



IX Oktoberfórum – PPGEQ

19, 20 e 21 de outubro de 2010

SIMULAÇÃO MOLECULAR DE METALOCENOS

Celso Gustavo Mello¹, Nilo Sérgio Medeiros Cardozo¹, Paolo Roberto Livotto², Jorge Rodolfo Zabadal³, João Henrique Zimnoch dos Santos²

¹ Departamento de Engenharia Química, UFRGS

² Instituto de Química, UFRGS

³ Departamento de Engenharia Mecânica, UFRGS

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,

E-MAIL: {celso, nilo}@enq.ufrgs.br

Resumo: O objetivo deste trabalho é verificar se o conjunto de simplificações adotadas em química computacional pode produzir resultados condizentes com a avaliação experimental, de forma que a simulação molecular seja considerada uma ferramenta útil no desenvolvimento de novos catalisadores. As atividades da reação de polimerização do eteno, em meio homogêneo, para uma série de oito catalisadores do tipo metallocenos foram obtidas experimentalmente, as espécies estudadas foram: $[Cp_2ZrCl_2]$, $[(MeCp)_2ZrCl_2]$, $[(nButCp)_2ZrCl_2]$, $[(iButCp)_2ZrCl_2]$, $[(tButCp)_2ZrCl_2]$, $[Et(Ind)_2ZrCl_2]$, $[Et(IndH_4)_2ZrCl_2]$ e $[MeSi_2(Ind)_2ZrCl_2]$. As reações de polimerização utilizaram o metilaluminoxano (MAO) como co-catalisador. Para a resolução aproximada da equação Schrödinger foi empregado o software gaussian 98. Outra abordagem utilizada foi a transformação de Cole-Hopf que leva, considerando uma série de simplificações, a uma resolução algébrica da equação Schrödinger, implementada no software qui01.

Palavras-chave: catalisadores, metallocenos, simulação molecular, equação Schrödinger, transformação de Cole-Hopf.

1. Introdução

A procura por processos mais eficientes para polimerização de olefinas e a busca de novos produtos têm motivado o desenvolvimento de catalisadores.

Visando superar algumas das limitações dos catalisadores Ziegler-Natta, amplamente utilizados industrialmente, em termos de versatilidade. Nos últimos 30 anos, sistemas catalíticos metallocênicos têm sido intensamente estudados. De acordo com a natureza do ligante, os metallocenos permitem um controle da regio- e estereoregularidade do polímero, e da distribuição de massa molecular. Além disso, propriedades macroscópicas do polímero como dureza, resistência ao impacto, transparência e resistência a temperatura podem ser controladas pela estrutura do metalloceno.¹

Um metalloceno é formado por um metal de transição do grupo 4 entre dois anéis ciclopentadieno (Cp), conforme apresentado na Figura 1. Nos casos estudados, o metal de transição foi o Zr. Todas as estruturas avaliadas se diferenciam apenas por distintos ligantes nos anéis Cp, em três estruturas ocorre a formação de pontes entre os anéis. Os substituintes nos anéis Cp alteram a estabilidade, a atividade e a seletividade do catalisador.

Centenas de precursores catalíticos têm sido sintetizadas para a seleção de alguns com potencial

aplicação industrial². Neste aspecto, a química computacional pode ser uma ferramenta útil na busca de novos catalisadores, agilizando o desenvolvimento e reduzindo custos.

Foram realizadas simulações da reação de polimerização do eteno, em meio homogêneo, de oito espécies catalíticas, estimou-se a variação de energia interna entre produtos e reagentes. O objetivo do trabalho é relacionar a estrutura molecular com atividade: QSAR (*Quantitative Structure-Activity Relation*). Dados experimentais de atividade foram obtidos da literatura³.

Não foram abortadas correlações entre a estrutura do metalloceno e propriedades macroscópicas do polímero: QSPR (*Quantitative Structure-Property Relation*), embora haja um grande interesse neste tipo de relação.

