

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

PAULA PALMEIRA GRECO

**METALOCENOS SUPORTADOS PARA A POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO:
EFEITO DO USO DE ESPAÇADORES NA SUPERFÍCIE DA SÍLICA**

Porto Alegre

Dezembro, 2008.

PAULA PALMEIRA GRECO

**METALOCENOS SUPORTADOS PARA A POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO:
EFEITO DO USO DE ESPAÇADORES NA SUPERFÍCIE DA SÍLICA**

Tese apresentada objetivando a obtenção do título de Doutora em Ciência dos Materiais, à Universidade Federal do Rio Grande do Sul, no Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. João Henrique Z. do Santos

Porto Alegre

Dezembro, 2008.

AGRADECIMENTOS

- À minha família e ao meu namorado, por toda compreensão, paciência e amor dedicados nestes últimos meses.

- Ao meu querido orientador João Henrique Z. dos Santos; por ter acreditado em mim desde o princípio, por todo incentivo e ajuda ao longo dos últimos anos para que fosse possível a conclusão desta tese e por, literalmente, colocar “a mão na massa” comigo nos momentos de aperto.

- Ao Estevam Soster, pela conclusão da parte experimental neste último ano e amizade.

- Ao Adriano Fish, pela ajuda com as reações cinéticas e amizade.

- A todos meus queridos velhos e novos amigos do Laboratório de Catálise Ziegler-Natta (ou K106?).

- À Dra. Maria Lujan Ferreira (Plapiq, Bahia Blanca, Argentina), pela realização de modelagem molecular dos sistemas funcionalizados.

- Aos meus colegas de trabalho, em especial Sérgio Guimarães e Tiago Machado, pelo incentivo na conclusão desta tese e por permitirem minha ausência por um certo período para que eu pudesse desenvolver esta pesquisa.

RESUMO

A homopolimerização de etileno foi investigada utilizando o catalisador $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ suportado em sílicas modificadas quimicamente com diferentes espaçadores. Dentre eles, foram utilizados Me_3SiCl , Me_2HSiCl , Ph_3SiCl , polimetilhidrossiloxano (PMHS), GeCl_4 , SnCl_4 ou PbCl_2 . As interações organossilano-sílica, zirconoceno-silanos suportados e zirconoceno suportado-silanos suportados foram estudadas através do método teórico ICONC. Os teores de metal foram determinados por Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS), enquanto a modificação química da superfície da sílica foi monitorado por Espectroscopia molecular no infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) ou Espectroscopia molecular no infravermelho de refletância difusa (DRIFTS). As espécies zirconocenas superficiais foram investigadas por Espectroscopia de raio-X (XPS). A morfologia dos sistemas catalíticos e polímeros obtidos foram caracterizados por Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e a distribuição de metal do sistema contendo PMHS foi estudada por Microsonda eletrônica (EPMA). Estes sistemas catalíticos produziram polietilenos com estreita polidispersidade e alta atividade catalítica utilizando metilaluminoxano como cocatalisador. Os efeitos da modificação química da sílica na performance catalítica são apresentados e discutidos.

Palavras-chave: sílica, espaçadores, polimerização, metaloceno suportado.

ABSTRACT

The homopolymerization of ethylene was investigated using the catalysts of $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ supported on chemically modified silica with different spacers. The spacers used were Me_3SiCl , Me_2HSiCl , Ph_3SiCl , polymethylhydrosiloxane (PMHS), GeCl_4 , SnCl_4 or PbCl_2 . The organosilanes-silica, zirconocene-supported silanes and supported zirconocene-supported silanes interactions were studied by ICONC method. The metal contents were determined by Rutherford backscattering spectrometry (RBS), while the chemical modification of the silica surface was monitored by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) or Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS). The zirconocene surface species were investigated by X-ray spectroscopy (XPS). The morphology of these catalytic systems and polymers were evaluated by Scanning electron microscopy (SEM) and the metal distribution for the PMHS systems was studied by Electron microprobe analysis (EPMA). These catalytic systems produced polyethylene with a narrow molecular weight distribution and high catalyst activities using methylaluminoxane as co-catalyst. The effects of the chemical modification of the silica on the catalyst performance are presented and discussed.

Keywords: silica, spacers, polymerization, supported metallocene.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Número de publicações envolvendo metallocenos no período de 1998-2007.....	14
Figura 2. Crescimento do mercado de poliolefinas baseadas em metallocenos desde 1999.....	15
Figura 3. Teor de Zr na sílica a partir de uma solução 1,5% Zr/SiO ₂ de (<i>n</i> BuCpZrCl ₂) (□) e atividade do sistema catalítico na homopolimerização de etileno utilizando MAO como cocatalisador (Δ) como uma função da concentração do modificador Ph ₃ SiCl.....	43
Figura 4. Espectro IR nas regiões 3800 – 3300 cm ⁻¹ e 3200 – 2200 cm ⁻¹ de: (a) SiO ₂ desidroxilada a 450°C por 16h sob vácuo; (b) mesmo que em (a) seguida de impregnação a 25°C com uma solução de dicloreto de metila com 1,0% Si/SiO ₂ de Ph ₃ SiCl; (c) mesmo que em (b) seguido de impregnação a 25°C com uma solução de tolueno com 0,32% Zr/SiO ₂ de (<i>n</i> BuCp) ₂ ZrCl ₂ . O lado direito do espectro está multiplicado por uma fator de 6.....	44
Figura 5. Espectro IR nas regiões 3800 – 3500 cm ⁻¹ e 3100 – 2100 cm ⁻¹ de: (a) SiO ₂ desidroxilada a 450°C por 16h sob vácuo; (b) mesmo que em (a) seguida de impregnação a 25°C com uma solução de dicloreto de metila com 0,3% Si/SiO ₂ de Me ₂ SiHCl; (c) mesmo que em (b) seguido de impregnação a 25°C com uma solução de tolueno com 0,12% Zr/SiO ₂ de (<i>n</i> BuCp) ₂ ZrCl ₂ . O lado direito do espectro está multiplicado por uma fator de 3.....	48
Figura 6. Sílica (1 1 1) – O – SiMe ₃	53
Figura 7. Sílica (1 1 1)≡SiCl* SiMe ₃ O – Si≡sílica (1 1 1).....	54
Figura 8. Sílica (1 1 1)≡SiH* ClMe ₂ SiO – Si≡sílica (1 1 1).....	55
Figura 9. Sílica (1 1 1) – OZr(<i>n</i> BuCp) ₂ ZrCl ₂	57
Figura 10. Sílica (1 0 0)(O) ₂ SiMe ₂	58
Figura 11. Sílica (1 0 0)(O) ₂ SiMeCl.....	58
Figura 12. Sílica (1 0 0) – OZr(<i>n</i> BuCp) ₂	59
Figura 13. Sílica (1 1 1) – OZr(<i>n</i> BuCp) ₂ CH ₃ --- ClMe ₂ Si – O – sílica (1 1 1) (próximo ao zirconoceno e ao silano suportado). A seta mostra a direção do deslocamento do zirconoceno para evitar ações inter-repulsivas.....	63
Figura 14. Sílica (1 1 1) – OZr(<i>n</i> BuCp) ₂ H --- Me ₂ ClSi – O – sílica (1 1 1).....	63

- Figura 15.** Teor de Zr imobilizado (■) sobre sílicas funcionalizadas com diversos teores de PMHS, a partir de uma solução de $(nBuCp)_2ZrCl_2$ correspondente a 1,5% Zr/SiO₂ e atividade catalítica em polimerização de etileno (□) dos catalisadores suportados resultantes, cocatalisados por MAO.....71
- Figura 16.** Espectro fotoeletrônico de alta resolução na região 2p do Si para o sistema $(nBuCp)_2ZrCl_2$ suportado sobre sílica funcionalizada com PMHS (0,3 % Si/SiO₂). Componentes de ajuste e suas somas.....73
- Figura 17.** Espectros de DRIFTS de: (a) SiO₂ desidroxilada a 450 °C por 16 h sob vácuo; (b) o mesmo de (a), seguido de impregnação de uma solução de PMHS (tolueno) correspondendo a 0,3 % Si/SiO₂; (c) o mesmo de (b), seguido de *grafting* de uma solução de $(nBuCp)_2ZrCl_2$ (tolueno), correspondendo a 1,5 % Zr/SiO₂ (teor de Zr resultante: 0,38 % Zr/SiO₂). No detalhe, a região de 3000 a 2800 cm⁻¹ foi ampliada por um fator de três.....74
- Figura 18.** Relação entre a razão Zr/SiO₂ amostrada e o ângulo de detecção para a amostra $(nBuCp)_2ZrCl_2$ imobilizada sobre sílica funcionalizada com PMHS (3,0 % Si/SiO₂).....76
- Figura 19.** Atividade catalítica dos sistemas homogêneos na polimerização de etileno em função da concentração de PMHS adicionada ao sistema.....78
- Figura 20.** Micrografias obtidas por SEM para os sistemas: Parte superior: 3,00 % Si/SiO₂; parte inferior: 0,15 % Si/SiO₂. Esquerda: micrografias de SEM dos catalisadores. Direita: mapeamento de distribuição de Zr no grão de catalisador resultante.....79
- Figura 21.** Efeito da razão do teor de Sn imobilizado sobre a sílica no teor de metalocenos imobilizado. Teores determinados por XPS.....82
- Figura 22.** Efeito da percentagem de Sn na superfície da sílica no sistema catalítico $(nBuCp)_2ZrCl_2/Sn/SiO_2$ na atividade catalítica em polimerização de etileno.....83
- Figura 23.** Efeito do teor de Zr no sistema $(nBuCp)_2ZrCl_2/Sn/SiO_2$ na atividade catalítica em polimerização de etileno.....83
- Figura 24.** Influência da razão Al/Zr na atividade catalítica de polimerização do etileno. Reações de polimerização realizadas em tolueno, a 1 atm de etileno a 60°C com $[Zr] = 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: (■) $(nBuCp)_2ZrCl_2$; (●) $(nBuCp)_2ZrCl_2/SiO_2$; (▲) $(nBuCp)_2ZrCl_2/Sn/SiO_2$84
- Figura 25.** Micrografias obtidas por SEM. (a) SiO₂; (b) $(nBuCp)_2ZrCl_2$ suportado em sílica modificada com SnCl₄ (0,14 % Sn/SiO₂ e 0,3 % Zr/SiO₂); (c) polietileno. Condições de polimerização: P = 1 atm ; $[Zr] = 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (tolueno ; T = 40°C.....88

- Figura 26.** Influência da temperatura na atividade catalítica de polimerização do etileno. Reações de polimerização realizadas em tolueno, a 1 atm de etileno, com $[Zr] = 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: (■) $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$; (●) $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{SiO}_2$; (▲) $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{Sn}/\text{SiO}_2$. Cocatalisador: MAO (Al/Zr = 2000).....**90**
- Figura 27.** Cinética de reação do $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ homogêneo. Condições de polimerização: $P_{\text{eteno}} = 5 \text{ atm}$, $[Zr] = 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (tolueno), Al/Zr = 1500, $T = 60^\circ\text{C}$**94**
- Figura 28.** Cinética de reação do $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ suportado em sílica (0,85% Zr/SiO₂). Condições de polimerização: $P_{\text{eteno}} = 5 \text{ atm}$, $[Zr] = 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (tolueno), Al/Zr = 1500, $T = 60^\circ\text{C}$**95**
- Figura 29.** Cinética de reação do $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ suportado em sílica modificada com SnCl₄ (0,3% Zr/SiO₂ e 0,14% Sn/SiO₂). Condições de polimerização: $P_{\text{eteno}} = 5 \text{ atm}$, $[Zr] = 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (tolueno), Al/Zr = 1500, $T = 60^\circ\text{C}$**95**
- Figura 30.** Isotermas de adsorção das sílicas modificadas com SnCl₄ (-▲-); GeCl₄ (-□-) e PbCl₂ (-●-) em diferentes concentrações.....**97**
- Figura 31.** Relação entre área específica (SBET) determinada pelo método BET e os raios atômicos do Ge, Sn e Pb.....**99**
- Figura 32.** Espectros IR de: (a) SiO₂ desidroxilada a 450°C por 16h sob vácuo; (b) mesmo que em (a) seguida de impregnação a 25°C com uma solução de dicloreto de metila com 0,03 % Pb/SiO₂ de PbCl₂; (c) mesmo que em (b) seguido de impregnação a 25°C com uma solução de tolueno a 0,023 % Zr/SiO₂ de $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$**100**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Teor de $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ na sílica e atividade catalítica na homopolimerização de etileno para diferentes modificadores organossilanos com diferentes concentrações. Para fins de comparação, resultados para metallocenos homogêneos e suportados diretamente sobre sílica foram incluídos.....	47
Tabela 2. Propriedades dos PEs produzidos com diferentes catalisadores suportados $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$. Resultados do zirconoceno homogêneo estão incluídos para fins comparativos.....	49
Tabela 3. Reações de silanos em $\text{SiO}_2(1\ 1\ 1)$	56
Tabela 4. Reações de silanos e zirconoceno na $\text{SiO}_2(1\ 1\ 1)$ e na $\text{SiO}_2(1\ 0\ 0)^a$	61
Tabela 5. Interações entre zirconoceno e silanos suportados (II).....	64
Tabela 6. Dados do XPS para as regiões do Si, O e Cl.....	67
Tabela 7. Teores de $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ imobilizados sobre sílica e atividade catalítica em polimerização de etileno para sistemas modificados com diferentes organossilanos (0,3% Si/ SiO_2). Para fins comparativos, dados referentes ao sistema homogêneo e suportado sobre sílica não-funcionalizada foram incluídos.....	72
Tabela 8. Teores de Zr nas sílicas funcionalizadas com PMHS, determinados por RBS e XPS. Dados de energia de ligação (BE) para o sinal $3d^{5/2}$, e largura a meia altura (FWHM) dos sinais.....	77
Tabela 9. Características dos polímeros produzidos com diferentes sistemas suportados de $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	80
Tabela 10. Características dos polietilenos produzidos pelo sistema homogêneo $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ em presença de diferentes teores de PMHS.....	80
Tabela 11. Energia de ligação (BE) para o nível de Zr $3d^{5/2}$	87
Tabela 12. Efeito da razão Al/Zr nas características dos polietilenos. Condições de polimerização: P = 1 atm ; [Zr] = 10^{-5} mol·L ⁻¹ (tolueno) ; T = 60°C ; tempo de reação : 30 min.....	89
Tabela 13. Efeito da temperatura de polimerização nas propriedades dos polietilenos. As condições de polimerização foram: P = 1 atm ; [Zr] = 10^{-5} mol·L ⁻¹ (tolueno) ; Al/Zr = 2000 ; tempo de reação : 30 min.....	92

Tabela 14. Constantes de propagação (k_p) e desativação (k_d), intervalo de confiança e variância experimental estimada (σ_{exp}^2) para os sistemas catalíticos homogêneo, suportado em sílica e suportado em sílica modificada com $SnCl_4$	93
Tabela 15. Matriz de correlação dos parâmetros (V) para o catalisador homogêneo $((nBuCp)_2ZrCl_2)$	93
Tabela 16. Matriz de correlação dos parâmetros (V) para o catalisador suportado em sílica $((nBuCp)_2ZrCl_2/SiO_2)$	94
Tabela 17. Matriz de correlação dos parâmetros (V) para o catalisador suportado em sílica modificada com $SnCl_4$ $((nBuCp)_2ZrCl_2/Sn/SiO_2)$	94
Tabela 18. Estudo da área superficial dos catalisadores suportados em sílica modificada.....	98
Tabela 19. Teor de metal fixado na sílica e atividade catalítica na homopolimerização de etileno para diferentes modificadores. Para fins comparativos, dados referentes aos sistemas homogêneo e suportado diretamente sobre sílica foram incluídos.....	101

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

APTOS	Aminopropiltriétoxisilano
BE	Energia de ligação
DRIFTS	Espectroscopia molecular no infravermelho de refletância difusa
EPMA	Microsonda eletrônica
FT-IR	Espectroscopia molecular no infravermelho com transformada de Fourier
MAO	Metilaluminoxano
MMT	Montmorilonita
PDI	Índice de polidispersidade
PE	Polietileno
PMHS	Polimetilhidrossiloxano
RBS	Espectrometria de retroespalhamento Rutherford
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
TEOS	Tetraetoxisilano
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1. Imobilização direta do metaloceno sobre a superfície da sílica.....	20
2.2. Imobilização sobre sílica funcionalizada com MAO.....	22
2.3. Síntese do metaloceno <i>in situ</i> sobre o suporte.....	24
2.4. Imobilização sobre sílica híbrida	26
2.5. Imobilização sobre sílica modificada com espaçadores	27
3. OBJETIVO GERAL.....	32
3.1. Objetivos específicos	32
4. EXPERIMENTAL.....	33
4.1. Materiais.....	33
4.2. Preparação dos catalisadores suportados.....	33
4.3. Caracterização dos catalisadores.....	34
4.4. Reações de polimerização.....	38
4.5. Caracterização dos polímeros.....	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
5.1. Sílicas modificadas com os organossilanos Ph_3SiCl , Me_3SiCl e Me_2SiHCl	42
5.2. Estudo teórico sobre o efeito dos organossilanos Me_3SiCl , Me_2HSiCl e Ph_3SiCl na imobilização de $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ em sílica.....	51
5.3. Sílicas modificadas com polimetilhidrossiloxano (PMHS).....	70
5.4. Sílicas modificadas com SnCl_4	82
5.5. Sílicas modificadas com GeCl_4 e PbCl_2	96

6. CONCLUSÃO.....	102
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	104
8. APÊNDICE A.....	109

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de tecnologias baseadas em catalisadores metallocenos representou uma revolução na polimerização por catalisadores de coordenação desde a descoberta dos catalisadores Ziegler-Natta. Embora passado cerca de 30 anos desde a descoberta acidental do sistema catalítico constituído pelo metalloceno Cp_2ZrCl_2 e o cocatalisador metilaluminoxano (MAO), pesquisas com esses sistemas catalíticos são bastante atuais e relevantes. A Figura 1 representa a freqüência de publicações na literatura aberta envolvendo metallocenos, seja em termos de sistemas catalíticos, como nos materiais poliméricos passíveis de serem obtidos com esses sistemas catalíticos.

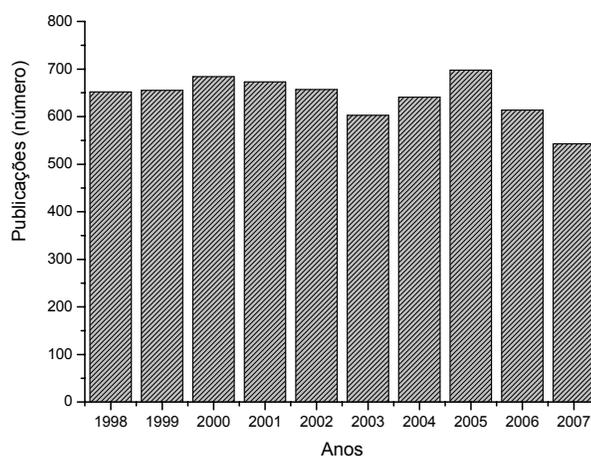


Figura 1. Número de publicações envolvendo metallocenos no período de 1998-2007.

Fonte: web of science.¹

De acordo com a Figura 1, o número de publicações vem se mantendo nos últimos 10 anos em uma média superior a 500 publicações/ano.

¹ Fonte: <http://apps.newisiknowledge.com>. Acessado em 16.01.2008.

Recentes previsões, provenientes de diversas fontes, predizem um elevado crescimento do mercado de poliolefinas catalisadas por metalocenos. Uma recente previsão estimada pela ChemSystems indica que um forte crescimento ainda está por vir (Figura 2).

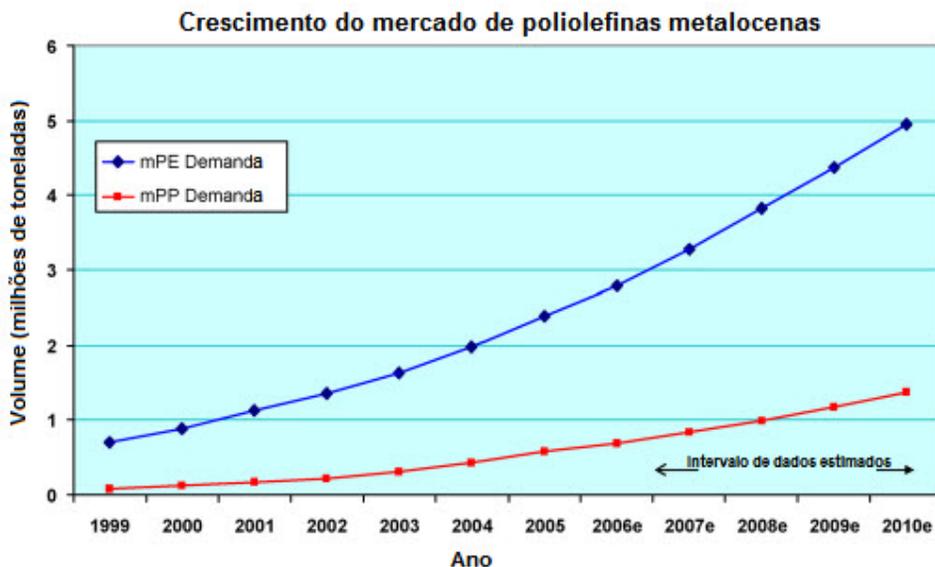


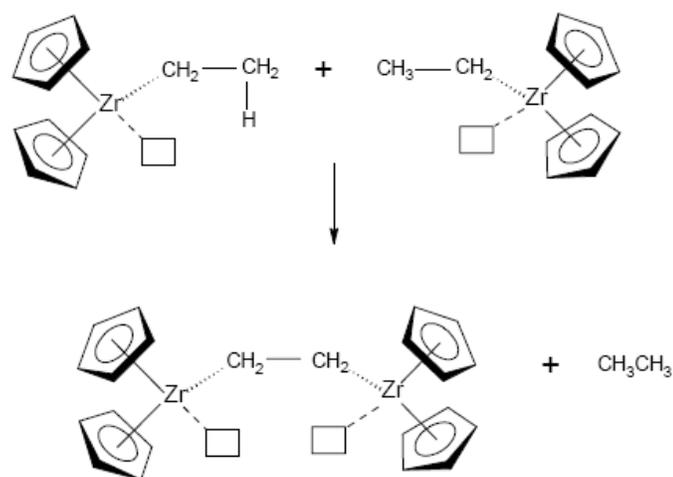
Figura 2. Crescimento do mercado de poliolefinas baseadas em metalocenos desde 1999.

FONTE: Chem Systems²

Os sistemas homogêneos metaloceno/metilaluminoxano (MAO) combinam alta atividade com a possibilidade de controlar as propriedades poliméricas [1-4]. Dependendo da geometria do ligante, estes catalisadores permitem um controle da regio- e estereorregularidade do homopolímero e da distribuição da massa molecular. Além disso, as propriedades poliméricas tais como resistência à temperatura, dureza, resistência ao impacto e transparência podem ser controladas através da estrutura do metaloceno. A rápida entrada no mercado de polietileno (PE) catalisado por metaloceno deve-se ao alto valor atribuído, como alta rigidez e resistência ao impacto, alta flexibilidade e resistência à ruptura, quando comparado aos PEs produzidos pelos catalisadores Ziegler-Natta.

² P.S. Chum, K.W. Swooger, Progress in Polymer Science 33 (2008) 797-819.

Infelizmente, metallocenos requerem grandes quantidades de MAO para atingir máxima atividade catalítica. Uma das funções deste cocatalisador no processo de polimerização é estabilizar o centro catalítico ativo impedindo a desativação bimolecular (Esquema 1). O excesso de MAO mantém as moléculas do catalisador afastadas umas das outras, impedindo uma aproximação e conseqüente desativação das espécies.[5] Através de estudos de UV-vis, Deffieux et al identificaram as possíveis espécies formadas através da desativação bimolecular.[6]



Esquema 1

A necessidade de altas quantidades de MAO para a ativação dos catalisadores metallocenos dificulta, em parte, sua aplicação comercial. Conseqüentemente, muitos esforços têm sido feitos não apenas para diminuir a quantidade de MAO na polimerização, mas também para encontrar um cocatalisador que o substitua.

Os metallocenos também apresentam outras desvantagens. Do ponto de vista tecnológico, até o presente momento, a maioria das poliolefinas é produzida por processos que possuem tecnologia Ziegler-Natta, em fase heterogênea. Um processo de polimerização em solução requer separação do polímero e remoção, recuperação e purificação do solvente. Por outro lado, processos em fase gasosa têm menor custo e consumo de energia. Como a maioria das plantas existentes opera em processos de fase gasosa e *slurry* com sistemas catalíticos heterogêneos, os catalisadores homogêneos devem ser suportados para maior aplicabilidade.

Além disso, a heterogeneização do metaloceno é desejável para evitar o entupimento do reator (*fouling*) com cristais de polímeros dispersos finamente, para prevenir o inchamento excessivo do polímero e produzir partículas de polímero com morfologia regular desejada. Neste sentido, este trabalho visa o desenvolvimento de catalisadores zirconocenos suportados em sílicas modificadas com espaçadores horizontais, com a finalidade de obter sistemas mais estáveis que aliem alta atividade catalítica.

No próximo capítulo, serão relatados alguns sistemas de heterogeneização de metalocenos em sílica, já conhecidos na literatura.

No capítulo 3 estão listados os objetivos do presente estudo e posteriormente, no capítulo 4, está a descrição dos materiais, procedimentos, equipamentos e técnicas de caracterização adotados.

Os resultados obtidos com estes sistemas podem ser vistos no capítulo 5. Iniciou-se este trabalho avaliando a capacidade que organossilanos (Me_3SiCl , Me_2HSiCl e Ph_3SiCl) possuem de espaçar horizontalmente as espécies catalíticas (capítulo 5.1). A adequação dos resultados obtidos foi avaliada através de um estudo teórico (capítulo 5.2). Outro organossilano estudado foi o polimetilhidrossiloxano (PMHS), como pode ser visto no capítulo 5.3.

Após investigar o efeito que organossilanos possuem como espaçadores horizontais, partimos para a avaliação do efeito que diferentes átomos centrais espaçadores poderiam ter nestes sistemas. Desta maneira, os espaçadores SnCl_4 , GeCl_4 e PbCl_2 foram estudados (capítulos 5.4 e 5.5, respectivamente).

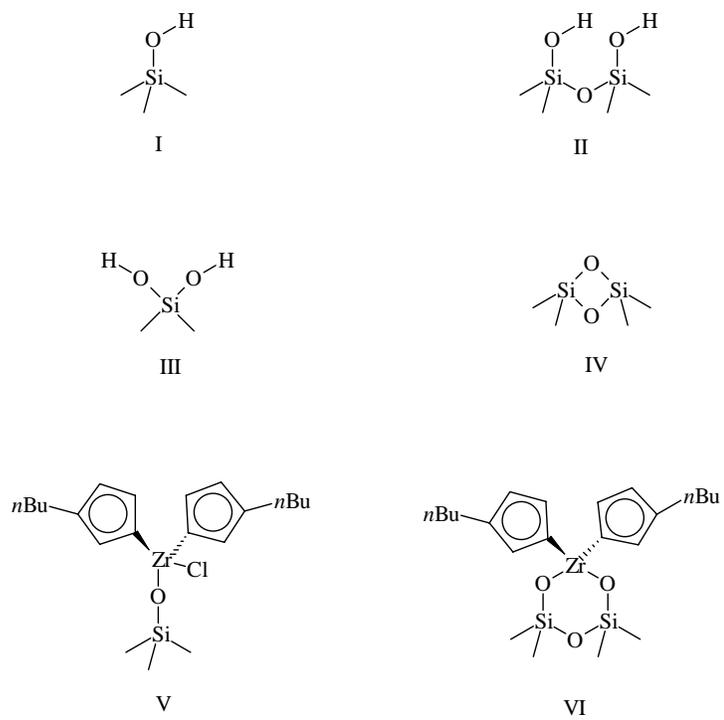
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Diversas alternativas para o emprego nas plantas industriais dos sistemas metalocênicos, como a imobilização de catalisador sobre um suporte sólido inerte antes do processo de polimerização, vêm sendo propostas. [7]

Dentre os suportes para a heterogeneização de catalisadores metalocênicos, a sílica é o mais utilizado.[7] Para a sua utilização como suporte, normalmente é submetida a alguma forma de tratamento, geralmente térmico, para remover a água, reduzir o número de grupos silanóis na superfície ou ambos. [7-8] Além da sílica, outros suportes vêm sendo utilizados, tais como bissuporte de sílica-magnésia[9], alumina [10], montimorilonita [11], cloreto de magnésio [12], MCM-41 [13], SBA-15 [14], zeólitas [15], diamante negro ultradisperso [16], resinas poliméricas [17, 18] e nanotubos de carbono [19], por exemplo.

Sílica é um dos óxidos mais simples porque sua superfície, pelo menos para temperaturas moderadas, é composta principalmente de grupos hidroxilas isolados (I) e, em menor extensão, vicinais (II) e geminais (III), assim como pontes de siloxano não reativas (Esquema 2). Os sítios ácidos/base de Lewis são ausentes a menos que tenham sido ativados a temperaturas muito altas e a acidez de Brønsted é baixa ou inexistente [20].

A densidade dos grupos silanóis na superfície de uma sílica completamente hidroxilada é da ordem de 4,5 – 5,0 OH nm⁻², dependendo do tipo de sílica [21], mas o tratamento térmico a 450°C reduz este número para 1,2 – 1,5 OH nm⁻² através da condensação dos silanóis [22]. Os grupos silanóis são capazes de reagir com ligantes tais como alcóxidos e cloretos organometálicos, eliminando um ou mais dos ligantes originais, sob forma de alcoóis ou HCl, por exemplo. Os metalocenos podem ser fixados na superfície da sílica pela eliminação do ligante cloreto com os átomos de hidrogênio dos grupos silanóis no suporte, gerando espécies superficiais mono- (V) ou bidentadas (VI), dependendo da densidade superficial dos grupos OH. (Esquema 2)



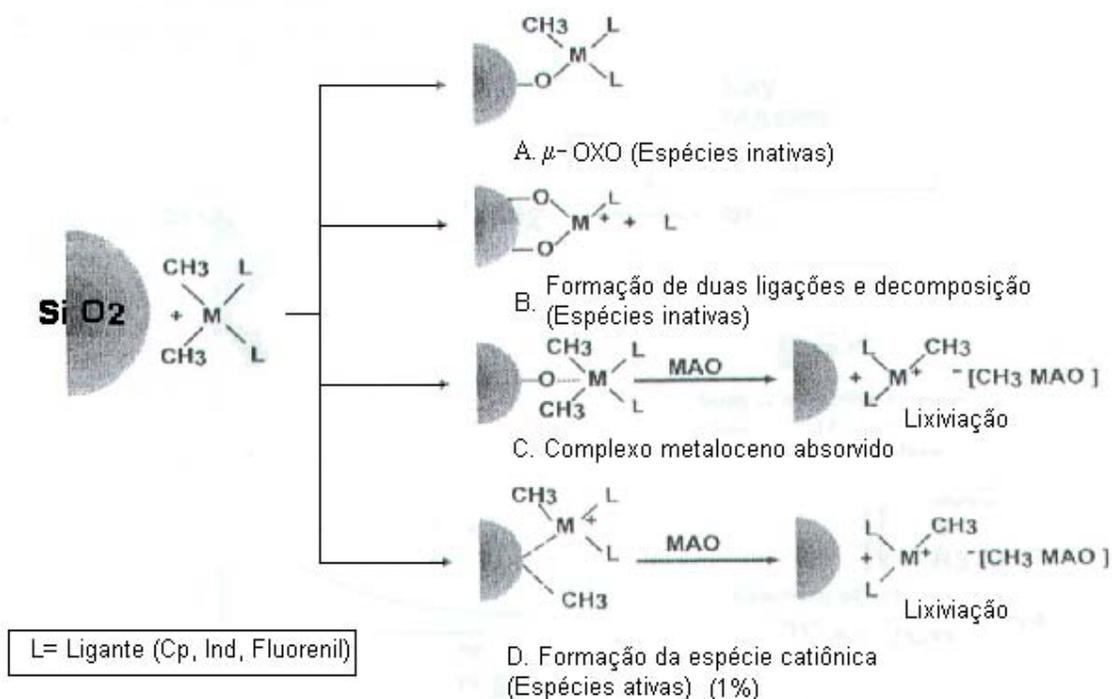
Esquema 2

Espécies monodentadas são sítios de polimerização potencialmente ativos. Contudo, a desativação pode ocorrer através de reação bimolecular entre os centros vizinhos.

