

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

***"Síntese de co- e terpolímeros de etileno-propileno através de catalisadores metallocênicos homogêneos e heterogêneos"***

*Mônica Carcuchinski Haag  
Doutora em Ciências dos Materiais*

*Fevereiro 2002*

Tese de doutorado apresentada ao curso de Pós-Graduação em  
Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
para obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado entre março de 1998 e fevereiro de 2002, na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação do professor Dr. Jairton Dupont e co-orientação do professor Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos, inteiramente pelo autor, salvo eventuais agradecimentos que apareçam no texto, e julgada no dia 28 de fevereiro de 2002 pela seguinte banca examinadora:

---

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Regina Buffon  
Instituto de Química - UNICAMP

---

Dr. Telmo Ojeda  
OPP Química

---

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria Madalena de Camargo Forte  
Escola de Engenharia - UFRGS

---

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Griselda Barrera de Galland  
Instituto de Química - UFRGS

---

Mônica Carcuchinski Haag  
Mestre em Química

*"A ciência não se deixa comandar,  
e freqüentemente se trabalha décadas sem frutos.*

*Porém, nós sabemos que resultados negativos  
são **resultados** e  
não existe nenhum outro caminho para o progresso  
do que o **trabalho metódico.**"*

*A. von Harnack – lema do Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft*

*À Irena, Teodoro,  
Fabiano, Fabrício,  
Daniel e Laurinda.*

## **Agradecimentos**

Ao prof. Dr. Jairton Dupont, pela orientação e pelo apoio para a realização do doutorado-sanduíche.

Ao prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos, pela co-orientação, pelas lições de catálise heterogênea, análises de XPS, UV-DRS e ICP e constante apoio neste trabalho.

Ao prof. Dr. Gehard Fink, por receber-me em seu grupo de pesquisa e por me apoiar constantemente no período de estágio no *Max-Planck Institut für Kohlenforschung*, na Alemanha.

Ao prof. Dr. Argimiro Resende Secchi do Departamento de Engenharia Química desta Universidade, pelo trabalho conjunto, viabilizando o estudo de modelagem e simulação.

À prof. Yeda Pinheiro Dick, pela minha iniciação científica.

À prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Fernanda Stédile, pelas valiosas contribuições na técnica de RBS.

À prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Regina Buffon. ao Dr. Telmo Ojeda, à prof<sup>a</sup> Dra. Maria Madalena de Camargo Forte e à prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Griselda B. de Galland por participarem da banca examinadora.

Ao Dr. Toshia Uozumi pelas valiosas sugestões ao trabalho e ao JAIST, *Japan Institute for Science and Technology*, pela realização das análises de catalisadores e polímeros.

Aos colegas do *Max-Planck Institut für Kohlenforschung*, Frank Korber, Christos Karafilidis, Dirk Bocionek, Sebastian Babik, Eric Kaminski, Andreas Kiefer e Ralf Wendt pelo companheirismo e amizade. Agradeço especialmente ao colega Stephan Knoke pela realização das micrografias de SEM-EDX e ao Dr. Manfred Winter pela realização das análises de DSC.

Aos colegas e amigos do laboratório K-106, K-110 e K-102, especialmente a Daniela Bianchini, à Dr<sup>a</sup> Adriane Simanke, ao Gilvan P. Pires, a Luciana Portal, ao Cristiano Krug, a Vanusa Lando, à Dr<sup>a</sup> Liane Rossi, à Dr<sup>a</sup> Marcia L. Miranda e ao Alessandro Berger pelo companheirismo, amizade e espírito de equipe ao longo deste período.

À empresa OPP Química pelo fornecimento de solventes e gases.

À Capes e ao DAAD pelo financiamento do doutorado-sanduíche na Alemanha e ao CNPQ pela concessão da bolsa de Doutorado no Brasil.

*Ein paar Danke...*

*Mein herzlicher Dank gilt Herrn. Prof. G. Fink für die wissenschaftliche Anleitung bei der Durchführung dieser Arbeit, die angenehmen Arbeitsbedingungen sowie meine personelle Unterstützung während der Periode am Max-Planck Institut für Kohlenforschung.*

*Herrn. U. Blumenthal danke ich für die Hilfsbereitschaft bei der Lösung technischer Probleme sowie das gute Arbeitsklima.*

*Herrn. M. Winter für die DSC Analyse.*

*Herrn. K. Hauschild danke ich für die Hilfe bei den bürokratischen Probleme.*

*Herrn. Diplom-Chemiker Stefan Knoke für SEM-EDX Analyse und Freundschaft bei der Arbeitsgruppe.*

*Die Kollegen, Frank Korber, Christos Karafilidis, Dirk Bocionek, Sebastian Babik, Eric Kaminski, Andreas Kiefer und Ralf Wendt danke ich für das gute Arbeits- und Freizeitsklima. Die Auszubildenden danke ich für die konstante Hilfe.*

*Schließlich danke ich allen Personen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.*

3Este trabalho deu origem às seguintes publicações até o presente momento:

- **M. C. Haag**, C. Krug, J. Dupont, G. B. de Galland, J. H. Z. dos Santos J. H. Z., T. Uozumi, T. Sano, K. Soga, *J. Mol. Catal. A:Chem.* **169**, 275 (2001)
- **M. C. Haag**, J. Dupont, F. C. Stedile, J. H. Z. dos Santos, *11º Congresso Brasileiro de Catálise*, Bento Gonçalves 2001, p.1216.
- **M.C. Haag**, J. H. Z. dos Santos, J. Dupont, A . R. Secchi, *J. Appl. Polym. Sci.* **76**, 425 (2000)
- J. H. Z. dos Santos, M. B. da Rosa, C. Krug, F. C. Stedile, **M.C. Haag**, J. Dupont, M. C. Forte, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **37** , 1987 (1999).
- **M. C. Haag**, J. Dupont, F. C. Stedile, J. H. Z. dos Santos, *10º Congresso Brasileiro de Catálise*, Salvador 1999, p.192.
- **M. C. Haag**, J. H. Z. dos Santos, F. C. Stedile, J. Dupont, *J. Appl. Polym. Sci.* **74**, 1997 (1999)

## **RESUMO**

Neste trabalho, estudaram-se reações de co- e terpolimerização com sistemas metalocênicos, cocatalisadas por metilaluminoxano (MAO). A estrutura destes complexos foi analisada com respeito aos efeitos estéricos e eletrônicos. A otimização da geometria destes complexos foi realizada através de cálculos de campo de força, e os aspectos eletrônicos dos complexos neutros foram analisados por espectroscopia de UV-visível e fotoeletrônica de raios-X (XPS). A *performance* catalítica destes complexos foi avaliada com relação à atividade, incorporação de propileno, massa molar média e sua distribuição em diferentes condições de polimerização.

O sistema catalítico  $\text{Et}(4\text{-Ph-7MeInd})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  foi testado pela primeira vez na literatura aberta para a reação de copolimerização de etileno-propileno obtendo-se altas atividades, alta incorporação de propileno e microestrutura tipo bloco nos copolímeros.

A heterogeneização dos sistemas metalocênicos foi avaliada através de três rotas básicas: imobilização diretamente sobre sílica, sobre sílica modificada com MAO e sobre sílica modificada com compostos atuando como espaçadores horizontais. Estes três métodos foram comparados com relação às características finais dos copolímeros.

Na etapa de modificação da sílica com MAO, inicialmente estudaram-se as condições de preparação do sistema catalítico, concentração de Zr e Al e temperatura, que poderiam levar a mudanças no produto final. Através de técnicas de análise de superfície como XPS, DRIFTS (Espectroscopia de Infravermelho por refletância difusa) e UV-DRS (Espectroscopia de UV-Visível por refletância difusa) foi possível o estudo das espécies formadas na superfície da sílica modificada com MAO.

Os sistemas catalíticos suportados na sílica modificada com espaçadores horizontais mostraram ser mais ativos que o sistema suportado diretamente sobre sílica incorporando distintos teores de propileno. As modificações na superfície da sílica com relação ao teor final de grupos hidroxilas e energia de ligação dos elétrons  $3d^{5/2}$  do átomo de Zr também foram analisadas.

Foi feito o estudo cinético da co- e terpolimerização de etileno-propileno para alguns sistemas metalocênicos estudados. No caso da terpolimerização foi realizado o estudo teórico e experimental da reação de terpolimerização para a síntese de EPDM com o sistema catalítico  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  e 2-etilideno-5-norbornadieno (ENB) como termonômero.

Finalmente, este modelo foi adaptado às reações de copolimerização realizadas na primeira etapa do trabalho. As razões de reatividade foram determinadas para os precursores catalíticos  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  and  $\text{Et}(4\text{-Ph-7-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  e também para os respectivos sistemas suportados em sílica modificada por MAO. Também realizou-se a determinação do coeficiente de transferência de massa convectivo para o etileno e o propileno nas reais condições de polimerização.

As razões de reatividade e os parâmetros de transferência de massa foram usados no modelo da reação de copolimerização para sistemas metalocênicos homogêneos e suportado. Este modelo permitiu o discernimento das reações que controlam as características finais dos copolímeros sintetizados.



## **ABSTRACT**

In this work we studied co- and terpolymerization reactions of ethylene and propylene using metallocene catalysts cocatalyzed by methylaluminoxane (MAO). The structure of these complexes were analyzed regarding steric and electronic aspects. The geometry optimization was performed through force-field calculations and electronic features of the neutral complexes were analyzed by UV-vis spectroscopy and photoelectronic X-Ray spectroscopy (XPS). The performance of these complexes was initially evaluated concerning activity, propylene incorporation, mean mass molecular weight and molecular weight distribution under different polymerization conditions.

The catalyst precursor  $\text{Et}(4\text{-Ph-7MeInd})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  was tested for the first time in the literature for such reactions, showing high activity, high propylene incorporation and block copolymer microstructure.

The metallocene catalysts were supported through three different methods: directly on bare activated silica, on MAO-modified silica and on silica pretreated with horizontal spacers. These three supporting methods were compared against activity and final copolymer characteristics such as propylene incorporation and molecular weight.

The immobilization conditions, namely Zr concentration, Al concentration and temperature on MAO-modified silica were analyzed concerning to the final copolymer characteristics. By means of surface analysis techniques such as XPS, DRIFTS and UV-DRS it was also possible to study the different species formed on the MAO-modified silica surface.

The catalyst systems supported on silica pretreated with horizontal spacers showed higher activity, and different propylene incorporation comparing to the systems supported on bare silica. The modifications on silica surface were also analyzed relating the OH surface coverage and Zr  $3d^{5/2}$  electron binding energy.

The kinetic analysis and modelling for metallocene systems was carried for some catalyst systems. First, we developed a model to describe the EPDM terpolymerization reaction using the catalyst system  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  and the 2-ethylidenebi-cyclo [2.2.1] hept-5-ene (ENB) as termonomer. This model was based on our former model developed for the vanadium catalysts.

In a further step this model was adapted to the copolymerization reactions with the metallocenes studied in the first part of the work. In addition, the copolymerization reactivity parameters were determined for the catalysts  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  and  $\text{Et}(4\text{-Ph-7-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  as well as for the supported counterparts.

The convective mass transfer coefficients for ethylene and propylene were determined for the copolymerization reaction conditions, using a homogeneous mixture between toluene and copolymer .

These coefficients and the copolymerization parameters were used in the model for the copolymerization with supported and homogeneous systems in order to account for the observed final copolymer characteristics.

## ÍNDICE GERAL

	pág.
1. Introdução	1
2. Objetivos	9
3. Catalisadores Metalocênicos	11
3.1. Aspectos estruturais	12
3.2. O cocatalisador MAO	16
4. Sistemas metalocênicos homogêneos para copolimerização etileno-propileno	19
4.1. Estudo das características geométricas e eletrônicas dos metallocenos	22
4.2. Influência do tipo de catalisador na <i>performance</i> catalítica	31
4.3. Influência da composição da alimentação na atividade, teor de comonômero e massa molar média	33
4.4. Influência da relação molar Al/Zr inicial	36
5. Sistemas metalocênicos heterogêneos para copolimerização etileno-propileno	40
5.1. Sílica : Produção e Caracterização	42
5.2. Métodos de heterogeneização de catalisadores metalocênicos	48
5.3. Método 1 - Sistemas suportados diretamente sobre sílica	53
Performance catalítica dos sistemas suportados diretamente sobre sílica	58
5.3. Método 2 - Tratamento com MAO	63
5.4. Comparação entre os métodos 1 e 2	92
5.5. Método 3 – Sílica funcionalizada com espaçadores horizontais	96
6. Cinética de polimerização de olefinas com sistemas metalocênicos	115
6.1. Mecanismo de co- e terpolimerização de olefinas com sistemas metalocênicos	116
6.2. Terpolimerização com o sistema catalítico Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO	119
6.3. Modelos para a copolimerização	129
6.3.1. Determinação das razões de reatividade pelo método de RMN de C <sup>13</sup>	129
6.3.2. Coeficientes de transferência convectiva de massa	145
6.3.3. Modelo matemático para a copolimerização de etileno-propileno com catalisadores metalocênicos	154
7. Conclusões	161
8. Parte Experimental	166

8.1. Reagentes e solventes	167
8.2. Preparação dos sistemas catalíticos	167
8.3. Caracterização dos Catalisadores	169
8.3.1. ICP-OES	169
8.3.2. RBS	169
8.3.3. UV-DRS	170
8.3.4. XPS	170
8.3.5. DRIFTS	172
8.3.6. SEM-EDX	173
8.4. Polimerizações	174
8.4.1. Copolimerizações	174
8.4.2. Terpolimerizações	175
8.5. Caracterização dos Polímeros	176
8.5.1. RMN <sup>13</sup> C	176
8.5.2. GPC	178
8.5.3. CFC	179
8.5.4. DSC	179
8.5.5. IR-FT	179
8.5.6. IR-ATR	180
9. Referências bibliográficas	182
<b>Anexos</b>	194
I.1 Cinética de terpolimerização ou copolimerização para metallocenos	195
I.2 Modelo matemático para a terpolimerização	197
I I.1 Modelo estatístico para descrição da cinética de copolimerização	201

## ÍNDICE DE FIGURAS

	<b>pág.</b>
<b>Figura 1.1.</b> Consumo e preço de alguns plásticos	2
<b>Figura 1.2.</b> Aplicações dos copolímeros e terpolímeros de EP	3
<b>Figura 1.3.</b> Vista aérea do <i>Max-Planck für Kohlenforschung</i>	4
<b>Figura 1.4.</b> Reator utilizado por Karl Ziegler para a polimerização de etileno	5
<b>Figura 1.5.</b> Polimerização contínua em fase gasosa para a produção de polipropileno e copolímero de etileno-propileno.	7
<b>Figura 1.6.</b> Publicações na área de metallocenos a partir de 1990.	8
<b>Figura 4.1.1</b> Ângulo entre os anéis Cp para os catalisadores metallocênicos.	25
<b>Figura 4.1.2</b> Espectro de UV-Visível catalisadores ( <i>n</i> BuCp) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> , Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> , Et(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> e Et(4-Ph-7MeInd) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> em solução	27
<b>Figura 4.1.3</b> Energia da banda LMCT para os sistemas metallocênicos em presença e ausência de MAO	28
<b>Figura 4.1.4</b> Energia de ligação dos elétrons 3d <sup>3/2</sup> do Zr para complexos metallocênicos puros	29
<b>Figura 4.1.5</b> Energia da banda LMCT para os catalisadores em presença ou ausência de MAO	29
<b>Figura 4.2.1</b> Avaliação da <i>performance</i> catalítica dos sistemas metallocênicos estudados.	31
<b>Figura 4.3.1</b> Teor de etileno no copolímero como função do teor de etileno na alimentação.	34
<b>Figura 4.3.2</b> Comparação entre as massas molares médias e o teor de propileno incorporado obtidos pelos sistemas homogêneos.	35
<b>Figura 4.3.3</b> Atividade para os sistemas metallocênicos Et(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> (1), Me <sub>2</sub> Si(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> (2a), Me <sub>2</sub> Si(2-MeInd) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> e Et(4-Ph-7MeInd) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> (6) em função do teor de etileno na alimentação	36
<b>Figura 4.4.1</b> Influência da relação Al/Zr na atividade, na massa molar média e no teor de propileno incorporado para o sistema Et(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO	37
<b>Figura 4.4.2.</b> Variação da massa molar média versus o teor de etileno na alimentação sob duas razões Al/Zr utilizando os sistemas catalíticos com Et(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> (2) e Me <sub>2</sub> Si(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> (2a).	38
<b>Figura 5.1.1.</b> Modelo proposto para a representação das face (100) e (111) da sílica	44
<b>Figura 5.1.2.</b> Micrografia de SEM-EDX da sílica Sylopol 948	45
<b>Figura 5.1.3.</b> Micrografia de de SEM-EDX de partículas granulares e globulares	46

<b>Figura 5.1.4.</b> Modelo para macro e micro estrutura da sílica globular	46
<b>Figura 5.3.1</b> UV-DRS do ligante indenil e dos catalisadores $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ (3a) e $\text{Me}_2\text{Si}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ (2q) na forma sólida	54
<b>Figura 5.3.2</b> Espectro de UV-DRS dos sistemas metalocênicos suportados diretamente sobre sílica: $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ ( <b>3a</b> ), $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ ( <b>2</b> ) e $\text{Me}_2\text{Si}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ ( <b>2a</b> )	55
<b>Figura 5.3.3.</b> DRIFTS da sílica pura (ativada a 450 °C sob vácuo) e do sistema catalítico $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2 / \text{SiO}_2$	56
<b>Figura 5.3.1.1</b> Espectro de UV-DRS dos sistemas $\text{Me}_2\text{Si}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ puro (—) e suportado (---) diretamente sobre sílica.	61
<b>Figura 5.4.1</b> Micrografia de SEM-EDX da (a) sílica; (b) sílica funcionalizada com MAO 10 % Al/SiO <sub>2</sub> ; (c) após a imobilização do metaloceno $\text{Me}_2\text{Si}(\text{IndH}_4)\text{ZrCl}_2$ (2a)	64
<b>Figura 5.4.2</b> Micrografia de SEM-EDX da distribuição do Al na sílica sob diferentes concentrações de MAO para o sistema catalítico $\text{Me}_2\text{Si}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ : (a) 1,7 % (b) 7,2 % e (c) 23,4% p/p Al/SiO <sub>2</sub>	65
<b>Figura 5.4.3</b> Distribuição de Al em partícula de sílica granular	66
<b>Figura 5.4.4</b> Distribuição de Al em partícula de sílica globular	66
<b>Figura 5.4.5</b> Espectro de DRIFTS da sílica tratada com MAO com teores correspondentes a 0,0 a 24,0 % p/p Al/SiO <sub>2</sub>	70
<b>Figura 5.4.6</b> Espectro no UV-vis em tolueno. (a) solução de <i>grafting</i> , 12.0 % Al/SiO <sub>2</sub> p/p; (b) $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ , $2 \times 10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> ; (c) solução de <i>grafting</i> , 6.0 % Al/SiO <sub>2</sub> p/p.	71
<b>Figura 5.4.7.</b> Espectro de UV-DRS da superfície do catalisador suportado $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$	72
<b>Figura 5.4.8</b> XPS de alta resolução da camada de valência do (a) Si 2p, (b) Al 2p e (c) Zr 3d.	73
<b>Figura 5.4.9</b> Comparação do teor de Al incorporado pelos métodos de XPS e ICP	75
<b>Figura 5.4.10.</b> Teor de Al imobilizado <i>versus</i> teor de metaloceno no suporte analisados de acordo com a Tab. 5.4.3	76
<b>Figura 5.4.11</b> Relação entre a energia de ligação 3d <sup>5/2</sup> das espécies de zirconoceno e a atividade catalítica para a copolimerização de EP	79
<b>Figura 5.4.12</b> Atividade catalítica e teor de etileno como função da razão Al/Zr no meio reacional.	81
<b>Figura 5.4.13</b> Curvas de DSC dos copolímeros m função da razão Al/Zr no meio reacional.	82
<b>Figura 5.4.14</b> Cromatograma de CFC do copolímero produzido através da preparação 8.	83
<b>Figura 5.4.15</b> Energia de ligação dos elétrons 3d <sup>5/2</sup> do átomo de Zr para os precursores catalíticos e sistemas suportados com teor de MAO próximo ao teor de saturação	85

<b>Figura 5.4.16</b> Espectro de UV-DRS da superfície dos sistemas suportados catalisador/MAO/SiO <sub>2</sub>	87
<b>Figura 5.4.17</b> Espectro de UV-DRS do complexo MAO-Me <sub>2</sub> Si(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> em diferentes teores Al/Zr.	88
<b>Figura 5.4.18</b> Comparação do espectro de UV-DRS do Me <sub>2</sub> Si(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO e Me <sub>2</sub> Si(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO/SiO <sub>2</sub>	89
<b>Figura 5.4.19</b> Variação da atividade em função do envelhecimento quanto a diferentes modificações da superfície	90
<b>Figura 5.4.20</b> Relação entre o teor de Al e a energia de ligação dos elétrons 3d <sup>3/2</sup> do Zr para o sistema Et(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO /SiO <sub>2</sub> .	92
<b>Figura 5.5.1</b> Teor de Zr imobilizado no suporte em função do método de preparação do catalisador	92
<b>Figura 5.5.2</b> Comparação da atividade dos catalisadores estudados sob diferentes métodos de preparação	93
<b>Figura 5.5.3</b> Teor de propileno incorporado no copolímero em função do tipo de método de preparação.	94
<b>Figura 5.5.4</b> Massa molar média para os catalisadores estudados sob diferentes métodos de preparação.	95
<b>Figura 5.6.1</b> Micrografia de SEM-EDX do catalisador Et(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /Bu <sub>3</sub> SnH/SiO <sub>2</sub>	97
<b>Figura 5.6.2</b> Micrografia de SEM-EDX do catalisador Et(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /SnCl <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	98
<b>Figura 5.6.3</b> Micrografia de SEM-EDX do catalisador Et(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /VOCl <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	99
<b>Figura 5.6.4</b> Espectro de DRIFTS do catalisador Et(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> suportado diretamente sobre sílica e utilizando o espaçador Me <sub>2</sub> SiHCl.	101
<b>Figura 5.6.5</b> Espectro de DRIFTS catalisador Et(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> suportado diretamente sobre sílica e utilizando o espaçador Bu <sub>3</sub> HSn.	104
<b>Figura 5.6.6</b> Espectro de DRIFTS catalisador Et(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> suportado diretamente sobre sílica e utilizando o espaçador PMHS.	106
<b>Figura 5.6.7.</b> Teores de metal fixado nos catalisadores suportados através das técnicas de RBS, ICP e XPS.	107
<b>Figura 5.6.8</b> Teores de Cl, Zr, V, Sn ou Si determinados pela técnica de XPS.	108
<b>Figura 5.6.9</b> Relação entre o teor de grupos OH consumidos e o teor total de metal na superfície.	109
<b>Figura 5.6.10</b> Energia de ligação dos elétrons 3d <sup>5/2</sup> do Zr para os sistemas suportados pelo método 3.	111
<b>Figura 5.6.11</b> Atividade, teor de comonômero e massa molar média dos sistemas sintetizados pelo método 3	112
<b>Figura 5.6.12</b> Massa molar média ponderal e teor de etileno para o sistema Et(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO e Et(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /[esp]/SiO <sub>2</sub>	113
<b>Figura 6.2.1</b> – Comparação entre o rendimento obtido com catalisador metalocênico e à base de vanádio.	122
<b>Figura 6.2.2.</b> Teor de etileno e massa molar	

média ponderal experimentais e teóricos.	124
<b>Figura 6.2.3</b> Massa molar média do terpolímero de EPDM durante a reação para diferentes razões E/P na alimentação e concentração de dieno.	125
<b>Figura 6.2.4</b> Polidispersão em função do tempo de reação em diferentes concentrações de dieno e razão E/P na alimentação	126
<b>Figura 6.2.5</b> (a) Espectro de U.V.-vis da espécie ativa formada em presença do dieno. (b) Espectro de U.V.-vis do catalisador em presença do dieno.	127
<b>Figura 6.2.6</b> Concentração de polímero sob diferentes concentrações de dieno.	128
<b>Figura 6.3.1.1</b> Distribuição das triades para três metalocenos: Et(4-Ph-7-MeInd) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> (60% mol et.), Et(4-Ph-7-MeInd) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO/SiO <sub>2</sub> (59 mol % etileno), Et(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> (66 mol % etileno), e Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> (66 mol % etileno)	139
<b>Figura 6.3.1.2</b> Curvas de DSC para os copolímeros de EP obtidos.	140
<b>Figura 6.3.1.3</b> Concentração de triades e temperatura de fusão para diferentes teores de etileno no copolímero.	142
<b>Figura 6.3.1.4</b> Comparação da distribuição das triades para o sistema Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	143
<b>Figura 6.3.2.1.</b> Ajuste da curva do experimento de saturação	148
<b>Figura 6.3.2.2</b> Concentração de propileno solubilizado na fase líquida em função da pressão utilizada e temperatura	149
<b>Figura 6.3.2.3</b> Concentração de etileno solubilizado na fase líquida em função da pressão utilizada e temperatura.	149
<b>Figura 6.3.2.4</b> Influência da taxa de agitação na velocidade de saturação do solvente.	151
<b>Figura 6.3.2.5</b> <i>k</i> <sub>la</sub> para o etileno como função da pressão e da mistura no solvente.	152
<b>Figura 6.3.2.6</b> <i>k</i> <sub>la</sub> para o propileno como função da pressão e da mistura no solvente.	152
<b>Figura 6.3.3.1.</b> Resultados teóricos e experimentais para o sistema catalítico Me <sub>2</sub> Si(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO.	156
<b>Figura 6.3.3.2</b> Resultados teóricos e experimentais para o sistema catalítico Me <sub>2</sub> Si(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO/SiO <sub>2</sub>	159
<b>Figura 8.3.4. 1.</b> Espectro típico de XPS da superfície de um catalisador metalocênico	171
<b>Figura 8.3.6.1</b> Aumento da definição na análise de microscopia eletrônica	173
<b>Figura 8.5.1.1</b> Espectro de RMN de <sup>13</sup> C para um copolímero EP	177
<b>Figura 8.5.6.1</b> Curva de calibração para os experimentos de IR-ATR.	181
<b>Figura AI.2</b> Concentrações de monômero no equilíbrio	199





## ÍNDICE DE TABELAS

	<b>pág.</b>
<b>Tabela 1.1.</b> Gerações de catalisadores Ziegler-Natta	5
<b>Tabela 5.1.1.</b> Comparação entre as características físicas das sílicas.	47
<b>Tabela 5.3.1</b> Teores de Zr fixados.	53
<b>Tabela 5.3.2</b> Teor de grupos OH isolados na superfície da sílica.	57
<b>Tabela 5.3.1.1</b> Avaliação da performance catalítica dos sistemas suportados diretamente sobre sílica	58
<b>Tabela 5.4.1</b> Condições experimentais e teores de metais imobilizados	67
<b>Tabela 5.4.2</b> Efeitos das variáveis de preparação sobre os teores de metal fixado.	68
<b>Tabela 5.4.3</b> Teores de Al e Zr fixados nos catalisadores suportados	75
<b>Tabela 5.4.4</b> Efeitos das variáveis de preparação nas propriedades dos copolímeros	77
<b>Tabela 5.4.5</b> Atividade, massa molar média e distribuição de massa molar dos copolímeros sintetizados.	78
<b>Tabela 5.4.6</b> Temperatura como função do massa molar através de CFC.	83
<b>Tabela 5.4.7</b> Performance catalítica dos sistemas com teor de MAO próximo à saturação	84
<b>Tabela 5.4.8</b> Performance catalítica dos sistemas com teor de MAO abaixo do teor de saturação da sílica	86
<b>Tabela 6.2.1.</b> Reações e constantes cinéticas para terpolimerização de EPDM com metallocenos	121
<b>Tabela 6.3.1.1.</b> Distribuição de tríades para o modelo Markov de 1 <sup>a</sup> . e 2 <sup>a</sup> . ordem para os sistemas Et(4-Ph-7-MeInd) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO (6) e Et(4-Ph-7-MeInd) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO/SiO <sub>2</sub> (6 sup.).	132
<b>Tabela 6.3.1.2.</b> Erros entre os modelos Markov para os sistemas (3a) Me <sub>2</sub> Si(2-MeInd) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO e (3a sup.) Me <sub>2</sub> Si(2-MeInd) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO/SiO <sub>2</sub>	133
<b>Tabela 6.3.1.3.</b> Erros entre os modelos Markov para os sistemas (2) Et(IndH4) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO e (2a sup) Et(IndH4) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO/SiO <sub>2</sub> .	134
<b>Tabela 6.3.1.4.</b> Erros entre os modelos Markov para os sistemas (2a) Me <sub>2</sub> Si(IndH4) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO e (2a sup.) Me <sub>2</sub> Si(IndH4) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO/SiO <sub>2</sub>	135
<b>Tabela 6.3.1.5.</b> Parâmetros de copolimerização para etileno-propileno.	137
<b>Tabela 6.3.1.6.</b> Características dos copolímeros obtidos com o sistema Et(4-Ph-7-MeInd) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO	141
<b>Tabela 6.3.2.1</b> Variação do k <sub>la</sub> de acordo com a taxa de agitação	150
<b>Tabela 6.3.3.1.</b> Constantes cinéticas para o modelo de copolimerização	158
<b>Tabela 8.5.1.1</b> Deslocamentos químicos dos carbonos de um copolímero de EP	176

<b>Tabela 8.5.1.2</b> Cálculo do percentual de etileno e propileno no polímero através das tríades.	178
<b>Tabela AII.1</b> Cálculo teórico das tríades pelos modelos Markov de 0, 1 <sup>a</sup> e 2 <sup>a</sup> ordens	203

## **Abreviações e siglas**

**BET**– Brunauer-Emmet-Teller

**C<sub>1</sub>** – concentração molar de precursor catalítico no meio reacional

**C<sub>2</sub>** – concentração de espécies ativas na polimerização

**CFC** – *Cross Fractionation Chromatography*

**Cp** –ligante ciclopentadienil

**CRYSTAF** – *Crystalization Fractionation*

**DRIFTS** –*Diffusive Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*

**DSC** – *Differential Scanning Calorimetry*

**E** – etileno

**ENB** - 2-etilideno-5-norborneno

**EP** – copolímero de etileno-propileno

**EPDM** – terpolímero de etileno-propileno dieno

**F<sub>ET</sub>, F<sub>PP</sub>** – fluxo volumétrico de gás

**Flu** – ligante fluorenil

**GPC** – *Gel Permeation Chromatography*

**HOMO** - orbital molecular ocupado de mais alta energia

**ICP** - *Inductive Coupling Plasma*

**Ind** – ligante indenil

**IndH<sub>4</sub>** – ligante tetraidroindenil

**IR**- *Infrared spectroscopy*

**k** – constante de velocidade de reação

**kla** – constante de transferência convectiva de massa.

**K-M** -Kubelka-Munk

**LMCT**- *ligand-metal charge transfer band*

**LUMO** -orbital molecular não ocupado de mais baixa energia

**Ma1, Ma2** – modelos Markov de 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> ordem

**MAO** – Metilaluminoxano

**Met.** – metalloceno

**M<sub>ETL</sub>, M<sub>ETEQ</sub>, M<sub>ETG</sub>** – concentração de etileno na fase líquida. no equilíbrio e fase gasosa

**M<sub>PPPL</sub>, M<sub>PPEQ</sub>, M<sub>PPG</sub>** – concentração de propileno na fase líquida, no equilíbrio e fase gasosa

**M<sub>w</sub>** – massa molecular média ponderal

**P** –propileno

**PD** – polidispersão

**PE** –polietileno

**P<sub>EP</sub>, P<sub>EE</sub>, P<sub>PE</sub>, P<sub>PP</sub>** – probabilidades de reação

**PMHS** - polimetilhidrosiloxano

**PP**- polipropileno

**RBS** – *Rutherford backscattering Spectrometry*

**$\Gamma_{ep}$ ,  $\Gamma_{pp}$ ,  $\Gamma_{ee}$ ,  $\Gamma_{pe}$ ,  $\Gamma_e$ ,  $\Gamma_p$**  – parâmetros de copolimerização para etileno e propileno

**RMN** – Ressonância Magnética Nuclear

**SEM-EDX** – *Scanning Eletronic Microscopy – Energy Dispersed X-Ray Analysis*

**t** – tempo

**T** – temperatura

**T<sub>f</sub>** – temperatura de fusão

**T<sub>g</sub>** – temperatura de transição vítrea

**TMA** – trimetilalumínio

**TPE** - *Themoplastic Elastomer*

**TREF** – *Temperature Rising Elution Fractionation*

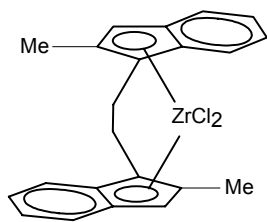
**UV-DRS** – *Ultraviolet Diffusive Reflectance Spectroscopy*

**UV-Vis** – Ultravioleta – Visível

**V<sub>L</sub>, V<sub>G</sub>** – volume da fase líquida e da fase gasosa

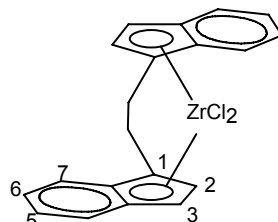
**XPS** – *X-ray photoelectron spectroscopy*

## Guia para as estruturas dos catalisadores metalocênicos



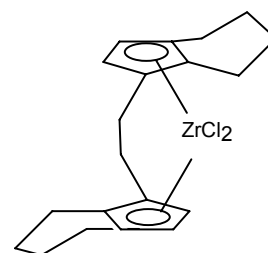
**Et(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>**

**3**



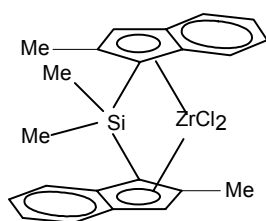
**Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>**

**1**



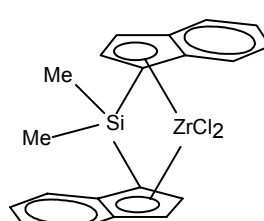
**Et(IndH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>**

**2**



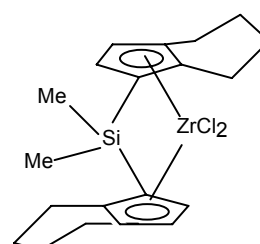
**Me<sub>2</sub>Si(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>**

**3a**



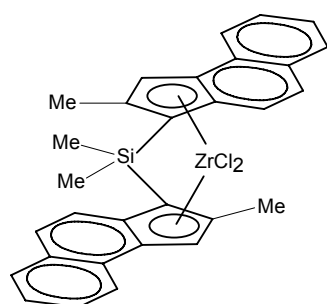
**Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>**

**1a**



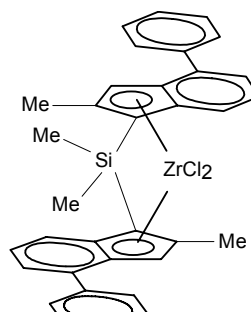
**Me<sub>2</sub>Si(IndH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>**

**2a**



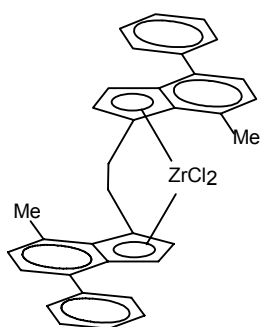
**Me<sub>2</sub>Si[2-Me-4,5-Benzoin]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>**

**4a**



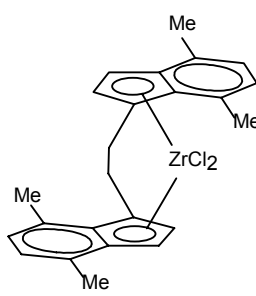
**Me<sub>2</sub>Si[2-Me-4-PhInd]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>**

**5a**



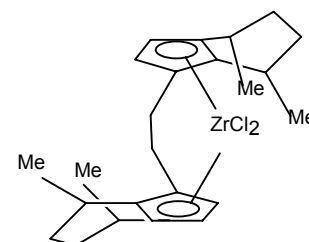
**Et[4-Ph-7-MeInd]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>**

**6**



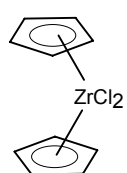
**Et[4,7-MeInd]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>**

**6b**

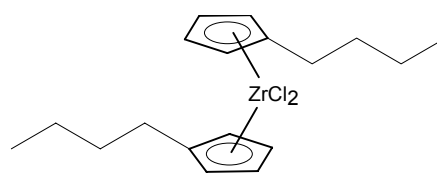


**Et[4,7-MeIndH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>**

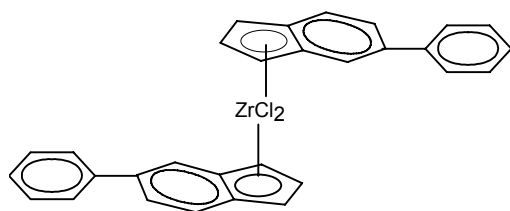
**6c**

 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ 

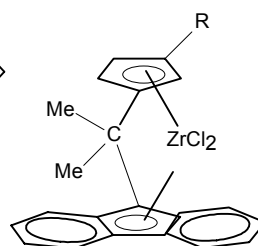
7

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

7b

 $2\text{-PhInd}_2\text{ZrCl}_2$ 

8

 $i\text{Pr}(3\text{R-Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ 

9 (R=H)

---

***Capítulo 1.***

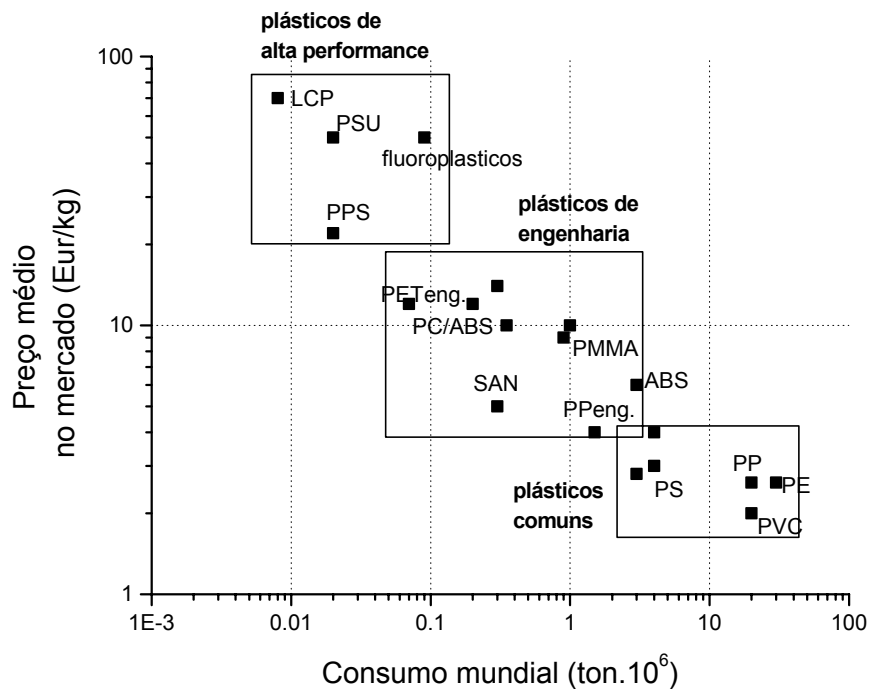
***Introdução***

---



## 1. Introdução

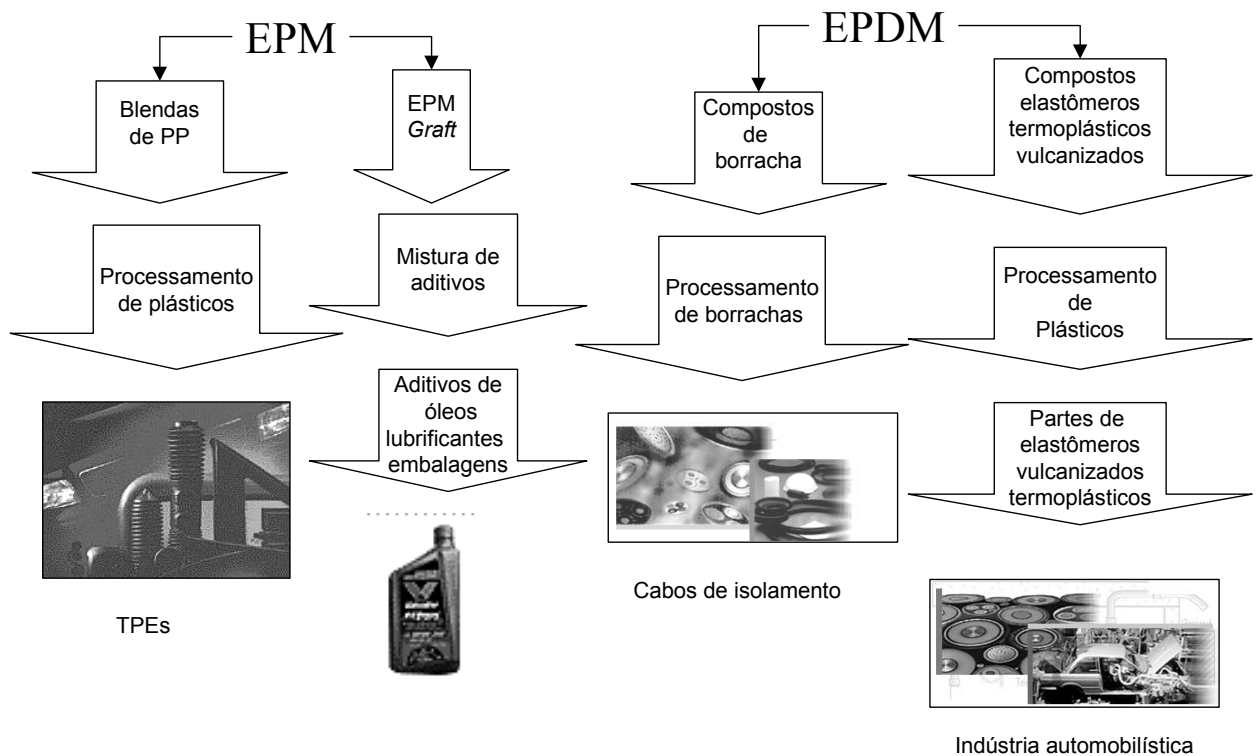
Uma análise das tendências do consumo mundial de plásticos, revela-nos a importância da pesquisa na área de poliolefinas como polipropileno e polietileno, polímeros que lideram o consumo mundial ao lado do PVC (cloreto de polivinila), como pode ser visto na Fig. 1.1.<sup>[1]</sup>



**Figura 1.1.** Consumo e preço de alguns plásticos.<sup>[1]</sup> LCP – polímeros líquidos cristalinos; PPS – poliariletercetona; SAN – copolímero estireno-acrilonitrila; PC – policarbonato; PVC – cloreto de polivinila; PMMA – polimetilmetacrilato; PET – polietileno tereftalato; PP – polipropileno; PE – polietileno; PS – poliestireno;

A produção mundial de etileno e seus copolímeros de etileno alcançou a marca de consumo de 49 milhões de toneladas em 1999.<sup>[2]</sup> As principais aplicações de copolímeros amorfos de etileno-propileno são como modificadores de impacto em blendas com polipropileno isotático nos chamados TPEs (*Thermoplastic Elastomers*).<sup>[3-5]</sup> A variedade de aplicações possíveis para estas blendas pode ser avaliada pelo seu consumo, que foi estimado em cerca de 1,3 milhões de toneladas por ano em 1998.<sup>[6]</sup>

Outras aplicações já estabelecidas são na forma de filmes, lâminas e fibras, bem como peças de automóveis e eletrodomésticos (Fig. 1.2).<sup>[7]</sup>



**Figura 1.2.** Aplicações dos copolímeros e terpolímeros de EP.<sup>[8]</sup>

O estudo de um novo sistema catalítico para produzir plásticos poliolefinicos comuns visa basicamente a diminuição dos custos do processo através do aumento da atividade catalítica do sistema e da diminuição de subprodutos. Para os plásticos de engenharia, a produção de polímeros com características especiais é também um fator de alta importância.

Normalmente, estas poliolefinas são produzidas através de catalisadores heterogêneos tipo Ziegler-Natta, cloretos de Ti, V ou Zr, cocatalisados por um composto alquilalumínio, suportados sobre  $MgCl_2$ . Também os catalisadores do tipo Philips, à base de Cromo, suportados sobre sílica ou alumina são importantes na produção destas poliolefinas. Os sistemas Ziegler-Natta são os mais utilizados em escala industrial<sup>[9]</sup> e, desde que sua patente expirou nos EUA em 1995, foram iniciadas novas pesquisas nestes sistemas a nível mundial.<sup>[10]</sup>

Os catalisadores do tipo Ziegler foram descobertos no *Max-Planck-Institut für Kohlenforschung* (Fig. 1.3), onde foi realizado parte deste trabalho de tese.



**Figura 1.3** Vista aérea do *Max-Planck für Kohlenforschung*

Desta forma a história deste Instituto<sup>†</sup> confunde-se com a própria história da catálise Ziegler-Natta.<sup>[11]</sup> A importância desta descoberta pode ser avaliada pela utilização desta tecnologia a nível mundial, que atingiu 43 % da produção mundial de polietileno em 1997.<sup>[12]</sup>

---

<sup>†</sup> Inicialmente, sob o nome de *Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung*, o *Max-Planck-Institut für Kohlenforschung* foi fundado no ano de 1914, onde esteve sob a direção de Franz Fischer, que orientou a pesquisa para extração, reações a temperatura muito baixa, gerador a carvão, produção de “carvão líquido” (Sinthol), que mais tarde juntamente com Hans Tropsch o tornou famoso mundialmente pela síntese da gasolina (*Fischer-Tropsch-Synthese*) através de gás de síntese (CO<sub>2</sub> e hidrogênio) e catalisador sólido. Em 1943 a direção do Instituto foi assumida por Karl Ziegler. Devido às consequências da 2ª Guerra Mundial, a partir de 1949 começaram as principais descobertas que levaram o Instituto novamente a ser reconhecido mundialmente. O desenvolvimento de um novo tipo de catalisador abriu novas possibilidades para a fabricação de plásticos (Fig. 1.4). Ziegler nomeou estes catalisadores de “mistura de catalisadores metalorgânicos” e Giulio Natta, pesquisador de Milão, os nomeou “catalisadores Ziegler”.

Naquela época, Ziegler juntamente com H.-G. Gellert tinham descoberto que moléculas de etileno sob a influência de ligações Al-C específicas podiam construir cadeias carbônicas em relativo curto espaço de tempo. Mas em 1953 um erro levou à pista certa, através da reprodução de uma reação que deveria levar à produção de cadeias de 10-20 carbonos, levou à produção apenas de cadeias curtas, de 4 átomos de carbono. Depois de uma semana de pesquisa Ziegler juntamente com E. Holzkamp descobriram que o problema da reação foi que o autoclave fora lavado antes da tentativa com ácido nítrico o que poderia ter solubilizado algum sal de níquel. Desta forma foi iniciada a busca por combinações de elementos que poderiam ter o mesmo “efeito níquel”. Assim foi logo descoberto a mistura de organoalumínio e níquel capaz de produzir polímeros.

A produção de polietileno a baixa pressão surgiu com a adição de zircônio a este sistema. Esta descoberta foi ratificada com o recebimento por Karl Ziegler e Giulio Natta do Premio Nobel para Química em 1963.(segue)



**Figura 1.4.** Reator utilizado por Karl Ziegler para a polimerização de etileno.

Desde sua descoberta, os sistemas catalíticos Ziegler-Natta passaram por inúmeras modificações, levando ao aumento da atividade e da isotaticidade do polipropileno produzido, sendo atingida a marca de 4 gerações destes catalisadores. Na Tabela 1.1. a seguir podemos ver a descrição destas gerações.

**Tabela 1. 1.** Gerações de catalisadores Ziegler-Natta.<sup>[13]</sup>

Geração	Catalisador	Produtividade <sup>a</sup>	Isotaticidade <sup>b</sup>
1	TiCl <sub>3</sub> /Al Et <sub>2</sub> Cl	5	90
2	TiCl <sub>3</sub> /Isoamiléter/AlCl <sub>3</sub> /Éster	15	95
3	MgCl <sub>2</sub> /Éster/TiCl <sub>4</sub> /AlEt <sub>3</sub> /Éster	300	92
4	MgCl <sub>2</sub> /Éster/TiCl <sub>4</sub> /AlEt <sub>3</sub> /PhSi(OEt) <sub>3</sub>	600	98

<sup>a)</sup> kgPP/gTi, <sup>b)</sup> Heptano; solvente: propeno líquido

Entre os sistemas catalíticos tipo Ziegler-Natta mais utilizados industrialmente para a produção de EP(D)M encontram-se aqueles à base de Ti e V, como metal de transição. Os sistemas heterogêneos que utilizam TiCl<sub>3</sub>/AlEt<sub>2</sub>Cl produzem copolímeros em bloco. Estes catalisadores heterogêneos têm múltiplos sítios ativos acarretando, consequentemente, uma maior polidispersão. Sistemas catalíticos à base de vanádio, tipo VOCl<sub>3</sub>/AlEt<sub>2</sub>Cl, são

---

Em 1969 Günther Wilke tornou-se o diretor do *Max-Planck-Institut für Kohlenforschung* que ocupou-se fundamentalmente com problemas de fase homogênea através de reações catalisadas por metais de transição. Desta forma até meados dos anos 90, quando a patente dos catalisadores Ziegler expirou, este Instituto autofinanciou-se graças ao montante de recursos provindos da utilização mundial desta tecnologia.

homogêneos, solúveis em hidrocarbonetos apolares e clorados e geram uma distribuição de unidades monoméricas mais aleatória.

Desde 1950, os catalisadores à base de cromo também têm sido utilizados para a polimerização de etileno. O  $\text{CrO}_3$  é normalmente suportado diretamente sobre sílica e depois ativado com sua passagem do estado hexavalente Cr(VI) para o estado trivalente, Cr(III). Devido ao seu longo período de ativação, compostos como CO, alquis, boro e zinco podem ser adicionados para a diminuição do período de indução.<sup>[14]</sup>

Em 1985, o catalisador desenvolvido por Brintzinger e testado por Kaminsky na forma quiral *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (**1**), levou à quinta geração de catalisadores tipo Ziegler-Natta.<sup>[15]</sup> Este catalisador combinado com um cocatalisador adequado, o MAO (Metilaluminoxano) produziu polipropileno com alta atividade porém com massa molar média muito baixa para aplicações práticas.

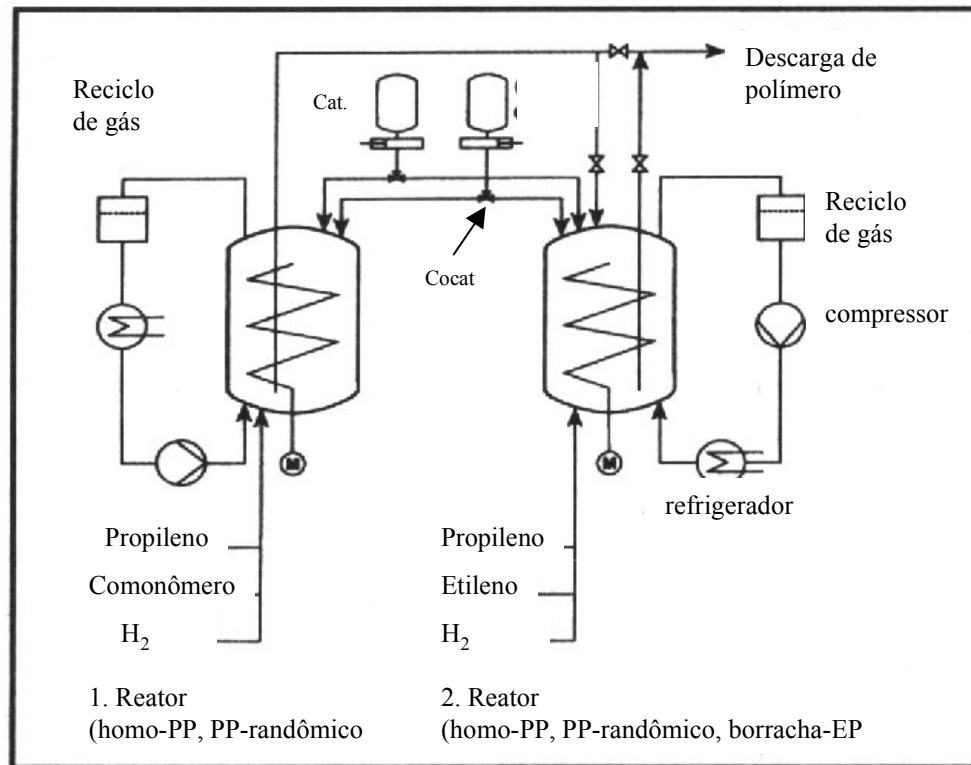
Alguns anos de pesquisa através da troca dos substituintes foram necessários para a obtenção dos sistemas metalocênicos tais como Me<sub>2</sub>Si[2-Me-4,5BenzoInd]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (**4a**) e Me<sub>2</sub>Si[2-Me-4-PhInd]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (**5a**) com produtividade, massa molar média, estereoespecificidade e ponto de fusão capazes de concorrer com os sistemas de quarta geração.<sup>[16]</sup>

Esta nova família de catalisadores tipo *single site* (único sítio) ainda apresenta a possibilidade de produção de polímeros com estruturas feitas sob medida e do controle de parâmetros estruturais chaves nos polímeros e conseqüentemente de suas propriedades a nível molecular.<sup>[17-28]</sup> Atualmente, polímeros como o Metoceno®, polipropileno produzido através de catalisador metalocênico pela empresa Targor GmbH desde 1998, são marcas da utilização industrial desta nova geração de catalisadores na produção de poliolefinas. Para o caso dos elastômeros produzidos com catalisadores metalocênicos podemos citar a tecnologia INSITE™ que é utilizada comercialmente para a produção de elastômeros etileno-octeno e terpolímeros de EP(D)M.<sup>[29-32]</sup>

Os catalisadores metalocênicos são ativos e efetivos em uma ampla escala de temperatura, de tipos de monômeros, de concentrações de monômeros e de hidrogênio. Por serem homogêneos, estes catalisadores podem ser usados apenas em processos em solução, sendo que para a sua aplicação em suspensão ou em fase gasosa é necessária sua heterogeneização.<sup>[33,34]</sup>

O suporte destes sistemas em sílica pré-tratada com MAO permite a utilização destes catalisadores em processos de fase gasosa, sendo possível uma maior economia, através de uma polimerização livre de solventes. Na Figura 1.5. é apresentado o esquema do processo

BASF, onde utiliza-se um sistema de reatores contínuos em fase gasosa para a produção de poliolefinas.<sup>[35,36]</sup> As etapas que estão incluídas neste processo são a purificação dos gases, resfriamento e degaseificação dos produtos. As etapas de precipitação e secagem dos polímeros e destilação do solvente não são necessárias.

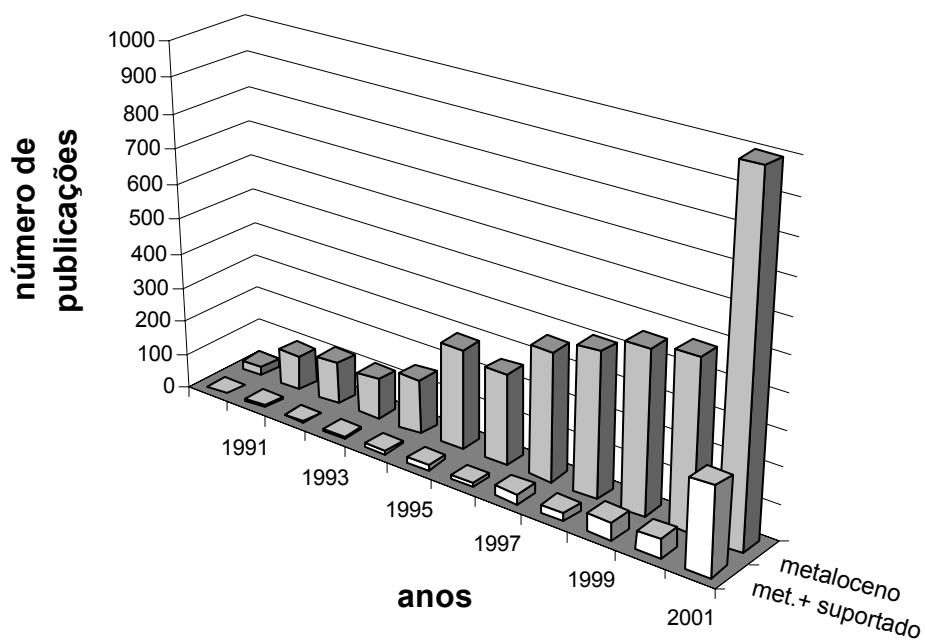


**Figura 1.5.** Polimerização contínua em fase gasosa para a produção de polipropileno e copolímero de etileno-propileno (ref. 36).

Em uma situação ideal, onde o controle morfológico é realizado pelo catalisador, o processo de granulação poderá também ser eliminado, pois os polímeros já serão produzidos na forma de comercialização. Isto levará realmente a uma substancial melhora do balanço energético e ambiental com relação ao processo em suspensão, realizado em solventes orgânicos.

Com relação aos resíduos no produto final, existem apenas óxido de alumínio e sílica, não havendo restos de metais pesados ou excesso de haletos como em outros sistemas catalíticos.<sup>[12]</sup>

A importância da pesquisa na área de catalisadores metalocênicos e de sua heterogeneização pode ser vista pelo número de publicações na área, que desde 1990 vem aumentando consideravelmente (Figura 1.6.).



**Figura 1.6.** Publicações na área de metalocenos a partir de 1990 em inglês. Fonte: SCI-EXPANDED (*Science Citation Index – Expanded*, dezembro 2001).

---

## ***Capítulo 2.***

### ***Objetivos***

---



## 2. Objetivos

Considerando a importância atual da pesquisa na área de sistemas metalocênicos e dadas as vantagens trazidas por estes sistemas, também sua importância no processo de síntese de copolímeros de etileno e a necessidade de sua heterogeneização para fins de aplicação industrial, o *objetivo principal deste trabalho foi a síntese de copolímeros de etileno-propileno através de sistemas metalocênicos suportados.*

Foi inicialmente realizada a avaliação dos sistemas metalocênicos em fase homogênea: sua *performance* quanto à atividade, ao teor de comonômero incorporado, à massa molar média e à distribuição de massa molar.

Com relação à heterogeneização, foram avaliadas as variáveis de preparação do catalisador que levariam ao produto final com características mais vantajosas. As principais metodologias de preparação do catalisador suportado foram estudadas e comparadas, buscando correlacionar-se a natureza das espécies formadas (a partir da caracterização, empregando um conjunto de técnicas complementares) e as propriedades finais dos copolímeros resultantes.

Após a investigação da preparação destes sistemas catalíticos, o estudo cinético destes sistemas foi necessário para uma melhor compreensão do mecanismo de copolimerização. Este estudo compreendeu também a modelagem matemática dos sistemas de co- e terpolimerização, que teve como base trabalhos anteriores de nosso grupo de pesquisa.

---

***Capítulo 3.***

***Catalisadores Metalocênicos***

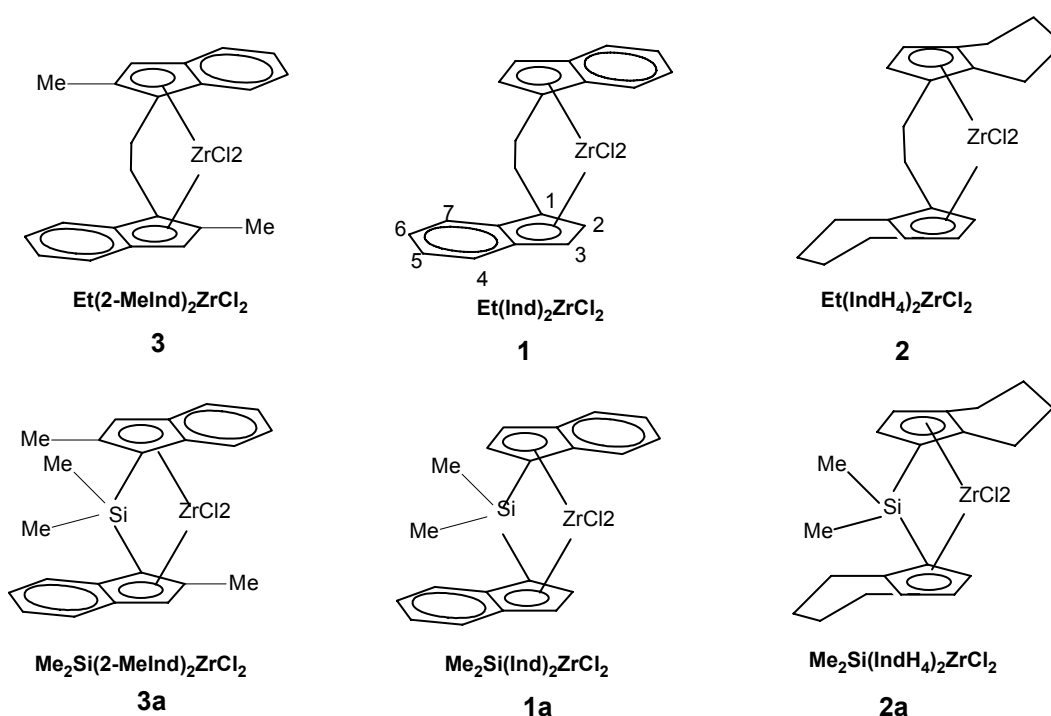
---

### 3. Catalisadores Metalocênicos

#### 3.1. Aspectos Estruturais

Os catalisadores metalocênicos têm a sua origem no composto ferroceno ( $\text{Cp}_2\text{Fe}$ ), o qual teve a sua estrutura  $\pi$  elucidada por Wilkinson.<sup>[37]</sup> A partir de muitas modificações na estrutura inicial, inclusive com a troca do metal de transição entre os anéis Cp, foi possível obter as estruturas mostradas no Esquema 3.1.1. O catalisador *rac*- $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  (**1**) foi desenvolvido por Brintzinger, sendo posteriormente testado por Kaminsky através da combinação com MAO – metilaluminoxano para a polimerização de propileno com altas atividades.<sup>[38,39]</sup> Os ligantes são numerados nestas estruturas considerando-se a posição da ponte como número 1 e utilizamos a letra **a** para indicar cada derivado com ponte de Si.