2. Métodos e Materiais

Os métodos computacionais empregados são baseados na equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$\hat{H}\Psi = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \cdot \nabla^2\Psi + V \cdot \Psi = -i \cdot \hbar \cdot \frac{d\Psi}{dt} \quad (1)$$

A resolução exata equação de Schrödinger somente é possível para átomos simples como hidrogênio e hélio. Para sua aplicação a sistemas mais

complexos são necessárias simplificações, entre as principais podemos citar:

- Aproximação de Born-Oppenheimer: separação do movimento entre elétrons e núcleos.
- Aproximação de Harte-Fock: cada elétron é influenciado apenas pelo efeito da média de todos os outros elétrons, de modo que os elétrons tornam-se matematicamente indistinguíveis.
- Aproximação de LCA-MO (*Linear Combination of Atomic Orbitals – Molecular Orbitals*): representação de orbitais moleculares como combinações lineares de funções centradas em átomos chamadas funções de base.

Mesmo com estas simplificações, a resolução da equação 1 não é direta. O *gaussian* utiliza a teoria do funcional da densidade: DFT (*density functional theory*), que usa densidade eletrônica como variável fundamental (em vez de função de onda)⁴. Na DFT considera-se que uma função densidade eletrônica para um elétron pode ser aplicada a um conjunto de elétrons, desde que seja introduzido um potencial local $V_{cx}(r)$ ⁵, entretanto, $V_{cx}(r)$ é desconhecido, sendo aproximado por funções de troca-e-correlação⁶, a função utilizada é a aproximação de densidade local: LDA (*Local Density Approximation*). Para corrigir a não homogeneidade da densidade são usadas correções do gradiente da densidade: GGA (*Generalized Gradient Approximation*), nos cálculos são utilizadas duas dessas correções:

- B3LYP: Becker-Lee-Yang-Parr com três parâmetros, para os átomos de carbono e hidrogênio.
- LANL2DZ: para os átomos de zircônio, cloro e silício.

A partir desta abordagem, em termos de energia, é esperada exatidão na ordem de 1,0 kcal/mol⁷.

De acordo com a aproximação de LCA-MO, para a descrição da densidade eletrônica é necessário a introdução de funções de base. Para o método DFT, as funções de base são definidas na forma de funções do tipo Slater (obtidas originalmente como solução para o átomo de hidrogênio):

$$f(r) = Y_{lm}(\Omega) \cdot r^n \cdot e^{-\zeta \cdot r} \quad (2)$$

em que $Y_{lm}(\Omega)$ é, em coordenadas esféricas, uma função harmônica e o parâmetro zeta (ζ) define a extensão radial da função.

Com o objetivo de reduzir o esforço computacional é empregado um pseudopotencial do tipo LANL2. De modo que os elétrons não pertencentes à camada de valência são tratados como um potencial equivalente.

Alternativamente ao *gaussian* 98, foi utilizado o software *qui01*. O método usa transformação de Cole-Hopf para converter a edp original (equação 1) em um modelo puramente difusivo. As simplificações adotadas na concepção do *qui01* são:

- Não considera spins.
- As funções de base no tempo zero são gaussianas. O potencial de cada átomo, na condição inicial é considerado esféricamente

simétrico.

- Aproximação de Born-Oppenheimer. Além disso, não está implementada a correção na posição dos núcleos.
- O conjunto de elétrons é considerado como uma nuvem eletrônica homogênea sobre os núcleos dos átomos.
- Aproximação de LCAO-MO.
- Não há cálculo de energia, a possibilidade de ocorrência de ligação é avaliada como um aumento relativo na densidade eletrônica local.

A transformação de Cole-Hopf leva a seguinte solução analítica, em coordenadas cartesianas:

$$f_0(r) = - \frac{0,10 \cdot \text{Pion} \cdot (ra^2)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{\left(\frac{\sum_{j=1}^3 (r_j - rc_j)^2}{0,22 \cdot ra^2 + 4 \cdot \alpha t} \right)}}{(0,22 \cdot ra^2 + 4 \cdot \alpha t)^{\frac{3}{2}}} \quad (3)$$

onde Pion é o primeiro potencial de ionização; ra é o raio atômico; $(r_1, r_2, r_3) = (x, y, z)$ e rc é a posição dos núcleos, λ e α são parâmetros que definem a gaussiana, e têm valores praticamente constantes iguais, respectivamente, a 0,01 e 0,001.