Várias rotas de imobilização de metaloceno na superfície da sílica podem ser utilizadas, podendo ser classificadas em: imobilização direta sobre sílica, imobilização sobre sílica funcionalizada com MAO ou com outros tipos de cocatalisadores, síntese do metaloceno *in situ* sobre o suporte, imobilização sobre sílica híbrida e imobilização sobre sílicas modificadas com espaçadores.

2.1. Imobilização direta do metaloceno sobre a superfície da sílica

Consiste na reação entre os grupos silanóis da sílica e o grupo abandonador do catalisador (cloreto, hidreto ou metila) na presença de um solvente orgânico (Esquema 3) [23]. Marks et al. desenvolveram a maior parte do conhecimento que temos sobre as reações que acontecem entre os metalocenos e a sílica [24]. Dependendo da temperatura de calcinação aplicada à sílica, antes de suportar o metaloceno, diferentes complexos podem se formar na superfície, conforme Esquema 3.



Esquema 3

Segundo Muñoz-Escalona et al., a imobilização direta do metaloceno sobre a superfície da sílica pode gerar complexos $\mu\text{-Oxo}$ (espécies tipo A) ligadas covalentemente à sílica. A interação entre os metalocenos com a superfície da sílica gera outras espécies (tipo B). Dependendo da acidez de Brønsted da sílica, a adsorção do metaloceno pode ser acompanhada por decomposição significativa, quando a reação com grupos silanóis vicinais produz uma espécie tipo B (inativa) com duas ligações covalentes e dissociação de ligantes. Esta reação foi comprovada pelo monitoramento da decomposição do metaloceno adsorvido através de análise termogravimétrica acoplada a espectrômetro de massas. A partir de uma dada temperatura, o metaloceno começa a se decompor liberando gradualmente os ligantes. Por exemplo, quando Cp_2ZrCl_2 é suportado sobre sílica, foi observado que os ligantes ciclopentadienila (Cp) começam a ser liberados à 100°C . Por esta razão, condições de preparação suaves devem ser empregadas para se obter metalocenos suportados diretamente sobre suportes tipo sílica ou alumina. Resultados similares foram obtidos por Collins et al. [25] Espécies do tipo C também podem ser formadas quando uma grande quantidade de metaloceno é

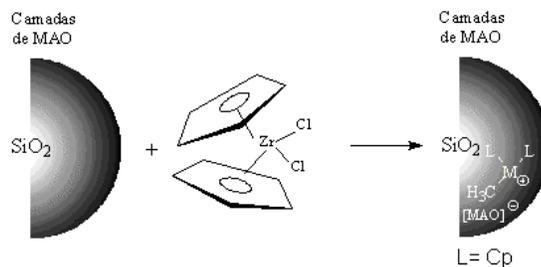
fixada sobre a sílica. Estima-se que apenas cerca de 1% das espécies geradas sobre a sílica são catiônicas (tipo D) e, portanto, ativas. Por essa razão, as atividades catalíticas de catalisadores metallocenos suportados são de uma ou duas ordens de magnitude inferiores aos seus análogos homogêneos. Se MAO for utilizado como cocatalisador para polimerização, poderá haver dessorção dos metallocenos fracamente ancorados à superfície (lixiviação), produzindo certa quantidade de metallocenos solúveis. Neste caso, a polimerização ocorre parte na solução e parte sobre o suporte. [23]

Alguns benefícios podem ser obtidos quando se suporta o metalloceno diretamente sobre sílica. Polímeros com maior massa molecular são obtidos e menor quantidade de MAO é, muitas vezes, requerida para a polimerização. A alta massa molecular é atribuída ao fato de que, estando os sítios ativos de polimerização fixos, ancorados sobre a superfície da sílica, reações de desativação bimolecular podem ser minimizadas.

Com relação à redução da quantidade de MAO necessária a garantir uma boa atividade catalítica, uma explicação reside na estabilidade das espécies catalíticas na superfície da sílica, que desempenha o papel de ligante volumoso, um dos papéis atribuídos ao MAO nos processos em solução. [26]

2.2. Imobilização sobre sílica funcionalizada com MAO

Essa rota de imobilização consiste no pré-contato do suporte com uma solução de MAO em solvente apolar, geralmente tolueno, seguido pela reação com o metalloceno. [23] (Esquema 4)



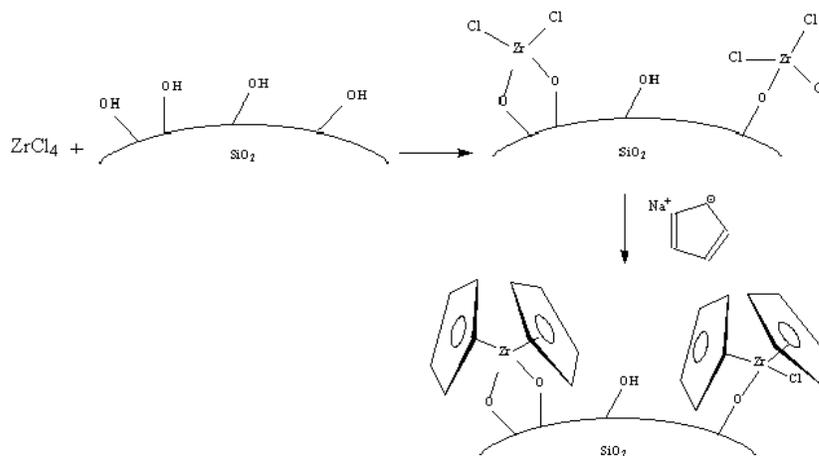
Esquema 4

A imobilização do metaloceno sobre sílicas modificadas com MAO ocorre através da extração de metila do MAO suportado pelo cloreto do zirconoceno, seguido de sua alquilação, formando espécies metalocênicas catiônicas. [23] Portanto, MAO adicional não seria, teoricamente, necessário para a ativação do catalisador, pois a espécie no suporte já estaria sob a forma catiônica. Sistemas desse tipo seriam assim ativos em presença de cocatalisadores de alquilalumínio comum (triethylalumínio, por exemplo), como ocorre com catalisadores Ziegler-Natta, cuja função, nesse caso, seria de alquilar o centro catalítico para dar início ao processo de polimerização [26].

Como os metalocenos são ligados ao suporte por ligações parcialmente iônicas, eles podem “flutuar” sobre a camada de MAO assemelhando-se, portanto aos sistemas homogêneos. O resultado é um sistema catalítico com atividades catalíticas intermediárias entre as obtidas por sistemas homogêneos e suportados diretamente sobre sílica. Devido à mobilidade das espécies ativas, pode ocorrer a desativação bimolecular, produzindo polímeros com pesos moleculares inferiores ao dos polímeros obtidos com sistemas suportados diretamente sobre sílica. [27]

2.3. Síntese do metaloceno *in situ* sobre o suporte

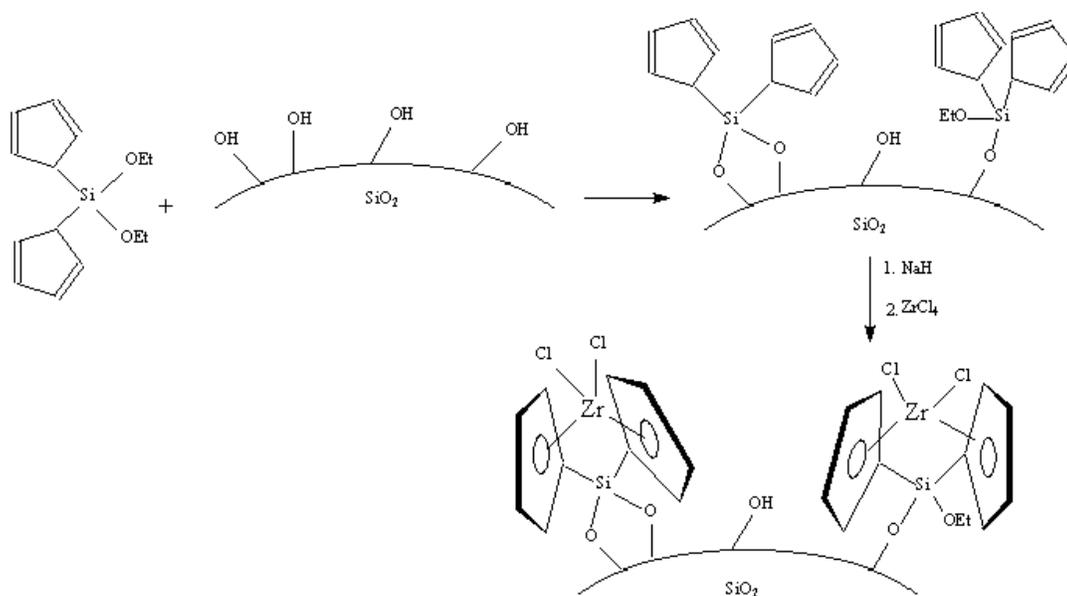
A síntese de metalocenos *in situ* sobre a superfície da sílica pode ser realizada por duas rotas distintas. Na primeira delas, os grupos silanóis da superfície são reagidos inicialmente com ligantes do tipo MCl_4 (onde $M = Ti, Zr$) e posteriormente com íons indenila ou ciclopentadienila (vide Esquema 5). [28,29]



Esquema 5

Segundo o Esquema 5, essa rota de síntese pode levar tanto a espécies monodentadas, como bidentadas. Dessa forma, a geração de espécies cataliticamente ativas vai depender da densidade de grupos silanóis, que por sua vez depende do tratamento térmico prévio dado à sílica. [28]

Na segunda rota, os grupos silanóis da superfície da sílica são reagidos com organossilanos contendo grupos ciclopentadieno ou indeno que são submetidos à desprotonação com o uso de uma base (como butilítio ou hidreto de sódio, por exemplo) para gerar os íons aromáticos para finalmente serem metalados com reagentes do tipo MCl_4 (Esquema 6).



Esquema 6

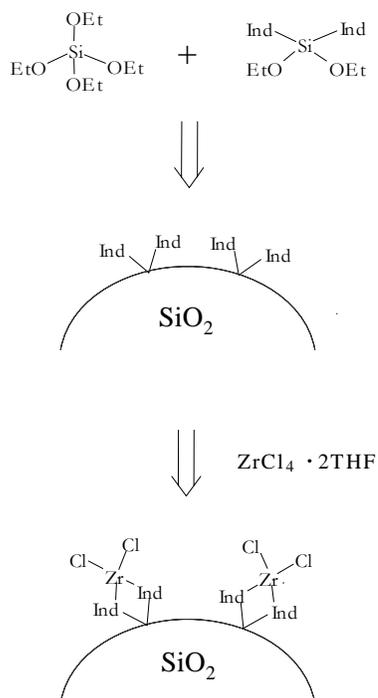
Comparando ambas as rotas, observa-se que a segunda leva à formação de sítios catalíticos mais expostos, o quê, por sua vez, pode-se traduzir em maior atividade catalítica. Nesta mesma direção, a síntese de sílicas híbridas pode gerar sistemas similares, conforme discussão mais adiante. A síntese de metalocenos *in situ* sobre a superfície da sílica pela segunda rota e aplicação na polimerização de olefinas foi realizada por Pakkanen et al. [30, 31] Todos os sistemas obtidos foram ativos na polimerização do etileno (Al/Zr= 1500-2000), produzindo polímeros com baixo índice de polidispersidade.

2.4. Imobilização sobre sílica híbrida

Um outro método de obtenção de metalocenos suportados sobre sílica é a síntese a partir de sílicas híbridas, conforme ilustrado no Esquema 7.

Essa rota de obtenção de catalisadores suportados difere-se das anteriores porque, ao invés de partir de uma sílica comercial e funcionalizá-la, realiza-se a síntese da sílica pelo método sol-gel, com o uso de alcoxisilanos, produzindo sílicas contendo grupos orgânicos em sua superfície. Para tal, tetraetoxisilano (TEOS) e silanos organofuncionalizados contendo indeno ou ciclopentadieno são co-hidrolisados. Após a formação do xerogel, o sólido resultante é submetido à desprotonação com o uso de uma base (como butilitio ou hidreto de sódio, por exemplo) para gerar os íons aromáticos para finalmente serem metalados com reagentes do tipo MCl_4 . [32]

A rota sol-gel para a imobilização de metalocenos apresenta a vantagem em relação às demais já discutidas, de não depender da disponibilidade de grupos silanóis isolados na superfície da sílica, visto que o grupo orgânico é incorporado à sílica pela co-hidrólise do TEOS com o organossilano que contém este grupo. A obtenção de sistemas metalocênicos suportados pela rota sol-gel e a aplicação na polimerização de α -olefinas foi realizada por dos Santos et al. Os xerogéis obtidos formaram sistemas altamente ativos na homo-polimerização do etileno, bem como na co-polimerização com 1-hexeno, mesmo em presença de outros cocatalisadores tais como trietilalumínio e tributílalumínio. [32]



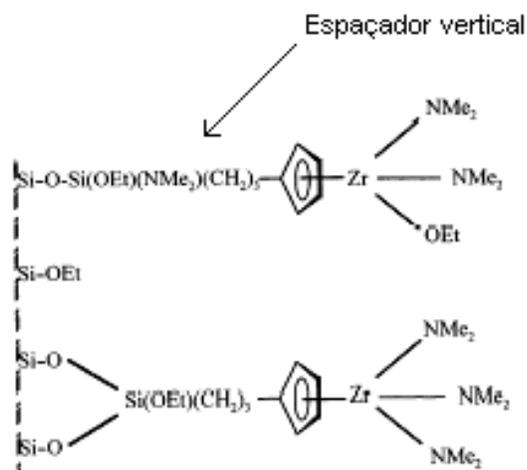
Esquema 7

2.5. Imobilização sobre sílica modificada com espaçadores

A geração de sítios ativos mais afastados da superfície do suporte ou entre si pode ser realizada com o uso de espaçadores. Os espaçadores podem ser classificados em dois grupos com distintas funções: espaçadores verticais e espaçadores horizontais.

2.5.1 Espaçadores Verticais

Os espaçadores verticais são colocados entre a superfície da sílica e as espécies metalocênicas com a função de melhorar o acesso do monômero aos sítios ativos pela diminuição dos efeitos estéricos provocados pela superfície do suporte, acarretando assim em um potencial aumento da atividade catalítica. [31]



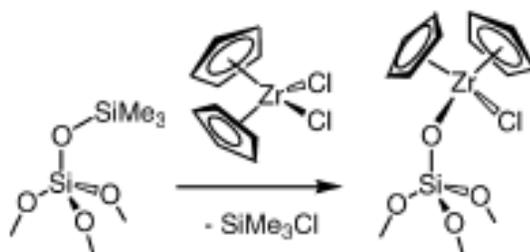
Esquema 8

Por exemplo, silanos organofuncionais contendo grupos isopropila ou aminopropil entre o silício ligado à sílica e o grupo ciclopentadienil foram utilizados por Uusitalo et al para a síntese de metalocenos *in situ* sobre o suporte conforme mostrado no Esquema 8. Neste caso, esses grupos possuíram a função de separar o centro catalítico da superfície da sílica com aumento significativo na atividade catalítica do sistema. [31]

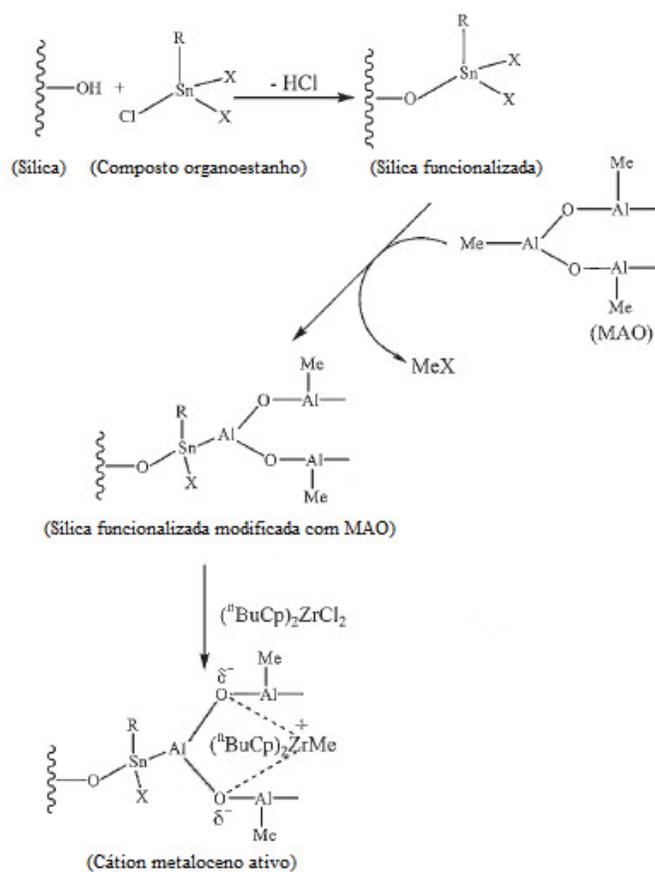
Alonso et al utilizaram como espaçadores éteres de silício (EtOSiMe_3 e $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{O}$) e silazano $((\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH})$. A modificação da superfície da sílica com os grupos SiMe_3 em baixas concentrações promoveu a fixação do metaloceno com liberação de ClSiMe_3 e formação das mesmas espécies catalíticas oxo (Esquema 9). Alta atividade catalítica foi obtida com éteres de silício, enquanto o espaçador silazano levou à desativação da superfície, resultando em baixa atividade catalítica na polimerização de etileno. [33]

Mais recentemente, o efeito da acidez de Lewis em sílica modificada com organoestanhos foi avaliado na polimerização de etileno por Akhtar et al. Os

resultados mostraram que maiores atividades catalíticas foram obtidas com os sistemas de maior acidez de Lewis, na seguinte ordem: $n\text{BuSn}(\text{OH})_2\text{Cl} > \text{MeSnCl}_3 > n\text{BuSnCl}_3$. O sistema suportado descrito acima pode ser visualizado no Esquema 10. [34]



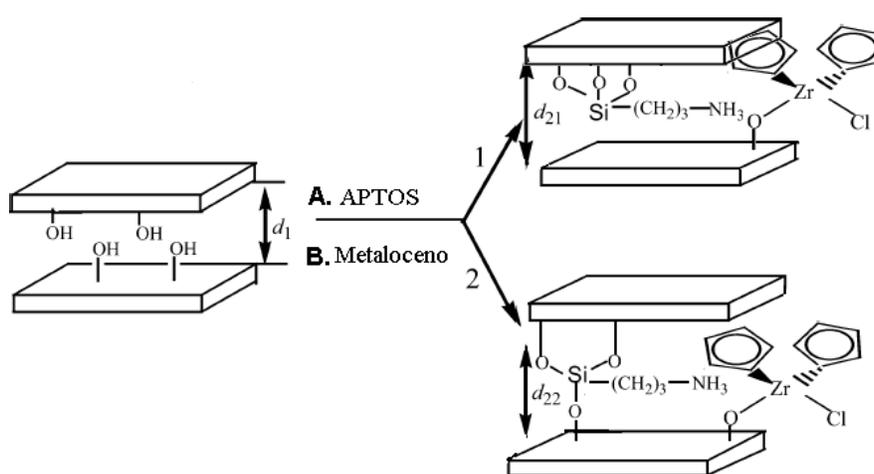
Esquema 9



Esquema 10

Também foi avaliada a funcionalização da sílica com hidreto de diisobutilalumínio ou triisobutilalumínio como suporte para zirconoceno na polimerização de olefinas. [34]

Uma outra aplicação de espaçadores verticais foi realizada por Liu et al [35] que modificaram a superfície da montmorilonita com aminopropiltrietoxissilano (APTOS) e imobilizaram o metaloceno sobre o suporte modificado.

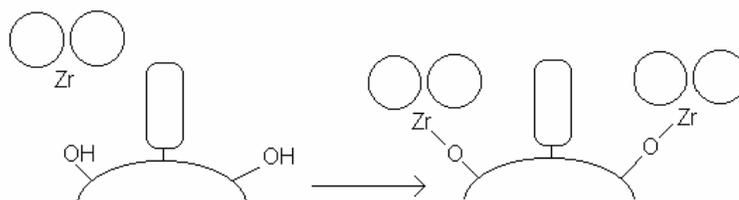


Esquema 11

Como mostrado no Esquema 11, o sistema suportado apresentou duas distâncias interlamelares (d_{21} e d_{22}) resultantes das duas formas possíveis de ligação do silano com as camadas da montmorilonita. Devido a essas duas distâncias, o metaloceno foi capaz de fixar-se em dois ambientes distintos, um mais e outro menos impedido estericamente. O copolímero de etileno-1-hexeno resultante da reação de copolimerização, utilizando o sistema $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MMT-APTOS}$ e MAO como cocatalisador, apresentou uma curva de distribuição de massa molecular bimodal. Esse resultado mostrou que catalisadores com único centro ativo em ambientes físicos e químicos diferentes podem produzir polímeros com uma curva de distribuição de massa molecular bimodal. [35]

2.5.2 Espaçadores Horizontais

Na polimerização em solução, um dos mecanismos de decomposição ou desativação de metallocenos é decorrente da reação bimolecular entre duas espécies de catalisador que podem gerar uma espécie binuclear inativa. [36-39] Nesse sentido, a imobilização sobre uma superfície na qual as espécies encontram-se imobilizadas, pode dificultar esse tipo de desativação, desde que as espécies encontrem-se afastadas umas das outras. Em catálise heterogênea, o uso de moléculas ou átomos volumosos na superfície evita a sinterização ou a formação de clusters sobre suportes. (Esquema 12)



Esquema 12

Os espaçadores poderiam ser obtidos, por exemplo, através da reação de organossilanos ou outros compostos orgânicos contendo grupos reativos com uma fração de grupos silanóis antes da etapa de imobilização do metalloceno, com o objetivo de gerar grupos silanóis residuais (sítios de imobilização) separados entre si. A quantidade do grupo modificador a ser imobilizado deve ser previamente estimada para garantir um número significativo de grupos silanóis para a imobilização do metalloceno. Surgiu-nos, assim, o questionamento do efeito que espaçadores, no caso horizontais, poderiam ter na natureza das espécies de superfície geradas, e conseqüentemente na atividade catalítica de metallocenos suportados.

OBJETIVO GERAL

Investigar o efeito de espaçadores horizontais no desempenho de catalisadores metallocênicos suportados.

3.1. Objetivos específicos

- Correlacionar a natureza do espaçador e os efeitos na atividade catalítica e nas propriedades dos polímeros gerados;
- Identificar o efeito resultante da interação espaçador – metalloceno suportado;
- Avaliar o efeito do átomo central espaçador (Si, Sn, Ge e Pb) na atividade catalítica e nas propriedades dos polímeros gerados.

PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Materiais

Sílica Grace 948 ($255 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) foi ativada sob vácuo ($P < 9,9 \times 10^{-8} \text{ atm}$) por 16 h a 450°C . O suporte foi resfriado a temperatura ambiente sob vácuo dinâmico e armazenado sob argônio. MAO (Witco, contendo 10% Al, em solução de tolueno, massa molar média $900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Cloreto de bis-*n*butil-ciclopentadienil zircônio ($(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$), cloreto de trifenilsilício (Ph_3SiCl), cloreto de trimetilsilício (Me_3SiCl), cloreto de dimetilsilício (Me_2SiHCl), tetracloreto de estanho (SnCl_4), polimetilhidrossiloxano (PMHS), cloreto de germânio (GeCl_4) e cloreto de chumbo (PbCl_2), fornecidos pela Aldrich ou Merck, foram utilizados conforme recebidos. Etileno, fornecido pela COPESUL e argônio foram desoxigenados e secos através de colunas contendo catalisador BTS (BASF) e colunas com peneiras moleculares (13 Å). Tolueno foi destilado sob atmosfera inerte em presença de sódio/benzofenona.

4.2. Preparação dos catalisadores suportados

Todos os experimentos foram realizados sob atmosfera inerte usando a técnica de Schlenk. Sílicas modificadas com organossilanos foram preparadas pela impregnação de 1,0 g de sílica termicamente ativada com uma solução (tolueno) correspondendo a 0,15 a 5,00 % Si/SiO₂. No caso de modificação de estanho, foi utilizado 0,3% Sn/SiO₂. Para os cloretos de Ge e Pb, foram adicionados de 0,1 a 1,0% M/SiO₂. A suspensão foi agitada por 30 min, seguido da remoção do solvente por vácuo. Ao sólido resultante foi adicionada uma solução de $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ correspondente a 1,5 % Zr/SiO₂. A suspensão foi então agitada por 1 h a 80°C . Após esse período, foi filtrada e lavada com 12 alíquotas de 2,0 mL de tolueno,

seguido de secagem a vácuo por 4 h. Procedimentos análogos foram realizados em ausência de organossilano, usando sílica diretamente.

4.3. Caracterização dos catalisadores

Diversas técnicas instrumentais complementares foram empregadas na caracterização dos catalisadores.

4.3.1 Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS)

Os teores de Zr nos catalisadores suportados foram determinados por RBS. Partículas prensadas de catalisadores (118,4 atm) foram bombardeadas com um feixe de partículas α de 2,0 MeV. Esse método baseia-se na determinação do número de contagens e na energia de partículas elasticamente espalhadas pelo potencial coulômbico dos núcleos dos átomos alvo. [40] A razão atômica Zr/Si foi determinada pelas intensidades relativas dos sinais no espectro, correspondentes a cada um dos elementos, e convertidos em percentagem mássica Zr/SiO₂. Mais detalhes da fundamentação teórica e delineamento experimental podem ser encontrados na literatura. [40]

4.3.2 Espectroscopia molecular no infravermelho com Transformada de Fourier

Espectros de transmissão FT-IR foram coletados em um equipamento Bomem MB-103 (32 varreduras, com resolução de 4 cm⁻¹). O estudo foi restrito à região de infravermelho médio (3800 – 2000 cm⁻¹) devido à forte absorção da sílica em número de ondas abaixo de 1300 cm⁻¹. Cerca de 30 mg de sílica Aerosil® foram pastilhadas ($\varnothing = 17$ mm) a 118,4 atm, e introduzidas em uma célula de Pyrex com

janelas de CaF_2 . A unidade foi ligada em uma linha de vácuo/argônio. A pastilha foi ativada sob vácuo ($P < 9,9 \times 10^{-8}$ atm) a 450°C por 16 h. O estudo de infravermelho foi conduzido com sílica pirogênica (Aerosil) porque essa é não-porosa e, quando compactada, produz pastilhas transparentes. Suas propriedades espectrais não diferem daquelas de sílicas precipitadas ou sol gel (como é o caso da sílica Grace, empregada na preparação dos catalisadores). [41]

As impregnações foram conduzidas empregando quantidades equivalentes de organossilanos utilizados na preparação dos catalisadores, seguido do metaloceno, em teores determinados através de RBS. Os componentes foram solubilizados em cloreto de metila, por ser mais fácil a remoção sob vácuo.

4.3.3 Espectroscopia molecular no infravermelho de refletância difusa (DRIFTS)

Os catalisadores sólidos foram analisados em um acessório de DRIFTS sob forma de pós, comprimidos manualmente dentro de um porta-amostra. Os espectros foram coletados à temperatura ambiente em um espectrômetro Bomem MB-102, co-adicionando 36 scans à resolução de 4 cm^{-1} . O estudo foi restrito na região central de infravermelho ($4000 - 1110 \text{ cm}^{-1}$) devido à forte absorção da sílica a frequências mais baixas. A discussão foi limitada à região de $4000 - 2000 \text{ cm}^{-1}$, por conter os estiramentos correspondentes às ligações OH, CH e SiH. Os espectros foram coletados em unidades de refletância e transformados em unidades de Kubelka-Munk (KM). Todas as medidas foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio.

4.3.4 Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS)

Os espectros fotoeletrônicos de raios-X foram obtidos em um sistema Esca PHI 5600 da Physical Electronics, dotado de uma fonte de Al $K\alpha$ monocromada ($1486,6 \text{ eV}$). Os espectros foram coletados à temperatura ambiente usando $23,5 \text{ eV}$

como energia de passo para as regiões do Si (2p) e Zr (3d). A resolução espectral foi de 0,05 eV.

As amostras foram montadas sob fita adesiva de cobre dentro de uma câmara de luvas, transferidas para antecâmara do equipamento com acessório adequado e evacuados por uma bomba turbomolecular até atingir a pressão de $9,9 \times 10^{-10}$ atm. Uma vez atingida essa pressão, o porta-amostra foi transferido para câmara de análise e evacuado até atingir a pressão de $4,9 \times 10^{-16}$ atm. O ângulo entre a superfície (amostra) e o detector foi variado entre 45° e 75° para fins de avaliação da profundidade de amostragem. Cerca de 50 scans, em média, foram coletadas para cada janela de análise selecionada. Os espectros foram tratados pelo software fornecido pelo fabricante. As energias foram corrigidas (carregamento) com relação ao átomo do Si (2p) a 103,3 eV. Para o metaloceno puro, foi corrigido com relação ao pico $4f^{7/2}$ a 84 eV, previamente misturado com o complexo organometálico. A corrente de neutralização (canhão de elétrons) foi de 21,4 mA.

Três medidas por amostras foram realizadas e a reprodutibilidade das medidas de XPS foi confirmada. Para cada espectro de XPS, deconvolução dos picos foi realizada na tentativa de avaliar a contribuição fotoeletrônica emitida por diferentes átomos e diferentes meios químicos. Os picos foram descritos como contribuição Gaussiana (da ordem de 80 %) e Lorentziana (a fim de levar em conta os efeitos da resolução instrumental na forma do pico).