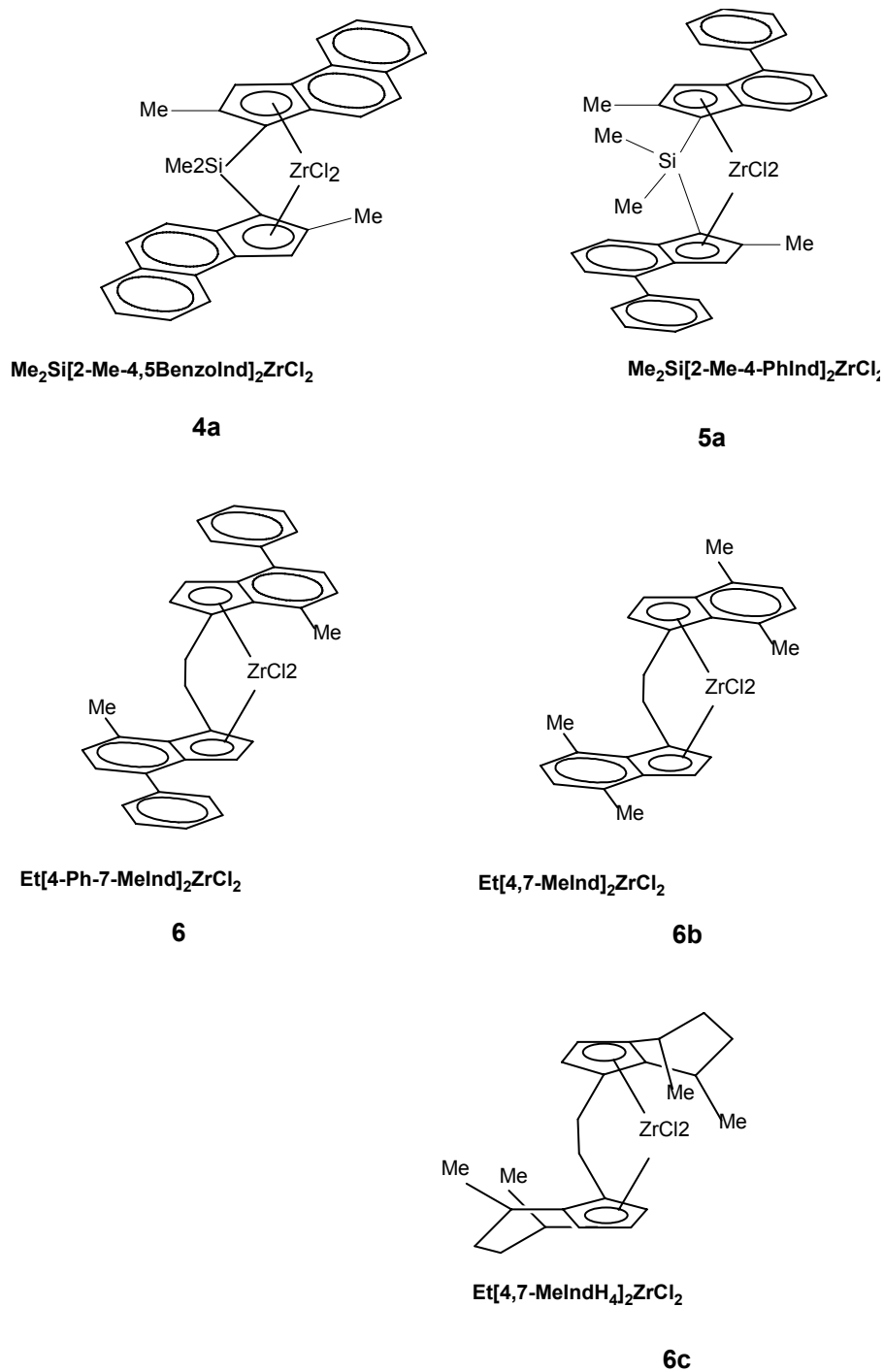
Catalisadores metalocênicos para a produção de polipropileno altamente isotático devem possuir ponte e exibirem uma simetria tipo  $\text{C}_2$ . Como exemplos podem ser citados os compostos tipo bis(indenil) como as estruturas apresentadas no Esquema 3.1.1.<sup>[21]</sup>



Esquema 3.1.1

De acordo com a literatura, com relação à ponte, a presença de apenas um átomo de silício como nas estruturas tipo **1a**, **2a** e **3a**, impõe maior rigidez e características eletrônicas favoráveis ao metaloceno em comparação com a ponte etilênica das estruturas **1**, **2** e **3**, induzindo assim maior isotaticidade e maior massa molar média no polímero.<sup>[40]</sup> Estas características eletrônicas serão analisadas em maior detalhe na próxima seção.

A substituição no grupo indenil da posição 2 em relação à ponte por um substituinte tipo alquil leva a um aumento da massa molar média.<sup>[41,42]</sup> A hidrogenação do anel aromático, através da utilização de ligantes tipo tetrahydroindenil parece também levar a um aumento da massa molar média.<sup>[43]</sup>



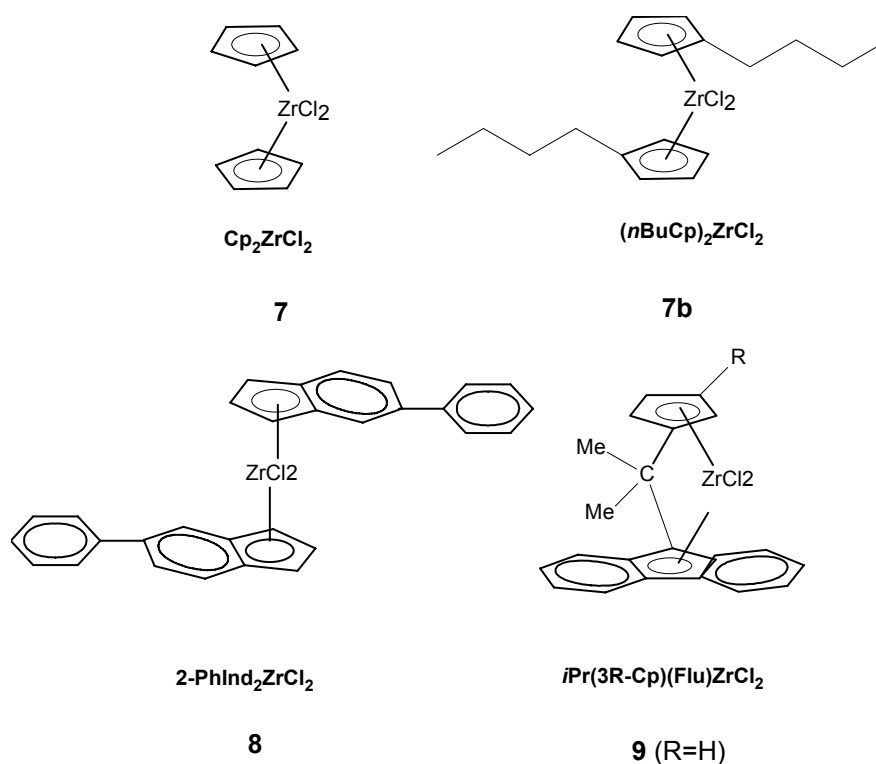
Esquema 3.1. 2

A substituição na posição 4 aumenta ainda mais a atividade catalítica, especialmente a estereoespecificidade e a massa molar média.<sup>[44,45]</sup> Também foi concluído que a benzoanulação do ligante indenil nas posições 4 e 5 leva a um aumento de incorporação do comonômero 1-octeno.<sup>[46,47]</sup> Tendo em vistas estas vantagens, em nosso grupo de trabalho foram sintetizados os catalisadores do Esquema 3.1.2.

Inicialmente estes sistemas foram testados para a homopolimerização de propileno por nosso grupo de pesquisa.<sup>[48]</sup> O catalisador Et(4-Ph-7-MeInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (**6**) levou à produção de polipropileno altamente isotático. Nos capítulos a seguir testamos este catalisador pela primeira vez para a copolimerização de etileno-propileno.

Spaleck *et al.* observaram a existência de uma sinergia entre a substituição nas posições 2 e 4, resultando em um aumento de estereoespecificidade do catalisador.<sup>[41]</sup>

Outras variações de complexos podem ser vistos no Esquema 3.1.3. Alguns autores obtiveram um aumento na atividade com catalisadores tipo benzoindenil, com relação a compostos apenas com o grupamento indenil.<sup>[49,50]</sup> Também foi observado para estes catalisadores um aumento da estereoseletividade com relação ao propileno.<sup>[51]</sup>

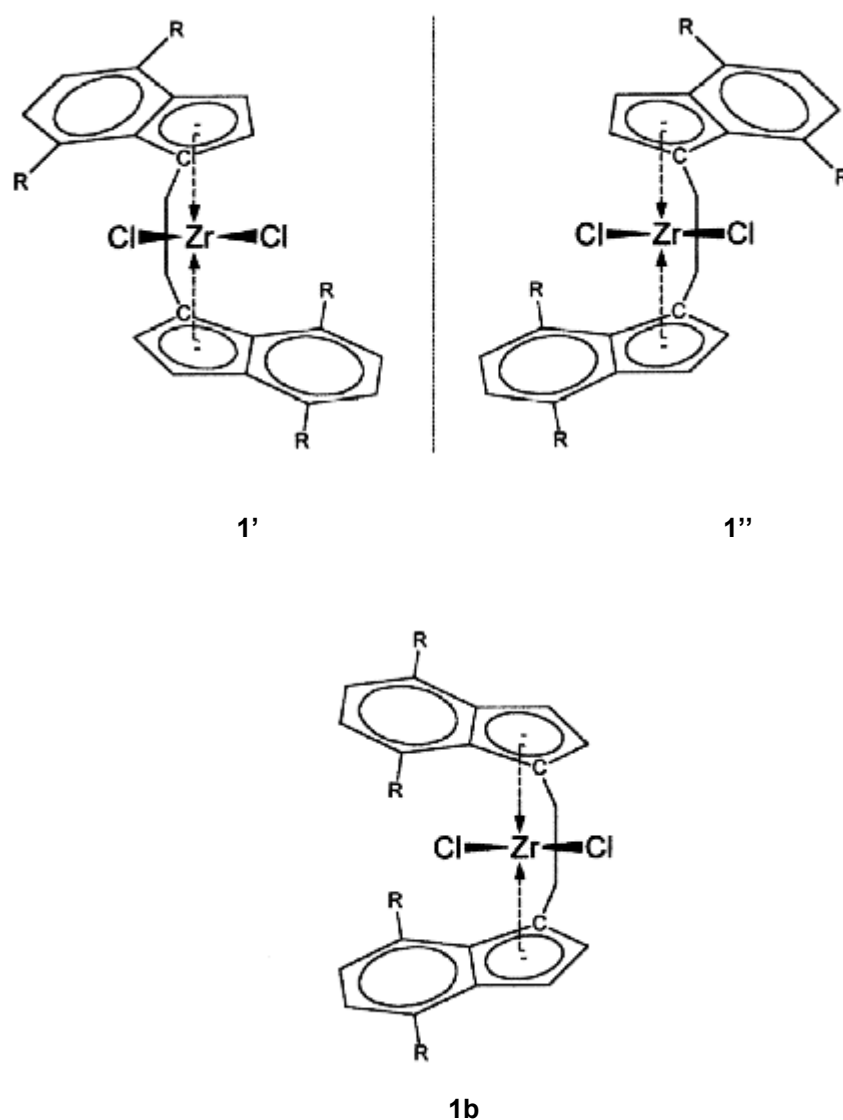


Esquema 3.1.3

Recentemente, Waymouth *et al.* apresentaram os compostos tipo 2-arylindenil metalocenos (**8**) sem ponte para a polimerização de etileno-propileno, apresentando altas atividades para baixos teores de etileno. [52-54]

As características finais dos polímeros podem ser controladas de acordo com a estrutura dos ligantes do catalisador metalocênico. [55,56] Estudos recentes propõem também a catálise combinatória como meio de otimização da geometria dos ligantes. [57]

Outro fator importante é a forma quiral em que o metaloceno encontra-se. No Esquema 3.1.4. estão colocadas as duas possíveis formas quirais de uma mistura racêmica de metalocenos (**1'** e **1''**) e a forma do isômero *meso* (**1b**). Estes dois tipos de estruturas são denominadas *rac* e *meso*, respectivamente. [58]



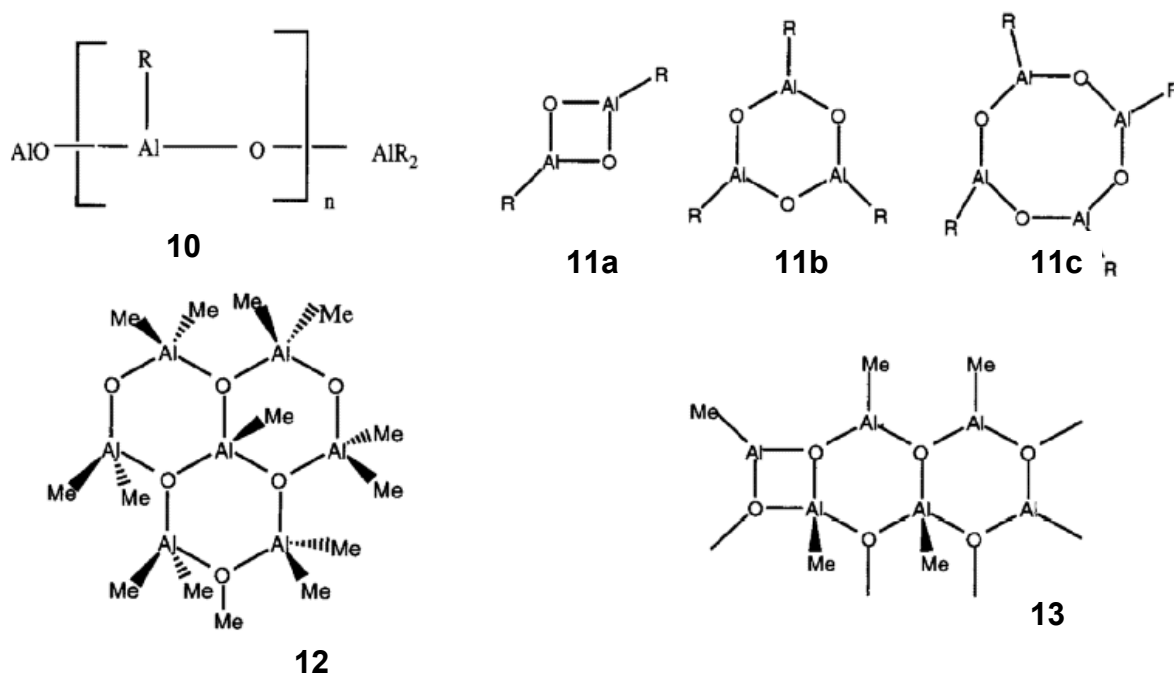
Esquema 3.1.4

A importância em discernir entre os dois tipos de isômeros, é que estes podem apresentar diferentes mecanismos de polimerização e levar à produção de polímeros com características distintas. Neste trabalho, as estruturas utilizadas serão basicamente do tipo racêmicas. A transformação de uma espécie em outra é possível através de radiação ultravioleta.<sup>[59]</sup>

### 3.2. O cocatalisador MAO

O composto químico denominado MAO (Metilaluminoxano) foi descoberto quando a adição de água ao sistema  $Cp_2ZrMe_2/AlMe_3$ , inicialmente inativo, levou a altas atividades para a polimerização do etileno.<sup>[12]</sup> Desta forma, o MAO, produto da hidrólise controlada de trimetilalumínio e água,<sup>[60]</sup> tornou-se o cocatalisador mais utilizado para os catalisadores tipo metalocênicos. Apesar de outras alternativas de cocatalisadores que venham sendo pesquisadas, tem sido provado que sua *performance* é superior a outros alquilalumínios hidrolisados.<sup>[40]</sup>

Apesar da alta atividade proporcionada por este cocatalisador, sua estrutura ainda é pouco conhecida. A caracterização do MAO por RMN é limitada por reações de desproporção e associação em solução, levando a uma mistura de oligômeros com múltiplos equilíbrios. A análise de Raios-X também é prejudicada pela impossibilidade de isolamento de amostras cristalinas.<sup>[61]</sup>



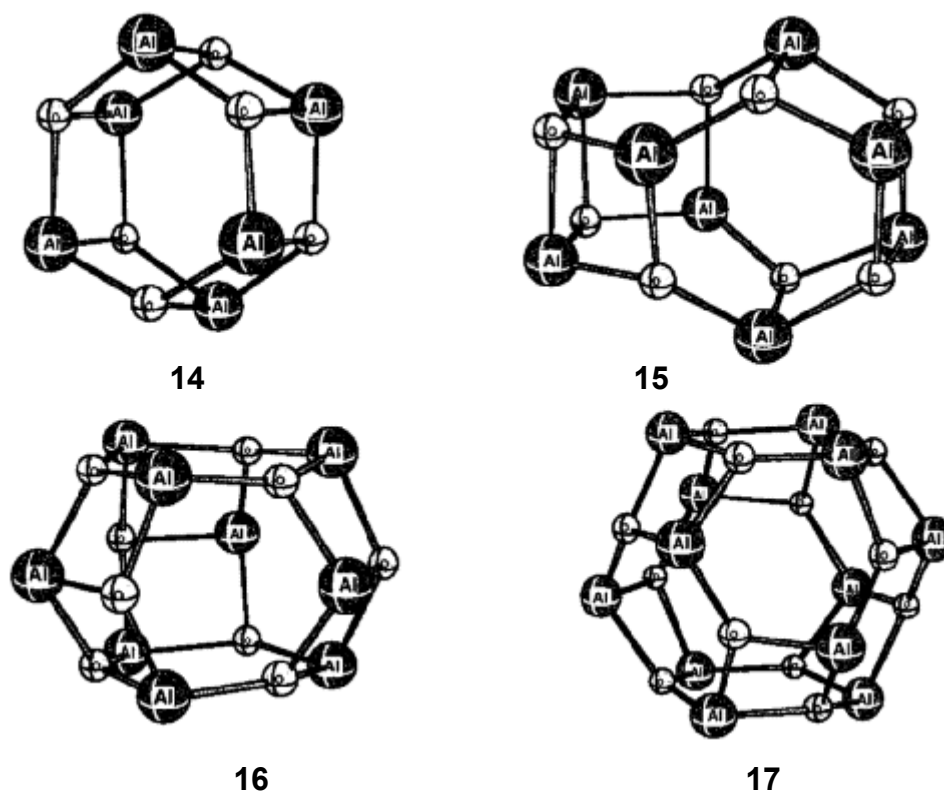
Esquema 3.2. 1

Algumas propostas de estruturas para os aluminoxanos podem ser vistas no Esquema 3.2.1. Elas vão desde originariamente lineares **10** a cadeias cíclicas **11 a–c**, que são compostas de átomos de Al de número de coordenação 3 e átomos de O em número de coordenação 2.<sup>[63]</sup>

A presença de átomos de alumínio tetracoordenados foi sugerida primeiramente por Atwood *et al.*,<sup>[64]</sup> e levou à proposição de estruturas com anéis de 4 ou 5 membros para o MAO (**12** e **13**).

Baron *et al.* sintetizaram estruturas com substituintes do tipo *t*Bu e tornaram a primeira identificação estrutural das aluminoxanos possível.<sup>[65]</sup> No Esquema 3.2.2. temos alguns exemplos das estruturas centrais tipo gaiola, onde os grupos *t*Bu, ligados ao Al, foram omitidos.

Outro fato bastante reconhecido na literatura é a existência de TMA (trimetilalumínio) residual nas soluções de MAO, além da proposição que o TMA se encontra em equilíbrio com os diferentes oligômeros de MAO.<sup>[66]</sup> De acordo com recentes investigações experimentais e teóricas, os grupos metil do MAO são responsáveis pela ativação dos catalisadores metalocênicos, visto que na presença apenas do TMA não se verifica atividade para a polimerização de etileno.<sup>[66]</sup>



Esquema 3.2.2



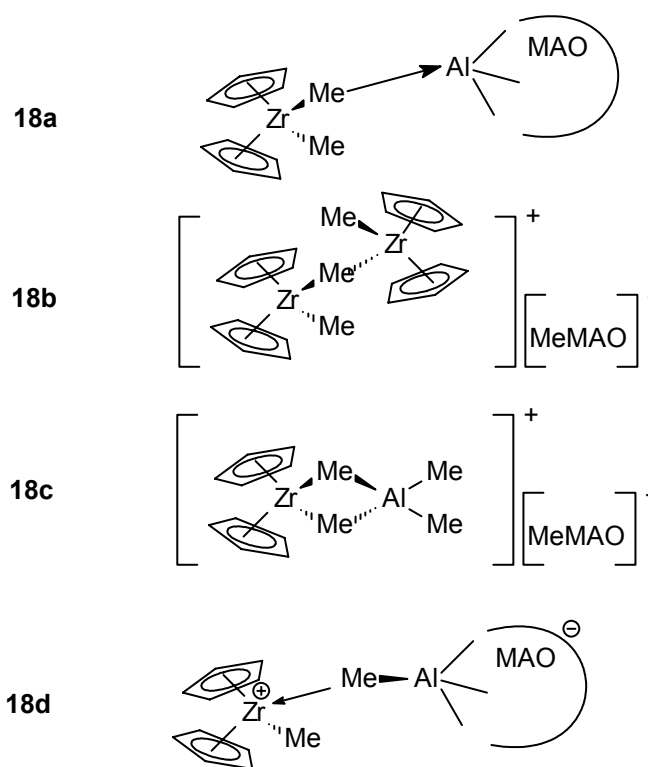
Com relação à estrutura do MAO, cálculos teóricos indicam que nas estruturas mais estáveis estão presentes somente seis faces quadradas e poucas arestas quadrado-quadrado em que a fórmula genérica é:  $(AlOMe)_n$   $n=17,23$  a  $25,15$  °C, sendo que  $n$  varia com a temperatura.<sup>[62,67]</sup>

A atividade de sistemas metalocênicos cocatalisados por MAO depende da relação Al/Zr no meio reacional: cresce com o aumento da relação Al/Zr até atingir uma razão ótima, sendo que teores muito elevados de Al acarretam a diminuição da atividade catalítica.<sup>[68,69]</sup>

A interação dos metalocenos com MAO foi pesquisada na literatura através de diferentes técnicas espectroscópicas.<sup>[70-73]</sup> Os estudos de UV-visível levaram à conclusão que as bandas de absorção do complexo catiônico MAO-metaloceno são independentes da natureza do ânion extraído.<sup>[74]</sup> Esta técnica também permitiu o estudo da variação da frequência da banda LMCT (*ligand-metal charge transfer*) de acordo com a variação do teor de MAO no meio reacional.<sup>[74]</sup> Para razões Al/Zr < 30 foi observada uma diminuição do máximo de absorção do catalisador  $Et(Ind)_2ZrCl_2$  de 427 a 390 nm e para Al/Zr > 30 observou-se um comportamento reverso com o deslocamento do máximo de absorção até 440 nm.<sup>[72]</sup> Através de análises de RMN de  $^{13}C$  e  $^1H$  foram propostos as estruturas mostradas no Esquema 3.2.3.<sup>[76]</sup>

De acordo com estes estudos as espécies **18a** e **18b** vão gradualmente desaparecendo à medida que a relação Al/Zr aumenta, conduzindo à formação das espécies **18c** e **18d**, espécies essas predominantes nas condições próximas a razões Al/Zr = 2000.<sup>[76]</sup>

Tendo em vista as vantagens proporcionadas pelos sistemas metalocênicos, no próximo capítulo relatam-se os resultados obtidos para a copolimerização de etileno-propileno. Primeiramente, sua performance catalítica na forma homogênea e, a seguir, na forma suportada.



Esquema 3.2.3

---

**Capítulo 4.**

***Sistemas metallocênicos homogêneos para a  
copolimerização de etileno-propileno***

---

#### 4. Sistemas metalocênicos homogêneos para a copolimerização de etileno-propileno

Quando procura-se otimizar um catalisador através de sua heterogeneização é importante ter presente as características dos produtos produzidos pelo sistema homogêneo para posterior comparação. Em geral procura-se um sistema suportado capaz de manter todas as propriedades de interesse do sistema homogêneo.

Os sistemas metalocênicos têm sido muito estudados essencialmente na produção de homopolímeros de etileno e propileno,<sup>[77,78]</sup> e em menor escala, produção de co- e terpolímeros de etileno-propileno-dieno, assim como copolímeros de etileno com buteno, hexeno e octeno.<sup>[79,80]</sup>

Estes copolímeros, sintetizados com os primeiros metalocenos do tipo  $Cp_2ZrCl_2$  (**7**), apresentam uma distribuição de comonômeros mais estatística, com menos blocos, que os sistemas Ziegler clássicos baseados em V ou Ti. Porém, este metaloceno leva a copolímeros com baixas massas molares comparados àqueles obtidos com os sistemas Ziegler.<sup>[81,82]</sup>

Chien e He<sup>[83]</sup> compararam os sistemas catalíticos quirais *ansa*-metalocenos  $Et(Ind)_2ZrCl_2$  (**1**),  $Et(Ind)_2ZrMe_2$  e  $Et(IndH_4)_2ZrCl_2$  (**2**) e não rígidos  $(Cp)_2MCl_2$  (**7**) (M=Ti, Zr e Hf). Os autores observaram para os sistemas estereorrígidos uma alta atividade, obtendo polímeros com composições dos comonômeros semelhantes àquelas da alimentação, massas molares mais elevadas com o aumento do teor de etileno na alimentação, incorporação randômica dos comonômeros e estreita distribuição de massas molares, indicando a existência de uma única espécie ativa. Nesses sistemas, a massa molar dos copolímeros diminui quando aumentamos o teor de etileno na alimentação. Além disso, a distribuição de massa molar é larga e obtém-se uma fração solúvel em metanol, sugerindo que estes sistemas catalíticos contenham mais de uma espécie ativa. Os metalocenos mais simples possuem uma atividade muito menor, sendo que o sistema à base de háfnio produz copolímeros contendo distribuições de comonômeros em bloco.

Uozumi e Soga<sup>[84]</sup> compararam os sistemas não-específico  $Cp_2ZrCl_2$  (**7**), iso-específico (**2**)  $Et(IndH_4)_2ZrCl_2/MAO$  e sindio-específico (**9**)  $iPr(Cp)(Flu)ZrCl_2/MAO$ , e observaram que a incorporação de  $\alpha$ -olefinas maiores diminui na seguinte ordem: sindio-específico > iso-específico > aspecífico.

Lehtiren e Löfgren<sup>[85]</sup> compararam os sistemas catalíticos  $(nBuCp)_2ZrCl_2$  (**7b**) com metalocenos dotados de ponte como  $Et(Ind)_2ZrCl_2$  (**1**) e  $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$  (**1a**) na

copolimerização de etileno-propileno, observando que os sistemas com ponte são mais efetivos na incorporação de propileno. Observou ainda que para um mesmo conteúdo de propileno, a densidade e o ponto de fusão são menores para os polímeros sintetizados com catalisadores sem ponte devido à perda da simetria  $C_2$ . Com exceção do sistema  $Cp_2ZrCl_2$  (**7**), os catalisadores sem ponte produzem polímeros com uma massa molar maior. Num segundo trabalho,<sup>[86]</sup> estes autores investigaram o efeito de outras olefinas  $\alpha$ , como hexeno e hexadeceno, na terpolimerização utilizando sistemas catalíticos como  $(nBuCp)_2ZrCl_2$  (**7b**) e  $Et(Ind)_2ZrCl_2$  (**1**), verificando uma baixa incorporação de hexadeceno e de hexeno para o sistema sem ponte, e razoável incorporação destes monômeros para o sistema com ponte.

Mais recentemente, sistemas baseados em metallocenos tipo 2-arilidenos, tais como  $(2-PhInd)_2ZrCl_2$  (**8**) na presença de MAO, utilizados inicialmente para a produção de polipropileno elastomérico,<sup>[87]</sup> foram testados como precursores catalíticos para a copolimerização de etileno-propileno. Neste caso, os parâmetros de copolimerização revelaram que estes catalisadores têm uma tendência à incorporação de comonômeros na forma de bloco ou randômica.<sup>[51]</sup>

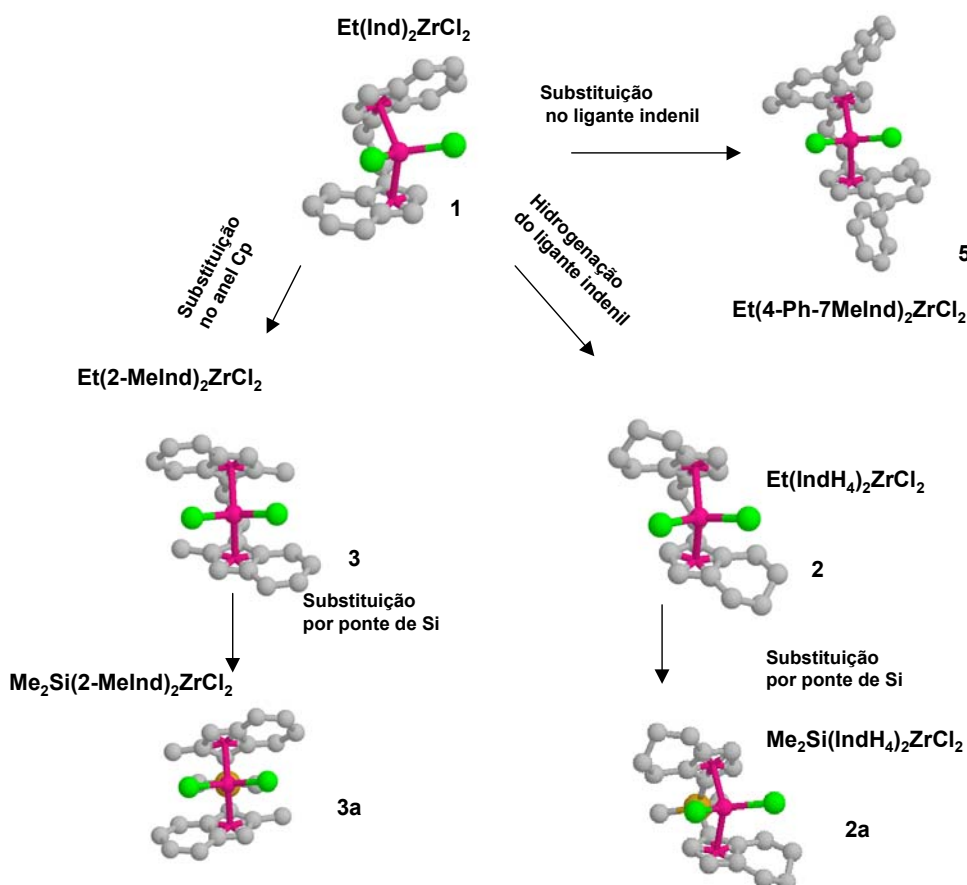
Outros sistemas baseados em  $Me_2C(3-RCp)(Flu)ZrCl_2$  (**9**) ( $R = H, Me, iPr, tBu$ ) seguem diferentes mecanismos de copolimerização de acordo com o tamanho do substituinte  $R$ , sendo que o precursor com  $R = iPr$  segue preferencialmente um mecanismo alternado para a copolimerização de etileno-propileno.<sup>[88]</sup> Sistemas similares, com ponte de silício, permitiram a produção de copolímeros de etileno-propileno alternados e isotáticos.<sup>[89-91]</sup> Sistemas baseados em  $Et(1-Ind)(9-Flu)ZrCl_2$  levaram também à produção de copolímeros de etileno-propileno alternados.<sup>[92]</sup> Por outro lado, sistemas desenvolvidos recentemente baseados em  $Et(2-Ind)_2ZrCl_2$  mostraram-se mais reativos em relação ao propileno.<sup>[93]</sup>

O surgimento dos metallocenos substituídos nas posições 2 e 4, denominados *metallocenos avançados*, permitiu a geração de novos catalisadores para a produção de polipropilenos com distintas propriedades físico-químicas e mecânicas. Neste capítulo, além de comparar os sistemas metalocênicos conhecidos na literatura para a copolimerização de etileno-propileno em meio homogêneo, avaliamos a *performance* do sistema  $Et(4-Ph-7-MeInd)_2ZrCl_2/MAO$  (**6**) nesta copolimerização pela primeira vez na literatura. Desta forma, os estudos para este sistema catalítico abrangerão uma faixa mais larga de composição de etileno/propileno na alimentação que para os demais sistemas estudados.

Avaliaremos aqui as características estruturais dos catalisadores, a influência do tipo de catalisador, do teor de etileno na alimentação e a da relação Al/Zr na *performance* destes sistemas para a copolimerização de etileno-propileno.

#### 4.1. Estudo das características geométricas e eletrônicas dos metalocenos

Tomando o sistema *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> como modelo, através das estruturas do Esquema 4.1.1., podemos ver as diferentes estruturas resultantes das modificações realizadas com o objetivo de melhorar o desempenho catalítico destes catalisadores. As mudanças nos ligantes do sistema ciclopentadienil e indenil alteram basicamente a esfera eletrônica ao redor do metal.



Esquema 4.1. 1.

As estruturas 3-D, foram representadas a partir de sua geometria otimizada, determinada através de cálculos de mecânica molecular baseados em campo de força.<sup>[94,95]</sup> Os cálculos foram realizados neste trabalho através do *software* PC Spartan Plus 1.5, utilizando-se o método Sybyl. Os algoritmos baseados em campo de força de valência descrevem a energia como função das posições atômicas e de algumas constantes pré-definidas (constantes de força, parâmetros de Van der Waals, cargas atômicas parciais, etc). Um exemplo deste tipo de algoritmo pode ser visto através do conjunto de equações abaixo.<sup>ω</sup>

$$E_{CF} = E_{valencia} + E_{nao\ valencia} \quad (4.1.1)$$

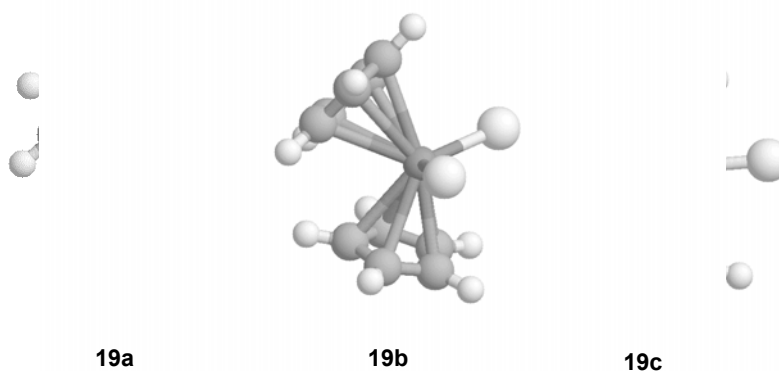
$$E_{CF} = E_{ligacao} + E_{angular} + E_{torsao} + E_{fora\ do\ plano} + E_{Van\ der\ Waals} + E_{Coulomb} \quad (4.1.2)$$

$$E_{CF} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Nb} k^{bi} (d_i - d_i^0)^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Na} k^{ai} (\theta_i - \theta_i^0)^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Nt} k^{ti} [1 - S_i \cos(n_i | \omega_i)] + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N\sigma} k^{\sigma i} r_i^2 \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \epsilon_{ij}}_{nao\ ligante} \left[ \frac{1}{a_{ij}^{12}} - \frac{2}{a_{ij}^6} \right] + \underbrace{\sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{Q_i Q_j}{D_{ij} r_{ij}}}_{nao\ ligante} \quad (4.1.3)$$

Campos de força de valência são utilizados para a otimização da estrutura molecular através da modificação das coordenadas atômicas, otimizando desta forma a geometria molecular. Em geral, um algoritmo de campo de força descreve a contribuição das forças de valência  $E_{valência}$  (estiramento de ligação, vibração angular, torção, *twisting* e movimentos fora do plano) e forças de não-valência,  $E_{não-valência}$  (Van der Waals e interações eletrostáticas) para a energia total do sistema.<sup>[96]</sup>

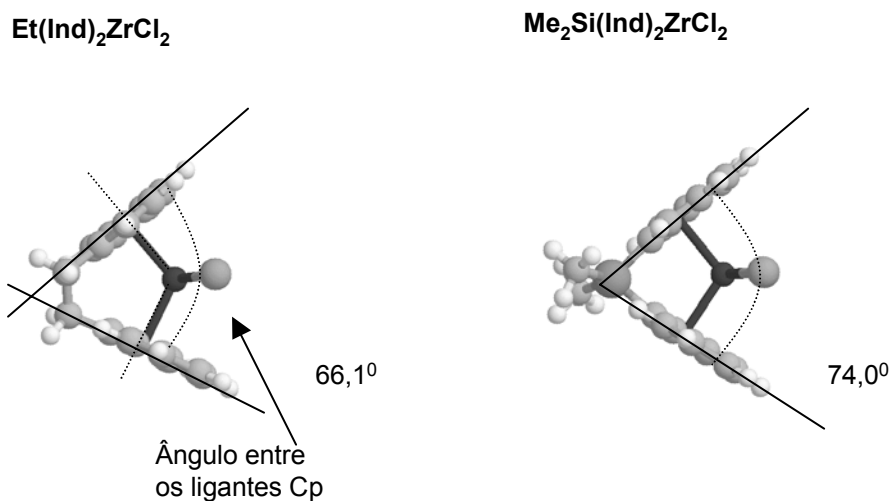
Para a realização de cálculos de campo de força com zirconocenos é necessária a escolha de um modelo para a ligação  $\pi$  entre o ligante  $\eta^5$ -ciclopentadienil e o átomo de Zr. Três diferentes modelos são citados na literatura: o modelo iônico (**19a**), o modelo “funil” (**19b**) e o modelo tipo centróide (**19c**), apresentados no Esquema 4.1.2.. Neste trabalho, utilizaremos o modelo tipo centróide, tendo em vista que o modelo tipo funil superestima e o modelo iônico subestima a componente covalente da ligação  $\pi$ . Cp-Zr.<sup>[96]</sup>

<sup>ω</sup> Onde: k = constante de força; d = distância de ligação;  $\Theta$  = ângulo de valência;  $\omega$  = ângulo de torção; r = distância;  $\epsilon, a$  = parâmetros de Van der Waals; Q = carga pontual; D = constante dielétrica;  $^0$  = índice que indica o equilíbrio.



Esquema 4.1.2.

Quanto aos parâmetros estruturais geométricos, existem na literatura diferentes propostas de abordagem na comparação da estrutura de um metaloceno.<sup>[96-99]</sup> Neste trabalho escolhemos o ângulo entre os planos que passam pelos anéis Cp, como pode ser visto no Esquema 4.1.3.. O cálculo dos ângulos entre os ligantes Cp foi realizado através da otimização da geometria destes sistemas catalíticos pelo método de campo de força de mecânica molecular.



Esquema 4.1.3.

Como podemos constatar, existe um considerável efeito no ângulo entre os ligantes Cp, causado pela troca de uma ponte de etano por uma ponte de Si. Na Figura 4.1.1. comparamos

o efeito causado pela mudança da ponte e da substituição no anel no ângulo entre os ligantes Cp para uma série de metalocenos.

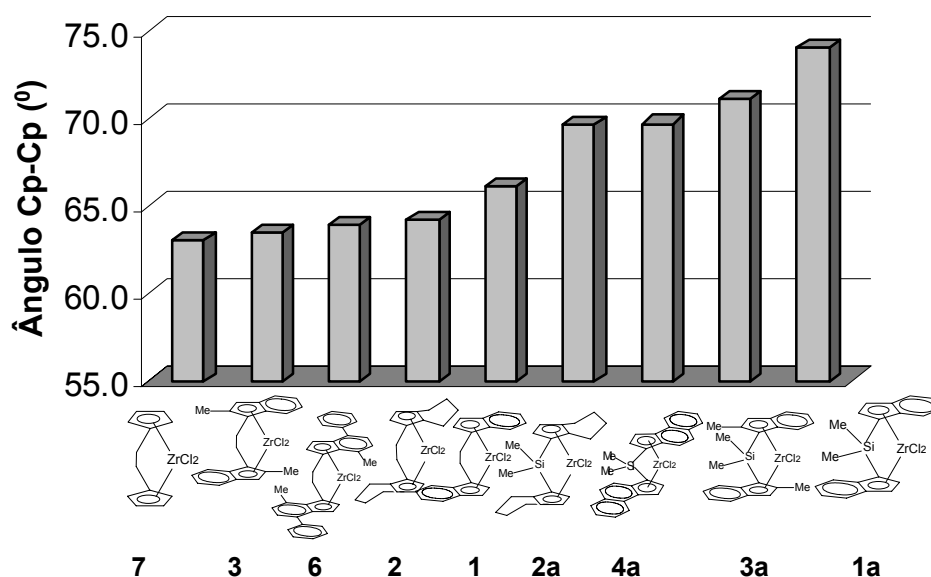
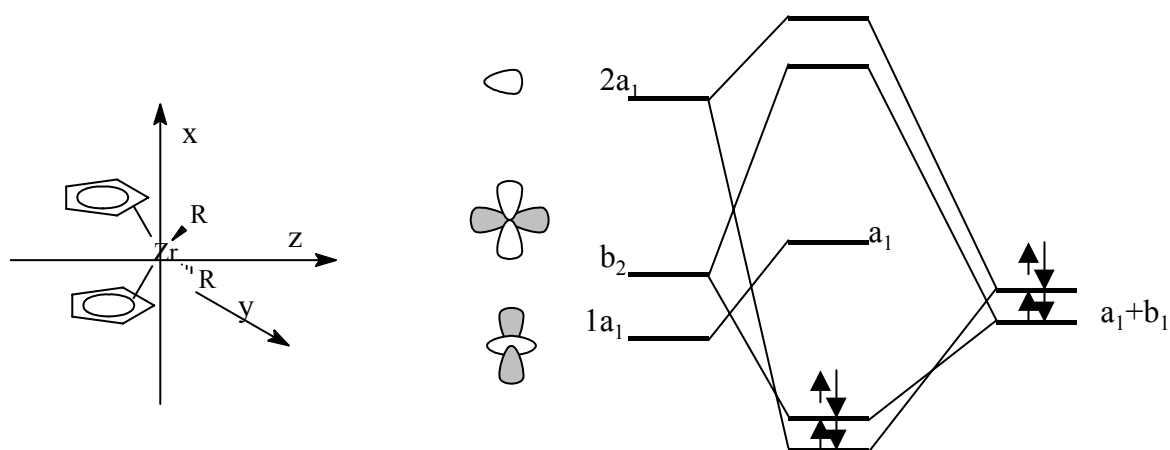


Figura 4.1. 1 Ângulo entre os anéis Cp para os catalisadores metalocênicos.

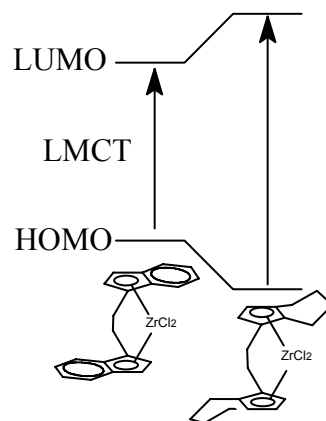
Na Figura 4.1.1. podemos ver que o ângulo resultante nos diversos metalocenos fica restrito ao intervalo de 64 a 74 °. O precursor catalítico que possui o maior *ângulo entre os ligantes Cp* são os derivados com ponte de silício,  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  (**3a**) e  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  (**1a**). Por outro lado, as variantes com ponte de etano dos catalisadores não apresentam uma significativa variação do ângulo de quelatação entre si, apesar dos diferentes ligantes empregados. Neste caso, as diferentes reatividades encontradas para estes sistemas poderão estar mais relacionadas às diferentes esferas eletrônicas proporcionadas pelos ligantes.

A eletrodeficiência destes complexos metálicos pode ser avaliada neste trabalho pela espectroscopia UV-visível. De acordo com a literatura, podemos relacionar as transições de mais baixa energia observadas no espectro de UV de compostos metalocênicos através das bandas de transferências de carga ligante-metal (LMCT).<sup>[100]</sup> Esta transição é originária da transferência de carga existente entre o orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) e o orbital molecular não ocupado de mais baixa energia (LUMO). O HOMO de um metaloceno  $d^0$  está principalmente baseado no ligante Cp, enquanto que o LUMO possui um caráter mais metálico (Esquema 4.1.4.). Essa diferença de energia pode ser utilizada para avaliar-se o caráter doador de um ligante Cp bem como a eletrodeficiência do metal.



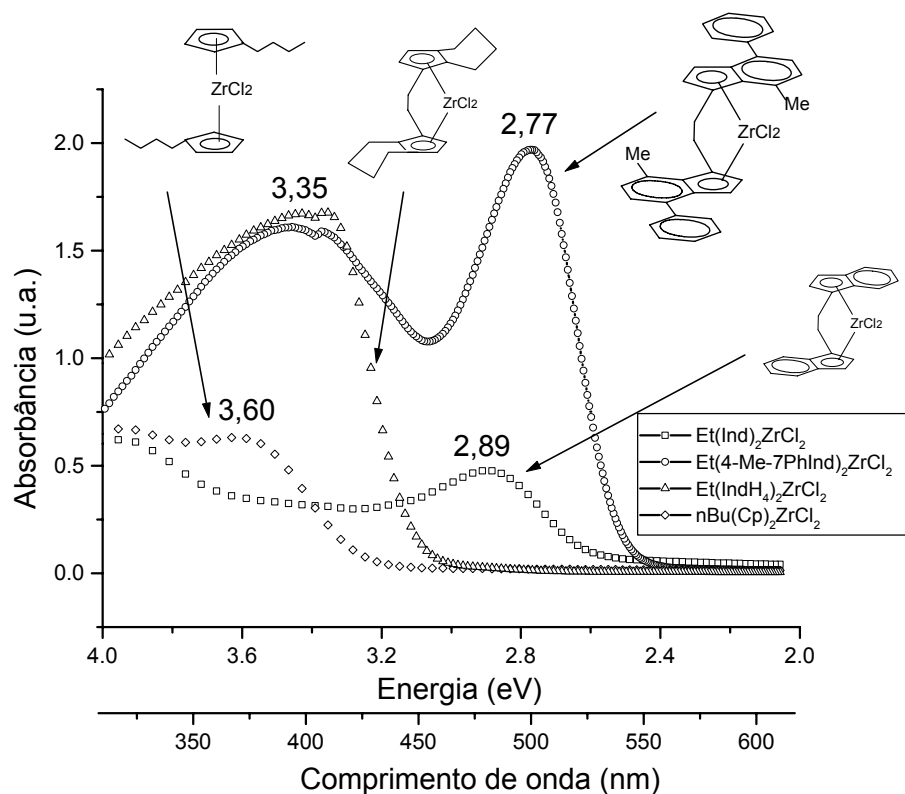


Esquema 4.1.4.



Esquema 4.1.5

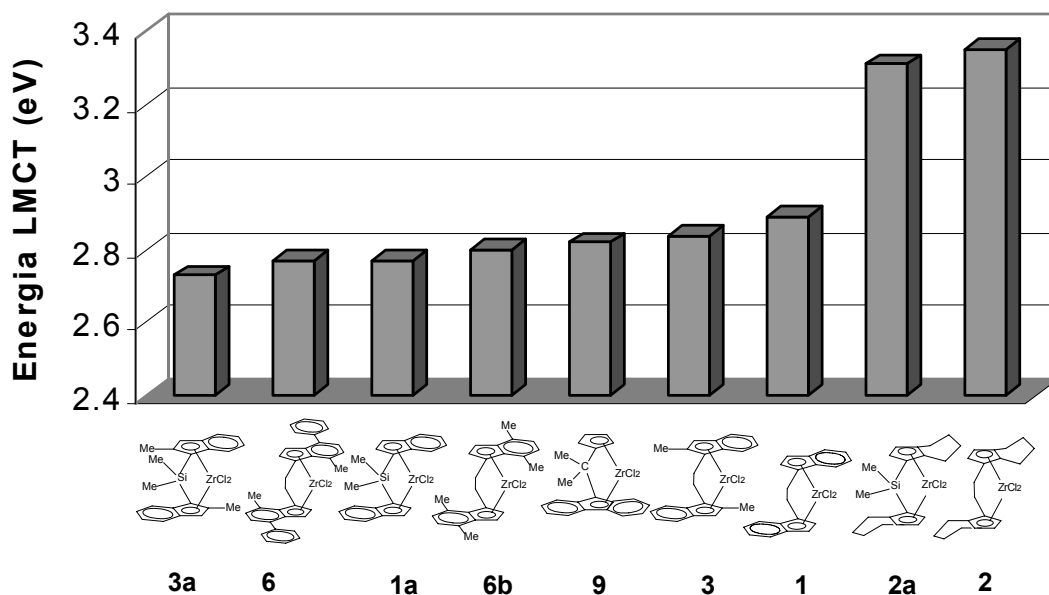
A hidrogenação do anel benzênico ligado ao grupo Cp, como podemos ver no Esquema 4.1.5, leva a um aumento na energia da LMCT, devido à estabilização do HOMO e desestabilização do LUMO. Dessa forma, as transições LMCT dos complexos hidrogenados, bem como dos Cp com substituintes *n*Bu, serão observadas em energias maiores do que para grupos indenis (Figura 4.1.2).



**Figura 4.1.2.** Espectro de UV-Visível catalisadores  $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  e  $\text{Et}(4\text{-Ph-7MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  em solução.

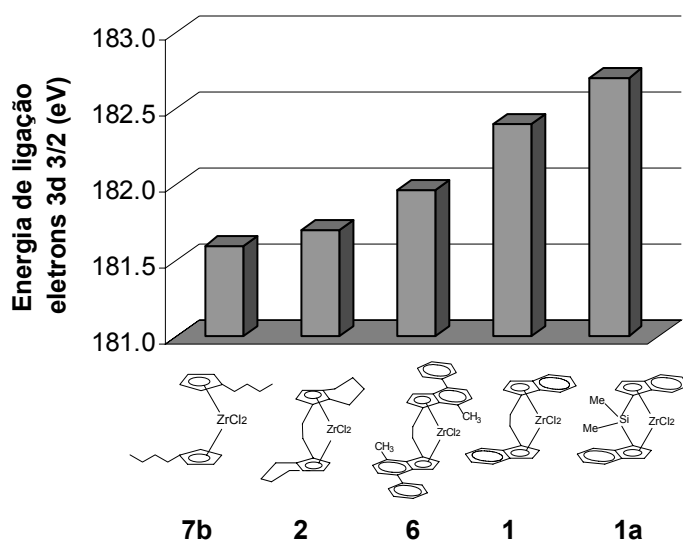
Na Figura 4.1.3. mostramos estas diferenças através da energia da banda LMCT para alguns dos sistemas estudados.

Esta energia foi calculada a partir do espectro de UV-Vis dos sistemas metalocênicos em solução de tolueno. De acordo com a Figura 4.1.3., conforme mencionado anteriormente, a hidrogenação do grupo indenil leva a um aumento da energia da transição eletrônica, devido a uma desestabilização do LUMO, aumentando a energia de transferência de carga na direção do Cp para o átomo de Zr, indicando uma diminuição da eletrodeficiência do metal para os sistemas hidrogenados.<sup>[100]</sup> Analogamente, a troca da ponte de Si pela ponte de etano nestes complexos leva a um aumento da eletrodeficiência do metal. Contudo comparando o efeito do tipo de ponte e o efeito causado pela hidrogenação do ligante indenil, observou-se que alterações nos ligantes do sistema aromático ciclopentadienil causam maior efeito na energia e conseqüentemente na eletrodeficiência do metal.



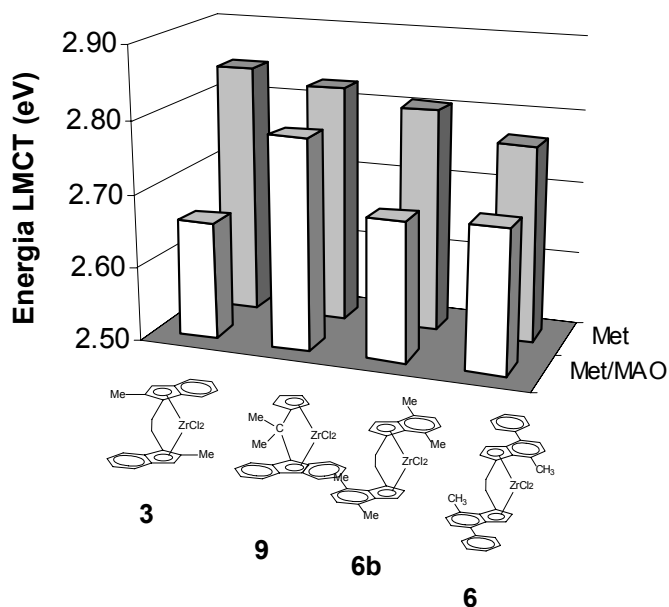
**Figura 4.1.3.** Energia da banda LMCT para os sistemas metalocênicos. Dados referentes a  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  foram retirados da ref. 102.

A análise por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) permitiu-nos comparar a energia de ligação dos elétrons  $3d^{5/2}$  do Zr dos complexos puros e confirmar esta tendência (Figura 4.1.4). A hidrogenação do anel indenil leva a uma diminuição da energia de ligação dos elétrons  $3d^{5/2}$  do Zr, conseqüentemente revelando a menor eletrodeficiência do Zr neste complexo. Tomando-se como base o complexo  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  (**1**) observamos que substituição da ponte de etano por ponte Si leva a um aumento da eletrodeficiência do Zr e que a hidrogenação do anel leva uma diminuição desta eletrodeficiência. Comparando as duas variações de energia vemos que esta diferença é mais significativa para a hidrogenação do ligante indenil.



**Figura 4.1.4** Energia de ligação dos elétrons  $3d^{3/2}$  do Zr para os complexos metalocênicos puros.

É importante salientar que a formação da espécie catalítica envolve a reação com MAO, o cocatalisador. Esta reação alquila o catalisador metalocênico e torna o metal eletrodeficiente, isto é, catiônico. A seguir temos a energia da banda LMCT para os precursores catalíticos na presença de MAO.



**Figura 4.1.5.** Energia da banda LMCT para os catalisadores em presença e ausência de MAO. Tolueno; Al/Zr = 1000.

Como podemos observar há uma diminuição da energia da banda LMCT quando o sistema catalítico é colocado em contato com MAO. Esta diminuição da energia LMCT é explicada pelo fato do MAO agir com doador  $\sigma$  de elétrons para o Zr e estes elétrons ocupam os orbitais de mais alta energia, diminuindo a diferença de energia entre o LUMO e HOMO.

Tendo visto as tendências relacionadas às características estruturais destes complexos passamos a avaliar sua *performance* para a copolimerização de etileno e propileno. Os sistemas foram testados em condições de polimerização de semi-batelada, onde os monômeros etileno e propileno são alimentados continuamente a pressão atmosférica.

Para a avaliação da *performance* do catalisador na copolimerização de etileno-propileno e em copolimerização em geral, é necessário não apenas a avaliação de sua atividade frente às mesmas condições de polimerização, mas também de sua incorporação de comonômero, da massa molar média e da distribuição de massa molar.

A massa molar de um copolímero, bem como a distribuição de comonômeros, será responsável pelas propriedades mecânicas, de processamento do copolímero e de degradabilidade.<sup>[103, 104]</sup> A degradabilidade é aumentada pela existência de carbonos terciários na cadeia principal (teor de comonômero), sendo que estes carbonos formam radicais mais estáveis, constituindo-se em pontos de cisão de cadeia. O processamento é auxiliado pela existência de cadeias menores (baixa viscosidade e menor número de fenômenos elásticos indesejáveis, tipo fratura do fundido) e por uma temperatura de fusão mais baixa e menor grau de cristalinidade (ambos obtidos aumentando-se o teor de comonômero).

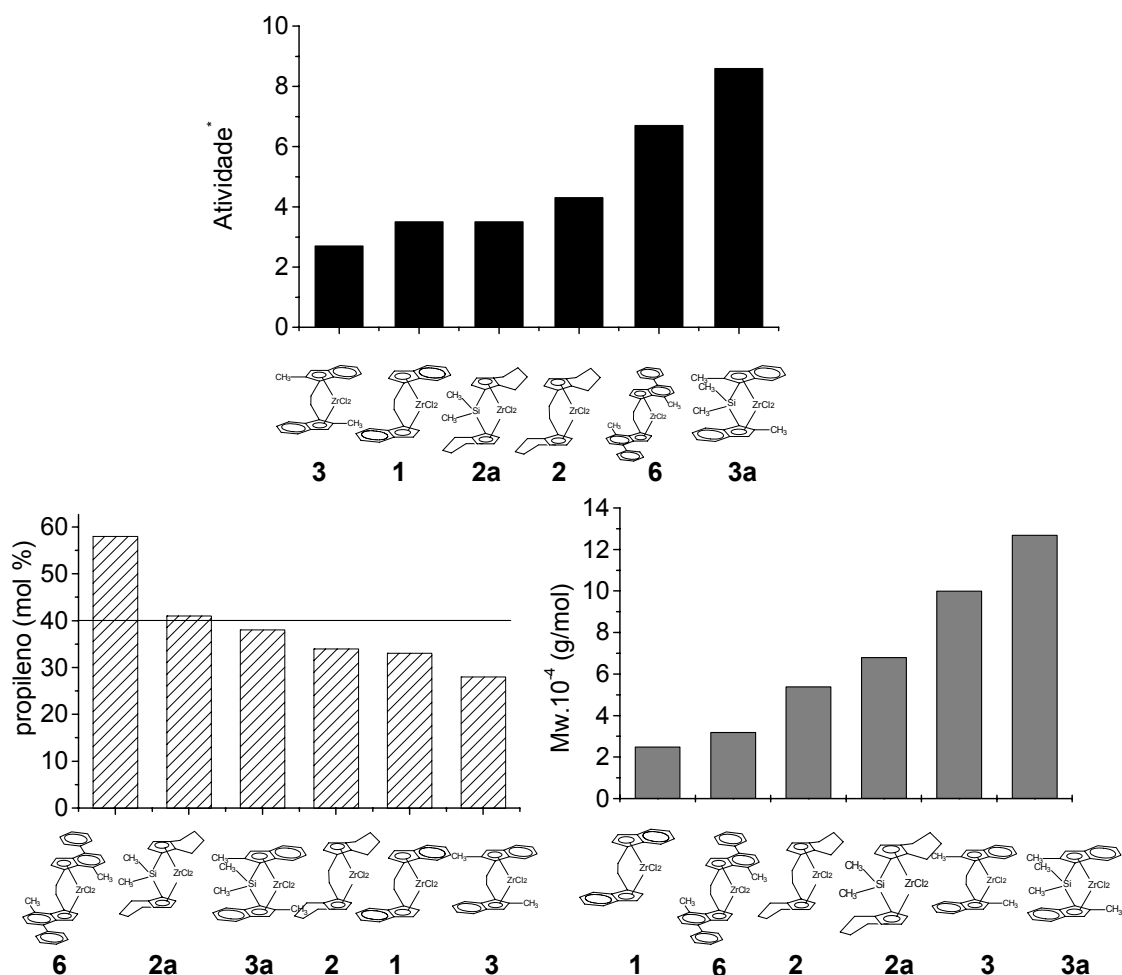
Por outro lado, as propriedades mecânicas associadas a rigidez do material (tipo módulo de flexão, etc) são favorecidas com o aumento da cristalinidade. Nesta etapa os comonômeros dificultam pois diminuem a cristalinidade. As propriedades mecânicas associadas a capacidade de deformação do material (tipo resistência ao impacto) são favorecidas pelo teor de material amorfo, pelo teor de borracha e pela existência das moléculas de ligação entre cristais ou lamelas. Desta forma, nas propriedades mecânicas associadas a capacidade de deformação os comonômeros auxiliam.

Em sistemas metalocênicos foi observada uma relação diretamente proporcional entre o teor de etileno e a massa molar média.<sup>[85]</sup> Por outro lado, maiores teores de etileno implicam cristalinidade, o que dificulta a processabilidade do copolímero. O aumento no teor de propileno no meio reacional leva à produção de copolímeros mais amorfos, porém de massas molares menores.

Desta forma, trabalhando-se dentro destas duas propriedades antagônicas, passamos a discutir como as mudanças no sistema catalítico e nas condições de reação influenciarão nas características dos copolímeros e conseqüentemente em sua processabilidade.

## 4.2. Influência do tipo de catalisador na performance catalítica

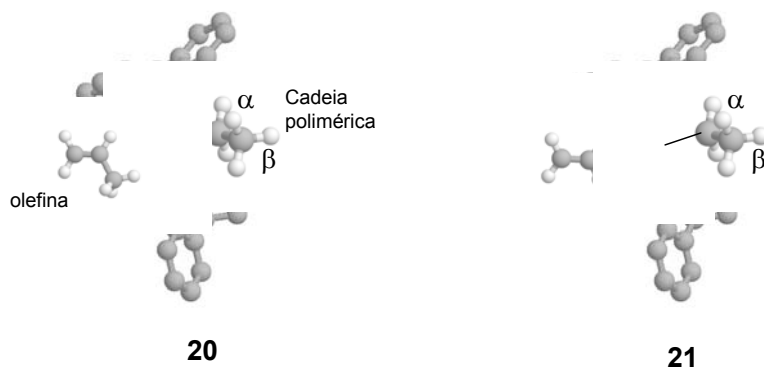
Na Figura 4.2.1 foram comparados os resultados obtidos para atividade, teor de propileno e massa molar média para os seis sistemas estudados.



**Figura 4.2.1.** Avaliação da *performance* catalítica dos sistemas metalocênicos estudados. Condições de polimerização: razão E/P na alimentação = 60/40; [Zr] =  $1 \cdot 10^{-5}$  mol/L; Al/Zr = 2000; Tolueno;  $40^\circ\text{C}$ ; Atividade em  $(\text{gpol}/(\text{h}\cdot\text{molZr})) \times 10^{-7}$ .

De acordo com a Figura 4.2.1., a atividade mantém-se em uma mesma ordem de grandeza para a maioria dos sistemas estudados, sendo que os sistemas  $\text{Et}(4\text{-Ph-7-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  (**6**) e  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  (**3a**) demonstraram maior atividade. Em estudos anteriores, já havíamos comprovado a maior atividade catalítica para zirconocenos com ponte de silício.<sup>[105]</sup>

O sistema que mais incorporou propileno foi o sistema  $\text{Et}(4\text{-Ph-7-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  (**6**) e o que menos incorporou foi o  $\text{Et}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  (**3**). De acordo com a Figura 4.1.2. o ângulo de abertura do sistema  $\text{Et}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  é apenas um pouco menor, não justificando a diferença de incorporação do monômero mais volumoso, o propileno. Com relação à energia da LMCT, no caso do sistema  $\text{Et}(4\text{-Ph-7-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  (**6**), esta é menor que para  $\text{Et}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  (**3**) de forma que o primeiro é levemente mais eletrodeficiente, justificando em parte a sua maior reatividade em relação à olefina mais rica em elétrons, o propileno. Porém, neste caso, a geometria dos ligantes tem um papel fundamental. De acordo com a literatura, o monômero propileno pode se coordenar nas duas faces pro-quirais, conforme Esquema 4.2.1., levando à produção de polipropileno com alta estereoregularidade.<sup>[48]</sup> Como podemos ver, a geometria dos ligantes para o catalisador  $\text{Et}(4\text{-Ph-7-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  (**6**) permite o livre acesso da olefina ao centro quiral.



Esquema 4.2.1

Os sistemas com ponte de silício permitem incorporar maior quantidade de comonômero (que neste trabalho está definido como propileno) que os sistemas análogos com ponte de etano. Isto está de acordo com seu maior ângulo de abertura e maior possibilidade de incorporação da olefina maior.<sup>[106]</sup> Com relação à massa molar média, foi observado na literatura que os sistemas com ponte de silício levam a uma massa molar média

maior que os análogos com ponte de etano, devido a sua maior rigidez e características eletrônicas favoráveis.<sup>[107]</sup> Os sistemas substituídos com metilas na posição 2 levam à produção de massa molar média mais elevada que os sistemas Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (**1**) e Et(4-Ph-7-MeInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (**6**).