As atividades das espécies catalíticas foram obtidas experimentalmente. A polimerização ocorreu em um reator de vidro de 0,30 l. Uma quantidade equivalente a 0,15 l de tolueno foi utilizada como solvente. Cada reação ocorreu com $10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ de catalisador. O metilaluminoxano (MAO) foi utilizado como co-catalisador na proporção de $\text{Al/Zr} = 1000$. A temperatura foi mantida constante em 60°C , e o tempo de reação foi de 30 min, sob agitação a 1 atm de etileno³.

3. Resultados e Discussões

Os oito metallocenos estudados foram: $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$, $[(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2]$, $[(\text{nButCp})_2\text{ZrCl}_2]$, $[(\text{iButCp})_2\text{ZrCl}_2]$, $[(\text{tButCp})_2\text{ZrCl}_2]$, $[\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]$, $[\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2]$ e $[\text{MeSi}_2(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]$. As três últimas espécies apresentam pontes entre os anéis Cp. As atividades obtidas experimentalmente encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Atividades dos metallocenos na polimerização do eteno³.

Metaloceno	Atividade (KgPE mol Zr ⁻¹ h ⁻¹)
$[(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2]$	9432
$[(\text{tButCp})_2\text{ZrCl}_2]$	8773
$[(\text{iButCp})_2\text{ZrCl}_2]$	7917
$[(\text{nButCp})_2\text{ZrCl}_2]$	7340
$[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$	5750
$[\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2]$	4200
$[\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]$	3900
$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]$	3400

$[\text{Zr}] = 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$; $[\text{Al/Zr}] = 1000$; 60°C ; 1 atm etileno; 30 min; volume total do reator 0,30 l; solvente tolueno (0,15 l); catalisador em meio homogêneo; sob agitação permanente.

Alt e Köppl⁸ propuseram em seus estudos que os ligantes alquil estabilizariam o caráter catiônico do metal, pois favorecem a doação de elétrons dos anéis Cp. De forma que a atividade catalítica seria aumentada; no entanto, este aumento seria limitado por efeitos estéricos, devido à presença dos ligantes.

De acordo com a configuração tridimensional das espécies catalíticas, obtidas no *gaussian*, o impedimento espacial de [(tButCp)₂ZrCl₂] deveria ser maior do que o gerado por [(nButCp)₂ZrCl₂]. No entanto, de acordo com a Tabela 1, a atividade do [(tButCp)₂ZrCl₂] é maior. Na Tabela 2 pode-se verificar que a carga do zircônio entre as duas espécies, obtidas no *gaussian*, são muito próximas, indicando que sutis efeitos eletrônicos não justificam a diferença de atividade.

Tabela 2. Distâncias interatômicas médias (em u.a.) e carga do Zr.

Metaloceno	Zr-Cl	Zr-C	C-C (anel)	C-C (subs)	C-C (pontes)	Si-C	Carga Zr ⁺
[(MeCp) ₂ ZrCl ₂]	2,51	2,55	1,43	1,50	-	-	0,39
[(tButCp) ₂ ZrCl ₂]	2,39	2,51	1,44	1,57	-	-	0,38
[(iButCp) ₂ ZrCl ₂]	2,39	2,50	1,44	1,56	-	-	0,34
[(nButCp) ₂ ZrCl ₂]	2,39	2,50	1,44	1,55	-	-	0,34
[Cp ₂ ZrCl ₂]	2,38	2,50	1,44	-	-	-	0,40
[Et(IndH ₄) ₂ ZrCl ₂]	2,51	2,57	1,43	1,53	1,52	-	0,37
[Et(Ind) ₂ ZrCl ₂]	2,48	2,59	1,43	1,42	1,52	-	0,45
[Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂]	2,48	2,60	1,44	1,41	-	1,87	0,47

De acordo com a Tabela 2 observa-se estabilização do caráter catiônico do metal na presença de ligantes alquil. Entre os compostos com pontes, a redução de carga ocorre apenas para o [Et(IndH₄)₂ZrCl₂].