4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e microsonda eletrônica (EPMA)

Os experimentos de SEM e EPMA foram realizados em um microscópio JEOL JXA-8900L dotado de detector WD/ED. Os catalisadores foram fixados sobre uma fita de carbono e revestidos com carbono por sputtering. A voltagem de aceleração foi de 20 kV e corrente de 3×10^{-8} A, para EPMA e de cerca de 1×10^{-10} A para SEM.

4.3.6 Método ICONC

O método Huckel estendido semi-empírico [42] têm sido extensivamente aplicado ao estudo da estrutura eletrônica de moléculas. No presente trabalho uma versão modificada deste método foi aplicada: ICONC, desenvolvida por Calzaferri et al. [43], o qual não envolve grandes esforços computacionais. Embora este método não calcule energias absolutas representativas, pode ser aplicado para prever tendências qualitativas no sistema modelo. ICONC tem sido utilizado para estudar o processo de adsorção-oxidação do CH_3OH no V_2O_5 [44], analisar catalisadores metallocenos e Ziegler-Natta [45] e catalisadores $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ [46]. Outros detalhes a respeito do cálculo EHMO (parâmetros, considerações) podem ser encontrados na literatura [43-46].

Cabe salientar que o principal mérito deste método é prover valiosas comparações relativas. Os resultados experimentais de FTIR têm sido levados em conta na visualização de estruturas superficiais de silanos, especialmente no caso de diversas opções que originam-se das reações. Apenas os valores de energia de reação nem sempre são suficientes para distinguir entre diferentes rotas possíveis. Rotas de reação não são apresentadas aqui. Apenas os estados inicial e final estão sendo considerados nos cálculos.

As variações de energia (ΔE s) relatadas foram calculadas pela soma das energias dos produtos menos a soma das energias dos reagentes, para cada reação. No caso do mínimo obtido nas distâncias O(suporte) – Si(organossilano), as energias são calculadas como a energia da molécula reagida na superfície e o produto liberado como gás (HCl), menos o suporte e as energias dos organossilanos (a uma distância infinita uma da outra).

Maiores detalhes a respeito de cada estrutura podem ser vistos no Anexo 1.

4.4. Reações de polimerização

Reações de polimerização foram realizadas com 250 mL de tolueno em um reator de vidro Pyrex (1 L), conectado a um banho termostático e equipado com agitador mecânico e entradas para argônio e etileno. MAO foi usado como catalisador a uma razão molar Al/Zr = 2000. Para cada experimento, uma quantidade de massa do sistema catalítico, equivalente a 10^{-5} mol.L⁻¹ de Zr foi suspensa em 10 mL de tolueno e transferido no reator sob argônio. As polimerizações foram realizadas sob pressão atmosférica de etileno, na faixa de temperatura entre 45 e 75°C, por 30 min. Etanol acidificado (HCl) foi empregado para interromper a polimerização. Os produtos foram separados por filtração, lavagem com água destilada, e secos a 60°C, a pressão reduzida. Cada reação foi repetida, no mínimo três vezes, sob condições idênticas, até obter desempenhos catalíticos similares.

4.4.1 Modelagem Matemática e Estimação de Parâmetros Cinéticos

Os experimentos foram realizados à temperatura constante, em um reator de aço inox (2L) com camisa de refrigeração/aquecimento. A temperatura do meio reacional foi controlada a partir de um banho termostático. O reator foi alimentado continuamente com eteno para manter a pressão do reator constante. A vazão de alimentação foi medida e é diretamente relacionada com a taxa de consumo de eteno devido a reação de polimerização. Como solvente de reação utilizou-se 1L de tolueno. MAO foi utilizado como cocatalisador a uma razão Al/Zr = 1500. As reações ocorreram a 60°C, com pressão de eteno igual a 5 atm.

Modelo:

A vazão de alimentação de eteno (F_M) foi modelada de acordo com as Equações 1 e 2.

$$F_M = k_p [M][S] \quad (1)$$

$$\frac{d[S]}{dt} = k_d [S] \quad (2)$$

Resolvendo a Equação 2, tem-se a expressão para a dinâmica dos sítios (Equação 3).

$$[S] = [S_o] e^{-k_d t} \quad (3)$$

Substituindo a Equação 3 na 1 tem-se a Equação 4.

$$F_M = k_p [M][S_o] e^{-k_d t} \quad (4)$$

Estimação dos parâmetros cinéticos:

A estimação dos parâmetros cinéticos k_p e k_d foi realizada por mínimos quadrados não-linear com restrição, implementado em MATLAB (função *fmincon*). Para tanto, a Equação precisa ser trabalhada de forma que a estimação resulte em um conjunto de parâmetros pouco correlacionado. Nesse sentido, definiu-se novos parâmetros para o modelo (Equações 5 e 6), conforme sugerido por Himmelblau. [47] Dessa forma, parâmetros de menor grau de correlação podem ser obtidos a partir da escolha adequada de t_m .

$$k_p = k_p' e^{k_d t_m} \quad (5)$$

$$k_d = k_d' \quad (6)$$

Finalmente, a Equação 7 é obtida a partir da substituição dos novos parâmetros na Equação 4.

$$F_M = k_p' e^{k_d' t_m} [M][S_o] e^{-k_d' t} = k_p' [M][S_o] e^{k_d'(t_m - t)} \quad (7)$$

A qualidade dos parâmetros estimados foi analisada a partir do intervalo de confiança dos parâmetros estimados (I), da matriz de correlação (V) e da variância experimental (σ_{exp}^2).

O intervalo de confiança (I) foi calculado usando a distribuição *t-student* para uma significância de 95% conforme as equações 8-15:

$$I = p \pm t_{\alpha, (n-p)} \sigma_p(i) \quad (8)$$

$$\sigma_p = \sqrt{diag(\sigma_p^2)} \quad (9)$$

$$\alpha = \frac{1 + 0.95}{2} \quad (10)$$

$$\sigma_p^2 = \sigma_{exp}^2 (M^T M)^{-1} \quad (11)$$

$$\sigma_{exp}^2 = \frac{\varepsilon^T \varepsilon}{(n-p)} \quad (12)$$

$$\varepsilon = q_e(pred) - q_e(exp) \quad (13)$$

$$M(C_e, p) = \left[\frac{\partial q_e}{\partial p} \right]_{C_e, p} \quad (14)$$

$$V_{ij} = \frac{(\sigma_p^2)_{ij}}{\sqrt{(\sigma_p^2)_{ii}(\sigma_p^2)_{jj}}}; \text{ para } i \neq j \quad (15)$$

$$V_{ij} = 1; \text{ para } i = j$$

onde:

p = parâmetros estimados

σ_p = vetor de desvio padrão dos parâmetros

σ_p^2 = matrix de covariância dos parâmetros

σ_{exp}^2 = variância experimental

M = derivative matrix

diag= diagonal da matriz de covariância

4.5. Caracterização dos polímeros

A temperatura de fusão (T_m) e cristalinidade foram determinados em calorímetro diferencial de temperatura (DuPont DSC 2910), calibrado com Índio. Medidas foram realizadas a uma taxa de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, na faixa de 40 a 240°C . O ciclo de aquecimento foi realizado duas vezes, mas apenas os resultados obtidos no segundo foram computados, já que o primeiro ciclo é influenciado pela história mecânica e térmica das amostras. Massas molares e distribuição de massas molares foram investigadas em cromatógrafo de permeação em gel de alta temperatura (Water CV plus 150 C), dotado de detector viscosimétrico, refratômetro óptico diferencial e três colunas Styragel HT (HT3, HT4 e HT6) com limite de exclusão 1×10^7 para poliestireno. 1,2,4-triclorobenzeno foi utilizado como solvente, a um fluxo de $1\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$. Todas as análises foram realizadas a 140°C . As colunas foram calibradas com padrões de poliestireno dotados de estreita distribuição de massa molar, polietilenos e polipropilenos lineares de baixa densidade.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho, sílica Grace 948 parcialmente desidroxilada foi quimicamente modificada com organossilanos (Ph_3SiCl , Me_3SiCl , Me_2SiHCl e PMHS) e SnCl_4 .

Dentre os zirconocenos conhecidos, o $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ destaca-se por ser um dos preferidos na polimerização de etileno. [8, 48] Além de ser razoavelmente mais barato do que os metalocenos análogos, também exibe alta atividade catalítica nas polimerizações de etileno cocatalisadas por MAO. Sendo assim, após a modificação da sílica com espaçadores, o catalisador $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ foi fixado.

5.1. Sílicas modificadas com os organossilanos Me_3SiCl , Me_2HSiCl e Ph_3SiCl

Inicialmente, modificamos a sílica com grupos Ph_3Si - até 1,0% Si/SiO_2 . Tais concentrações estão muito distantes dos níveis de saturação da superfície da sílica para compostos organometálicos análogos de estanho [49], garantindo grupos OH residuais para a ancoragem do metaloceno.

A Figura 3 mostra a dependência da concentração de zirconoceno sobre sílica e a atividade do sistema catalítico na homopolimerização de etileno com relação à concentração do modificador Ph_3Si -. Conforme esperado, a fixação de $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ diretamente sobre a sílica apresentou a maior quantidade de metal (0,85 % Zr/SiO_2). A fixação de zirconoceno em sílicas modificadas exibiu uma redução na quantidade de Zr com o aumento do teor de organossilano imobilizado. Para o suporte modificado com 1,0% Si/SiO_2 , uma redução de aproximadamente 60% no zirconoceno fixado é observada quando comparado ao caso da sílica pura. Estes resultados mostram que o consumo dos grupos silanóis pela impregnação com organossilano permite controlar a quantidade de zirconoceno ancorado.

A atividade catalítica cresceu com o aumento da concentração do modificador até 0,3% Si/SiO_2 . O processo de desativação catalítica bimolecular é um fator bem conhecido na polimerização de etileno e propileno por zirconocenos

[37-39]. Fischer et al. propuseram dímeros zirconocenos (i.e., complexos em ponte eletrodeficiente de dois centros de Zr) para explicar o decréscimo da taxa de polimerização [38, 39]. Stehling et al. [50] sugeriram que ligantes volumosos retardariam tal desativação. O grafting do $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ na sílica modificada com organossilanos parece gerar espécies catalíticas mais espaçadas na superfície, que tende a garantir uma estabilidade maior em contraste com a desativação bimolecular devido à aproximação mútua dos centros de Zr desfavorável estericamente.

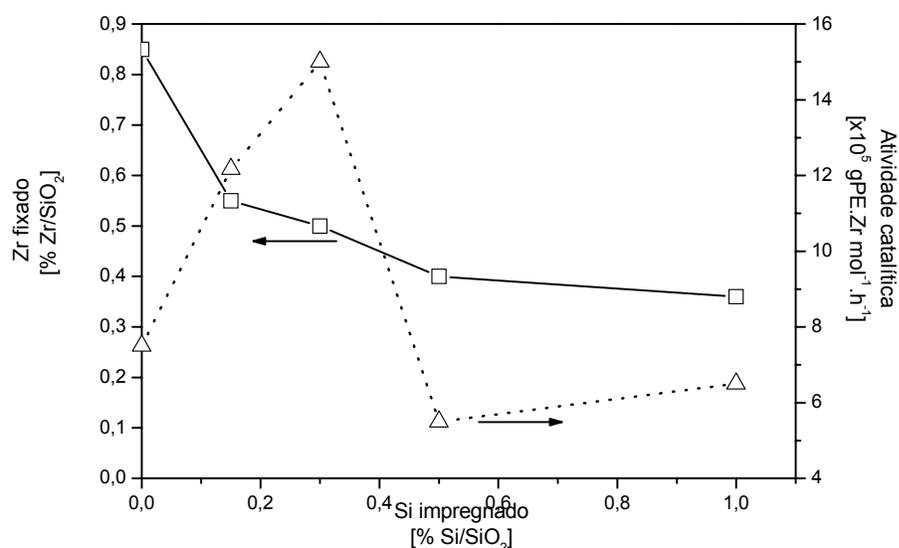


Figura 3. Teor de Zr na sílica a partir de uma solução 1,5% Zr/SiO₂ de $(n\text{BuCpZrCl}_2)$ (□) e atividade do sistema catalítico na homopolimerização de etileno utilizando MAO como cocatalisador (Δ) como uma função da concentração do modificador Ph₃SiCl.

Iiskola et al. [51] também observaram um aumento na atividade catalítica da ordem de quase seis vezes para o CpZrCl₃ imobilizado na superfície de sílica modificada quando comparado ao CpZrCl₃ imobilizado em sílica pura. Nestes sistemas, o suporte foi previamente modificado com alcóxido de Cp-Si, o que resultou em sítios ativos separados da superfície. A alta atividade catalítica foi atribuída a um efeito ativador dos grupos Cp na superfície. Lee et al. [52] observaram que a atividade catalítica do CpIndZrCl₂ foi de quatro a cinco vezes maior quando suportado em sílica modificada com pentametileno ou trissiloxano do que o sistema CpIndZrCl₂/SiO₂. Neste trabalho, nós observamos que a atividade

catalítica triplicou quando sílica foi modificada com 0,3% Si/SiO₂, comparando ao sistema (nBuCp)₂ZrCl₂/SiO₂.

Maiores quantidades de organossilano (0,5 – 1,0% Si/SiO₂) podem resultar em sítios ativos cataliticamente mais espaçados uniformemente, como pode-se constatar a partir da quantidade de metal resultante na Figura 3. No entanto, uma queda na atividade catalítica foi observada para tais concentrações de organossilano. Isto nos leva a crer que a presença dos grupos Ph₃Si- em quantidades maiores do que 0,3% Si/SiO₂ desativa as espécies catalíticas.

Os passos de preparação dos sistemas catalíticos neste estudo foram monitorados por infravermelho (IR). A Figura 4 apresenta o espectro da superfície da sílica ativada sob vácuo a 450°C. O pico intenso a 3747 cm⁻¹ é atribuído aos grupos silanóis isolados [53, 54].

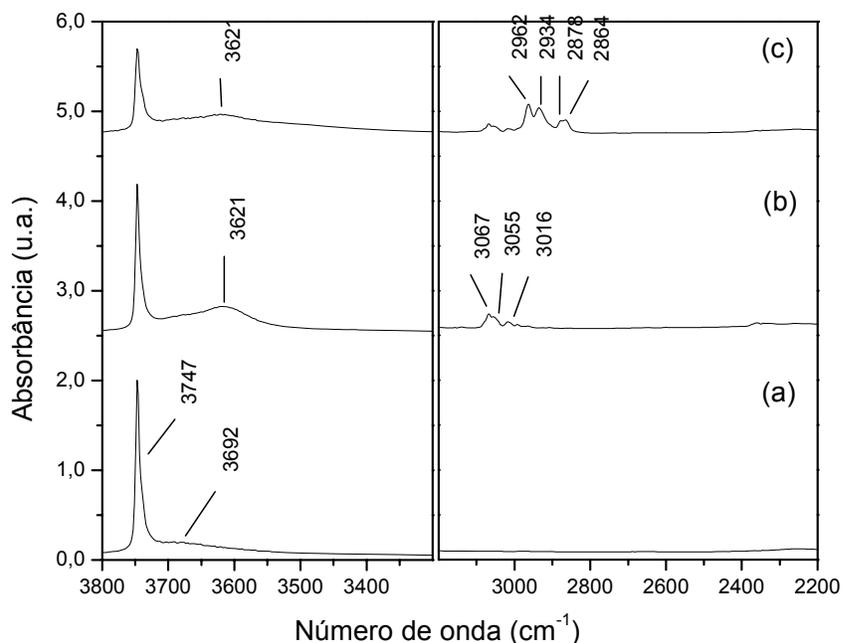


Figura 4. Espectro IR nas regiões 3800 – 3300 cm⁻¹ e 3200 – 2200 cm⁻¹ de: (a) SiO₂ desidroxilada a 450°C por 16h sob vácuo; (b) mesmo que em (a) seguida de impregnação a 25°C com uma solução de dicloreto de metila com 1,0% Si/SiO₂ de Ph₃SiCl; (c) mesmo que em (b) seguido de impregnação a 25°C com uma solução de tolueno com 0,32% Zr/SiO₂ de (nBuCp)₂ZrCl₂. O lado direito do espectro está multiplicado por um fator de 6.

Ph_3SiCl foi utilizado para modificar quimicamente a sílica. A reação que ocorre deve ser:



A evidência do IR para esta reação vem de um decréscimo na intensidade da banda ($\nu_{(\text{O-H})}$) associada aos grupos Si-OH isolados a 3747 cm^{-1} . A modificação com 1,0% Si/SiO₂ leva a uma redução de 16% na intensidade, indicando que os grupos OH isolados foram também consumidos pela reação de superfície, ou perturbados, uma vez que o surgimento de uma banda larga a 3621 cm^{-1} é também observado (Figura 4b).

A impregnação dos grupos $\text{Ph}_3\text{Si-}$ é também acompanhada pelo surgimento de três bandas na região de $\nu_{(\text{C-H})}$, correspondendo ao estiramento $\nu_{(\text{C-H})}$ dos grupos fenila: 3067, 3055 e 3016 cm^{-1} . Cabe mencionar que $\nu_{(\text{C-H})}$ aparece como banda próximo a 3038 cm^{-1} , que pode ser explicado em termos de uma absorção fundamental única acompanhada de uma série de absorções mais fracas que aparecem da combinação de várias bandas na região de $1600 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ [55]. Na região $\nu_{(\text{O-H})}$, uma banda larga encontra-se centrada em 3621 cm^{-1} , a qual pode resultar de uma interação entre os grupos fenila aromático e silanóis na superfície. Em analogia com os dados da literatura as bandas $\nu_{(\text{O-H})}$ de silanóis da superfície a 3645 e 3510 cm^{-1} podem ser atribuídas aos grupos de OH vicinais que interagem com grupos aromáticos através de ligação de hidrogênio [56]. Resultados similares têm sido apresentados considerando a adsorção de anisol nos grupos silanóis superficiais [57]; as bandas IR na região $3600 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ foram atribuídas às espécies superficiais resultantes da interação de grupos contendo hidrogênio com o sistema elétron- π do anel aromático.

Sílica Aerosil modificada com 1,0 % Si/SiO₂ de Ph_3SiCl foi, então, impregnada com $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ a 0,32 % Zr/SiO₂ (correspondente ao teor de metal fixado determinado por RBS na sílica Grace 948 submetida ao mesmo pré-tratamento) levando a uma posterior redução da intensidade na banda IR associada aos grupos silanóis isolados. As bandas correspondentes aos grupos $\text{Ph}_3\text{Si-}$ não foram afetadas pela presença do metaloceno na superfície. Além disso, quatro novas bandas surgem entre 2962 e 2864 cm^{-1} , correspondendo a $\nu_{(\text{C-H})}$ simétrica e

assimétrica nos fragmentos CH₂ e CH₃ dos grupos *n*Bu. Estes números de onda praticamente coincidem com aqueles observados quando (nBuCp)₂ZrCl₂ foi fixado diretamente sobre a sílica [8]. Resultados similares foram observados para FT-IR quando sílica foi modificada com 0,30 %Si/SiO₂ seguido de 0,50% Zr/SiO₂.

No que diz respeito à persistência da banda $\nu_{(O-H)}$ de silanol isolado a 3747 cm⁻¹ mesmo após a impregnação do zirconoceno, é importante mencionar que o monitoramento de FT-IR do *grafting* de (nBuCp)₂ZrCl₂ na superfície da sílica ativada com teores próximos à saturação tem mostrado que a maior parte do grupos OH não é consumida. Isto ocorre provavelmente devido à presença de ligantes volumosos na molécula do catalisador, a qual parece impedir que os grupos OH remanescentes reajam [8].

Compostos organossilanos com menor impedimento estérico do que Ph₃SiCl foram também testados como agentes modificadores da sílica. A Tabela 1 apresenta a quantidade resultante de zircônio na sílica, assim como, as atividades do sistema catalítico. Por razões comparativas, o resultado obtido com o (nBuCp)₂ZrCl₂ em meio homogêneo e em sílica modificada com Ph₃SiCl foram também incluídos.

Na Tabela 1, comparando o sistema homogêneo àquele preparado suportando (nBuCp)₂ZrCl₂ diretamente sobre sílica, observa-se uma significativa queda na atividade catalítica. Redução na atividade devido à imobilização tem sido mencionada na literatura [58-60, 25]. Podemos considerar que, nos sistemas homogêneos, todas as moléculas de metalocenos presentes no meio são centros potencialmente ativos. Provavelmente isto não ocorra nos sistemas suportados, nos quais uma variedade de espécies superficiais (não necessariamente ativas) podem ser formadas durante o processo de *grafting*. Além disso, a própria superfície da sílica desempenha o papel de um ligante estericamente volumoso, o que poderia dificultar o acesso do monômero ao centro catalítico.

Comparando as concentrações de Zr na sílica para as amostras tratadas com Ph₃SiCl e Me₃SiCl no mesmo percentual mássico Si/SiO₂, deduzimos que os ligantes ao redor do átomo de Si influenciam na quantidade de Zr fixado através do impedimento estérico. O ligante Me, de menor impedimento estérico, provoca um aumento de 20% na concentração de Zr quando comparado ao Ph₃. Conforme discutido na Figura 3, o aumento da quantidade de organossilano de 0,3 a 1,0 %

Si/SiO₂ leva a uma redução na atividade catalítica, provavelmente devido à desestabilização das espécies ativas pelos ligantes Ph. Contudo, parece que os grupos Me causam menos reações de desativação do que o Ph, uma vez que o aumento da quantidade de organossilano de 0,30 a 1,0 % Si/SiO₂ provoca uma redução de 57% na atividade catalítica para Ph₃Si – e apenas 37% para os modificadores Me₃Si – .

Tabela 1. Teor de (nBuCp)₂ZrCl₂ na sílica e atividade catalítica na homopolimerização de etileno para diferentes modificadores organossilanos com diferentes concentrações. Para fins de comparação, resultados para metallocenos homogêneos e suportados diretamente sobre sílica foram incluídos.

Organossilano	Teor de modificador (% Si/SiO ₂)	Teor de Zr (%Zr/SiO ₂)	Atividade catalítica (10 ⁵ g PE(mol Zr h) ⁻¹)
Sílica pura	-	0,85	7,5
Ph ₃ SiCl	0,30	0,50	15,0
	1,00	0,32	6,5
Me ₃ SiCl	0,30	0,60	18,9
	1,00	0,38	12,0
Me ₂ SiHCl (Homogêneo)	0,30	0,12	11,4
	-	-	12,3

Condições de polimerização: P= 1 atm, [Zr] = 10⁻⁵ mol.L⁻¹ (tolueno); [Al]/[Zr] = 2000; T = 60°C; tempo de reação = 30 min.

Dada a dependência entre a concentração de Zr fixado na sílica e a natureza do modificador organossilano, podemos esperar que Me₂SiHCl renda uma maior concentração de metal do que o Me₃SiCl, uma vez que ele apresenta uma menor esfera de coordenação impedida estericamente. Entretanto, ele apresentou as menores concentrações de metallocenos encontradas neste estudo.

Como o Me₂SiHCl apresentou dois ligantes potencialmente lábeis (-Cl e -H), a reação desse organossilano com a superfície da sílica foi monitorada por FT-IR (Figura 5). Na Figura 5b, nota-se uma banda a 2155 cm⁻¹ atribuída aos modos vibracionais ν_(Si-H), ao lado de uma banda a 2975 cm⁻¹ característica do estiramento ν_(C-H) no CH₃ [55]. De acordo com os dados de ionicidade, ligações Si – Cl são mais reativas do que Si – C ou as de Si – H, embora mais fortes, elas são mais polares,

tornando o silício mais suscetível a ataques [28]. Deste modo, parece que os ligantes cloretos reagem preferencialmente com os grupos OH superficiais, mais do que os ligantes hidretos. As ligações Si – Cl absorvem entre 600 e 550 cm^{-1} , mas, uma vez que a sílica exibe uma transmissão muito fraca abaixo de 1000 cm^{-1} , associado ao fato de termos utilizado janelas de CaF_2 na análise de IR (cujo corte de absorção ocorre a 1200 cm^{-1}), $\nu_{\text{Si-Cl}}$ não pode ser observado. De acordo com a Figura 5b, os grupos OH residuais na superfície da sílica praticamente não são perturbados pelos ligantes metilas, ao contrário do que ocorre no caso dos ligantes fenilas (comparar Figura 5b com Figura 4b).

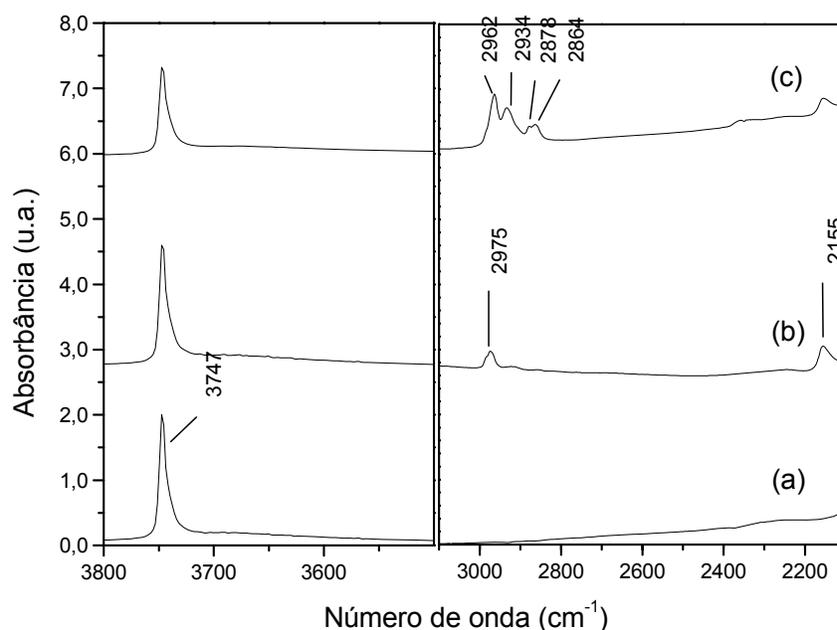


Figura 5. Espectro IR nas regiões 3800 – 3500 cm^{-1} e 3100 – 2100 cm^{-1} de: (a) SiO_2 desidroxilada a 450°C por 16h sob vácuo; (b) mesmo que em (a) seguida de impregnação a 25°C com uma solução de dicloreto de metila com 0,3% Si/ SiO_2 de Me_2SiHCl ; (c) mesmo que em (b) seguido de impregnação 25°C com uma solução de tolueno com 0,12% Zr/ SiO_2 de $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$. O lado direito do espectro está multiplicado por uma fator de 3.

Após a impregnação de 0,12 wt.% Zr/ SiO_2 na pastilha de sílica, os modos vibracionais do $n\text{BuCp}$ aparecem em comprimentos de onda similares aos observados nos casos anteriores. Um decréscimo na intensidade da banda característica de $\nu_{(\text{Si-H})}$ (2155 cm^{-1}) sugere que ela foi parcialmente consumida durante a imobilização do metaloceno.

De acordo com estes resultados, a presença de grupos Si – H residuais na sílica podem estar de alguma maneira relacionados com espécies catalíticas instáveis, que não permanecem quimicamente ligadas à superfície da sílica. Apesar deste fato, esta quantidade muito baixa de metaloceno suportado parece estar numa forma muito ativa, uma vez que a atividade catalítica para este sistema é comparável a dos outros com concentrações de Zr muito maiores (veja terceira e quarta colunas da Tabela 1).

A respeito da caracterização polimérica, todos sistemas produziram PE com temperaturas de fusão (Tf) e cristalização (Tc) praticamente constantes a 135°C e 119°C, respectivamente. Estas temperaturas são típicas de polietileno de alta densidade. A Tabela 2 apresenta a massa molecular média (M_w), índice de polidispersidade (M_w/M_n) e cristalinidade (C) dos polietilenos produzidos com os diferentes sistemas suportados. Para fins comparativos, dados referentes ao catalisador homogêneo foram também incluídos.

Tabela 2. Propriedades dos PEs produzidos com diferentes catalisadores suportados ($n\text{BuCp}$)₂ZrCl₂. Resultados do zirconoceno homogêneo estão incluídos para fins comparativos.

Organossilano	Teor de modificador (% Si/SiO ₂)	M_w (10 ⁵ g mol ⁻¹)	M_w/M_n	C (%)
Sílica pura	-	2,3	2,4	74
Ph ₃ SiCl	0,15	2,1	2,2	57
	0,30	3,0	2,2	58
	0,50	1,0	2,0	59
	1,00	1,0	1,9	24
Me ₃ SiCl	0,30	1,9	2,0	46
	1,00	1,1	2,0	41
Me ₂ SiHCl (Homogêneo)	0,30	2,0	1,9	45
	-	1,6	2,5	60

De acordo com a Tabela 2, a maioria dos PEs produzidos com o catalisador suportado apresentaram massa molecular maior do que aquele obtido com o sistema solúvel. Este comportamento tem sido observado [8] e atribuído ao bloqueio de um dos lados dos sítios ativos pelo suporte durante a polimerização, impedindo o

passo de desativação. Em outras palavras, a transferência por β -eliminação entre dois centros metalocênicos está impedida, resultando em um maior crescimento da cadeia polimérica e, portanto, maior massa molecular [28]. É válido mencionar que polímeros com alta massa molecular exibem melhores propriedades mecânicas comparados aos polímeros de baixa massa molecular. No caso da sílica modificada com Ph_3Si -, a menor M_w observada para os sistemas com 0,50 e 1,0 wt.% Si/SiO₂ pode ser atribuída à sua menor atividade.

Os valores de índice de polidispersidade permaneceram na faixa de 1,9 – 2,4. Os PEs produzidos com sistemas suportados apresentaram menor polidispersidade do que os obtidos com o catalisador solúvel ou com o catalisador $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{SiO}_2$, indicando que a imobilização deste metaloceno em sílicas modificadas com organossilanos leva à geração de espécies ativas, cuja natureza aproxima-se daquela apresentada por moléculas homogêneas.

É válido mencionar que polímeros com estreita distribuição de massa molecular têm melhor resistência a baixas temperaturas e maior resistência ao craqueamento por intempéries.

Nenhuma tendência especial foi observada para a cristalinidade dos PEs produzidos pelos diferentes sistemas catalíticos. Apenas a sílica modificada com Ph_3Si - a 1,0 wt.% Si/SiO₂ produziu PE com cristalinidade significativamente menor do que as observadas para as outras amostras.

A modificação química da sílica com organossilanos, previamente à etapa de imobilização de metalocenos parece acarretar efetivamente a formação de espécies ativas mais afastadas entre si e, conseqüentemente, reduzir a probabilidade de desativação por reações bimoleculares. O resultado é um aumento na atividade catalítica. O teor de zirconoceno imobilizado é dependente do efeito estérico desempenhado pelos organossilanos e pelo próprio metaloceno fixado na superfície. Com a finalidade de realizar uma caracterização mais exata dos sistemas resultantes da modificação química da superfície da sílica com os organossilanos Me_3SiCl , Me_2HSiCl e Ph_3SiCl , foram realizados estudo teóricos, como pode ser visto a seguir.

