brambilla, R.; Pires, G. P.; dos Santos, J. H. Z.; Miranda, M. S. L.; Chornik, B.; *J. Electron. Spectrosc.*, **2007**, 156–158, 413.
- ⁸³ Schubert, U.; Husing, N.; Lorenz, A.; *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 210.
- ⁸⁴ Ribeiro, M. R.; Deffieux, A.; Portela, M. F.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1997**, 36, 1224.
- ⁸⁵ Chien, J.C.W.; *Top. Catal.*, **1999**, 7, 23.
- ⁸⁶ Barrera, E. G.; Stedile, F. C.; de Souza, M. O.; Miranda, M. S. L.; de Souza, R. F.; Gusmão, K. B.; *Appl. Catal. A-Gen.*, **2013**, 462–463, 1.
- ⁸⁷ Majdoub, L. E.; Shi, Y.; Yuan, Y.; Zhou, A.; Abutartour, A.; Xu, Q.; *Appl. Surf. Sci.*, **2015**, 353, 376.
- ⁸⁸ Greco, P. P.; Stedile, F. C.; dos Santos, J. H. Z.; *J. Molec. Catal. A-Chem.*, **2003**, 197, 233.
- ⁸⁹ Abedi, S.; Abdouss, M.; Daftari-Besheli, M.; Moghimi, A.; Ghafelehbash, S. M.; Pourian, M. A.; *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **2014**, 24, 416.
- ⁹⁰ Zhao, Y.; Wang, L.; Yu, H.; Jing, G.; Li, C.; Chen, Y.; Saleem, M.; *J. Polym. Res.*, **2014**, 21, 470.
- ⁹¹ Kyung, J. C.; Soares, J. B. P.; Penlidis, A.; *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, 201, 552.
- ⁹² Hamilton, P.; Song, H.; Luss, D.; *AIChE J.*, **2007**, 53, 687.
- ⁹³ Jiang, B.; Yang, Y.; Du, L.; Wang, J.; Yang, Y.; Stapf, S.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**, 52, 2501.
- ⁹⁴ Kurek, A.; Xalter, R.; Stürzel, M.; Mülhaupt R.; *Macromolecules.*, **2013**, 46, 9197.
- ⁹⁵ Wang, J.; Gao, H.; Wang, W.; Zhao, Z.; Sun, T.; Feng, L.; *Polym. Int.*, **2006**, 55, 299.
- ⁹⁶ Silveira, F.; A estrutura de metalocenos híbridos, homogêneos e suportados, e seu efeito na *performance* em polimerizações de etileno. Porto Alegre: UFRGS, 2008. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

-
- ⁹⁷ Brambilla, R.; Radtke, C.; dos Santos, J. H. Z.; Miranda, M. S. L.; *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **2009**, *51*, 70.
- ⁹⁸ Brambilla, R., Laboratório de Catálise e Polímeros K106, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011. (Comunicação oral).
- ⁹⁹ Zhuravlev, L.T.; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.*, **2000**, *173*, 1.
- ¹⁰⁰ Burneau, A.; Barrès, O.; Gallas, J. P.; Lavalley, J. C.; *Langmuir*, **1990**, *6*, 1364.
- ¹⁰¹ Craievich, A. F.; *Mater. Res.*, **2002**, *5*, 1.
- ¹⁰² Coppens, M. O.; *Colloids Surfaces A.*, **2001**, *187–188*, 257.
- ¹⁰³ Canevarolo Jr., S.V.; *Técnicas de Caracterização de Polímeros*; Artliber: São Paulo, 2004.
- ¹⁰⁴ Rongo, L.; *Ziegler-Natta catalysts: Mechanistic study via high throughput screening methodologies*. PHD in technical science, cycle XXV, University of Naples Federico II.
- ¹⁰⁵ Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, *60*, 309.
- ¹⁰⁶ Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, *73*, 373.
- ¹⁰⁷ Sing, K. S. W.; Everet, D. H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pieroti, R. A.; J. Rouquerol; Siemieniowska, T.; *Pure & Appl. Chem.*, **1985**, *57 (4)*, 603.