Conforme a Figura 1 percebe-se que o impedimento estérico pode ser o responsável pela menor atividade nas espécies com pontes: [Et(Ind)₂ZrCl₂], [Et(IndH₄)₂ZrCl₂] e [MeSi₂(Ind)₂ZrCl₂]. O aumento de rigidez e a diminuição dos graus de liberdade devido à ponte poderiam dificultar os passos intermediários da reação em relação às espécies sem ponte. Para os outros precursores catalíticos, o sítio da reação de polimerização estaria praticamente livre, portanto, o impedimento estérico não poderia justificar a alteração da atividade.

Uma explicação plausível seria a de que o tolueno, solvente da reação, apresenta um comportamento de inibidor competitivo formando, de forma reversível, complexos com o catalisador tão estáveis quanto os complexos do catalisador com eteno. Este fenômeno é típico de reações enzimáticas⁹.

Para avaliar a possibilidade de ocorrência de inibição competitiva foi calculada a variação de energia para formação do complexo com tolueno e para formação do complexo com eteno.

Devido à complicada estrutura do MAO, e o conseqüente alto tempo de processamento computacional. A interação do catalisador com MAO

não foi estudada. Considerou-se válido o mecanismo de Kaminsky, o qual propõe que o MAO provoca a remoção do cloro do metaloceno formando um par iônico, cujo cátion constitui o sítio ativo. A modelagem partiu da formação do composto catiônico Me₂Cp₂Zr⁺CH₃, apresentado na Figura 2.

Foram calculados os complexos do composto catiônico com eteno e com tolueno, que podem ser visualizados, respectivamente, nas Figuras 3 e 4. Os mesmos cálculos foram realizados para os demais catalisadores, mas suas representações foram omitidas.