5.2. Estudo teórico sobre o efeito de Me_3SiCl , Me_2HSiCl e Ph_3SiCl na imobilização de $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ em sílica

Através do método teórico ICONC foi possível avaliar as interações organossilano-sílica, zirconoceno-silanos suportados e zirconoceno suportado-silanos suportados.

5.2.1. SiO_2 (1 1 1) (isolado)

5.2.1.1. Silanos

Para os silanos foram consideradas as reações envolvendo grupos silanóis isolados e siloxanos tensionados. Organoclorossilano reage com água produzindo organossilanos, que rapidamente sofrem reação de condensação, formando organossiloxanol e organossiloxano [61]. A sílica está sendo considerada neste estudo como isenta de água, devido ao pré-tratamento à alta temperatura. Portanto, a reação dos organossilanos com água pode ser descartada nesse caso. O tratamento da sílica a temperaturas acima de 500°C causa remoção parcial de grupos OH, gerando grupos siloxano tensionados e, portanto, grupos siloxanos altamente reativos [62, 63].

No caso de organoclorossilanos monofuncionais, o mecanismo de reações com grupos silanol da sílica mais provável é [62, 63]:



5.2.1.2. Me₃SiCl

Grande parte dos estudos dedicados à investigação de reações de funcionalização da superfície da sílica têm sido feitos com esse reagente. Reações de grupos silanóis com cloro vem sendo investigadas desde 1968. Hair e Hertl [64] constataram que a reação de superfície entre monoclorossilanos e grupos silanóis da sílica Cab-O-Sil obedece uma cinética de primeira ordem. Para os autores, este fato significa que os grupos hidroxila isoladas possuem aproximadamente a mesma reatividade.

Na superfície da sílica, a máxima concentração de grupos trimetilssilano foi reportada como sendo de $4,0 \pm 0,5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ em sílicas porosas de diferentes origens e em sílicas não-porosas como a Aerosil® [61]. Com sílicas totalmente hidroxiladas, apenas cerca de 50% do número total de grupos OH são capazes de participar da reação. A distância entre dois grupos metil adjacentes corresponde aproximadamente ao raio de Van der Waals da ordem de 4 Å, o que desempenha um efeito estérico nas reações com os grupos silanol residuais que vão permanecendo na superfície da sílica. Babkin e Kiselev [65] afirmaram que mesmo com a máxima cobertura, grupos hidroxilas residuais ainda permanecem (vide Figura 6). Em outras palavras, a presença de grupos Me₃Si- impede a reação dos grupos OH remanescentes. Cabe salientar que esse efeito é ainda mais significativo no caso de grupos mais volumosos, como no caso de fenilas.

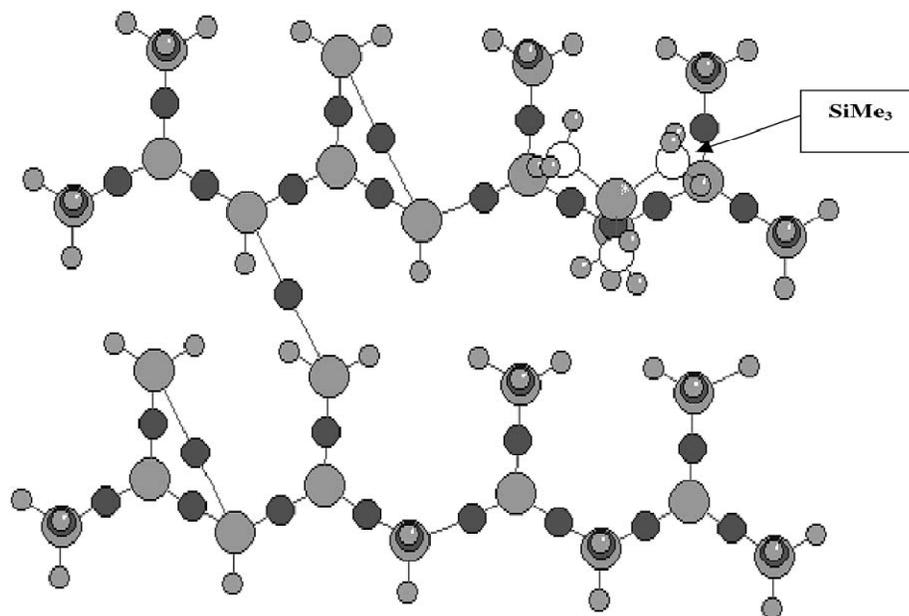


Figura 6. Sílica (1 1 1) – O – SiMe₃

A distância média entre grupos Me₃Si- foi encontrada como sendo de 8 Å [61]. A área média de seção de choque ocupada é estimada em 0,42nm², que corresponde a duas vezes àquela de grupos OH. A superfície do Me₃Si-, mesmo na cobertura mais concentrada, é uma camada extensa de espessura próxima a 3,5 Å. As interações de um adsorbato com uma camada de Me₃Si- adsorvida são fracas e podem ser principalmente, causadas pelo:

- (i) Caráter saturado do grupo metila;
- (ii) Distância longa entre a superfície (matriz), no caso, sílica e a molécula adsorvida.

A partir de dados reportados na literatura [54], temperaturas da ordem de 450°C são necessárias para garantir uma reação que leve a uma cobertura completa da superfície do suporte. No presente estudo, a baixa temperatura de reação (80°C) deve, provavelmente, ocasionar uma taxa de cobertura da superfície baixa.

A Tabela 3 (reações 18-23) apresenta os resultados das interações com o plano (1 1 1) da sílica. A reação com siloxano (Tabela 3, reação 23) é a mais favorável. A liberação de HCl é a rota preferencial para a fixação do SiMe₃ (Tabela

3, reação 18 e Figura 7). A troca de cloro pelo OH na superfície é o processo mais provável (veja Tabela 3, reação 20).

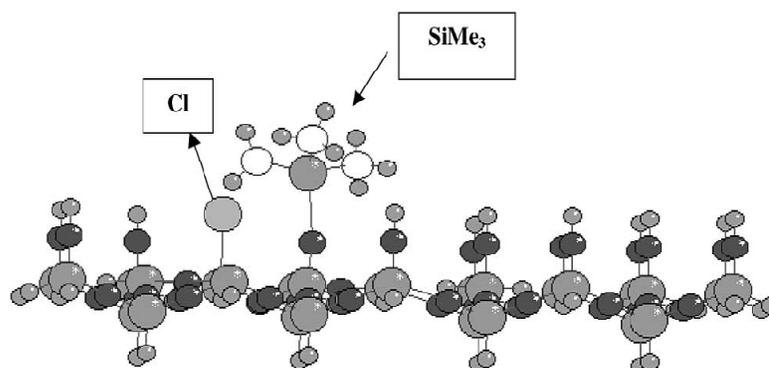


Figura 7. Sílica (1 1 1)≡SiCl* SiMe₃O – Si≡sílica (1 1 1).

5.2.1.3. Me₂SiHCl

As reações 24-30 (Tabela 3) apresentam as possíveis interações deste silano com a superfície da sílica. A reação com grupos siloxanos é a mais favorável (reações 26, 27, 29 e 30, Tabela 3). A fixação deste silano à superfície deve-se principalmente à liberação de HCl (reação 24). Nem metano (reação 25, Tabela 3), nem água (reação 28) são produtos possíveis da reação. A troca do Cl por OH na superfície é provável também (reação 26, Tabela 3). O produto da reação com siloxano está descrito na Figura 8.

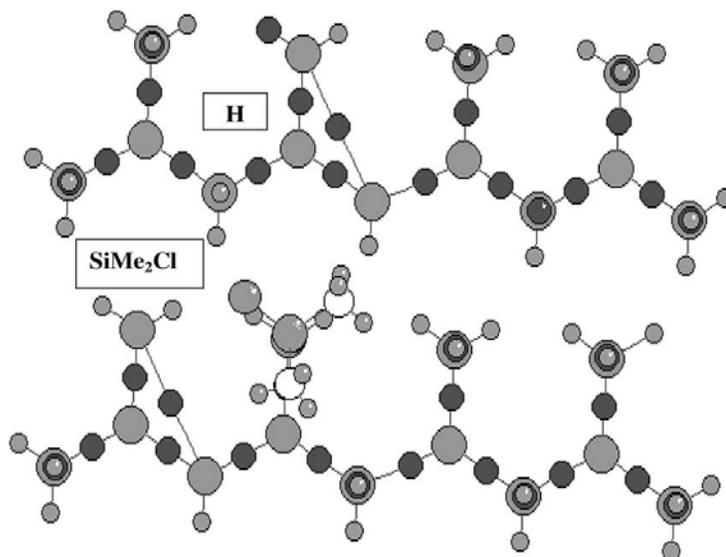


Figura 8. Sílica (1 1 1)≡SiH* ClMe₂SiO – Si=sílica (1 1 1).

5.2.1.4. Ph₃SiCl

No caso desse organoclorossilano, não há evidência de cloro remanescente da etapa de impregnação, mesmo a altas temperaturas de impregnação como 200 – 84°C [61]. Portanto, a ruptura do siloxano e a reação de troca do Cl pode ser descartada nesse caso.

A reação 31 (Tabela 3) apresenta o único modo possível de fixar Ph₃Si.

Tabela 3. Reações de silanos em $\text{SiO}_2(1\ 1\ 1)$.

Número da reação	Esquema	ΔE (eV)	Figura
$\text{SiO}_2(1\ 1\ 1)$ (isolado) Me_3SiCl (18) Liberação de HCl	$\text{Silica}(1\ 1\ 1)\text{-OH} + \text{CISiMe}_3 \rightarrow \text{HC} + \text{Silica}(1\ 1\ 1)\text{-O-SiMe}_3$; distância $\text{Si-(SiMe}_3\text{)-O-(SiO}_2\text{)} = 2,75\text{\AA}$	-1,48	6
(19) Liberação de metano	$\text{Silica}(1\ 1\ 1)\text{-OH} + \text{CISiMe}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{Silica}(1\ 1\ 1)\text{-O-SiMe}_2\text{Cl}$	+0,40	
(20) Troca do cloro por OH da superfície	$\text{Silica}(1\ 1\ 1)\text{-OH} + \text{CISiMe}_3 \rightarrow \text{Silica}(1\ 1\ 1)\text{-Cl} + \text{OHSiMe}_3$	-1,07	
(21) Reação do OHSiMe ₃ com siloxano tensionado	$\text{Silica}(1\ 1\ 1)\equiv\text{Si-O-Si}\equiv\text{Silica}(1\ 1\ 1) + \text{OHSiMe}_3 \rightarrow$ $\text{Silica}(1\ 1\ 1)\equiv\text{SiOH}^* \text{SiMe}_3\text{O-Si}\equiv\text{Silica}(1\ 1\ 1)$	-1,80	
(22) Liberação de água	$\text{Silica}(1\ 1\ 1)\text{-OH} + \text{OHSiMe}_3 \rightarrow \text{Silica}(1\ 1\ 1)\text{-O-SiMe}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,14	
(23) Reação Me_3SiCl -siloxano	$\text{Silica}(1\ 1\ 1)\equiv\text{Si-O-Si}\equiv\text{Silica}(1\ 1\ 1) + \text{CISiMe}_3 \rightarrow$ $\text{Silica}(1\ 1\ 1)\equiv\text{SiCl}^* \text{SiMe}_3\text{O-Si}\equiv\text{Silica}(1\ 1\ 1)$	-2,35	7
Me_2SiHCl (24) Liberação de HCl	$\text{Silica}(1\ 1\ 1)\text{-OH} + \text{CISiHMe}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{Silica}(1\ 1\ 1)\text{-O-SiHMe}_2$; distância $\text{Si(SiHMe}_2\text{)-O(SiO}_2\text{)} = 3,05\text{\AA}$	-1,34	
(25) Liberação de metano	$\text{Silica}(1\ 1\ 1)\text{-OH} + \text{CISiHMe}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{Silica}(1\ 1\ 1)\text{-O-SiHMe}_2\text{Cl}$	+0,34	
(26) Troca do cloro por OH da superfície	$\text{Silica}(1\ 1\ 1)\text{-OH} + \text{CISiHMe}_2 \rightarrow \text{Silica}(1\ 1\ 1)\text{-Cl} + \text{OHSiHMe}_2$	-2,55	
(27) Reação do OHSiHMe ₂ com siloxano tensionado	$\text{Silica}(1\ 1\ 1)\equiv\text{Si-O-Si}\equiv\text{Silica}(1\ 1\ 1) + \text{OHSiHMe}_2 \rightarrow$ $\text{Silica}(1\ 1\ 1)\equiv\text{SiOH}^* \text{HMe}_2\text{SiO-Si}\equiv\text{Silica}(1\ 1\ 1)$	-0,69	
(28) Liberação de água	$\text{Silica}(1\ 1\ 1)\text{-OH} + \text{OHSiHMe}_2 \rightarrow \text{Silica}(1\ 1\ 1)\text{-O-SiHMe}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1,49	
(29) Reação CISiHMe_2 -siloxano	$\text{Silica}(1\ 1\ 1)\equiv\text{Si-O-Si}\equiv\text{Silica}(1\ 1\ 1) + \text{CISiHMe}_2 \rightarrow$ $\text{Silica}(1\ 1\ 1)\equiv\text{SiCl}^* \text{HMe}_2\text{SiO-Si}\equiv\text{Silica}(1\ 1\ 1)$	-2,72	
(30) Reação CISiHMe_2 -siloxano	$\text{Silica}(1\ 1\ 1)\equiv\text{Si-O-Si}\equiv\text{Silica}(1\ 1\ 1) + \text{CISiHMe}_2 \rightarrow$ $\text{Silica}(1\ 1\ 1)\equiv\text{SiH}^* \text{CMe}_2\text{SiO-Si}\equiv\text{Silica}(1\ 1\ 1)$	-2,15	8
Ph_3SiCl (31) Liberação de HCl	$\text{Silica}(1\ 1\ 1)\text{-OH} + \text{CISiPh}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{Silica}(1\ 1\ 1)\text{-O-SiPh}_3$; distância $\text{Si(SiPh}_3\text{)-O(SiO}_2\text{)} = 2,35\text{\AA}$	-3,42	

5.2.1.5. $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$

As reações 32 e 33 (Tabela 4) mostram possíveis reações com a superfície. A reação com grupos OH é favorecida (veja Figura 9).

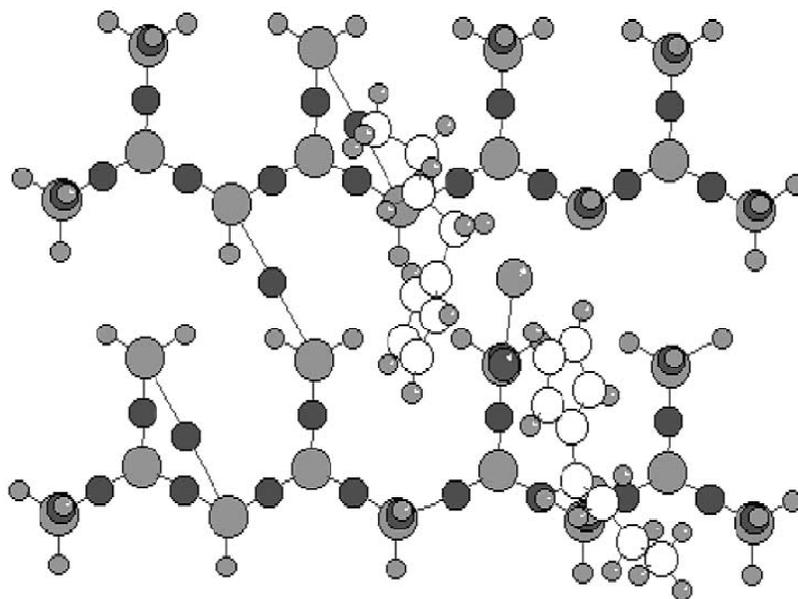


Figura 9. Sílica (1 1 1) – $\text{OZr}(n\text{BuCp})_2\text{Cl}_2$.

5.2.2. SiO_2 (1 0 0) (*geminal*)

Para esse plano foram consideradas as reações de grupos geminais para duas estruturas finais de sílica no plano (1 0 0) provido pela reação de Me_3SiCl (veja Figuras 10 e 11, Reações 34 e 35, Tabela 4) e Me_2SiHCl (reação 36-39, Tabela 4). Não há diferença no caso de considerar a estrutura planar quadrada ao invés de tetraédrica para os silanos.

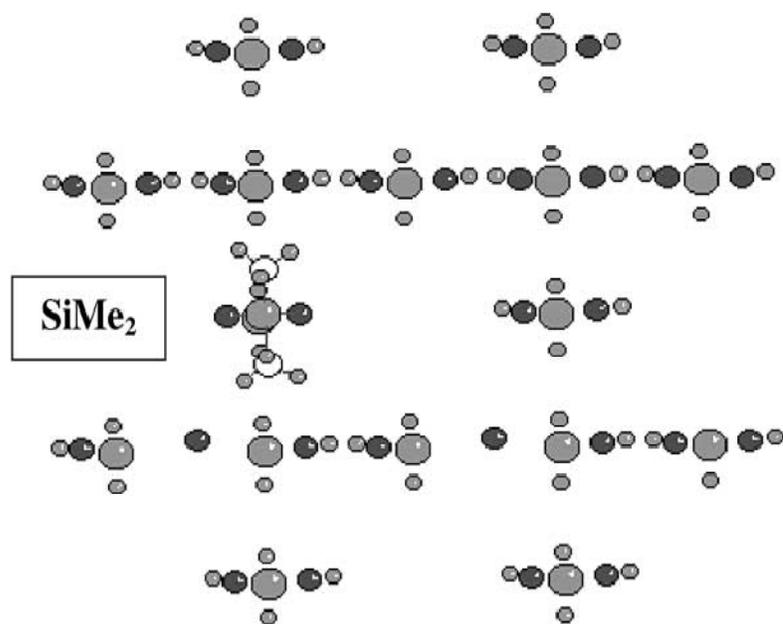


Figura 10. Sílica (1 0 0)(O)₂SiMe₂.

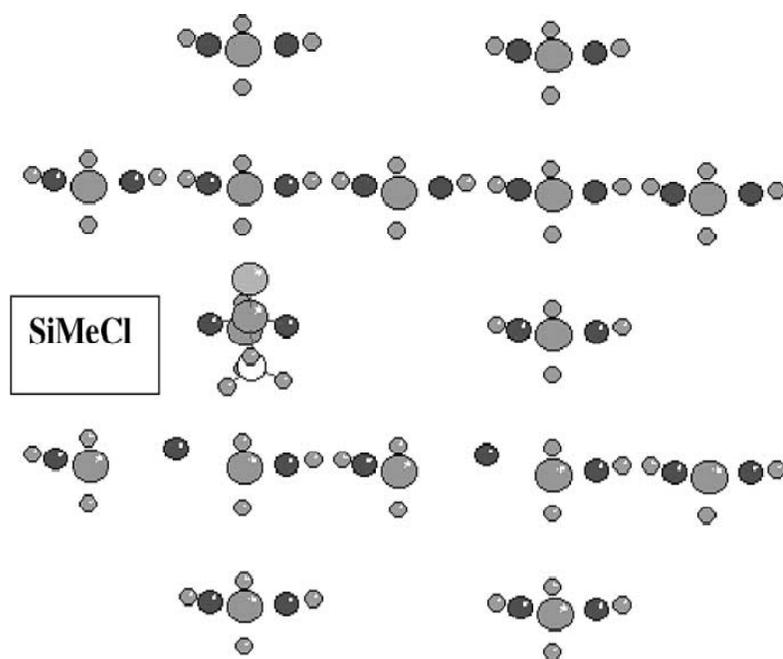


Figura 11. Sílica (1 0 0)(O)₂SiMeCl.

A reação com liberação de HCl para Me_3SiHCl é a mais provável (veja reação 34, Tabela 4), enquanto a liberação de HCl e H_2 é mais favorecida para Me_2SiHCl (reação 38, Tabela 4). A fixação do cloro com o grupo SiMeCl é possível com esse silano (reação 37, Tabela 4).

5.2.2.1. $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$

O zirconoceno reage preferencialmente com o plano (1 0 0) (vide reações 41 e 32, Tabela 4), levando a precursores zirconocenos inativos.

Veja as Figuras 9 e 12 para comparar a estrutura final do zirconoceno em ambas as superfícies ((1 1 1) e (1 0 0)).

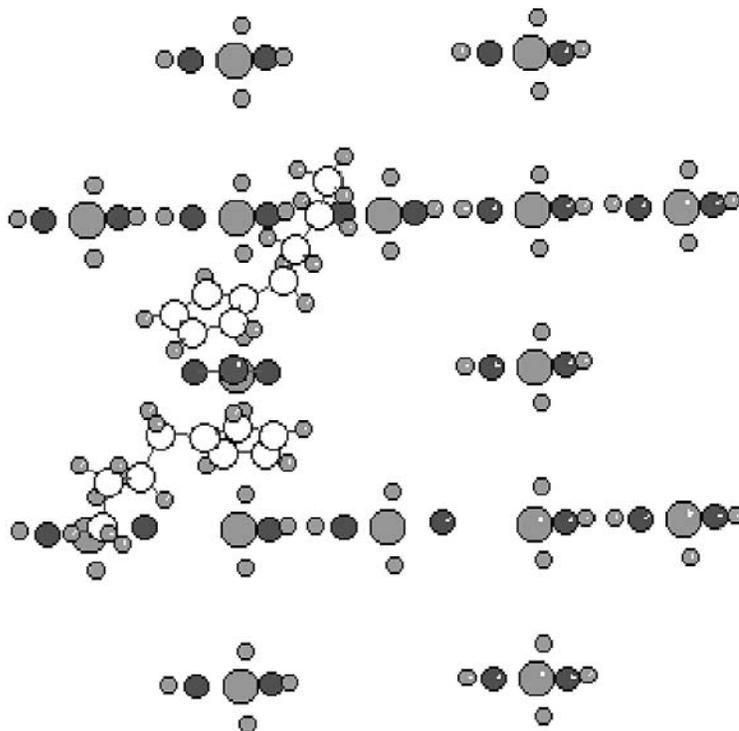


Figura 12. Sílica (1 0 0) – $\text{OZr}(n\text{BuCp})_2$.

Desse grupo de reações, muitos pontos podem ser discutidos:

- (i) As prováveis rotas de gerar cloro na superfície da sílica são: pela troca OH-cloro e, no caso do Me_3SiCl e do Me_2HSiCl , por reações onde o cloro permanece na superfície (cisão da ligação do siloxano e reações no plano (1 0 0)).
- (ii) No caso do Me_2HSiCl , muitas espécies de superfície hidrogenadas podem estar presentes na etapa de preparação.
- (iii) Espécies metiladas são encontradas na superfície com Me_3SiCl e Me_2HSiCl .

Com a finalidade de avaliar a possibilidade de que organossilanos suportados têm de alquilar (ou hidrogenar) o zirconoceno na solução de tolueno, muitas outras reações foram levadas em consideração.

Tabela 4. Reações de silanos e zirconoceno na $\text{SiO}_2(1\ 1)$ e na $\text{SiO}_2(1\ 0\ 0)^a$

Número da reação	Esquema	ΔE (eV)	Figura
(nBuCp) ₂ ZrCl ₂			
(32) Liberação de HCl	Silica(1 1 1)-OH + (nBuCp) ₂ ZrCl ₂ → silica(1 1 1)-OZr(nBuCp) ₂ Cl + HCl	-4,78	9
(33) Reação com siloxano	Silica(1 1 1)≡Si-O-Si≡silica(1 1 1) + (nBuCp) ₂ ZrCl ₂ → silica(1 1 1)≡SiCH* (nBuCp) ₂ ZrCl-O-Si≡silica(1 1 1)	-3,88	
SiO ₂ (1 0 0) (geminal) Me ₂ SiCl			
(34) Reação com silanóis geminais	Silica(1 0 0)(OH) ₂ + ClMe ₂ Si → silica(1 0 0)(O) ₂ SiMe ₂ + HCl + CH ₄ ; distância Si (silano)-O(SiO ₂) = 2,47Å	-1,79	10
(35) Reação com silanóis geminais	Silica(1 0 0)(OH) ₂ + ClMe ₂ Si → silica(1 0 0)(O) ₂ SiMeCl + 2CH ₄	-1,53	11
Me ₂ SiHCl			
(36) Reação com silanóis geminais	Silica(1 0 0)(OH) ₂ + ClMe ₂ FHSi → silica(1 0 0)(O) ₂ SiHMe + HCl + CH ₄	-2,47	
(37) Reação com silanóis geminais	Silica(1 0 0)(OH) ₂ + ClMe ₂ FHSi → silica(1 0 0)(O) ₂ SiMeCl + CH ₄ + H ₂	-3,93	
(38) Reação com silanóis geminais	Silica(1 0 0)(OH) ₂ + ClMe ₂ FHSi → silica(1 0 0)(O) ₂ SiMe ₂ + HCl + H ₂	-4,19	
(39) Reação com silanóis geminais	Silica(1 0 0)(OH) ₂ + ClMe ₂ FHSi → silica(1 0 0)(O) ₂ SiHCl + 2CH ₄	-3,29	
Ph ₃ SiCl			
(40)	Silica(1 0 0)(OH) ₂ + ClPh ₃ Si → silica(1 0 0)(O) ₂ SiPh ₃ + PHH + HCl	-4,85	
(nBuCp) ₂ ZrCl ₂			
(41) Reação com silanóis geminais	Silica(1 0 0)(OH) ₂ + (nBuCp) ₂ ZrCl ₂ → silica(1 0 0)-OZr(nBuCp) ₂ + 2HCl	-5,25	12
Reações do zirconoceno com silanos suportados Silica(1 1 1)			
(42)	Silica(1 1 1)-O-SiMe ₃ + (nBuCp) ₂ ZrCl ₂ → (nBuCp) ₂ ZrClCH ₃ + silica(1 1 1)-O-SiMe ₂ Cl	-0,037	
(43)	Silica(1 1 1)≡SiCH* SiMe ₂ O-Si≡silica(1 1 1) + (nBuCp) ₂ ZrCl ₂ → (nBuCp) ₂ ZrClCH ₃ + silica(1 1 1)≡SiCH* SiMe ₂ O-Si≡silica(1 1 1)	-0,024	
(44)	Silica(1 1 1)-O-SiMe ₂ H + (nBuCp) ₂ ZrCl ₂ → (nBuCp) ₂ ZrClCH + silica(1 1 1)-O-SiMe ₂ Cl	-3,92	
(45)	Silica(1 1 1)-O-SiMe ₂ H + (nBuCp) ₂ ZrCl ₂ → (nBuCp) ₂ ZrClCH ₃ + silica(1 1 1)-O-SiMeHCl	-0,18	
(46)	Silica(1 1 1)≡SiCH* HMe-SiO-Si≡silica(1 1 1) + (nBuCp) ₂ ZrCl ₂ → (nBuCp) ₂ ZrClCH + silica(1 1 1)≡SiCH* ClMe-SiO-Si≡silica(1 1 1)	-3,50	

^a Interações entre zirconoceno e silanos suportados (†).

5.2.3. Reações do zirconoceno com silanos suportados

5.2.3.1 SiO₂(1 1 1)

As Tabelas 4 e 5 apresentam os resultados dos cálculos dessas interações (reações 42-50). As reações 42-46 da Tabela 4 mostram os resultados das reações do zirconoceno. As reações 47-50 da Tabela 5 apresentam os resultados das interações dos zirconocenos modificados (metilado, mono ou dihidrogenado) com silanos suportados. A partir destes resultados fica claro que a troca do cloro pela metila (reações 42, 43 e 45, Tabela 4) não é tão favorecida como a troca do cloro pelo hidrogênio (reações 44 e 46, Tabela 4). Sendo assim, no caso do Me₂HSiCl, a formação de espécies mono- (reações 48 e 50, Tabela 5) e também dihidrogenadas de Zr na solução de tolueno (reação 47, Tabela 5) não podem ser descartadas. A interação do zirconoceno metilado com a superfície da sílica e liberação de HCl é energeticamente favorecida (vide reação 49, Tabela 5).

As espécies dihidrogenadas produzidas pelas reações 47 ou 48 (Tabela 5) poderiam sofrer reações com silano fisissorvido, gerando ligações Zr-Si, com liberação de metano ou HCl e portanto, incapazes de serem suportados na sílica.

5.2.4 Interação zirconoceno suportado - silanos suportados

Esta interação foi considerada para avaliar a interação do zirconoceno (ainda em solução) com organossilanos já fixados na superfície da sílica, ou seja, modificada. As reações 51-56 (Tabela 5) demonstram a importância da disponibilidade espacial na superfície para permitir suportar eficientemente o zirconoceno. Compare as reações 51 e 52 com as 53 e 55. A troca do cloro por

grupos metila é favorecida quando comparada à troca de H (reações 54 e 56, Tabela 5) (vide Figuras 13 e 14).

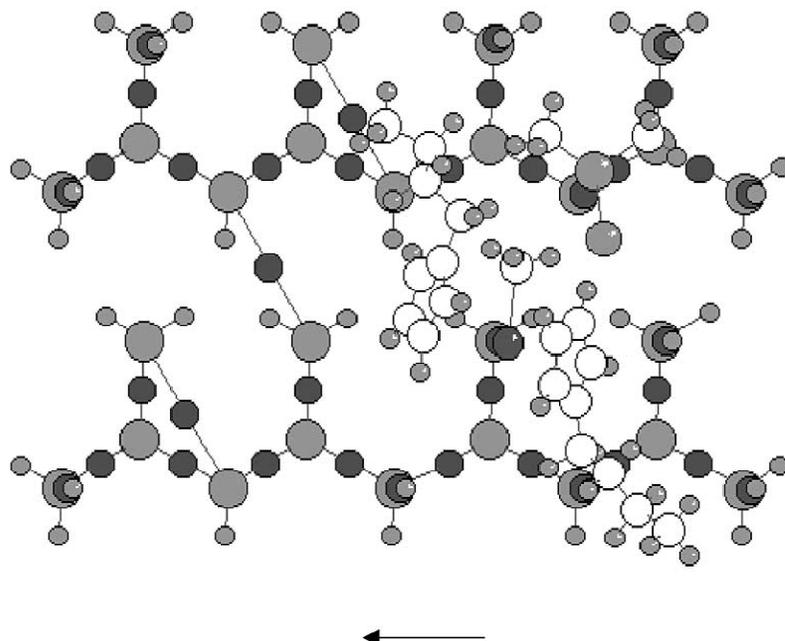


Figura 13. Sílica (1 1 1) – $\text{OZr}(n\text{BuCp})_2\text{CH}_3$ --- $\text{ClMe}_2\text{Si} - \text{O} - \text{sílica (1 1 1)}$ (próximo ao zirconoceno e ao silano suportado). A seta mostra a direção do deslocamento do zirconoceno para evitar ações inter-repulsivas.