### ***4.3. Influência da composição da alimentação na atividade, teor de comonômero e massa molar média***

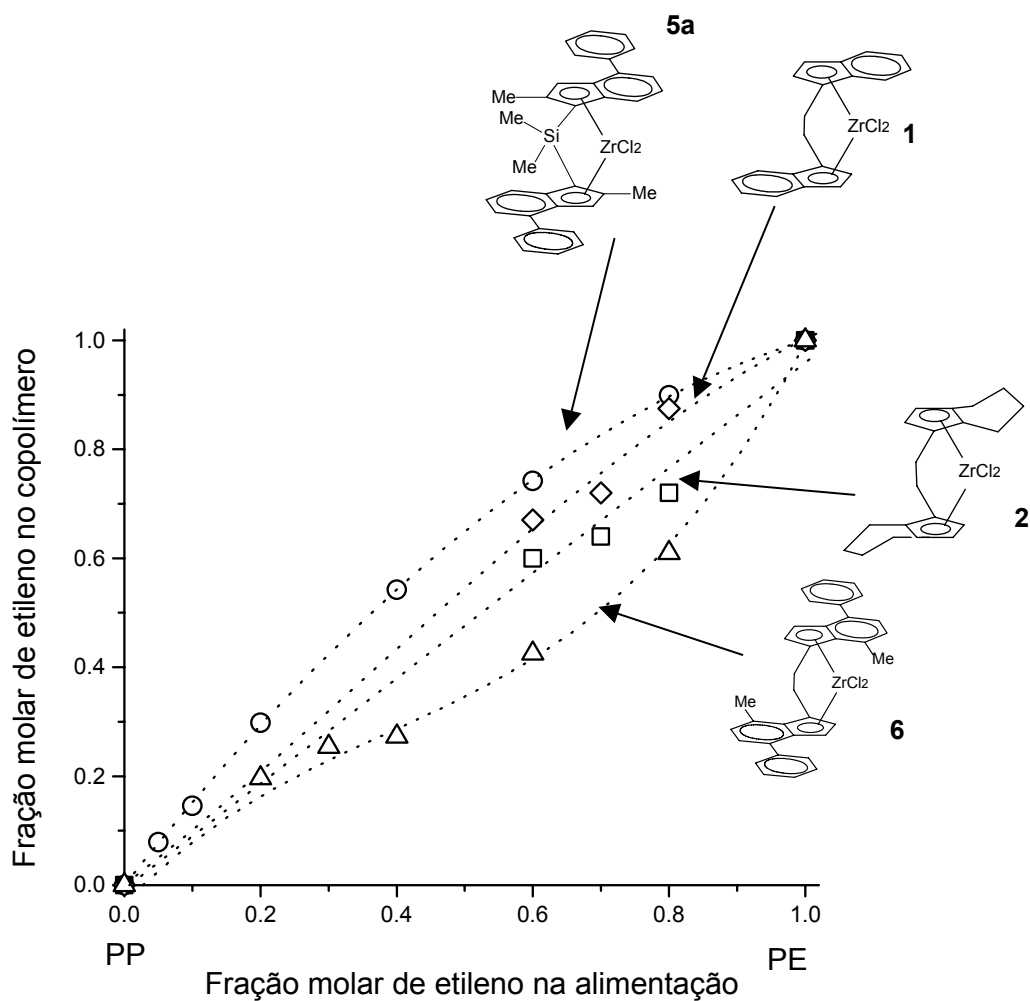
Os resultados anteriores foram obtidos mantendo-se a relação E/P na fase gasosa constante. Para uma completa avaliação da *performance* catalítica destes sistemas é também necessária a avaliação sobre uma gama maior de composição. É importante notar que industrialmente a faixa de composição mais utilizada varia de 40 a 93% de etileno em massa.

Desta forma, analisamos a relação entre o teor de etileno na alimentação e no copolímero conforme na Figura 4.3.1. para os sistemas Et(4-Ph-7-MeInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (**6**), Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4PhInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (**5a**), Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (**1**) e Et(IndH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (**2**). Os dados para Me<sub>2</sub>Si(2-Me-4PhInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (**5a**) foram retirados da literatura<sup>±</sup>.<sup>[108]</sup> De acordo com esses resultados a substituição na posição 4 do sistema Et(4-Ph-7-MeInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (**6**) leva a uma alta incorporação de propileno mesmo quando o teor de etileno na alimentação é alto. Para a melhor compreensão do mecanismo de polimerização analisaremos mais tarde a microestrutura do copolímero.

---

<sup>±</sup> As reações foram realizadas a pressão constante com alimentação contínua de etileno, em tolueno; a temperatura não foi informada.

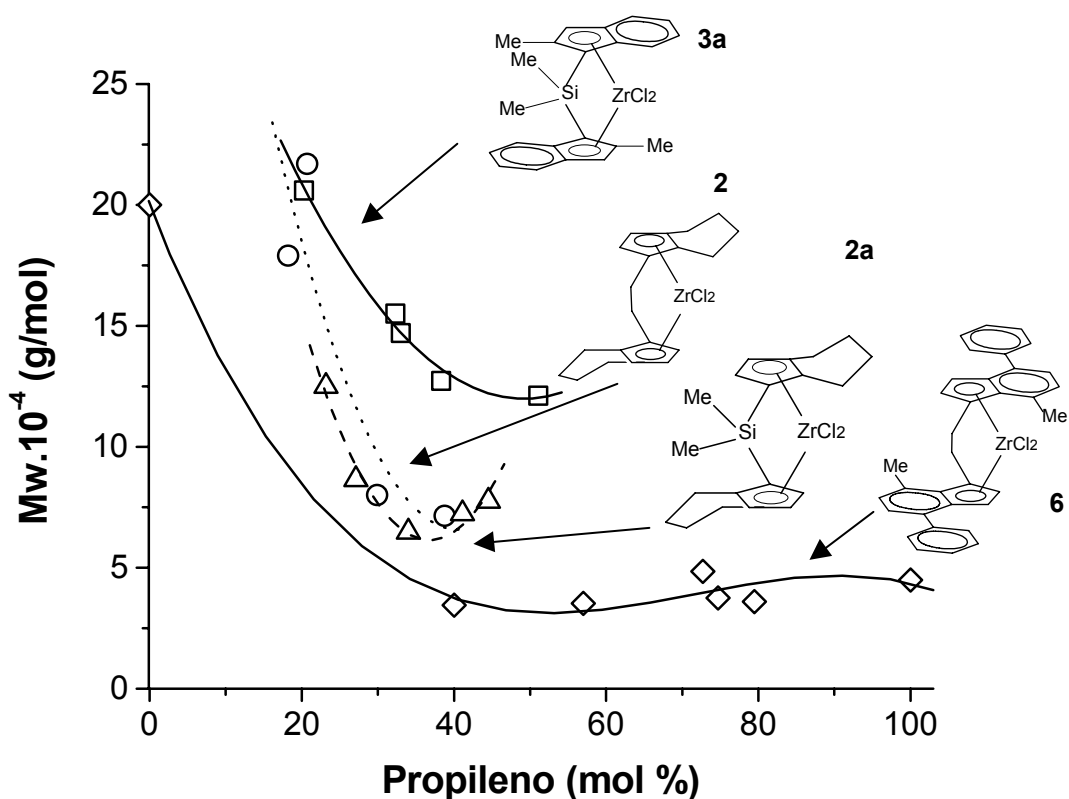




**Figura 4.3.1.** Teor de etileno no copolímero em função do teor de etileno na alimentação. Os dados para  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4PhInd})_2\text{ZrCl}_2$  (**5a**) são oriundos da ref. 108. Os outros sistemas foram testados nas condições de polimerização:  $[\text{Zr}] = 1 \times 10^{-5}$  mol/L;  $\text{Al/Zr} = 2000$ ; Tolueno;  $40^\circ\text{C}$

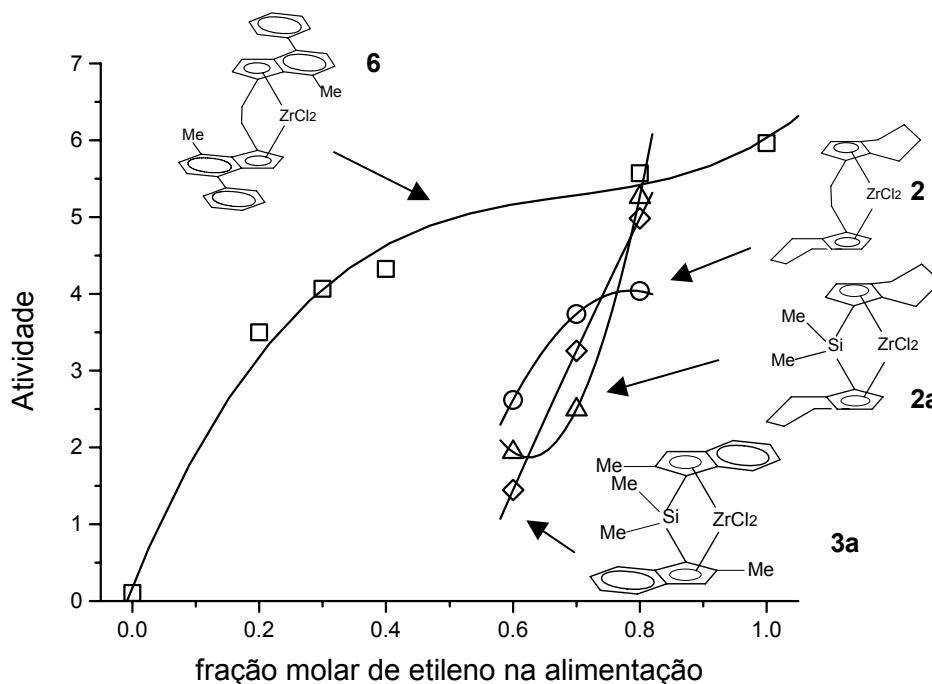
Analisando a relação entre o teor de etileno e composição da alimentação para o sistema  $\text{Et}(4\text{-Ph-7-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  (**6**), verificamos que há uma tendência para um menor teor de etileno do que aquele valor presente na composição inicial da alimentação. Para uma melhor compreensão destes resultados, discutiremos a microestrutura dos sistemas obtida através de RMN de  $\text{C}^{13}$  no capítulo que avaliará a cinética destes sistemas.

A seguir passemos aos resultados de massa molar média comparados com o teor de propileno incorporado.



**Figura 4.3.2.** Comparação entre as massas molares médias e o teor de propileno incorporado obtidos pelos sistemas homogêneos.

Foi observado na Figura 4.3.2 uma relação entre o teor de propileno incorporado e a massa molar média dos copolímeros. Entre os metalocenos  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  (**1**) e  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  (**2a**) não existe basicamente diferença na massa molar obtida, enquanto que no sistema tipo 2-metil-indenil temos uma massa molar média maior, exceto para elevados teores de etileno onde todos os catalisadores apresentam massas molares similares. Este fato ocorre provavelmente devido ao grupo metil na posição 2 que inibe as reações de transferência por eliminação  $\beta$ . Já o sistema  $\text{Et}(4\text{-Ph-7-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  (**6**) embora leve a uma alta incorporação de propileno, produz copolímeros com massa molar média menor.



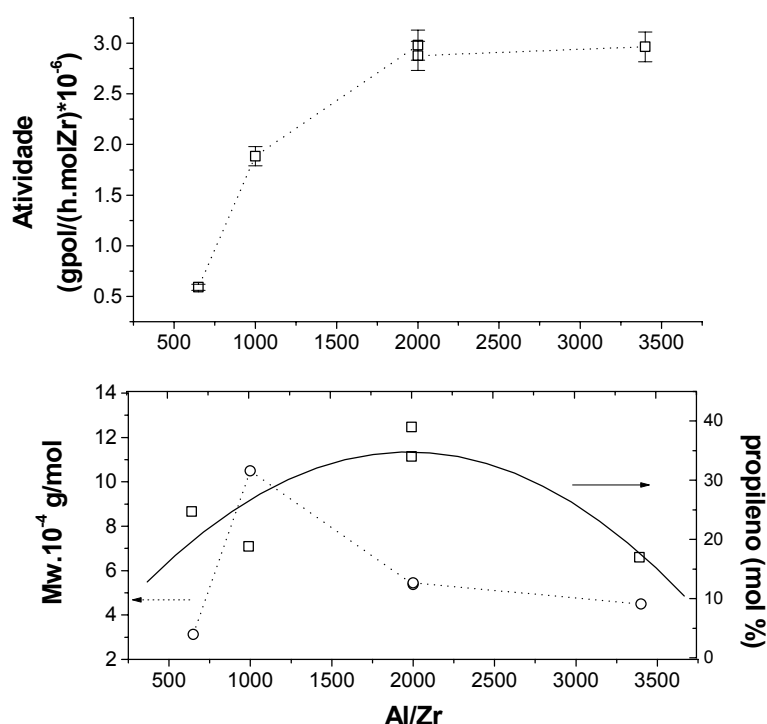
**Figura 4.3.3.** Atividade para os sistemas metalocênicos  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  (**1**),  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  (**2a**),  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  e  $\text{Et}(4\text{-Ph-7MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  (**6**) em função do teor de etileno na alimentação. Condições de polimerização:  $[\text{Zr}] = 1 \times 10^{-5}$  mol/L;  $\text{Al/Zr} = 2000$ ; Tolueno;  $40^\circ\text{C}$ . Atividade em  $\text{gpol}/(\text{h.molmon.molZr}) \cdot 10^{-7}$ ; total de monômero (molmon) = 0,09 a 0,06 mol.

Na Figura 4.3.3., foi observado que o aumento do teor de etileno na alimentação leva a um aumento de atividade, análogo ao observado para outros sistemas metalocênicos.<sup>[109,110]</sup> Este fenômeno tem sido atribuído à maior reatividade do monômero etileno e à reativação das espécies dormentes formadas como um resultado de inserções regioirregulares de propileno.

[108]

#### 4.4. Influência da relação molar inicial Al/Zr

A relação Al/Zr é um importante parâmetro para avaliar-se as reações de ativação do precursor catalítico (natureza da espécie ativa formada), bem como as reações de transferência de cadeia (massa molar média do polímero formado). A influência da relação molar inicial Al/Zr na atividade, massa molar média e no teor de propileno incorporado foi analisado para o sistema catalítico  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  tendo em vista que este precursor será posteriormente um dos principais sistemas utilizados na etapa de heterogeneização (Fig. 4.4.1).

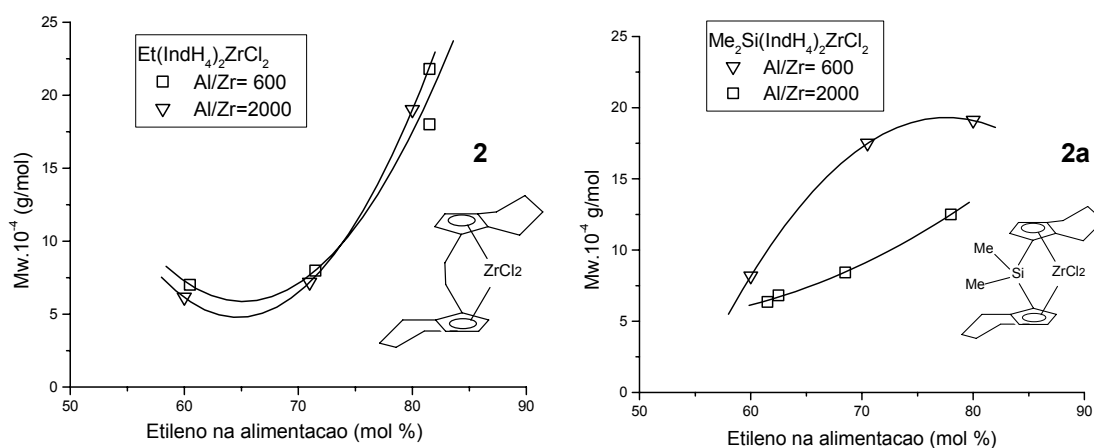


**Figura 4.4.1.** Influência da relação Al/Zr na atividade, massa molar média e no teor de propileno incorporado para o sistema  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  (2). Condições de reação: Tolueno  $40^\circ\text{C}$ , E/P = 60/40;  $[\text{Zr}] = 0,5$  e  $1 \times 10^{-5}$  mol/L.

No sistema em estudo, na faixa de concentração utilizada, o aumento da relação Al/Zr leva a um crescimento da atividade até atingir um máximo em 2000. Este comportamento é típico de sistemas Ziegler-Natta e também metalocênicos, em que na razão ótima temos um máximo de espécies ativadas no meio reacional. A massa molar média atinge seu valor máximo em torno de 1000, sendo que para relações Al/Zr maiores temos uma menor massa. Para maiores teores, é possível que o MAO esteja agindo como agente de transferência de cadeia, levando a massas molares menores. Já a incorporação de propileno varia de acordo

com a razão Al/Zr no meio reacional, tendo um máximo de incorporação na razão Al/Zr=2000. Estas diferenças devem-se provavelmente à natureza das espécies ativas formadas, ou seja dotadas de maior ou menor densidade eletrônica.

A seguir, temos a influência da relação Al/Zr, na massa molar média para os sistemas metalocênicos, variando-se a relação E/P na alimentação.



**Figura 4.4.2.** Variação da massa molar média versus o teor de etileno na alimentação sob duas razões Al/Zr utilizando os sistemas catalíticos com Et(IndH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (**2**) e Me<sub>2</sub>Si(IndH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (**2a**).

Podemos ver pelos gráficos acima que a massa molar média do polímero aumenta com o aumento do teor de etileno na alimentação, o que já foi experimentalmente observado para outros sistemas metalocênicos.<sup>[109,110]</sup> Também podemos observar que, para o catalisador Me<sub>2</sub>Si(IndH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> temos uma influência do teor de Al/Zr na variação da massa molar média em diferentes condições de alimentação enquanto para o catalisador Et(IndH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> esta influência não é observada.

### **Conclusões parciais**

A otimização da geometria dos sistemas metalocênicos mostrou que a substituição da ponte de silício pela ponte de etano leva a um efeito mais significativo no ângulo entre os ligantes Cp do metaloceno do que a alteração dos próprios substituintes no anel ciclopentadienil e indenil.

Por outro lado, o caráter eletropositivo do catalisador metalocênico, avaliado por técnicas de UV-Visível e XPS, é mais fortemente alterado pela mudança dos substituintes no anel ciclopentadienil e indenil. O sistema onde o átomo de Zr têm uma maior densidade eletrônica é o sistema  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ .

Quanto aos sistemas estudados para a copolimerização de etileno-propileno observamos que aquele sintetizado por nosso grupo de pesquisa,  $\text{Et}(4\text{-Ph-7-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ , incorporou uma maior quantidade de comonômero e apresentou alta atividade para o sistema homogêneo, comportamento este explicado devido à geometria dos ligantes.

O sistema  $\text{Et}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  apresentou a maior atividade e maior incorporação de eteno, conseqüentemente conduzindo a uma maior massa molar média. Este sistema apresenta um ligante na posição 2-, que por um lado dificulta as reações de eliminação  $\beta$  de hidrogênio, levando a maiores massas molares médias.

Variando-se o teor de etileno na alimentação, foi possível observar também que o sistema  $\text{Et}(4\text{-Ph-7-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  incorporou mais propileno que os demais. O aumento de etileno na alimentação, entre 60-80%, levou ao aumento da atividade catalítica para os sistemas estudados, bem com da massa molar média.

Finalmente, o aumento da relação Al/Zr eleva a atividade obtida até uma razão ótima (2000) no caso do sistema  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  sob as condições de polimerização estudadas. Por outro lado, a massa molar máxima obtida fica em um relação Al/Zr =1000, onde as reações de transferência de cadeia parecem ser minimizadas. Já o propileno atinge um máximo de incorporação na relação Al/Zr = 2000, provavelmente devido ao caráter das espécies formadas no meio reacional.

Em suma, de acordo com sistema catalítico, a variação da relação Al/Zr pode ter influência no teor de etileno incorporado e na massa molar média.

*Foi realizado a seguir o estudo destes sistemas catalíticos heterogeneizados para a copolimerização etileno-propileno.*

---

**Capítulo 5.**

***Sistemas metalocênicos heterogêneos para a  
copolimerização de etileno-propileno***

---

## **5. Sistemas metalocênicos heterogêneos para a copolimerização de etileno-propileno**

A heterogeneização de catalisadores metalocênicos tem sido alvo de muita pesquisa e desenvolvimento nos últimos anos, pois nos processos contínuos de polimerização tipo *slurry*, em monômero líquido ou fase gasosa é necessário o uso de catalisadores heterogêneos de morfologia uniforme, e de fácil transporte para o reator.<sup>[111-114]</sup> Além disso, os sistemas metalocênicos homogêneos empregam solventes, como tolueno, que resultam em problemas ecológicos e ineficiência da planta industrial. Outra vantagem relacionada à utilização de metalocenos suportados é a redução ou até mesmo a eliminação de MAO necessário no meio reacional, permitido pelos sistemas onde a sílica ou o catalisador é pré-tratado com MAO, que possibilita uma pré-ativação do sistema sobre o suporte.<sup>[115-117]</sup> O controle do transiente inicial da reação de polimerização, através da diminuição do pico de atividade e conseqüentemente de temperatura, também é apontado como uma vantagem proporcionada pelo sistema suportado. Isto ocorre provavelmente devido a maior resistência à difusão do monômero para atingir os sítios ativos, reduzindo assim a atividade inicial.<sup>[118-119]</sup>

Em muitos casos, a morfologia do suporte também é replicada no polímero final formado.<sup>[120-122]</sup> Os polímeros em forma esférica são muito desejados tecnologicamente e mercadologicamente pois podem ser utilizados sem operações de peletização, o que leva a significativas reduções de custos de produção, elimina altos custos de capital de extrusão e alto consumo de energia específica conectada à operação de extrusão.<sup>[28]</sup> Além disso, a eliminação da operação de extrusão evitaria a prévia degradação do polímero, que ocorre com a redução de massa molar e surgimento de funções oxigenadas durante o processo de extrusão. Porém na prática esta etapa ainda não foi eliminada, ainda é necessária para a realização da mistura de aditivos no produto final.

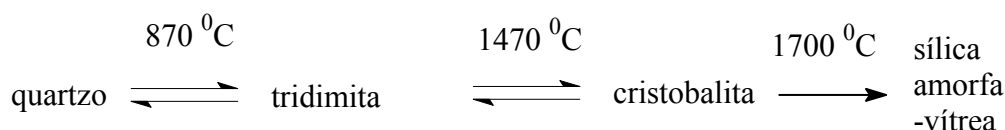


Entre os diferentes tipos de suportes inorgânicos e orgânicos, a sílica tem sido o suporte mais estudado.<sup>[123-127]</sup> Dentre outros materiais menos empregados podemos citar a alumina, ciclodextrina, polisiloxanos, zeólitas,<sup>[128-134]</sup> poliestireno,<sup>[135-137]</sup> copolímeros de  $\alpha$ -olefinas e acrilatos (ésteres de ácido acrílico e metacrílico),<sup>[138]</sup> esferas de PP isotático<sup>[139]</sup> e  $MgCl_2$  modificado.<sup>[140,141]</sup>

*Neste trabalho, nosso interesse foi focalizado no tipo de tratamento da sílica e na natureza do sistema catalítico suportado. Desta forma utilizamos a sílica como suporte padrão para a heterogeneização do sistemas.*

### 5.1. Sílica : Produção e Caracterização

A sílica, fórmula  $SiO_2 \cdot H_2O$  ou  $SiO_2$ , pode ocorrer naturalmente, como a areia, porém na maioria de suas aplicações químicas ela é sintetizada. De acordo com a temperatura, a sílica anidra pode ser classificada nas fases apresentadas no esquema abaixo.<sup>[142]</sup>



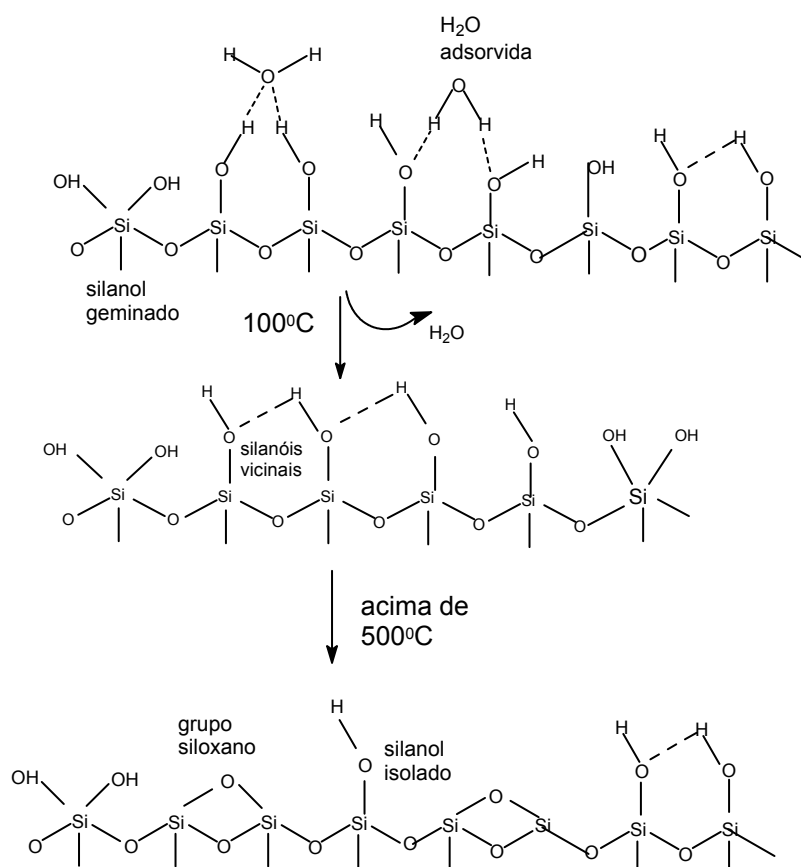
#### Esquema 5.1.1

Para a utilização da sílica em reações químicas de superfície é necessária uma alta relação superfície/massa, ou seja, uma alta porosidade.

Dessa forma, parâmetros importantes na escolha da sílica como suporte para o catalisador metalocênico são tamanho de poro, superfície específica, distribuição do tamanho de partículas e densidade de grupos silanóis na superfície. Estes parâmetros influenciarão o número e a natureza das espécies geradas na superfície, bem como o processo de fragmentação do suporte durante a polimerização. Sílica-gel comercial é preparada pela neutralização de silicatos de metais alcalinos aquosos com ácido. A estrutura de poro e a distribuição de tamanho de poro podem ser controlados pelo tipo de reação química e condições experimentais.<sup>[142,143]</sup> A distribuição de tamanho de poros é muito pequena, na escala de 1 a 20 nm. Estes poros podem ser classificados de micro- e mesoporos e são responsáveis pela alta área específica que fica em torno de 250 a 1000  $m^2/g$ .

As propriedades químicas da sílica são dependentes da natureza dos grupos silanóis presentes. Através do tratamento térmico pode-se alterar a natureza química da superfície. No Esquema 5.1.2. temos os diferentes tipos de grupos silanóis e em que condições de ativação térmica podem ser produzidos.<sup>[144]</sup>

A superfície da sílica é coberta com uma concentração máxima de 8 grupos OH/nm<sup>2</sup> que funcionam como ácidos de Brönsted, podendo estar na forma geminal ou vicinal com um pKa=6, relativamente neutro. A água fisicamente adsorvida pode ser removida através de tratamento térmico (110<sup>0</sup>C). Neste caso o número de OH superficiais reduz-se para cerca de 5,5 OH/nm<sup>2</sup>. Tratamentos típicos da sílica envolvem o aquecimento sob vácuo a 450<sup>0</sup>C ou sob fluxo de atmosfera inerte a temperaturas em torno de 550-600<sup>0</sup>C. A reação de desidratação a partir de grupos OH vicinais acaba gerando na superfície grupos silanol isolado (Si-OH) e grupos siloxano (Si-O-Si).

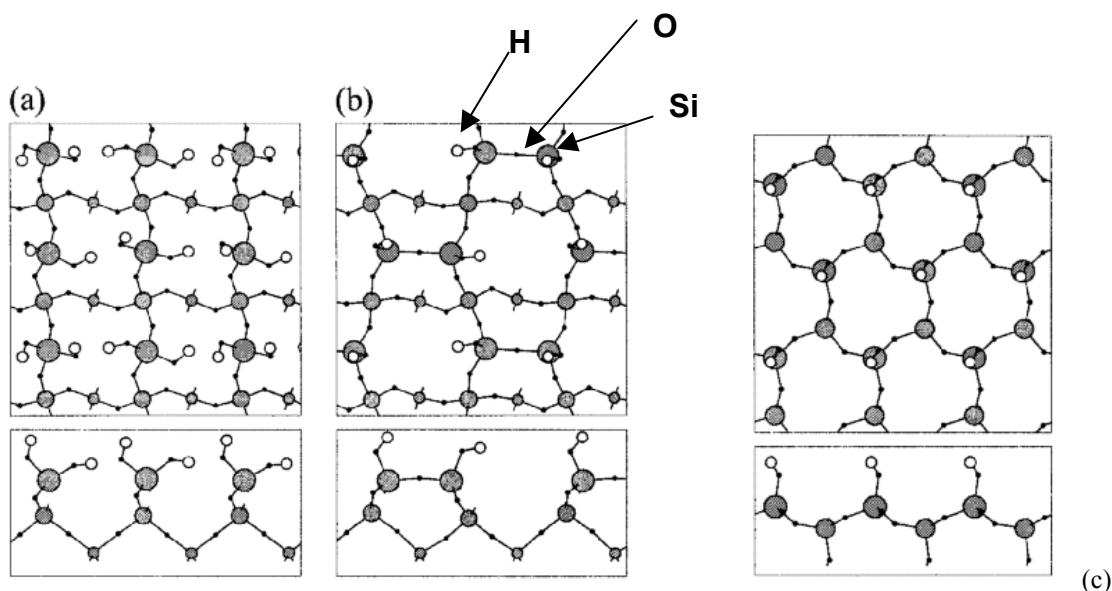


Esquema 5.1.2

Aumentando a temperatura para 600-800<sup>0</sup>C temos aproximadamente 1 OH/nm<sup>2</sup>. Nesta temperatura a superfície torna-se hidrofóbica,<sup>[144]</sup> devido ao rearranjo dos tetraedros de silício, gerando anéis Si-O-Si (siloxano) de 4 membros, tensionados, facilmente rompidos quando em presença de água, regenerando assim os grupos OH na superfície.

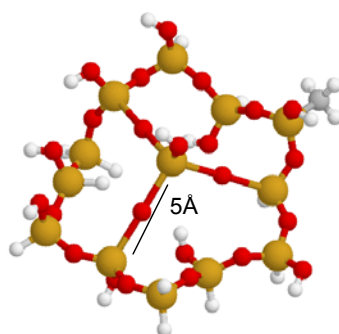
Tendo em vista o crescimento de modelos teóricos para sistemas heterogêneos,<sup>[145-149]</sup> com relação àqueles destinados à representação da superfície da sílica e das reações que nela podem ocorrer, é importante que se defina de uma maneira mais detalhada sua estrutura. A representação da superfície total da sílica a partir de cálculos *ab initio* está além da capacidade atual computacional pelo envolvimento de um elevado número de elétrons. Para a

sua representação teórica, diversos autores propõem um ambiente superficial local, constituído das superfícies (100) e (111) da fase  $\beta$  da cristobalita, que possui a mesma densidade da sílica amorfa.<sup>[150]</sup> Na Figura 5.1.1., estão apresentados os modelos propostos para a superfície (100) antes (a) e depois (b) do tratamento térmico, bem como da face (111)(c).

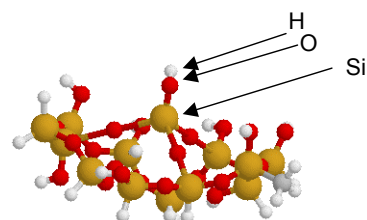


**Figura 5.1.1.** Modelo proposto para a representação da face (100) da sílica.(a) antes da desidroxilação;(b) depois da desidroxilação;(c) modelo proposto para a representação da face (111) da sílica<sup>[150]</sup>

De acordo com a literatura, parâmetros importantes para a estrutura do cristal são o ângulo  $\text{->Si-O-Si<-} = 151,1^\circ$  e a distância  $\text{->Si-O-Si<} = 5,04 \text{ \AA}$ . Desta forma, dois grupos hidroxila poderão estar a cerca de  $5 \text{ \AA}$  de distância e próximos o suficiente para a interação e formação das pontes siloxano, após desidroxilação.<sup>[150]</sup> Assim utilizamos como *cluster* para os modelos 3D neste trabalho a estrutura a seguir, vista por dois ângulos diferentes.



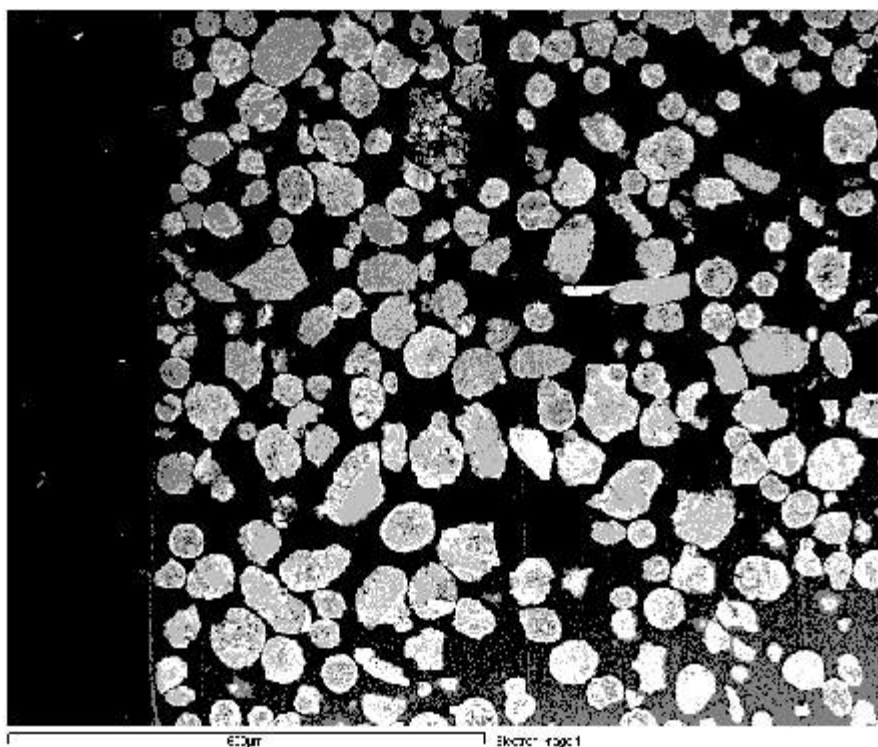
22a



22b

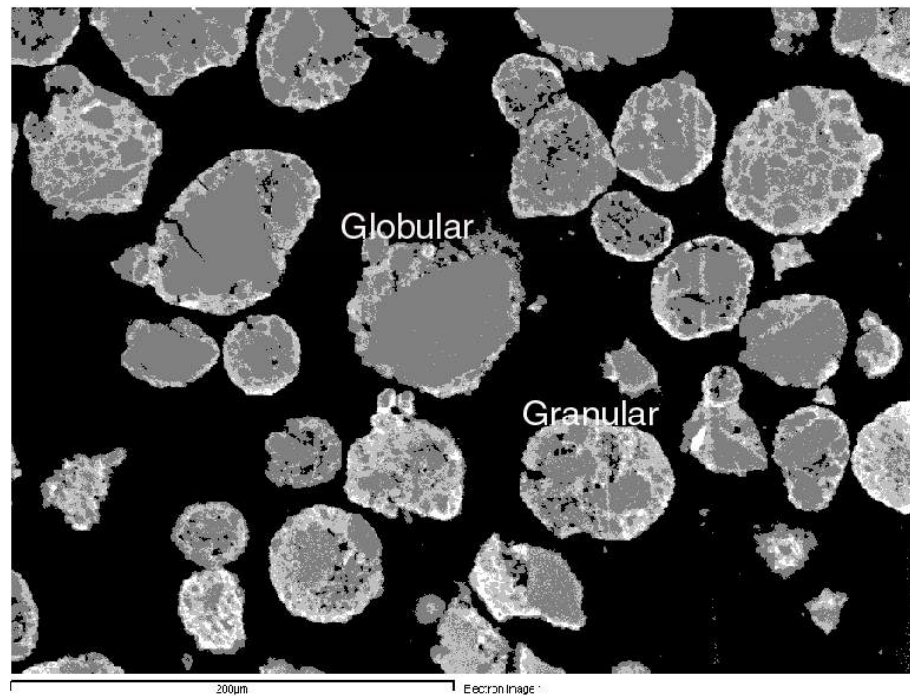
Neste modelo, com a finalidade da representação em 3D das estruturas do texto, os grupos silanóis isolados mais próximos estão a 5 Å de distância do grupo central utilizado para a fixação dos compostos, mimetizando a superfície da sílica. Durante as otimizações de geometria realizadas pelo programa Spartan, através de cálculos de modelagem molar tipo campo de força Sybyl, os hidrogênios da face oposta ao grupo OH em estudo foram fixados, não se permitindo seu movimento durante os cálculos. Estes modelos serão empregados posteriormente na discussão dos resultados dos sistemas suportados diretamente sobre o suporte e sobre sílica funcionalizada com espaçadores horizontais.

De acordo com o tipo de preparação industrial, a sílica pode ser do tipo granular ou globular. A sílica granular possui uma forma compacta, com superfície plana, sem estrutura de cavidades. Já a sílica globular é seca a partir do método de *spray-dry*, possuindo uma estrutura secundária que é formada a partir da adesão de diversos fragmentos granulares.<sup>[151]</sup>



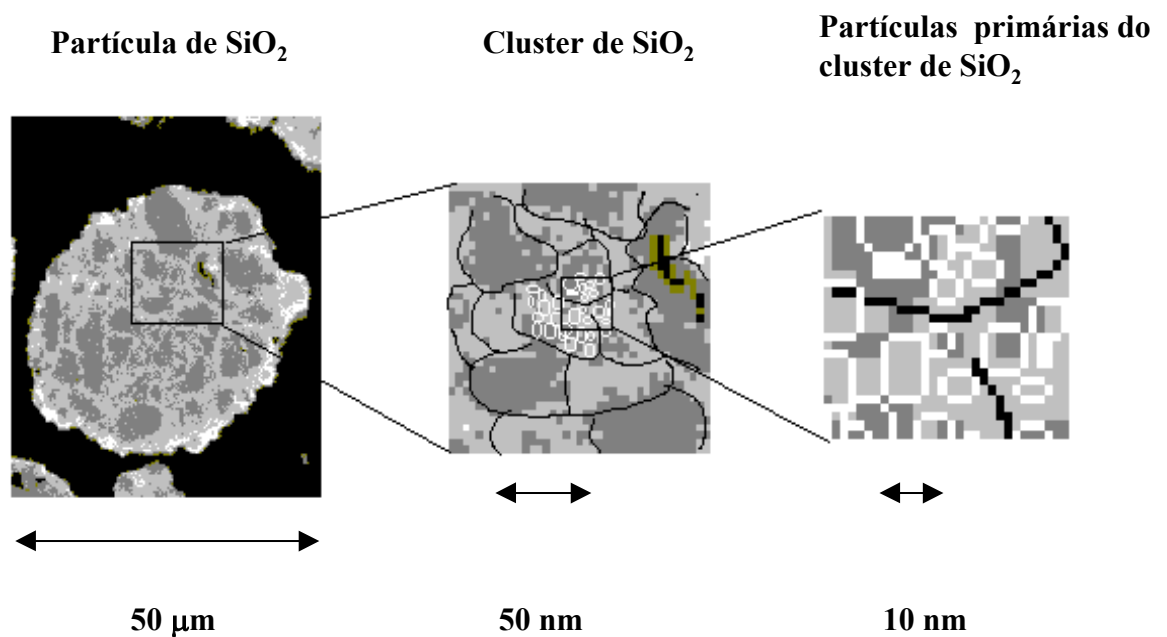
**Figura 5.1.2.** Micrografia de SEM-EDX da sílica Sylopol 948

A sílica utilizada na preparação dos catalisadores deste trabalho foi do tipo globular (Sylopol 948)(Fig. 5.1.2.). Contudo, como podemos observar nas micrografias seguintes, sua estrutura interna não é homogênea, possuindo partes granulares compactas. (Fig. 5.1.3).



**Figura 5.1.3.** Micrografia de SEM-EDX de partículas granulares e globulares

A sílica globular é composta de macropartículas de aproximadamente 10 nm, que formam o sistema poroso. Estas partículas primárias compõem as menores unidades da sílica gel. A aglomeração destas partículas primárias é que construirá os micro e meso poros. Na Figura 5.1.4. a seguir, temos um modelo proposto para a macro e micro estrutura da sílica gel globular de acordo com a referência 151.



**Figura 5.1.4.** Modelo para macro e micro estrutura da sílica globular. <sup>[151]</sup>

A principal influência da estrutura das partículas de sílica está relacionada com as características físicas finais do material. Estas características são representadas através da área superficial e diâmetro médio de poro. Comparamos na Tabela 5.1.1. a seguir as características da sílica Sylopol 948 e de outras sílicas.

**Tabela 5.1.2.** Comparação entre as características físicas das sílicas.<sup>[151,152]</sup>

Tipo de Sílica	Sylopol 948	Sylopol 956	Sylopol 2104
Área específica* (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	255	230	317
Diâmetro médio de poro (nm)	24,8	28,4	10-20

\*determinada pelo método BET.

Conforme anteriormente mencionado, estas características têm influência principalmente na imobilização do catalisador metalocênico e na fragmentação do suporte durante o processo de polimerização.<sup>[153]</sup> O diâmetro médio de partícula influencia no período de indução inicial antes de atingir-se um máximo de atividade catalítica. Sistemas catalíticos com menor diâmetro médio de partícula resultaram em menores períodos de indução, provavelmente devido a menores problemas de difusão do monômero no interior da partícula de catalisador.<sup>[151]</sup>

Com relação ao teor de metaloceno imobilizado, em estudos anteriores, a sílica Sylopol 948, quanto comparada à sílica 956, resultou em um maior teor do metaloceno (Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>) imobilizado, quando este era suportado diretamente sobre sílica. Diante das mesmas condições de ativação, foi concluído que este comportamento deve-se à maior área superficial da sílica Sylopol 948.<sup>[152,154]</sup>

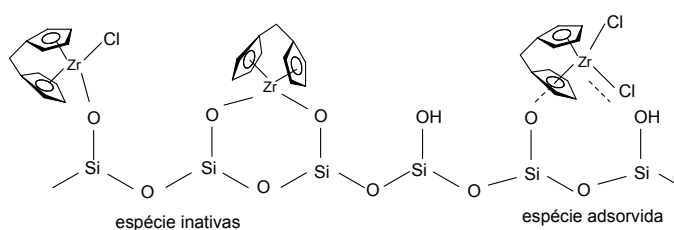
*Na etapa seguinte do trabalho, o objetivo específico maior foram as modificações químicas na superfície da sílica, de maneira que escolhemos a sílica Sylopol 948 por ser uma sílica granular com alta superfície específica e maior capacidade de imobilização de metaloceno, de acordo com nossos estudos anteriores.*

## 5.2. Métodos de heterogeneização de catalisadores metallocênicos

De acordo com a literatura,<sup>[40,129,155-158]</sup> entre as principais rotas preparatórias para a imobilização de metallocenos em suportes estão:

1. a imobilização do metalloceno diretamente no suporte;
2. a imobilização de MAO no suporte, seguido de reação com o metalloceno;
3. o uso de espaçadores entre o suporte e o catalisador metallocênico.
4. a imobilização dos ligantes do metalloceno seguido de reação com o haleto de zircônio, titânio ou outro metal de transição;

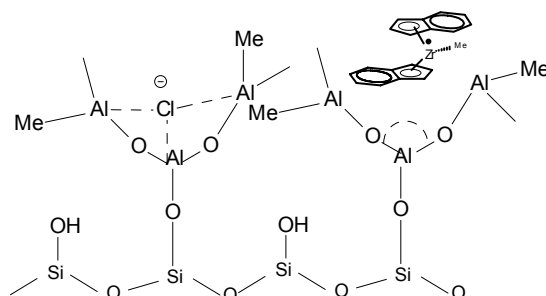
Os sistemas preparados através do *método 1* são muito pouco ativos, quando cocatalisados por compostos alquil-alumínio convencionais e apresentam uma maior atividade quando o cocatalisador é o MAO.<sup>[159]</sup> Chien e He observaram que os catalisadores  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  (**1**) e  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}_2$  imobilizados diretamente sobre  $\text{SiO}_2$  mostraram-se inativos para a copolimerização de etileno-propileno e propôs as estruturas do Esquema 5.2.1 para a representação das espécies inativas.<sup>[159]</sup> Outros autores, entretanto encontraram atividade para outros sistemas metallocênicos diretamente suportados sobre sílica.<sup>[160-162]</sup>



Esquema 5.2. 1

Em relação ao *método 2*, onde há pré-contato da sílica com MAO, propõe-se que o processo de fixação do metalloceno envolva as seguintes etapas: MAO reage com os grupos hidroxila da superfície da sílica para formar a ligação estável Si-O-Al; a superfície do MAO remove os íons Cl<sup>-</sup> do  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ , por exemplo, e produz as espécies catiônicas metilansa-zirconoceno, sendo que estas espécies são estabilizadas pelos complexos metilaluminoxanos em forma de coroa (Esquema 5.2.2.).<sup>[163]</sup> Este complexo é bastante estável à dissociação. Recentes estudos teóricos revelaram que o MAO está provavelmente ancorado na superfície por mais de um ponto.<sup>[163]</sup> Foi ainda investigada a possibilidade do MAO adicionado extrair

este complexo da superfície através da reação com o sistema suportado (lixiviação), porém depois da filtração e reação do sobrenadante, nenhum polímero foi produzido em 1 h de reação.<sup>[159]</sup> Outros estudos relataram que cerca de 10-20 % do teor inicialmente imobilizado é lixiviado em sistemas como  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-MAO/SiO}_2$ , onde há adicional pré-contato entre o MAO e o catalisador suportado antes da reação de polimerização.<sup>[161,162,164]</sup>



Esquema 5.2.2

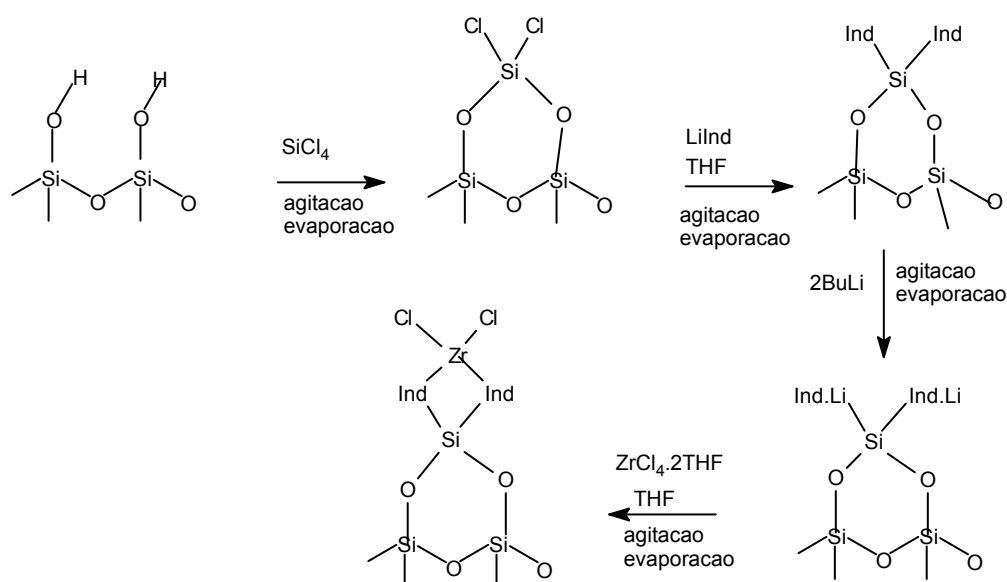
Uma variante recente da utilização do MAO como agente de funcionalização da sílica é a reação prévia do catalisador com MAO (pré-contato) e a reação posterior de imobilização deste complexo com a superfície da sílica. Embora anteriormente tenha sido apresentado como um método que produz catalisadores inativos, atualmente tem sido reivindicada como a melhor rota para a imobilização do catalisador metalocênico.<sup>[165]</sup>

A funcionalização do suporte através de compostos tipo boranos e boratos tem sido também utilizada no ancoramento de compostos metalocênicos sobre a superfície da sílica. Autores reivindicam como vantagens o aumento da atividade, o fácil acesso do monômero ao centro ativo e a prevenção de lixiviação do catalisador durante o processo de polimerização.<sup>[166]</sup> Cabe salientar que, nesse caso, boranos e boratos atuam como cocatalisadores, dispensando o uso de MAO. A reação estequiométrica entre boranos e metalocenos gera espécies catiônicas ativas, porém produzindo polímeros de baixa massa molar média.



O uso de espaçadores horizontais sobre a superfície da sílica (*método 3*) demonstrou levar a um aumento da atividade na polimerização de etileno, usando-se compostos tais como  $\text{Ph}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  e  $\text{Me}_2\text{HSiCl}$  como modificadores da sílica, provavelmente porque evitam reações secundárias dos compostos metalocênicos que levariam por sua vez a uma redução na atividade.<sup>[167]</sup> As interações entre o zirconoceno, a sílica e os espaçadores também foram modeladas.<sup>[168]</sup> A atividade catalítica para a polimerização de etileno também foi aumentada com o uso de  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ , seguido de MAO, antes da imobilização de  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$ .<sup>[169]</sup> Outros usos para os espaçadores têm como objetivo o aumento da acessibilidade do monômero aos sítios catalíticos.<sup>[170]</sup>

O *método 4*, consiste na imobilização química dos ligantes seguida da reação com o sal metálico, de acordo com o Esquema 5.2.3. por exemplo.<sup>[171]</sup> Recentemente, este método foi estendido para suportes baseados em sílica xerogel.<sup>[172,173]</sup>



Esquema 5.2. 3

Os *métodos 1 a 4* anteriormente descritos estão basicamente relacionados às modificações químicas realizadas no suporte. Considerando apenas o *processo de imobilização*, poderemos ter diferente distribuição destes componentes na partícula da sílica. Um dos processos mais citados na literatura para a imobilização de metalocenos é o enxerto (*grafting*).<sup>[174,175]</sup> Neste processo o complexo de metal de transição é solubilizado em um solvente orgânico e colocado em contato com suporte; os grupos cloro, alcoxi ou hidreto do complexo metálico reagem com os grupos silanóis da sílica e a solução restante pode ser filtrada ou evaporada.<sup>[176,177]</sup> O catalisador também é posteriormente lavado com pequenas alíquotas do mesmo solvente, para garantir-se que as espécies remanescentes estejam quimicamente ligadas ao suporte.

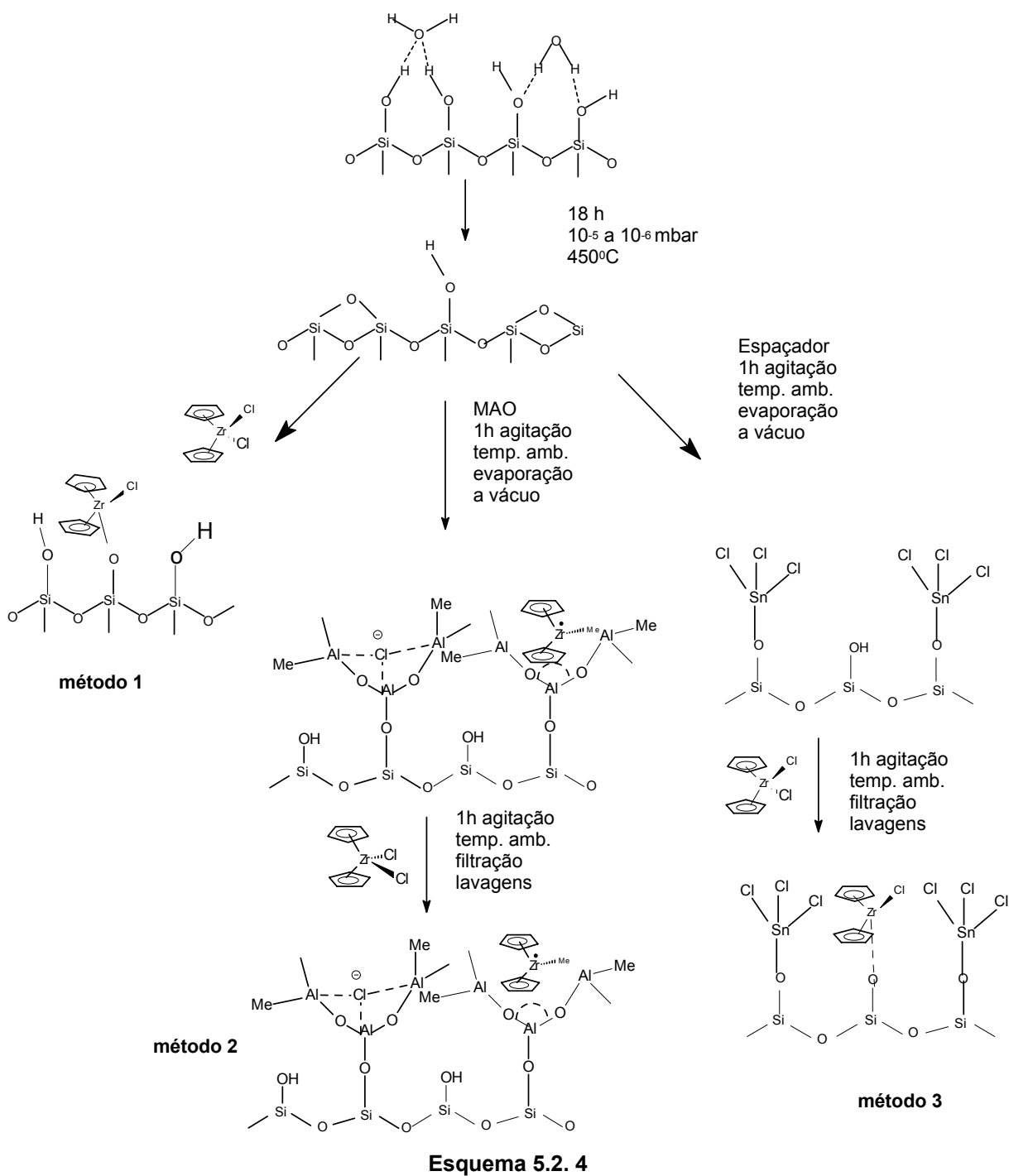
Uma variante deste processo, que envolve a vaporização da solução de catalisador e de cocatalisador antes do contato com o suporte em um leito fluidizado, foi aplicado recentemente pela empresa Witco GmbH para a imobilização dos compostos metalocênicos.<sup>[178]</sup> Os inventores reivindicam que este processo leva a uma maior homogeneidade na distribuição dos componentes catalíticos na superfície da sílica. Através da adição de TMA e água em diferentes partes do reator de leito fluidizado, este processo leva à formação de uma partícula livre de MAO no seu interior, permitindo a reprodução da morfologia do suporte no polímero.<sup>[178]</sup> Recentemente, um processo onde o catalisador é suportado *in-situ* foi estudado, eliminando a etapa de preparação do catalisador através da sua preparação direta no reator de polimerização.<sup>[179-181]</sup> Os sistemas catalíticos produzidos *in-situ* garantem uma maior distribuição de comonômeros na cadeia polimérica e uma distribuição mais larga de massa molar média que os análogos homogêneos.

O Esquema 5.2.4 ilustra os três métodos de imobilização de metalocenos empregados nesse trabalho, a seguir descritos.

No **método de preparação 1** a sílica (Sylopol 948) foi ativada por 18 horas, a 450 °C e 10<sup>-6</sup> mbar e a seguir colocada em contato com o catalisador metalocênico escolhido.

No **método de preparação 2**, sílica ativada nas mesmas condições foi reagida com MAO (2, 6, 10 ou 12% p/p) por uma hora e a seguir o suporte MAO/SiO<sub>2</sub> foi reagido com o precursor catalítico desejado e filtrado.

No **método de preparação 3** a sílica ativada a 450 °C por 18h e vácuo 10<sup>-6</sup> mbar, e foi previamente impregnada com o composto designado (Bu<sub>3</sub>SnH, Me<sub>2</sub>SiHCl, VOCl<sub>3</sub>, PMHS ou SnCl<sub>4</sub>) durante 1 hora na temperatura ambiente, seguida de reação com metalocenos.



*A seguir, serão analisados os catalisadores resultantes das preparações pelos três métodos. Os sistemas catalíticos foram analisados por um conjunto de técnicas espectroscópicas complementares.*

### 5.3. Método 1 - sistemas suportados diretamente sobre sílica

Neste trabalho foram preparados 4 sistemas suportados de acordo com o método 1. Na Tabela 5.3.1. estão dispostos os teores de Zr fixados, a partir de um teor inicial de Zr na preparação do catalisador de 1,5% p/p Zr/SiO<sub>2</sub>.

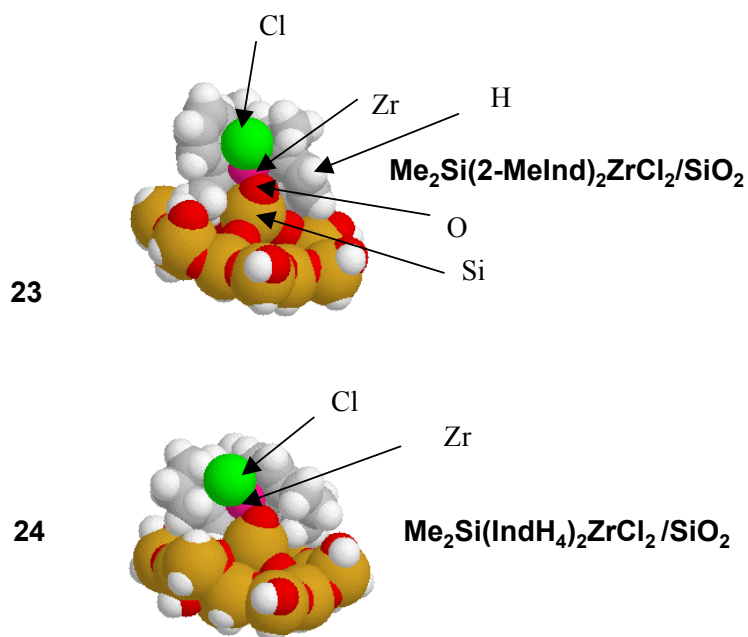
**Tabela 5.3.1** Teores de Zr fixados.

Sistema Catalítico	Zr % p/p
Et(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	0,42 <sup>c)</sup>
Et(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	0,25 <sup>d)</sup>
Me <sub>2</sub> Si(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	0,43 <sup>d)</sup>
Me <sub>2</sub> Si(2-MeInd) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> <sup>b)</sup>	1,59 <sup>d)</sup>

Preparados no a) IQ-UFRGS b) MPI;  
Teor de metal determinado por c) RBS d) ICP-OES.

Com relação ao teor de metal fixado, podemos ver que o sistema metalocênico Me<sub>2</sub>Si(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (**23**) possui um teor de imobilização de Zr superior aos demais metalocenos estudado.

No Esquema 5.3.1, comparamos a fixação de dois destes catalisadores sobre um *cluster* de sílica. Do ponto de vista estérico, vemos que o sistema Me<sub>2</sub>Si(IndH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (**24**) parece ocupar um maior volume sobre a superfície da sílica, impedindo provavelmente o acesso de outras moléculas em solução aos grupos silanóis remanescentes. Já o sistema Me<sub>2</sub>Si(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (**23**) é mais rígido devido aos grupos indenis, levando a um menor impedimento estérico da superfície e assim provavelmente garantindo um maior teor de fixação.



Esquema 5.3.1

Na Figura 5.3.1. a seguir temos os espectros dos catalisadores puros e do ligante indenil obtidos em estado sólido por UV-DRS.

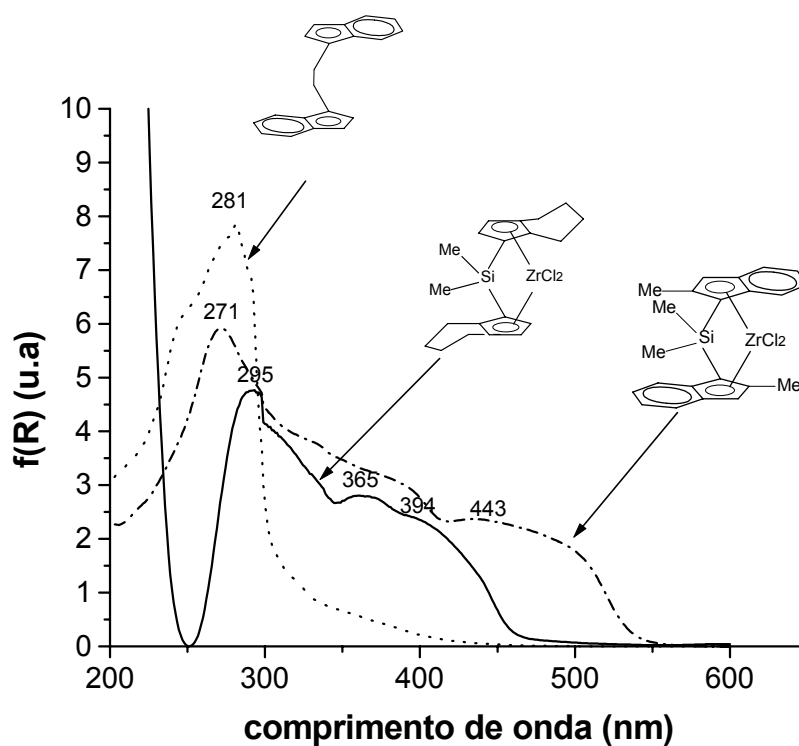
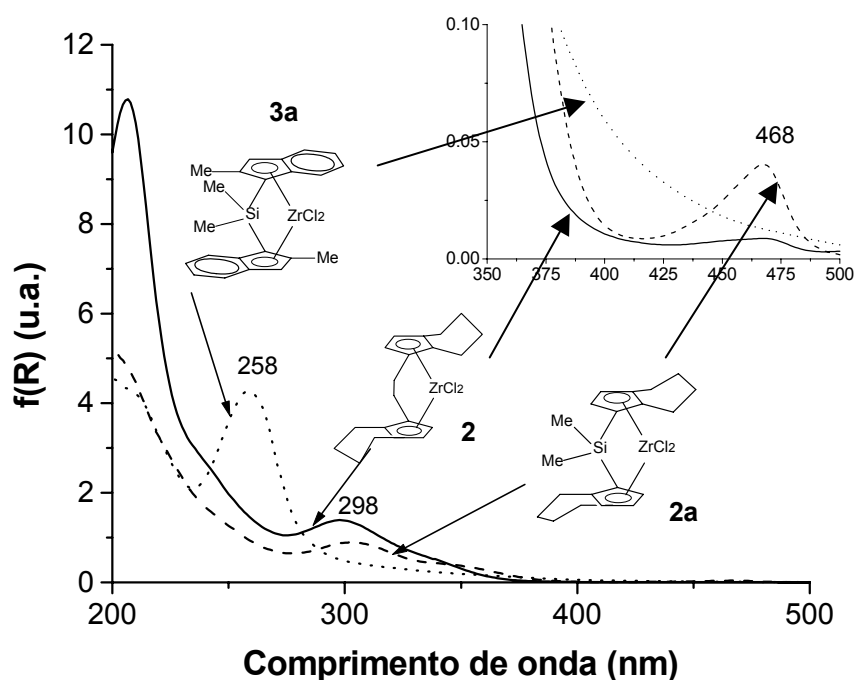


Figura 5.3.1 Espectro de UV-DRS do ligante indenil e dos catalisadores  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{2-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  (3a) e  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  (2a).

Na Figura 5.3.1, os espectros dos catalisadores sólidos demonstram a mesma tendência observada para o sistemas metalocênicos em solução, onde a hidrogenação do anel leva à absorção em um menor comprimento de onda. Já o grupo aromático do ligante indenil absorve em 281 nm devido às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ , indicando que as absorções a menores comprimentos de onda observadas nos complexos metalocênicos são provavelmente devido à aromaticidade desse ligante.