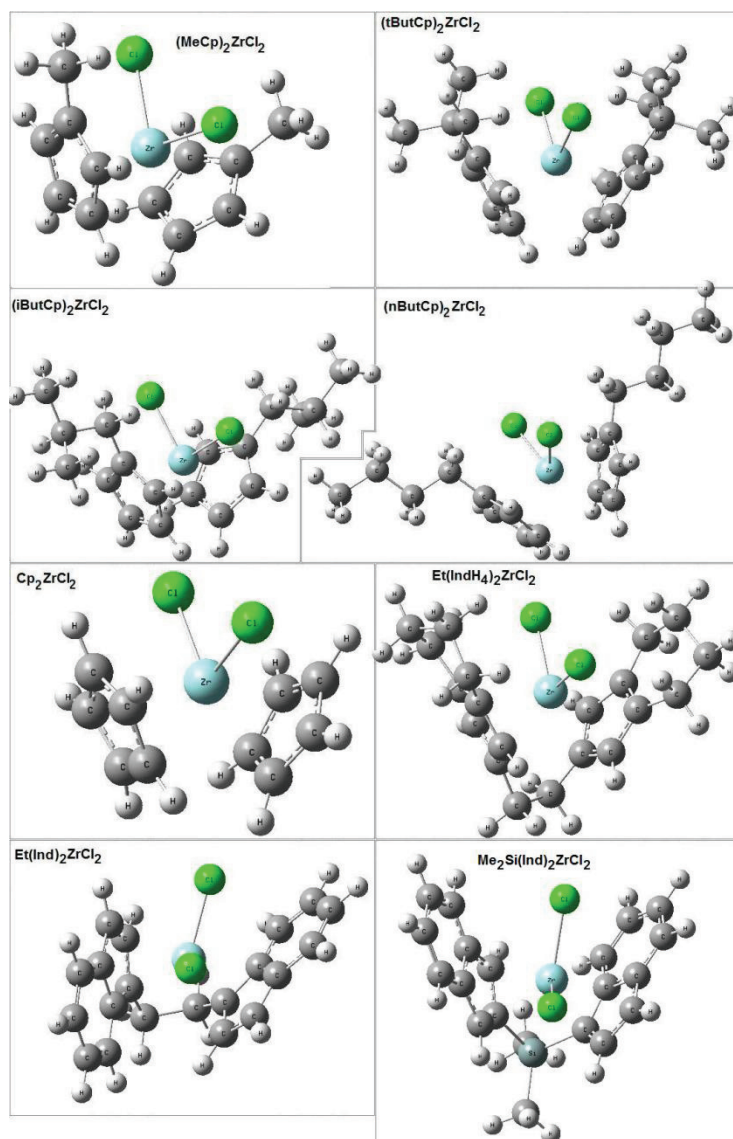


Figura 1. Configurações espaciais obtidas no *gaussian 98* das espécies catalíticas mais prováveis, para: [Cp₂ZrCl₂], [(MeCp)₂ZrCl₂], [(nButCp)₂ZrCl₂], [(tButCp)₂ZrCl₂] e [MeSi₂(Ind)₂ZrCl₂]. As espécies catalíticas mais prováveis foram obtidas após permutação da posição do substituinte. Para os demais precursores catalíticos, a disposição do substituinte foi intuitiva.

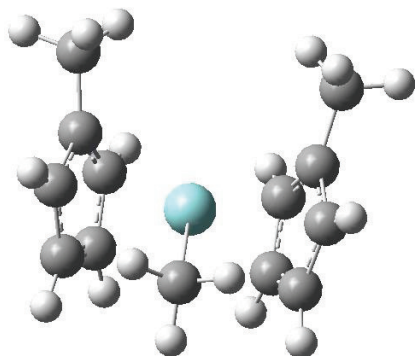


Figura 2. Composto catiônico formado após a reação com MAO: $\text{Me}_2\text{Cp}_2\text{Zr}^+\text{CH}_3$.

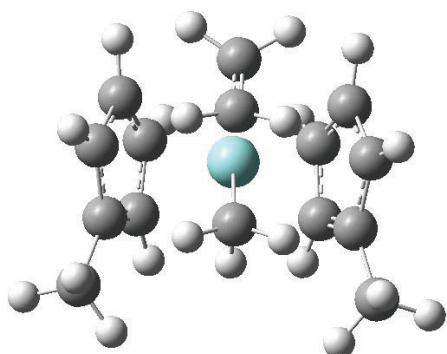


Figura 3. Complexo do $\text{Me}_2\text{Cp}_2\text{Zr}^+\text{CH}_3$ com eteno.

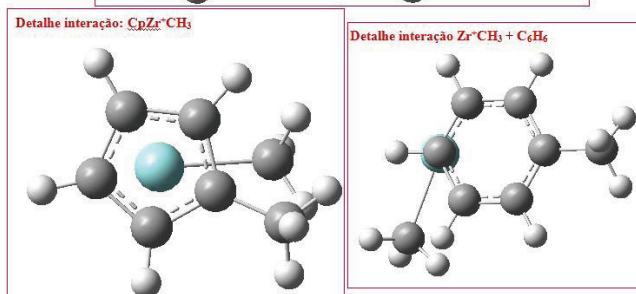
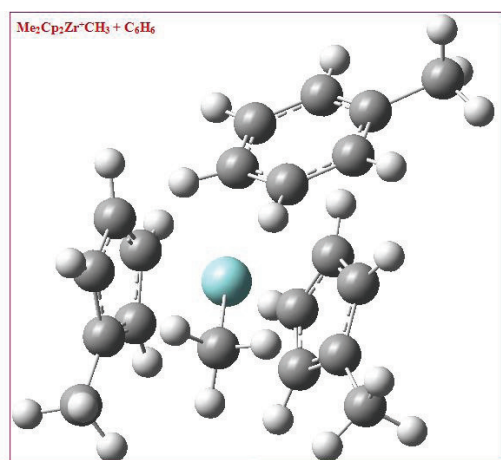


Figura 4. Complexo do $\text{Me}_2\text{Cp}_2\text{Zr}^+\text{CH}_3$ com tolueno.

De acordo com a Figura 4 observa-se que todos os cinco carbonos de cada anel Cp interagem com a mesma força e apresentam a mesma distância do Zr^+ , no entanto, para o tolueno apenas um dos carbonos do anel coordena com o Zr^+ .

Na Tabela 3 estão, para as oito espécies, as

energias internas dos catalisadores, dos compostos catiônicos, dos complexos com eteno e tolueno.

As energias do tolueno e do eteno também foram calculadas, os valores obtidos, respectivamente, foram -271,5970 e -78,6001 hartrees.