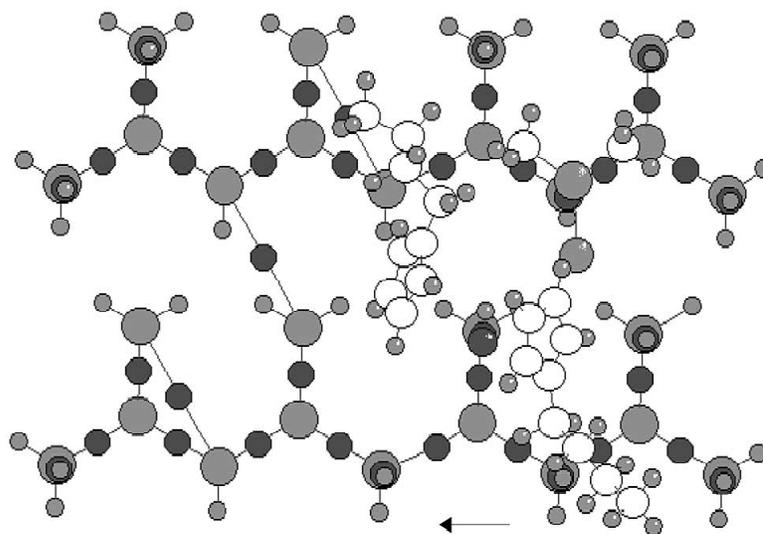


Figura 14. Sílica (1 1 1) – $\text{OZr}(n\text{BuCp})_2\text{H}$ --- $\text{Me}_2\text{ClSi} - \text{O} - \text{sílica (1 1 1)}$

Tabela 5. Interações entre zirconoceno e silanos suportados (II)

Número da reação	Esquema	ΔE (eV)	Figura
Reações do zirconoceno com silanos suportados SiO ₂ (1 1 1)			
(47)	Silica(1 1 1)-O-SiMe ₂ H + (nBuCp) ₂ ZrClH → (nBuCp) ₂ ZrH ₂ + silica(1 1 1)-O-SiMe ₂ Cl	-2,45	
(48)	Silica(1 1 1)-O-SiMe ₂ HSi-OH + (nBuCp) ₂ ZrH ₂ → silica(1 1 1)-OSiMe ₂ HSi-OZr(nBuCp) ₂ H + H ₂	-4,50	
(49)	Silica(1 1 1)-O-SiMe ₂ HSi-OH + (nBuCp) ₂ ZrClCH ₃ → silica(1 1 1)-OSiMe ₂ HSi-OZr(nBuCp) ₂ CH ₃ + HCl	-7,76	
(50)	Silica(1 1 1)-O-SiMe ₂ HSiOH + (nBuCp) ₂ ZrClH → silica(1 1 1)-SiMe ₂ HSi-OZr(nBuCp) ₂ H + HCl	-4,24	
Interação zirconoceno suportado-silano suportado			
(51)	Silica(1 1 1)-O-SiMe ₃ + (nBuCp) ₂ ZrCl ₂ → silica(1 1 1)-OZr(nBuCp) ₂ Cl... Me ₃ Si-O-silica(1 1 1) + HCl (zirconoceno próximo ao SiMe ₃)	+5,91	
(52)	Silica(1 1 1)-O-SiMe ₂ H + (nBuCp) ₂ ZrCl ₂ → silica(1 1 1)-OZr(nBuCp) ₂ Cl... Me ₂ HSi-O-silica(1 1 1) + HCl (zirconoceno próximo ao SiMe ₂ H)	+6,07	
(53)	Silica(1 1 1)-O-SiMe ₃ + (nBuCp) ₂ ZrCl ₂ → Silica(1 1 1)-OZr(nBuCp) ₂ Cl... Me ₃ Si-O-silica(1 1 1) + HCl (zirconoceno distante 5Å do SiMe ₃)	-4,03	
(54)	Silica(1 1 1)-OZr(nBuCp) ₂ Cl...Me ₃ Si-O-silica(1 1 1) → silica(1 1 1)-OZr(nBuCp) ₂ CH ₃ ClMe ₂ Si-O-silica(1 1 1)	-7,77	13
(55)	Silica(1 1 1)-O-SiHMe ₂ + (nBuCp) ₂ ZrCl ₂ → silica(1 1 1)-OZr(nBuCp) ₂ Cl... Me ₂ HSi-O-silica(1 1 1) + HCl (zirconoceno distante 5 Å do SiMe ₃)	-4,06	
(56)	Silica(1 1 1)-OZr(nBuCp) ₂ Cl...Me ₂ HSi-O-silica(1 1 1) → silica(1 1 1)-OZr(nBuCp) ₂ H...Me ₂ ClSi-O-silica(1 1 1) + HCl	-5,33	14
SiO ₂ (1 0 0)			
(57)	Silica(1 0 0)(O) ₂ SiMe ₂ Si(OH) ₂ + (nBuCp) ₂ ZrCl ₂ → 2HCl + silica(1 0 0)SiMe ₂ Si(O) ₂ Zr(nBuCp) ₂	-5,07	
(58)	Silica(1 0 0)(O) ₂ SiMeHSi(OH) ₂ + (nBuCp) ₂ ZrCl ₂ → 2HCl + silica(1 0 0)SiMeHSi(O) ₂ Zr(nBuCp) ₂	-4,82	
(59)	Silica(1 0 0)(O) ₂ SiPh ₂ Si(OH) ₂ + (nBuCp) ₂ ZrCl ₂ → silica(1 0 0)(O) ₂ SiPh ₂ Si(O) ₂ Zr(nBuCp) ₂ + 2HCl	+6,48	
Troca do Cl (superfície)-MAO ^a			
(60)	Silica(1 1 1)-O-SiMe ₂ Cl + MAO → silica(1 1 1)-O-SiMe ₃ + MAOCl int	-1,18	
(61)	Silica(1 0 0)(O) ₂ SiMeCl + MAO → silica(1 0 0)(O) ₂ SiMe ₂ + MAOCl int	-0,53	
(62)	Silica(1 1 1)-Cl + MAO → silica(1 1 1)-Me + MAOCl int	-0,48	
(63)	Silica(1 1 1)-O-SiMe ₂ Cl + MAO → silica(1 1 1)-O-SiMe ₃ + MAOCl terminal	-1,5	
(64)	Silica(1 0 0)(O) ₂ SiMeCl + MAO → silica(1 0 0)(O) ₂ SiMe ₂ + MAOCl terminal	-0,85	
(65)	Silica(1 1 1)-Cl + MAO → silica(1 1 1)-Me + MAOCl terminal	-0,8	

^a Troca do Cl (do silano suportado) por grupo metila do MAO.

5.2.4.1. SiO₂ (1 0 0)

Nas três situações consideradas (reações 57-59, Tabela 5) o zirconoceno é fixado a 5Å de distância do Si do silano (vide Figura 14). Está claro que o zirconoceno deve estar a uma distância maior do que 5 Å para evitar o impedimento estérico no caso do Ph₂Si suportado.

A fim de analisar a importância do cloro na superfície da sílica, foram efetuados cálculos sobre a possibilidade da troca de cloro da superfície com MAO. Um modelo simplificado do MAO, com grupos metila terminais e internos, foi utilizado.

Independente do grupo metila envolvido, a troca metil (MAO) – cloro (silano suportado) com a superfície é considerada possível (vide reações 60-65, Tabela 5).

5.2.5 Dados experimentais correlacionados: caracterização dos catalisadores

Conforme relatado anteriormente, as modificações na superfície da sílica após cada etapa da preparação foram monitoradas por FTIR (Figuras 4 e 5). Em ambos os sistemas, foi observada uma redução da intensidade da banda de grupos silanóis isolados quando da adição de organossilano na superfície da sílica, com conseqüente surgimento de bandas características dos espaçadores. Após a adição do sistema catalítico, foi visualizada maior redução da banda de grupos silanóis isolados e notou-se a presença de bandas características do catalisador (*n*BuCp)₂ZrCl₂. Para o sistema modificado com Me₂HSiCl, observou-se também uma redução parcial da banda de $\nu_{\text{Si-H}}$, sugerindo que Si-H seja parcialmente consumido, além dos grupos SiOH isolados. Este decréscimo da banda Si-H pode estar relacionado à reação deste silano com o zirconoceno (troca de Cl do Zr-Cl por H do H-Si – veja equação 44, Tabela 4). Outras reações são apresentadas nas equações 46-48 e 50.

A superfície da sílica modificada com 5,0% Si/SiO₂, utilizando Me₃SiCl como modificador foi também investigada por XPS em modo de alta resolução nas regiões do O, Si e Cl. A Tabela 6 informa os parâmetros de deconvolução do XPS.

Do espectro do Si 2p, os átomos de Si do seio da amostra (103,4 eV) podem ser distinguidos daqueles da superfície (101,8 eV). As espécies de alta e baixa energia de ligação correspondem, respectivamente, a 83 e 17% (vide Tabela 6).

Duas espécies diferentes de O foram também detectadas: 532,1 e 529,1 eV, esse último correspondendo à 13% da área total. O elevado sinal de energia de ligação (BE) pode ser atribuído ao oxigênio da sílica, de acordo com os dados reportados na literatura para sílica gel (532,5 eV) [66] e sílica, cristobalita (532,5 eV) [67], por exemplo. As espécies de baixo BE sugerem a presença de um oxigênio em um ambiente rico eletronicamente.

O nível 2p do núcleo do Cl é constituído de um par de sinais que corresponde ao Cl 2p^{1/2} e Cl 2p^{3/2}. Neste caso, duas espécies diferentes de Cl foram detectadas, aproximadamente na mesma proporção. Aquele sinal situado em 198,1/199,9 eV sugere espécies de cloro em um ambiente mais eletrônico, enquanto o outro, detectado em 202,8/205,2 eV, indica maior eletrodeficiência.

A presença dessas duas espécies de Cl pode estar relacionada ao O₃Si-Cl (do plano (1 1 1)) e ao O₂SiMeCl (do plano (1 0 0)). A presença de ambos na mesma proporção pode estar relacionada à troca do OH pelo Cl (correspondente a 15% da superfície [64] – veja Equação 19). A presença do cloro da reação de grupos geminais (15% da superfície da cristobalita – veja Equação 35) deve ser levada em conta também. Uma outra reação que deve ser considerada é a reação do Me₃SiCl com siloxanos, que gera os mesmos grupos O₃Si-Cl de plano (1 1 1) (vide Equação 23). Certamente, os siloxanos reativos estão presentes em baixa concentração. É importante mencionar que 80% da concentração de OH total é consumido na etapa de preparação.

Os resultados do XPS permitem verificar a potencialidade da existência da estrutura de superfície (85% (1 1 1) e 15% (1 0 0), pois há dois tipos de Si (e O) na superfície).

Tabela 6. Dados de XPS para as regiões do Si, O e Cl.

Fotoelétron	BE ^a (eV)	Abundância relativa (%)	FWHM ^b (eV)
Si 2p	103,4	83	2,3
	101,8	17	2,6
O 1s	532,1	87	2,5
	529,1	13	2,7
Cl 2p	198,1 ^c	50	2,4
	199,9 ^d		1,9
	202,8 ^c	50	2,4
	205,2 ^d		2,4

^a Referência: Si 2p da SiO₂ (103,3 eV); ^b Largura a meia altura; ^c Cl 2p^{1/2}; ^d Cl 2p^{3/2}.

5.2.6. Dados experimentais correlacionados: polimerização de etileno

Para um mesmo teor de organossilano (0,3% Si/SiO₂), a atividade (em unidade de Kg PE/mol Zr.h.bar) decresce na seguinte ordem (veja Tabela 1):



Nesses sistemas, o teor de Zr diminui da mesma forma: 0,6; 0,5 e 0,12 % Zr/SiO₂, respectivamente.

Na literatura, discute-se a possibilidade da formação de um sítio ativo, sendo o suporte o contra-íon (SiO⁻Cp₂ZrMe⁺ cátion 1 – baixa atividade, baixa massa molecular) e talvez outros tipos de sítios, com MAO (coativador) coordenado ao sítio, além da superfície (SiO - Cp₂ZrMe⁺MAO⁻ cátion 2 – alta atividade, alta massa molecular).[68] Esses sítios são difíceis de serem formados sem MAO externo porque com o Cp₂ZrCl₂ suportado necessita de um coativador, e com o Cp₂ZrMe₂ as possibilidades de desativação bimolecular e de formação de sítios inativos é alta. Se altas quantidades de organossilano evitam a coordenação eficiente do MAO (cátion 2), a queda da atividade e da massa molecular é explicada. Se a impregnação direta conduz a sítios inativos pela reação com dois OH isolados ou formação de cátion binuclear no caso de sílica, é fácil entender porque Ph₃SiCl ou Me₃SiCl são

excelentes modificadores de sílica em termos de atividade. A desativação bimolecular de espécies suportadas é evitada, sendo o silano um espaçador horizontal e a reação com dois OH da superfície é evitada nos planos (1 1 1), especialmente em altas quantidades de Me_3SiCl ou Ph_3SiCl (vide reações 51-58, Tabela 5). Em ambos os sistemas, há um teor de Si ótimo. Isto pode ser explicado, considerando que a relação cátion 1/cátion 2 depende da quantidade de organossilano suportado: quantidades elevadas desse silano evitam a fixação de zirconoceno/formação de sítios mais ativos ou até mesmo impedem o acesso monômero/MAO. Está claro que o polímero produzido é mais homogêneo e a polidispersidade é menor quando o zirconoceno é suportado, especialmente nos casos de grandes quantidades de organossilanos suportados. A massa molecular é maior do que aquela obtida com catalisador homogêneo (no caso da melhor concentração de Ph_3SiCl – 0,3% Si/SiO₂) e é quase a mesma ou diminui no caso de outros silanos ou maiores quantidades de Ph_3SiCl presentes.

Com o Me_2SiHCl na mesma quantidade, a atividade é menor, mas a quantidade de zirconoceno suportado é um tanto baixa (0,12 *versus* 0,6% Zr/SiO₂). Os resultados de FTIR relatados nas Figuras 3 e 4 estão em concordância com os resultados do cálculo teórico.

A maior atividade do suporte tratado com Me_3SiCl pode estar relacionada à capacidade desse silano em alquilar o zirconoceno. Esse silano poderia prover um MAO mais ácido na etapa de formação do sítio ativo por causa da troca metil (MAO) – cloro (silano suportado) (vide reações 42, 43 na Tabela 4 e reações 60-65 na Tabela 5). Entretanto, a reação de alquilação é capaz de ocorrer com o organossilano hidrogenado também (vide reação 45 na Tabela 4 e reação 49 na Tabela 5). Neste caso, a formação de Zr-H é possível (vide reações 44, 46 na Tabela 3 e reações 47, 48, 50 na Tabela 5). Os cálculos realizados com suportes preparados com Me_3SiCl mostram que o MAO pode ser clorado com o cloro da superfície, especialmente se a concentração de cloro é elevada. O MAO clorado possui, provavelmente, maior acidez e então, maior capacidade de alquilação. O baixo teor de O_2SiMeCl relativo às concentrações de MAO (no plano (1 0 0) apenas em SiO₂) evita um efeito maior na atividade. Com o Ph_3SiCl , o impedimento estérico é muito importante para manter os zirconocenos afastados (vide reação 59, Tabela 5). No caso de uma maior quantidade de silano suportado, há um forte impedimento

estérico para o MAO/monômero acessar o zirconoceno suportado e gerar um sítio ativo.

A baixa concentração de zirconoceno suportado, no caso do Me_2HSiCl pode ser considerado como um resultado das reações secundárias do zirconoceno com o silano. As espécies de zirconoceno suportado seriam principalmente hidrogenados e/ou alquilados, sendo facilmente ativados pelo monômero, especialmente com o cloro da superfície aumentando a acidez do MAO.

Quando analisamos a sílica pura, podemos ver que o zirconoceno está fixado com maior probabilidade no plano que leva a sítios inativos (geminal ou (100)). Se evitarmos este tipo de reação através do modificador, a distribuição do Zr irá mudar e uma maior quantidade de zirconoceno será colocada no plano (1 1 1) que conduz a sítios ativos. Neste sentido, Ph_3SiCl está fixado principalmente no plano (1 0 0) e seu efeito para evitar espécies não desejadas é mais efetivo do que o dos outros (comparar reação 31 na Tabela 3 e reação 40 na Tabela 4). Este efeito parece ser muito importante, apesar da falta de possibilidades de reação do cloro suportado com o MAO.

Através da utilização de cálculos teóricos e a correlação destes com os resultados experimentais, fica evidente o papel de espaçadores horizontais desempenhado por estes organossilanos. Os resultados de atividade catalítica comprovam a capacidade que estes modificadores possuem em evitar a desativação bimolecular de espécies suportadas, através do espaçamento horizontal entre os zirconocenos, impedindo a reação com dois OH da superfície da sílica nos planos (1 1 1), especialmente com altas quantidades de Me_3SiCl ou Ph_3SiCl . No entanto, ambos sistemas possuem um teor de silício ótimo. Quantidades elevadas destes silanos podem evitar a fixação do zirconoceno ou a formação de sítios mais ativos, impedindo o acesso monômero/MAO devido ao grande efeito estérico provocado. Os polímeros obtidos são mais homogêneos e a polidispersidade é menor quando o zirconoceno é suportado em sílica modificada com grandes quantidades de organossilano. A massa molecular obtida com estes sistemas foi maior quando comparada ao sistema homogêneo.

Na etapa seguinte, discutiremos o efeito da funcionalização da sílica com um polímero de organossilano, polimetilhidrossiloxano (PMHS).

5.3. Sílicas modificadas com polimetilhidrossiloxano (PMHS)

Outro organossilano, passível de funcionalizar a superfície da sílica é o polímero polimetilhidrossiloxano (PMHS), cujos grupos Si-H podem também reagir com os grupos silanóis da sílica. Estudos exploratórios, baseados no monitoramento da banda dos grupos OH isolados, revelaram que teores da ordem de 8,0% Si/SiO₂ não são suficientes para levar à saturação da superfície com relação a esse organossilano, ou a consumir a quase totalidade de grupos silanóis. Dessa forma, optou-se a limitar a 3,0% Si/SiO₂ como máximo de PMHS na superfície da sílica, a fim de garantir grupos silanóis residuais para a reação de *grafting* com os zirconocenos. Assim, o zirconoceno pode reagir potencialmente através da eliminação do ligante cloreto com átomos de hidrogênio dos grupos silanóis do suporte, assim como, átomos de hidrogênio das cadeias do PMHS. Em outras palavras, a heterogeneização dos metalocenos nesses sistemas pode potencialmente gerar dois centros catalíticos distintos: um ligado diretamente na superfície da sílica e outro na cadeia de PMHS.

A Figura 15 mostra a dependência da quantidade de zirconoceno sobre sílica e a atividade do sistema catalítico na homopolimerização de etileno com a concentração do modificador PMHS.

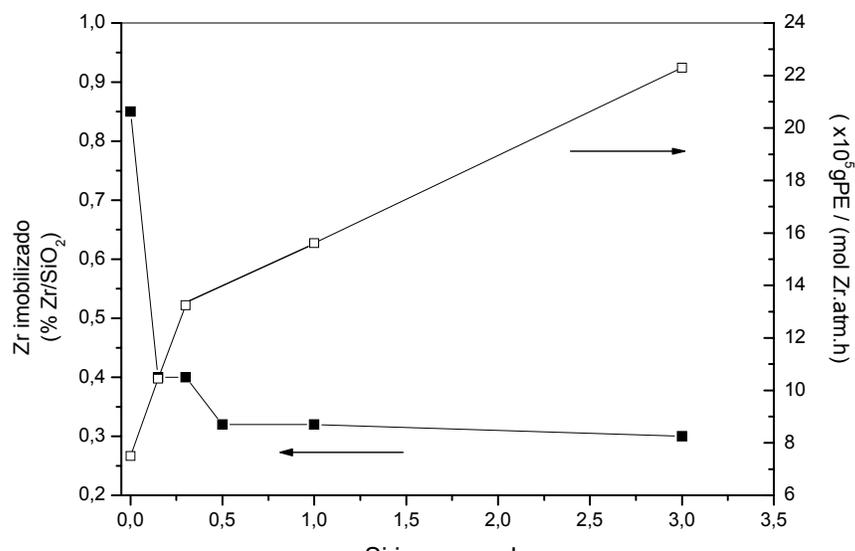


Figura 15. Teor de Zr imobilizado (■) sobre sílica funcionalizada com diversos teores de PMHS, a partir de uma solução de $(nBuCp)_2ZrCl_2$ correspondente a 1,5% Zr/SiO₂ e atividade catalítica em polimerização de etileno (□) dos catalisadores suportados resultantes, cocatalisados por MAO.

Conforme esperado, suportando $(nBuCp)_2ZrCl_2$ diretamente sobre a sílica acarreta uma maior quantidade de metal (0,85% Zr/SiO₂). O zirconoceno suportado sobre sílica modificada exibiu uma abrupta redução na quantidade de Zr com o aumento de PMHS imobilizado. Para o suporte modificado com 0,15% Si/SiO₂, uma redução de aproximadamente 55% no zirconoceno suportado é observada quando comparado à sílica pura. Estes resultados mostram que o consumo dos grupos silanóis pela impregnação com organossilano pode acarretar em impedimento estérico, dificultando o acesso aos grupos silanóis residuais, que por sua vez acaba influenciando no teor de zirconoceno suportado. Resultados similares foram observados previamente para os outros modificadores organossilanos. No presente caso, na faixa de teor de PMHS investigado, o teor de Zr não variou demasiadamente, reduzindo de 0,37 a 0,27% Si/SiO₂.

A Tabela 7 mostra a quantidade final de Zr suportado sobre sílica modificada com vários compostos organossilanos a 0,3% Si/SiO₂, assim como, a atividade catalítica na homopolimerização de etileno.

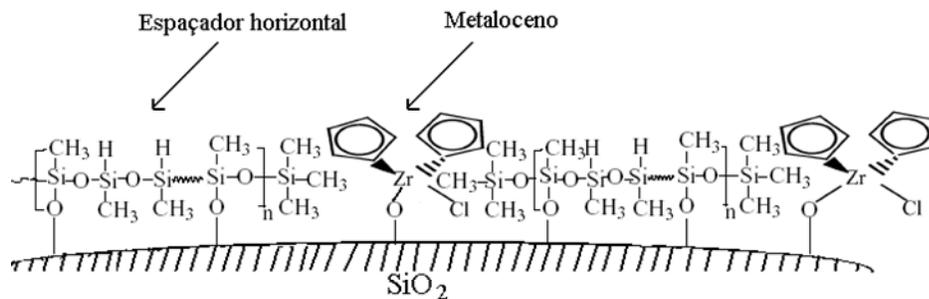
Tabela 7. Teores de $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ imobilizados sobre sílica e atividade catalítica em polimerização de etileno para sistemas modificados com diferentes organossilanos (0,3% Si/SiO₂). Para fins comparativos, dados referentes ao sistema homogêneo e suportado sobre sílica não-funcionalizada foram incluídos.

Organossilano	Teor de zirconoceno (% Zr/SiO ₂)	Atividade Catalítica (10 ⁵ g PE (mol Zr h) ⁻¹)
(SiO ₂ pura)	0,85	7,5
PMHS	0,36	13,2
Ph ₃ SiCl	0,50	15,0
Me ₃ SiCl	0,60	18,9
Me ₂ SiHCl	0,12	11,4
(Homogêneo)	-	12,3

Condições de polimerização: P= 1 atm, [Zr] = 10⁻⁵ mol.L⁻¹ (tolueno); [Al]/[Zr] = 2000; T = 60 °C; tempo de reação = 30 min.

De acordo com a Tabela 7, conforme comentado anteriormente, comparando as quantidades de Zr na sílica para amostras tratadas com vários compostos organossilanos, pressupõe-se que os ligantes ao redor do átomo de Si influenciam na quantidade de metal fixada através do impedimento estérico. Comparando, por exemplo, Ph₃SiCl e Me₃SiCl, o menos impedido, Me₃, dispõe de aproximadamente 20% de Zr a mais do que o Ph₃. No caso do PMHS, um polímero de organossilano, o qual pode ser suportado em diferentes sítios silanóis, o efeito é muito mais significativo em comparação ao Ph₃SiCl e Me₃SiCl. Cabe mencionar que uma concentração muito baixa de Zr no caso do Me₂SiHCl pode ser atribuído às reações superficiais entre grupos Si-H com o $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$, levando a espécies catalíticas estáveis, que não permanecem quimicamente ligadas na superfície da sílica.

Ainda de acordo com a Figura 15, a respeito da pequena redução na quantidade de Zr fixado, a atividade catalítica aumentou com o aumento da concentração de PMHS. O processo de desativação bimolecular, conforme anteriormente discutido com base nas proposições da literatura [37-39], parece estar sendo restrito pela presença do PMHS, através do espaçamento entre as espécies catalíticas na superfície da sílica. (Esquema 13)



A modificação do suporte foi analisada por XPS. Um típico espectro fotoeletrônico da região Si 2p é mostrada na Figura 16. O espectro é caracterizado por um sinal intenso centrado em 103.3 eV atribuído ao Si do seio da sílica.

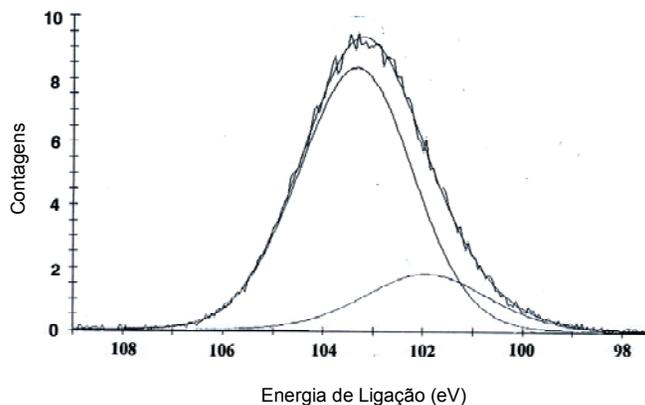


Figura 16. Espectro fotoeletrônico de alta resolução na região 2p do Si para o sistema $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ suportado sobre sílica funcionalizada com PMHS (0,3 %Si/SiO₂). Componentes de ajuste e suas somas.

Nos espectros de XPS da Figura 16, para menores valores de energia de ligação, observa-se, a partir da deconvolução, um outro sinal, menos intenso, atribuível ao Si do PMHS, que está localizado na superfície e por conter ligações Si-C, encontra-se em menor energia de ligação.

As etapas de preparação do catalisador suportado foram monitoradas, passo a passo, por espectroscopia de transformada de Fourier infravermelho de refletância difusa (DRIFTS). A Figura 17a apresenta o espectro da superfície da sílica ativada sob vácuo a 450°C. O pico bem definido a 3746 cm⁻¹ pode ser atribuído aos grupos silanóis isolados não reagidos, enquanto a banda larga localizada em número de onda mais baixo deve-se aos pares ligados por interações entre grupos silanóis [53,54].

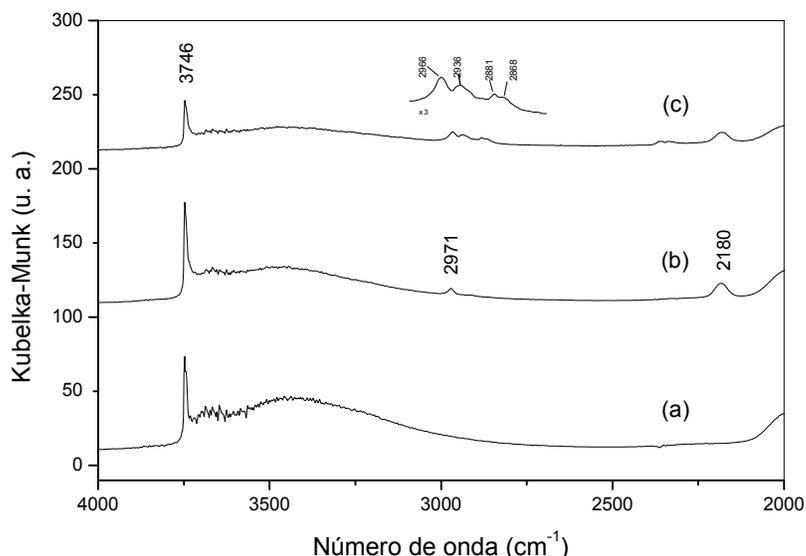


Figura 17. Espectros de DRIFTS de: (a) SiO₂ desidroxilada a 450 °C por 16 h sob vácuo; (b) o mesmo de (a), seguido de impregnação de uma solução de PMHS (tolueno) correspondendo a 0,3 % Si/SiO₂; (c) o mesmo de (b), seguido de *grafting* de uma solução de (nBuCp)₂ZrCl₂ (tolueno), correspondendo a 1,5 % Zr/SiO₂ (teor de Zr resultante: 0,38 % Zr/SiO₂). No detalhe, a região de 3000 a 2800 cm⁻¹ foi ampliada por um fator de três.

A reação do PMHS com a superfície da sílica implica no consumo de hidrogênio dos grupos silanóis. Devido a sua estrutura, é muito provável que cada unidade polimérica possa reagir com mais do que um grupo OH. Figura 17b mostra o espectro DRIFTS da sílica após reação com PMHS no teor de 0,3 % Si/SiO₂. A banda localizada a 2971 cm⁻¹ pode ser atribuída aos grupos CH₃ do polímero organossilano, enquanto que a 2180 cm⁻¹ a banda de estiramento $\nu_{\text{Si-H}}$.

Após a modificação com PMHS, o *grafting* com (nBuCp)₂ZrCl₂ levou à redução de ambos os grupos: silanol isolado (3746 cm⁻¹) e Si-H (2180 cm⁻¹), sugerindo que a fixação possa ter ocorrido pela reação com ambos. No caso de

grafting do $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ sobre sílica modificada com PMHS, em um teor de 0,3 % Si/SiO₂ (vide Figura 17) observa-se uma redução de 50 e 25% da intensidade da banda original do silanol isolado e da banda Si-H, respectivamente, sugerindo que o zirconoceno pareça ser mais propenso a reagir com grupos silanóis do que com os grupos Si-H. Em um experimento de monitoramento similar, de sílica modificada com PMHS a 1,0 % Si/SiO₂, a redução de tais intensidades de banda foram exibidas como 37 e 10%, respectivamente. Estes valores são coerentes com o menor teor de metal fixado observado com o aumento da quantidade de PMHS.

Ainda na Figura 17, quatro novas bandas apareceram (vide detalhe amplificado), correspondendo às bandas de estiramento $\nu_{(\text{C-H})}$ simétrico e assimétrico nos fragmentos CH₂ e CH₃ dos grupos *n*Bu. Os números de onda destas bandas estão de acordo com aqueles observados quando $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ foi fixado diretamente sobre sílica [8].

A composição da superfície do catalisador foi também investigada por XPS. A Tabela 8 apresenta a quantidade de Zr para os vários sistemas suportados resultantes. Para fins comparativos, os dados das medidas de RBS foram também incluídos.