- ¹⁰⁸ Teixeira, V. G.; Coutinho, F. M. B.; Gomes, A. S.; *Quím. Nova.*, **2001**, *24*, 808.
- ¹⁰⁹ Donohue, M. D.; Aranovich, G. L.; *Adv. Colloid Interf. Science.*, **1998**, *76-77*, 137.
- ¹¹⁰ Venugopal, E.; Aswal, V. K.; Kumaraswamy, G.; *Langmuir.*, **2013**, *29*, 9643.
- ¹¹¹ Hench, L. L.; West, J. K.; *Chem. Rev.*, **1990**, *90*, 33.
- ¹¹² Brambilla, R.; Pires, G. P.; dos Santos, J. H. Z.; Miranda, M. S. L.; *J. Colloid Interf. Sci.*, **2007**, *312*, 326.
- ¹¹³ Srinivasan, G.; Sander, L. C.; Müller, K.; *Anal. Bioanal. Chem.*, **2006**, *384*, 514.
- ¹¹⁴ Brambilla, R.; dos Santos, J. H. Z.; Miranda, M. S. L.; Frost, R. L.; *Thermochim. Acta.*, **2008**, *469*, 91.
- ¹¹⁵ Swann, G. E. A.; Patwardhan, S. V.; *Clim.Past.*, **2011**, *7*, 65.
- ¹¹⁶ Fidalgo, A.; Ilharco, L. M.; *J. Non-Cryst. Solids.*, **2001**, *283*, 144.
- ¹¹⁷ Fidalgo, A.; Ciriminna, R.; Ilharco, L. M.; Pagliaro, M.; *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 6686.
- ¹¹⁸ Ramezani, M.; Vaezi, M. R.; Kazemzadeh, A.; *Appl. Phys. A.*, **2015**, *119 (3)*, 845.
- ¹¹⁹ Chang, H.; Tu, K.; Wang, X.; Liu, J.; *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 30647.
- ¹²⁰ Wu, S. H.; Mou, C. Y.; Lin, H. P.; *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42 (9)*, 3862.
- ¹²¹ Muñoz-Escalona, A.; Méndez, L.; Sancho, J.; Lafuente, P.; Peña, B.; Michiels, W.; Hidalgo, G.; Martínez-Nuñez, M. F.; Em: W. Kaminsky (Ed.), *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*, Springer, Heidelberg, Vol. 38, 1999.
- ¹²² Sultan, S. R.; Fernando, W. J. N.; Sata, S. A.; *J. Math. Chem.* **2012**, *50*, 1060.

-
- ¹²³ de Freitas, A. J. D.; dos Santos, J. H. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2011**, *119*, 3051.
- ¹²⁴ Ahmad, R. S. A.; Saremi, M. G.; Amoli, B. N.; Izadi, H.; *Polym. Composite.*, **2012**, *33* (10), 1858.
- ¹²⁵ Rimmer, C. A.; Sander, L. C.; Wise, S. A.; Dorsey, J. G.; *J. Chromatogr. A.*, **2003**, *1007*, 11.
- ¹²⁶ Ronca, S.; Forte, G.; Tjaden, H.; Yao, Y.; Rastogi, S.; *Polymer*, **2012**, *53*, 2897.
- ¹²⁷ dos Santos, J. H. Z.; Greco, P. P.; Stedile, F. C.; Dupont, J.; *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **2000**, *154* 103.
- ¹²⁸ Al-Oweini, R.; El-Rassy, H.; *J. Mol. Struct.*, **2009**, *919*(1-3), 140.
- ¹²⁹ Fujita, T.; Kawai, K.; *Top. Catal.*, **2014**, *57*, 852.
- ¹³⁰ Li, W.; Chen, T.; Guan, C.; Gong, D.; Mu, J.; Chen, Z.; Zhou, Q.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2015**, *54*, 1478.
- ¹³¹ Damavandi, S.; Samadieh, N.; Ahmadjo, S.; Etemadinia, Z.; Zohuri, G. H.; *Eur. Polym. J.*, **2015**, *64*, 118.