Não é possível uma comparação direta entre os dados da Tabela 3 devido à diferença no número de átomos, mais importante que a energia absoluta é a estabilização relativa, portanto, na Tabela 4 estão os cálculos da variação de energia interna, definida como:

$$\Delta E_{\text{eteno}} = E_{\text{complexo eteno}} - (E_{\text{composto catiônico}} + E_{\text{eteno}}) \quad (4)$$

$$\Delta E_{\text{tolueno}} = E_{\text{complexo tolueno}} - (E_{\text{composto catiônico}} + E_{\text{tolueno}}) \quad (5)$$

Tabela 3. Energias calculadas no gaussian (Hartree)

Metaloceno	catalisador	composto catiônico	complexo tolueno	complexo eteno
$[(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2]$	-542,4529	-552,0865	-823,7095	-630,7142
$[(\text{tButCp})_2\text{ZrCl}_2]$	-778,3609	-788,0071	-1059,6187	-866,6229
$[(\text{iButCp})_2\text{ZrCl}_2]$	-778,3713	-788,0074	-1059,6300	-866,6314
$[(\text{nButCp})_2\text{ZrCl}_2]$	-778,3706	-788,0062	-1059,6315	-866,6322
$[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$	-463,8045	-473,4322	-745,0645	-552,0615
$[\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2]$	-853,4016	-863,0403	-1134,6540	-941,6612
$[\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]$	-848,5362	-858,1830	-1129,8067	-936,8079
$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]$	-853,6538	-863,3360	-1134,9534	-941,9585

Tabela 4. Variação de energias internas entre complexos (Hartree)

Metaloceno	ΔE Complexo Tolueno	ΔE Complexo Eteno	ΔE Polímero 1 ^a inserção	ΔE Complexo (Tolueno - Eteno)
$[(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2]$	-0,0260	-0,0276	-0,0489	0,0016
$[(\text{tButCp})_2\text{ZrCl}_2]$	-0,0146	-0,0157	-0,0433	0,0011
$[(\text{iButCp})_2\text{ZrCl}_2]$	-0,0256	-0,0239	-0,0448	-0,0017
$[(\text{nButCp})_2\text{ZrCl}_2]$	-0,0283	-0,0259	-0,0484	-0,0024
$[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$	-0,0353	-0,0292	-0,0499	-0,0061
$[\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2]$	-0,0167	-0,0208	-0,0444	0,0041
$[\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]$	-0,0267	-0,0248	-0,0459	-0,0019
$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]$	-0,0204	-0,0224	-0,0465	0,0020

Cada Hartree equivale a 627,51 kcal/mol.

Na Tabela 4, os dados mais interessantes estão na última coluna, que compara a estabilização obtida no complexo com tolueno e com a obtida no complexo com eteno, este parâmetro foi definido como Estabilização Relativa ($ER = \Delta E_{\text{tolueno}} - \Delta E_{\text{eteno}}$). Quanto mais positivo for este valor, menor é a influência da inibição competitiva gerada pelo tolueno.

Com exceção dos metallocenos que apresentam pontes entre os anéis Cp observa-se, na Figura 5, correlação entre a atividade e ER.

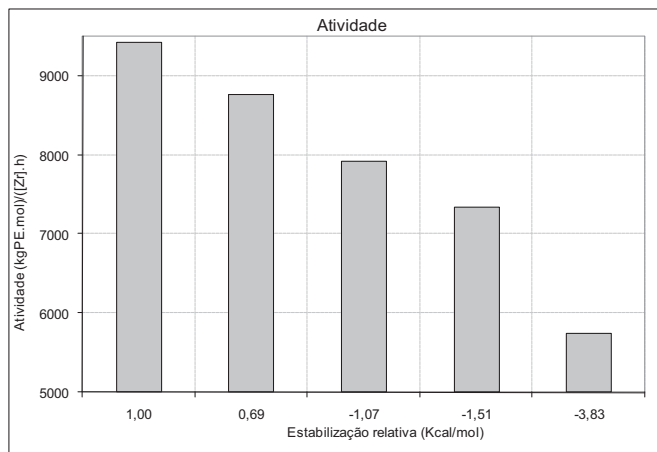


Figura 5. Comparação da atividade com a ER (Kcal/mol).