Tabela 8. Teores de Zr nas sílicas funcionalizadas com PMHS, determinados por RBS e XPS. Dados de energia de ligação (BE) para o sinal 3d^{5/2}, e largura a meia altura (FWHM) dos sinais.

% Si/SiO ₂	% Zr/SiO ₂ (RBS)	% Zr/SiO ₂ (XPS)	BE (eV)	FWHM (eV)
0,00	0,85	1,20	182,4	2,5
0,15	0,37	0,81	182,0	1,9
			183,7	1,9
0,30	0,36	0,80	181,5	2,2
			183,3	2,7
0,50	0,33	0,59	182,6	2,6
1,00	0,33	0,51	182,9	2,7
3,00	0,28	0,44	183,0	2,7

A fixação do catalisador ocorre preferencialmente na superfície externa dos grãos da sílica. Comparando os teores de metal determinados por RBS e XPS,

observa-se que os teores de metal medidos por RBS são sistematicamente menores do que aqueles obtidos por XPS. No caso do RBS, assumindo que a sílica está na forma cristalina (α -quartzo), o alcance de 2,0 MeV dos íons de He^+ no suporte seria de 8% do primeiro grão analisado por RBS ($\sim 6 \mu\text{m}$). Por outro lado, a região de medida do XPS é estimada como 5 nm de profundidade. Sendo assim, XPS é mais sensível à composição mais externa da superfície, onde a contribuição relativa dos átomos de Zr é muito mais importante. A respeito das diferenças numéricas entre ambas as técnicas, a quantidade de metal fixada evidenciou a mesma tendência entre os vários catalisadores suportados.

Nas análises de XPS, a variação do ângulo entre a superfície e o detector pode permitir a obtenção do perfil em profundidade de distribuição do metal nas amostras. A Figura 18 mostra a quantidade de Zr/SiO_2 em diferentes ângulos para amostra contendo 3,0 % Si/SiO_2 .

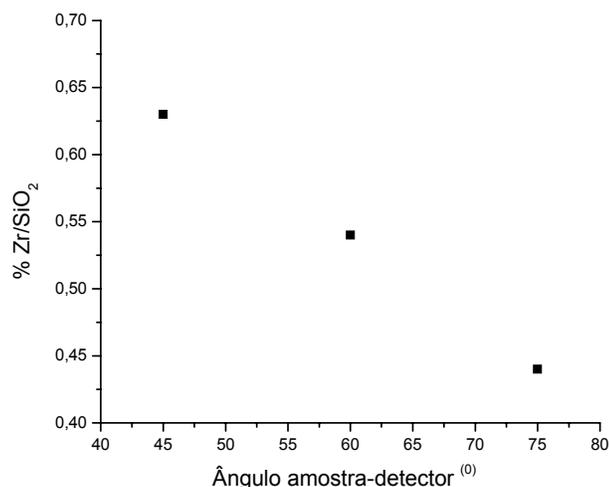


Figura 18. Relação entre a razão Zr/SiO_2 amostrada e o ângulo de detecção para a amostra $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ imobilizada sobre sílica funcionalizada com PMHS (3,00 % Si/SiO_2).

De acordo com a Figura 18, maior quantidade de Zr/SiO_2 é observada para o ângulo $\alpha = 45^\circ$ (rasante à superfície), indicando que a camada de zircônio fixada está preferencialmente na superfície mais externa do substrato do catalisador, confirmando a discussão anterior.

A Tabela 8 inclui também os valores de energia de ligação (BE) das espécies de zirconocenos geradas nos vários sistemas suportados. O espectro

fotoeletrônico do Zr é caracterizados por dois sinais devido ao acoplamento de orbital spin dos seus elétrons 3d: um por volta de 183.0 eV ($3d^{5/2}$) e outro em cerca de 185.0 eV ($3d^{3/2}$) [68, 69]. Para fins de simplificação, na Tabela 8 são apresentados somente os dados correspondentes apenas aos sinais referente a $3d^{5/2}$. O $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ apresenta nitidamente um sinal $3d^{5/2}$ a 181.6 eV, o qual é alterado para 182.4 eV quando suportado sobre sílica. A alteração para maior BE indica a presença de espécies mais deficientes eletronicamente e isto pode resultar da troca entre os átomos de cloro e oxigênio da sílica, o último sendo mais eletronegativo. A imobilização de baixas concentrações de organossilano (até 4,0 wt.%) na sílica modificada com PMHS gerou duas espécies de zirconocenos: uma com menor BE (correspondente a uma área de ca. 30%) e outra com maior BE (o restante, 70 %). A presença de duas espécies deve-se a uma grande disponibilidade de grupos silanóis que não foram consumidos pela reação da sílica com PMHS.

De acordo com a Tabela 8, considerando os sistemas catalíticos contendo apenas uma espécie de superfície, a BE das espécies zirconocenas resultantes aumentou com o aumento da quantidade de PMHS, o que significa que tais espécies são mais eletro-deficientes em comparação àquelas geradas no suporte de sílica pura. O aumento na atividade catalítica com a redução na BE do Zr foi relatada na literatura para ambos catalisadores homogêneos [71] e suportados [69, 70]. No presente estudo, um fenômeno contrário é observado, ou seja, a atividade catalítica aumenta quando o teor de metal é reduzido e a BE das espécies zirconocenas resultantes aumenta. Ambos os efeitos eletrônico e estérico podem influenciar na atividade catalítica. A fim de avaliar somente a influência eletrônica do PMHS no sistema catalítico, reações de polimerização com catalisador homogêneo foram realizadas, na qual foi sendo adicionado o organossilano em diferentes razões zirconoceno/PMHS (Figura 19).

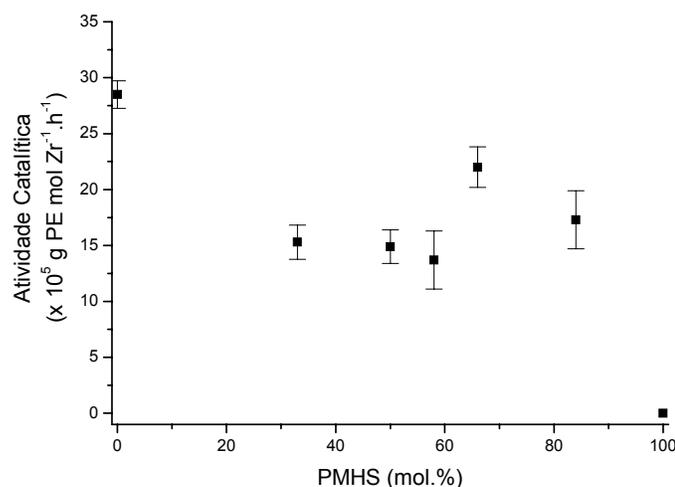


Figura 19. Atividade catalítica dos sistemas homogêneos na polimerização de etileno em função da concentração de PMHS adicionada ao sistema.

De acordo com a Figura 19, a adição de PMHS ao meio reacional reduz 50% da atividade catalítica em comparação à observada na ausência de PMHS. Assim, embora não possamos assumir que o efeito do PMHS no sistema homogêneo possa ser necessariamente o mesmo que nos sistemas suportados, parece que o aumento na atividade catalítica observado nos sistemas suportados baseados em sílica modificada com PMHS seria atribuído ao efeito estérico relacionado à geração de espécies mais espaçadas as quais impediriam as reações de desativação bimolecular.

A largura em meia altura (FWHM) dos sinais de XPS pode traduzir a heterogeneidade da natureza das espécies zirconocenas. Todavia, podemos observar na Tabela 8 que não há uma diferença significativa entre os vários sistemas suportados contendo apenas uma espécie de superfície.

A morfologia dos catalisadores resultantes foi observada por microscopia eletrônica de varredura (SEM). De acordo com a Figura 20 (à esquerda), a morfologia original do suporte foi mantida nos catalisadores resultantes, mantendo a forma esférica.

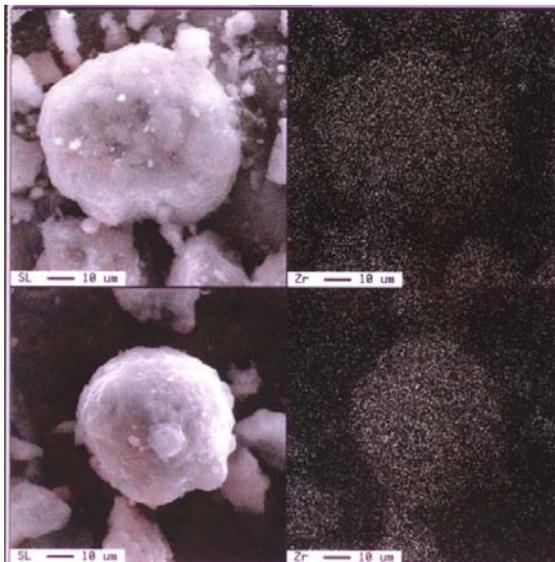


Figura 20. Micrografias obtidas por SEM para os sistemas: Parte superior: 3,00 % Si/SiO₂; parte inferior: 0,15 % Si/SiO₂. Esquerda: micrografias de SEM dos catalisadores. Direita: mapeamento de distribuição de Zr no grão de catalisador resultante.

A distribuição espacial do zirconoceno foi avaliada por microsonda eletrônica (EPMA), detectando a emissão de raios-X característica do Zr. Os mapas de distribuição de Zr resultantes na partícula catalítica são mostrados na Figura 20 (à direita). O baixo teor de metal corresponde à região escura, enquanto o alto teor de metal à região mais clara. De acordo com a Figura 20, o teor de Zr é uniformemente distribuído na superfície da partícula em ambas as sílicas modificadas com 0,15 e 3,00% Si/SiO₂.

No que diz respeito à caracterização polimérica, todos os sistemas catalíticos produziram polietileno com temperaturas de fusão e cristalização praticamente constantes, a $135 \pm 0,6^\circ\text{C}$ e $119 \pm 0,7^\circ\text{C}$, respectivamente. Estas temperaturas são típicas de polietileno de alta densidade. A Tabela 9 apresenta a massa molecular média (M_w) e índice de polidispersidade (M_w/M_n) dos polietilenos produzidos com os vários sistemas suportados.

Tabela 9. Características dos polímeros produzidos com diferentes sistemas suportados de $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$.

PMHS % Si/SiO ₂ (mássico)	M _w (10 ⁻⁵ g.mol ⁻¹)	M _w /M _n
-	2,3	2,4
0,15	4,7	2,0
0,30	3,0	2,5
0,50	1,9	2,1
1,0	1,7	1,8
3,0	1,3	2,6

Com exceção dos polímeros produzidos com sílica pura, o valor de M_w reduziu quando a quantidade de PMHS no suporte aumentou. Uma possibilidade para tal comportamento é que a quantidade em excesso do PMHS resultou em um aumento da região não ligada quimicamente de PMHS à superfície. O teor das espécies de Zr em tal região poderia ser protegido das reações de transferência β e de desativação, mas não das de transferências de cadeia para as espécies de Al. Tais efeitos poderiam explicar o decréscimo da M_w obtida com os suportes contendo alta quantidade de PMHS.

A Tabela 10 apresenta os resultados de M_w e M_w/M_n dos polímeros produzidos com alguns sistemas homogêneos, no qual PMHS foi adicionado ao reator.

Tabela 10. Características dos polietilenos produzidos pelo sistema homogêneo $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ em presença de diferentes teores de PMHS.

PMHS (mol.%)	M _w (x 10 ⁻⁵ g.mol ⁻¹)	M _w /M _n
-	1,6	2,5
33,3	1,1	2,6
50,0	1,4	3,3
58,0	1,4	2,2
66,6	4,0	2,8

De acordo com a Tabela 10, o valor de M_w permaneceu na faixa de $(1,1 - 1,6) \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$. O maior valor de M_w foi observado no caso de 66,6 PMHS (mol%), provavelmente devido à maior atividade catalítica deste sistema. Não foi observada uma tendência clara em termos de índice de polidispersidade para ambos os polímeros produzidos com sistemas homogêneo e suportado. Comparando os dados de M_w das Tabelas 9 e 10, os polietilenos produzidos com o sistema suportado apresentaram maior massa molecular do que os obtidos com sistema solúvel. Comportamento similar tem sido observado para outros sistemas [8] e atribuído ao bloqueio dos sítios ativos na polimerização pelo suporte, impedindo a etapa de desativação e transferência por eliminação β . Em outras palavras, a transferência por eliminação β entre dois centros metalocênicos é impedida, resultando em um maior crescimento da cadeia polimérica e, portanto, maior massa molecular [28].

A modificação química da sílica com PMHS antes da fixação do zirconoceno parece ser um método potencial para manter separadas as espécies metalocênicas na superfície da sílica e este método aumenta a atividade catalítica prevenindo a reação de desativação. A adição de PMHS no meio de polimerização nos sistemas homogêneos reduziu a atividade catalítica. Os espaçadores, quando em concentrações adequadas com relação às espécies metalocênicas, podem aumentar a atividade de polimerização catalítica. A observação mencionada inicialmente suporta a evidência de que a modificação do suporte estabiliza as espécies metalocênicas superficiais e evita a reação de desativação bimolecular. No que diz respeito às características poliméricas, a baixa concentração de PMHS nos catalisadores suportados produziu polímeros com maior M_w , o que indica maior estabilidade das espécies ativas durante a polimerização quando comparado com aquelas dos sistemas homogêneos.

5.4. Sílicas modificadas com SnCl_4

O efeito da modificação prévia da sílica com espaçador de estanho foi investigado. Para tal, sílica foi funcionalizada com SnCl_4 . A Figura 21 apresenta o efeito da concentração de Sn na superfície no teor de zirconoceno imobilizado, expresso em termos de razão atômica.

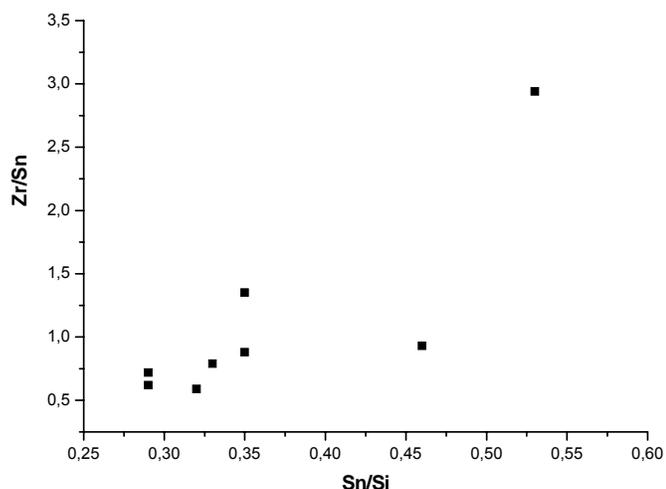


Figura 21. Efeito da razão do teor de Sn imobilizado sobre a sílica no teor de metalocenos imobilizado. Teores determinados por XPS.

A percentagem atômica de Zr, Si e Sn na superfície da sílica foi determinada por XPS. Cabe salientar que essa técnica permite a análise elementar da superfície mais externa (cerca de 4 nm). De acordo com a Figura 20, observa-se que à medida que aumenta a razão Sn/Si na superfície, aumenta a razão Zr/Sn, sugerindo um efeito positivo na fixação do teor de Zr. Compostos de estanho tem uma alta probabilidade de expandir a esfera de coordenação (de 4 a 6). Assim, não se pode negligenciar a possibilidade de que os zirconenos estejam reagindo tanto com grupos silanóis não consumidos da superfície da sílica, como coordenando-se sobre os átomos de Sn através de uma ligação coordenada entre o Cl do zirconoceno e os orbitais livres do átomo de Sn. Os sistemas resultantes foram avaliados na polimerização de etileno, tendo MAO como cocatalisador, conforme apresentado na Figura 22.

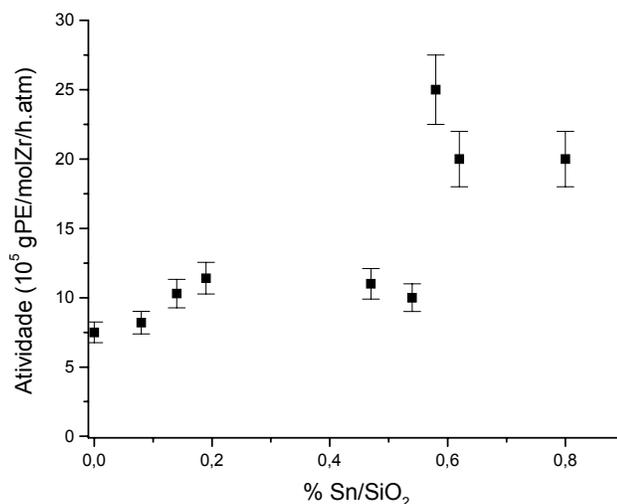


Figura 22. Efeito da porcentagem de Sn na superfície da sílica no sistema catalítico $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{Sn}/\text{SiO}_2$ na atividade catalítica em polimerização de etileno.

De acordo com a Figura 22, observa-se que para teores até 0,6 % de Sn/SiO₂, não visualiza-se variação significativa na atividade catalítica. No entanto, para teores de Sn superiores a 0,6 % Sn/SiO₂ verifica-se um aumento significativo na atividade. Uma análise do efeito do teor de Zr na atividade catalítica, nessa mesma faixa de concentração de Sn encontra-se apresentada na Figura 23, onde os teores foram determinados por RBS.

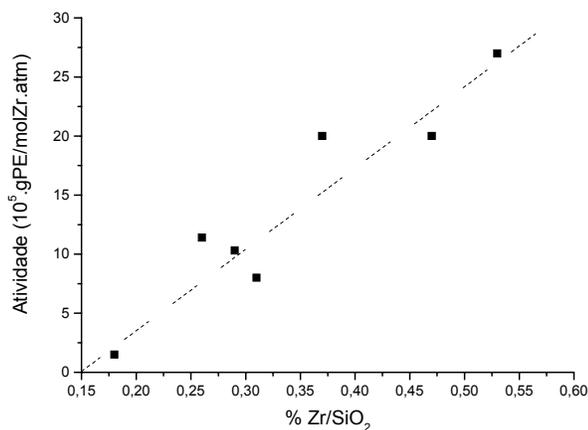


Figura 23. Efeito do teor de Zr no sistema $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{Sn}/\text{SiO}_2$ na atividade catalítica em polimerização de etileno.

Observa-se uma relação linear entre a porcentagem de Zr (determinado por RBS) e a atividade catalítica nos sistemas empregando sílica modificada com SnCl₄.

Esses resultados divergem daqueles exibidos em certos sistemas catalíticos, onde muitas vezes, maiores teores de zirconoceno na superfície exibem uma diminuição da atividade catalítica,[60] provavelmente por permitir reações de desativação bimolecular devido a uma maior proximidade entre centros catalíticos.

O efeito da concentração de MAO nesses sistemas foi investigado. Para fins comparativos, avaliou-se o comportamento do sistema homogêneo ($(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$) e do sistema suportado sobre sílica não-funcionalizada ($(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{SiO}_2$). A Figura 24 mostra a tendência da atividade de polimerização com diferentes razões Al/Zr, entre 100 e 5000, utilizando MAO como cocatalisador. Conforme anteriormente mencionado, um grande excesso de MAO é necessário para conseguir atividades elevadas na polimerização com catalisadores metallocenos [72]. O papel do MAO, embora não esteja completamente elucidado, compreende a alquilação do metalloceno, geração de espécies catiônicas ativas e estabilização destas espécies pela coordenação com seus contra-íons Cl-MAO^- (e/ou Me-MAO^-). É provável que o excesso necessário de MAO altere o equilíbrio de reação a favor das espécies ativas. Além disso, ele pode converter intermediários inativos em espécies ativas através de uma reação de troca de alquilas [73]. Estes dois efeitos podem explicar o número de espécies ativas no meio, o que resulta em alta atividade de polimerização.

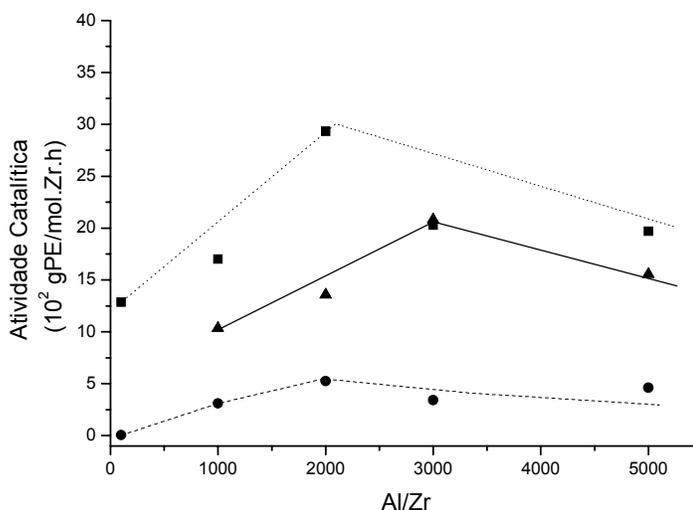


Figura 24. Influência da razão Al/Zr na atividade catalítica de polimerização do etileno. Reações de polimerização realizadas em tolueno, a 1 atm de etileno e 60°C com $[\text{Zr}] = 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: (■) $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$; (●) $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{SiO}_2$; (▲) $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{Sn}/\text{SiO}_2$.

De acordo com a Figura 24, as maiores atividades catalíticas foram atingidas com o sistema homogêneo. Este fato é totalmente esperado, uma vez que neste caso, cada molécula de catalisador no meio reacional é um centro ativo potencial. Para razões Al/Zr = 100, a atividade exibida foi extremamente baixa. Deffieux et al. [6] demonstraram por um estudo de espectroscopia UV-vis em tolueno que é necessário pelo menos Al/Zr = 150 para a formação de espécies metalocênicas ativas.

Segundo a Figura 24, para razões de Al/Zr 100 a 2000, observa-se um aumento na atividade catalítica. Resultados similares são mostrados na literatura para sistemas metalocênicos [74], nos quais a atividade cresce com o aumento da razão Al/Zr. Por outro lado, razões elevadas de Al/Zr levam a um decréscimo na atividade. A reação de propagação ocorre apenas quando o complexo formado pelo catalisador catiônico e MAO é dissociado. Maiores quantidades de MAO podem deslocar o equilíbrio em direção à complexação, e assim, reduzir a taxa de propagação.

O sistema suportado em sílica tem atividade catalítica muito inferior ao sistema homogêneo. As atividades são da ordem de seis vezes menores do que as correspondentes no sistema solúvel. A redução na atividade devido à imobilização tem sido mencionada na literatura [75] e é atribuída à destruição parcial do metaloceno pelos centros ácidos no suporte, após a geração de algumas espécies superficiais inativas para polimerização. Em concentrações muito baixas de MAO, praticamente nenhuma atividade catalítica é observada. De 100 a 2000, um rápido aumento na atividade de polimerização foi encontrada. Experimentos entre 2000 e 5000 mostraram quase o mesmo comportamento na atividade de polimerização.

De acordo com a Figura 24, a atividade catalítica exibida pelo sistema de sílica modificada com estanho, embora menor do que o sistema homogêneo, apresentou uma atividade muito maior, em comparação com o catalisador $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{SiO}_2$. Para Al/Zr = 3000, ambos catalisadores, homogêneo e com sílica modificada por estanho, apresentaram atividades comparáveis. O teor empregado de estanho (0,3 % Sn/SiO₂) corresponde a uma quantidade de metal muito menor do que a saturação da superfície da sílica [49]. Cabe mencionar que a fixação de $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ sobre a sílica resultou em 0,45 % Zr/SiO₂. A modificação química com 0,3 % Sn/SiO₂ consumiu parcialmente os grupos silanóis superficiais.

Por esta razão, a quantidade resultante de zirconoceno fixado é muito menor: 0,14 Zr/SiO₂.

Com base no processo de desativação bimolecular, Fischer et al. propuseram dímeros zirconocenos (ou seja, complexos ligantes eletrodeficientes com dois centros de Zr) responsáveis pelo decaimento na taxa de polimerização [37]. Stehling et al. [50] sugeriram que a estrutura de ligantes volumosos tenderia a tal desativação. Portanto, a fixação de (nBuCp)₂ZrCl₂ na sílica modificada com estanho pode gerar espécies catalíticas mais espaçadas na superfície que tende a garantir maior estabilidade contra a desativação bimolecular. As espécies altamente ativas derivadas da imobilização do metalloceno em sílica modificada com estanho, fazem o papel de uma estrutura ligante muito volumosa e parecem suprimir o processo de desativação pela aproximação mútua dos centros de Zr desfavoráveis estericamente dentro do processo de recombinação bimolecular.

Iiskola et al. [51] obtiveram um aumento na atividade catalítica de quase 6 vezes/mol Zr quando CpZrCl₃ foi imobilizado na superfície da sílica modificada. Nestes sistemas, o suporte foi previamente modificado com alcóxido de Cp-silício, o que resultou em um centro catalítico um pouco afastado da superfície. Neste caso, a alta atividade catalítica foi atribuída a um efeito de ativação dos grupos Cp na superfície. A heterogeneização direta de CpZrCl₃ sobre a sílica não modificada produziu um catalisador com atividade muito baixa. Lee et al. [52] observaram que a atividade catalítica do CpIndZrCl₂ foi de 4-5 vezes maior quando o metalloceno foi suportado em sílica modificada com trissiloxano ou pentametileno, em comparação ao sistema CpIndZrCl₂/SiO₂.

A maior atividade observada com o catalisador modificado com estanho não pode ser atribuída ao teor de zirconoceno imobilizado. Comparando o teor de Zr obtido no caso de sílica modificada com estanho com o catalisador análogo preparado diretamente sobre sílica, observa-se que o teor de metal é muito menor, sugerindo que no caso do (nBuCp)₂ZrCl₂/SiO₂, nem todo teor de metal fixado corresponde às espécies superficiais ativas. Além disso, este comportamento é diferente daquele observado para sílica modificada com os espaçadores trissiloxano ou pentametileno, onde a quantidade de zircônio é muito maior (3,4 % Zr/SiO₂) do que aquela obtida quando CpIndZrCl₂ é suportado diretamente sobre sílica (0,8 % Zr/SiO₂) [52]. Na tentativa de uma melhor elucidação do efeito do estanho na superfície, os zirconocenos suportados foram caracterizados por XPS.

A energia de ligação foi determinada para o $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ e ambos sistemas suportados, por XPS. Conforme anteriormente mencionado, o espectro XPS típico do átomo de Zr (nível 3d) é caracterizado pela presença de dois picos devido ao acoplamento spin-orbital dos elétrons 3d do Zr: ca. 183 ($3d^{5/2}$) e 185 eV ($3d^{3/2}$). A Tabela 11 apresenta os resultados de energia de ligação e largura a meia altura.

Tabela 11. Energia de ligação (BE) para o nível de Zr $3d^{5/2}$

$(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$		$(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{SiO}_2$		$(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{Sn}/\text{SiO}_2$	
BE	FWHM	BE	FWHM	BE	FWHM
(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)
181,6	2,1	182,4	2,2	182,6	2,4

FWHM: largura a meia altura. Resolução: 0,05 eV.

De acordo com a Tabela 11, sistemas suportados apresentaram átomos de Zr com maior energia de ligação do que o complexo puro. O deslocamento para valores mais altos de energia de ligação indica a presença de espécies mais eletro-deficientes, as quais podem ser resultantes da troca entre um átomo de cloro do zirconoceno e um oxigênio da sílica, esta última sendo mais eletronegativa. Comportamento similar é mostrado na literatura para o $\text{Et}((\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2)$ na qual a energia de ligação vai de 182,0 eV (complexo puro) para 187,7 eV (suportado em sílica) [69, 76]. Então, a maior atividade catalítica exibida pelo $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{SnCl}_4/\text{SiO}_2$ pode ser parcialmente explicada pela presença de espécies superficiais mais catiônicas. A correlação entre BE e atividade catalítica tem sido relatada na literatura [69, 71], e sistemas contendo maior BE apresentaram maior atividade catalítica.

Com o objetivo de avaliar a morfologia dos polímeros obtidos com zirconoceno suportado em sílica modificada com SnCl_4 , foram realizadas reações de polimerização a 40°C , na razão $\text{Al}/\text{Zr} = 1000$. Nos primeiros minutos da reação de polimerização, uma alíquota foi coletada e analisada por SEM. As micrografias mostraram que o polietileno obtido com este sistema, assim como, o catalisador suportado em sílica modificada, seguem a morfologia do suporte. Estes resultados podem ser vistos na Figura 25.

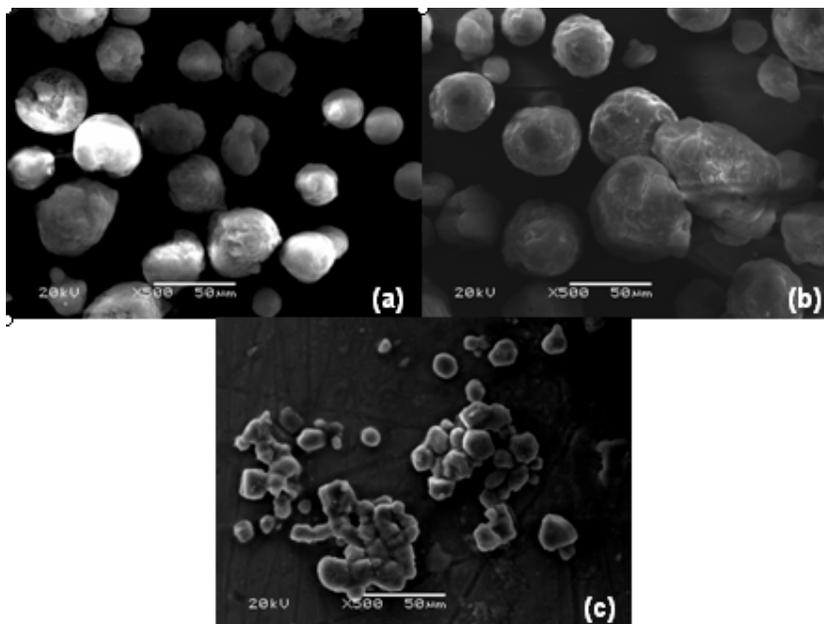


Figura 25. Micrografias obtidas por SEM. (a) SiO_2 ; (b) $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ suportado em sílica modificada com SnCl_4 (0,14 % Sn/SiO_2 e 0,3 % Zr/SiO_2); (c) polietileno Condições de polimerização: $P = 1 \text{ atm}$; $[\text{Zr}] = 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (tolueno) ; $T = 40^\circ\text{C}$.

Quanto à caracterização polimérica, todos sistemas produziram PE com temperatura de fusão (T_m) e cristalização (T_c) praticamente constantes, a 135°C e 119°C , respectivamente. Estas temperaturas de fusão são típicas de polietileno de alta densidade.