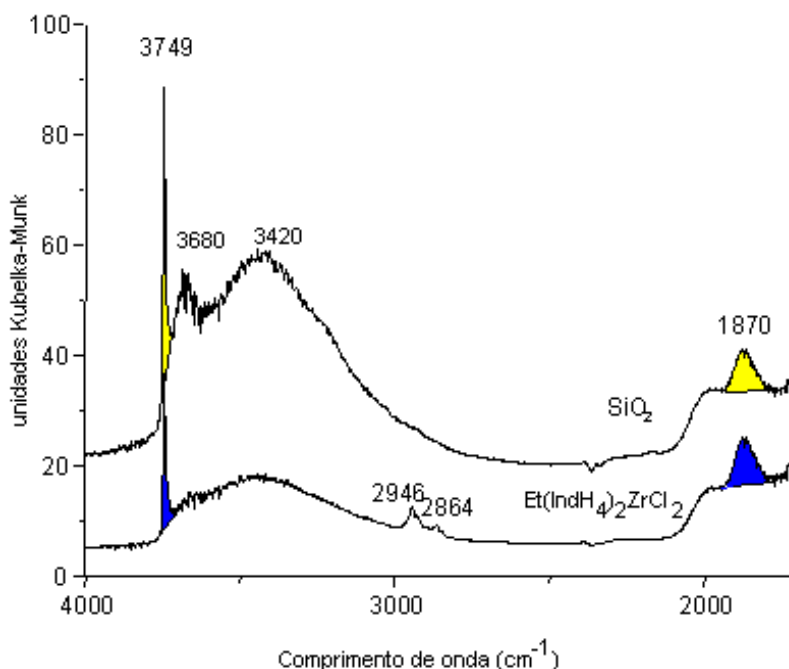
Na Figura 5.3.2 temos o espectro de três sistemas suportados diretamente sobre sílica. Comparando as figuras 5.3.1 e 5.3.2 observamos que as absorções a comprimentos de onda mais alto desaparecem quando o composto é suportado diretamente sobre sílica. Isto ocorre devido à substituição de um ou dois grupos cloro do zirconoceno pela reação com os grupos silanóis isolados da sílica e o conseqüente deslocamento da banda devido à LMCT. As bandas predominantes são relativas à aromaticidade do ligante ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ), onde o sistema  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2/\text{SiO}_2$  possui uma absorção a 258 nm e os sistemas tetrahydro possuem absorções em torno de 298 nm.



**Figura 5.3.2** Espectro de UV-DRS dos sistemas metalocênicos suportados diretamente sobre sílica:  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  (**3a**),  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  (**2**) e  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  (**2a**).

Podemos observar também na Fig. 5.3.2 uma absorção pouco intensa a 468 nm e que provavelmente corresponde à leve cor violeta do sistema. Essa absorção poderia ser atribuída

a espécies resultantes da interação deste catalisador com a sílica. Sistemas metalocênicos com ligantes indenis substituídos por grupamentos siloxanos mostraram a diminuição da energia LMCT com relação ao complexo original homogêneo.<sup>[100]</sup>



**Figura 5.3.3** Espectro de DRIFTS da sílica pura (ativada a 450 °C sob vácuo) e do sistema catalítico  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2/\text{SiO}_2$  (**2**).

Na Figura 5.3.3. temos o espectro de DRIFTS da sílica termicamente ativada e do sistema  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  (**2**) suportado diretamente sobre sílica. Na região relativa às vibrações  $\nu(\text{OH})$  temos três bandas características:  $3749\text{ cm}^{-1}$ , relativa aos grupamentos silanóis isolados, e outras duas mais largas centradas em  $3680\text{ cm}^{-1}$  e  $3420\text{ cm}^{-1}$ ; a primeira delas pode ser atribuída a grupos OH intraglobulares, enquanto a segunda a interações intermoleculares de grupos OH em ponte.<sup>[182]</sup> No espectro do sistema  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2/\text{SiO}_2$  observamos o aparecimento de duas bandas  $\nu(\text{C-H})$  alifáticas a  $2946$  e  $2864\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas respectivamente às vibrações  $\nu(\text{CH}_2)$  assimétricas e  $\nu(\text{CH}_2)$  simétricas dos ligantes.

Como podemos ver pelo espectro do catalisador suportado temos um consumo das bandas relativas aos grupos OH isolados, intraglobulares e intermoleculares. Desta forma, com base na metodologia proposta por Guimarães,<sup>[183]</sup> calculamos o percentual de grupos OH isolados reagidos na superfície através do método de razões de áreas, utilizando-se um padrão interno. O cálculo foi realizado tomando-se a área da banda relativa aos grupos OHs isolados, a  $3749\text{ cm}^{-1}$ , na sílica pura dividindo-se pela área de uma banda relativa à vibração estrutural harmônico da sílica a  $1870\text{ cm}^{-1}$  (padrão interno), considerada não afetada pelos diferentes tratamentos.<sup>[182]</sup> Este valor foi considerado como representante dos 100% dos grupos OH

isolados em nossas condições de ativação da sílica. Comparando esta mesma razão de áreas para o catalisador diretamente suportado sobre sílica, medimos o teor de OH remanescente na superfície relativamente à sílica pura (Tabela 5.3.2).

**Tabela 5.3.2** Teor de grupos OH isolados residuais na superfície da sílica.

amostra	$A_{OH}$ 3749 $\text{cm}^{-1}$ (u.a.)	$A_{padr\tilde{a}o}$ 1870 $\text{cm}^{-1}$ (u.a.)	$A_{OH}/$ $A_{padr\tilde{a}o}$	% OH livres	%OH consumidos
SiO <sub>2</sub>	287,95	234,8	1,22	100	0
Et(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	569,16	1043,71	0,54	44	56

Desta forma podemos concluir que existem cerca de 40 % de grupos silanóis que não reagiram com o precursor catalítico, devido provavelmente ao efeito estérico dos ligantes do catalisador metalocênico que não permitiu o acesso a estes sítios OH remanescentes.



### ***Performance catalítica dos sistemas suportados diretamente sobre sílica***

Na Tabela 5.3.3 é avaliada a *performance* catalítica dos sistemas suportados preparados pelo método 1, isto é, o metaloceno suportado diretamente sobre sílica.

**Tabela 5.3.3** Avaliação da *performance* catalítica dos sistemas suportados diretamente sobre sílica. Condições de polimerização: razão E/P na alimentação = 60/40; [Zr]= $1 \cdot 10^{-5}$  mol/L; Al/Zr = 2000; Tolueno; 40 °C.

Catalisador/SiO <sub>2</sub>	Zr % p/p	rend. (g)	at. <sup>a)</sup>	fração molar de propileno no polímero	Mw.10 <sup>-5</sup> (g/mol)	PD	T <sub>fusão</sub> (°C)	Tg (°C)
Et(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> (A)	0,42 <sup>b)</sup>	2,34	4,33	0,15	2,62	3,2	47	n.d.
Et(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> (B)	0,25 <sup>c)</sup>	2,38	8,10	0,14	3,12	2,0	51	n.d.
Me <sub>2</sub> Si(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	0,43 <sup>c)</sup>	0,50	1,37	0,14	2,80	2,4	51	n.d.
Me <sub>2</sub> Si(2-MeInd) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	1,59 <sup>c)</sup>	0,39	0,22	0,28	4,65	7,4	-3/126	-53,0

a) gpol/(h.molZr)\*10<sup>-5</sup> b) RBS c) ICP

Quanto ao teor de metal imobilizado, este já foi discutido anteriormente e podemos observar uma discrepância quanto aos valores de metal imobilizados analisados por diferentes técnicas, no caso do catalisador Et(IndH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> suportado. Acreditamos que o valor mais baixo observado por ICP deve-se a uma digestão incompleta ou a perdas durante a lavagem e filtração do analito na etapa de abertura de amostra. Embora apresentem diferentes atividades, a massa molar média e teor de etileno incorporado deste catalisador são similares nos dois casos.

Como podemos ver, o Et(IndH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> foi o sistema mais ativo invertendo sua posição com o sistema Me<sub>2</sub>Si(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> que é mais ativo na forma homogênea (vide Figura 4.2.1). Desta forma, embora o precursor Me<sub>2</sub>Si(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> apresente um maior teor de fixação, é provável que a maioria das espécies zirconocenos geradas na superfície não são ativas para a copolimerização.

Sob as mesmas condições de reação, estes sistemas suportados diretamente sobre sílica conduzem a uma baixa incorporação de propileno no copolímero, levando a maiores teores de etileno que no caso homogêneo (Figura 4.2.1). Esse fato deve-se provavelmente ao efeito

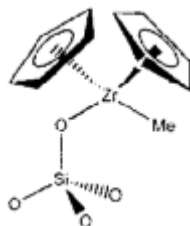
estérico do suporte que dificulta a coordenação do monômero mais volumoso que é o propileno.

Os sistemas estudados parecem seguir a mesma tendência com relação à massa molar média observada em fase homogênea, mas produzem massas molares médias maiores que os observados para o caso homogêneo (Figura 4.2.1), provavelmente devido à diminuição das reações de eliminação  $\beta$  e de transferência de cadeia para o monômero.<sup>[55,153]</sup> A polidispersão sofreu um alargamento apenas para o sistema  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ , sendo que os demais sistemas apresentaram uma polidispersão próxima a 2.

Quanto às propriedades térmicas observamos para todos os sistemas uma faixa de fusão larga, centrada na temperatura indicada na Tabela 5.3.3. Esta temperatura de fusão está de acordo com o teor de etileno nos copolímeros. Como podemos ver, a diminuição do teor de etileno para o sistema  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ , leva ao aparecimento de uma  $T_{\text{fusão}}$  a temperatura mais baixa ( $-3,0^\circ\text{C}$ ) e a observação de uma  $T_g$ , comportamento característicos deste copolímeros.<sup>[184]</sup> A alta polidispersão obtida para este mesmo pode ser explicada pela formação de uma mistura de copolímero com polietileno, caracterizado pela  $T_{\text{fusão}}$  a  $126^\circ\text{C}$ , observada na Tabela 5.3.3. para este sistema catalítico.

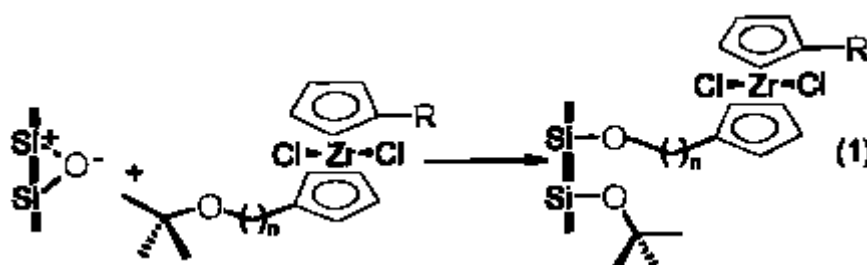
A estrutura desses sistemas metalocênicos suportados diretamente sobre sílica e seu mecanismo de ativação externa pelo MAO não foram ainda completamente elucidados. Conforme anteriormente mencionado, muitos sistemas metalocênicos são inativos quando suportados diretamente sobre sílica.<sup>[83]</sup> Porém existem exemplos de sistemas ativos, e que geralmente possuem uma atividade menor que os sistemas homogêneos, produzindo polímeros de altas massas molares.<sup>[160]</sup> Sistemas testados por nosso grupo de pesquisa foram ativos, quando suportados diretamente sobre sílica.<sup>[185]</sup> Recentemente, Kaminsky *et al.* observaram que este método pode levar a um equilíbrio entre espécies química- ou fisicamente adsorvidas na superfície da sílica.<sup>[108]</sup>

Por outro lado, Basset<sup>[186]</sup> *et al.* observaram que a espécie monometilada formada provavelmente a partir da espécie monoclorada **25** não era ativa quando suportada sobre sílica ativada a  $500^\circ\text{C}$ .



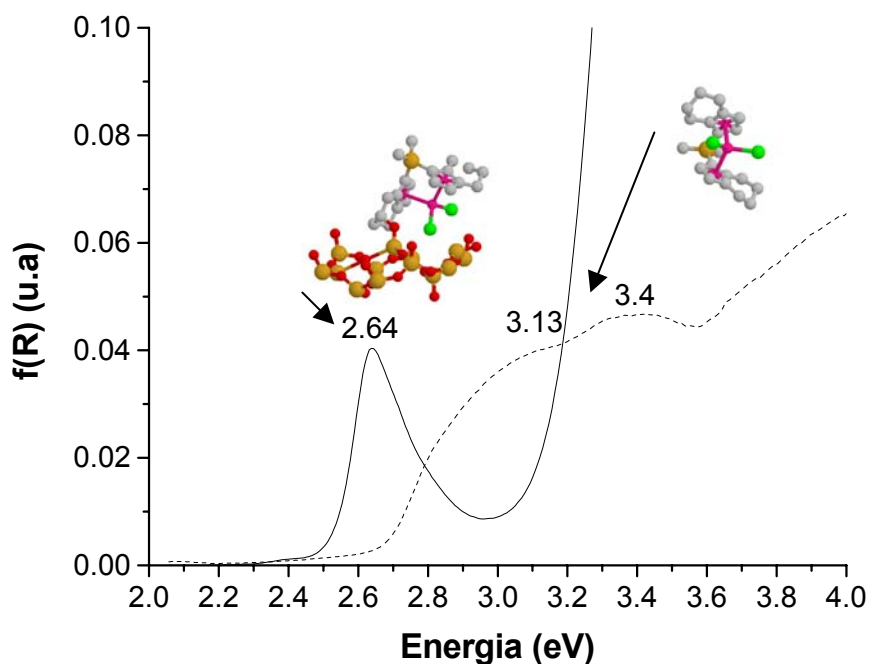
Desta forma, é muito provável que a espécie ativa neste caso seja formada através da alquilação de uma espécie adsorvida fisicamente na sílica, ou interagindo de alguma outra forma sem estar interagindo diretamente com o centro metálico.

Tendo em vista que a reação de superfície possa gerar espécies inativas, a espécie ativa seria aquela que interagiria através do ligante com os grupos OHs da sílica. Na literatura<sup>[80]</sup> já foi observado, experimental- e teoricamente, que a substituição de H dos substituintes por grupos tipo siloxanos leva a uma diminuição da energia LMCT. Mais ainda, recentemente, o ancoramento através de grupos siloxano ligados ao anel Cp do metaloceno, serviu de base para a síntese de catalisadores suportados sobre sílica cataliticamente ativos para a polimerização de etileno (Esquema 5.3.2).<sup>[123]</sup>



Esquema 5.3. 2

Dessa forma, observando os deslocamentos dos máximos de absorção na Figura 5.3.4, vemos que após a heterogeneização do catalisador sobre a sílica, temos o surgimento de uma banda em energia menor (2,64 eV), que pode ser atribuída a este tipo de espécie adsorvida.



**Figura 5.3. 4** Espectro de UV-DRS dos sistemas  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  puro (- -) e suportado (-) diretamente sobre sílica.

### ***Conclusões parciais***

Os sistemas suportados diretamente sobre sílica mostraram-se ativos para a obtenção de copolímeros com altas massas molares, provavelmente devido a sua baixa incorporação de comonômero (propileno) e diminuição das reações de eliminação  $\beta$  e de transferência de cadeia para o monômero.

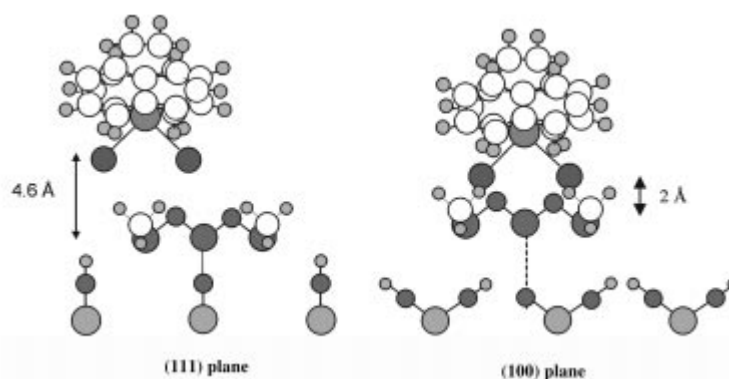
O sistema  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  (**3a**) suportado apresentou o maior teor de imobilização de metal, porém isto não significou uma maior atividade. Já o sistema  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  (**2**) mostrou-se mais ativo para uma menor imobilização de metal. Os sistemas produziram copolímeros de maior massa molar média em comparação aos sistemas homogêneos, sendo que o sistema  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  (**3a**) suportado manteve a tendência de produção do copolímero com maior massa molar, porém com menor incorporação de comonômero.

Para todos os sistemas suportados a incorporação de comonômero foi menor que nos sistemas homogêneos correspondentes, provavelmente devido a maior dificuldade de acesso aos sítios catalíticos ativos.

*A seguir será apresentado os resultados obtidos com os sistemas metalocênicos suportados sobre sílica funcionalizada com MAO.*

### 5.4. Método 2 - Tratamento com MAO

A modificação da superfície da sílica com MAO é o processo de funcionalização mais utilizado, principalmente por evitar prováveis reações de desativação do catalisador<sup>[187]</sup> através do consumo prévio dos grupos OH da superfície da sílica<sup>[188]</sup> além de possibilitar uma pré-ativação do catalisador sobre o suporte. Esta pré-ativação possibilitará sua utilização diretamente em fase gasosa nos processos de leito fluidizado.<sup>[189-191]</sup> Por outro lado, mesmo nos processos tipo *slurry* é necessária a utilização de sistemas suportados para a viabilização de processos de transporte e manuseio do catalisador. O suporte do sistema catalítico permite ainda o controle morfológico, que se dá pela replicação da morfologia do catalisador suportado na morfologia do polímero.<sup>[192]</sup> Outra vantagem ainda é a diminuição da quantidade de MAO necessária no meio reacional e uma conseqüente diminuição de custos.<sup>[193]</sup> Os menores teores de MAO utilizados para o sistema heterogeneo têm sido justificados pela utilização da sílica no papel de estabilizador estérico do MAO em meio homogêneo desempenhando assim um dos papéis atribuídos ao MAO.<sup>[74]</sup>



Esquema 5.4.1

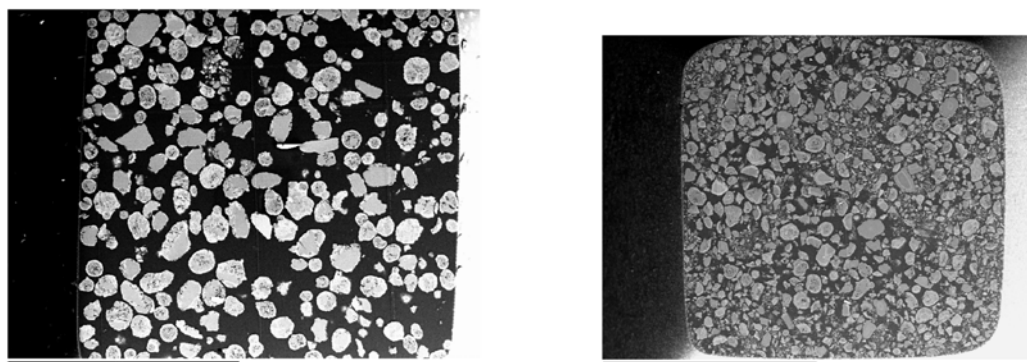
No Esquema 5.4.1. temos a estrutura proposta na literatura para as espécies resultantes da heterogeneização deste composto sobre sílica pré-tratada com MAO.<sup>[194]</sup> Esta reação ocorrerá preferencialmente na face (111), sendo a face (100) desfavorável para a formação do composto catiônico. Estudos teóricos também indicam que a funcionalização por MAO evita algumas formas de adsorção do propileno.<sup>[195]</sup>

Tendo em vista objetivos futuros de desenvolvimento de catalisadores para processos em leito fluidizado, onde a morfologia do catalisador terá importante papel, passamos a analisá-la a seguir. No decorrer deste capítulo também serão analisados os parâmetros de

preparação do catalisador suportado que influenciarão no teor final de metal imobilizado bem como nas características finais dos copolímeros sintetizados.

### ***Morfologia***

Nas figuras seguintes, foi realizado o acompanhamento da morfologia da sílica durante o processo de preparação do catalisador suportado.



(a)

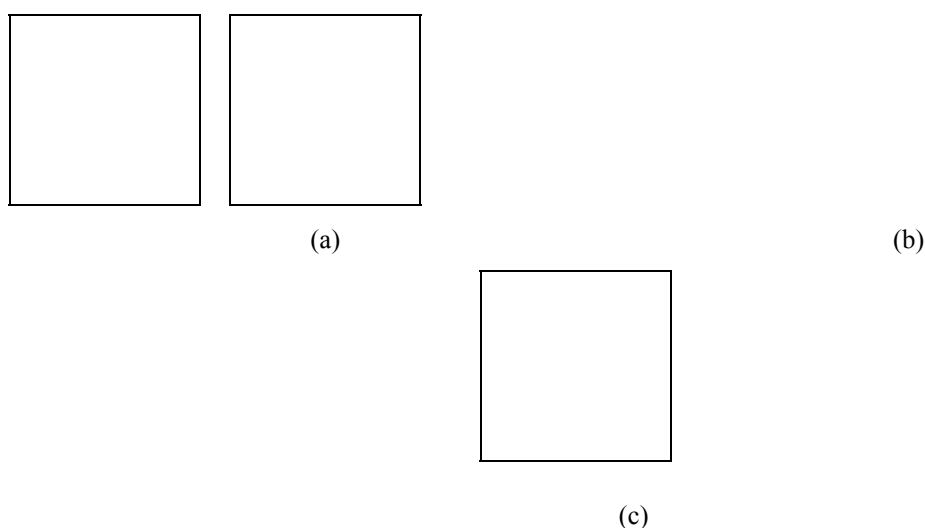
(b)

(c)

**Figura 5.4.1** Micrografia de SEM-EDX da (a) sílica; (b) sílica funcionalizada com MAO 10 % Al/SiO<sub>2</sub>; (c) após a imobilização do metaloceno Me<sub>2</sub>Si(IndH<sub>4</sub>)ZrCl<sub>2</sub> (**2a**). (Escala 3cm = 500µm)

Quanto à morfologia destes sistemas, observamos que as partículas iniciais de sílica (Fig. 5.4.1a) fragmentam-se parcialmente após o tratamento com MAO (Fig.5.4.1b) e posteriormente após a imobilização com o catalisador (Fig.5.4.1c). De acordo com estudos anteriores para sistemas tipo Ziegler suportados sobre sílica,<sup>[196]</sup> isto está relacionado ao tipo de sistema de agitação utilizado. Hahn<sup>[196]</sup> observou que a agitação magnética leva a uma diminuição no volume médio das partículas. O atrito entre a barra magnética e as paredes do recipiente levam ao esfrelamento do grão. O uso de agitador mecânico pode reduzir este fenômeno.

A análise de microscopia eletrônica com Raios-X (EDX) permitiu-nos analisar basicamente a distribuição de Al na seção transversal do catalisador. A análise do teor de zircônio não foi possível devido aos baixos percentuais de metal impregnado (em torno de 1% de Zr p/p), que ficam abaixo do limite de detecção da técnica para esse elemento.<sup>[197]</sup> Na Figura 5.4.2., comparamos a distribuição de Al em partículas de sílica com diferentes teores de Al.

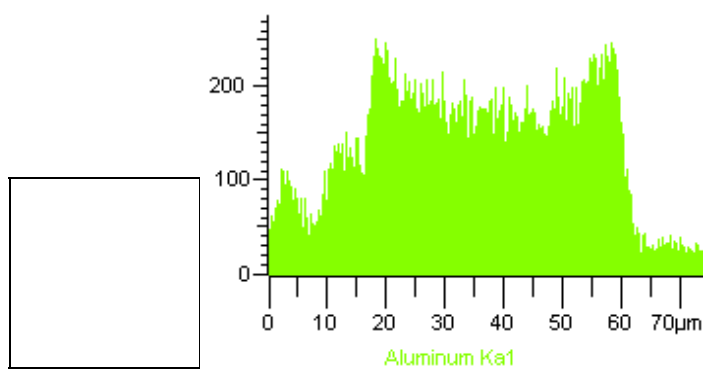


**Figura 5.4.2** Micrografia de SEM-EDX da distribuição do Al na sílica sob diferentes concentrações de MAO para o sistema catalítico  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ : (a) 1,7 % (b) 7,2 % e (c) 23,4% p/p Al/SiO<sub>2</sub>

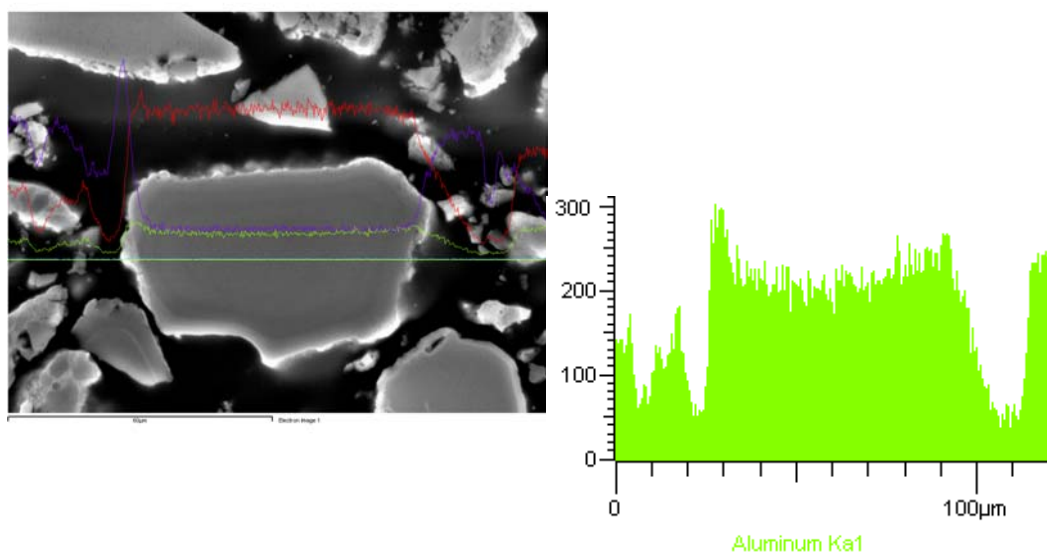
Na Figura 5.4.2.a podemos ver a micrografia de EDX do sistema catalítico  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$  com teor médio de Al de 1,7% p/p determinado por ICP. Podemos observar que o Al está praticamente concentrado na superfície da partícula, sendo que no interior vemos apenas o sinal correspondente ao ruído na análise. Conforme aumentamos o teor de Al (Figuras 5.4.2.b e c ), verificamos que ocorre uma cobertura maior da partícula.

A distribuição de MAO na partícula independe do tipo de partícula que está sendo impregnada, seja ela globular (Figura 5.4.3) ou granular (Figura 5.4.4).





**Figura 5.4.3** Distribuição de Al em partícula de sílica granular .  
Sistema catalítico:  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{IndH}_4)\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$



**Figura 5.4.4** Distribuição de Al em partícula de sílica globular.  
Sistema catalítico:  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{IndH}_4)\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$

### ***Variáveis significativas na preparação do suporte funcionalizado por MAO***

Em estudo prévio realizado por nosso grupo de pesquisa foram determinadas as isotermas de adsorção de MAO e  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  em sílica.<sup>[152]</sup> Alguns parâmetros experimentais na preparação de catalisadores suportados a partir de  $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$  foram estudados, entre eles a temperatura de *grafting*, que demonstrou influenciar no teor de metal suportado e na atividade.<sup>[154]</sup> Baseado nestes resultados prévios, foram realizados estudos para avaliar a influência da temperatura de imobilização, da concentração inicial de MAO e de metaloceno para sistemas  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  suportados em sílica modificada com MAO.

Os catalisadores suportados foram preparados segundo um plano fatorial (saturado)  $2^3$ . A aplicação do planejamento experimental permite a otimização do número de experimentos e um acesso conveniente às incertezas experimentais intrínsecas aos dados analíticos. Este plano consiste em uma matriz de  $2^3$  experimentos para a avaliação do efeito de 3 variáveis e dos efeitos combinados destas. A matriz de experimentos foi montada de acordo com os fatores mostrados na Tabela 5.4.1, onde as variáveis foram estudadas em dois níveis (+ e -).

**Tabela 5.4.1** Condições experimentais e teores de metais imobilizados.

Prep.	Fatores			Respostas <sup>a)</sup>			
	T	% Zr/SiO <sub>2</sub>	% Al/SiO <sub>2</sub>	% Zr/SiO <sub>2</sub>	% Al/SiO <sub>2</sub>	Al/Zr molar	Zr FWHM <sup>b)</sup> (eV)
1	+	+	+	1,2	7,8	21,4	2,0
2	+	+	-	1,8	6,6	12,5	2,6
3	+	-	+	0,7	13,0	66,4	2,3
4	+	-	-	1,1	5,8	16,4	2,4
5	-	+	+	0,8	6,7	27,6	2,0
6	-	+	-	1,7	2,2	4,3	2,8
7	-	-	+	0,8	9,3	38,3	2,1
8	-	-	-	1,0	7,1	23,8	2,5

a) teores de metal determinados por ICP b) largura a meia altura da banda de XPS

A vantagem deste tipo de planejamento fatorial é o menor número de experimentos necessários para a avaliação dos efeitos de três variáveis e de suas combinações com relação a um estudo de variável por variável.<sup>[198]</sup> Foram estudadas as seguintes variáveis : temperatura de *grafting* (30 (-) e 80 (+) °C), teor inicial de zirconoceno (1,5 (-) e 2,5 (+) % Zr/SiO<sub>2</sub> p/p) e

teor inicial de MAO (6 (-) e 12 (+) % Al/SiO<sub>2</sub> p/p). Os níveis alto e baixo para essas variáveis provêm de estudos anteriores, sendo que os teores de Zr e Al foram escolhidos acima e abaixo do limite de saturação da sílica conforme estudado anteriormente.<sup>[152]</sup>

Na Tabela 5.4.1. foram apresentados os resultados de Al e Zr fixados, bem como da relação molar Al/Zr resultante no suporte. A partir das respostas obtidas para os teores de Al e Zr incorporados no catalisador foram calculados os efeitos das variáveis de heterogeneização, a saber, temperatura (A), teor inicial de zirconoceno (B) e teor inicial de MAO (C), que podem ser vistos na Tabela 5.4.2.

**Tabela 5.4.2** Efeitos das variáveis de preparação sobre os teores de metal fixado.

Fator	Respostas		
	%	%	Al/Zr
	Zr/SiO <sub>2</sub>	Al/SiO <sub>2</sub>	
A (Temp.)	0,13	1,1	5,7
B (Zr/SiO <sub>2</sub> )	0,47	-3,0	-19,8
C (Al/SiO <sub>2</sub> )	-0,54	3,8	24,2
AB	-0,12	0,8	-4,7
AC	-0,00	0,4	5,3
BC	-0,18	-0,9	-8,1
ABC	0,17	-2,1	-12,5

Os valores listados correspondem à variação média da propriedade correspondente (% M/SiO<sub>2</sub>, Al/Zr molar), em unidades experimentais (% p/p ou M) em função da passagem de cada variável (A, B, C ou interações AB, AC, BC, ABC) do nível (-) ao nível (+). O nível das interações em cada experimento é dado pelo produto algébrico dos níveis das variáveis puras correspondentes. Assim, por exemplo, a passagem de 1,5% Zr/SiO<sub>2</sub> (fator B, nível (-)) a 2,5% Zr/SiO<sub>2</sub> (nível (+)) na solução de *grafting* leva, em média, a um aumento de 0,47 % Zr/SiO<sub>2</sub> no teor de metal fixado (vide Tabela 5.4.2).

Com relação ao teor de Zr fixado, utilizando-se o teste *t* com um intervalo de 90 % de confiança, os efeitos significativos são Zr (B) e Al (C) iniciais. Por outro lado, se utilizarmos o critério baseado no fato que as interações de terceira ordem (ABC) são pouco prováveis,<sup>[198]</sup> e só as variáveis com efeito superior a esta são significativas, também temos Zr e Al iniciais como os efeitos mais significativos.

Para o teor de alumínio fixado, o teste  $t$  revela apenas a variável Al com efeito significativo dentro de um intervalo de 90 % de confiança, e, de acordo com o critério dos efeitos terceira ordem, as variáveis significativas são as concentrações de Al e Zr iniciais.

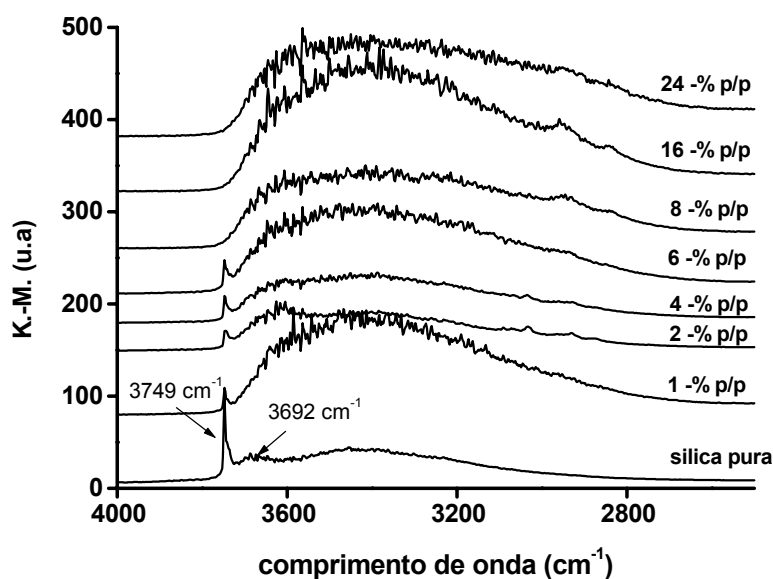
Os efeitos calculados indicam que maior teor de Zr na preparação do suporte aumenta o teor de Zr imobilizado. Adicionalmente, aumentando-se o teor de Al na preparação até um nível próximo ao de saturação leva naturalmente a um aumento do teor de Al fixado. Estes dois resultados estão de acordo com as leis do equilíbrio químico. Por outro lado, de alguma forma o aumento neste teor de Al na preparação leva a uma diminuição do teor de Zr imobilizado, o que contraria observações de afinidade entre o complexo MAO e o catalisador metalocênico. Este resultado será posteriormente melhor esclarecido através de análises de DRIFTS e XPS.

Após termos os resultados da influência das variáveis individualmente, podemos avaliar a variável Al/Zr por ser esta de grande importância em se tratando de sistemas catalíticos tipo Ziegler-Natta. O teor de cocatalisador influenciará na alquilação do catalisador no suporte e na formação de espécies catiônicas, influenciando assim a natureza das espécies ativas geradas sobre o suporte. Utilizando-se os mesmos critérios acima descritos, temos que maiores teores de alumínio aumentam o teor de Al/Zr incorporado no suporte. Entretanto, vemos que um maior teor de Zr diminui a relação Al/Zr no suporte, pois como visto individualmente, diminui o teor de Al fixado. Analisando a importância relativa das variáveis de preparação, podemos verificar que o %Al/SiO<sub>2</sub> na solução de impregnação causa o efeito de maior ordem nas respostas estudadas.

A temperatura de preparação dos catalisadores parece não ter influência direta sobre o teor de Al ou Zr imobilizado sobre o suporte. Como veremos no desempenho catalítico destes sistemas para a copolimerização de etileno-propileno, os catalisadores preparados em temperaturas mais elevadas levam a uma menor atividade nos sistemas estudados.

Um melhor entendimento destes resultados necessita uma análise mais profunda dos fenômenos que ocorrem na superfície da sílica pela ação do MAO e do zirconoceno. Na Figura 5.4.5. é apresentado o espectro de DRIFTS da sílica, expresso em unidades de Kubelka-Munk (K-M), termalmente ativada e após o tratamento com diferentes quantidades de MAO. O pico estreito a 3749 cm<sup>-1</sup> é atribuído aos grupos silanóis isolados, enquanto a larga banda centrada a 3692 cm<sup>-1</sup> aos grupos OH intraglobulares retidos dentro dos poros.<sup>[199]</sup> Pode ser visto que para baixos teores de MAO (1 a 6 % Al/SiO<sub>2</sub>) ainda existe uma fração de grupos silanóis isolados, que são totalmente consumidos apenas a concentrações de MAO

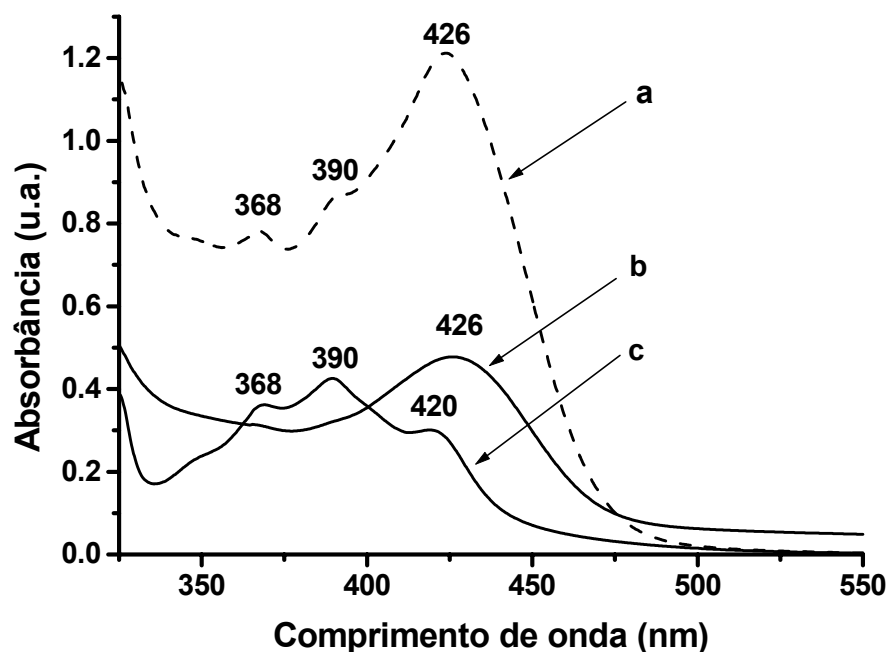
mais elevadas (8 a 24 % Al/SiO<sub>2</sub> p/p), evidenciando a saturação química da superfície em alumínio.



**Figura 5.4.5** Espectro de DRIFTS da sílica tratada com MAO com teores correspondentes a 0,0 a 24,0 % p/p Al/SiO<sub>2</sub>.

Estes resultados estão de acordo com a isoterma de adsorção da Sílica Davison 948 sob as mesmas condições de pré-tratamento.<sup>[152]</sup> Os grupos silanóis são sítios para a imobilização em potencial de MAO e de metaloceno. Na sílica com 6% Al/SiO<sub>2</sub> p/p, por exemplo, ainda existem grupos silanóis isolados na superfície da sílica disponíveis para o ancoramento do metaloceno. Desta forma, sua imobilização pode ocorrer tanto nos grupos silanóis remanescentes, como na camada de MAO. É importante notar que a razão molar média Al/(silanóis isolados) encontrada entre as preparações que atingiram a saturação da superfície (com 12 % inicial de Al) foi de 5,4 indicando que mais de um átomo de alumínio isolado encontra-se para cada Si-OH reagido, do que resulta que um certo número de átomos de Al do MAO não permanecem quimicamente ligados ao suporte de sílica.

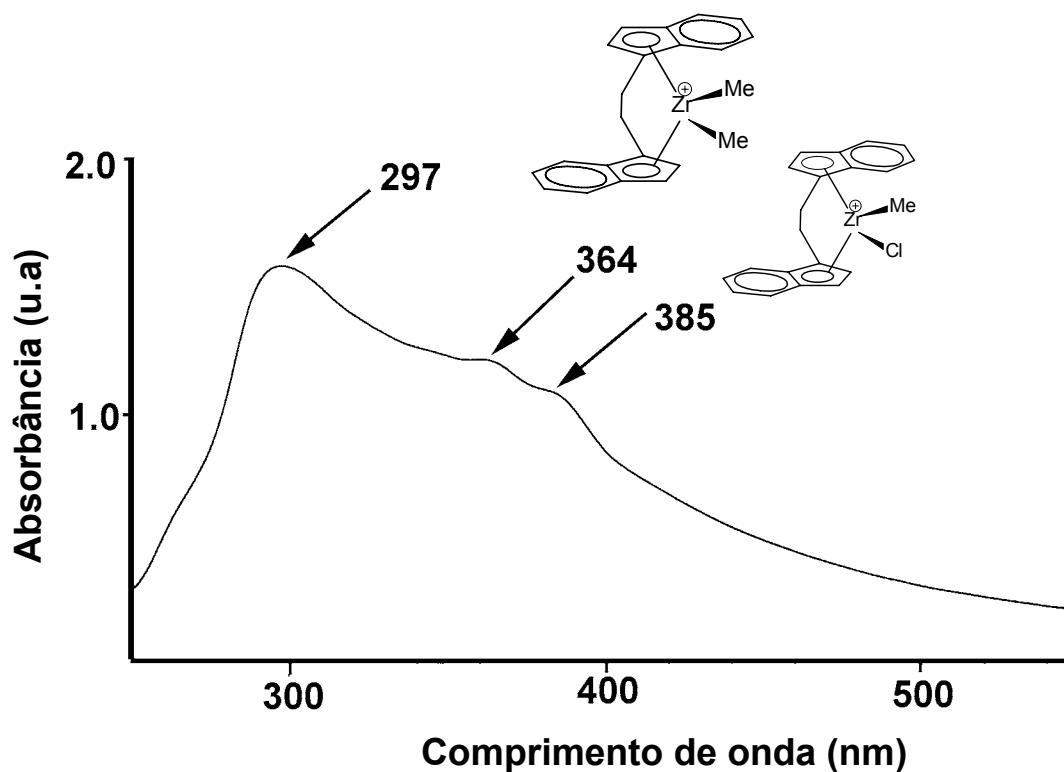
No caso da impregnação de 12 % Al/SiO<sub>2</sub> p/p, espera-se que uma parte do MAO permaneça adsorvido no suporte, porque esta concentração está acima da saturação da superfície. Esta fração pode ser parcialmente removida junto com o metaloceno na etapa de *grafting*, levando a espécies solúveis que podem ser detectadas por análise de UV-vis da solução.



**Figura 5.4.6** Espectro no UV-vis em tolueno. (a) solução de *grafting*, 12.0 % Al/SiO<sub>2</sub> p/p; (b) Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, 2x10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>, em tolueno ; (c) solução de *grafting*, 6.0 % Al/SiO<sub>2</sub> p/p.

O espectro de UV-visível da solução de *grafting* remanescente (filtrado) após a reação com a sílica modificada com MAO (Figura 5.4.6) correspondente a 12 % Al/SiO<sub>2</sub> p/p mostra 3 bandas: 426, 390 e 368 nm. A banda a 426 nm tem sido atribuída à LMCT no composto Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>.<sup>[200]</sup> A banda a 390 nm foi observada para o sistema Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO, Al/Zr = 30 e atribuída ao precursor metil derivado (espécies monoalquiladas).<sup>[71]</sup> Finalmente, a banda centrada a 368 nm pode ser atribuída ao derivado dimetilado do metaloceno original, conforme observado para outros catalisadores metalocênicos.<sup>[71]</sup>

No caso da solução de *grafting* de 6 % Al/SiO<sub>2</sub> p/p também observam-se as absorções em 420, 390 e 368 nm. A concentração do catalisador no filtrado (não reagido) foi estimada através desta banda para as preparações de 12 e 6 % Al/SiO<sub>2</sub> p/p e encontradas com 13,6 e 4,2 mol % respectivamente. Esses dados confirmam os resultados estatísticos para a impregnação do catalisador, onde um maior teor de alumínio inicial levaria à impregnação de uma menor quantidade de catalisador, e conseqüentemente a uma maior concentração de catalisador no filtrado.



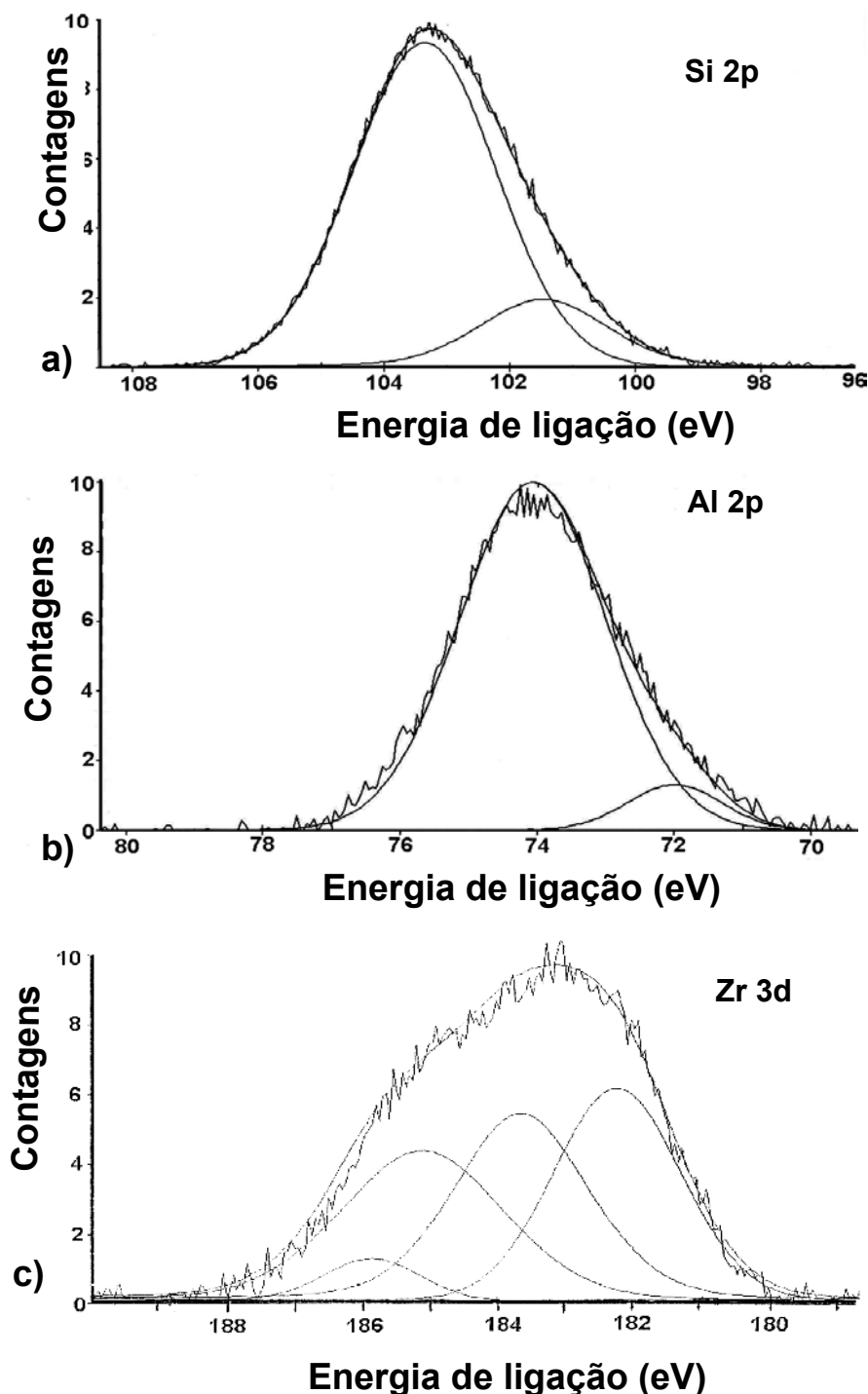
**Figura 5.4.7.** Espectro de UV-DRS da superfície do catalisador suportado  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ .

A análise de UV-DRS do catalisador suportado é mostrada na Figura 5.4.7, observando-se três bandas a 297, 364 e 385 nm. As bandas a 364 e 385 nm podem ser atribuídas a espécies di- e monoalquiladas enquanto a banda a 297 nm pode ser atribuída ao MAO<sup>[202]</sup> ou ao ligante indenil. A banda a 426 nm relativa ao precursor catalítico não foi observada.

A análise da energia de ligação dos elétrons 3d realizada por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS), proporcionou-nos a informação qualitativa sobre a natureza dos átomos presentes nas amostras, bem como sua percentagem. O espectro de XPS no nível mais externo dos átomos de Si, Al, Zr foram adquiridos em modo de alta resolução.

O espectro de Si 2p após a simulação sugere a presença de 2 sinais: 103,3 e 101,7 eV, atribuídos respectivamente, a átomos de silício no interior e na superfície mais externa (Figura 5.4.8.a). Para o Al, o espectro de XPS mostra dois sinais correspondentes a átomos de Al em diferentes ambientes químicos: 72,0 e 74,0 eV (Figura 5.4.8.b). A última energia de ligação é típica de fragmentos Al-O, correspondendo à cerca de 90% da área total. A primeira energia sugere átomos de Al em um ambiente rico em densidade eletrônica, relacionada provavelmente às espécies aniônicas geradas na superfície. Na Figura 5.4.8.c temos o

espectro dos elétrons 3d do Zr do sistema suportado. A simulação deste espectro sugere a presença de dois sinais (dublete): a 183 eV ( $3d^{5/2}$ ) e a 185 eV ( $3d^{3/2}$ ) é devido ao acoplamento spin-órbita dos elétrons 3d. A simulação do espectro sugeriu a presença de dois tipos de espécies.



**Figura 5.4.8** Espectro de XPS de alta resolução da camada de valência do (a) Si 2p, (b) Al 2p e (c) Zr 3d. Os picos menores inseridos são as componentes de ajuste da curva, que estão somados na curva principal. A linha com ruído é a curva experimental.



A análise da largura a meia altura na intensidade máxima do pico (FWHM) das espécies Zr 3d<sup>5/2</sup> está apresentada na Tabela 5.4.1. Podemos ver que o valor da FWHM é maior para as preparações com 6% inicial de Al do que para as preparações com 12% sugerindo uma maior diversidade de espécies de Zr. Este resultado está de acordo com a proposta que para concentrações iniciais de 6% de Al, o metaloceno ancora-se tanto sobre a camada de MAO, como reage com os grupos silanóis isolados remanescentes.

A perda de Al durante o processo de *grafting* também foi confirmado por análise de XPS. A razão atômica Al/Si para a preparação 7 (12% Al/SiO<sub>2</sub> inicial) após a impregnação do MAO foi de 1,8 e depois da etapa de *grafting* do metaloceno, foi reduzida para 1,4. Desta forma houve uma redução de 25% no teor de Al.

Baseados na análise de UV-Vis e XPS concluímos a existência de dois tipos de espécie sobre a sílica : dimetiladas e monometiladas. Não podemos negligenciar a possibilidade do ancoramento direto do zirconoceno na superfície da sílica através dos grupos OH residuais em suportes contendo MAO em teores abaixo a sua saturação na superfície.

*Após estudarmos a importância das variáveis de heterogeneização para o sistema Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, foi analisada a influência do precursor catalítico metalocênico no teor de metal imobilizado.*

### ***Influência da natureza do precursor catalítico no teor de metal imobilizado.***

Na Tabela 5.4.3 encontram-se os dados de teores de Zr e Al imobilizado nos catalisadores produzidos a partir de diversos metalocenos sobre sílica funcionalizada com MAO contendo diversos teores iniciais de Al.

Os sistemas suportados foram utilizados empregando um teor correspondente a 1-1,5 % Zr/SiO<sub>2</sub> inicial. Os teores de Zr foram determinados por 2 técnicas, RBS e ICP-OES, e os teores finais ficaram compreendidos na faixa de 0,4 a 1,5 % Zr/SiO<sub>2</sub>. Os teores de metal imobilizados estão dispostos na Tabela 5.4.3. .

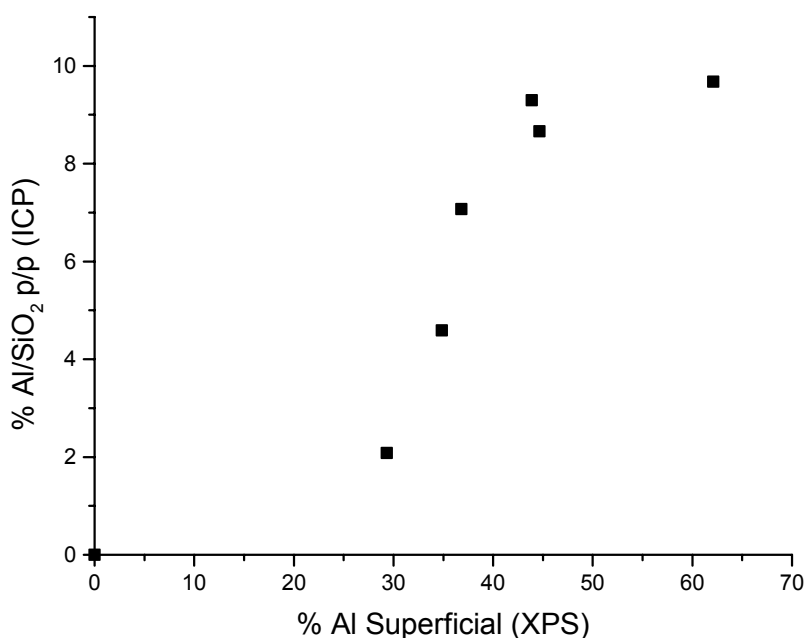
Na Figura 5.4.9 é feita uma comparação do teor de Al pelas técnicas de ICP e XPS. A técnica de XPS dá-nos a composição da superfície do sistema (~ 3nm de profundidade) enquanto a técnica de ICP analisa o teor médio de Al no catalisador suportado. Assim para os

sistemas funcionalizados com MAO o teor de alumínio na superfície tem um maior percentual que no *bulk* da sílica, indicando uma distribuição superficial de alumínio no catalisador.

**Tabela 5.4.3** Teores de Al e Zr fixados nos catalisadores suportados.

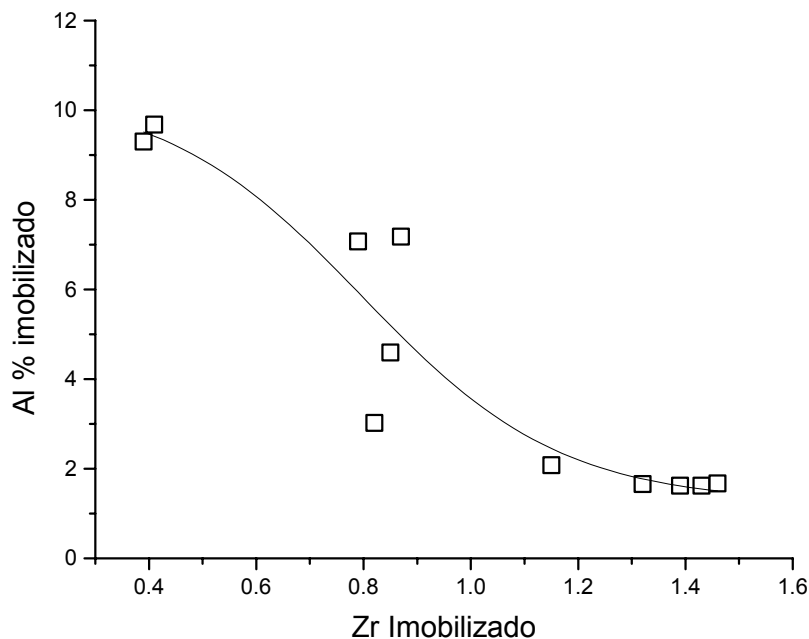
Sistema Catalítico	Zr % p/p	Al % p/p
Et(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO/SiO <sub>2</sub>	0,85 <sup>a)</sup>	4,59 <sup>b)</sup>
Et(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO/SiO <sub>2</sub>	0,96 <sup>a)</sup>	8,66 <sup>b)</sup>
Et(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO/SiO <sub>2</sub>	1,15 <sup>a)</sup>	2,08 <sup>b)</sup>
Et(4,7-MeIndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO/SiO <sub>2</sub>	0,41 <sup>a)</sup>	9,68 <sup>b)</sup>
Et(4-Ph-7-Me Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO/SiO <sub>2</sub>	0,40 <sup>a)</sup>	9,30 <sup>b)</sup>
Et(2-MeInd) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO/SiO <sub>2</sub>	0,82 <sup>a)</sup>	3,02 <sup>b)</sup>
Et(2-MeInd) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO/SiO <sub>2</sub>	0,79 <sup>a)</sup>	7,07 <sup>b)</sup>
Me <sub>2</sub> Si(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO/SiO <sub>2</sub>	1,43 <sup>b)</sup>	1,62 <sup>c)</sup>
Me <sub>2</sub> Si(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO/SiO <sub>2</sub>	1,39 <sup>b)</sup>	1,62 <sup>c)</sup>
Et(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO/SiO <sub>2</sub>	1,32 <sup>b)</sup>	1,66 <sup>c)</sup>
Me <sub>2</sub> Si(2-MeInd) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO/SiO <sub>2</sub>	1,46 <sup>b)</sup>	1,67 <sup>c)</sup>
Me <sub>2</sub> Si(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> +MAO/MAO/SiO <sub>2</sub>	0,56 <sup>b)</sup>	23,39 <sup>c)</sup>
Me <sub>2</sub> Si(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO/SiO <sub>2</sub>	0,87 <sup>b)</sup>	7,18 <sup>c)</sup>

a)RBS b)ICP c)AAS.



**Figura 5.4. 9** Comparação do teor de Al incorporado pelos métodos de XPS e ICP.

Tendo em vista que o teor de Zr a ser incorporado nestes sistemas catalíticos é função do teor de Al incorporado, na Figura 5.4.10. comparamos o teor de Zr de diferentes catalisadores com relação ao teor de alumínio do suporte.



**Figura 5.4.10** Teor de Al imobilizado *versus* teor de metaloceno no suporte analisados de acordo com a Tabela 5.4.3.

A partir da Figura 5.4.10, podemos observar que independente da natureza do metaloceno, há uma tendência inversamente proporcional entre o teor de Al no suporte e o teor de Zr imobilizado. Este teor parece estar vinculado tanto ao teor inicial de Al, como da existência ou não de sítios OH remanescentes para a fixação do metaloceno.

### ***Performance catalítica dos sistemas funcionalizados por MAO.***

Para avaliar a *performance* catalítica dos sistemas suportados com sílica funcionalizada com MAO, foi realizado um estudo prévio para determinar quais variáveis seriam importantes na síntese destes sistemas, e que poderiam influenciar nas características dos polímeros produzidos. Inicialmente utilizamos o sistema  $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ , por tratar-se de um metalloceno amplamente estudado na literatura. As variáveis estudadas foram temperatura, concentração inicial de Al e concentração inicial de Zr na preparação do catalisador.

Na Tabela 5.4.4. a seguir temos o efeito destas variáveis nas propriedades dos copolímeros produzidos.

**Tabela 5.4.4** Efeitos das variáveis de preparação nas propriedades dos copolímeros

Fator	Respostas			
	propileno (% mol)	Ativ. <sup>a)</sup>	Mw (.10 <sup>-4</sup> )	PD
T	-3,1	-0,40	0,45	0,10
Zr/SiO <sub>2</sub>	-1,3	-0,38	-0,58	-0,09
Al/SiO <sub>2</sub>	-3,7	0,09	1,15	0,03
T.Zr	-1,8	-0,03	0,84	0,06
T.Al	4,0	0,05	-0,65	-0,10
Zr.Al	7,1	0,19	-0,19	0,04
T.Zr.Al	7,5	0,13	-0,19	0,09

<sup>a)</sup>  $\text{gpol.}(\text{gZr.h})^{-1} \cdot 10^{-6}$

Observando os efeitos calculados na Tabela 5.4.4. podemos observar que os catalisadores preparados em temperaturas maiores levam a um decréscimo na atividade catalítica (efeito da temperatura = -0,40). A menor atividade destes suportes preparados em temperaturas maiores provavelmente dá-se pela desativação do catalisador metallocênico, devido à formação de espécies inativas sobre o suporte. A desativação de sistemas metallocênicos por aumento de temperatura já foi observado anteriormente na literatura.<sup>[203]</sup>

Como já foi anteriormente observado para outros sistemas metallocênicos,<sup>[152]</sup> a atividade resultante para os sistemas suportados é menor do que para sistemas homogêneos produzidos sob a mesma relação etileno/propileno na alimentação (Tabela 5.4.5.). Este comportamento têm sido atribuído à geração de espécies inativas durante o *grafting* do catalisador e ao efeito estérico exercido pela superfície da sílica.

**Tabela 5.4. 5** Atividade, massa molar média e distribuição de massa molar dos copolímeros sintetizados.

Preparação	relação molar Al/Zr (suporte)	relação molar Al/Zr (suporte+solvente)	$M_w(10^4)$	PD	Atividade Catalítica $10^6$ [g pol/ (mol Zr . h)]
6	4	796	3,5	2,1	1,6
2	12	760	5,7	2,3	0,2
4	16	1138	5,0	2,4	2,3
1	21	1143	5,8	2,3	1,4
8	24	1369	5,0	2,2	3,0
5	28	1710	5,3	2,2	2,4
7	38	1721	6,7	2,4	2,4
3	66	1985	5,9	2,2	1,7
Homo1 <sup>a)</sup>	-	2000	2,5	1,8	11
Homo2 <sup>b)</sup>	-	2000	5,1	2,9	5,6
Homo3 <sup>c)</sup>	-	2000	6,5	2,2	15

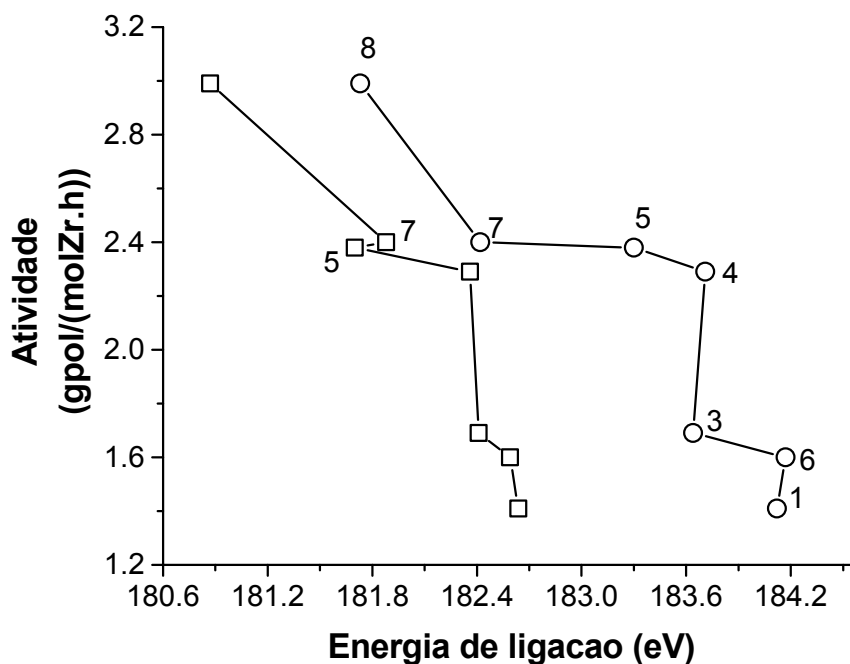
<sup>a)</sup> E/P na alimentação 60/40

<sup>b)</sup> E/P na alimentação 70/30

<sup>c)</sup> E/P na alimentação 80/20

A seguir analisamos mais profundamente os resultados obtidos com os sistemas suportados.