Outra análise interessante que pode ser realizada através de simulação molecular se refere ao esclarecimento dos mecanismos de reação.

O mecanismo de Cossee-Arlman pode ser considerado plenamente viável, também pode-se observar a interação agóstica do hidrogênio do carbono alfa da cadeia em crescimento com o metal de transição, conforme está apresentado na Figura 6.

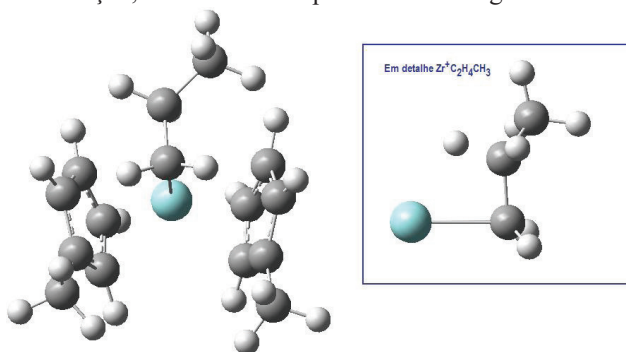


Figura 6. Primeira inserção de eteno: $\text{Me}_2\text{Cp}_2\text{Zr}^+(\text{C}_2\text{H}_4)\text{CH}_3$.

Na Tabela 5 estão as energias de reação para primeira inserção de eteno na espécie catalítica ativada (composto catiônico). Observa-se que uma relação puramente termodinâmica não é suficiente para inferir qual espécie catalítica apresenta maior atividade.

Tabela 5. Energia de formação do polímero - primeira inserção de eteno - em kcal/mol.

Metaloceno	ΔE polimerização
$[(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2]$	-30,69
$[(\text{tButCp})_2\text{ZrCl}_2]$	-27,17
$[(\text{iButCp})_2\text{ZrCl}_2]$	-28,11
$[(\text{nButCp})_2\text{ZrCl}_2]$	-30,37
$[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$	-31,31
$[\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2]$	-27,86
$[\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]$	-28,80
$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]$	-29,18

Para a espécie catalítica mais ativa: $[(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2]$ foi também estudado o estado de transição, conforme a Figura 7.

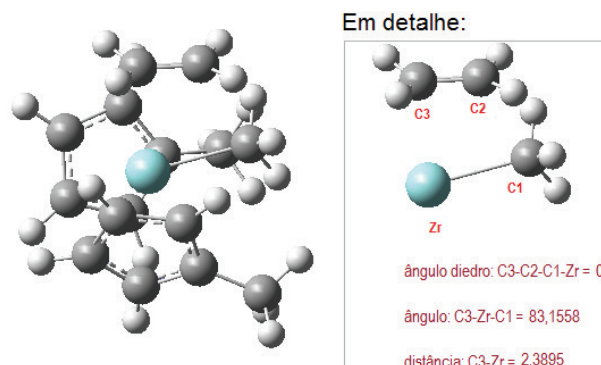


Figura 7. Estado de transição: $[\text{Me}_2\text{Cp}_2\text{Zr}^+(\text{C}_2\text{H}_4)\text{CH}_3]^*$.

Na figura 8 estão as energias de formação (kcal/mol) referentes a todas as etapas da reação do $[(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2]$: desde o catalisador ativado por MAO até a primeira inserção de eteno. A barreira energética do estado de transição é estimada em 7 kcal/mol.

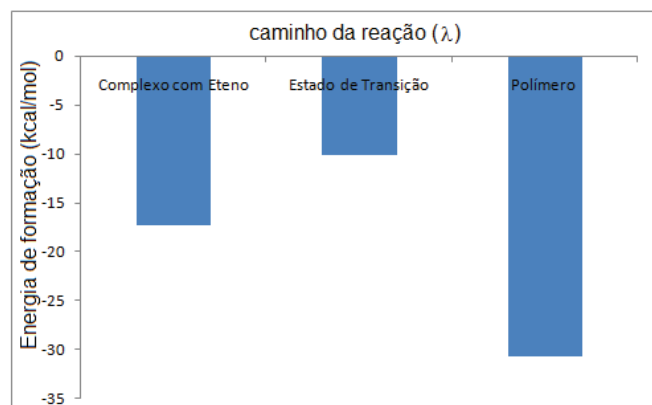


Figura 8. Caminho da reação para a primeira inserção de eteno em $[\text{Me}_2\text{Cp}_2\text{Zr}^+\text{CH}_3]$.