A Tabela 12 apresenta a massa molecular média e o índice de polidispersidade (PDI) do PE produzido com diferentes razões Al/Zr . Os PEs produzidos com os dois catalisadores suportados apresentaram maior massa molecular em comparação àqueles obtidos com o sistema solúvel. Este comportamento tem sido observado em estudos prévios [60] e este fato pode ser atribuído ao bloqueio de um dos lados do sítio ativo pelo suporte, impedindo a etapa de desativação. Em outras palavras, a transferência por reação de eliminação β entre dois centros metalocênicos é impedida, resultando em um maior crescimento da cadeia polimérica e, portanto, maior massa molecular [28]. Cabe mencionar que polímeros com alta massa molecular têm melhores propriedades mecânicas do que os polímeros com baixa massa molecular.

Tabela 12. Efeito da razão Al/Zr nas características dos polietilenos. Condições de polimerização: P = 1 atm ; [Zr] = 10^{-5} mol·L⁻¹ (tolueno) ; T = 60°C; tempo de reação = 30 min.

Al / Zr	$(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$		$(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{SiO}_2$		$(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{Sn}/\text{SiO}_2$	
	M _w (10 ⁵ g·mol ⁻¹)	Mw/Mn	M _w (10 ⁵ g·mol ⁻¹)	Mw/Mn	M _w (10 ⁵ g·mol ⁻¹)	Mw/Mn
1000	0,2	2,7	3,0	2,2	2,3	1,8
2000	0,7	2,4	2,7	1,8	2,0	1,8
3000	1,8	3,2	2,6	2,8	1,6	2,2
5000	1,1	3,1	2,9	2,1	2,4	2,5

A velocidade das reações de terminação de cadeia via transferência para o cocatalisador (MAO) deve crescer à medida que sua concentração aumenta o que pode ocasionar um decréscimo na massa molecular. Este comportamento tem sido mostrado na literatura [77]. De acordo com a Tabela 12, considerando os polímeros obtidos com o sistema solúvel nestas condições operacionais, a razão Al/Zr de 1000 produz o polímero de menor massa molecular, a de 3000 produz polímero de maior massa molecular. Os resultados de PDI (média de três medidas) aparentemente não mostram esta tendência. A massa molecular parece estar mais associada à atividade, significando que quanto maior a concentração de MAO no meio reacional, maior a estabilidade das espécies. Rieger e Janiak [78], também não observaram uma influência significativa na massa molecular quando a quantidade de MAO é aumentada na polimerização. Estrada e Hamielec [79] encontraram apenas evidências sutis de que a massa molecular decresce aumentando a concentração de MAO.

Para os sistemas suportados, embora a atividade catalítica possa variar drasticamente com o tempo, o PDI dos polímeros produzidos por estes catalisadores permanece praticamente inalterado, o que indica que a natureza das espécies não é alterada. Entre os dois sistemas suportados, os polímeros obtidos com o suporte modificado com estanho tiveram menor PDI do que o sistema $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{SiO}_2$. É plausível que a presença de derivados de estanho na superfície favoreça as reações de transferência de cadeia polimérica.

Os valores de PDI de 2,4 a 3,3 são maiores do que a distribuição mais provável estimada por Flory (2,0), mas eles são consistentes com os PDIs comumente descritos para catalisadores solúveis do tipo *single site* [80]. PEs produzidos com ambos os sistemas suportados apresentaram menor PDI do que aqueles obtidos com o catalisador solúvel. Cabe mencionar que polímeros com estreita PDI tem melhor resistência a baixas temperaturas e maior resistência a intempéries.

A Figura 26 mostra o efeito da temperatura na atividade catalítica. As reações foram realizadas a uma razão constante de Al/Zr = 2000.

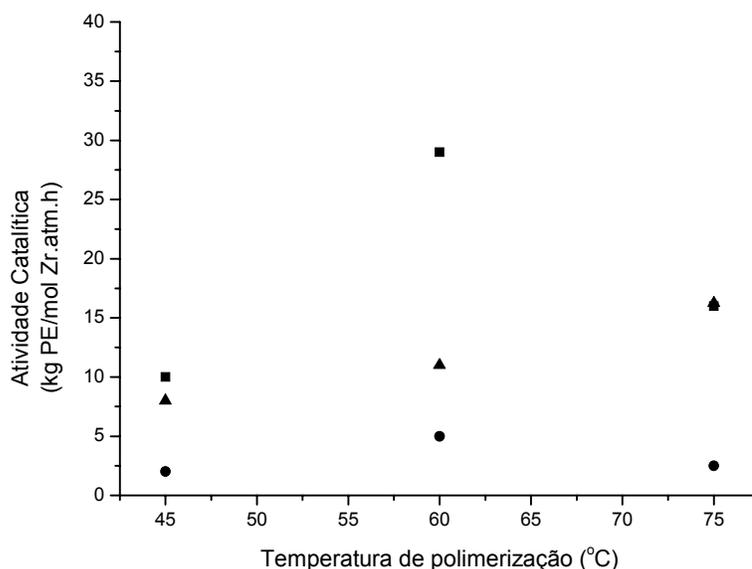


Figura 26. Influência da temperatura na atividade catalítica de polimerização do etileno. Reações de polimerização realizadas em tolueno, a 1 atm de etileno com $[Zr] = 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: (■) $(nBuCp)_2ZrCl_2$; (●) $(nBuCp)_2ZrCl_2/SiO_2$; (▲) $(nBuCp)_2ZrCl_2/Sn/SiO_2$. Cocalisador: MAO (Al/Zr = 2000).

De acordo com a Figura 26, para o sistema homogêneo, o valor da atividade de polimerização de etileno aumenta bruscamente com o aumento da temperatura e atinge atividade máxima a 60°C. Temperaturas menores (45°C) e maiores (75°C) levam a menores valores de atividade. Tendência similar foi mencionada na literatura [81], utilizando catalisadores *ansa*-metallocenos homogêneos.

Na literatura, encontra-se bem estabelecido que a espécie catalítica ativa derivada dos precursores metallocenos do grupo 4 é o íon metallocênico com 14 elétrons, produzido por um número de cocatalisadores, incluindo o MAO [82]. Um mecanismo amplamente aceito de propagação na catálise Ziegler-Natta envolve a formação inicial de um complexo π de uma olefina com o sítio do metal de transição, seguido de uma inserção migratória de cadeia [83]. À temperaturas baixas de polimerização, o complexo π -olefina é mais estável, ou seja, sua vida é maior do que a taxa de inserção. Por outro lado, para temperaturas de polimerização altas, o complexo π -olefina é instável e rapidamente dissocia-se. Em outras palavras, espera-se que a velocidade de polimerização da olefina aumente com a temperatura em regiões mais baixas, mas a tendência é revertida a alta temperatura. Entretanto, isto pode ser agravado pela desativação das espécies catalíticas, visto que a desativação geralmente ocorre a altas temperaturas, embora não se encontre plenamente elucidada as transformações químicas das espécies metallocênicas com a temperatura [37]. Então, a redução da atividade catalítica na polimerização realizada a 75°C pode ser atribuída à baixa taxa de propagação e desativação do catalisador.

Uma tendência similar pode ser observada com o sistema $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{SiO}_2$, também alcançando sua atividade catalítica máxima a 60°C, mas esta variação é maior para a polimerização no sistema homogêneo do que no suportado. Um efeito negativo na atividade foi também demonstrado na copolimerização de etileno e 1-hexeno pelos sistemas $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ quando a temperatura de polimerização aumentou de 60°C para 70°C [80]. Cabe mencionar que experimentos de imobilização de zirconocenos em polissiloxano levaram a sistemas que foram estáveis apenas até 30°C [84]. Parece que a superfície da sílica estabiliza as espécies ativas, propiciando maior atividade de polimerização em temperaturas próximas a 60°C.

Os sistemas $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{Sn}/\text{SiO}_2$ parecem ser menos suscetíveis ao efeito da temperatura de polimerização. A atividade catalítica aumenta entre 45 e 75°C. De acordo com estes resultados, parece que as espécies catalíticas geradas em sílica modificada com estanho são muito mais estáveis do que as homogêneas ou do que aquelas no caos da imobilização sobre sílica (não funcionalizada). Na literatura, exemplos de robustez às condições térmicas de polimerização foram

reportados no caso de suportes poliméricos. Soga et al. [85] observaram um aumento na atividade catalítica com o aumento na temperatura de polimerização até 150°C utilizando *rac*-Ph₂Si(Ind)₂ZrCl₂ suportado em pérolas de poli(estireno-co-divinilbenzeno).

Na Tabela 13, o efeito da temperatura de polimerização na massa molecular e no PDI é ilustrada.

Tabela 13. Efeito da temperatura de polimerização nas propriedades dos polietilenos. As condições de polimerização foram: P = 1 atm ; [Zr] = 10⁻⁵ mol·L⁻¹ (tolueno) ; Al/Zr = 2000 ; tempo de reação : 30 min.

T (°C)	(nBuCp) ₂ ZrCl ₂		(nBuCp) ₂ ZrCl ₂ /SiO ₂		(nBuCp) ₂ ZrCl ₂ /Sn/SiO ₂	
	M _w (10 ⁵ g·mol ⁻¹)	Mw/Mn	M _w (10 ⁵ g·mol ⁻¹)	Mw/Mn	M _w (10 ⁵ g·mol ⁻¹)	Mw/Mn
45	1,4	2,5	5,2	2,5	2,6	4,1
60	0,7	2,4	2,7	2,4	2,0	1,9
75	0,3	2,2	1,5	2,2	1,2	2,0

Os dados da Tabela 13 indicam que existe redução marcante na massa molecular do polietileno com o aumento da temperatura de polimerização. Comportamentos similares têm sido mencionados na literatura [28, 86, 84]. A explicação aceita para este fenômeno amplamente reconhecido é de que as velocidades de terminação e propagação são ambas afetadas pela temperatura, mas as reações de terminação possuem maior energia de ativação do que propagação. Desta forma, a baixas temperaturas, a propagação é favorecida ao invés da terminação e a massa molecular torna-se maior. Por outro lado, com o aumento da temperatura, a energia de ativação para transferência de cadeia é maior do que para propagação, levando a um decréscimo na massa molecular.

O PDI parece não ter sido afetado pela temperatura de polimerização, excluindo o caso da reação realizada a 45°C com o sistema modificado com estanho. Embora a atividade catalítica possa variar drasticamente com a temperatura, o PDI produzido por estes catalisadores permaneceu praticamente

inalterado, o que indica que a natureza dos sítios catalíticos ativos parece não ser afetada.

O efeito da desativação do catalisador suportado em sílica modificada com SnCl_4 foi estudado através de modelagem matemática (MATLAB – função *fmincon*) e estimação de parâmetros cinéticos.

Os parâmetros estimados, o intervalo de confiança e a variância experimental estimada podem ser vistos na Tabela 14.

Tabela 14. Constantes de propagação (k_p) e desativação (k_d), intervalo de confiança e variância experimental estimada (σ_{exp}^2) para os sistemas catalíticos homogêneo, suportado em sílica e suportado em sílica modificada com SnCl_4 .

	$(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	$(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{SiO}_2$	$(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{Sn}/\text{SiO}_2$	Unidade
k_p	$4,39(\pm 0,139)\times 10^5$	$3,18(\pm 0,048)\times 10^5$	$3,64(\pm 0,064)\times 10^5$	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$
k_d	$0,27(\pm 0,095)$	$0,78(\pm 0,024)$	$0,45(\pm 0,043)$	h^{-1}
σ_{exp}^2	9,78	11,99	3,09	$(\text{g}/\text{h})^2$

Ao comparar os parâmetros estimados do sistema suportado diretamente sobre sílica (0,85% Zr/SiO_2) com os parâmetros do sistema suportado em sílica modificada (0,3% Zr/SiO_2 e 0,14% Sn/SiO_2), nota-se uma maior taxa de propagação de cadeia para este último e também uma menor taxa de desativação. Estes parâmetros estão em concordância com os resultados experimentais obtidos de atividade catalítica e comprovam a maior estabilidade obtida para estes sistemas, uma vez que a desativação ocorre mais lentamente do que o sistema suportado diretamente sobre sílica. Ou seja, maior atividade catalítica com menor taxa de desativação dos sítios ativos.

As matrizes de correlação dos parâmetros (V) estimados para cada catalisador indicam que a interação dos parâmetros é desprezível, pois não há dependência entre os valores encontrados (vide Tabelas 15-17). Isto nos permite comparar estes dados com maior confiança.

Tabela 15. Matriz de correlação dos parâmetros (V) para o catalisador homogêneo ($(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$).

	k_p	k_d
k_p	1	0,013
k_d	0,013	1

Tabela 16. Matriz de correlação dos parâmetros (V) para o catalisador suportado em sílica ((nBuCp)₂ZrCl₂/SiO₂).

	k_p	k_d
k_p	1	-0,006
k_d	-0,006	1

Tabela 17. Matriz de correlação dos parâmetros (V) para o catalisador suportado em sílica modificada com SnCl₄ ((nBuCp)₂ZrCl₂/Sn/SiO₂).

	k_p	k_d
k_p	1	-0,008
k_d	-0,008	1

As curvas cinéticas construídas com os parâmetros estimados e os dados experimentais obtidos exibiram um bom ajuste do modelo aos dados experimentais, conforme pode ser visto nas figuras a seguir. Sendo o sistema suportado em sílica modificada com SnCl₄ o que mais se aproximou do modelo.

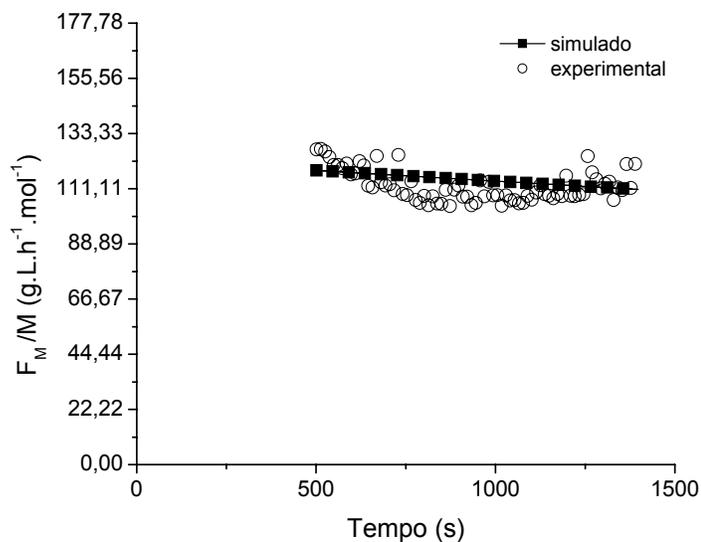


Figura 27. Cinética de reação do (nBuCp)₂ZrCl₂ homogêneo. Condições de polimerização: P_{eteno} = 5 atm, [Zr] = 10⁻⁵ mol.L⁻¹ (tolueno), Al/Zr = 1500, T = 60°C.

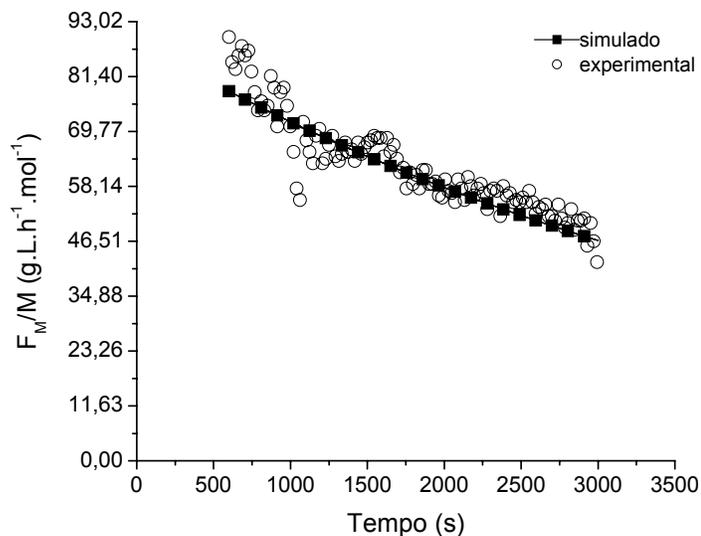


Figura 28. Cinética de reação do $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ suportado em sílica (0,85% Zr/SiO₂). Condições de polimerização: $P_{\text{eteno}} = 5$ atm, $[\text{Zr}] = 10^{-5}$ mol.L⁻¹ (tolueno), Al/Zr = 1500, T = 60°C.

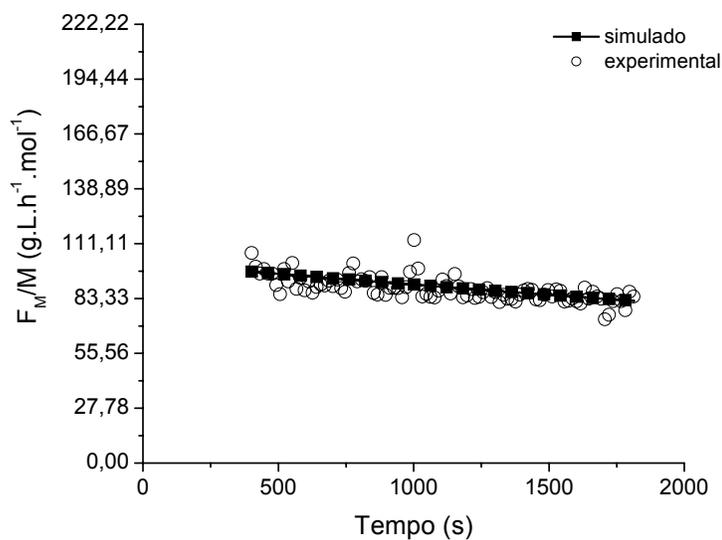


Figura 29. Cinética de reação do $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ suportado em sílica modificada com SnCl₄ (0,3% Zr/SiO₂ e 0,14% Sn/SiO₂). Condições de polimerização: $P_{\text{eteno}} = 5$ atm, $[\text{Zr}] = 10^{-5}$ mol.L⁻¹ (tolueno), Al/Zr = 1500, T = 60°C.

Os resultados aqui apresentados sugerem que é possível superar o problema da baixa atividade dos catalisadores zirconocenos suportados através da prévia modificação química da superfície da sílica com SnCl_4 . A reação entre o derivado de estanho e a superfície da sílica consome parcialmente os grupos silanóis causando a geração de espécies zirconocenas mais espaçadas, que conduzem a maiores atividades catalíticas. Entretanto, conforme mostrado por análise de XPS, parte do Sn na superfície não desempenha apenas o papel de espaçador, mas influencia a natureza química das espécies zirconocenas. O caráter catiônico maior pode também ser responsável pela alta atividade catalítica. Além disso, tais espécies são mais estáveis termicamente e capazes de produzir polímeros mantendo a mesma morfologia do suporte. No entanto, os polímeros resultantes apresentaram menor massa molecular do que aqueles produzidos com zirconoceno suportado, fixado sobre sílica não-funcionalizada. O estudo da cinética de reação comprovou a maior estabilidade obtida com este sistema aliada à alta atividade catalítica, uma vez que se obtém uma maior taxa de propagação de cadeia do que o sistema suportado em sílica pura e nota-se uma lenta desativação das espécies catalíticas ao observar a curva cinética.

5.5. Sílicas modificadas com cloreto de Germânio (GeCl_4) e cloreto de Chumbo (PbCl_2)

Dando continuidade aos estudos anteriores, foram avaliados os compostos GeCl_4 e PbCl_2 na funcionalização da sílica, na etapa que precede a fixação do metaloceno. Cabe salientar que a utilização de PbCl_2 ao invés de PbCl_4 deveu-se ao fato da instabilidade desse último, que decompõe-se espontaneamente a PbCl_2 , liberando cloro [87].

A Figura 30 apresenta as isotermas de adsorção dos haletos de Ge e Sb sobre sílica. Para fins comparativos, dados referentes ao SnCl_4 foram também incluídos.

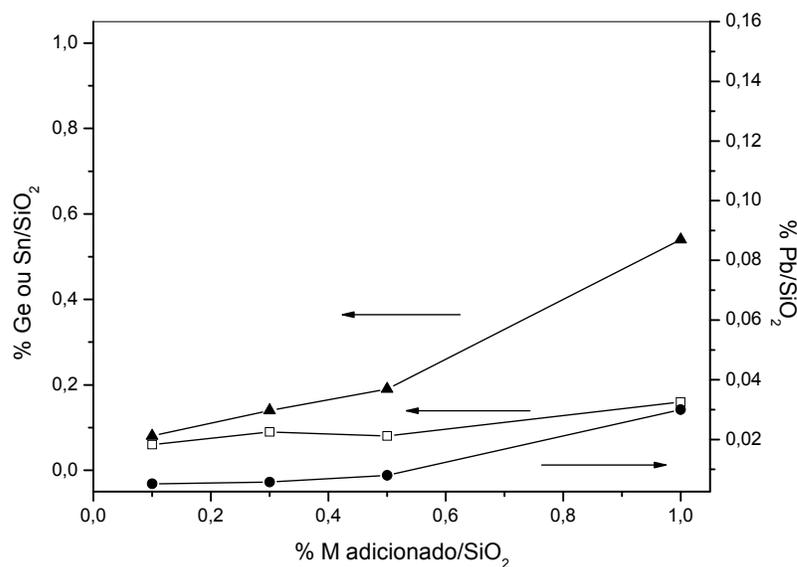
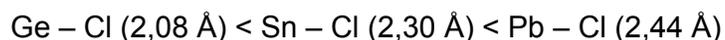


Figura 30. Isotermas de adsorção das sílicas modificadas com SnCl₄ (-▲-); GeCl₄ (-□-) e PbCl₂ (-●-) em diferentes concentrações.

De acordo com a Figura 30, os teores imobilizados de Ge ou Pb foram inferiores ao do Sn. A fixação máxima encontrada para estes sistemas foi de 0,16% Ge/SiO₂ e 0,03% Pb/SiO₂. A tendência observada não pode ser atribuída a fatores estéricos, uma vez que o raio atômico aumenta de 1,52 para 1,72 e 1,81 pm na série Ge – Sn – Pb.[88] Se efeitos estéricos fossem dominantes talvez se esperasse que GeCl₄, nessas condições, acarretasse um maior recobrimento da superfície. Por outro lado, a análise da reatividade desses compostos, expressa a partir da ligação M-Cl (M = Ge, Sn ou Pb) aponta a seguinte tendência [89]:



Essa série explica o maior teor encontrado em termos de estanho em comparação a germânio. Contudo, com base nessa tendência, o PbCl₂ poderia levar a um maior teor ainda de metal imobilizado sobre a superfície da sílica. No entanto, talvez o menor número de ligantes reativos (cloretos) nesse composto em comparação aos outros dois, aliado ao efeito estérico desempenhado pelo próprio átomo central (Pb), possa estar afetando o teor final de metal imobilizado, haja vista

que as chances de reação de superfície são reduzidas à metade para esse composto.

A imobilização do metaloceno sobre sílicas funcionalizadas com o máximo teor de imobilização em termos de Ge e Pb (0,16% Ge/SiO₂ e 0,03% Pb/SiO₂) acarretou o teor de Zr fixado de 0,3% Zr/SiO₂ e 0,023% Zr/SiO₂, respectivamente. O baixo teor de Zr observado no caso do Pb sugere o efeito estérico desempenhado por esse átomo na superfície da sílica, que deve estar afetando o acesso do metaloceno aos grupos silanóis residuais.

A influência desses metais imobilizados na área específica (S_{BET}) da sílica foi investigada por adsorção de nitrogênio, cujos resultados foram tratados pelo método BET e BJH, conforme apresentado na Tabela 18.

Tabela 18. Estudo da área superficial dos catalisadores suportados em sílica modificada.

	Área específica (m ² .g ⁻¹)	Área esp. microporo (m ² .g ⁻¹)
SiO ₂	263	47
Ge/SiO ₂	208	45
Zr/Ge/SiO ₂	188	32
Sn/SiO ₂	187	16
Zr/Sn/SiO ₂	184	40
Pb/SiO ₂	184	33
Zr/Pb/SiO ₂	214	54

Uma comparação dos resultados de área específica determinados com os valores dos raios atômicos dos metais desses três espaçadores resulta em uma relação linear inversa ($R = 0,9932$), conforme apresentado na Figura 31, sugerindo que o efeito estérico esteja também influenciando no teor final de metal imobilizado.

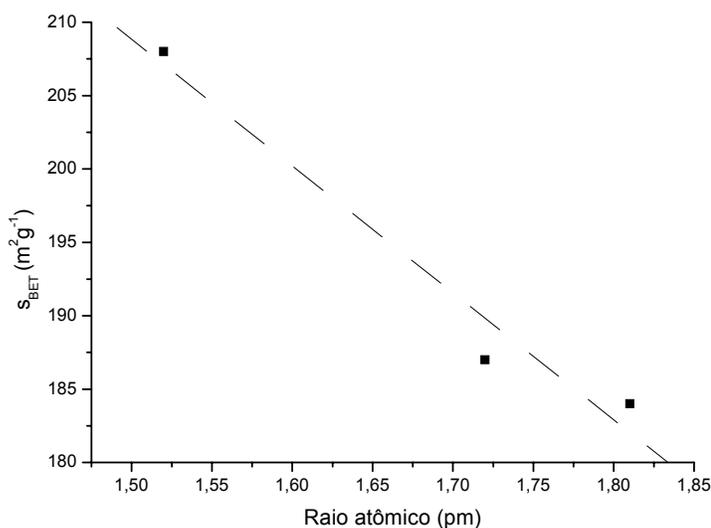


Figura 31. Relação entre área específica (SBET) determinada pelo método BET e os raios atômicos do Ge, Sn e Pb.

A fixação do metaloceno na superfície da sílica tratada com estes três diferentes espaçadores também apresentou uma redução da área específica para os sistemas modificados com $GeCl_4$ e $SnCl_4$, evidenciando a ancoragem do catalisador. No entanto, para o sistema contendo $PbCl_2$ como espaçador, nota-se um aumento da área superficial do sistema catalítico suportado após a adição do $(nBuCp)_2ZrCl_2$.

A análise da variação da área específica do microporo não apresentou uma tendência bem definida. Indicando que ambos os sistemas possam estar sendo fixados tanto nos microporos, quanto na superfície do suporte, provavelmente na entrada (abertura) dos poros, o que acarretaria também a redução da área específica total do suporte.

Para o sistema contendo $PbCl_2$, as etapas de preparação do catalisador foram acompanhadas por FT-IR, como pode ser visto na Figura 32.

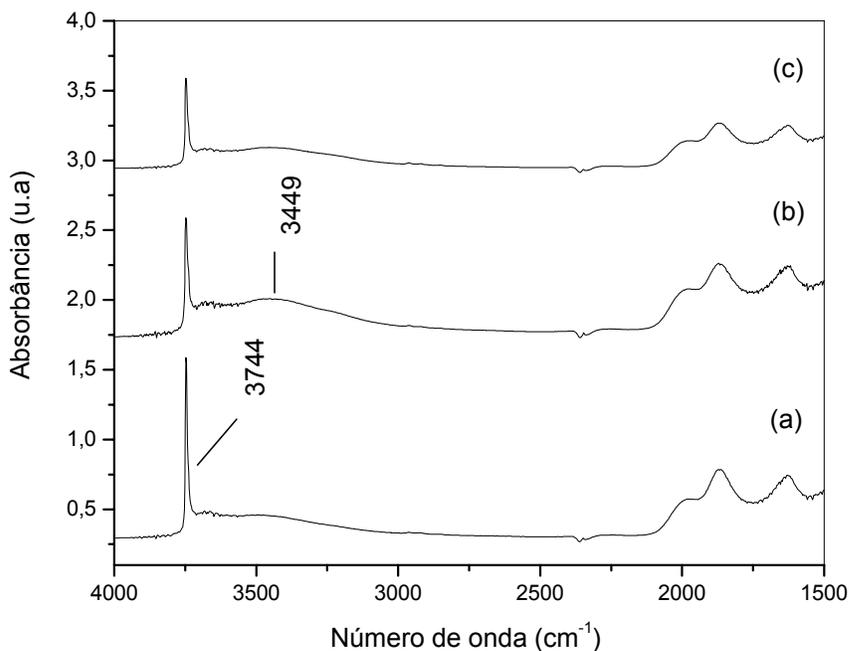


Figura 32. Espectros IR de: (a) SiO_2 desidroxilada a 450°C por 16h sob vácuo; (b) mesmo que em (a) seguida de impregnação a 25°C com uma solução de dicloreto de metila com 0,03 % Pb/SiO_2 de PbCl_2 ; (c) mesmo que em (b) seguido de impregnação a 25°C com uma solução de tolueno a 0,023 % Zr/SiO_2 de $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$.

Na Figura 32 b, um decréscimo de 11% na intensidade da banda ($\nu_{(\text{O-H})}$) centrada a 3744 cm^{-1} , associada aos grupos silanóis isolados, indica que estes grupos foram consumidos durante a reação de superfície ou perturbados, já que uma perturbação da banda centrada em 3449 cm^{-1} também pode ser vista. Após a fixação do $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ nota-se uma redução da ordem de 16 % na intensidade da banda associada aos grupos Si-OH isolados a 3744 cm^{-1} , indicando que a fixação do metaloceno esteja ocorrendo através da reação com estes grupos.

Os sistemas catalíticos funcionalizados com GeCl_4 , SnCl_4 e PbCl_2 apresentaram alta atividade catalítica. Estes resultados podem ser vistos na Tabela a seguir.

Tabela 19. Teor de metal fixado na sílica e atividade catalítica na homopolimerização de etileno para diferentes modificadores. Para fins comparativos, dados referentes aos sistemas homogêneo e suportado diretamente sobre sílica foram incluídos.

Modificador	Teor de modificador (% M/SiO ₂)	Teor de Zr (% Zr/SiO ₂)	Atividade catalítica (10 ⁵ kg PE(mol Zr.h) ⁻¹)
GeCl ₄	0,16	0,30	31,81
SnCl ₄	0,14	0,29	35,80
PbCl ₂	0,03	0,023	20,25
(SiO ₂ pura)	-	0,85	7,50
Homogêneo	-	-	12,3

Condições de polimerização: P= 1 atm, [Zr] = 10⁻⁵ mol.L⁻¹ (tolueno); [Al]/[Zr] = 2000; T = 60 °C; tempo de reação = 30 min.

De acordo com a Tabela 19, possivelmente SnCl₄ promova a formação de espécies catalíticas mais estáveis e espaçadas entre si, considerando-se que exibiu elevada atividade catalítica, sendo superior às obtidas com os átomos centrais espaçadores Ge e Pb. No sistema funcionalizado com Pb, a menor atividade catalítica encontrada sugere que o volume deste átomo, de maior raio atômico do que os demais, possa estar dificultando a inserção da olefina durante a etapa de propagação da cadeia polimérica.

Em ambos os casos, os resultados de atividade catalítica obtidos foram maiores do que o encontrado para (nBuCp)₂ZrCl₂ suportado sobre sílica não funcionalizada. Além disso, os sistemas modificados com Ge, Sn e Pb apresentaram atividade catalítica superior a do sistema homogêneo.