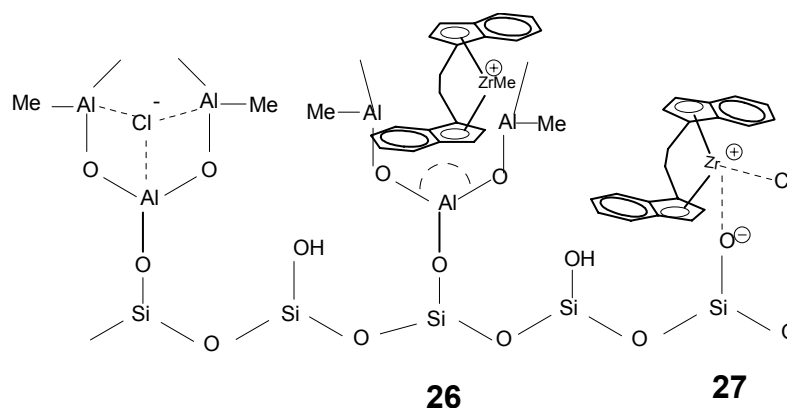
De acordo com medidas de XPS, a atividade resultante para a copolimerização etileno-propileno pode ser correlacionada com a energia de ligação dos elétrons 3d nos sistemas suportados. Uma clara relação foi encontrada, mostrando que a atividade catalítica aumenta com a diminuição da energia de ligação dos elétrons 3d<sup>5/2</sup> das duas espécies de Zr encontradas na simulação dos espectros obtidos por XPS (Figura 5.4.11).



**Figura 5.4.11** Relação entre a energia de ligação  $3d^{5/2}$  das espécies de zirconoceno e a atividade catalítica para a copolimerização de EP.

Esta observação está de acordo com resultados prévios de Garbassi *et al.* [204] em seu estudo sobre energias de ligação dos elétrons 3d do átomo de Zr em uma série de catalisadores homogêneos metalocênicos com diferentes ligantes. Os autores correlacionaram este comportamento com a etapa de ativação, isto é, com a reação do MAO com o metaloceno ocorrendo substituição dos ligantes Cl por metilas. Gassman e Callstrom [205] atribuíram as energias a 181,2 e 180,7 eV aos compostos  $Cp_2ZrClMe$  e  $Cp_2ZrMe_2$ .

Recentemente, em um estudo por XPS com o catalisador  $Et(Ind)_2ZrCl_2$  suportado sobre sílica pré-tratada com MAO, foi proposta a existência de duas espécies diferentes para o Zr. [206] De acordo com o Esquema 5.2.2.1 uma espécie seria relativa à formação de um composto com Zr eletrodeficiente (estrutura **26**) através da interação do  $Et(Ind)_2ZrCl_2$  com a sílica (atribuída às espécies observadas com menores energias de ligação) e a outra espécie estaria relacionada à formação de um complexo na superfície da sílica através da abstração do Cl do complexo metalocênico e a sua subsequente metilação para a formação do complexo catiônico (estrutura **27**).



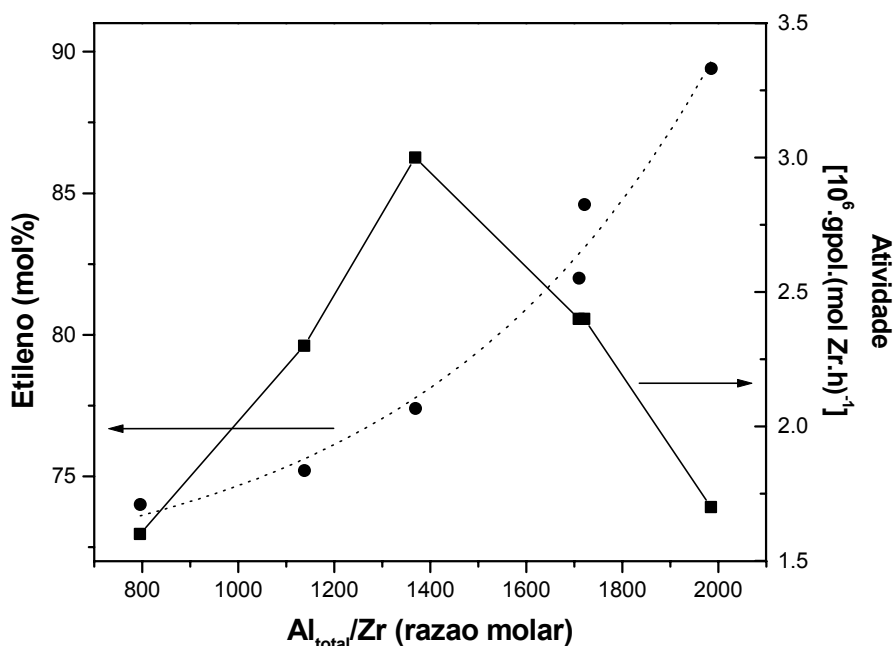
Esquema 5.2.2.1

Nossa proposta, tendo em vista as análises de UV-DRS, aliadas àquelas de XPS, realizadas na etapa de caracterização dos sistemas, indicaram-nos a possível formação de espécies mono- e bimetiladas.

### ***Características dos copolímeros produzidos***

Os copolímeros produzidos foram solúveis sob as nossas condições experimentais. Desta forma, o meio reacional pode ser considerado homogêneo, enquanto o sistema catalítico é heterogêneo. Os gases foram continuamente alimentados no reator de forma a manter a composição na fase gasosa constante e conseqüentemente manter uma determinada mistura gasosa no solvente. Os efeitos de transferência de massa para este sistema já foram discutidos anteriormente<sup>[207]</sup> e na seção posterior de cinética serão mais detalhados.

Na Figura 5.4.12, a atividade e o teor de etileno estão diretamente correlacionados com a relação Al/Zr total utilizada na reação de polimerização. A atividade máxima pode ser observada com uma incorporação de 88% de etileno. Neste ponto, é possível a existência de uma maior solubilidade de ambos os monômeros no polímero amorfo que está sendo produzido e uma relação Al/Zr ótima para este sistema catalítico. A solubilidade dos monômeros será melhor investigada na seção de cinética. A polidispersão dos copolímeros não mostrou nenhuma indicação de alargamento da distribuição, sendo que os índices de polidispersão são próximos ao valor mais provável proposto por Flory para catalisadores de um único sítio ativo.<sup>[208]</sup>



**Figura 5.4.12** Atividade catalítica e teor de etileno como função da razão Al/Zr no meio reacional.

Para uma melhor compreensão da estrutura dos copolímeros obtidos e caracterização dos sistemas catalíticos, deve-se considerar não somente a média das propriedades, mas também sua distribuição.<sup>[209,210]</sup> A distribuição de composição química proporciona informações sobre a natureza dos sítios catalíticos. Uma correlação direta entre cristalinidade e composição química tem sido proporcionada por algumas técnicas como fracionamento por aumento de temperatura de eluição (TREF)<sup>[211]</sup> e fracionamento por temperatura de cristalização (CRYSTAF).<sup>[212]</sup> Outros estudos para copolímeros de etileno e propileno propõem a observação da distribuição de comonômero ao longo da distribuição de massas molares através da técnica de infravermelho acoplada ao GPC.<sup>[213]</sup> Para copolímeros de EP com alto teor de etileno é possível a verificação de cristalinidade. A Figura 5.4.13 mostra os termogramas de DSC para algumas amostras de copolímeros. O deslocamento da endoterma de fusão do copolímero pode ser observada como função da relação Al/Zr na polimerização. Altas razões de Al/Zr levam a altas temperaturas de fusão, indicando baixo teor de propileno incorporado. Baixas razões Al/Zr produzem alto teor de comonômero incorporado e uma estrutura polimérica similar àquela obtida pelo catalisador homogêneo sob Al/Zr= 2000 (E/P na alimentação 60/40).



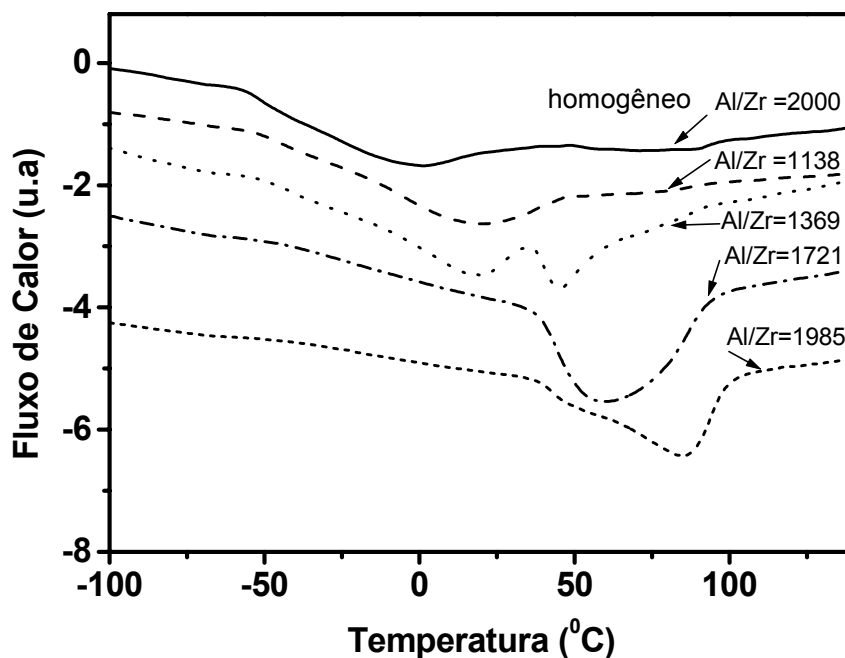


Figura 5.4.13 Curvas de DSC dos copolímeros em função da razão Al/Zr no meio reacional.

Para razões Al/Zr intermediárias é possível identificar dois tipos de cristalitos na mesma amostra, sugerindo diferentes composições químicas na fase cristalina. Esta heterogeneidade de composição pode estar relacionada à resistência por transferência de massa causada pela introdução do suporte no sistema ou à presença de sítios ativos de natureza distinta. Existem na literatura estudos discutindo ambos os aspectos para sistemas metalocênicos suportados. Hoel *et al.*<sup>[214]</sup> desenvolveram um modelo para a copolimerização de EP em propeno líquido dedicado à explicação do inesperado alargamento de composição química destes catalisadores de sítio único. Baseados em resultados teóricos e experimentais, os autores concluíram que este alargamento era consequência da limitação de transporte de massa durante o período de crescimento das partículas. Recentemente Muhle,<sup>[215]</sup> estudando copolimerização de etileno-1-hexeno em fase gasosa propôs a existência de três tipos de sítios ativos sobre a sílica.

Foi realizado a análise de cromatografia de fracionamento cruzado (CFC)<sup>[216]</sup> de uma das amostras que apresenta dois picos endotérmicos na análise de DSC. Como pode ser visto na Figura 5.4.14, distintas composições químicas aparecem em uma estreita distribuição de massa molar. A distribuição de composição química desta amostra também foi analisada por RMN de  $C^{13}$ , revelando uma fração solúvel a baixa temperatura (abaixo de  $0^{\circ}C$ ) de 68,8 mol

% de etileno e uma temperatura de fração solúvel a alta temperatura (acima de 0 °C) com 80 mol % em etileno.

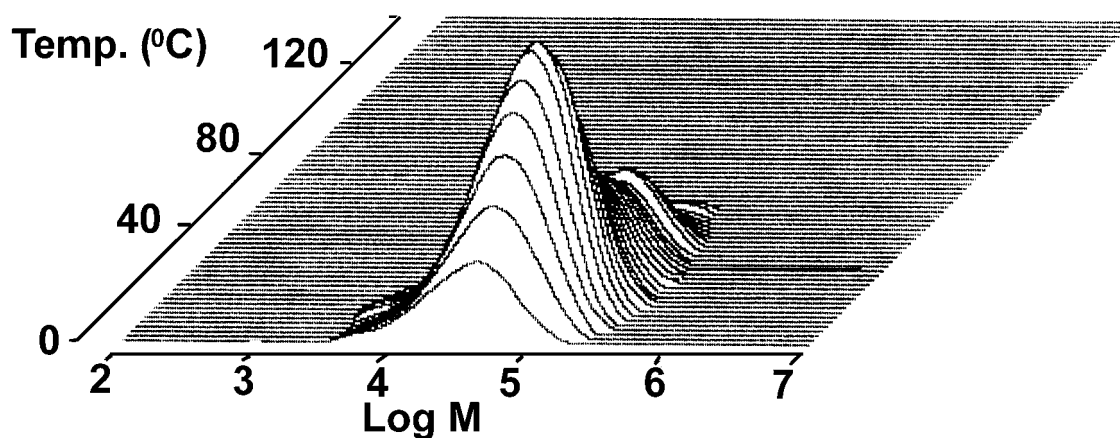


Figura 5.4.14 Cromatograma de CFC do copolímero produzido através da preparação 8.

Para sistemas metalocêntricos solúveis foi observada a correlação entre aumento do teor de etileno e aumento da massa molar média. Esta tendência pode ser também melhor visualizada na Tabela 5.4.6. a seguir da análise de CFC.

Tabela 5.4.6 Temperatura como função da massa molar através de CFC.

T (C)	p/p -%	Mn.10 <sup>-4</sup>	Mw.10 <sup>-4</sup>	PD
0	59,29	1,87	4,46	2,38
5	3,88	2,80	5,10	1,82
10	6,69	3,44	6,13	1,78
15	7,93	3,64	6,80	1,87
20	6,30	4,13	7,53	1,82
25	4,35	4,62	7,98	1,73
30	3,22	5,32	8,81	1,66
35	2,67	5,03	8,84	1,76
40	1,99	6,24	9,24	1,48
45	1,95	6,55	9,71	1,48
50	0,98	6,26	9,26	1,48
55	0,45	6,02	8,81	1,46
60	0,30	7,75	9,94	1,28

Este alargamento da distribuição de massa molar pode ser oriunda de espécies formadas pela desigual ativação pelo cocatalisador MAO, conforme já discutido na seção 4.4, onde analisamos estes sistemas catalíticos.

Tendo em vista este estudo realizado como o sistema  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ , para os demais sistemas catalíticos utilizamos a temperatura ambiente por ser a melhor temperatura para a imobilização desses sistemas entre as condições testadas. A seguir foram estudados os sistemas com o teor de Al próximo à saturação da superfície da sílica (8-9 % Al p/p) e abaixo desse teor de saturação (2 % p/p), onde ainda existem grupos OH disponíveis à reação de grafting.

### Performance catalítica dos sistemas com teor de MAO próximo à saturação da superfície da sílica

Na Tabela 5.4.7. comparamos quatro sistemas suportados quanto a sua *performance* catalítica.

**Tabela 5.4.7** Performance catalítica dos sistemas com teor de MAO próximo à saturação.

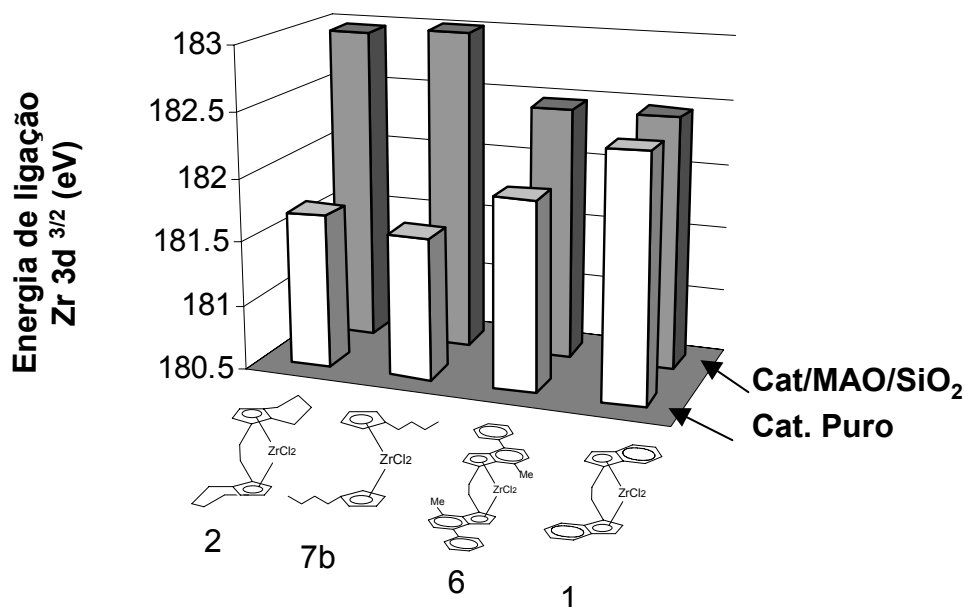
Catalisador/MAO/SiO <sub>2</sub>	Zr % p/p (RBS)	Al % p/p (ICP)	Rend. (g).	Atividade <sup>a)</sup>	Mw.10 <sup>-4</sup> (g/mol)	fração molar de propileno no copolímero
Et(4-Ph-7-MeInd) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> (6)	0,39	9,30	10,2	8,3	6,9	0,45
Et(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> (1)	0,82	9,32	10,8	5,3	6,7	0,26
Et(2-MeInd) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> (3)	0,79	7,07	4,2	2,3	10,3	0,25
Et(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> (2)	0,86	8,66	4,7	1,7	16,0	0,26

Condições de polimerização: E/P = 60/40; [Zr]=2.10<sup>-5</sup> mol/L; Al/Zr = 2000; Tolueno; 40 °C.

<sup>a)</sup> kgpol/(h\*mol Zr.\*mol mon.)\*10<sup>-4</sup>

Como podemos ver, o sistema  $\text{Et}(4\text{-Ph-7-MeInd})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$  (6) apresentou uma maior atividade e também uma maior incorporação de comonômero. Estes resultados seguem a mesma tendência observada para este catalisador no sistema homogêneo. A massa molar média para este sistema é também maior do que para os sistemas homogêneos. Os demais sistemas mostraram teores próximos de comonômero incorporado, porém as massas molares médias variaram consideravelmente sendo que os sistemas  $\text{Et}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  (3) e  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  (2) foram os que apresentaram maior massa molar média, invertendo sua

posição quando comparado com o caso homogêneo. A seguir, comparamos a energia de ligação dos elétrons  $3d^{3/2}$  para os sistemas com MAO em torno do teor de saturação da sílica (Figura 5.4.15).



**Figura 5.4.15** Energia de ligação dos elétrons  $3d^{5/2}$  do átomo de Zr para os precursores catalíticos e sistemas suportados com teor de MAO próximo ao teor de saturação.

Como podemos ver a energia de ligação dos elétrons  $3d^{5/2}$  aumenta quando comparamos o complexo puro com o mesmo suportado em MAO/SiO<sub>2</sub>, sugerindo uma diminuição de densidade eletrônica causada pela reação com MAO. Para um teor de Al próximo da saturação (8-9% Al/SiO<sub>2</sub>), parece que os sistemas com indenil possuem energia de ligação similares, enquanto os sistemas tipo Cp (se considerarmos eletronicamente o grupo IndH<sub>4</sub> como um Cp substituído) também possuem uma acidez maior que os sistemas com ligante tipo indenil e também próxima entre si.

### **Comparação dos sistemas suportados com teor de MAO abaixo do teor de saturação da sílica**

A seguir comparamos os sistemas preparados através do método do sistema 2 com teor de alumínio abaixo do teor de saturação da sílica.

**Tabela 5.4.8** Performance catalítica dos sistemas com teor de MAO abaixo do teor de saturação da sílica

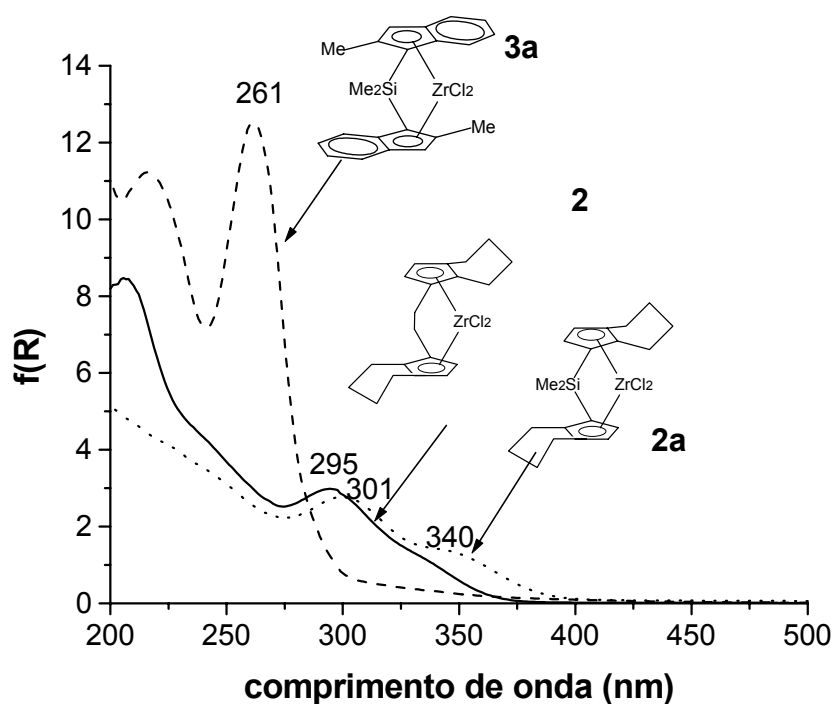
Catalisador/MAO/SiO <sub>2</sub>	Zr % p/p	Al % p/p	Al/Zr	Rend. (g)	At. <sup>d)</sup>	fração de propileno no copolímero	Mw.10 <sup>-5</sup>	PD
Et(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> ( <b>2</b> )	1,15 <sup>a)</sup>	2,08 <sup>b)</sup>	993	4,6	3,1	0,22	2,12	2,0
Et(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> ( <b>2</b> )	1,32 <sup>b)</sup>	1,66 <sup>c)</sup>	677	4,4	3,0	0,16	2,01	2,3
Et(2Me-Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> ( <b>3</b> )	0,82 <sup>a)</sup>	3,02 <sup>b)</sup>	1557	2,7	2,8	0,16	1,07	2,2
Me <sub>2</sub> Si(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> ( <b>2a</b> )	1,43 <sup>b)</sup>	1,62 <sup>c)</sup>	620	5,0	3,2	0,34	1,08	2,6
Me <sub>2</sub> Si(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> ( <b>2a</b> )	1,39 <sup>b)</sup>	1,62 <sup>c)</sup>	608	3,5	2,2	0,34	1,38	2,0
Me <sub>2</sub> Si(2-Me2Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> ( <b>3a</b> )	1,46 <sup>b)</sup>	1,67 <sup>c)</sup>	554	5,9	3,3	0,32	1,88	2,0

Condições de polimerização: E/P = 60/40; [Zr]=3.10<sup>-5</sup> mol/L; Tolueno; 40 °C.

<sup>a)</sup>RBS <sup>b)</sup>ICP <sup>c)</sup>AAS <sup>d)</sup>gpol/(h\*mol Zr)\*10<sup>-5</sup>

Podemos observar que a atividade destes sistemas parece não ser dependente da natureza do sistema catalítico utilizado, tendo em vista que os valores de atividade foram comparáveis. Quanto à incorporação de propileno, os sistemas com ponte de silício levaram a uma maior incorporação de propileno que aqueles com ponte de etano. Os sistemas com ponte de silício possuíam teoricamente um maior ângulo de quelatação, proporcionando uma maior facilidade para a incorporação do comonômero. Por sua vez as massas molares médias variaram de acordo com o teor de propileno incorporado, de acordo com o observado na literatura para outros metalocenos.<sup>[109,110]</sup>

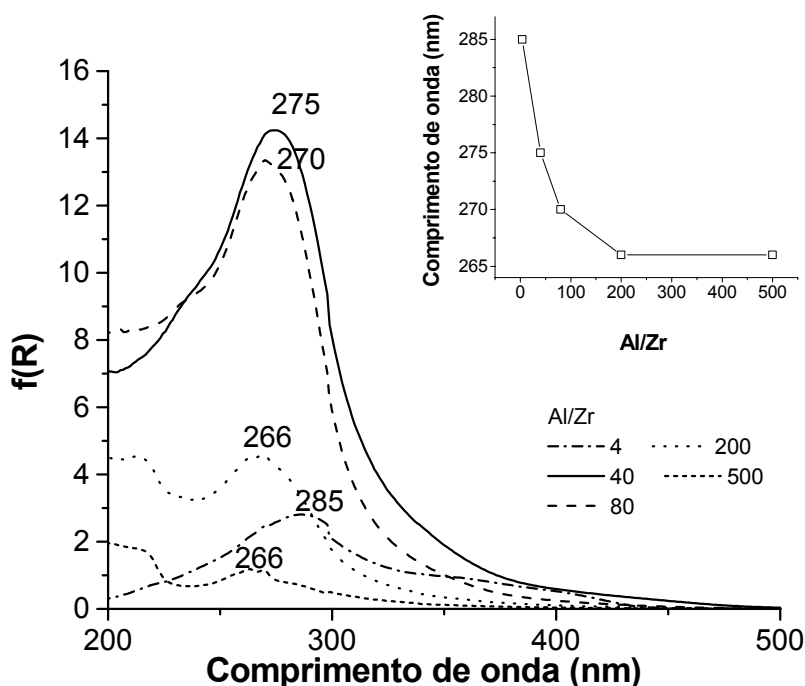
A análise de UV-DRS de alguns destes sistemas, com teor de Al abaixo do teor de saturação do suporte, pode ser vista na Figura 5.4.16.



**Figura 5.4.16** Espectro de UV-DRS da superfície dos sistemas suportados catalisador/MAO/ $\text{SiO}_2$  (teor médio de Al 1,7 % p/p) .

Podemos observar que com um teor médio de 1,7 % p/p de Al sobre sílica, o catalisador preparado a partir de  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{2-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  (**3a**) não apresenta nenhuma banda relativa ao precursor mono- ou diclorado. Já os sistemas  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  (**2a**) e  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  (**2**) apresentam absorções na região entre 385 e 325 nm, provavelmente atribuíveis à existência de espécies monocloradas.

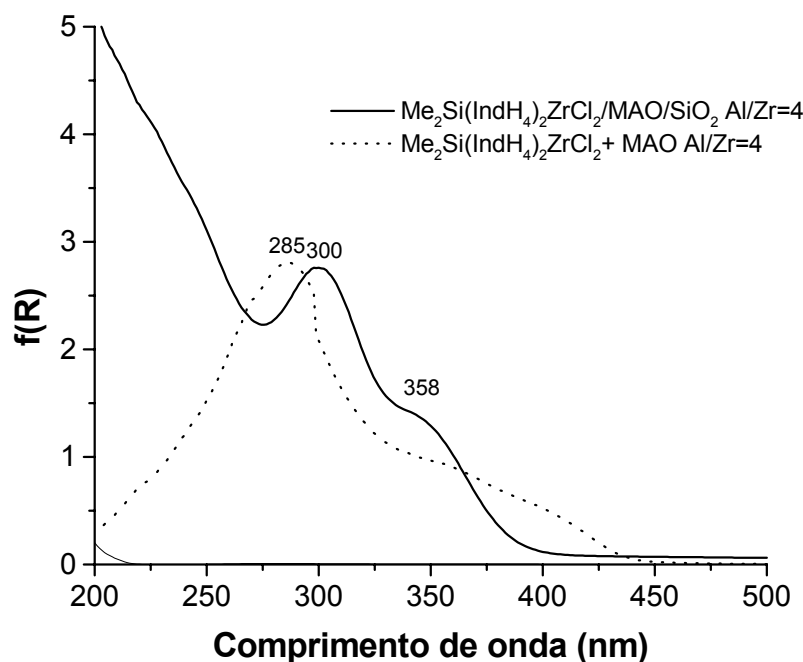
Para o melhor entendimento do efeito do MAO na natureza das espécies geradas na superfície da sílica, foram realizadas diversas misturas de catalisador + MAO, sem a presença da sílica, evaporando-se o solvente e analisando-as a seguir por UV-DRS.



**Figura 5.4.17** Espectro de UV-DRS do complexo MAO- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  (**2a**) em diferentes teores Al/Zr.

Na Figura 5.4.17. temos o espectro do UV-DRS do complexo MAO- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  (**2a**) em relações Al/Zr entre 4 e 500. Com o aumento da relação Al/Zr observa-se um deslocamento do máximo de absorção de 285 para 265 nm. Desta forma vemos que na forma sólida, o complexo comporta-se diferentemente do sistema em solução de tolueno, onde foi observado que para relações Al/Zr acima de 30 teríamos um deslocamento para comprimentos de onda maiores.<sup>[72]</sup>

Na Figura 5.4.18 temos o espectro de UV-DRS do catalisador  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  (**2a**) e do complexo  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  homogêneo com o mesmo teor de Al/Zr. Como podemos ver a ligação química com a superfície desloca o máximo de absorção de 285 para 300 nm. No complexo precipitado na relação Al/Zr= 4,0 temos a existência da banda relativa ao precursor catalítico, em torno de 394 nm, que não aparece no sistema suportado sobre MAO-sílica. Isto deve-se provavelmente ao fato de que no sistema MAO-sílica, o precursor catalítico tem ainda a possibilidade da reação com os grupos Si-OH isolados, pois como visto anteriormente para baixos teores de Al temos ainda a presença destes grupos.



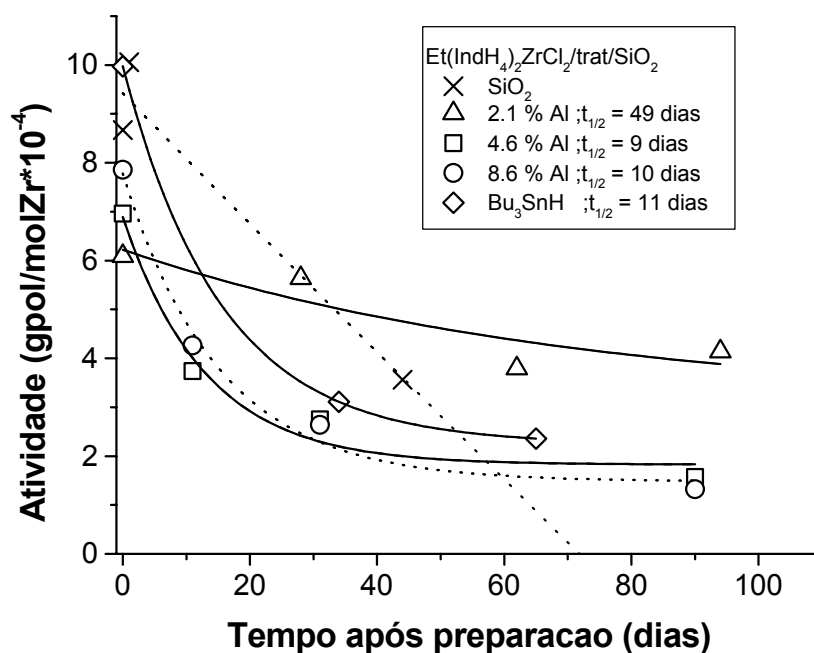
**Figura 5.4.18** Comparação do espectro de UV-DRS do  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  e  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$

### ***Estabilidade dos sistemas catalíticos***

O envelhecimento de alguns sistemas catalíticos foi monitorado por um período de aproximadamente 3 meses.

Como podemos observar na Figura 5.4.19, o sistema com menor teor de alumínio (2,1 % de  $\text{Al}/\text{SiO}_2$ ) possui uma maior estabilidade na atividade catalítica, com um *tempo de meia vida* (tempo para atingir metade da atividade inicial) de cerca de 49 dias. Este é o teor de alumínio ótimo que provavelmente estabiliza o precursor catalítico na superfície da sílica, prevenindo a desativação devido à reação com grupos OH da superfície (no caso da sílica não pré-tratada com MAO) ou por outro lado devido a uma maior desativação com o Al existente na superfície (no caso dos sistemas previamente tratados com MAO). A preparação do sistema  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  será discutida na próxima seção. Contudo, podemos observar que este sistema leva a um tempo de meia vida semelhante aos dos sistemas com maiores teores de MAO, que fica em torno de 9-11 dias.





**Figura 5.4.19** Variação da atividade em função do envelhecimento quanto a diferentes modificações da superfície

### ***Conclusões parciais***

A microscopia eletrônica de varredura por EDX revelou que após o tratamento das partículas com MAO, há uma diminuição no tamanho médio da partícula, provavelmente devido à ação mecânica do agitador magnético. Para teores de Al em torno de 2%, este encontra-se concentrado na superfície da partícula de sílica. Um teor de Al em torno de 7% p/p leva a uma distribuição de Al mais homogênea no interior da partícula e em um teor de 23% observam-se partículas totalmente cobertas por Al no seu interior.

Quanto às variáveis significativas na imobilização do sistema  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  (**1**) sobre sílica pré-tratada por MAO podemos concluir que a temperatura ambiente parece ser a melhor temperatura para a imobilização dos sistemas, pois leva a espécies catalíticas dotadas de maiores atividades para a copolimerização de etileno-propileno.

Em nossas condições de ativação, os grupos silanóis na superfície da sílica são totalmente consumidos em um teor de Al de 8 a 9% p/p de acordo com os resultados de XPS e DRIFTS. E através de nosso método de impregnação do metaloceno na sílica pré-tratada por MAO, é possível observar-se a existência de espécies alquiladas já na etapa de preparação. Absorções relacionadas a espécies mono- e diaquiladas foram observadas no catalisador

sólido através da técnica de UV-DRS. A existência de dois tipos de átomos de Zr também foi confirmada pela técnica de XPS.

A natureza do precursor catalítico parece não ter influência no teor de metal imobilizado nos sistemas onde a sílica é pré-tratada com MAO e sim o teor de MAO existente na sílica.

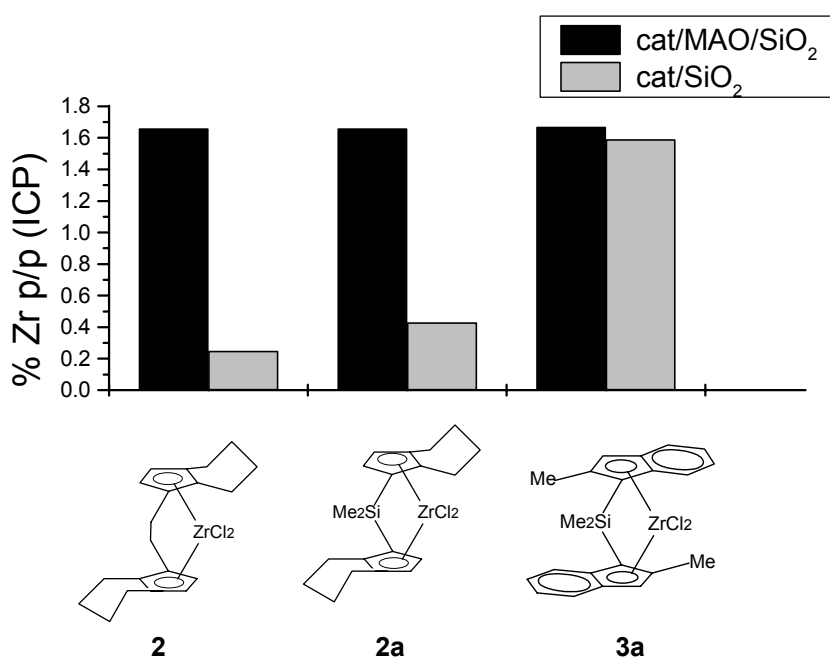
A atividade catalítica aumenta com a diminuição da energia dos elétrons  $3d^{5/2}$  para os sistemas heterogêneos baseados em  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  (**1**), conforme também observado anteriormente na literatura para os sistemas homogêneos. Para este sistema, o aumento da relação Al/Zr no meio reacional, leva a atividade catalítica a um máximo em torno da razão Al/Zr= 1300. O teor de etileno aumenta para relações Al/Zr maiores. Para este sistema também foi possível observar a heterogeneidade das espécies na superfície da sílica através das características dos copolímeros (DSC e CFC) produzidos.

Comparando-se alguns sistemas metalocênicos com teor de Al próximo da saturação da superfície, observamos que o sistema  $\text{Et}(4\text{-Ph-7-MeInd})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$  (**6**) apresentou uma maior atividade e uma maior incorporação de comonômero. No caso de teores de Al abaixo da saturação da superfície, verificamos que os sistemas estudados não apresentaram grande variação de atividade entre si e os sistemas com ponte de silício apresentaram uma maior incorporação de comonômero que os sistemas com ponte de etano.

Quanto à estabilidade, o sistema  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$  com 2 % Al foi o sistema que manteve a atividade catalítica por período mais longo.

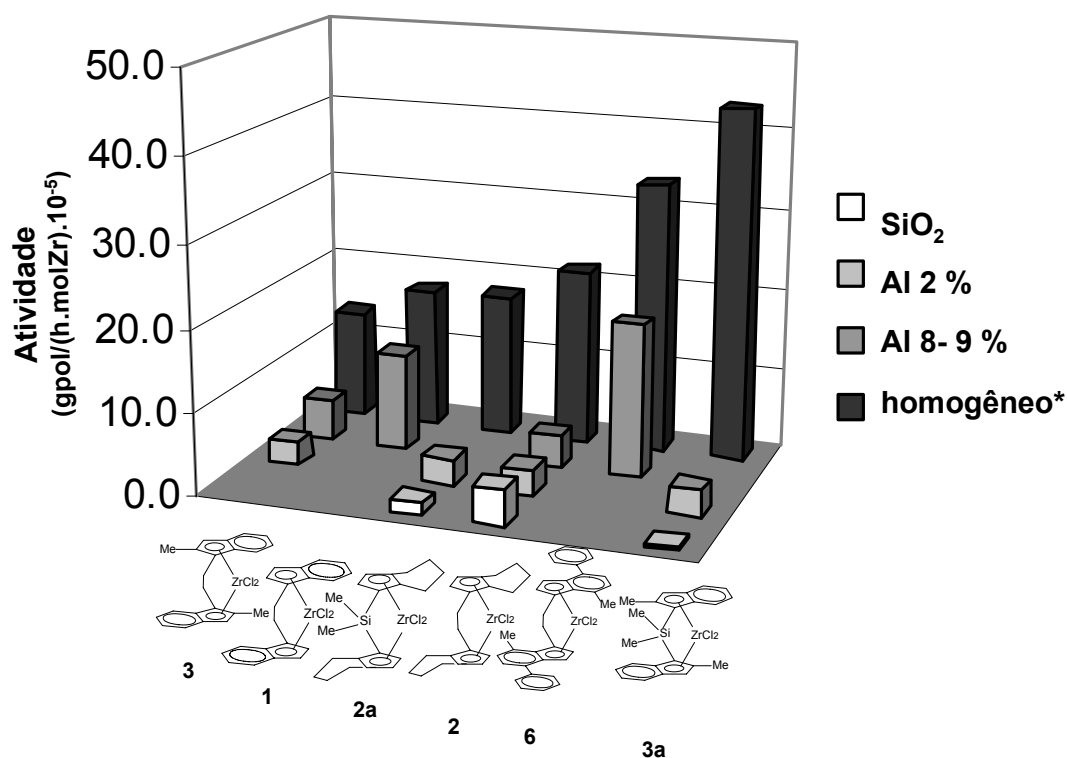
### 5.5. Comparação entre os métodos 1 e 2

Na Figura 5.5.1. o teor de metal fixado pelo *método 1* e *método 2* é comparado para três sistemas metalocênicos. Como podemos ver, o sistema onde a sílica é previamente funcionalizada por MAO (aprox. 2% Al/SiO<sub>2</sub> p/p) tem-se teores de fixação superiores para os três metalocenos estudados. A diferença entre ambos os métodos é menor no caso do precursor Me<sub>2</sub>Si(IndH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (**2a**).



**Figura 5.5.1** Teor de Zr imobilizado no suporte em função do método de preparação do catalisador.

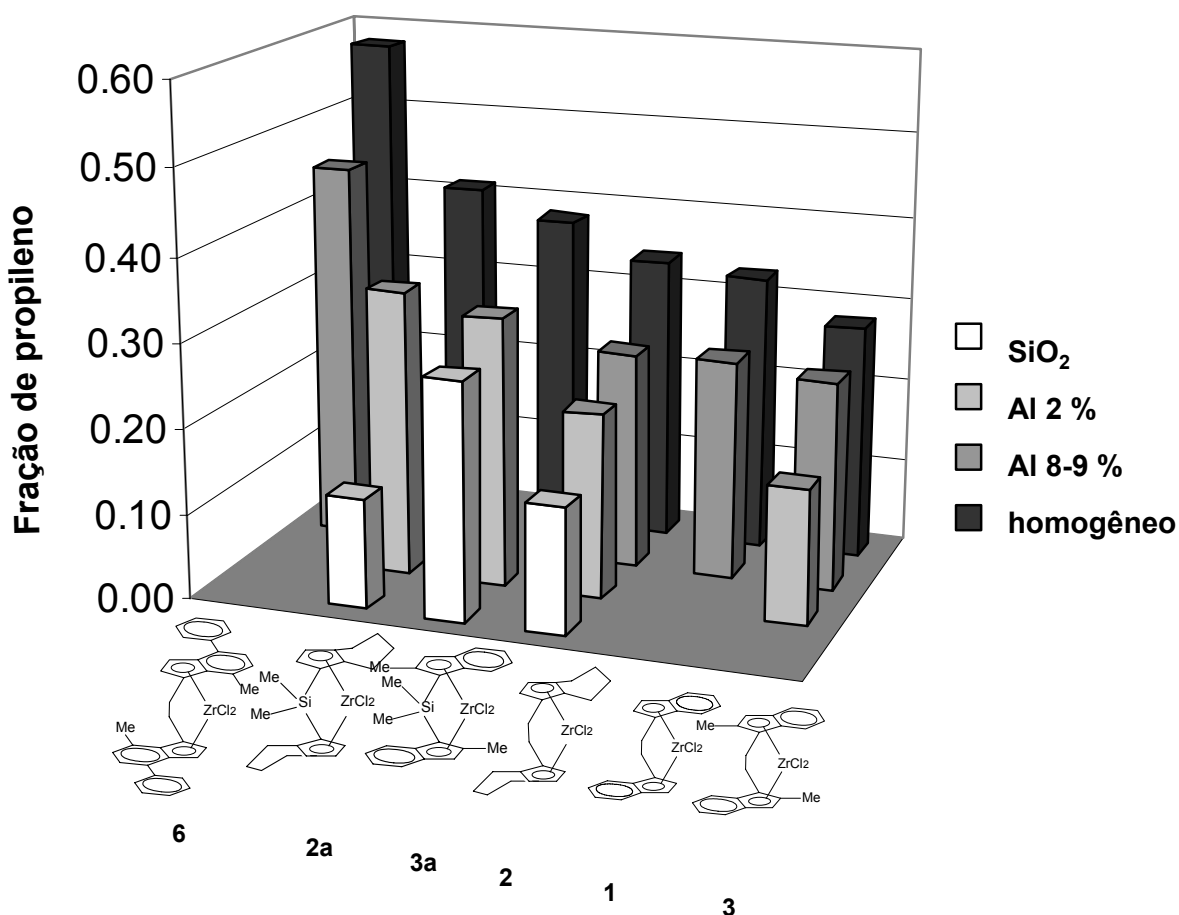
Nas Figuras a seguir é feita uma comparação entre a performance catalítica do sistema homogêneo e sistemas suportados. Os catalisadores suportados são comparados em três níveis: imobilização diretamente sobre sílica, sobre sílica funcionalizada por MAO com 2% de Al e 8-9% de Al.



**Figura 5.5.2** Comparação da atividade dos catalisadores estudados sob diferentes métodos de preparação. Valores relativos ao sistema homogêneo foram multiplicados por  $2 \cdot 10^{-1}$ .

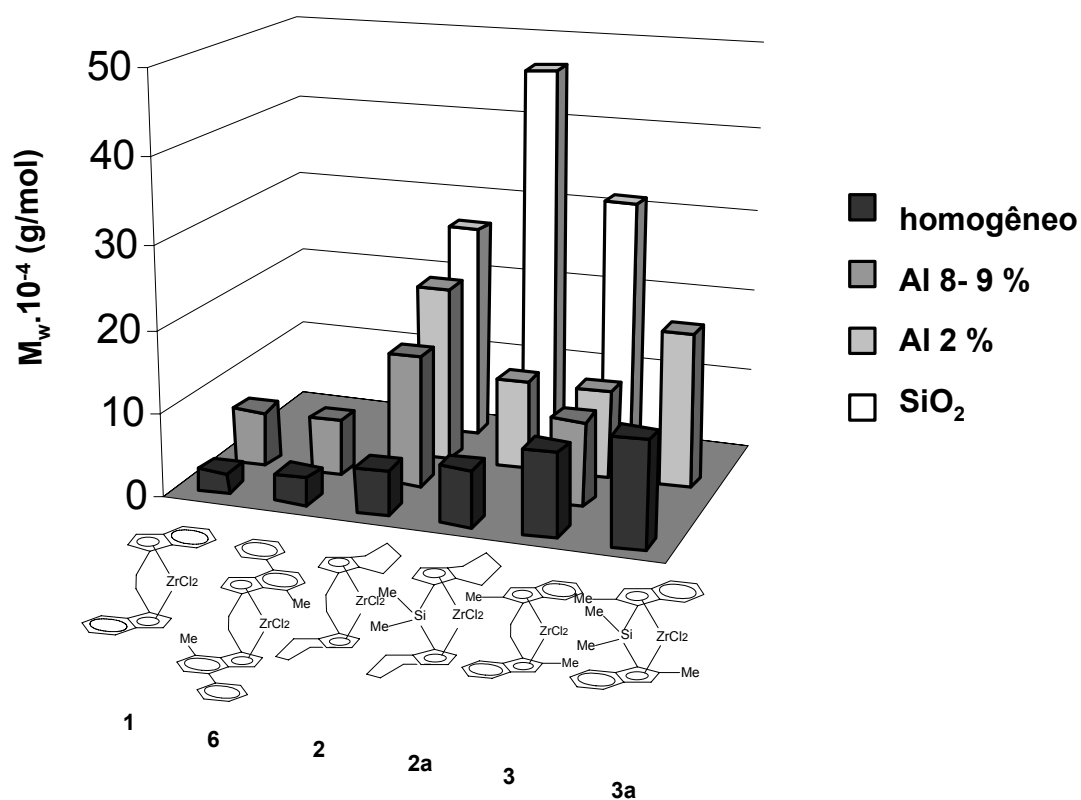
De acordo com a Figura 5.5.2, observamos que os catalisadores demonstraram maior atividade quando suportados em sílica modificada com MAO, com teores próximos da saturação. Dentre os sistemas testados, o  $\text{Et}(\text{4-Ph-7-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  foi o mais ativo, seguido do  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  suportados sobre sílica pré-tratada por MAO no teor de saturação da superfície. No caso do *método 1*,  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  foi aquele que apresentou maior atividade. Os demais sistemas suportados sobre sílica foram menos ativos. Conforme anteriormente mencionado, no caso da sílica tratada com 2% Al/ $\text{SiO}_2$ , todos os sistemas apresentaram atividade catalítica comparável. Os sistemas suportados foram menos ativos que os homogêneos correspondentes.

O teor de propileno incorporado pelos sistemas estudados parece de uma maneira geral ser menor para os sistemas suportados do que para os sistemas homogêneos correspondentes. O sistemas suportados diretamente sobre sílica incorporam menos comonômero e a incorporação aumenta para o sistema com teor de MAO abaixo do teor de saturação e maior ainda para o teor de MAO próximo da saturação da superfície (Figura 5.5.3.). O precursor catalítico Et(4-Ph-7-MeInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (**6**) foi o sistema com maior incorporação de propileno Me<sub>2</sub>Si(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (**3a**) suportado diretamente sobre sílica foi o sistema que menos incorporou o comonômero.



**Figura 5.5.3** Teor de propileno incorporado no copolímero em função do tipo de método de preparação.

Com relação à massa molar média obtida podemos ver que esta tende a ser maior para os sistemas suportados diretamente sobre sílica diminuindo gradualmente para os sistemas com MAO (Figura 5.5.4.). A massa molar média destes sistemas está diretamente relacionada com o teor de propileno incorporado, onde para maiores teores de propileno temos as menores massas molares médias. Esta correlação entre massa molar e teor de propileno já foi observada anteriormente na literatura para a copolimerização com o sistema  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ .<sup>[217]</sup> Os sistemas suportados produziram maiores massas molares que os sistemas homogêneos correspondentes.



**Figura 5.5.4** Massa molar média para os catalisadores estudados sob diferentes métodos de preparação.

### **5.6. Método 3 - Sílica funcionalizada com espaçadores horizontais**

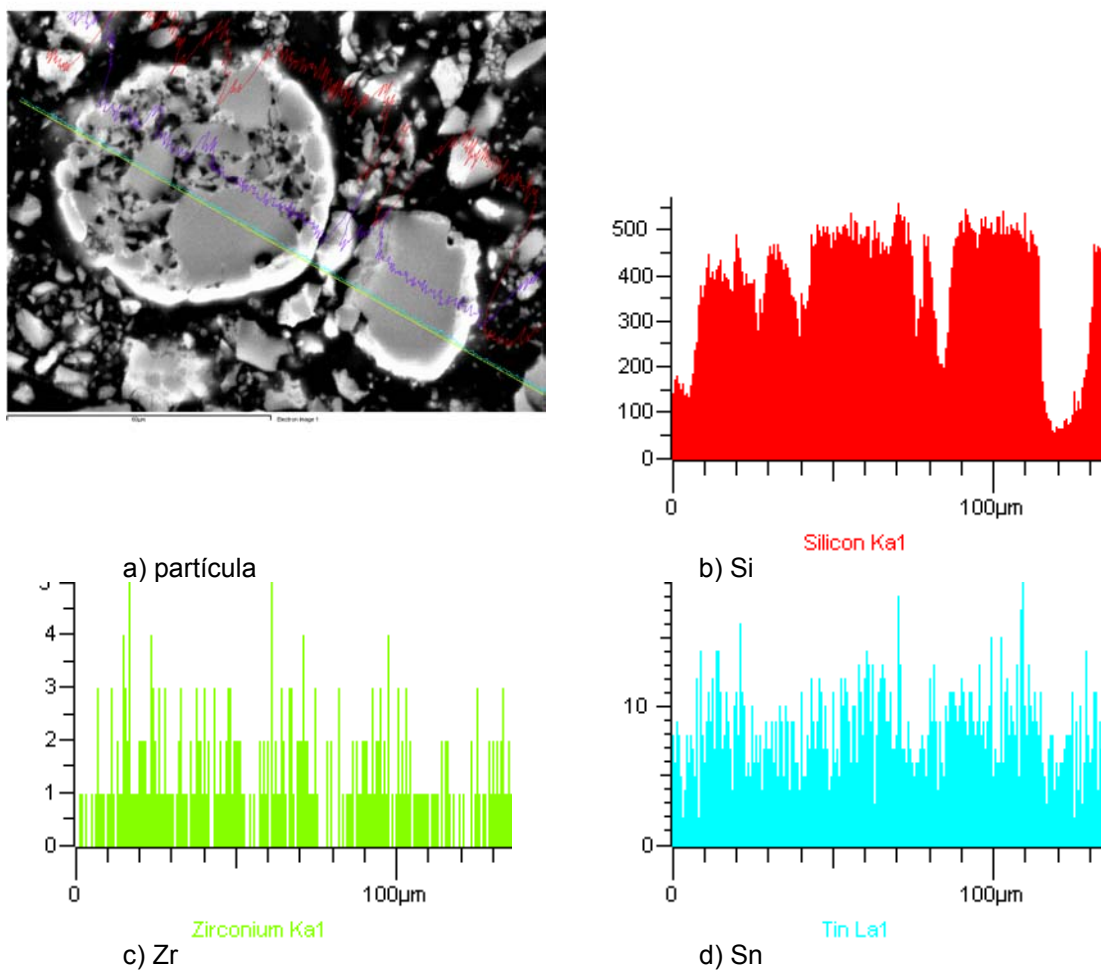
Tendo em vista que a maioria dos catalisadores metallocênicos possui baixas atividades quando suportados e que isto pode ser em parte resultado do impedimento estérico ao redor do sítio ativo devido à superfície da sílica, compostos têm sido utilizados como espaçadores entre a superfície da sílica e o metalloceno.<sup>[170]</sup> Neste trabalho, o conceito de espaçador é utilizado de uma forma diferente, com o intuito de separar na superfície da sílica as moléculas de metalloceno ancorado (“espaçador horizontal”). Nesse caso, o objetivo deste pré-tratamento é evitar reações secundárias de metallocenos, principalmente desativação bimolecular, cujo resultado é uma queda de produtividade.<sup>[168]</sup> Exemplos da literatura apontam o uso de organosilanos ( $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ ,  $\text{PhSiCl}(\text{EtO})_2$ ), como agentes de funcionalização.<sup>[218-223]</sup>

Baseando-se em trabalho anterior,<sup>[167]</sup> no presente estudo buscou-se otimizar a atividade do sistema catalítico e as características dos copolímeros de etileno-propileno, principalmente aumento de massa molar média, através da utilização do catalisador  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ . Foram estudados o efeito do pré-tratamento da sílica com  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ ,  $\text{Me}_2\text{SiHCl}$ ,  $\text{VOCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$  e PMHS no teor de metal fixado, na atividade catalítica, bem como nas características dos copolímeros. Parte destes resultados foram publicados recentemente.<sup>[224]</sup>

Uma maior atividade para os sistemas onde usa-se um composto como “espaçador horizontal”, em relação ao catalisador suportado diretamente sobre sílica, já foi observada em trabalho recentemente publicado.<sup>[167]</sup> Conforme mencionado, a função deste espaçador seria o afastamento das moléculas de catalisador na superfície da sílica, diminuindo as reações de desativação bimolecular entre elas, através de um consumo prévio dos grupos OH (sítios de imobilização) antes da reação do suporte com o metalloceno.

### ***Distribuição dos elementos nas partículas***

A seguir analisamos através da técnica SEM-EDX a distribuição dos metais nas partículas de catalisador.



**Figura 5.6.1** Micrografia de SEM-EDX do catalisador  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2/\text{Bu}_3\text{SnH}/\text{SiO}_2$

Como podemos ver pela Figura 5.6.1 e 5.6.2 a distribuição de Sn acompanha a distribuição de silício, indicando que o composto está homogeneamente distribuído ao longo da partícula de catalisador. Podemos também constatar a baixa contagem de Zr, pois conforme já mencionado, a técnica não apresenta sensibilidade suficiente para teores de Zr inferiores a 1 %.



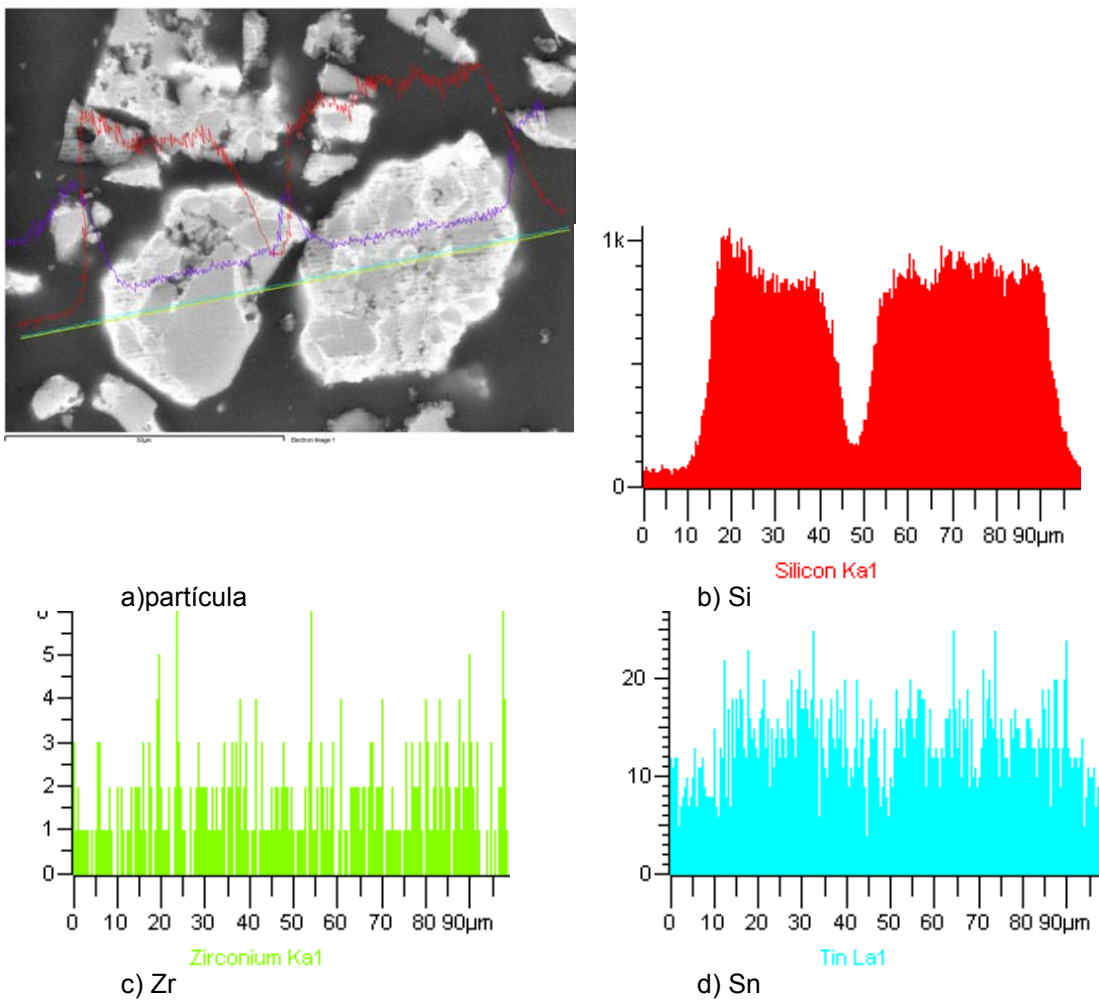
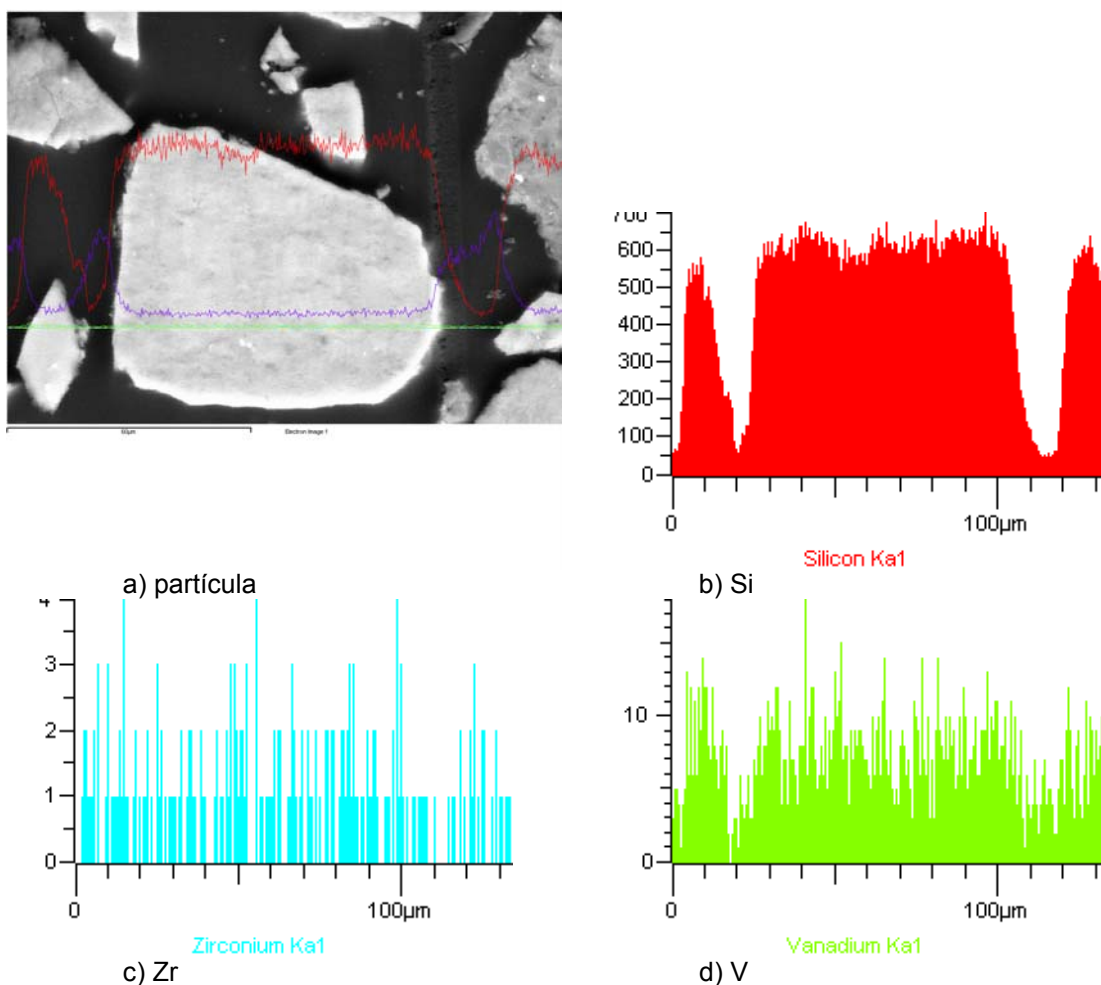


Figura 5.6.2 Micrografia de SEM-EDX do catalisador  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2/\text{SnCl}_4/\text{SiO}_2$

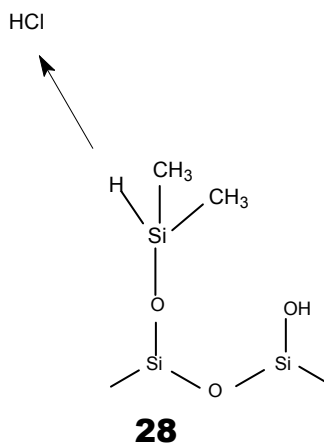


**Figura 5.6.3** Micrografia de SEM-EDX do catalisador  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2/\text{VOCl}_3/\text{SiO}_2$

Podemos constatar na Figura 5.6.3 que temos uma distribuição de V que acompanha a distribuição de silício ao longo da seção transversal da partícula. Observamos que a partícula está compacta, diferentemente do tratamento com Sn nos casos anteriores onde verificamos que as partículas mantêm sua característica de porosidade após o tratamento com espaçador.

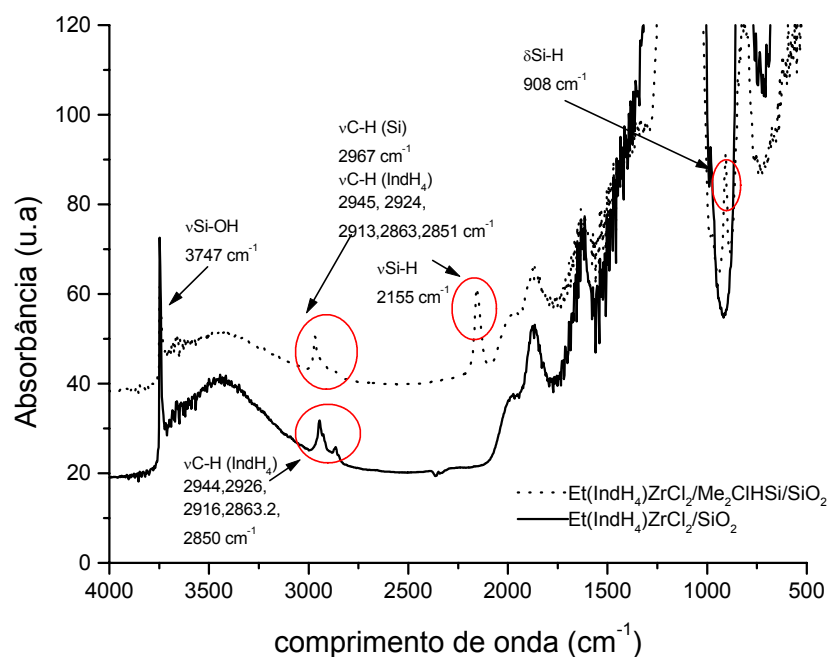
**Reações com a superfície da sílica***Et(IndH<sub>4</sub>)ZrCl<sub>2</sub>/Me<sub>2</sub>SiHCl /SiO<sub>2</sub>*

As reações do Me<sub>2</sub>SiHCl com a superfície da sílica serão discutidas a seguir. No Esquema 5.6.1 abaixo temos as possibilidades da reação do composto Me<sub>2</sub>SiHCl com os grupos OH isolados na superfície da sílica.