Ainda não foram realizadas simulações com o software *qui01*. Espera-se que o aumento local de densidade próximo ao sítio do catalisador seja um indicativo mais preciso do que a redução de energia. Em termos energéticos, o aumento local da densidade em orbital ligante pode ser compensado de modo intenso ao longo da nuvem eletrônica, mascarando o efeito.

Na versão implementada do *qui01*, os núcleos permanecem fixos, isso poderia levar a sérios erros de avaliação. As interações entre os ligantes no anel Cp e o eteno (ou tolueno) podem levar ao giro entre os anéis, permitindo uma melhor acomodação do ligante. Para contornar este problema, as soluções já otimizadas no *gaussian* (com núcleos em posições finais) serão dispostas como aproximação inicial do *qui01*. Nesta abordagem, a função do *qui01* será a avaliação do aumento de densidade local entre o sítio e os ligantes (eteno ou tolueno). A partir desses resultados espera-se uma correlação ainda mais intensa da ER com a atividade catalítica (Figura 5).

A principal dificuldade para realização desta tarefa é que no *qui01*, o ponto onde a densidade local é lida é definido manualmente. Outra dificuldade ainda não superada no *qui01*, é que a densidade eletrônica local varia com o tempo, e para que uma comparação entre distintas situações seja direta, a curva deve ser ajustada em função de um único parâmetro. No entanto, esses detalhes serão brevemente superados.

4. Conclusão

Apesar das simplificações dos métodos e do elevado tempo de processamento computacional, a simulação molecular pode reduzir trabalhos experimentais exploratórios, neste caso, ela pode ser considerada uma ferramenta útil no desenvolvimento de catalisadores.

Em relação ao caso estudado, a inibição competitiva deve ser considerada para justificar a diferença de atividade entre os metallocenos (sem pontes entre os anéis Cp), uma vez que o tolueno produz complexos tão estáveis quanto os formados com eteno.

Ainda não está completamente elucidada a baixa atividade observada entre os catalisadores com pontes entre os anéis Cp. As restrições impostas pela ponte poderiam potencializar efeitos do tipo impedimento estérico, embora a partir dos resultados obtidos neste trabalho, apenas pode-se constatar que a inibição competitiva do tolueno não justifica atividades tão baixas, pois a rigidez desses metallocenos não permite uma boa acomodação do tolueno, de forma que há uma alta energia de formação de complexos com tolueno.

5. Referências

- [1] Ko Y.S.; Woo S. I. *Europ. Polym. Jour.*, v. 39, p. 1553-1557, 2003.
- [2] Rossetti, H. L. *Utilização de métodos de modelagem molecular para caracterização do sistema (nBuCp)₂Zr(CH₃)₂ imobilizado em sílica e ativado com MAO. Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2006.*
- [3] Silveira F.; Sá D. S.; Rocha Z. N.; Alves M. C. M.; Santos J. H. Z.; *Structural and electronic effects in metallocene catalysts studied by x-ray techniques. X-Ray Spectrometry*, v. 37; p. 615-624, 2008.
- [4] Alcácer L.; *Introdução à química computacional*, 1^a Ed, IST Press, 2007.
- [5] Zabadal J. R.; Vilhena, M.T.; *Nouvo Cimento*, v.115B n^o 5, p. 493, 2000.
- [6] Santiso, E.; Gubbins K. E.; *Molecular Simulation*, v. 30; p. 699; 2004.
- [7] Zabadal J. R.; Vilhena, M.T.; Segatto C. F. *Nouvo Cimento*, v. 116B, n^o 2, p. 183, 2000.
- [8] Köppel A. *Chem Rev.*, v. 100, p. 1205, 2000.
- [9] Borzani W.; Schmidell W.; Lima U. A.; Aquirone E. *Biotecnologia Industrial - Fundamentos, Volume 1. Edgard Blücher Ltda; 2006.*