Os sistemas catalíticos suportados em sílica modificada com Ge, Sn e Pb exibiram elevada atividade catalítica mesmo com baixos teores de Zr fixados. Estes resultados sugerem que estejam sendo formadas espécies catalíticas mais estáveis na superfície da sílica. O impedimento estérico provocado pelo átomo central de Pb, pode ser o determinante para a menor atividade catalítica obtida com (nBuCp)₂ZrCl₂ suportado em sílica modificada com PbCl₂.

CONCLUSÃO

A utilização de cálculos teóricos e a correlação destes com os resultados experimentais, no caso da sílica modificada com organossilanos, evidenciou o papel de espaçadores horizontais desempenhado por estes organossilanos. Os resultados de atividade catalítica comprovam a capacidade que estes modificadores possuem em evitar a desativação bimolecular de espécies suportadas, através do espaçamento horizontal entre os zirconocenos. Quantidades elevadas destes silanos podem evitar a fixação do zirconoceno ou a formação de sítios mais ativos, impedindo o acesso monômero/MAO devido ao grande efeito estérico provocado.

No caso da modificação com PMHS, um balanço entre efeito de espaçador e efeito de veneno catalítico tem de ser avaliado. Por um lado, a modificação química da sílica com determinados teores de PMHS aumenta a atividade catalítica prevenindo a reação de desativação. Contudo, a adição de PMHS no meio de polimerização nos sistemas homogêneos mostrou ser capaz de reduzir a atividade catalítica. Seu papel, portanto, deve combinar efeitos estéricos e eletrônicos. Os espaçadores, quando em concentrações desejadas, entre as espécies metalocênicas podem aumentar a atividade de polimerização catalítica.

Os resultados aqui apresentados sugerem também que é possível superar o problema da baixa atividade dos catalisadores zirconocenos suportados através da prévia modificação química da superfície da sílica com SnCl_4 . Contudo, de acordo com análise de XPS, parte do Sn na superfície não desempenha apenas o papel de espaçador, mas influencia a natureza química das espécies de zirconocenos. O caráter catiônico maior pode também ser responsável pela alta atividade catalítica. Através do estudo da cinética de reação comprovou-se a maior estabilidade obtida com este sistema aliada à alta atividade catalítica, uma vez que obtém-se uma maior taxa de propagação de cadeia do que o sistema suportado em sílica pura e nota-se uma lenta desativação das espécies catalíticas ao observar a curva cinética.

Ao funcionalizar a sílica com os espaçadores GeCl_4 e PbCl_2 , verificou-se uma menor fixação destes metais do que os resultados obtidos da fixação de Sn em sílica. Este efeito poderia estar relacionado à menor reatividade do Ge em

comparação ao Sn e talvez ao menor número de cloretos reativos presentes no PbCl_2 , aliado ao efeito estérico provocado pelo átomo de Pb. Possivelmente o Ge esteja sendo depositado dentro dos microporos da sílica, enquanto os demais sistemas estariam fixando-se na superfície do suporte. Tanto GeCl_4 , quanto PbCl_2 conduziram à uma baixa incorporação de metaloceno na superfície da sílica.

Em suma, a formação de espécies metalocênicas mais afastadas entre si na superfície, através do consumo prévio de sítios de fixação (grupos silanóis) por moléculas, denominadas nessa tese de “espaçadores horizontais” se consistiu em uma proposta mais eficaz de obtenção de metalocenos suportados mais ativos e estáveis, se comparados com os sistemas análogos resultantes da imobilização direta sobre sílica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] W. Kaminsky, O. Sperber, R. Werner, *Coord. Chem. Rev.* 250 (2006) 110 .
- [2] H. G. Alt, *Coord. Chem. Rev.* 250 (2006) 1.
- [3] T. Terano, T. Shiono (Eds), *Future Technology for polyolefin and olefin polymerization catalysis*. Technology and Education Publishers, Tóquio, 2002.
- [4] G. G. Hlatky, In : *Metallocene-Based Polyolefins,* ” (J. Scheirs, W. Kaminsky, Eds.) West Sussex. 1 (2000) pp. 201-218.
- [5] X. Cheng; *The Use of Functionalized Zirconocenes as Precursors to Silica-Supported Zirconocene Olefin Polymerization Catalysts*. 2001. Dissertation submitted to the Faculty of the Virginia Polytechnic Institute.
- [6] D. Coevoet, H. Cramail, A. Deffieux, *Macromol. Chem. Phys.* 199 (1998) 1451.
- [7] J. R. Severn, J. C. Chadwick, R. Duchateau, N. Friederichs, *Chem. Rev.* 105 (2005) 4073.
- [8] J. H. Z. dos Santos, C. Krug, M. B. da Rosa, F. C. Stedile, J. Dupont, M. C. Forte, *J. Mol. Catal. A: chemical* 139 (1999) 199.
- [9] K. Ikenaga, S. Chen, M. Ohshima, H. Kurokawa, H. Miura, *Catal. Commun.* 8 (2007) 36-38.
- [10] H. W. Park, J. S. Chung, S. S. Lim, I. K. Song, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 264 (2007) 202.
- [11] W. Wang, Z. Fan, L. Feng, *Europ. Polym. Jour.* 41 (2005) 2380–2387.
- [12] A. Conte, M. F. V. Marques, *Europ. Polym. Jour.* 37 (2001) 1887–1893.
- [13] X. Dong, L. Wang, W. Wang, H. Yu, J. Wang, T. Chen, Z. Zhao, *Europ. Polym. Jour.* 41 (2005) 797–803.
- [14] F. Silveira, C.F. Petry, D. Pozebon, S.B. Pergher, C. Detoni, F.C. Stedile, J.H.Z. dos Santos, *Appl. Catal. A: General* 333 (2007) 96.
- [15] Y. S. Ko, S. I. Woo, *Europ. Polym. Jour.* 39 (2003) 1553-1557.
- [16] Y. Yuan, L. Wang, L. Feng, K. Xu, J. Shen, *Europ. Polym. Jour.* 38 (2002) 2125-2128.

- [17] A.S. Shearer, Y.R. de Miguel, E.A. Minich, D. Pochan, C. Jenny, *Inorg. Chem. Commun.* 10 (2007) 262.
- [18] L. Shi, Y. Qin, W. Cheng, H. Chen, T. Tang, *Polymer* 48 (2007) 2481.
- [19] D. Bonduel, S. Bredeau, M. Alexandre, F. Monteverde, P. Dubois, J. *Mater.Chem.* 17 (2007) 2359.
- [20] B.A. Morow, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 57A (1990) A161.
- [21] L.T. Zhuravlev, *Langmuir* 3 (1987) 316.
- [22] S. Ogasawara, *Shokubai* 18 (1976) 124.
- [23] A. Muñoz-Escalona, G. Hidalgo, P. Lafuente, M.F. Martinez-Nuñez, L. Méndez, W. Michiels, B. Peña, J. Sancho. *Proceeding of 5th International Congress on Metallocene Polymers, Metallocene Europe 98, March, Düsseldorf, Germany, p. 73.*
- [24] T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* 25 (1992) 57.
- [25] S. Collins, W. M. Kelly, D. A. Holden, *Macromol.* 25 (1992) 1780.
- [26] (a) H. Sinn, W. Kaminsky, H.J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1980, 19, 390.; (b) U. Wieser, H.H. Brintzinger, in: Blom, R.; Follestad, A.; Rytter, E.; Tilset, M.; Ystenes, M. (eds); *Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization-catalysts for a New Millenium*, Springer-Verlag: Heidelberg, 2001. p.3.
- [27] H. C. Welborn, U.S. Patent 4,808,561 (1989).
- [28] W. Kaminsky, F. Renner, *Macromol. Chem. Rapid. Commun.* 14 (1993) 239.
- [29] K. Soga, H.J. Kim, T. Shiono, *Macromol. Chem. Phys.* 195 (1994) 3347.
- [30] E. I. Iskola, S. Timonen, T. T. Pakkanen, O. Härkki, P. Lehmus, J. V. Seppälä, *Macromol.* 30 (1997) 2853.
- [31] A.-M. Uusitalo, T. T. Pakkanen, E. I. Iskola, *J. Mol. Catal. A.* 177 (2002) 179.
- [32] J. H. Z. dos Santos, T. Uozumi, T. Teranishi, T. Sano, K. Soga, *Polym.* 42 (2001) 4517.
- [33] C. Alonso, A. Antiñolo, F. Carrillo-Hermosilla, P. Carrión, A. Otero, J. Sancho, E. Villaseñor, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 220 (2004) 285.
- [34] M.N. Akhtar, M. Atiqullah, A.A. Moman, A.H. Abu-Raqabah, N. Ahmed, *Macromol. J.*, v.2, Issue 4 (2008) 339.
- [35] C. Liu, T. Tang, B. Huang, *J. Catal.* 221 (2004) 162.
- [36] D.E. Babushkin, V.N. Panchenko, M.N. Timofeeva, V.A. Zacharov, H.H. Brintzinger, *Macromol. Chem. Phys.*, v.209, Issue 12 (2008) 1210.

- [37] J.C.W. Chien, B.P. Wang, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 28 (1990) 15.
- [38] D. Fischer, R. Mülhaupt, *J. Organomet. Chem.* 417 (1991) C7.
- [39] D. Fischer, S. Jüngling, R. Mülhaupt, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* 66 (1993) 191.
- [40] F.C. Stedile, J.H.Z. dos Santos, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 136-139 (1998) 1259.
- [41] R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, 1979.
- [42] R. Hofmann, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 1392.
- [43] G. Calzaferri, L. Forss, I. Kamber, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 5366.
- [44] J. Sambeth, A. Juan, L. Gambaro, H. Thomas, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 118 (1997) 83.
- [45] M.L. Ferreira, N. Castellani, D. Damiani, A. Juan, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 122 (1997) 25.
- [46] M.L. Ferreira, M. Volpe, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 149 (1/2) (1999) 33–42.
- [47] Himmelblau, D.M. *Process Analysis by Statistical Methods*. 2nd Ed., Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall, 1967.
- [48] Vide, por exemplo: (a) EU 323716 A1 (1989), inv.: M. Chang; (b) G. B. Galland, M. Seferin, R.S. Mauler, J. H. Z. dos Santos, *Polym. Int.* (1999) 48, 660; (c) A. Andersen, R. Blom, I. M. Dahl, *Macromol. Chem. Phys.* (2001) 202, 726; (d) P. Kumkaew, L. Wu, P. Prasertdam, S. E. Wanke, *Polymer* (2003) 44, 4791; (e) H. P. Dornik, G. Luft, A. Rau, T. Wiczorek, *Macromol. Mat. Eng.* (2003) 288, 558; (f) K. B. Yoon, *Macromol. Res.* (2004) 12, 336; (g) L. Wu, J.-M. Zhou, D. T. Lynch, S. E. Wanke, *Appl. Catal. A: Gen.* (2005), 293, 180; (h) K.-B. Yoon, D.-H. Lee, S. K. Noh, *Macromol. Res.* (2006) 14, 240.
- [49] D. Ballivet-Tkatchenko, J.H.Z. dos Santos, M. Malisova, *Langmuir* 9 (1993) 3513.
- [50] U. Stehling, J. Diebold, R. Kirsten, W. Röhl, H.-H. Brintzinger, S. Jüngling, R. Mülhaupt, F. Langhauser, *Organometallics* 13 (1994) 964.
- [51] E.I. Iiskola, S. Timonem, T.T. Pakkanen, P. Lehmus, O. Härkki, J.V. Sappälä, *Appl. Surf. Sci.* 121/122 (1997) 372.
- [52] D. Lee, K. Yoon, S. Noh, *Macromol. Rapid Commun.* 18 (1997) 427.
- [53] M.L. Hair, *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1967.
- [54] A.V. Kiselev, V.I. Lygin, *Infrared Spectra of Surface Compounds*, New York, 1975.

- [55] L.J. Bellamy, in: 3rd edn, *The Infrared Spectra of Complex Molecules 1* Chapman & Hall, Cambridge, 1975.
- [56] P. Hoffman, E. Knoezinger, *Surf. Sci.* 188 (1987) 181.
- [57] M.J.D. Low, J.A. Cusumano, *Can. J. Chem.* 47 (1969) 3906.
- [58] F. Bonni, V. Fraaije, G. Fink, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 33 (1995) 2393.
- [59] J.C.W. Chien, D. He, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 29 (1991) 2603.
- [60] J.H.Z. dos Santos, S. Dorneles, F.C. Stedile, J. Dupont, M.C. Forte, I.J.R. Baumvol, *Macromol. Chem. Phys.* 198 (1997) 3529.
- [61] K.K. Unger, *Porous silica*, *J. Chrom. Library* 16 (1979).
- [62] M.E. Bartram, T.A. Michalske, J.W. Rogers Jr., *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 4453–4463.
- [63] E.P. Talsi, N.V. Semikolenova, V.N. Panchenko, A.P. Sobolev, D.E. Babushkin, A.A. Shubin, V.A. Zakharov, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 139 (1999) 131.
- [64] M.L. Hair, W. Hertl, *J. Phys. Chem.* 75 (7) (1969) 2372–2378.
- [65] I.Yu. Babkin, A.V. Kiselev, *Russ. J. Phys. Chem.* 36 (1962) 1326.
- [66] V.I. Nefedov, Y.V. Salyn, G. Leonhardt, R. Scheibe, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 10 (1977) 121.
- [67] C.D. Wagner, D.E. Passoja, H.F. Hillery, T.G. Kinisky, H.A. Six, W.T. Jansen, J.A. Taylor, *J. Vac. Sci. Technol.* 21 (1982) 933.
- [68] Zurek, E.; Ziegler, T *Progr. Polym. Sci.* 2004, 29, 107
- [69] J.H.Z. dos Santos, H.T. Ban, T. Teranishi, T. Uozumi, T. Sano, K. Soga, *J. Mol. Catal. Part A: Chem.* 158 (2000) 541.
- [70] M.C. Haag, C. Krug, J. Dupont, G.B. Galland, J.H.Z. dos Santos, T. Uozumi, T. Sano, K. Soga, *J. Mol. Catal. Part A: Chem.* 169 (2001) 275.
- [71] F. Garbassi, L. Gila, A. Proto, *J. Mol. Catal. Part A: Chem.* 101 (1995) 199.
- [72] Vide, por exemplo: (a) I. Tritto, S.X. Li, M.C. Sacchi, P. Locatelli, G. Zannoni, *Macromolecules* 28 (1995) 5358; (b) D. E. Babushkin, N. V. Semikolenova, V. N. Panchenko, A. P. Sobolev, V. A. Zakharov and E. P. Talsi, *Macromol. Chem. Phys.* 198 (1997) 3845; (c) I. Tritto, C. Méalares, M.C. Sacchi, P. Locatelli, *Macromol. Chem. Phys.* 198 (1997) 3963; (d) D. Coevoet, H. Cramail, A. Deffieux, *Macromol. Chem. Phys.* 199 (1998) 1459.
- [73] W. Kaminsky, *Macromol. Symp.* 97 (1995) 79.

- [74] F. Forlini, Z.-Q. Fan, I. Tritto, P. Locatelli, M.C. Sacchi, *Macromol. Chem. Phys.* 198 (1997) 2397.
- [75] W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.* 197 (1996) 3907.
- [76] M. Atiquilah, F. Faiz, M. N. Akhtar, M. A. Salim, S. Ahmed, J. H. Khan, *Surf. Interface Anal.* 27 (1999) 728.
- [77] L. D'Agnillo, J. B. P. Soares; A. Penlidis, *Macromol. Chem. Phys.* 199 (1998) 955.
- [78] B. Rieger; C. Janiak, *Angew. Makromol. Chem.* 215 (1996) 45.
- [79] J. M. V. Estrada; A. E. Hamielec, *Polymer* 35 (1994) 808.
- [80] Vide por exemplo : (a) R. Quijada, J. Dupont, D. C. Silveira, M. S. L. Miranda; R. B. Scipioni, *Macromol. Rapid Commun.* 16 (1995) 357.
- [81] Y. Chen, M. D. Rausch, J. C. W. Chien, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 33 (1995) 2093.
- [82] Vide, por exemplo : (a) J. C. W. Chien, W.-M. Tsai and M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 8570; (b) W.-M. Tsai, M. D. Rausch, J. C. W. Chien, *Appl. Organomet. Chem.* 7 (1993) 71; (c) R. F. Jordan, *J. Chem. Ed.* 65 (1998) 285; (d) C. Sishta, R. M. Hathorn, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 1112.
- [83] P. Cossee, *J. Catal.* 3 (1964) 80.
- [84] M. Eskelinen, J.V. Seppälä, *Eur. Polym. J.* 32 (1996) 331.
- [85] S. C. Houg, H. T. Ban, N. Kishi, J. Jim, T. Uozumi, K. Soga, *Macromol. Chem. Phys.* 199 (1998) 1393.
- [86] S. K. Noh, S. Kim, J. Kim, D.-H. Lee, K.-B. Yoon, H.-B. Lee, S. W. Lee, W. S. Huh, *J. Polym. Sci. A : Polym. Chem.* 35 (1997) 3717.
- [87] *Thermodynamic Properties of Individual Substances: Elements O, H(D,T), F, Cl, Br, I, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, S, N, P, and their compounds. Part 1: Methods and computation.* L. V. Gurvich, I. V. Veyts, C. B. Alcock, Publicado por Taylor & Francis, 1989. v. 2.
- [88] *Chemistry of the elements.* N. N Greenwood, A. Earnshaw. Copyright 1984, Pergamon Press Ltd.
- [89] Hargittai, I.; Tremmel, J.; Vajda, E.; Ishchenko, A.; Ivanov, A.; Ivashkevich Spiridonov, V., *J. Mol. Struct.* (1977) 42, 147.

APÊNDICE A

Estruturas da sílica, organossilanos, catalisador e interações entre os sistemas estudados empregados na modelagem molecular

SiO₂

A estrutura da sílica amorfa é dita similar à da β -cristobalita.^{3,4} As faces (1 0 0) e (1 1 1) são consideradas como os planos expostos mais abundantes, sendo 85% plano (1 1 1). A face (1 0 0) apresenta grupos OH geminais, enquanto os grupos silanóis isolados estão na face (1 1 1).

O plano (1 1 1) da SiO₂ inclui 50 H, 39 O e 26 Si. O plano (1 0 0) tem 61 H, 30 O e 16 Si. As superfícies foram consideradas termicamente desidratadas, e por essa razão, grupos siloxanos estão presentes (veja Figuras 1 e 2).

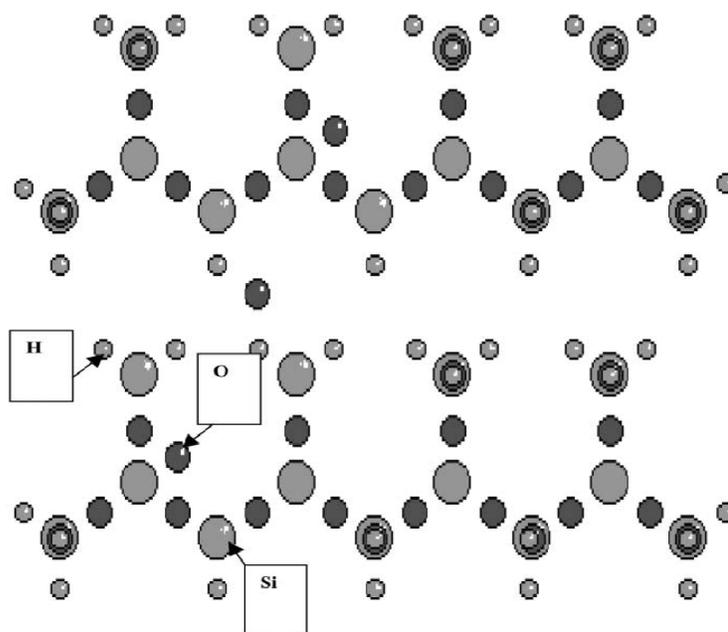


Figura 1. Plano (1 1 1) de SiO₂

³ M.M. Branda, R. Montani, N. Castellani, Surf. Sci. 354 (1995) 295.

⁴ M.L. Ferreira, M.M. Branda, A. Juan, D.E. Damiani, J. Mol. Catal. A: Chem. 122 (1997) 51–60.

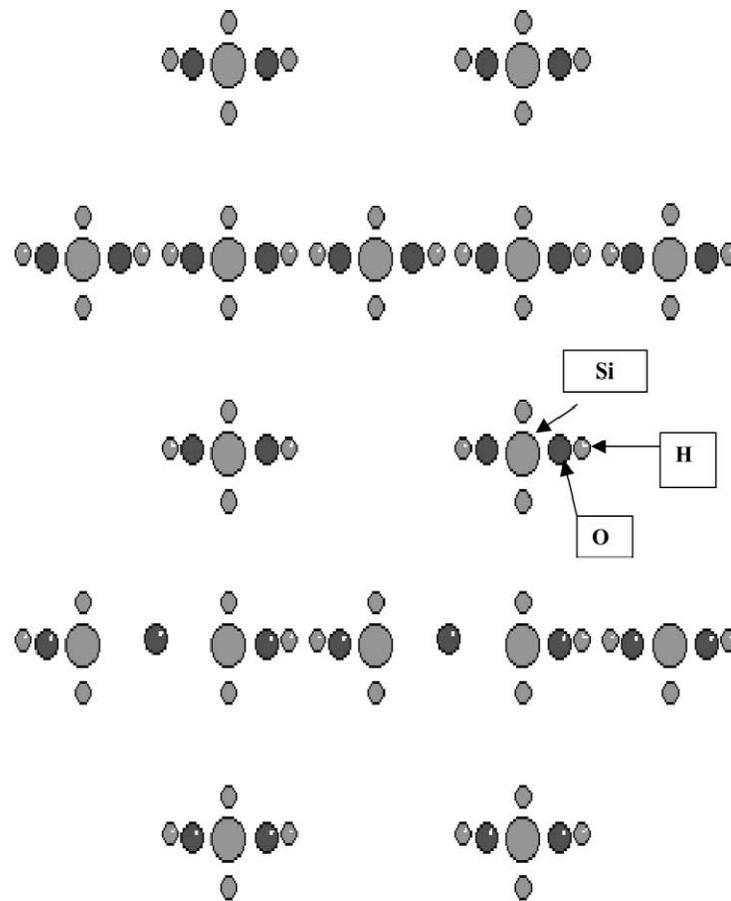


Figura 2. Plano (1 0 0) de SiO_2

(*n*BuCp)₂ZrCl₂

As estruturas de compostos substituídos como (RCp)₂ZrCl₂ são divididos em dois grupos distintos, ilustrados esquematicamente nas Figuras 3 e 4. O modelo deste zirconoceno foi obtido da literatura.^{5,6,7} O zirconoceno foi modelado com todos os seus átomos: 47 (veja Figura 5). A estrutura exibida na Figura 3 é adotada pelos compostos com substituintes volumosos (R = *tert*-butil); mas, em outros casos, a estrutura exibida na Figura 4 é preferida com os substituintes exatamente ou aproximadamente sobrepostos acima e abaixo do grupo MCl₂. considerando a reação do cloro com o OH da superfície como a reação preferencial do composto zirconoceno selecionado, conforme descrita na Figura 3 (Estrutura I). Quando essa estrutura é alquilada ou hidrogenada, o zirconoceno altera sua simetria (veja Figura 6), com o cloro distante dos grupos ciclopentadienil, mantendo a Estrutura I.

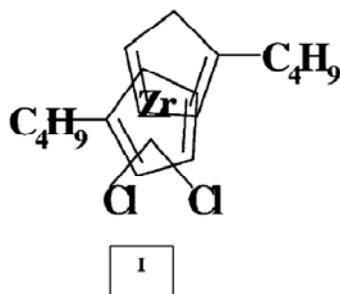


Figura 3. Estrutura I de zirconocenos sem ponte, substituídos.

⁵ D.T. Mallin, M. Rausch, E. Mintz, A.L. Rheingold, J. Organomet. Chem. 381 (1990) 35–44.

⁶ C. Kruger, M. Nolte, G. Erker, S. Thiele, Z. Naturforsch 47b (1992) 995–999.

⁷ R.A. Howie, G.P. McQuillan, D.W. Thompson, G.A. Lock, J. Organomet. Chem. 303 (1986) 213–220.



Figura 4. Estrutura II de zirconocenos sem ponte, substituídos.

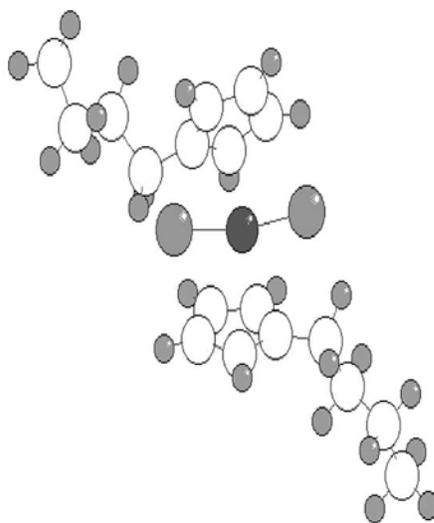


Figura 5. Estrutura do (*n*BuCp)₂ZrCl₂

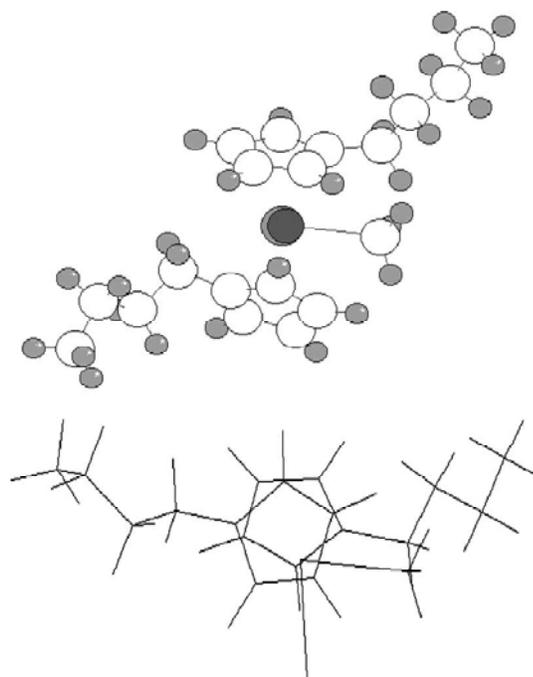


Figura 6. Estrutura do $n\text{BuCp})_2\text{ZrX}$ (X é diferente de Cl).

Silanos (Me_3SiCl , Me_2HSiCl , Ph_3SiCl)

Todos os silanos foram modelados com todos os seus átomos. A distância Si-Cl foi 2,019 Å, Si-H foi 1,48 Å, Si-C foi selecionado como 1,875 Å (assim como em $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$).⁸ Em todos os casos, o Si foi considerado tetraédrico e os ângulos foram 109,5°. Estas distâncias foram selecionadas considerando dados estruturais reportados de diferentes silanos⁹ (veja Fig. 7).

⁸ D.R. Lide (Ed.), Handbook of Chemistry and Physics, 76th Edition, CRC Press, Boca Raton, pp. 1995–1996.

⁹ K.K. Unger, Porous silica, J. Chrom. Library 16 (1979).

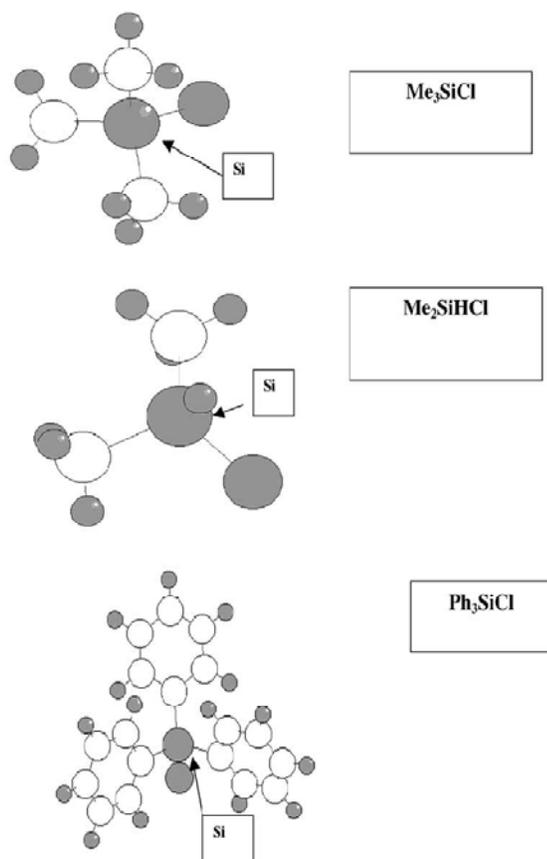


Figura 7. Estrutura dos silanos Me_3SiCl , Me_2HsiCl e Ph_3SiCl .

Interação organossilanos – sílica

Para ambos os planos da sílica, diversas reações diferentes foram avaliadas. É conhecido que a liberação de HCl ocorre quando clorossilanos são fixados em SiO_2 .⁹ Sendo assim, esta reação foi modelada para todos os silanos, obtendo as distâncias suporte – organossilano quando a mínima distância foi encontrada. Além disso, a reação dos organossilanos com siloxanos reativos, que estão presentes em altas concentrações, de acordo com publicações sobre as propriedades químicas da sílica tratadas a temperaturas superiores a 473 K, mas inferiores a 873 K foi também avaliada.^{10,11} Neste caso, a liberação de gás não é esperada, apenas uma reação de adição pela ruptura do siloxano.

¹⁰ M.E. Bartram, T.A. Michalske, J.W. Rogers Jr., J. Phys. Chem. 95 (1991) 4453–4463.

O modelo MAO

O modelo MAO é um modelo muito pequeno que considera a presença de dois tipos de grupos metila em alumínio tricoordenado (mais ácido do que Al em outras coordenações): grupos metilas internos e terminais. Os grupos metilas terminais mostraram serem mais reativos nas alquilações dos zirconocenos.^{10,11} Isso inclui 2 Al, 2 O, 3 grupos metila e 1 H terminal (veja Fig. 8). A troca de uma metila pelo cloro pode ser produzida na metila terminal ou na interna.

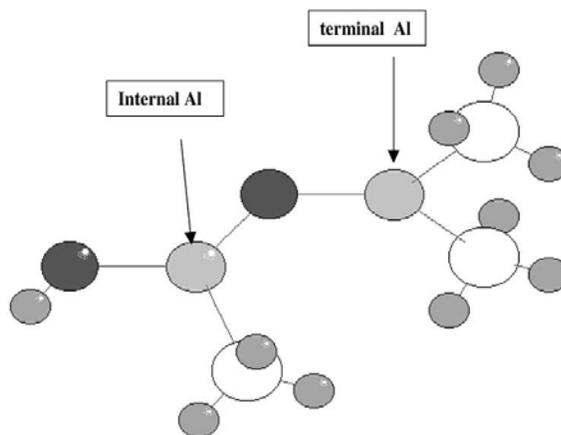


Figura 8. Modelo pequeno de MAO.

¹¹ E.P. Talsi, N.V. Semikolenova, V.N. Panchenko, A.P. Sobolev, D.E. Babushkin, A.A. Shubin, V.A. Zakharov, J. Mol. Catal. A: Chem. 139 (1999) 131.