**Esquema 5.6.1**

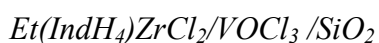
De acordo com a literatura,<sup>[225]</sup> a liberação de HCl é o mecanismo da reação de clorosilanos com a superfície da sílica. Desta forma a formação da espécie **28** é bastante provável.

O espectro de DRIFTS, na Fig. 5.6.4, apresenta uma banda a 3747 cm<sup>-1</sup> atribuída aos grupos OH isolados que não são totalmente consumidos mesmo após a imobilização do catalisador. No catalisador funcionalizado com espaçador aparecem bandas relativas ao  $\nu$ (C-H) assimétrico do grupo Si-CH<sub>3</sub> a 2967 cm<sup>-1</sup>.<sup>[226, 227]</sup> Estiramentos assimétricos característicos dos grupos CH<sub>2</sub> a 2945, 2924, 2913 e 2863 cm<sup>-1</sup> do grupo tetraidroindenil e a 2851 cm<sup>-1</sup> característico do ciclohexeno podem também ser observados. Algumas destas bandas parecem ligeiramente deslocadas em relação ao catalisador suportado diretamente sobre sílica, talvez devido a alguma interação com o espaçador. De qualquer forma estes valores estão dentro da resolução experimental que fica em 4 cm<sup>-1</sup>. As vibrações  $\nu$ (Si-H) a 2155 cm<sup>-1</sup> e  $\nu$ (Si-H) a 905 cm<sup>-1</sup> confirmam a permanência da ligação Si-H na superfície.

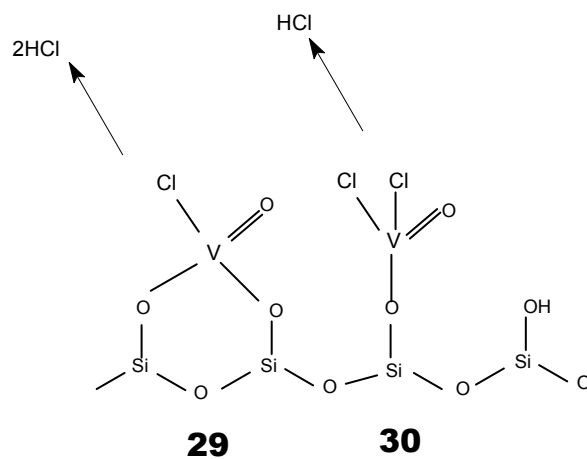


**Figura 5.6.4** Espectro de DRIFTS do catalisador  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  suportado diretamente sobre sílica e utilizando o espaçador  $\text{Me}_2\text{SiHCl}$ .

O anel Cp do ligante tetrahydroindenil deveria ser caracterizado por vibrações em torno de  $3060\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$ . Estas absorções devem estar encobertas pelas absorções da banda larga centrada a  $3600\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[227]</sup> Estudos teóricos recentes não descartam uma possível interação do espaçador com o catalisador metalocênico na superfície da sílica.<sup>[168]</sup>

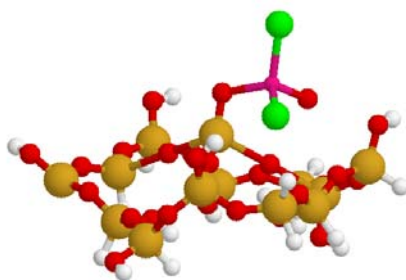


A reação de  $\text{VOCl}_3$  com a sílica parcialmente deidroxilada já foi descrita na literatura<sup>[229]</sup> e leva principalmente à formação da espécie **30**. Complexos bimetálicos com Si-O-V-Ti também foram observados, sendo possível a formação destes compostos com Zr.<sup>[229]</sup>

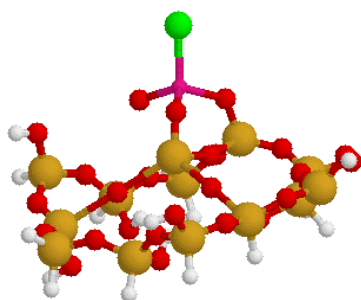


Esquema 5.6.2

No Esquema 5.6.3. avaliamos a possibilidade de uma reação bifuncional do composto  $\text{VOCl}_3$  na sílica. Como podemos ver, a espécie de menor energia seria o composto reagindo apenas através de um grupo cloro.

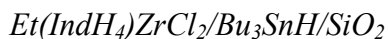


$\text{VOCl}_2/\text{SiO}_2$   
 $E=678,21 \text{ cal}$



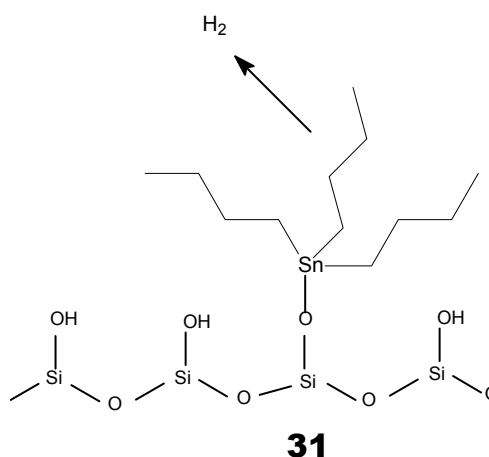
$\text{VOCl}/\text{SiO}_2$   
 $E=682,84 \text{ cal}$

Esquema 5.6.3

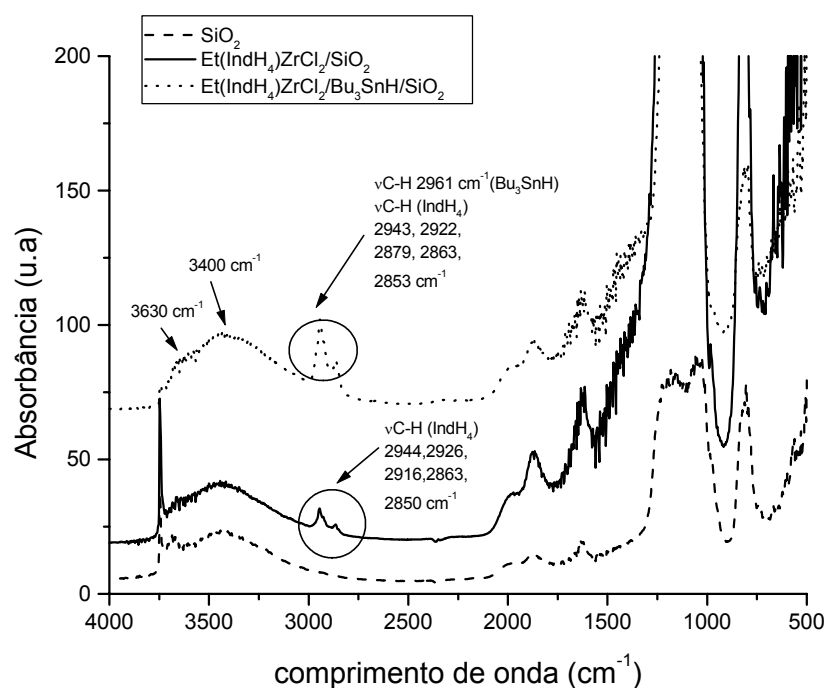


De acordo com a literatura<sup>[230]</sup> apenas a evolução de  $H_2$  molecular é observada na reação  $Bu_3SnH$  com a sílica, indicando a formação da espécie 31.

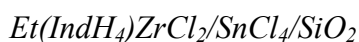
O espectro DRIFTS do sistema  $Et(IndH_4)_2ZrCl_2/Bu_3SnH/SiO_2$  encontra-se representado na Figura 5.6.5. Como podemos observar é muito pouco intensa a banda relativa, aos grupos Si-OH isolados, à cerca de  $3747\text{ cm}^{-1}$ , sugerindo que estes grupos foram quase totalmente consumidos durante a imobilização do espaçador e/ou metaloceno; ou ainda estão perturbados por interações intermoleculares com os compostos na superfície, o que se traduz pela banda larga centrada em  $3630$  e  $3400\text{ cm}^{-1}$ . Bandas relativas aos estiramentos  $\square C-H$ , observadas entre  $2950-2850\text{ cm}^{-1}$  são atribuíveis tanto aos grupos alifáticos do metaloceno como do espaçador. Cabe salientar que a banda relativa ao estiramento  $\square Sn-H$  a cerca de  $1837\text{ cm}^{-1}$ <sup>[231]</sup>, não foi observada, confirmando que esta ligação que tenha sido consumida durante a reação de imobilização sobre o suporte.



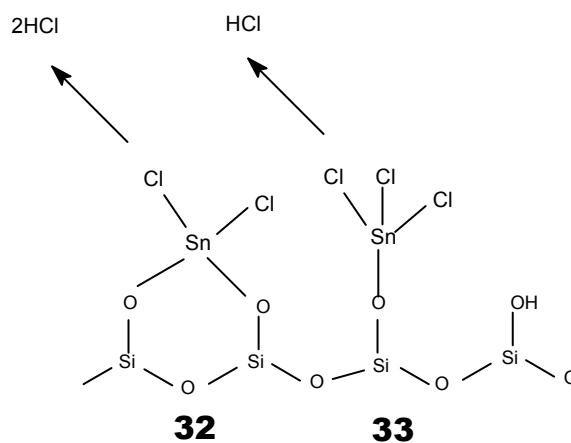
Esquema 5.6.4



**Figura 5.6.5** Espectro de DRIFTS do catalisador  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  suportado diretamente sobre sílica e utilizando o espaçador  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ .

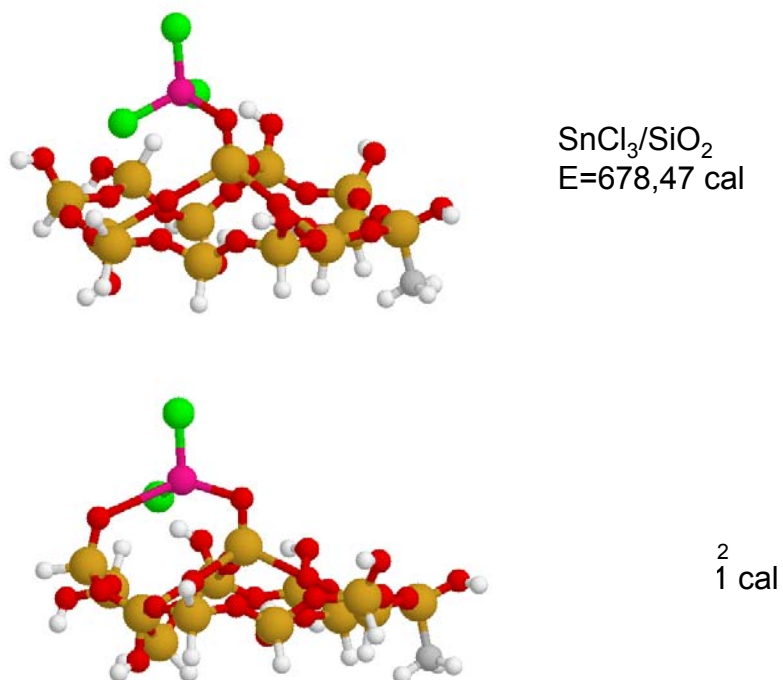


A reação de  $\text{SnCl}_4$  com a sílica pode levar à formação de espécies mono- ou bidentadas (32 e 33).

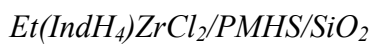


**Esquema 5.6.5**

A seguir avaliamos a possibilidade da reação de dois ou um grupos Cl do composto  $\text{SnCl}_4$  sobre a sílica através de cálculos semi-empíricos de mecânica molecular. Como podemos ver a espécie de menor energia é aquela de reação monofuncional.

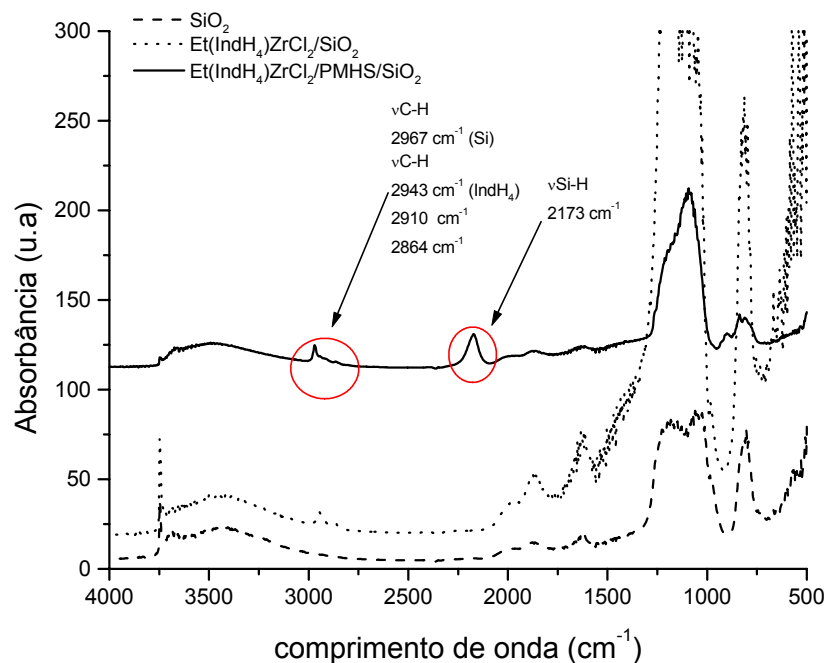


Esquema 5.6.6

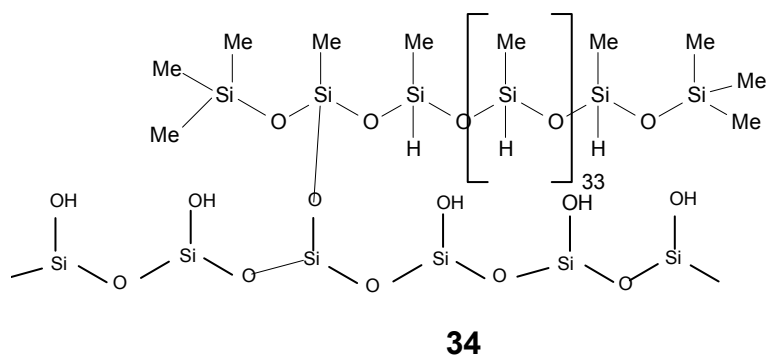


O polímero polimetilhidrosiloxano (PMHS) caracteriza-se por cadeias de siloxano com 36 membros. A imobilização deste espaçador indica que pelo menos parte dos grupos Si-H não são consumidos nem pela reação com a sílica, nem pela reação com o metaloceno, uma vez que por análise de DRIFTS observa-se uma banda a 2173 cm<sup>-1</sup> relativa ao estiramento  $\nu_{Si-H}$  (Figura 5.6.6).



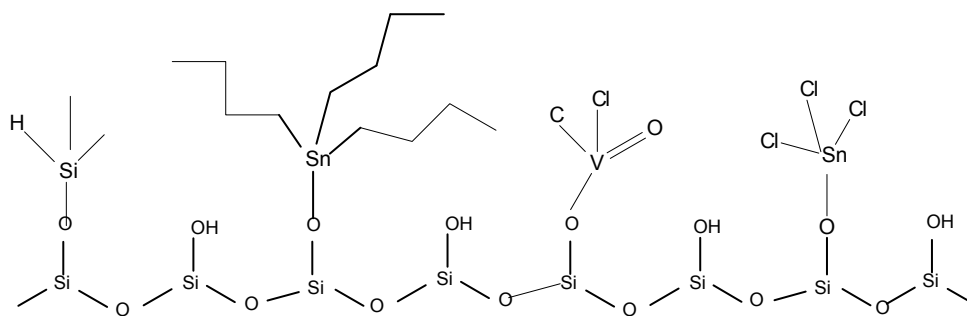


**Figura 5.6.6** Espectro de DRIFTS catalisador  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  suportado diretamente sobre sílica e utilizando o espaçador PMHS.



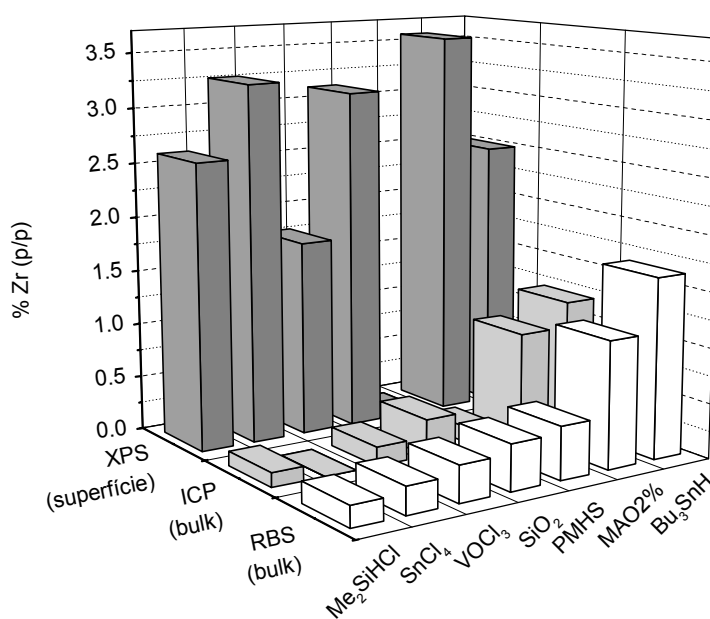
**Esquema 5.6.7**

O Esquema 5.6.7 representa a estrutura mais provável que este composto pode formar na superfície da sílica. É também provável que a fixação ocorra a partir do consumo de mais de um hidrogênio da ligação Si-H.



Esquema 5.6. 8

Tendo em vista estas estruturas mais prováveis destes espaçadores na superfície da sílica, analisamos a seguir os teores de metal na superfície. Todos os sistemas catalíticos foram preparados com um teor inicial de Zr de 1,5 % Zr/SiO<sub>2</sub> p/p, sendo que os espaçadores foram utilizados nas concentrações iniciais de PMHS 50 % p/p, Me<sub>2</sub>ClSiH 0,3 % p/p, VOCl<sub>3</sub> 4,5 % p/p, Bu<sub>3</sub>SnH 3% p/p e SnCl<sub>4</sub> 0,1% p/p . Os teores de espaçadores foram escolhidos a partir de estudos prévios,<sup>[167]</sup> em que estas concentrações correspondiam a valores abaixo da saturação da sílica, restando assim grupos OH residuais para a imobilização do metaloceno.



**Figura 5.6.7.** Teores de metal fixado nos catalisadores suportados através das técnicas de RBS, ICP e XPS.

Comparando-se o teor de metal fixado na superfície da sílica pelas técnicas empregadas, vemos inicialmente que os valores de Zr determinados através da técnica de XPS são mais

altos que os demais. Este resultado leva-nos a indicação que, exceto para o caso do  $\text{Bu}_3\text{SnH}$ , temos uma maior concentração de Zr sobre a superfície do que no *bulk* da partícula, uma vez que o XPS informa a composição superficial da partícula ( $\sim 3\text{nm}$ ). No caso do  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  observamos um alto teor de Zr nas partículas indicando que de alguma forma este composto permitiu uma maior incorporação de Zr.

Desta forma, comparamos na Figura 5.6.8, os teores dos demais elementos obtidos por XPS, o que nos dá uma visão mais clara do que está ocorrendo na superfície do catalisador.

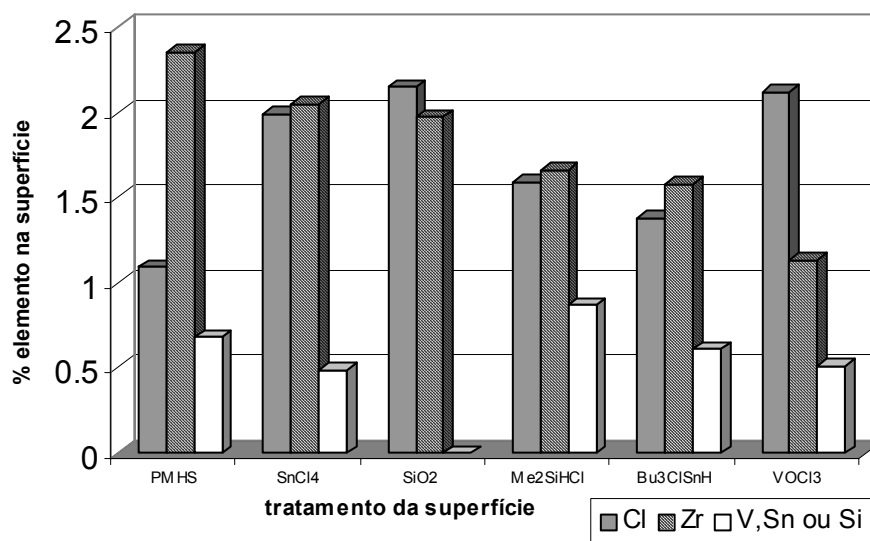
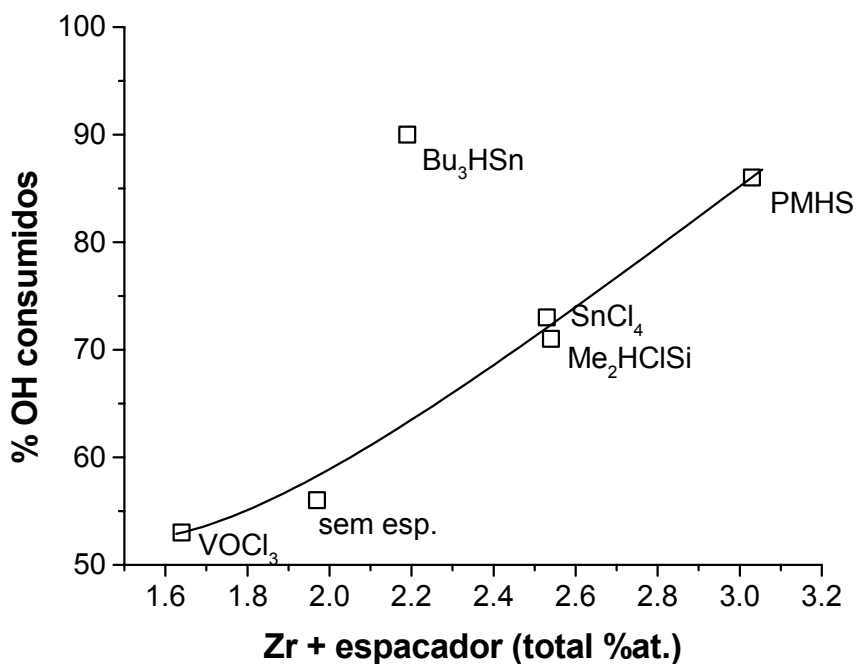


Figura 5.6.8 Teores de Cl, Zr, Cl, V, Sn ou Si determinados pela técnica de XPS.

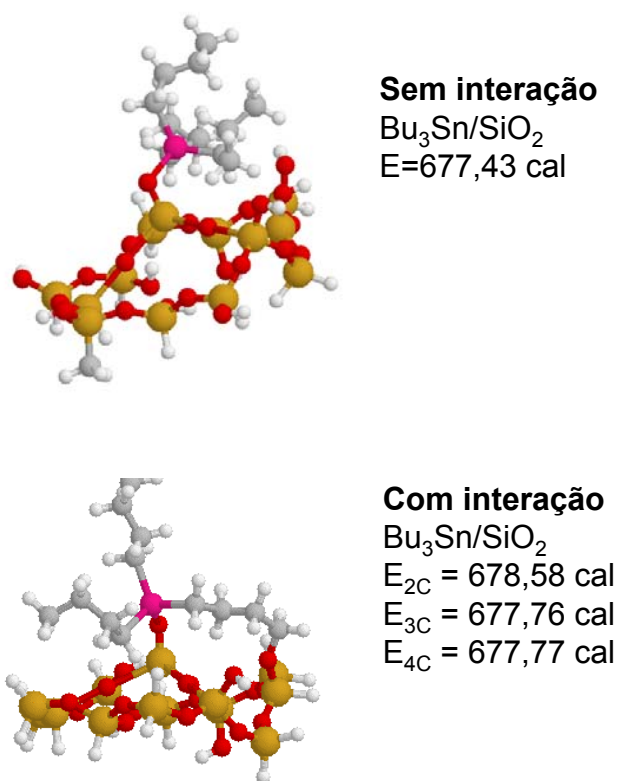
Analisando o teor de Cl na superfície, vemos que este segue basicamente o perfil de Zr imobilizado na razão de 1:1, indicando uma abstração de um Cl do precursor catalítico pela reação com a superfície da sílica. Os sistemas que não seguem esta tendência são os sistemas  $\text{VOCl}_3$  onde provavelmente existam cloros residuais do composto utilizado no pré-tratamento e com o PMHS onde pode existir precursor catalítico ainda diclorado.

Tendo em vista que a banda relativa aos silanóis isolados diminui de intensidade após o tratamento com o espaçador, indicando um consumo parcial dos grupos silanóis isolados da sílica,<sup>[167]</sup> passamos a correlacionar sua intensidade de acordo com o teor de metal total imobilizado na superfície da sílica. A metodologia para o cálculo do teor de OH reagidos foi detalhada na seção 5.3.



**Figura 5.6.9** Relação entre o teor de grupos OH consumidos e o teor total de metal na superfície.

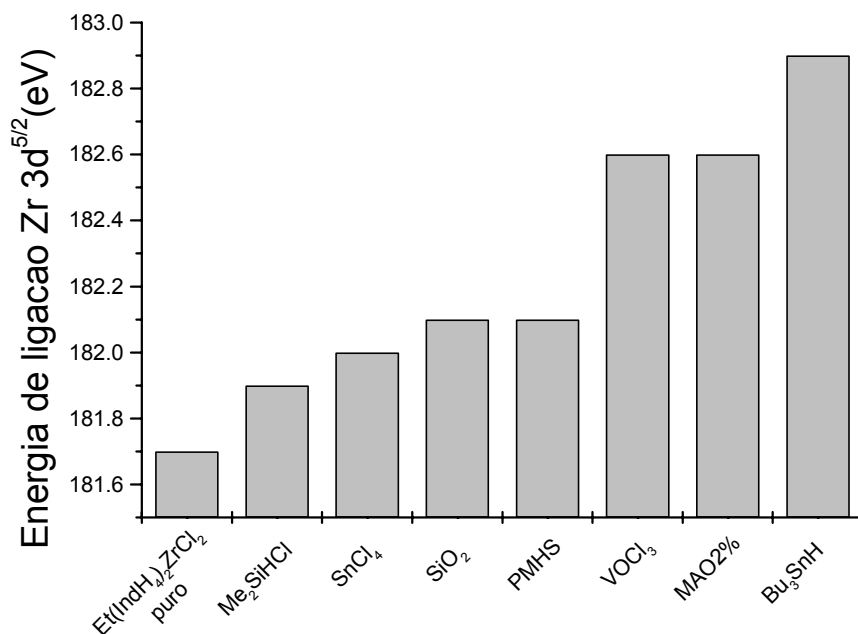
Na Figura 5.6.9 temos a relação entre o teor de OH isolados consumidos e o teor de metal total (Zr + metal do espaçador) e vemos que estes seguem uma relação linear exceto para o caso do Bu<sub>3</sub>SnH onde há um menor teor de metal total para uma maior quantidade de OH isolados consumidos. No caso deste composto, já foi reportado na literatura a formação de pontes de hidrogênio entre as metilas terminais do grupo butil e os OH isolados remanescentes da sílica,<sup>[230,233]</sup> o que poderia mascarar o resultado pois estes grupos OH inicialmente isolados formariam interações intermoleculares, que por sua vez implicariam na diminuição da intensidade da banda a cerca de 3747 cm<sup>-1</sup> (Si-OH isolado) e aumentaria a intensidade da banda larga a números de onda menores.



Esquema 5.6.9

No Esquema 5.6.9 avaliamos a possibilidade de interação do composto  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  com a sílica. Podemos ver que a interação pelo hidrogênio do 3<sup>o</sup> ou 4<sup>o</sup> carbono do grupo *n*-butil possui uma energia bem próxima da energia do composto sem interação, sugerindo a probabilidade desta reação.

Os diversos catalisadores preparados pelo método 3 foram também caracterizados por XPS. A Figura 5.6.10 relaciona a energia de ligação dos elétrons  $3d^{5/2}$  dos átomos de Zr com a natureza do espaçador.

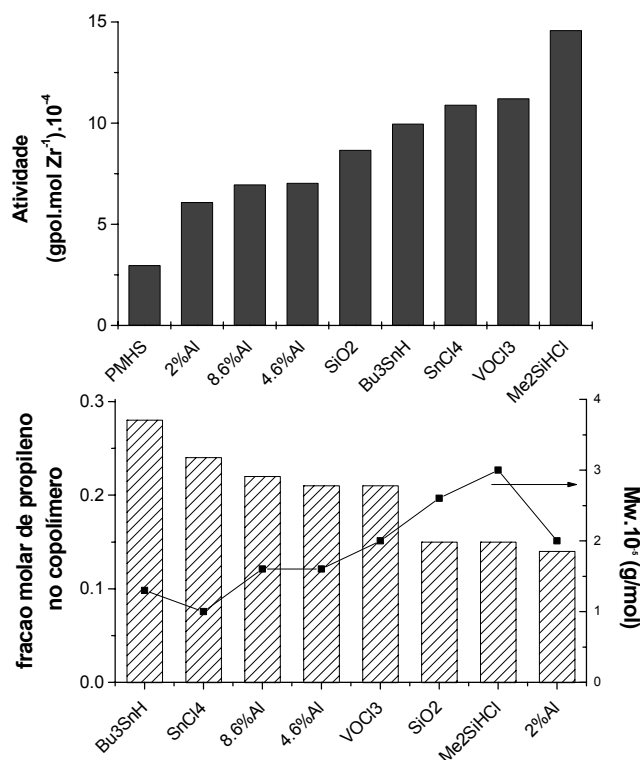


**Figura 5.6.10** Energia de ligação dos elétrons 3d<sup>5/2</sup> do Zr para os sistemas suportados pelo método 3.

De acordo com a figura acima, os sistemas que utilizam os espaçadores Me<sub>2</sub>SiHCl, SnCl<sub>4</sub> e PMHS possuem a energia dos elétrons 3d<sup>5/2</sup> do Zr muito próxima à energia do sistema diretamente suportado sobre sílica. Por outro lado, os sistemas à base de MAO, VOCl<sub>3</sub> e Bu<sub>3</sub>SnH levam a uma maior energia de ligação dos elétrons 3d<sup>5/2</sup> do Zr, ou seja átomos de Zr em um ambiente eletrônico mais eletrodeficiente. É importante observar que o tratamento da superfície com VOCl<sub>3</sub> e Bu<sub>3</sub>SnH leva a energias de ligação próximas àquelas dos sistemas tratados com MAO.

### ***Performance catalítica dos sistemas com espaçadores***

Na Fig. 5.6.11 podemos ver a atividade dos sistemas catalíticos sintetizados pelo método 3. Sistemas suportados preparados utilizando-se espaçador possuem em geral uma maior atividade quando comparados com os sistemas funcionalizados com MAO, embora a utilização de espaçadores conduza a uma menor incorporação do comonômero.



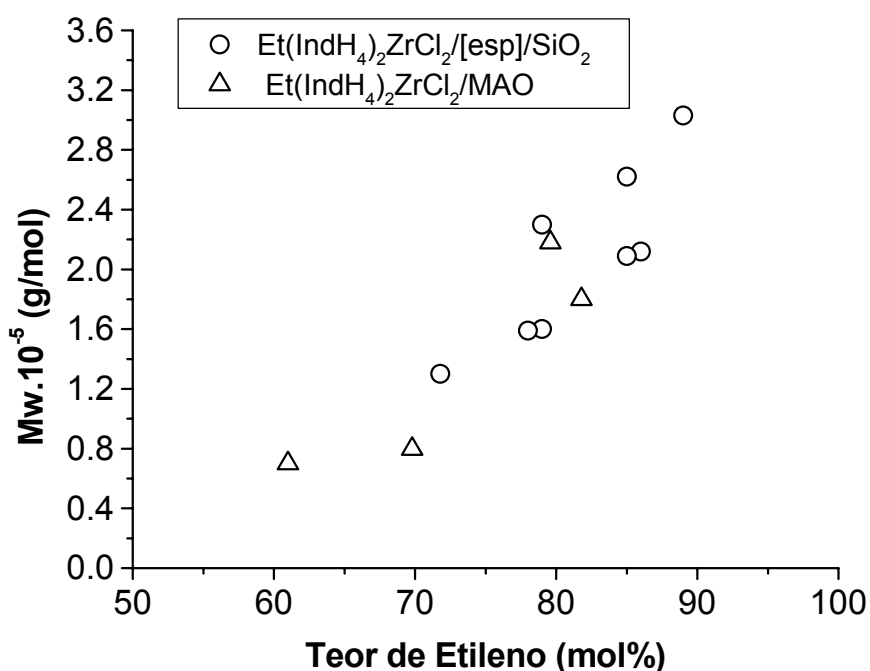
**Figura 5.6.11** Atividade, teor de comonômero e massa molar média dos sistemas sintetizados pelo método 3.

Esta maior atividade para os sistemas onde usa-se um composto como “espaçador horizontal”, em relação ao catalisador suportado diretamente sobre sílica, já foi observada por nosso grupo em trabalho recentemente publicado.<sup>[167]</sup> Uma explicação para este fato seria que o espaçador contribuiria para o afastamento das moléculas de catalisador na superfície da sílica, diminuindo as reações de desativação bimolecular entre elas.

Já os sistemas pré-tratados com MAO possuem uma menor atividade para baixos teores e incorporam mais o comonômero que os sistemas não tratados com MAO. O sistema tratado com Bu<sub>3</sub>SnH foi o sistema com maior incorporação de comonômero propileno.

Comparando-se a energia de ligação dos elétrons 3d<sup>5/2</sup> do Zr com os teores de etileno nos copolímeros vemos que sistemas tratados com MAO e Bu<sub>3</sub>SnH levam a um aumento na eletrodeficiência do átomo de Zr. Esta maior eletrodeficiência pode estar relacionada com a maior incorporação de comonômero destes sistemas.

O teor de propileno nestes sistemas suportados fica abaixo do teor incorporado pelo sistema homogêneo nas mesmas condições de E/P na alimentação que é de 66 mol%.



**Figura 5.6.12** Massa molar média ponderal e teor de etileno para o sistema  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  e  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2/[\text{esp}]/\text{SiO}_2$ .

Na Figura 5.6.12 observamos os dados de massa molar dos copolímeros produzidos com os sistemas suportados sintetizados e a partir dos sistemas homogêneos para o catalisador metalocênico  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ . Como podemos ver, o aumento no teor de etileno leva a um aumento da massa molar do polímero obtido no caso do sistema heterogêneo e homogêneo. Este comportamento segue a tendência observada para copolimerização de etileno-propileno para outros sistemas metalocênicos homogêneos, em que o aumento do teor de etileno leva a um aumento na massa molar, provavelmente devido à diminuição das reações de transferência de cadeia para propeno. <sup>[109,110]</sup>

Cabe salientar que no caso do sistema homogêneo, os copolímeros resultantes apresentam massa molar inferior àqueles produzidos pelos sistemas suportados.



### **Conclusões parciais**

Os espaçadores ficaram homoganeamente distribuídos ao longo da partícula de sílica de acordo como a técnica de microscopia por EDX. Através da técnica de DRIFTS foi possível avaliar como cada espaçador reagiu com a superfície da sílica.

O teor de metal imobilizado pelos sistemas geralmente foi maior na superfície, indicando a heterogeneidade de distribuição de Zr. O sistema que utilizou o espaçador  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  imobilizou o maior teor de Zr. Este sistema também levou a maior cobertura da superfície da sílica, relativamente ao teor de Zr + espaçador, provavelmente devido a uma interação dos grupos Me finais do grupo Bu com os OH remanescentes.

Em geral, o teor de Zr dos sistemas fica em 1:1 com o teor de Cl na superfície, indicando provavelmente a perda de um cloro no processo de imobilização. As exceções ficam nos sistemas com  $\text{VOCl}_3$ , onde podem existir cloros residuais relativos ao espaçador.

Avaliando-se a energia de ligação dos elétrons  $3d^{5/2}$  do Zr, vemos que MAO,  $\text{VOCl}_3$  e  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  levam a um aumento na eletrodeficiência do átomo de Zr. Esta maior eletrodeficiência pode estar relacionada com a maior incorporação de comonômero nestes sistemas.

Foi possível o aumento da atividade catalítica através da utilização de espaçadores. Também foram observados diferentes níveis de incorporação de comonômero para os sistemas. Conforme já mencionado, este fenômeno provavelmente pode ser associado à diferença de eletrodeficiência dos sistemas. A massa molar média segue a tendência de maior incorporação de etileno, de acordo com o observado anteriormente na literatura. O comportamento do sistema  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  pareceu o mais promissor com vistas a copolimerização etileno-propileno.

---

*Nesta etapa, termina o estudo de síntese, caracterização e performance catalítica dos sistemas homogêneos e heterogêneos. É apresentado a seguir o estudo do mecanismo de co- e terpolimerização dos sistemas metalocênicos para alguns destes sistemas estudados. A partir de trabalhos anteriores, o estudo com os terpolímeros tipo EPDM servirá de modelo para o desenvolvimento do modelo cinético e matemático para as copolimerizações realizadas.*

---

**Capítulo 6.**

***Cinética de polimerização de olefinas com  
sistemas metalocênicos***

---

## **6. Cinética de polimerização de olefinas com sistemas metalocênicos**

A modelagem cinética de reações catalíticas é um passo chave para a compreensão do comportamento das taxas e do mecanismo de reação. O conhecimento da cinética é uma importante etapa para estudos de engenharia de polimerização para o planejamento de reatores industriais.<sup>[234]</sup>

Na literatura, estudos cinéticos têm sido realizados de forma exaustiva para os catalisadores metalocênicos devido ao seu grande interesse para aplicação industrial. Estes estudos em sua maioria têm abordado a cinética de homopolimerização para para etileno e propileno<sup>[235]</sup> a partir de curvas de velocidade máxima<sup>[236]</sup> e determinação de parâmetros de copolimerização.<sup>[237]</sup> Atualmente, são encontrados modelos cinéticos mais completos, preocupados com a descrição teórica não só da curva de velocidade de reação, mas também das características dos polímeros formados, tais como morfologia, incorporação de comonômero e massa molar média.<sup>[238-240]</sup> Este é o objetivo da modelagem utilizado neste trabalho: modelar não apenas a curva de taxa de reação mas, também, as características do copolímero formado e compará-las com dados experimentais obtidos durante a reação de polimerização.

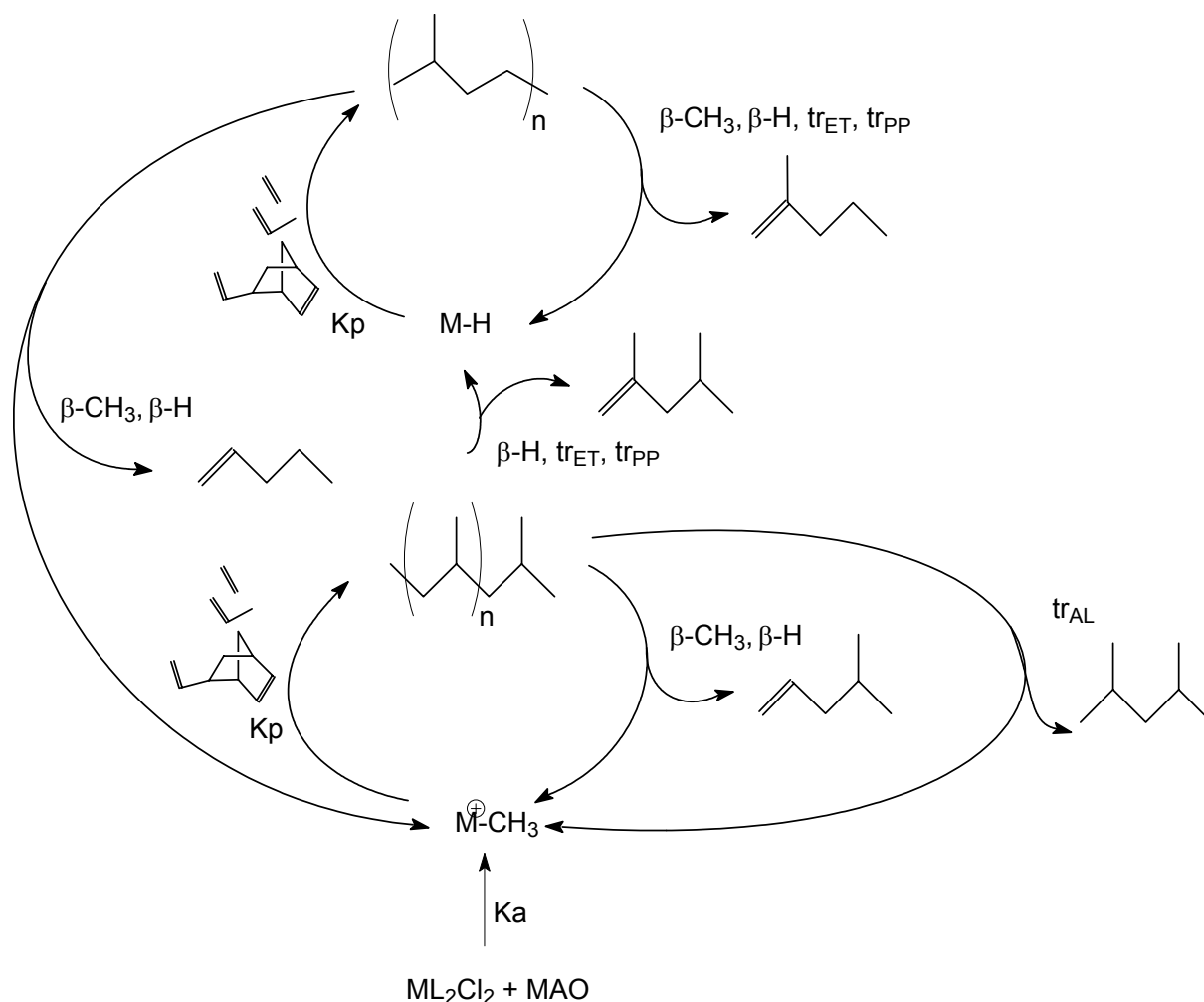
Desta forma, tendo realizado a síntese e analisado as características dos copolímeros produzidos com os sistemas metalocênicos, será avaliado o seu mecanismo de polimerização, através do estudo de sua cinética e posterior modelagem matemática.

*A cinética de copolimerização é um caso mais simplificado do que o processo de terpolimerização. Desta forma, iniciaremos através da discussão da cinética genérica para estes sistemas, passando então à discussão específica para os casos estudados neste trabalho.*

### **6.1. Mecanismo de co- e terpolimerização de olefinas com sistemas metalocênicos**

Os sistemas metalocênicos diferem, em sua maioria, dos sistemas tipo Ziegler por serem de sítio ativo único e por possuírem reações de eliminação  $\beta$  que são as reações que controlam a massa molar nestes polímeros.

O mecanismo genérico para terpolimerização ou copolimerização é apresentado no Esquema 6.1.1, onde podemos ver as reações de ativação, propagação e terminação possíveis para um sistema metalocênico.



Esquema 6.1.1

Na reação de ativação do catalisador ( $k_a$ ), o metaloceno é transformado em espécies ativadas,  $M-CH_3$  ( $C_2^-$  - concentração molar de espécies ativas no meio reacional), resultantes da abstração de cloro e alquilação pelo MAO ou TMA (trimetilalumínio) presente no MAO. É importante mencionar que o papel do MAO como cocatalisador ainda não está totalmente elucidado e muitas funções têm sido atribuídas a este composto na literatura. Ao lado da alquilação do catalisador, outras funções como a estabilização da espécies catiônicas metalocênicas alquiladas através da atuação como contra-íon, reação com as impurezas do meio reacional e prevenção da desativação bimolecular do catalisador são atribuídas também ao MAO.<sup>[241-243]</sup> Durante a polimerização, outro tipo de espécie ativa pode ser gerada durante a polimerização,  $M-H$  (também  $C_2$ ) através de eliminação  $\beta$ .

As reações de propagação de cadeia ( $k_p$ ) podem envolver os monômeros etileno e propileno, no caso da copolimerização, e adicionalmente um dieno, no caso da terpolimerização. Nesta etapa serão importantes também as reações de iniciação de cadeia com estes monômeros. Normalmente, a iniciação de cadeia com etileno foi considerada maior do que com propileno devido à alta reatividade do primeiro com estes sistemas catalíticos, de acordo com outros modelos propostos na literatura.<sup>[214]</sup>

Com respeito às reações de propagação de cadeia, onde temos a inserção consecutiva de uma unidade monomérica após a outra, na literatura são basicamente apresentados dois tipos de propostas. Em um modelo, chamado modelo *terminal*, apenas a natureza do último monômero inserido influencia na taxa de reação.<sup>[244-246]</sup> No outro modelo, denominado modelo *penúltimo* temos também a influência da natureza da penúltima unidade monomérica inserida na taxa de reação.<sup>[247,249]</sup>

Baseando-se no modelo terminal, no caso da terpolimerização, existem teoricamente nove probabilidades de propagação de cadeia, que neste trabalho foram reduzidos a seis. Estas simplificações serão discutidas posteriormente no modelo para a terpolimerização. Já para o caso de copolimerização etileno-propileno, as probabilidades reduzem-se a quatro. Considerando-se o modelo penúltimo, para o caso da copolimerização estas probabilidades aumentam para oito, como detalharemos a seguir.

A transferência de cadeia para estes sistemas ocorre preferencialmente por eliminação  $\beta$  ( $\square$ -H),<sup>[250]</sup> seguida de transferência para os monômeros ( $\text{tr}_{\text{ET}}$ ,  $\text{tr}_{\text{PP}}$ ) e MAO ( $\text{tr}_{\text{AL}}$ ).<sup>[250-253]</sup> Nestes casos temos sempre a regeneração do sítio ativo para o início de uma nova cadeia. É possível também a terminação de cadeia através de desativação do centro ativo, por reação com um veneno catalítico.

Entre as reações de transferência para monômero, recentemente D'Agnillo *et al.*<sup>[254]</sup> propuseram que em reações de homopolimerização de etileno com metalocenos, reações de transferência com etileno devem existir. Porém, o propileno parece ser o monômero com maior capacidade de transferência de cadeia, pois Naga e Mizunuma,<sup>[109]</sup> estudando os finais de cadeia em copolímeros de etileno-propileno, encontraram principalmente terminações de cadeia com sequências EP e PP.

Ruchatz e Fink<sup>[249]</sup> discutiram a possibilidade de transferência de cadeia com norborneno em copolimerizações etileno-norborneno a partir de catalisadores metalocênicos, e excluíram a possibilidade de ocorrerem reações de transferência de cadeia por eliminação  $\beta$  ou para monômero devido ao impedimento estérico, e apenas consideraram a possibilidade de transferência por ativação C-H. Os autores também constataram que o aumento do teor de

olefina cíclica no meio reacional leva ao aumento da massa molar do copolímero às custas da atividade.

A reação de eliminação  $\beta$ -CH<sub>3</sub> ( $\beta$ -CH<sub>3</sub>) pode ocorrer com sistemas metalocênicos que contenham ligantes do tipo Cp\*.<sup>[250]</sup>

Com relação às reações de desativação para estes sistemas, essas podem ser causadas por reação do sistema catalítico com O<sub>2</sub>, água, ou outro agente desativante. Neste trabalho avaliaremos a possibilidade do termonômero, o dieno, ser um destes agentes desativantes, devido ao fato de que outros autores observaram que o aumento da concentração de dieno e olefinas cíclicas leva a uma diminuição da atividade catalítica.<sup>[255-257]</sup>

A seguir passaremos ao estudo de caso para a *terpolimerização* para um sistema metalocênico. Este trabalho foi baseado em trabalho anterior realizado para um catalisador à base de vanádio,<sup>[258]</sup> sendo aplicado a seguir para a terpolimerização de EPDM através do sistema metalocênico Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO. Posteriormente, este modelo será simplificado para o estudo da *copolimerização* de etileno-propileno com sistemas metalocênicos.

## **6.2. Terpolimerização com o sistema catalítico Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO**

No grupo de elastômeros do tipo EP, destacam-se os terpolímeros do tipo EPDM, que são produzidos através da incorporação de um monômero tipo dieno na cadeia de EP. A existência de ligações duplas não incorporadas na cadeia principal confere a estes polímeros maior resistência química após a reticulação. Industrialmente o termonômero mais utilizado para a produção de EPDM é o 2-etilideno-5-norborneno (ENB).<sup>[184]</sup> Por razões técnicas, estes termonômeros são incorporados em proporções limitadas (< 2 mol %).

Na maioria dos processos industriais utilizados para a produção da borracha do tipo EPDM, são utilizados sistemas catalíticos à base de vanádio, tais como VOCl<sub>3</sub> ou VO(OR)<sub>3</sub> na presença de um composto tipo alquilalumínio.<sup>[259]</sup> Entretanto, estes sistemas apresentam uma drástica perda de produtividade na presença de dienos e reticulação de cadeia no curso da terpolimerização.<sup>[260]</sup> Elastômeros similares têm sido obtidos com sistemas metalocênicos/MAO, e em maiores atividades,<sup>[255,261]</sup> levando conseqüentemente a um menor teor de metal residual, o que confere uma menor possibilidade que estes elastômeros venham a ser coloridos por esse resíduo metálico.<sup>[262]</sup>

O sistema catalítico Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> é um dos sistemas mais estudados na literatura aberta para a produção de polietileno, polipropileno, copolímeros de EP e terpolímeros de EPDM.<sup>[263-265]</sup> No caso da copolimerização de EP, este sistema é capaz de incorporar relativamente mais propileno que sistemas sem ponte, mas produz polímeros de menor massa molar.<sup>[85]</sup>

Em estudo prévio, foi desenvolvido um modelo para a descrição teórica da reação de terpolimerização de EPDM usando catalisadores à base de vanádio.<sup>[207a]</sup> O modelo foi utilizado para o estudo da influência da relação molar Al/V e da concentração de dieno na massa molar média ponderal, no índice de polidispersão e na composição do terpolímero.

Para catalisadores metalocênicos, a influência do dieno não é muito bem compreendida ainda e nota-se uma maior incorporação do termonômero que nos sistemas a base de vanádio. Entretanto, a atividade diminui com o aumento da concentração de dieno no meio reacional como no caso dos sistemas à base de vanádio.<sup>[207a]</sup>

Neste trabalho, este modelo é estendido para o estudo da influência das condições de reação nas propriedades dos terpolímeros sintetizados a partir do sistema catalítico Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO.

### ***Modelo cinético***

As reações, apresentadas no Esquema 6.1.1, importantes para o modelo cinético em desenvolvimento, são detalhadas na Tabela 6.2.1 e a seguir discutidas.

No presente modelo não fazemos distinção entre espécies ativas alquiladas e metal-hidreto.<sup>[250]</sup> Com relação às reações de desativação pelo dieno, foram incluídas a possibilidade de desativação do catalisador ( $k_{x_3C_1}$ ) e das espécies ativas ( $k_{x_3C_2}$ ).

A reação de iniciação com etileno foi considerada maior do que com propileno devido à alta reatividade do primeiro com estes sistemas catalíticos, de acordo com outros modelos propostos na literatura.<sup>[214]</sup>

Com respeito às reações de propagação, o melhor ajuste foi obtido incluindo seis probabilidades de combinação de monômeros. Probabilidades de combinação de dieno-propileno ( $k_{32}$ ), propileno-dieno ( $k_{23}$ ) e dieno-dieno ( $k_{33}$ ) foram excluídas uma vez que não foram observadas díades relacionadas a estas combinações por RMN de <sup>13</sup>C em terpolímeros preparados em nossas condições experimentais.

Tabela 6.2.1. Reações e constantes cinéticas para terpolimerização de EPDM com metallocenos

Reação		Const. (mol.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) 1)	reação	Hoel & Cozewith <sup>a</sup>	Chien <sup>b</sup>	Beigzadeh et al <sup>d</sup>	trabalho atual <sup>e</sup>	Parâmetros de ajuste	de
<b>ativação</b>		$k_a^f$	$C_1 \xrightarrow{k_a} C_2$				$4,0 \times 10^1$	-	
<b>desativação</b>	catalisador	$k_{x3C1}$	$C_1 + M_3 \xrightarrow{k_{x3C1}} D$				$8,0 \times 10^1$	Conc ( $\Delta M_3(0)$ )	
	esp. ativas	$k_{x3C2}$	$C_2 + M_3 \xrightarrow{k_{x3C2}} D$				$8,0 \times 10^1$	Conc ( $\Delta M_3(0)$ )	
<b>iniciação de</b>	etileno	$k_{y1}$	$C_2 + M_1 \xrightarrow{k_{y1}} P_1$			$2,4 \times 10^6$	$5,0 \times 10^4$	-	
<b>cadeia</b>	propileno	$k_{y2}$	$C_2 + M_2 \xrightarrow{k_{y2}} Q_1$			$6,0 \times 10^5$	$5,0 \times 10^3$	-	
<b>propagação de</b>	etileno	$k_{11}$	$P_i + M_1 \xrightarrow{k_{11}} P_{i+1}$	$9,1 \times 10^4$	$6,62 \times 10^4$ <sup>b</sup>	$2,4 \times 10^6$	$1,0 \times 10^6$	$F_1, \text{Conc}, M_w$	
<b>cadeia</b>		$k_{12}$	$P_i + M_2 \xrightarrow{k_{12}} Q_{i+1}$	$1,4 \times 10^4$	$2,6 \times 10^4$ <sup>b</sup>	$6,0 \times 10^5$	$1,0 \times 10^5$	$F_1, \text{Conc}, M_w$	
		$k_{13}$	$P_i + M_3 \xrightarrow{k_{13}} R_{i+1}$				$9,5 \times 10^4$	$F_1, F_3, \text{Conc}, M_w$	
	propileno	$k_{21}$	$Q_i + M_1 \xrightarrow{k_{21}} P_{i+1}$	$9,8 \times 10^3$	$6,1 \times 10^4$ <sup>b</sup>	$2,1 \times 10^6$	$2,8 \times 10^5$	$F_1, \text{Conc}, M_w$	
		$k_{22}$	$Q_i + M_2 \xrightarrow{k_{22}} Q_{i+1}$	$1,6 \times 10^3$	$2,4 \times 10^4$ <sup>b</sup>	$5,3 \times 10^5$	$5,0 \times 10^3$	$F_1, \text{Conc}, M_w$	
		$k_{23}$	$Q_i + M_3 \xrightarrow{k_{23}} R_{i+1}$				0,0	-	
	diene	$k_{31}$	$R_i + M_1 \xrightarrow{k_{31}} P_{i+1}$				$4,6 \times 10^3$	$F_1, F_3, \text{Conc}, M_w$	
		$k_{32}$	$R_i + M_2 \xrightarrow{k_{32}} Q_{i+1}$				0,0	-	
		$k_{33}$	$R_i + M_3 \xrightarrow{k_{33}} R_{i+1}$				0,0	-	
<b>transf.de cadeia</b>	propileno	$k_{tr(1,2,3)2}$	$P_i + M_2 \xrightarrow{k_{tr12}} U_i + Q_1$				6,0, 6,0, 0,0	$F_1, M_w (\Delta y_{ET}/y_{PP}(0))$	
	etileno	$k_{tr11}, k_{tr21}, k_{tr31}$	$P_i + M_1 \xrightarrow{k_{tr11}} U_i + P_1$				0,0	-	
	alquil-Al	$k_{trAl(1,2,3)}^f$	$P_i + Al \xrightarrow{k_{trAl1}} U_i + C_2$		$1,1 \times 10^{-1}$ <sup>b</sup>		0,0	-	
					$7,2 \times 10^{-1}$ <sup>c</sup>				
	eliminação $\beta$	$k_{\beta1}$			$1,7 \times 10^1$ <sup>c</sup>	0,6	$1,8 \times 10^1$	$M_w$	
		$k_{\beta2}$	$P_i \xrightarrow{k_{\beta1}} U_i + C_2$			0,6	$1,8 \times 10^1$	$M_w$	
		$k_{\beta3}$					0,5	$M_w (\Delta M_3(0))$	
<b>term.de cadeia</b>	desat. do cat.	$k_{t(1,2,3)}^f$	$P_i \xrightarrow{k_{t1}} U_i + D$				0,0	-	

(a) sistema metallocênico ref. 214.

(d) copolimerização etileno-1-octeno ref. 266.

(b) Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> ref. 83.

(e) Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>

(c) homopolimerização de etileno (Cp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> ref. 203

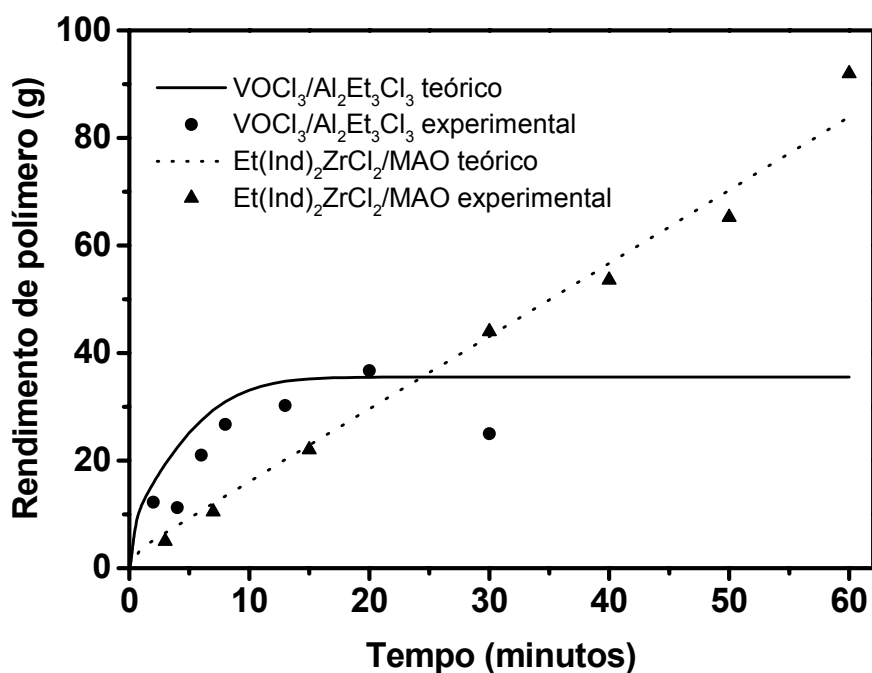
(f) min<sup>-1</sup>



A reação de propagação propileno-propileno ( $k_{22}$ ) é muito lenta segundo vários autores<sup>[109]</sup> considerando a menor atividade na homopolimerização de propileno.

As reações de ramificação relativas à liga dupla remanescente do ENB foram também negligenciadas por esta ligação ser impedida estericamente, não sendo provável sua incorporação pelo sistema  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ .

As constantes cinéticas empregadas foram dinamicamente estimadas a partir dos dados experimentais usando *gPROMS Estimation Tool*.<sup>[267]</sup> Esta estimativa foi realizada concomitantemente com a escolha do melhor mecanismo que descreve as reações de terpolimerizações. Na Figura 6.2.1 é possível ver-se o rendimento de EPDM, utilizando-se o sistema catalítico  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ , durante a reação de terpolimerização. Por razões comparativas, dados obtidos com catalisadores à base de vanádio na mesma concentração de dieno foram incluídos.



**Figura 6.2.1** Comparação entre o rendimento obtido com catalisador metalocênico e à base de vanádio.

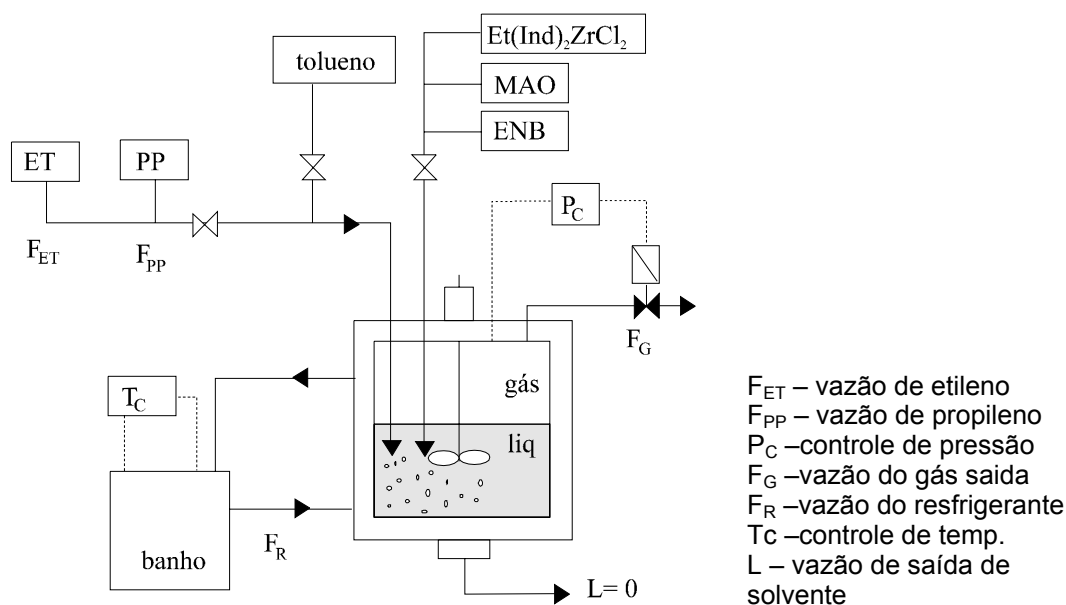
De acordo com os dados experimentais e curvas teóricas, o catalisador metalocênico mantém sua produtividade durante o período de reação observado, devido à constante regeneração das espécies ativas por eliminação  $\beta$  ou reações de transferência de cadeia.<sup>[268]</sup> Por outro lado, nos sistemas à base de vanádio, a ausência de eliminação

$\beta$  e a ocorrência de reações de desativação leva à polimerização ao seu final em 15 minutos, conforme a Figura 6.2.1.

Esta estimativa foi realizada baseada nos dados experimentais relacionados à atividade catalítica, à massa molar, à polidispersão e à composição química das amostras coletadas durante a polimerização. Os valores encontrados e os parâmetros utilizados nesta estimativa foram mostrados na Tabela 6.2.1.

### **Modelo matemático para a terpolimerização com metallocenos**

No caso das reações de polimerização, a cinética envolve o crescimento de macromoléculas através da inserção de um ou mais tipos de monômeros simultaneamente nas cadeias que estão sendo construídas. Para o tratamento matemático destes balanços são necessários conceitos estatísticos como as definições de momento para as cadeias poliméricas. [269-272]



**Esquema 6.2.1**

O modelo foi desenvolvido usando as mesmas considerações que nosso trabalho anterior baseado no aparato experimental do Esquema 6.2.1. [207] O reator foi operado em semi-batelada sendo a fase gasosa operada continuamente para evitar mudança na composição, enquanto a fase líquida foi operada em batelada. O balanço de massa para a fase gasosa foi realizado utilizando-se as mesmas considerações de nosso primeiro trabalho, sendo que para a fase líquida assume-se a existência de uma única espécie ativa e mecanismo dos catalisadores metallocênicos propostos na literatura. [250]

O balanço de massa para a fase líquida está apresentado no Anexo I e as reações que compõem o modelo foram apresentadas na Tabela 6.2.1. A seguir, passamos a discutir os resultados teóricos e experimentais obtidos para o sistema  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ .

### Comparação dos resultados teóricos e experimentais

Na Figura 6.2.2. analisamos a massa molar média ponderal e a fração molar de etileno como função do tempo de reação obtidas numa razão E/P alta (80/20). A massa molar média atinge um máximo nos primeiros minutos da reação como consequência de um alto teor de etileno. O mecanismo cinético proposto explica este comportamento, que depende das condições iniciais de reação, como poderemos ver nas próximas figuras. Desta maneira, a

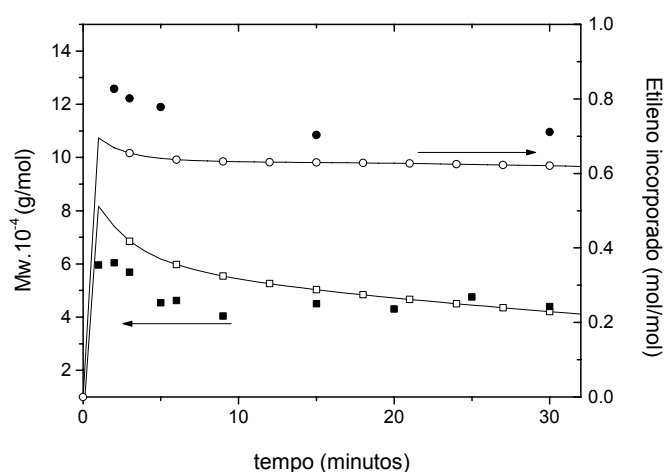


Figura 6.2.2. Teor de etileno e massa molar média ponderal experimentais e teóricos.

hipótese de estado estacionário pode não ser válida nestes momentos iniciais de reação, e o estudo dinâmico parece ser bem mais adequado.<sup>[211]</sup>

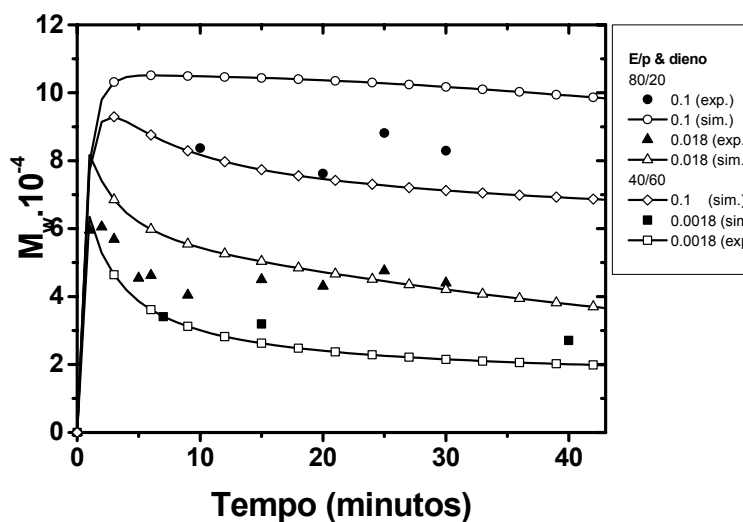
Uma heterogeneidade similar de composição química foi observada por Hoel *et al.*<sup>[214]</sup> estudando um catalisador metallocênico suportado para a copolimerização de EP. Este autor atribuiu este comportamento à resistência de transferência de massa. Porém, neste estudo não foi observado este comportamento para um catalisador metallocênico de geometria restrita.<sup>[214]</sup> Kaminsky e Drögemüller<sup>[268]</sup> também estudaram a terpolimerização de etileno/propileno/1,5-hexadieno observando que o aumento do teor de dieno no meio reacional leva a um aumento

da polidispersão e a um aumento na massa molar média ponderal para iguais incorporações etileno-propileno.

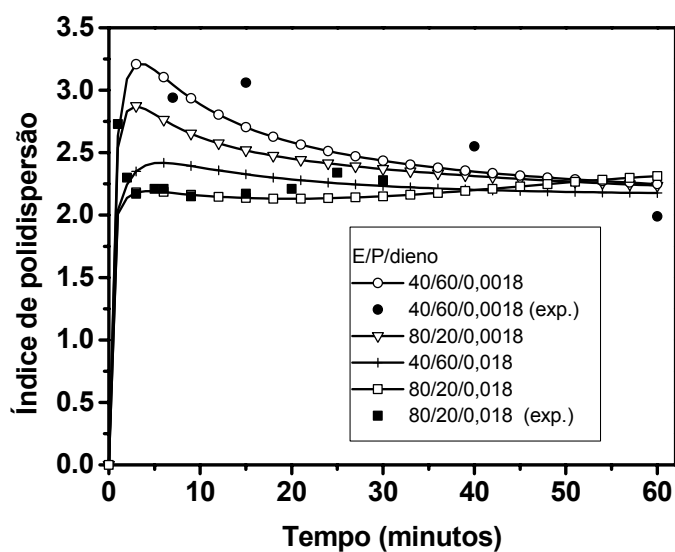
O controle destes transientes iniciais pode ser feito pela escolha correta das condições de operação, de pré-polimerização do catalisador e de tratamento do suporte.<sup>[211]</sup>

### ***Influência da relação E/P na fase gasosa***

A Figura 6.2.3 mostra a influência da razão E/P empregada na fase gasosa e da concentração de dieno na massa molar média ponderal. O aumento da concentração de propileno na alimentação diminui a massa molar como consequência das reações de transferência de cadeia promovidas por este monômero. Além disso, o aumento da concentração de dieno no meio reacional aumenta a massa molar média tendo em vista a menor probabilidade de transferência de cadeia em uma cadeia terminada por este monômero.



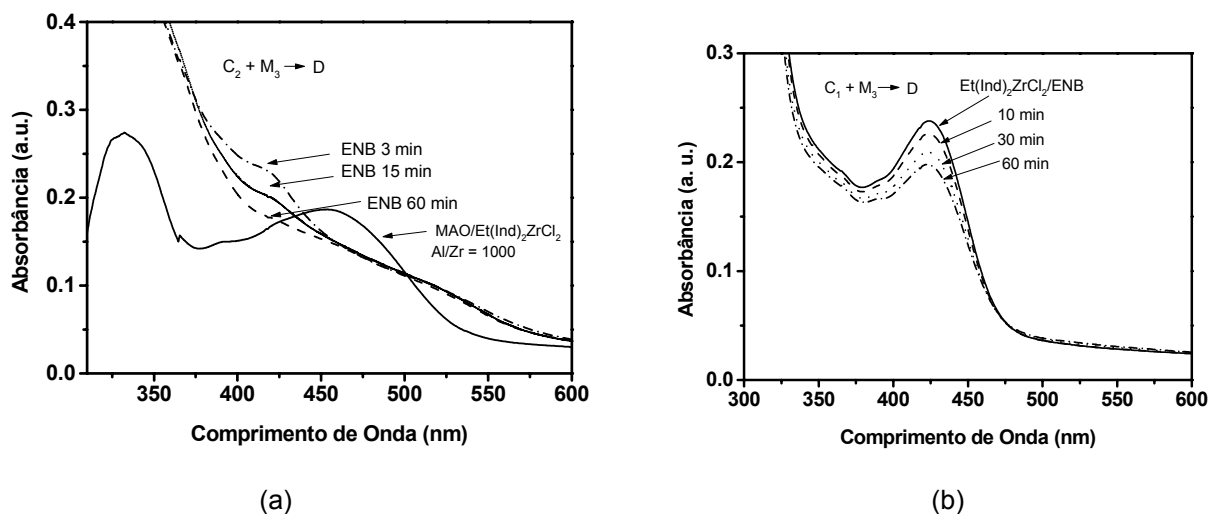
**Figura 6.2.3.** Massa molar média do terpolímero de EPDM durante a reação para diferentes razões E/P na alimentação e concentração de dieno.



**Figura 6.2.4** Polidispersão em função do tempo de reação em diferentes concentrações de dieno e razão E/P na alimentação

A polidispersão inicial cresce com o aumento do teor de propileno na alimentação como pode ser observado na Figura 6.2.4. Este alargamento da distribuição de massa molar já foi experimentalmente reportada para copolimerizações etileno-propileno, sendo que os autores atribuíram este fato à existência de duas espécies ativas.<sup>[85]</sup> Através dos resultados de simulação dinâmica podemos ver que sob as mesmas condições de alimentação, o aumento da concentração de dieno diminui a polidispersão inicial. Um efeito similar foi reportado por Soares e Hamielec,<sup>[211]</sup> simulando a diminuição do número de sítios ativos na homopolimerização de propileno. Estes autores observaram que o aumento do número de sítios ativos leva a uma polidispersão inicial maior e, de acordo com o prosseguimento da reação, a polidispersão atinge o valor mais provável. No modelo cinético proposto, o número de sítios ativos é diminuído pelo aumento da concentração de dieno, e esta pode ser uma explicação para os efeitos observados na polidispersão.

Para um melhor entendimento da influência do dieno no processo de desativação, foi monitorada a influência da concentração de dieno sobre as espécies ativas por experimentos de U.V./visível.



**Figura 6.2.5** (a) Espectro de U.V.-vis da espécie ativa formada em presença do dieno. (b) Espectro de U.V.-vis do catalisador em presença do dieno.  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2 = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , Tolueno,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{Zr}/\text{ENB} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ (mol/mol)}$ .

A Figura 6.2.5a mostra o espectro de UV-vis de uma solução em tolueno contendo  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  e MAO. A presença de uma banda larga centrada em 455nm caracteriza a presença das espécies ativas. Como observado por Coevoet *et al.*<sup>[72]</sup> a introdução de olefinas  $\alpha$  ao sistema leva a um deslocamento hipsocrômico (425 nm) indicando sua coordenação às espécies ativas. Esta banda diminui sua intensidade com o tempo de reação, na presença do dieno, devido provavelmente a uma diminuição do número de espécies ativas. Quando o ENB é introduzido em presença do catalisador  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  (Figura 6.2.5.b) temos um comportamento similar. De acordo com estes resultados podemos concluir que desativação deve ocorrer sobre o sistema catalítico e catalisador.

Na Figura 6.2.6 podemos ver a influência da concentração de dieno no rendimento de polímero obtido. Para baixas concentrações de dieno deve existir uma competição entre o mecanismo de desativação e de propagação pelo dieno. Consequentemente, não há mudança significativa na atividade do sistema. Por outro lado, para altas concentrações de dieno, a atividade cai provavelmente pela predominância do mecanismo de desativação promovido pelo dieno.

No caso dos catalisadores à base de vanádio, a diminuição da atividade está relacionada com a redução do sistema catalítico. A desativação de catalisadores metalocênicos foi recentemente reportada por Bergström *et al.*<sup>[256]</sup> observando o decréscimo da atividade da copolimerização etileno-norborneno. Este autores encontraram um efeito mais acentuado para

o sistema Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO quando comparados ao sistema Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO. Este efeito negativo do comonômero também foi reportado por Sernetz e Mühlaupt<sup>[257]</sup> na

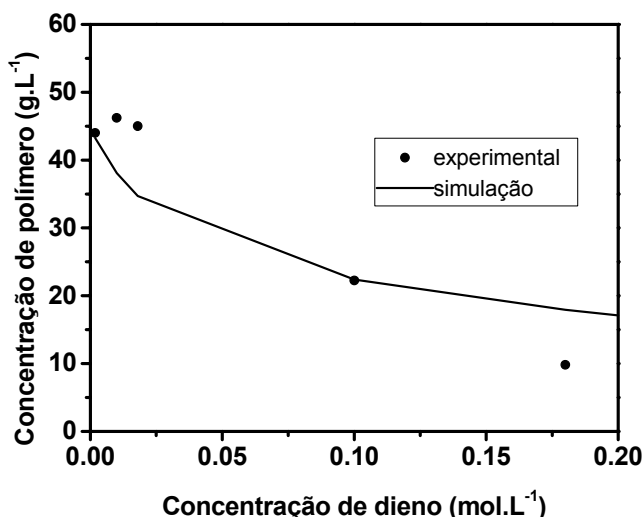


Figura 6.2.6 Concentração de polímero sob diferentes concentrações de dieno.

terpolimerização de etileno, 1-octeno e estireno.

### ***Conclusões parciais***

O modelo teórico proposto para estudar a influência dos parâmetros reacionais na reação de terpolimerização com o sistema catalítico Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO está coerente com os dados experimentais obtidos, considerando os efeitos das variações de E/P na alimentação e da concentração de dieno inicial.

O processo de desativação promovido pelo dieno em solução é muito provável levando a diferentes rendimentos dependendo da concentração de dieno empregada.

Este modelo simplificado (um sítio ativo, ausência do estudo da influência da temperatura nas constantes cinéticas) é muito útil na compreensão deste complexo sistema de polimerização, ajudando no planejamento de novos experimentos para melhor entendermos o mecanismo de terpolimerização. Para melhorar quantitativamente este tipo de modelo é necessária a criação de uma metodologia para a estimativa das constantes cinéticas.

Este modelo será a base para o estudo da cinética de copolimerização etileno-propileno com sistemas homogêneos e suportados fazendo-se as adaptações necessárias.

### 6.3. Modelos para Copolimerização

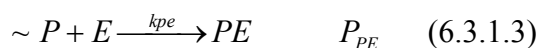
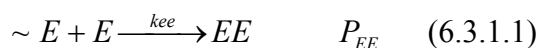
Os sistemas para copolimerização são muito mais estudados que os sistemas para terpolimerização do ponto de vista de modelagem.<sup>[269]</sup> Um dos principais motivos é a existência de diversos métodos na literatura que permitem a determinação experimental das razões de reatividade para cada monômero.<sup>[270,271]</sup>

O modelo desenvolvido para terpolimerização com o sistema metalocênico Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO foi adequado para o caso da copolimerização de etileno-propileno. Assim, temos a possibilidade de determinação experimental das razões de reatividade para a construção do modelo matemático, que não são possíveis no caso da terpolimerização. Em alguns casos utilizam-se os parâmetros para copolimerização determinados experimentalmente para o desenvolvimento dos modelos para terpolímeros.<sup>[270,272]</sup> Desta forma, passamos a seguir à determinação das razões de reatividade para o caso da copolimerização.

#### 6.2.2. Determinação das razões de reatividade pelo método de RMN de <sup>13</sup>C

Para a descrição de uma reação de copolimerização são propostos diferentes modelos matemáticos na literatura. Os modelos apresentados a seguir foram desenvolvidos a partir da copolimerização radicalar.

Se a cinética para uma reação de copolimerização segue as seguintes reações propostas no modelo abaixo, e a velocidade da reação é apenas dependente da natureza do último monômero inserido, dizemos que a reação segue uma cinética segundo o modelo de Markov de 1<sup>a</sup> ordem. Assim para cada reação temos as probabilidades ( $P_{EE}$ ,  $P_{EP}$ ,  $P_{PP}$  e  $P_{PE}$ ) de formação de díades.





No estado estacionário teremos:

$$\frac{d \sim E}{dt} = 0 \quad (6.3.1.5)$$

$$\frac{d \sim P}{dt} = 0 \quad (6.3.1.6)$$

A partir deste esquema cinético é deduzida a equação Mayo-Lewis: <sup>[273]</sup>

$$\frac{d[E]}{d[P]} = \frac{[E] r_p \frac{[P]}{[E]} + 1}{[P] \left( \frac{[P]}{[E]} + r_e \right)} \quad (6.3.1.7)$$

E os parâmetros de copolimerização  $r_e$  e  $r_p$  podem ser definidos como:

$$r_e = \frac{k_{EE}}{k_{EP}} \quad (6.3.1.8)$$

$$r_p = \frac{k_{PP}}{k_{PE}} \quad (6.3.1.9)$$

Para a estimativa dos parâmetros de copolimerização temos diferentes métodos lineares tais como Fineman-Ross<sup>[244]</sup> e Kelen-Tüdös.<sup>[274]</sup> Estes métodos normalmente necessitam um maior número de experimentos e são apenas válidos quando o sistema segue o modelo de Markov de 1ª ordem.

Por outro lado, a utilização da seqüência de distribuição das tríades (determinadas por RMN de <sup>13</sup>C) permite o rápido acesso aos parâmetros de copolimerização através da análise da microestrutura do copolímero, sendo possível avaliar a existência ou não do efeito do penúltimo monomero inserido, isto é, se o sistema segue uma cinética do tipo Markov de 2ª ordem.

Uma cinética tipo Markov de 2ª ordem é representada a seguir.



E analogamente, os parâmetros de copolimerização,  $r_{ee}$ ,  $r_{ep}$ ,  $r_{pp}$  e  $r_{pe}$ , seriam:

$$r_{EE} = \frac{k_{EEE}}{k_{EEP}} \quad (6.3.1.18)$$

$$r_{PE} = \frac{k_{PEE}}{k_{PEP}} \quad (6.3.1.19)$$

$$r_{PP} = \frac{k_{PPE}}{k_{PPP}} \quad (6.3.1.20)$$

$$r_{EP} = \frac{k_{EPE}}{k_{EPP}} \quad (6.3.1.21)$$

O cálculo dos parâmetros de copolimerização para os modelos Markov de 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> ordem pode ser realizado a partir das tríades do copolímero. A distribuição das tríades nos copolímeros foram calculadas a partir do espectro de RMN de C<sup>13</sup> de acordo com as regras de Lindeman e Adams. [275] Depois deste cálculo, o valor experimental obtido para cada tríade foi colocado em um programa computacional<sup>‡</sup> que calcula teoricamente os percentuais destas tríades segundo o modelo de Markov de 1<sup>a</sup> e 2<sup>a</sup> ordem e compara estes valores com os resultados experimentais obtidos. Por fim, através da otimização da probabilidade de reação (P<sub>EP</sub> e P<sub>PE</sub>), foi possível obter-se as razões de reatividade  $r_e$  e  $r_p$  através do modelo Markov de 1<sup>a</sup> ordem através da equação 6.3.22 e 6.3.23.

Os valores de M<sub>ETL</sub> (concentração de etileno na fase líquida) e M<sub>PPL</sub> (concentração de propileno na fase líquida) para tolueno a 40<sup>o</sup>C, foram calculados através de dados experimentais propostos na literatura. [276]

$$r_e = \left( \frac{1}{P_{EP}} - 1 \right) \left( \frac{M_{PPL}}{M_{ETL}} \right) \quad (6.3.1.22)$$

$$r_p = \left( \frac{1}{P_{PE}} - 1 \right) \left( \frac{M_{ETL}}{M_{PPL}} \right) \quad (6.3.1.23)$$

Nas Tabelas 6.3.1.1 a 6.3.1.4, temos os resultados obtidos para os dois modelos propostos, Markov de 1<sup>a</sup> ordem e Markov de 2<sup>a</sup> ordem, e a comparação entre o erro do valor obtido no modelo e do valor experimental para ambos os modelos considerando os catalisadores Et(4-Ph-7-MeInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (**6**), Me<sub>2</sub>Si(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (**3a**), Et(IndH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (**2**) e Me<sub>2</sub>Si(IndH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (**2a**).

<sup>‡</sup> Este programa foi desenvolvido no Max Planck Institut für Kohlenforschung em linguagem Fortran.

**Tabela 6.3.1.1.** Distribuição de tríades para o modelo Markov de 1<sup>a</sup>. e 2<sup>a</sup>. ordem para os sistemas Et(4-Ph-7-MeInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO **(6)** e Et(4-Ph-7-MeInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO/SiO<sub>2</sub> **(6 sup.)**. [Zr]=1x10<sup>-5</sup> mol/L; Tolueno; 40 °C

Catalisador	F <sub>ET</sub> alim.	[EEE]	[PEE]+[EEP]	[PEP]	[PPP]	[EPP]+[PPE]	[EPE]	P	E	Erro	
<b>(6)</b>	exp	0,2	0,065	0,063	0,076	0,593	0,103	0,100	0,796	0,204	
	Markov 1 <sup>a</sup> .		0,076	0,107	0,038	0,607	0,107	0,161			3,70X10 <sup>-2</sup>
	Markov 2 <sup>a</sup> .		0,060	0,101	0,060	0,586	0,091	0,084			2,07X10 <sup>-2</sup>
	erro Ma1/Ma2										1,79
<b>(6)</b>	exp	0,3	0,102	0,067	0,085	0,528	0,111	0,107	0,746	0,254	
	Markov 1 <sup>a</sup> .		0,106	0,123	0,036	0,554	0,169	0,013			6,42X10 <sup>-2</sup>
	Markov 2 <sup>a</sup> .		0,099	0,076	0,105	0,528	0,099	0,093			1,35X10 <sup>-2</sup>
	erro Ma1/Ma2										4,75
<b>(6)</b>	exp	0,4	0,080	0,110	0,091	0,415	0,206	0,097	0,718	0,282	
	Markov 1 <sup>a</sup> .		0,067	0,149	0,082	0,423	0,243	0,035			3,71X10 <sup>-2</sup>
	Markov 2 <sup>a</sup> .		0,080	0,121	0,113	0,415	0,195	0,076			1,63X10 <sup>-2</sup>
	erro Ma1/Ma2										2,28
<b>(6)</b>	exp	0,6	0,180	0,173	0,080	0,279	0,169	0,118	0,567	0,433	
	Markov 1 <sup>a</sup> .		0,186	0,227	0,057	0,280	0,227	0,046			5,17X10 <sup>-2</sup>
	Markov 2 <sup>a</sup> .		0,180	0,180	0,095	0,279	0,162	0,104			1,10X10 <sup>-2</sup>
	erro Ma1/Ma2										4,70
<b>(6)</b>	exp	0,8	0,318	0,229	0,062	0,120	0,154	0,116	0,390	0,610	
	Markov 1 <sup>a</sup> .		0,324	0,255	0,050	0,100	0,185	0,085			2,49X10 <sup>-2</sup>
	Markov 2 <sup>a</sup> .		0,320	0,234	0,068	0,120	0,146	0,112			5,70X10 <sup>-3</sup>
	erro Ma1/Ma2										4,37
<b>(6 sup.)</b>	exp	0,6	0,294	0,175	0,080	0,159	0,219	0,073	0,451	0,549	
	Markov 1 <sup>a</sup> .		0,290	0,230	0,046	0,172	0,203	0,060			2,99X10 <sup>-2</sup>
	Markov 2 <sup>a</sup> .		0,294	0,178	0,086	0,159	0,216	0,067			4,53X10 <sup>-3</sup>
	erro Ma1/Ma2										6,60
<b>(6 sup.)</b>	exp	0,6	0,235	0,227	0,087	0,156	0,197	0,099	0,452	0,548	
	Markov 1 <sup>a</sup> .		0,233	0,249	0,066	0,150	0,220	0,081			2,10X10 <sup>-2</sup>
	Markov 2 <sup>a</sup> .		0,235	0,226	0,086	0,156	0,197	0,100			8,75X10 <sup>-4</sup>
	erro Ma1/Ma2										24

**Tabela 6.3.1.2.** Erros entre os modelos Markov para os sistemas **(3a)** Me<sub>2</sub>Si(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO e **(3a sup.)** Me<sub>2</sub>Si(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO/SiO<sub>2</sub>.

Cat.	Al/Zr	[E]% Fase gasosa	[E]% solvente	[E]% no Copolímero	Erro Markov 1. <sup>a</sup> ordem	Erro Markov 2. <sup>a</sup> ordem	Erro Ma1 <sup>a</sup> /Ma 2 <sup>a</sup>
<b>(3a)</b>	2000	72	24	68	4,90X10 <sup>-3</sup>	4,60X10 <sup>-3</sup>	1,08
<b>(3a)</b>	2000	63	17	62	8,50X10 <sup>-3</sup>	3,30X10 <sup>-3</sup>	2,59
<b>(3a)</b>	2000	82	36	82	1,61X10 <sup>-2</sup>	1,70X10 <sup>-3</sup>	9,66
<b>(3a)</b>	2000	81	35	80	9,80X10 <sup>-3</sup>	9,20X10 <sup>-3</sup>	1,06
<b>(3a)</b>	600	62	17	69	1,85X10 <sup>-2</sup>	5,70X10 <sup>-3</sup>	3,24
<b>(3a)</b>	600	72	24	75	2,20X10 <sup>-2</sup>	1,98X10 <sup>-2</sup>	1,11
<b>(3a)</b>	600	81	35	78	3,80X10 <sup>-3</sup>	3,40X10 <sup>-3</sup>	1,12
<b>(3a)</b>	600	69	21	71	1,79X10 <sup>-2</sup>	9,80X10 <sup>-3</sup>	1,83
<b>(3a sup.)</b>	600	62	17	66	1,41X10 <sup>-2</sup>	7,50X10 <sup>-3</sup>	1,87
<b>(3a sup.)</b>	600	72	24	73	2,18X10 <sup>-2</sup>	2,14X10 <sup>-2</sup>	1,02
<b>(3a sup.)</b>	600	82	36	87	6,40X10 <sup>-3</sup>	6,00X10 <sup>-4</sup>	9,90
<b>(3a sup.)</b>	600	62	17	69	2,53X10 <sup>-2</sup>	8,30X10 <sup>-3</sup>	3,03
<b>(3a sup.)</b>	600	63	17	68	1,27X10 <sup>-2</sup>	7,30X10 <sup>-3</sup>	1,72

**Tabela 6.3.1.3.** Erros entre os modelos Markov para os sistemas **(2)** Et(IndH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO e **(2 sup.)** Et(IndH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO/SiO<sub>2</sub>.

Cat.	Al/Zr	[E]% Fase gasosa	[E]% solvente	[E]% no Copolímero	Erro Markov 1 <sup>a</sup> ordem	Erro Markov 2 <sup>a</sup> ordem	Erro Ma.1 <sup>a</sup> /Ma. 2 <sup>a</sup>
<b>(2)</b>	2000	62	17	61	2,44X10 <sup>-2</sup>	1,51X10 <sup>-2</sup>	1,61
<b>(2)</b>	2000	72	25	70	1,37X10 <sup>-2</sup>	8,00X10 <sup>-3</sup>	1,71
<b>(2)</b>	2000	81	35	82	2,80X10 <sup>-3</sup>	2,00X10 <sup>-3</sup>	1,38
<b>(2)</b>	2000	81	35	80	8,30X10 <sup>-3</sup>	3,10X10 <sup>-3</sup>	2,70
<b>(2)</b>	600	81	35	84	1,99X10 <sup>-2</sup>	3,80X10 <sup>-3</sup>	5,31
<b>(2)</b>	600	62	17	75	1,69X10 <sup>-2</sup>	8,50X10 <sup>-3</sup>	1,99
<b>(2)</b>	600	72	24	76	3,40X10 <sup>-3</sup>	1,10X10 <sup>-3</sup>	2,95
<b>(2)</b>	600	62	17	83	8,90X10 <sup>-3</sup>	9,20X10 <sup>-3</sup>	0,97
<b>(2 sup.)</b>	600	62	17	84	8,50X10 <sup>-3</sup>	6,60X10 <sup>-3</sup>	1,27
<b>(2 sup.)</b>	600	72	24	89	5,86X10 <sup>-2</sup>	3,70X10 <sup>-2</sup>	1,57
<b>(2 sup.)</b>	600	62	17	78	5,70X10 <sup>-3</sup>	5,30X10 <sup>-3</sup>	1,07
<b>(2 sup.)</b>	600	62	17	84	7,90X10 <sup>-3</sup>	1,30X10 <sup>-3</sup>	5,72

**Tabela 6.3.1.4.** Erros entre os modelos Markov para os sistemas **(2a)** Me<sub>2</sub>Si(IndH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO e **(2a sup.)** Me<sub>2</sub>Si(IndH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO/SiO<sub>2</sub>.

Cat.	Al/Zr	[E]% Fase gasosa	[E]% solvente	[E]% no Copolímero	Erro Markov 1 <sup>a</sup> . ordem	Erro Markov 2 <sup>a</sup> . ordem	Erro Ma.1 <sup>a</sup> /Ma.2 <sup>a</sup>
<b>(2a)</b>	2000	63	17	59	8,80X10 <sup>-3</sup>	2,40X10 <sup>-3</sup>	3,65
<b>(2a)</b>	2000	63	17	66	2,49X10 <sup>-2</sup>	1,10X10 <sup>-3</sup>	22,1
<b>(2a)</b>	2000	71	24	73	8,80X10 <sup>-3</sup>	2,40X10 <sup>-3</sup>	3,65
<b>(2a)</b>	2000	81	35	76	5,80X10 <sup>-3</sup>	2,10X10 <sup>-3</sup>	2,75
<b>(2a)</b>	2000	62	17	56	4,76X10 <sup>-2</sup>	1,24X10 <sup>-2</sup>	3,84
<b>(2a)</b>	600	62	17	55	2,56X10 <sup>-2</sup>	1,60X10 <sup>-2</sup>	1,60
<b>(2a)</b>	600	72	24	64	9,50X10 <sup>-3</sup>	2,20X10 <sup>-3</sup>	4,31
<b>(2a)</b>	600	81	35	73	1,03X10 <sup>-2</sup>	9,40X10 <sup>-3</sup>	1,10
<b>(2a sup.)</b>	600	62	17	70	1,80X10 <sup>-2</sup>	2,90X10 <sup>-3</sup>	6,20
<b>(2a sup.)</b>	600	72	24	80	3,40X10 <sup>-3</sup>	3,30X10 <sup>-3</sup>	1,03
<b>(2a sup.)</b>	600	82	36	75	2,75X10 <sup>-2</sup>	1,75X10 <sup>-2</sup>	1,56
<b>(2a sup.)</b>	600	62	17	69	7,20X10 <sup>-3</sup>	2,10X10 <sup>-3</sup>	3,46

Para o precursor  $\text{Et}(4\text{-Ph-7-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  (**6**) fazemos uma primeira demonstração do valor experimental e calculado obtido para as tríades, sendo que para os demais sistemas estes valores são omitidos. Para os sistemas  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  (**3a**),  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  (**2**) e  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  (**2a**) também fez-se a determinação dos parâmetros de reatividade em duas relações Al/Zr diferentes (2000 e 600).

O objetivo de estudar-se o sistema homogêneo em duas relações Al/Zr foi averiguar possíveis alterações nas razões de reatividade devido a este efeito e comparar os sistemas homogêneos com Al/Zr = 600 com os sistemas suportados, que foram testados também com Al/Zr = 600.

Como podemos observar, para o sistema  $\text{Et}(4\text{-Ph-7-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  (**6**) (Tabela 6.1.3.1) observamos que o modelo Markov de 2ª ordem leva a um erro menor que o modelo Markov de 1ª ordem. Para os catalisadores  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  (**3a**) e  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  (**2**) (Tabelas 6.1.3.2 e 3) os dois modelos parecem ter erros de ordem similar. O catalisador  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  (**2a**) (Tabela 6.1.3.4) no caso homogêneo parece ter uma maior tendência ao modelo Markov de 2ª ordem. Para exata discriminação entre os dois tipos de modelo necessitar-se-ia da aplicação de um método de discriminação estatística de modelos.<sup>[59]</sup>

Desta forma estão dispostos na Tabela 6.3.1.5. os valores calculados para os parâmetros de copolimerização  $r_e$  e  $r_p$  para o método de Markov de 1ª. ordem para os sistemas  $\text{Et}(4\text{-Ph-7-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  (**6**),  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  (**3a**),  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  (**2**) e  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  (**2a**). Para o sistema  $\text{Et}(4\text{-Ph-7-MeInd})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  (**6**) também foram calculadas as razões de reatividade para o modelo Markov 2ª ordem, pois é a primeira vez que se estuda este sistema na literatura.

**Tabela 6.3.1.5.** Parâmetros de copolimerização para etileno-propileno.

Sistema catalítico <sup>(a)</sup>	n <sup>o</sup>	Al/Zr	r <sub>e</sub>	r <sub>p</sub>	r <sub>e</sub> .r <sub>p</sub>
Et(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO	2	2000	6,27 ± 0,35	0,042 ± 0,020	0,26
Et(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO	2	600	8,73 ± 1,16	0,033 ± 0,02	0,28
Et(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> MAO/SiO <sub>2</sub>	2 sup.	600	17,6 ± 1,52	0,019 ± 0,010	0,34
Me <sub>2</sub> Si(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO	2a	2000	5,76 ± 0,62	0,081 ± 0,015	0,46
Me <sub>2</sub> Si(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO	2a	600	4,61 ± 0,48	0,11 ± 0,020	0,51
Me <sub>2</sub> Si(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> MAO/SiO <sub>2</sub>	2a sup.	600	8,97 ± 0,73	0,042 ± 0,005	0,38
Me <sub>2</sub> Si(2-MeInd) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO	3a	2000	4,56 ± 0,13	0,03 ± 0,01	0,13
Me <sub>2</sub> Si(2-MeInd) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO	3a	600	6,37 ± 0,43	0,03 ± 0,02	0,19
Me <sub>2</sub> Si(2-MeInd) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO/SiO <sub>2</sub>	3a sup.	600	7,76 ± 0,41	0,02 ± 0,02	0,16

Sistema catalítico			r <sub>e</sub>	r <sub>p</sub>	r <sub>e</sub> ,r <sub>p</sub>	r <sub>ee</sub>	r <sub>pe</sub>	r <sub>pp</sub>	r <sub>ep</sub>
Et(4-Ph-7-MeInd) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO <sup>(b)</sup>	6	2000	19,5 ±2,4	0,19 ±0,01	3,8	13,4 ±2,6	5,8 ±0,7	0,50 ±0,14	0,13 ±0,02
Et(4-Ph-7-MeInd) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO/SiO <sub>2</sub> <sup>(c)</sup>	6 sup.	4000	12,6 ±1,6	0,27 ± 0,03	3,4	16,4 ±3,4	5,6 ±1,0	0,30 ±0,03	0,20 ±0,07

Condições de polimerização: Tolueno; 40 °C; Parâmetros válidos para a seguinte composição de etileno na alimentação: <sup>a)</sup> 60-80, <sup>b)</sup> 40-60 e <sup>c)</sup> 60 mol %.



É possível observar que para estes sistemas homogêneos temos uma pequena variação do parâmetro de copolimerização de acordo com a relação Al/Zr utilizada. Para os precursores  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  (**3a**) e  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  (**2**) observamos um aumento do parâmetro de reatividade do etileno e praticamente nenhuma mudança para o propileno, com uma diminuição da relação Al/Zr de 2000 para 600. Isto significa que haverá uma maior tendência à incorporação de etileno nestes sistemas ao diminuirmos a relação Al/Zr.

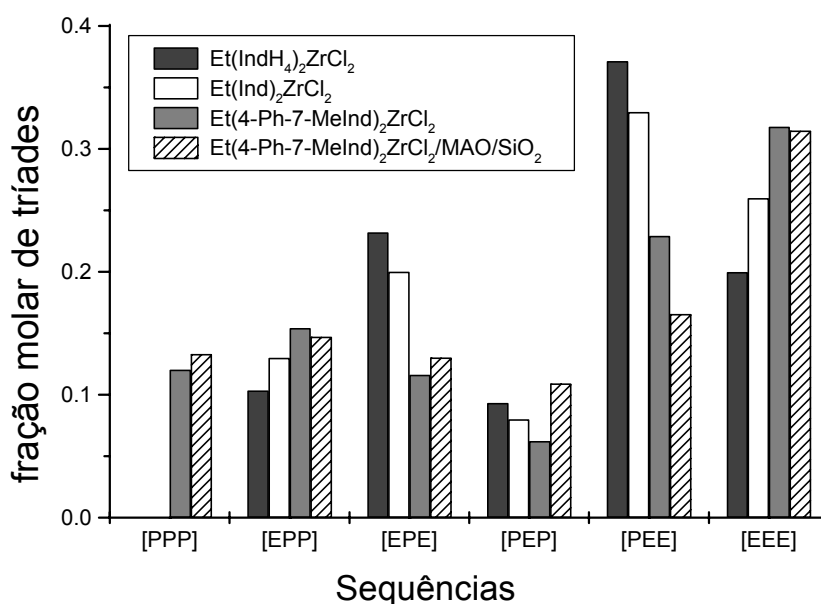
Para os sistemas heterogêneos dos precursores  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  (**3a**),  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  (**2**) e  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  (**2a**), o parâmetro  $r_e$  é maior que para o caso homogêneo na mesma relação Al/Zr, indicando a tendência do sistema heterogêneo a uma menor incorporação de propileno. Isto também é confirmado pela diminuição do  $r_p$  para os sistemas heterogeneizados.

O precursor  $\text{Et}(4\text{-Ph-7-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  (**6**), apresentou o maior  $r_e$  e  $r_p$  tanto para o caso homogêneo como para o caso heterogêneo. O valor maior de  $r_p$  também garante a alta incorporação de comonômero permitida por este sistema. A partir do cálculo dos parâmetros de copolimerização  $r_e$  e  $r_p$  para estes sistemas, calculamos as constantes de copolimerização que serão utilizadas na parte de simulação.

A análise do produto das razões de reatividade ( $r_e \cdot r_p$ ) dá-nos uma idéia de como as unidades monoméricas estão distribuídas na cadeia polimérica. De acordo com a literatura, se  $r_e \cdot r_p < 1$  temos uma distribuição randômica ou mais estatística e se  $r_e \cdot r_p > 1$  temos uma distribuição tipo bloco das unidades monoméricas.<sup>[277]</sup> Sistemas baseados em  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  (**1**),<sup>[278]</sup>  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  (**2**)<sup>[83]</sup> e  $\text{VOCl}_3\text{-Al}(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_3$ <sup>[279]</sup> têm tendência a uma copolimerização mais randômica ( $r_e \cdot r_p < 1$ ) e sistemas como  $\delta\text{-TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ <sup>[280]</sup> levam a uma distribuição mais em bloco dos comonômeros.<sup>[281]</sup>

Como podemos ver pela Tabela 6.1.3.5 os sistemas  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  (**3a**),  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  (**2**) e  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  (**2a**) apresentam  $r_e \cdot r_p < 1$ , característica de uma distribuição estatística de comonômeros na cadeia polimérica. Por outro lado, o precursor  $\text{Et}(4\text{-Ph-7-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  (**6**) tem  $r_e \cdot r_p > 1$ , característico de uma distribuição tipo bloco das unidades monoméricas.

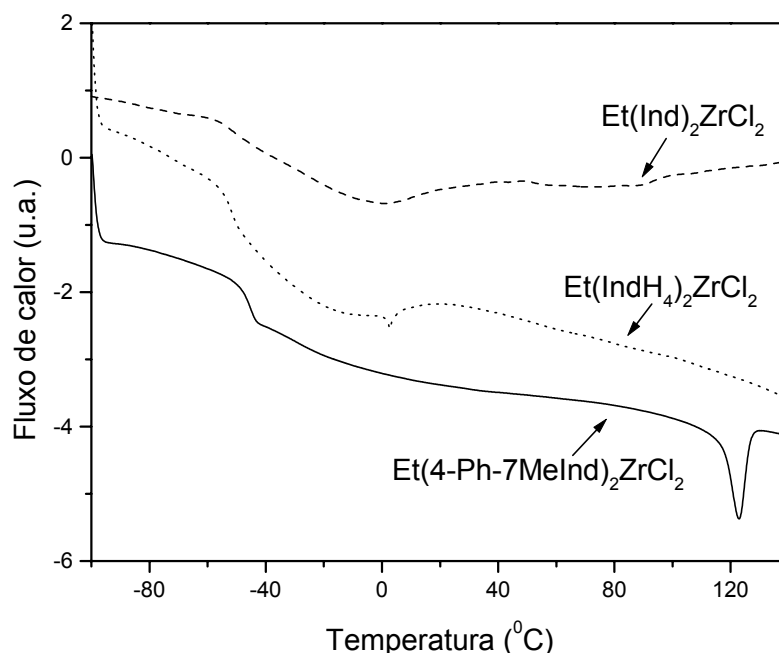
Para confirmar estes resultados comparamos na Figura 6.3.1.1, a seguir, a microestrutura destes copolímeros.



**Figura 6.3.1.1** Distribuição das tríades para três metallocenos: Et(4-Ph-7-MeInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (60% mol et.), Et(4-Ph-7-MeInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO/SiO<sub>2</sub> (59 mol % etileno), Et(IndH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (66 mol % etileno), e Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (66 mol % etileno).

Na Figura 6.3.1.1 vemos a comparação das distribuições das tríades para diferentes sistemas metalocênicos. Como podemos constatar, o sistema Et(4-Ph-7-MeInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO e seu análogo suportado, que seguem o modelo Markov de 2<sup>a</sup> ordem tendem a formar um maior número de seqüências [PPP] e [EEE], levando a polímeros mais do tipo bloco do que os outros sistemas metalocênicos com uma distribuição marcadamente estatística. Estes sistemas com a distribuição estatística adequaram-se mais ao modelo Markov de 1<sup>a</sup> ordem.

O comportamento térmico também leva a uma indicação da distribuição mais em bloco ou randômica do copolímero.<sup>[282]</sup> Desta forma na Figura 6.3.1.2 comparamos as curvas de DSC dos copolímeros produzidos com os mesmos três catalisadores metalocênicos.



**Figura 6.3.1.2** Curvas de DSC para os copolímeros de EP obtidos:  $\text{Et}(4\text{-Ph-7MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  (60 mol -%etileno),  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  (66 mol -% etileno), e  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  (66 mol -% etileno).

Comparando o precursor metalocênico  $\text{Et}(4\text{-Ph-7-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  (**6**) com sistemas como  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  (**1**) e  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  (**2**), uma estrutura mais cristalina é observada para os copolímeros sintetizados com o sistema  $\text{Et}(4\text{-Ph-7-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  (**6**). Na Fig. 6.3.1.2. é possível observar para os copolímeros obtidos com os sistemas  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  (**1**) e  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  (**2**), um pico endotérmico largo centrado à temperatura ambiente a níveis de 60 a 66 % mol de etileno. De acordo com a literatura, este pico corresponde à fusão de cristalitos imperfeitos na forma pseudo-hexagonal.<sup>[283,284]</sup> Para o caso do precursor catalítico  $\text{Et}(4\text{-Ph-7-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  (**6**) observa-se um pico mais estreito, neste mesmo nível de incorporação a temperaturas de fusão mais altas. Parece que a estrutura tipo bloco destes copolímeros leva a uma maior capacidade de arranjo das cadeias poliméricas. Na Tabela 6.3.1.6, é observado o comportamento térmico para os copolímeros preparados com o sistema  $\text{Et}(4\text{-Ph-7-MeInd})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  (**6**) em diferentes teores de etileno.

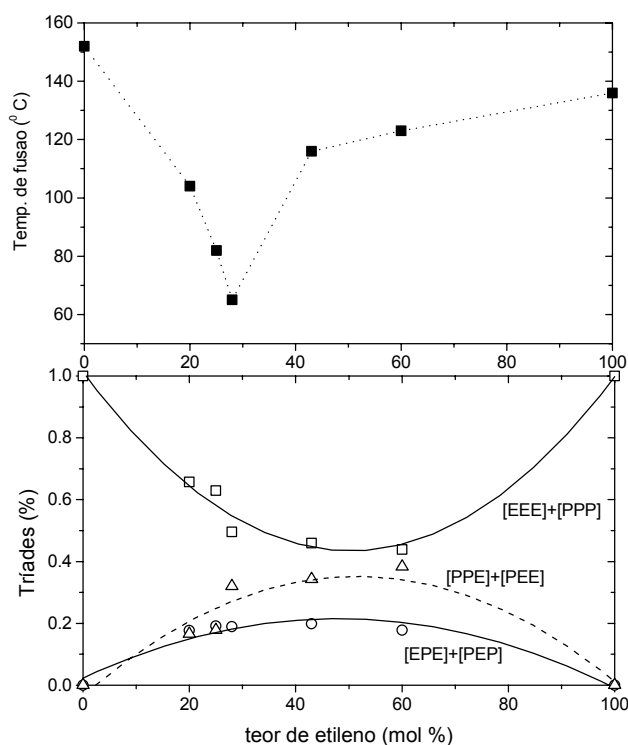
**Tabela 6.3.1.6** Características dos copolímeros obtidos com o sistema Et(4-Ph-7-MeInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO

F <sub>ET</sub> na alim.	F <sub>ET</sub> no copolim.	M <sub>w</sub> .10 <sup>-4</sup> (g/mol)	PD	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)
0	0	4,3	2,3	-	152
0,20	0,20	3,4	2	-24	104
0,30	0,25	3,5	2,4	-26	82
0,40	0,27	4,7	2,3	-29	65/107
0,60	0,43	3,2	2	-40	116
0,80	0,60	3,2	2,1	-48	123
1	1	20,2	4,3	-	136

F<sub>ET</sub>- fração de etileno na alimentação; PD=Mw/Mn

Como podemos constatar, temos uma diminuição da temperatura de fusão com relação ao polipropileno puro com a introdução do etileno, fazendo com que os blocos de polipropileno se tornem muito curtos para cristalizar. As moléculas de etileno vão quebrar a ordem das cadeias isotáticas de propileno, introduzindo imperfeições nos cristais, a seguir, aumentando o grau amorfo do copolímero até um máximo em torno de 40 mol % de etileno na alimentação. Após este máximo, o aumento do teor de etileno leva a um crescimento da ordem cristalina do sistema, devido ao aumento das sequências cristalizáveis, até a temperatura de fusão do polietileno.<sup>[285]</sup> Também há o aparecimento de uma T<sub>g</sub> com o incremento do teor de etileno na alimentação que fica compreendida entre a T<sub>g</sub> do polipropileno amorfo (-10 °C) e a T<sub>g</sub> do polietileno (-100 a -120 °C).<sup>[184]</sup> A T<sub>g</sub> também é característica do teor de comonômero no copolímero, apresentando um mínimo em -48 °C.

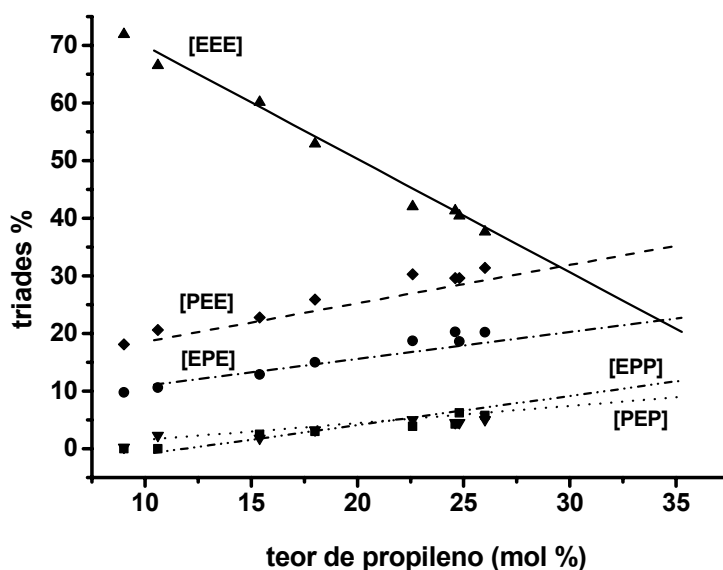
Na Figura 6.3.1.3, a temperatura de fusão e a concentração das tríades é comparada para copolímeros com diferentes teores de etileno incorporado.



**Figura 6.3.1. 3** Concentração de triades e temperatura de fusão para diferentes teores de etileno no copolímero.

Através do gráfico podemos avaliar a concentração das triades e o comportamento térmico dos copolímeros. Como podemos ver, há um decréscimo da temperatura de fusão com o aumento da concentração das triades alternadas e diminuição da concentração das triades em bloco, em torno de 20-30 mol % de etileno no copolímero. Aumentando-se o teor de etileno temos também um aumento das triades tipo [PPE]+[PEE] enquanto as demais permanecem constantes. Este parece ser o fator que contribui para o aumento da ordem nas cadeias poliméricas, e conseqüentemente elevação da temperatura de fusão.

A tendência dos sistemas heterogêneos de seguirem o mesmo modelo dos sistemas homogêneos já havia sido observada em estudo anterior feito para o sistema  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ , como podemos ver pela Figura 6.3.1.4. De acordo com esta Figura, observamos que a seqüência de distribuição das triades varia da mesma forma para o sistema homogêneo (linhas retas) e heterogêneo (pontos) com o aumento do teor de propileno no copolímero.



**Figura 6.3.1. 4** Comparação da distribuição das triades para o sistema  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  para o sistema homogêneo (linhas) e  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$  (pontos).

### Conclusões Parciais

Foram observadas diferentes tendências para os sistemas estudados, sendo que o sistema  $\text{Et}(4\text{-Ph-7-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  tem uma maior tendência a seguir o modelo Markov de 2ª ordem. Por outro lado, os catalisadores  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  e  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  não apresentam um modelo preferencial, sendo desta forma mais adequado o modelo mais simples, Markov de 1ª ordem.

Quanto às razões de reatividade, o sistema  $\text{Et}(4\text{-Ph-7-MeInd})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  apresentou os maiores valores tanto para o etileno como para o propileno. Para os demais sistemas, a relação Al/Zr utilizada no meio reacional levou a diferentes valores de reatividade.

Os precursores  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  e  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  têm o parâmetro  $r_e$  maior para o caso suportado quando comparado com o caso homogêneo, confirmando a tendência dos sistemas suportados a uma menor incorporação do comonômero propileno.

Os sistemas  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  e  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  apresentaram  $r_e, r_p < 1$  característico de uma distribuição estatística de comonômeros na cadeia

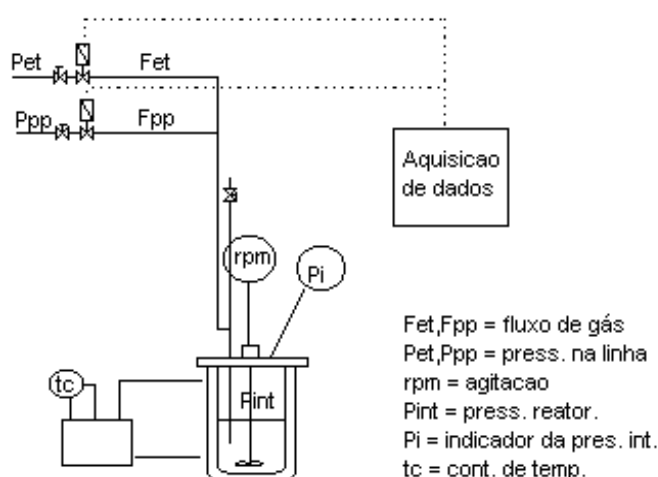
polimérica e o precursor  $\text{Et}(4\text{-Ph-7-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ ,  $r_e \cdot r_p > 1$ , característico de uma distribuição tipo bloco das unidades monoméricas.

Esta característica de distribuição em bloco para o sistema  $\text{Et}(4\text{-Ph-7-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  também foi confirmada pela microestrutura das tríades do copolímero e pelo comportamento térmico.

*Para completar o estudo dos principais parâmetros que regem um modelo de copolimerização, passamos a seguir ao estudo das características de solubilidade para os monômeros etileno e propileno na mistura reacional.*

### 6.3.2. Coeficientes de transferência convectiva de massa

Em reações de polimerização de olefinas se a taxa de polimerização é suficientemente alta, a transferência tipo gás-líquido pode ser a etapa limitante da reação.<sup>[286]</sup> Desta forma, neste trabalho foi necessário avaliar a velocidade de saturação do solvente com os monômeros etileno e propileno em diferentes condições e sua possível influência na concentração de monômero no meio reacional. O aparato onde foram realizados os experimentos pode ser visualizado no Esquema 6.3.2.1.



Esquema 6.3.2. 1

Normalmente, o parâmetro que avalia esta velocidade de saturação é chamado de  $kla$ , coeficiente de transferência convectiva de massa.<sup>[287-291]</sup> Anteriormente, já havíamos discutido a utilização deste parâmetro para reações de terpolimerização de olefinas □.<sup>[207]</sup> Neste trabalho, objetivamos determinar experimentalmente estes coeficientes para o etileno e propileno em condições próximas às condições reacionais e posteriormente utilizar estes parâmetros nas simulações teóricas.

Na literatura, este coeficiente já foi determinado com base em experimentos de reatividade<sup>[286]</sup> e técnicas de absorção transiente.<sup>[289,291]</sup> No presente trabalho, desenvolvemos uma técnica de absorção transiente baseada na medida do fluxo de gás necessário para saturar o solvente, a uma determinada pressão e temperatura. Como é necessária uma diferença de pressão para que haja fluxo para dentro do reator, determinamos o parâmetro  $kla$  para



diferentes pressões e depois extrapolamos para a pressão de 1 atm. Desta forma, foi possível a determinação do parâmetro nas nossas condições de copolimerização.

Os experimentos de saturação do solvente foram realizados no mesmo sistema reacional utilizado para as reações, porém neste caso foi realizado o experimento de saturação para cada monômero separadamente sob pressão constante. Isto significa que o gás é admitido no reator e solubiliza-se no solvente enquanto a pressão do reator for diferente da pressão da linha e o líquido não estiver totalmente saturado pelo gás.

Podemos descrever matematicamente este processo para o etileno, por exemplo, através do seguinte balanço de massa na fase gasosa.<sup>β</sup>

$$\frac{dM_{ETG}}{dt} = \frac{F_{ET(t)}}{V_G} M_{ETG} - kla \frac{V_L}{V_G} (M_{ETEQ} - M_{ETL}) \quad (6.3.2.1)$$

Quando a pressão no reator é constante temos:

$$\frac{dM_{ETG}}{dt} = 0 \quad (6.3.2.2)$$

Então para pressão constante o balanço na fase gasosa fica:

$$0 = \frac{F_{ET(t)}}{V_G} M_{ETG} - kla \frac{V_L}{V_G} (M_{ETEQ} - M_{ETL}) \quad (6.3.2.3)$$

Rearranjando:

$$F_{ET}(t) = \frac{klaV_L}{M_{ETG}} (M_{ETEQ} - M_{ETL}) \quad (6.3.2.4)$$

Para a fase líquida temos o seguinte balanço:

$$\frac{dM_{ETL}}{dt} = kla \frac{V_L}{V_G} (M_{ETEQ} - M_{ETL}) \quad (6.3.2.5)$$

<sup>β</sup> onde: t – tempo (min);

$F_{ET}$ ,  $F_{PP}$  – fluxo volumétrico de gás (L/min)

$kla$  – constante de transferência convectiva de massa ( $\text{min}^{-1}$ );

$M_{ETL}$ ,  $M_{ETEQ}$ ,  $M_{ETG}$  – concentração de etileno na fase líquida, no equilíbrio e fase gasosa (mol/L);

$M_{PPL}$ ,  $M_{PPEQ}$ ,  $M_{PPG}$  – concentração de propileno na fase líquida, no equilíbrio e fase gasosa (mol/L);

$V_L$ ,  $V_G$  – volume da fase líquida e da fase gasosa;

Para encontrar a variação da concentração de etileno no líquido integramos:

$$\int \frac{dM_{ETL}}{kla \frac{V_L}{V_G} (M_{ETEQ} - M_{ETL})} = \int dt$$

$$-\frac{1}{kla \frac{V_L}{V_G} M_{ETEQ}} \ln kla \frac{V_L}{V_G} (M_{ETEQ} - M_{ETL}) = t$$
(6.3.2.6)

Rearranjando temos

$$kla \frac{V_L}{V_G} (M_{ETEQ} - M_{ETL}) = e^{-kla \frac{V_L}{V_G} M_{ETEQ} t}$$
(6.3.2.7)

Comparando com a expressão 6.3.2.4. rearranjada:

$$\frac{kla V_L}{M_{ETG}} (M_{ETEQ} - M_{ETL}) = F_{ET}(t)$$
(6.3.2.8)

Assim obtemos:

$$\frac{kla V_L}{M_{ETG}} (M_{ETEQ} - M_{ETL}) = \frac{V_G}{M_{ETG}} e^{-kla \frac{V_L}{V_G} M_{ETEQ} t}$$
(6.3.2.9)

A equação é do tipo decaimento exponencial e os coeficientes **A** e **b** são:

$$F_{ET}(t) = \frac{V_G}{M_{ETG}} e^{-kla \frac{V_L}{V_G} M_{ETEQ} t} = A e^{-bt}$$
(6.3.2.10)

$$\text{com } A = \frac{V_G}{M_{ETG}} \quad \text{e} \quad b = kla \frac{V_L}{V_G} M_{ETEQ}$$

Através do experimento é possível observar-se a variação do fluxo de gás durante a saturação do solvente, que pode ser ajustada numa equação de forma exponencial conforme a equação 6.3.2.10. Na Figura 6.3.2.1 podemos ver um exemplo deste ajuste. O fator pré-exponencial está diretamente correlacionado com o coeficiente de transferência convectiva de massa ( $kla$ ). Como todos os testes foram feitos no mesmo reator e a relação  $V_L/V_G$  foi mantida constante, poderíamos definir para o nosso sistema um  $kla'$  com a finalidade de comparação dos experimentos.

$$kla' = kla \frac{V_L}{V_G}$$
(6.3.2.11)

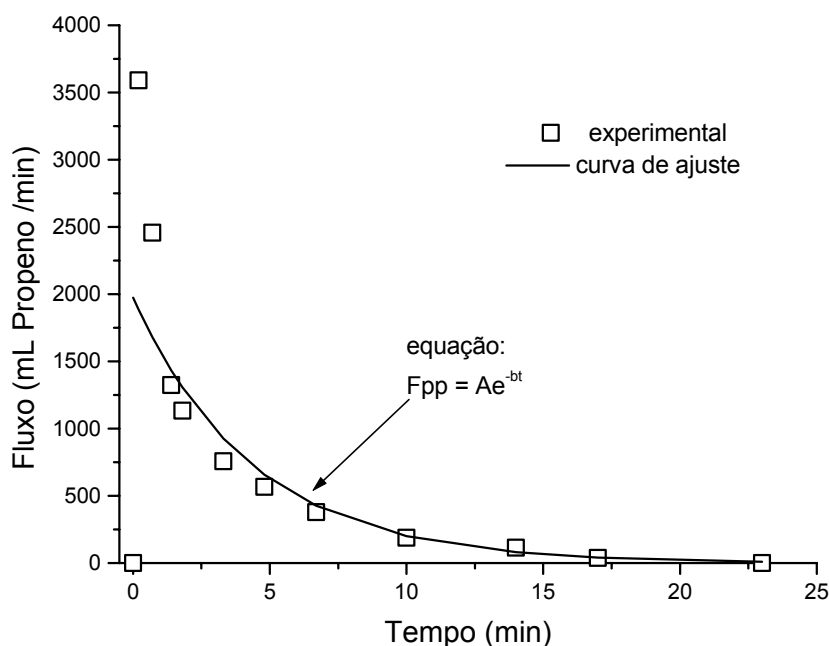


Figura 6.3.2.1 Ajuste da curva do experimento de saturação

Na Figura 6.3.2.1 podemos ver o tipo de curva que melhor ajusta-se à curva de fluxo de propeno em função do tempo para a saturação em tolueno puro. A integral desta curva proporciona o teor total de gás solubilizado, que não deveria variar para o mesmo solvente, temperatura e pressão. Fatores como o tipo de solvente (se puro ou mistura com polímero) e a taxa de agitação devem influenciar basicamente na velocidade desta solubilização, mas não no teor total solubilizado.

Desta forma temos nas Figuras 6.3.2.2 e 6.3.2.3 o teor total de propileno e etileno solubilizado na fase líquida após os respectivos experimentos de saturação do solvente.

Como podemos observar nas figuras a temperatura afeta marcadamente o teor de gás solubilizado. Por outro lado o tipo de misturas de solvente, se puro ou com 4 a 8 g de copolímero e o teor de etileno incorporado neste copolímero, ou ainda se com 60 mol% (mais amorfo) ou com 80 mol% (mais cristalino) não parecem afetar drasticamente o teor de total de monômero solubilizado.

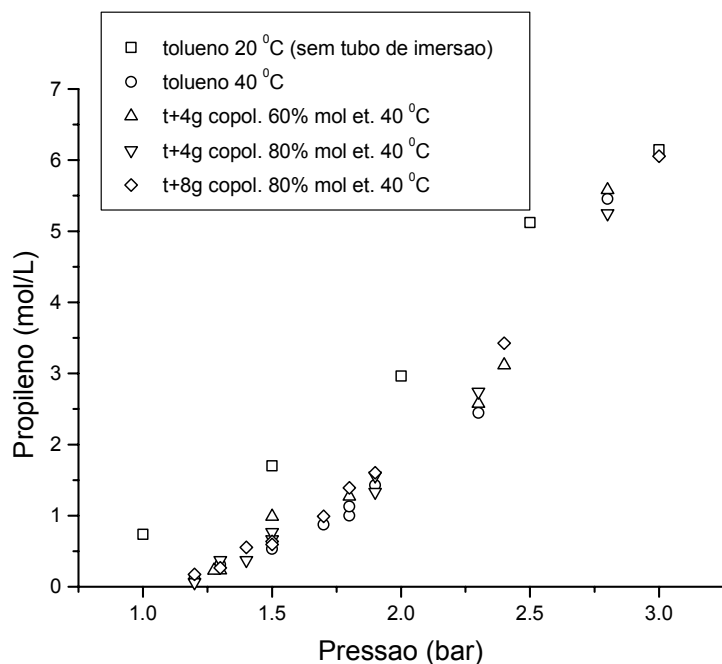


Figura 6.3.2.2 Concentração de propileno solubilizado na fase líquida em função da pressão utilizada e temperatura.

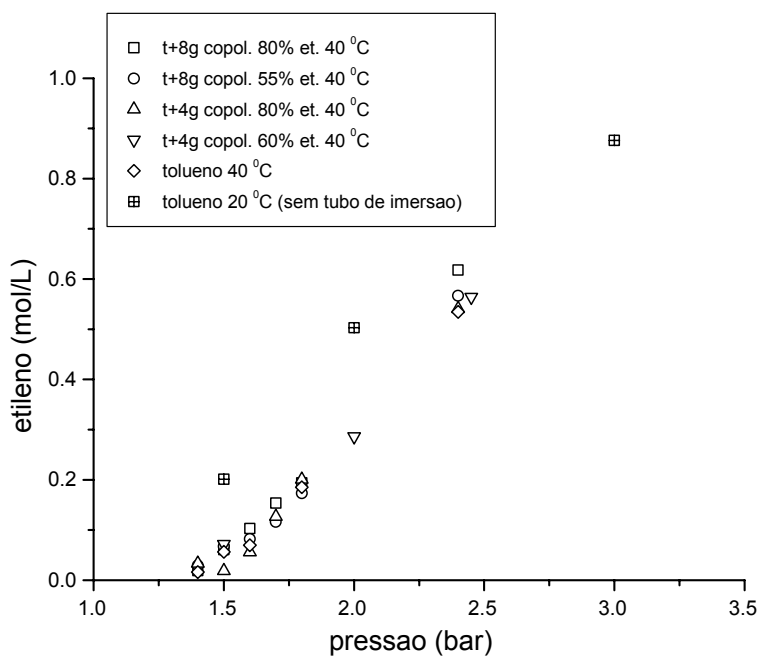


Figura 6.3.2.3 Concentração de etileno solubilizado na fase líquida em função da pressão utilizada e temperatura.

Passamos então a avaliar a influência da velocidade de agitação, temperatura e do tipo de solvente utilizado (puro ou solução polimérica) na velocidade de solubilização dos gases etileno e propileno separadamente através do cálculo do parâmetro  $kla$  conforme proposto anteriormente.

Assim, a partir do experimento temos:

$$Fet(t) = A_1 e^{-\frac{t}{t_1}}$$

$$\text{com } A_1 = \frac{V_G}{M_{ETG}} \quad \text{e} \quad t_1 = \frac{1}{kla \frac{V_L}{V_G} M_{ETEQ}} \quad (6.3.2.12.)$$

$$kla' = \frac{1}{t_1 M_{ETEQ}}$$

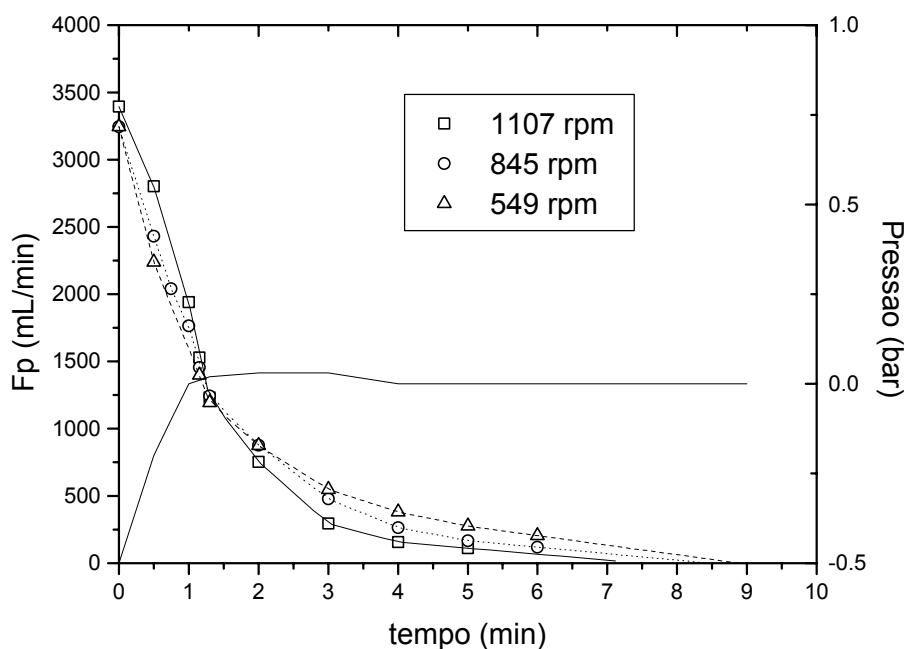
$$kla = kla' \frac{V_G}{V_L}$$

Inicialmente avaliamos a influência da velocidade de agitação do sistema. Na Tabela 6.3.2.1 abaixo podemos ver a diminuição do valor de  $kla$  de acordo com a diminuição taxa de agitação utilizada. Isto significa que quanto maior a taxa de agitação, relativamente menor será a resistência à solubilização do monômero na fase líquida.

**Tabela 6.3.2.1** Variação do  $kla$  de acordo com a taxa de agitação.

gás	pressão abs. (atm)	taxa de agitação (rpm)	$A_1$	$t_1$	Volume para saturação (L)	$C_{eq}$ (mol/L)	$kla'$ (min <sup>-1</sup> )	$kla$ (min <sup>-1</sup> )	$kla$ (s <sup>-1</sup> )
Prop.	1,5	1107	2960	1,74	9,5	2,23	0,26	0,56	0,08
Prop.	1,5	750	3126	1,99	9,5	2,23	0,22	0,49	0,05
Prop.	1,5	550	2409	2,88	9,5	2,23	0,16	0,34	0,04
Et.	1,5	1008	1077	0,43	1,1	0,13	17,21	37,37	0,62
Et.	1,5	737	1411	0,97	1,3	0,18	5,56	12,08	0,20
Et.	1,5	500	446	1,67	1,3	0,18	3,27	7,10	0,12

Temp. 20 °C; Tolueno; 0.25 L solvente;  $V_L = 0.25$  L ;  $V_G = 0.54$  L

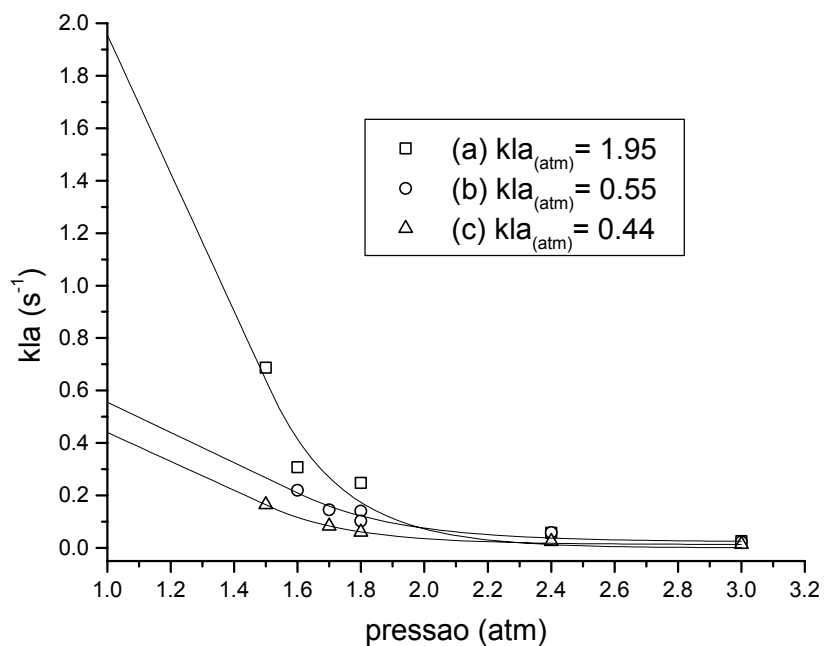


**Figura 6.3.2. 4** Influência da taxa de agitação na velocidade de saturação do solvente. Fp = fluxo de propeno; Temp. 20 °C; Tolueno; 0.25 L solvente;  $V_L = 0.25$  L ;  $V_G = 0.54$  L

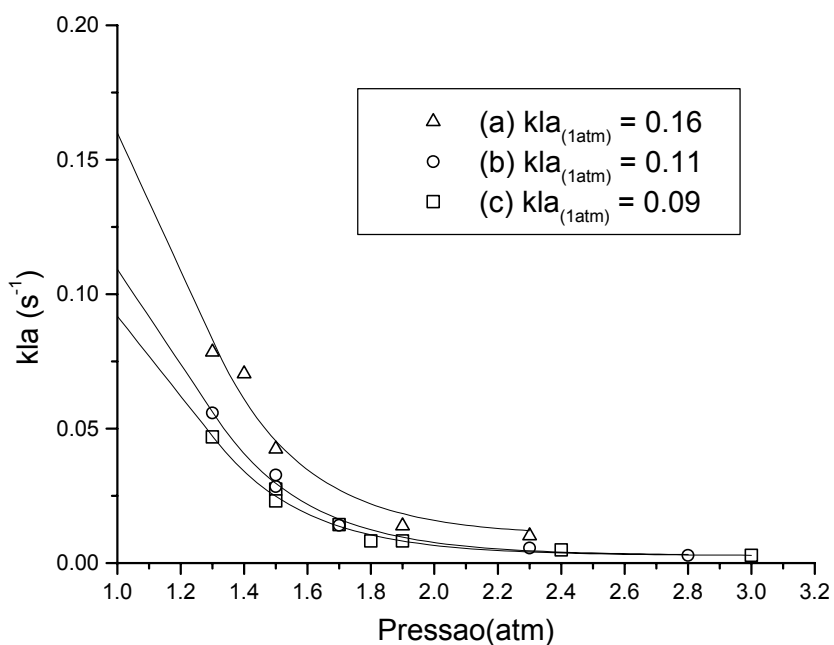
A seguir analisamos a influência da mistura do solvente neste coeficiente de transferência de massa. Neste caso, os experimentos foram realizados nas condições normalmente utilizadas para as reações de copolimerização.

Como podemos ver pelas Figuras 6.3.2.5 e 6 o tolueno puro possui uma menor resistência à solubilização (maior  $k_{la}$ ) de ambos os gases etileno e propileno. Com o acréscimo de copolímero à solução (condições normais de polimerização), temos o aumento da resistência à solubilização para ambos monômeros. Quanto mais amorfo é o polímero na solução (menor teor de etileno) maior é o  $k_{la}$  e conseqüentemente menor a resistência à solubilização de ambos os monômeros.

Podemos constatar que comparando os gráficos para etileno e propileno, o  $k_{la}$  encontrado para o etileno é quase dez vezes maior para o propileno, indicando as diferentes velocidades de solubilização para ambos monômeros. Estudos anteriores confirmam que o aumento da fração amorfa na mistura com polietileno aumenta a solubilidade de gases como propeno e etano. <sup>[292]</sup>



**Figura 6.3.2. 5**  $kLa$  para o etileno, como função da pressão e da mistura no solvente. (a) tolueno ( $40^{\circ}C$ ); (b) tolueno+copolímero 60 %mol etileno;(c) tolueno+copolímero 80 %mol etileno.



**Figura 6.3.2. 6**  $kLa$  para o propileno, como função da pressão e da mistura no solvente. (a) tolueno ( $40^{\circ}C$ ); (b) tolueno+copolímero 60 %mol etileno;(c) tolueno+copolímero 80 %mol etileno.

Os valores encontrados nestes gráficos serão utilizados no modelo para copolimerização a fim de tornar o modelo proposto mais realístico. Ainda podemos relacionar a variação do  $k_{la}$  para cada gás como função da concentração de polímero formado no meio reacional, de acordo com as seguintes relações:

$$k_{la}(\text{propileno}) = 0.16 - 0.00156 * (\text{Conc. copolímero})(s^{-1}) \quad (6.3.2.13)$$

$$k_{la}(\text{etileno}) = 1.95 - 0.04375 * (\text{Conc. copolímero}) \quad (s^{-1}) \quad (6.3.2.14)$$

### **Conclusões Parciais**

Através do método proposto foi possível determinar os coeficientes de transferência convectiva de massa para etileno e propileno em diferentes condições reacionais.

O tipo de mistura utilizada como solvente, em presença ou ausência de copolímero, não têm nenhuma influência no teor final de gás solubilizado no meio reacional, sendo os parâmetros mais importantes a temperatura e a pressão.

De acordo com as equações propostas na literatura, observamos que quanto maior a taxa de agitação, menor será a resistência à solubilização do monômero na fase líquida.

O tolueno puro possui uma menor resistência à solubilização (maior  $k_{la}$ ) de ambos os gases etileno e propileno do que as misturas com tolueno e copolímero. Com o acréscimo de copolímero à solução (condições normais de polimerização), temos o aumento da resistência à solubilização para ambos monômeros. Quanto mais amorfo é o polímero na solução (menor teor de etileno), maior é o  $k_{la}$  e conseqüentemente menor a resistência à solubilização de ambos os monômeros. O  $k_{la}$  encontrado para o etileno é quase dez vezes maior que para o propileno.

*Desta forma, utilizando-se estes parâmetros de solubilidade dos monômeros e as razões de reatividade determinadas experimentalmente, serão mostrados os resultados obtidos através do modelo para copolimerização com metallocenos. Como mencionado anteriormente, este modelo foi construído a partir daquele já utilizado para a terpolimerização, desprezando-se as reações e parâmetros relacionados ao termonômero.*



### 6.3.3. Modelo matemático da copolimerização de etileno-propileno com catalisadores metalocênicos

O objetivo da elaboração deste modelo matemático é a descrição teórica da reação de copolimerização e a comparação com os dados experimentais obtidos.

O modelo aqui utilizado é baseado em trabalho anterior desenvolvido para a terpolimerização de EPDM <sup>[207b]</sup> adaptado para o caso de copolimerização etileno-propileno.

As restrições para o caso em estudo foram:

- composição constante na fase gasosa, mantida através da sua operação contínua;
- as afirmações referentes à transferência de massa foram feitas baseadas em experimentos de saturação e os coeficientes de transferência convectiva de massa ( $kla_{ET}$  e  $kla_{PP}$ ) foram determinados de na seção anterior ;

A seguir apresentamos as equações do modelo, que são formadas basicamente pelo balanço de massa na fase líquida. A nomenclatura específica pode ser encontrada no Anexo I.

*Espécies catalíticas*

$$\frac{dD}{dt} = k_x C_1 + k_{x2} C_2 \quad (6.3.3.1)$$

$$\frac{dC_1}{dt} = -(k_x + k_a) C_1 \quad (6.3.3.2)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_2}{dt} = & k_a C_1 - k_{x2} C_2 - k_{y1} C_2 M_{ETL} - k_{y2} C_2 M_{PPL} \\ & + (k_{rm2} M_{PPL} + k_{tr2} (\frac{Al_0}{C_{10}} - 1))(P_1 + Q_1) \end{aligned} \quad (6.3.3.3)$$

$$\frac{dAl}{dt} = -k_{tr2} (\frac{Al_0}{C_{10}} - 1)(P^0 + Q^0) \quad (6.3.3.4)$$

*Monômeros*

$$\frac{dM_{ETL}}{dt} = kla_{ET} (M_{ETEQ} - M_{ETL}) - (k_{y1} C_2 + k_{11} P^0 + k_{21} Q^0) M_{ETL} \quad (6.3.3.5)$$

$$\begin{aligned} \frac{dM_{PPL}}{dt} = & kla_{PP} (M_{PPEQ} - M_{PPL}) - (k_{y2} C_2 + k_{12} P^0 + k_{22} Q^0 + \\ & + (k_{rm2} + k_{lm2})(P^0 + Q^0)) M_{PPL} \end{aligned} \quad (6.3.3.6)$$

*Cadeias vivas com  $i=1$*

$$\begin{aligned} \frac{dP_1}{dt} &= k_{y1}C_2M_{ETL} + k_{tr2}\left(\frac{Al_0}{C_{10}} - 1\right)(P^0 + Q^0) \\ &- P_1(k_t + k_{11}M_{ETL} + k_{tr2}\left(\frac{Al_0}{C_{10}} - 1\right) + (k_{tm2} + k_{trm2} + k_{12})M_{PPL}) \end{aligned} \quad (6.3.3.7)$$

$$\begin{aligned} \frac{dQ_1}{dt} &= k_{y2}C_2M_{PPL} + k_{trm2}M_{PPL}(P^0 + Q^0) \\ &- Q_1(k_t + k_{21}M_{ETL} + k_{tr2}\left(\frac{Al_0}{C_{10}} - 1\right) + (k_{tm2} + k_{trm2} + k_{22})M_{PPL}) \end{aligned} \quad (6.3.3.8)$$

*Momentos para cadeias vivas*

$$\begin{aligned} \frac{dP^0}{dt} &= k_{y1}C_2M_{ETL} + k_{tr2}\left(\frac{Al_0}{C_{10}} - 1\right)(P^0 + Q^0) \\ &+ k_{21}M_{ETL}Q^0 - P^0\alpha \end{aligned} \quad (6.3.3.9)$$

$$\alpha = (k_{tr2}\left(\frac{Al_0}{C_{10}} - 1\right) + k_t + (k_{tm2} + k_{trm2} + k_{12})M_{PPL}) \quad (6.3.3.10)$$

$$\begin{aligned} \frac{dQ^0}{dt} &= k_{y2}C_2M_{PPL} + k_{trm2}M_{PPL}(P^0 + Q^0) \\ &+ k_{12}M_{PPL}P^0 - \beta Q^0 \end{aligned} \quad (6.3.3.11)$$

$$\beta = (k_{tr2}\left(\frac{Al_0}{C_{10}} - 1\right) + k_t + (k_{tm2} + k_{trm2})M_{PPL} + k_{21}M_{ETL}) \quad (6.3.3.12)$$

*Momentos para as cadeias mortas*

$$\frac{dU^0}{dt} = (P^0 + Q^0)\eta \quad (6.3.3.13)$$

$$\eta = (k_{tr2}\left(\frac{Al_0}{C_{10}} - 1\right) + k_t + (k_{tm2} + k_{trm2})M_{PPL}) \quad (6.3.3.14)$$

$$S^0 = U^0 + P^0 + Q^0 \quad (6.3.3.15)$$

$$w = F_1\overline{M}_1 + F_2\overline{M}_2 \quad (6.3.3.16)$$

*Massas molares médias e polidispersão teórica:*

$$\overline{Mw} = w \frac{S^2}{S^1} \quad (6.3.3.17)$$

$$\overline{Mn} = w \frac{S^1}{S^0} \quad (6.3.3.18)$$

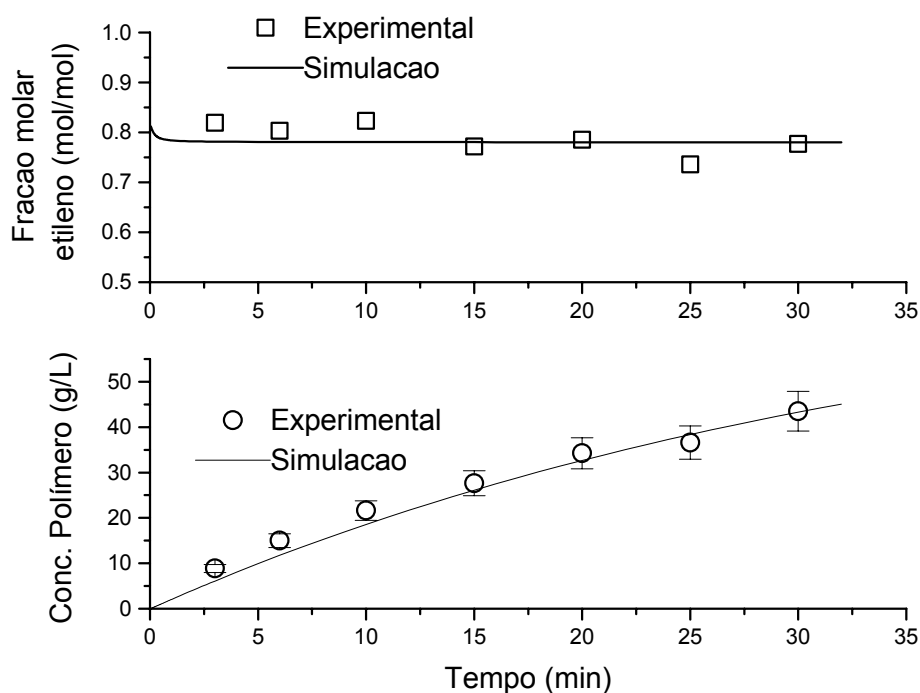
$$PD = \frac{\overline{Mw}}{\overline{Mn}} \quad (6.3.3.19)$$

A estas equações aliam-se ainda as equações referentes à solubilidade dos monômeros em tolueno, que estão dispostas no Anexo I.

Este conjunto de equações foi resolvido através de um programa escrito em linguagem de programação C, utilizando-se a rotina de integração Stiff3, para a integração das equações diferenciais.

### **Catalisador homogêneo**

Na Figura 6.3.3.1. a seguir temos a comparação dos dados experimentais de teor de etileno e concentração de polímero formado com os resultados teóricos para o sistema catalítico  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ .



**Figura 6.3.3. 3.** Resultados teóricos e experimentais para a reação de copolimerização com o sistema catalítico  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ .

Os dados experimentais foram adquiridos através de amostragem da solução reacional durante a reação de polimerização. A determinação do teor de etileno foi realizada através de amostra recolhida diretamente em um tubo de RMN de 5 mm, adicionou-se o solvente

deuterado e a seguir fez-se a análise por RMN de  $^{13}\text{C}$  do copolímero, sem a precipitação da amostra. As concentrações de copolímero no meio reacional foram realizadas através de análise gravimétrica destas amostras.

Como podemos ver, o modelo descreve bem a reação de copolimerização para a quantidade do polímero produzida e o teor de etileno incorporado no copolímero com o tempo de reação. As constantes cinéticas utilizadas para a obtenção destes resultados podem ser vistas na Tabela 6.3.3.1, a seguir, onde também temos as constantes propostas na literatura para sistemas metalocênicos.

### ***Catalisador heterogêneo***

O mesmo conjunto de equações utilizado para a representação do caso homogêneo será aqui adaptado para o caso heterogêneo dos catalisadores sintetizados. O objetivo é observar se apenas através de alterações cinéticas poderemos descrever o sistema suportado.

De acordo com os dados de caracterização dos catalisadores, temos os seguintes pressupostos para o modelo suportado:

- a reação de ativação para o catalisador suportado é mais lenta que no caso do homogêneo, de forma que a concentração de sítios ativos é menor durante o processo de copolimerização;
- as razões de reatividade são distintas e foram determinadas para cada um dos sistemas suportados sintetizados;

Com estes postulados pretendemos descrever as diferentes características dos polímeros para os polímeros obtidos no caso homogêneo e suportado.

Como veremos na Tabela 6.3.3.1., através dos dados experimentais, as diferenças entre as características dos copolímeros obtidos, residem basicamente na concentração de polímero obtido e na massa molecular média. Dessa forma foram realizadas simulações contemplando os parâmetros de copolimerização calculados através do método de RMN  $\text{C}^{13}$ , buscando uma melhor compreensão do mecanismo de polimerização para os dois sistemas.

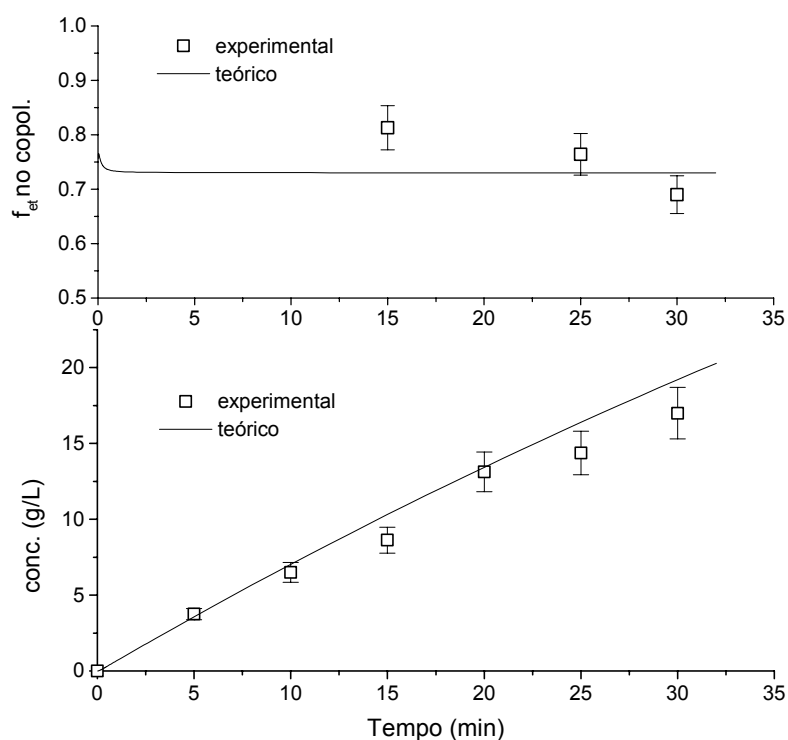
**Tabela 6.3.3.1. – Constantes cinéticas para o modelo de copolimerização**

Etapa de reação		Cte. (mol.L <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	Hoel <sup>214</sup> MetMAO/SiO <sub>2</sub>	Chien <sup>85</sup>	Dados experimentais com o sistema Me <sub>2</sub> Si(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO	Dados teóricos com o sistema Me <sub>2</sub> Si(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO	Experimental com o sistema Me <sub>2</sub> Si(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> /MAO/SiO <sub>2</sub>	Dados teóricos com o sistema Me <sub>2</sub> Si(IndH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> / MAO/SiO <sub>2</sub>
Conc. cat					1x10 <sup>-5</sup>	1x10 <sup>-5</sup>	3x10 <sup>-5</sup>	3x10 <sup>-5</sup>
E/P (f. gás)					80/20	80/20	60/40	60/40
k <sub>la<sub>et</sub></sub> (min <sup>-1</sup> )						117,0		117,0
k <sub>la<sub>pp</sub></sub> (min <sup>-1</sup> )						9,6		9,6
Ativação		k <sub>a</sub>			-	4x10 <sup>1</sup>	-	1,0
Desativação	cat.	k <sub>x</sub>				1x10 <sup>1</sup>		1x10 <sup>1</sup>
	esp. ativ.	k <sub>x2</sub>				2x10 <sup>1</sup>		2x10 <sup>1</sup>
Iniciação de Cadeia	Eteno	k <sub>y1</sub>			-	5,0x10 <sup>4</sup>	-	5,0x10 <sup>4</sup>
	Propeno	k <sub>y2</sub>			-	5,0x10 <sup>3</sup>	-	5,0x10 <sup>3</sup>
Propagação de Cadeia	Eteno	k <sub>11</sub>	9,1x10 <sup>4</sup>	6,6x10 <sup>4</sup>	r <sub>e</sub> =4,7	9,1x10 <sup>4</sup>	r <sub>e</sub> = 8,5	9,1x10 <sup>4</sup>
		k <sub>12</sub>	1,4x10 <sup>4</sup>	2,6x10 <sup>4</sup>	-	2,1x10 <sup>4</sup>		1,1x10 <sup>4</sup>
	Propeno	k <sub>21</sub>	9,8x10 <sup>3</sup>	6,1x10 <sup>4</sup>	-	3,9x10 <sup>4</sup>	-	7,5x10 <sup>4</sup>
		k <sub>22</sub>	1,6x10 <sup>3</sup>	2,4x10 <sup>4</sup>	r <sub>p</sub> =0,11	3,3x10 <sup>3</sup>	r <sub>p</sub> = 0,04	3x10 <sup>3</sup>
Transferência de Cadeia	Propeno, Eteno ou Al	k <sub>tr2</sub> , k <sub>tr1</sub> , k <sub>trAl</sub>			-	0,0	-	0,0
	β-H	k <sub>β1</sub> , k <sub>β2</sub>	0,6		-	8,0	-	2,7
Term. de Cadeia		k <sub>t(1,2)</sub>			-	0,0	0,0	0,0
Mw (g/mol)					68200	66851	208000	201519
Conc.(g/L) 30min.					44,17	43,3	17	21,5
F <sub>ET</sub> no copolímero					0,77	0,78	0,69	0,73

O objetivo das simulações foi comparar quantitativamente os parâmetros cinéticos para o sistema homogêneo e heterogêneo para o estabelecimento das principais diferenças entre os dois mecanismos de polimerização. Como podemos observar, o melhor conjunto de parâmetros que representa os dados experimentais para o sistema heterogêneo possui:

- maior  $r_e$ , significando uma maior tendência à incorporação de etileno ;
- constante de ativação do catalisador menor, significando uma ativação mais lenta e consequentemente uma menor atividade;
- constante de eliminação  $\beta$  também menor, justificando uma maior massa molecular média obtida para os sistemas heterogêneos;

Ainda é importante salientar que o aumento da massa molecular média para o caso heterogêneo só foi possível com a diminuição da constante de eliminação  $\beta$ .



**Figura 6.3.3.2** Resultados teóricos e experimentais para o sistema catalítico  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ .

Na Figura 6.3.3.2 temos a simulação dinâmica para a descrição do comportamento do sistema suportado. Como podemos ver, o aumento da concentração de copolímero no meio reacional pode ser bem descrito pelo modelo, sendo que neste caso as constantes de ajuste são basicamente as constantes de ativação e desativação. Por outro lado, a incorporação de comonômero parece ser muito mais heterogênea experimentalmente do que a prevista no

modelo. Isto deve ocorrer provavelmente devido à dificuldade do monômero de acessar os sítios ativos no catalisador suportado, aspecto que não foi levado em consideração no modelo.

### ***Conclusões Parciais***

Foi possível a readequação do modelo de terpolimerização proposto anteriormente, para o caso da copolimerização para catalisadores metalocênicos estudada neste trabalho.

Utilizando-se as razões de reatividade calculadas neste trabalho, e as constantes de transferência convectiva de massa ( $k_{la}$ ) para etileno e propileno foi possível modelar a incorporação de propileno, a massa molecular média final e a concentração de copolímero no meio reacional para o sistema homogêneo com precisão.

Para o sistema heterogêneo, somente a alteração no modelo cinético foi capaz de modelar a concentração de copolímero obtido e a massa molecular média final. Porém para o ajuste do comportamento dinâmico do teor de etileno é necessário que o modelo inclua considerações referentes ao acesso aos sítios ativos do sistema suportado.

A comparação dos parâmetros cinéticos utilizados no sistema homogêneo e heterogêneo mostrou-nos que os sistemas heterogêneos possuem uma maior tendência à incorporação de etileno, uma constante de ativação do catalisador menor, significando uma menor atividade e uma constante de eliminação  $\beta$  também menor, justificando uma maior massa molecular média obtida para os sistemas heterogêneos.

---

***Capítulo 7.***

***Conclusões***

---



## **7. Conclusões**

### ***Sistemas homogêneos***

A otimização da geometria dos sistemas metalocênicos através do método de campo de força permitiu-nos a comparação dos ângulos entre os ligantes Cp dos precursores catalíticos já conhecidos com o precursor inédito  $\text{Et}(4\text{-Ph-7-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ . Utilizando este ângulo como um parâmetro comparativo do efeito estérico, foi possível visualizar que os metallocenos com ponte de silício têm um maior ângulo de abertura e que a alteração nos substituintes do sistema indenil leva a uma variação pouco significativa deste ângulo.

Por outro lado, através da avaliação das características eletrônicas dos complexos por técnicas espectroscópicas de UV-Visível e XPS, observamos que a hidrogenação do anel benzênico do grupo indenil leva a maiores variações na eletrodeficiência dos precursores catalíticos, sendo que a substituição na posição 2 do anel ou subsequentes substituições levam a pequenas variações desta eletrodeficiência.

Entre os sistemas estudados para a copolimerização de etileno-propileno, o sistema sintetizado por nosso grupo de pesquisa  $\text{Et}(4\text{-Ph-7-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  foi aquele que incorporou uma maior quantidade de propileno e apresentou alta atividade para o sistema homogêneo, comportamento explicado devido à geometria dos ligantes e características eletrônicas deste complexo.

Quanto aos parâmetros reacionais, a relação Al/Zr tem influência na atividade dos sistemas catalíticos, no teor de propileno incorporado e na massa molar média dos copolímeros obtidos, provavelmente devido a efeitos relacionados à estabilidade do sítio ativo e a reações de transferência de cadeia pelo MAO. Estes efeitos dependem da natureza do sistema catalítico metalocênico.

### ***Sistemas suportados***

A heterogeneização dos sistemas metalocênicos é uma necessidade, que apresenta tanto vantagens como desvantagens. As vantagens observadas neste trabalho são basicamente o aumento da massa molar média dos sistemas para os sistemas suportados diretamente sobre sílica, aumentando a perfeição dos cristais formados e com isso aumentando a temperatura de fusão destes copolímeros. A incorporação de propileno foi menor nos sistemas suportados

diretamente sobre sílica. Este menor teor de comonomero diminui o conteúdo amorfo dos copolímeros, pois o aumento no teor de comonomero perturba a estrutura cristalina e aumenta o número de moléculas de ligação entre as lamelas, diminuindo a temperatura de fusão. A heterogeneização apresentou a desvantagem da diminuição da atividade catalítica em relação ao sistema homogêneo, porém é necessária para a aplicação nos processos industriais.

A microscopia eletrônica de varredura por EDX foi uma ferramenta útil para o estudo da morfologia da partícula e sobretudo pela distribuição do teor metálico nas partículas. Para os sistemas funcionalizados com MAO foi possível constatar que o teor de alumínio na solução de impregnação é um importante fator na distribuição interna de Al na partícula.

A temperatura ambiente foi a mais efetiva para a imobilização dos sistemas metalocênicos em sílica funcionalizada com MAO, pois leva a sistemas catalíticos mais ativos na copolimerização de etileno-propileno.

O nosso método de imobilização dos sistemas metalocênicos em sílica funcionalizada por MAO leva provavelmente à formação de diferentes espécies, tendo em vista as análises de XPS e UV-DRS realizadas. Estas são provavelmente responsáveis pela heterogeneidade de composição química nos copolímeros resultantes destes sistemas.

A atividade catalítica aumenta com a diminuição da energia dos elétrons 3d para os sistemas heterogêneos baseados em  $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ , conforme constatado anteriormente na literatura para os sistemas homogêneos. Quanto à influência do tratamento da superfície na estabilidade, o sistema  $\text{Et(IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$  com 2 % Al foi o sistema que manteve a atividade catalítica por período mais longo.

Comparamos os sistemas suportados diretamente sobre sílica e funcionalizados com MAO, acima e abaixo do teor de saturação da superfície, concluímos que a atividade foi maior para o sistema  $\text{Et(4-Ph-7-MeInd)}_2\text{ZrCl}_2$  com teor de Al próximo ao da saturação da superfície. A seguir, com uma menor atividade, seguem os sistemas com teores de Al abaixo da saturação da superfície, em torno de 2 % Al/SiO<sub>2</sub>, onde todos os precursores catalíticos apresentaram atividade catalítica comparável. Por último, os sistemas suportados sobre sílica foram menos ativos.

O teor de propileno incorporado pelos sistemas estudados é, de uma maneira geral, ser menor para os sistemas suportados diretamente sobre sílica e aumenta para o sistema com teor de MAO abaixo do teor de saturação e se eleva ainda mais para o teor de MAO próximo da saturação da superfície. Com relação à massa molar média obtida, podemos ver que esta tende a ser maior para os sistemas suportados diretamente sobre sílica diminuindo

gradualmente para os sistemas com MAO. A massa molar média destes sistemas está diretamente relacionada com o teor de propileno incorporado.

A utilização de espaçadores horizontais no tratamento da superfície da sílica aumentou a atividade catalítica e produziu copolímeros com diferentes níveis de incorporação de propileno. Através das técnicas de microscopia, por EDX e DRIFTS foi possível avaliar como alguns metais distribuíram-se na partícula de sílica e algumas prováveis reações dos compostos com a superfície da sílica, respectivamente.

O sistema catalítico com o espaçador  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  imobilizou o maior teor de Zr. Este sistema também levou a maior cobertura da superfície da sílica, relativa ao teor de Zr + espaçador, provavelmente devido a uma interação dos grupos Me finais do grupo Bu com os OH remanescentes.

Avaliando-se a energia de ligação dos elétrons 3d do Zr vemos que MAO,  $\text{VOCl}_3$  e  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  levam a um aumento na eletrodeficiência do átomo de Zr. Esta maior eletrodeficiência pode estar relacionada com a maior incorporação de propileno destes sistemas, pois este é o monômero mais rico em elétrons.

### **Cinética**

O modelo teórico proposto para estudar a influência dos parâmetros reacionais na reação de terpolimerização com o sistema catalítico  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  explica nossos dados experimentais e também dados obtidos por outros autores na literatura, considerando os efeitos das variações de E/P na alimentação e da concentração de dieno inicial. Foi observado a desativação promovida pelo dieno em solução, levando a uma perda da atividade catalítica com o aumento da concentração de dieno empregada.

Este modelo foi muito útil na compreensão deste complexo sistema de polimerização, ajudando no planejamento de novos experimentos para melhor entendermos o mecanismo de terpolimerização. Este modelo foi a base para o estudo da cinética de copolimerização etileno-propileno.

Com relação ao mecanismo de copolimerização para os sistemas estudados, o sistema  $\text{Et}(4\text{-Ph-7-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  tem uma maior tendência para seguir o modelo Markov de 2ª ordem.

As razões de reatividade para o modelo terminal, apresentadas pelo sistema  $\text{Et}(4\text{-Ph-7-MeInd})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  tiveram os valores mais altos. Para os catalisadores  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-$

$\text{MeInd}_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ , e  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  a relação Al/Zr utilizada no meio reacional levou a diferentes valores de reatividade, e estes sistemas tiveram uma maior reatividade para o etileno no caso suportado do que no homogêneo, confirmando a tendência dos sistemas suportados a uma menor incorporação do propileno.

Os sistemas  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  e  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  têm uma característica de uma distribuição aleatória de comonômeros na cadeia polimérica e o precursor  $\text{Et}(4\text{-Ph-7-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  uma distribuição tipo bloco. Esta característica de distribuição em bloco também foi confirmada pela microestrutura das tríades do copolímero e pelo comportamento térmico.

Quanto aos coeficientes de transferência convectiva de massa (k<sub>la</sub>) para etileno e propileno, observamos que o tolueno puro possui uma menor resistência à solubilização (maior k<sub>la</sub>) de ambos os gases etileno e propileno do que as misturas com tolueno e copolímero. Com o acréscimo de copolímero à solução temos o aumento da resistência à solubilização para ambos monômeros. Quanto maior o teor de polímero amorfo na solução (menor teor de etileno) maior é o k<sub>la</sub> e conseqüentemente menor a resistência à solubilização de ambos os monômeros. O k<sub>la</sub> encontrado para o etileno é quase dez vezes superior ao do propileno.

O modelo de terpolimerização proposto anteriormente foi adaptado com sucesso para o caso da copolimerização para catalisadores metalocênicos estudada neste trabalho.

Para o sistema heterogêneo, somente a alteração no modelo cinético foi capaz de modelar a concentração de copolímero obtido e a massa molar média final. Porém, o comportamento dinâmico do teor de etileno necessita provavelmente de considerações referentes ao acesso aos sítios ativos do sistema suportado.

---

***Capítulo 8.***

***Parte Experimental***

---

## 8. Parte Experimental

### 8.1. Reagentes e Solventes

Etileno e propileno (grau polímero) foram adquiridos da empresa White-Martins (Porto Alegre) e desumidificados em colunas contendo peneiras moleculares (0,4 nm). O solvente, tolueno (p.a.), foi seco através de refluxo sobre sódio metálico, seguido de destilação sob atmosfera inerte. A sílica (Sylopol 948 (Polyolefin Catalysts Europe GmHb) , o dieno, 2-etilidenobi-ciclo[2.2.1]hept-5-eno (ENB), os catalisadores  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Et}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ , (Witco) e  $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$  (Polyolefin Catalysts Europe GmHb) o cocatalisador MAO (Witco, 10,0 % em solução de tolueno, 1,7 Al % como TMA, massa molar média  $900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) foram usados sem purificações.  $\text{Et}(4\text{-Ph-7-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Et}(4,7\text{-MeInd})_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Et}(4,7\text{-MeIndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$  foram sintetizados por nosso grupo de pesquisa.<sup>[17]</sup>

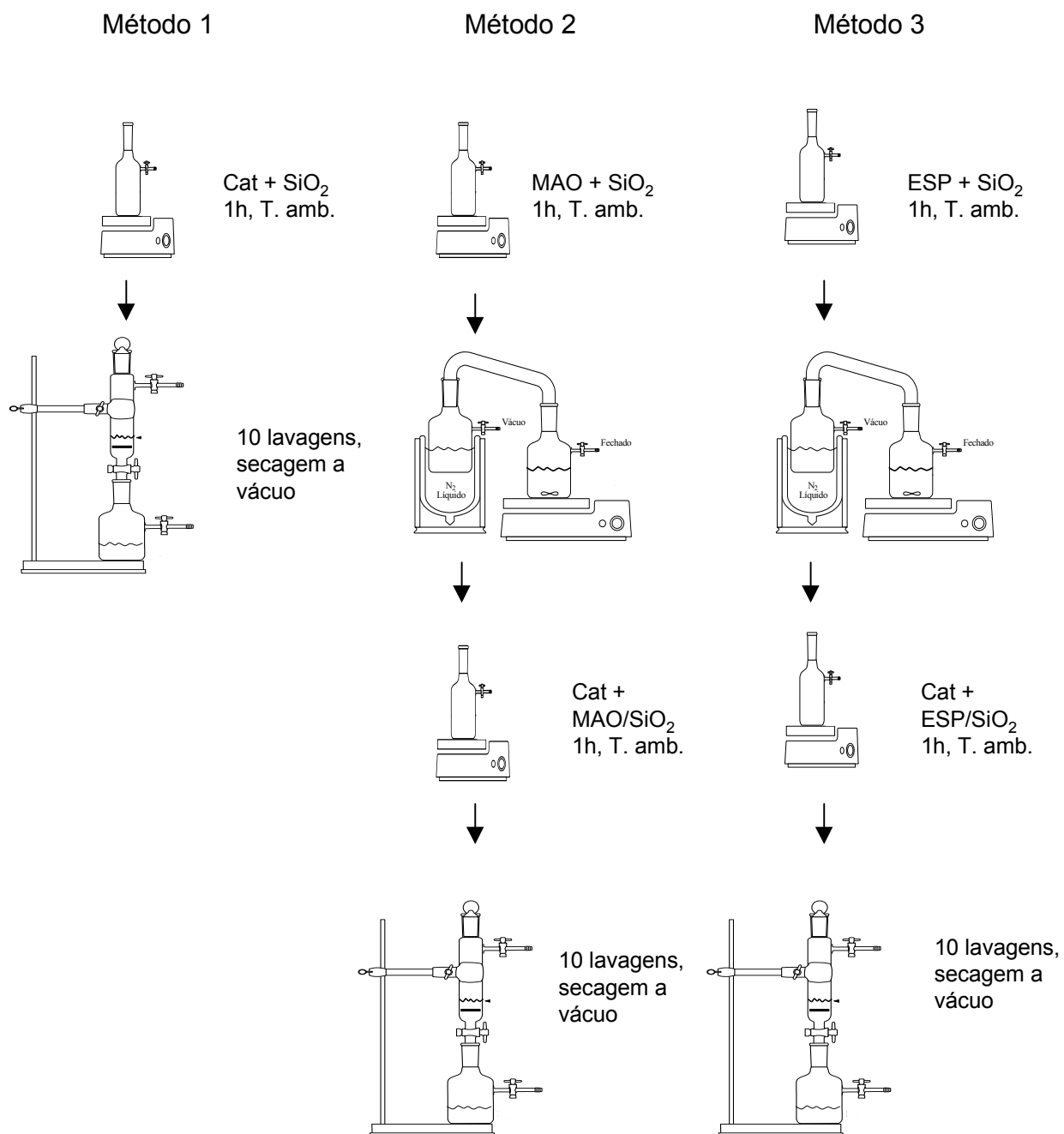
### 8.2. Preparação dos sistemas catalíticos.

As rotas de preparação utilizadas nos 3 métodos encontram-se representadas no Esquema 8.1.1.

No *método de preparação 1*, cerca de 1g de sílica (Sylopol 948, Polyolefin Catalysts Europe, Worms, Alemanha) foi ativada por 18 horas,  $450^\circ\text{C}$  e  $10^{-6}$  mbar e a seguir colocada em contato com o precursor catalítico escolhido.<sup>[293-294]</sup>

No *método de preparação 2*, sílica ativada nas mesmas condições foi reagida com MAO (2, 6, 10 ou 12% p/p) por uma hora e a seguir o suporte MAO/SiO<sub>2</sub> foi reagido com o precursor catalítico desejado e filtrado.

No *método de preparação 3*, a sílica ativada a  $450^\circ\text{C}$  por 18h a vácuo  $10^{-4}$  mbar, e a seguir foi impregnada com o composto espaçador (ESP) designado ( $\text{Bu}_3\text{SnH}$ , PMHS ( $\text{Me}_3\text{SiO}[\text{SiH}(\text{Me})\text{O}]_{35}(\text{Me})_3\text{SiH}$ ),  $\text{MeSiHCl}$ ,  $\text{VOCl}_3$ ,  $\text{VOCl}_3/\text{MAO}$  ou  $\text{SnCl}_4$ ) durante 1 hora a temperatura ambiente. As concentrações iniciais dos espaçadores foram: PMHS 50 % p/p,  $\text{Me}_2\text{SiHCl}$  0,3 % p/p,  $\text{VOCl}_3$  4,5 % p/p,  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  3% p/p e  $\text{SnCl}_4$  0,1% p/p .



Esquema 8.2.1

Ainda um quarto método foi empregado na preparação de um sistema, onde o suporte MAO/SiO<sub>2</sub> foi preparado de acordo com o método 2 e paralelamente o precursor catalítico reagiu com MAO (Al/Zr = 83) por uma hora. A seguir o sistema MAO/catalisador foi reagido com o sistema MAO/SiO<sub>2</sub> por uma hora. Este sistema com reimpregnação foi utilizado para a comparação dos teores de alumínio imobilizados.

Os catalisadores suportados foram preparados com um teor de zirconoceno inicial de 1,5 % Zr/SiO<sub>2</sub> p/p, com exceção dos sistemas Et(2-MeInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, Et(4Ph7Me Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, Et(4,7MeInd)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, Et(4,7MeIndH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, no quais se utilizaram o teor inicial de 1,0 % Zr/SiO<sub>2</sub> p/p.

### **8.3. Caracterização dos Catalisadores**

Uma superfície é caracterizada pelo conjunto de 2 a 10 camadas atômicas (0.5 a 3 nm) do material que está sendo analisado.<sup>[295]</sup> Para a caracterização de uma superfície diferentes métodos podem ser empregados, desde os métodos clássicos aos chamados modernos.<sup>[296]</sup> Os métodos chamados clássicos são isotermas de adsorção, área superficial e distribuição de tamanhos de poro e microscopia.<sup>[297]</sup> Outros métodos para a análise superficial estão baseados na espectroscopia e dão uma maior informação sobre a química da superfície

*Neste trabalho os catalisadores foram caracterizados por um conjunto de técnicas espectroscópicas complementares, ICP, RBS, XPS, SEM-EDX, DRIFTS, UV-DRS, a seguir discutidas .*

#### **8.3.1. Espectroscopia de ótica de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)**

No Brasil as amostras foram submetidas a digestão ácida em um sistema de microondas (CEM, MDS 2000, USA) do Centro de Ecologia-UFRGS. As concentrações de Al e Zr foram medidas por Espectroscopia Ótica de Emissão de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) através de um aparelho Perkin-Elmer (Optima, 3000, USA) da Empresa Riocell. No Japão foram realizadas em aparelho Seiko (Japão), pelo Prof. Dr. João H. Z. dos Santos.

#### **8.3.2. Retroespalhamento Rutherford (RBS)**

Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS) foi realizada no Instituto de Física da UFRGS e foi utilizada a fim de determinar o teor de metal nos catalisadores preparados. As análises foram realizadas em amostras na forma de pastilhas, utilizando-se um feixe de energia 2 meV. Maiores detalhes sobre a utilização desta técnica e cálculo dos percentuais de Zr podem ser encontrados na referência 182.



### ***8.3.3. Espectroscopia de UV-Visível por transmitância e refletância difusa (UV-Vis DRS)***

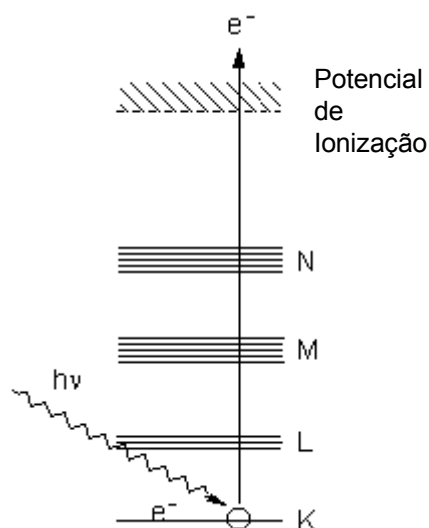
Normalmente as análises de UV/vis de sistemas metalocênicos são realizadas em solução. Neste trabalho esta técnica, através de refletância difusa (UV-DRS) foi estendida para o estudo dos sistemas suportados sólidos. Estas análises foram realizadas no Japão e na Alemanha.

No Japão, a análise de UV-Vis foi realizada pelo Prof. Dr. João H. Z. dos Santos em um espectrofotômetro (Sim-Aminco, USA) equipado com um “beam scrambler” que difunde o feixe que entra para formar um campo uniforme de iluminação, eliminando as diferenças espaciais entre os feixes. De forma a aumentar a transparência das amostras e a viscosidade do meio, os sólidos foram misturados com Nujol para formar uma suspensão. Todas as amostras foram preparadas em uma câmara de luvas em células de policarbonato (1,0 cm de comprimento). O espectro de absorção foi adquirido sob fluxo de N<sub>2</sub> seco entre 250 e 550 nm, tendo Nujol como branco.

Na Alemanha, a técnica de UV-DRS foi utilizada para a identificação das transformações ocorridas na superfície da sílica pela ausência ou presença de MAO. As amostras foram diretamente analisadas como descritas na parte dos resultados pela técnica Beata Dittrich e esta análise foi realizada em um espectrômetro de UV/Vis, Cary 5G, sob atmosfera de N<sub>2</sub> e o espectro foi adquirido entre 200 e 600 nm, utilizando-se como referência a sílica.

### ***8.3.4. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)***

O experimento de XPS baseia-se no bombardeamento de uma superfície com uma fonte de fótons na escala de energia dos Raios-X. Os átomos que constituem a superfície emitem elétrons (fotoelétrons) depois da transferência de energia do fótons ao elétron da camada de valência. Esses elétrons emitidos são subsequentemente separados de acordo com sua energia e contados.<sup>[299]</sup> A energia do fotoelétron emitido está relacionada com o ambiente atômico e molecular do qual este é originário. O número de elétrons emitidos é relacionado com a concentração do átomo emissor na amostra (Fig. 8.3.4.1).



Esquema 8.3.4.1

Um típico espectro de XPS pode ser visto na Figura 8.3.4.2. Todos os átomos constituintes dos catalisadores (Si, O, Cl, Zr, Al e C) são observados na profundidade de amostragem do XPS (aproximadamente 3nm).

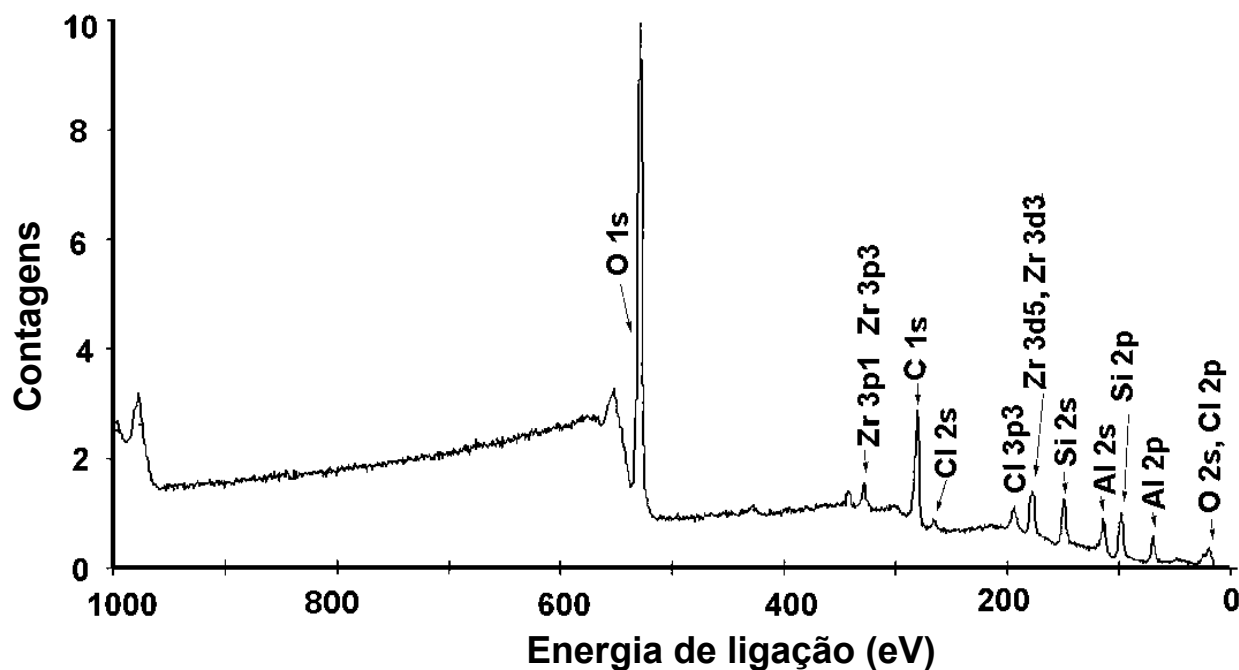


Figura 8.3.4.1 Espectro de XPS típico da superfície de um catalisador metalocêntrico

Os espectros fotoeletrônicos de Raios-X (XPS) foram realizados pelo Prof. Dr. João H. Z. dos Santos e obtidos em um aparelho PHI 5600 (Physical Electronics), usando radiação monocromada AlK (1486,6 e.V.). Os espectros foram adquiridos à temperatura ambiente em baixa resolução (energia passe 235 eV) na faixa de 1000 – 0 eV e modos de alta-resolução (energia de passe 23,5 eV) para as regiões do Si (2p), Al(2p), Zr (3d<sup>5/2</sup>), V(2p) e Sn(3d<sup>5/2</sup>).

As amostras foram depositadas em fitas adesivas de cobre como filmes finos em uma câmara de luvas, transferidas sob atmosfera de nitrogênio e evacuadas numa pré-câmara por 90 min a  $10^{-6}$  Torr por uma bomba turbomolecular. Durante a aquisição de dados, a câmara de bombardeamento de íons foi mantida a uma pressão inferior a  $10^{-9}$  Torr. Cada amostra foi analisada um ângulo relativo de  $75^{\circ}$  com o detector de elétrons. Normalmente após 50 varreduras foram selecionadas as janelas de energia média e processadas pelo *software* suprido pelo fabricante. O ambiente de neutralização ficou em 21.5 mA.

As energias de ligação examinadas (elemento, transição, energia de ligação aproximativa, e escala analisada) como segue: Si 2p, 103,3 eV, 96-108 eV; Al 2p, 72,9 eV, 70-80; Zr 3d<sup>5/2</sup>, 178,9 eV, 176-188 eV; V 2p 516 eV e Sn 3d<sup>5/2</sup> 487 eV. Todos os valores de energia de ligação foram referenciadas a energia de ligação do Si 2p da sílica a 103,3 eV, sendo que estas medidas têm uma resolução de 0,05 eV.

A estimativa das áreas integradas de raio de superfície atômico envolvidos e fatores atômicos de sensibilidade calculados foram empiricamente derivados pelo analisador de energia eletrônica suprida pela empresa Perkin-Elmer: (Si(2p)), 56,65, (Al(2p)), 57,59, (Zr(3d<sup>5/2</sup>)), 439,98.

Três medidas por amostra foram feitas, e a reprodutibilidade da análise de XPS foi confirmada. Para cada espectro de XPS reportado, uma tentativa foi feita na simulação da curva experimental em uma série de picos dos átomos em diferentes ambientes químicos. Estes picos foram descritos como uma mistura de contribuições gaussianas e lorentzianas para se analisar os efeitos do erro instrumental na forma característica do pico no processo de fotoemissão.

### **8.3.5. Espectroscopia de Infravermelho por refletância difusa (DRIFTS)**

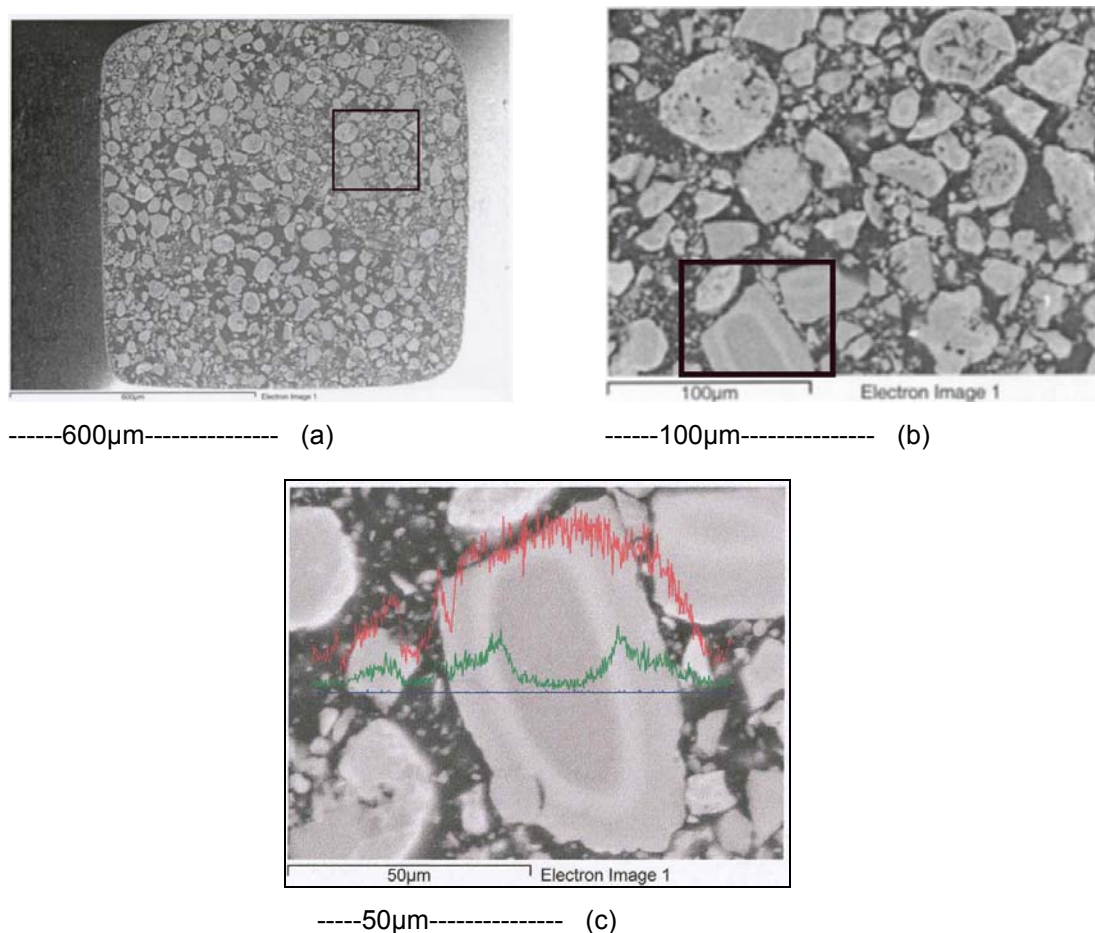
A técnica de IR por refletância difusa é realizada através da coleta da luz espalhada da superfície do substrato e direcionada para o detector de IR.<sup>[182]</sup>

As medidas de espectroscopia de infravermelho refletância difusa (DRIFTS) foram realizadas no Instituto de Química da UFRGS em um espectrofotômetro tipo BOMEM FTIR (MB-102, Quebec, Canada) a  $25^{\circ}\text{C}$  acumulando 32 varreduras na resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . As medidas foram restritas à região de  $4000\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ . As amostras foram analisadas na forma de particulado num acessório para o DRIFT equipado com amostradores sob fluxo de

argônio. Os espectros foram adquiridos em unidades de refletância e transformados em unidades tipo Kubelka-Munk (K-M).

### ***8.3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM - Scanning Electron Microscopy)***

As micrografias de varredura eletrônica foram realizadas pelo Químico Stephan Knoke, no MPI, e obtidas usando um microscópio eletrônico Hitachi S-3500N SEM, OXFORD EDX (INCA, ISIS) com acessórios de alto-vácuo combinado com processamento de imagem digital (Prodas).



**Figura 8.3.6.1** Aumento da definição na análise de microscopia eletrônica: (a) ponta da resina Epoxi; (b) aumento na região selecionada na figura a; (c) análise na macropartícula de catalisador após um aumento de aprox. 10x da figura inicial.

As partículas de catalisador foram inicialmente lentamente desativadas através de exposição ao ar e a seguir embebidas em resina Epoxy (Low Viscosity Kit, Spurr) e curadas a 60 °C por 24 horas. A baixa viscosidade desta resina permite sua alta penetração no material de suporte poroso. As amostras foram seccionadas com uma faca de diamante em um micrótono Reichert Model Ultracut a temperatura ambiente usando-se métodos padrões.

Na Figura 8.3.6.2 (a) podemos ver frontalmente o corte desta resina. Na figura seguinte (8.3.6.2 b) podemos ver o aumento (6x) da região assinalada na figura 8.3.6.2 (a). Finalmente alcançamos a definição da Figura 8.3.6.2 (c) (aumento de 12x), onde vê-se a macropartícula do catalisador.

A análise química do catalisador, como por exemplo, o grau de distribuição dos componentes catalíticos no suporte é determinado por análise de Raios-X da seção da partícula.<sup>[197]</sup>

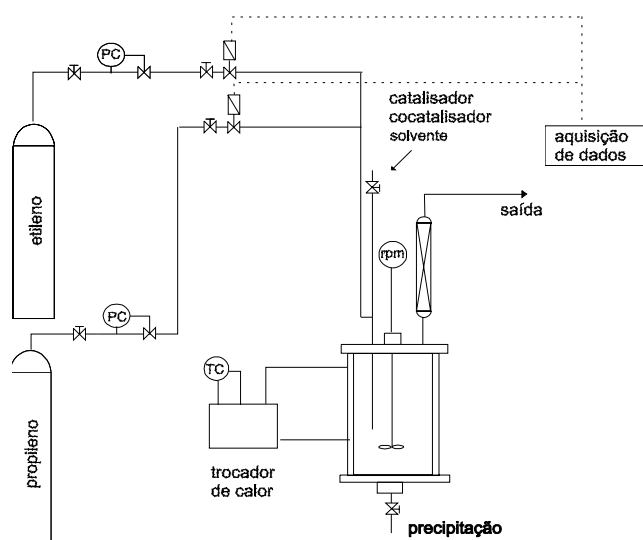
É possível através desta técnica, analisar pontualmente cada partícula de catalisador e determinar o perfil em profundidade de cada elemento químico ao longo de sua seção. A

mesma distribuição de elementos químicos pode ser obtida quando uma linha é determinada na área que está sendo analisada (Figura 8.3.6.2 c).

## 8.4. Polimerizações

### 8.4.1. Copolimerizações

No IQ-UFRGS, os sistemas catalíticos foram testados em copolimerizações de etileno e propileno, em reator operando em semi-batelada, com alimentação contínua dos monômeros (pressão atmosférica), sendo os reagentes (catalisador suportado e cocatalisador) adicionados em batelada (Esquema 8.4.1.1). As reações foram realizadas em tolueno a 40 °C por 30 min. Foi utilizado um agitador mecânico com uma velocidade de agitação típica de 300 rpm.



Esquema 8.4.1. 1

A relação mássica de etileno/propileno na fase gasosa foi variada por meio de controladores mássicos de vazão. A relação Al/Zr utilizada no meio reacional variou entre 600 e 2000 e a concentração de Zr no meio reacional variou entre 1- a  $3 \times 10^{-5}$  mol/L de acordo com o tipo de experimento realizado.

No MPI, Alemanha, foi utilizado um sistema similar para obtenção de resultados comparáveis e também foi realizada a reação em sistema fechado com o objetivo de avaliar-se o consumo de ambos os gases (etileno e propileno) durante a reação. Para o controle destas reações foram realizados experimentos de saturação do solvente e misturas de solvente-polímero dissolvido. Para isto foi necessário um reator Buchi de 0,5 L, tipo 1.

### **8.4.2. Terpolimerizações**

Foram realizadas em reator de vidro de 2 L (Büchi), utilizando-se tolueno como solvente. O dieno, cocatalisador e o catalisador foram introduzidos sob fluxo contínuo de etileno e propileno na razão desejada (80/20 ou 40/60) durante 30 ou 60 min, na temperatura de 30 °C. A relação Al/Zr utilizada no meio reacional foi de 3000. Foi utilizado um agitador mecânico com uma velocidade de agitação típica de 500 rpm.

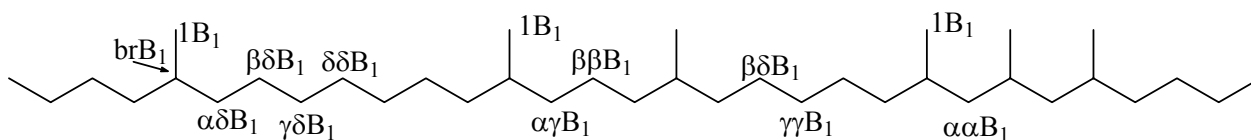
## **8.5. Caracterização dos Polímeros**

### **8.5.1. Ressonância Magnética Nuclear de $^{13}\text{C}$ (RMN $^{13}\text{C}$ )**

Ressonância Magnética Nuclear de  $^{13}\text{C}$  foi utilizada com o objetivo de se determinar os teores de etileno e propileno incorporados na cadeia polimérica e sua seqüência de incorporação. Para o cálculo dos deslocamentos químicos dos carbonos na cadeia polimérica foram utilizadas as regras de Linderman e Adams.<sup>[275]</sup> Na Tabela 8.5.1.1 é apresentado o cálculo destes deslocamentos, de acordo com a referência 300 e no Esquema 8.5.1.1 é apresentada a microestrutura do copolímero e o código correspondente a cada carbono.

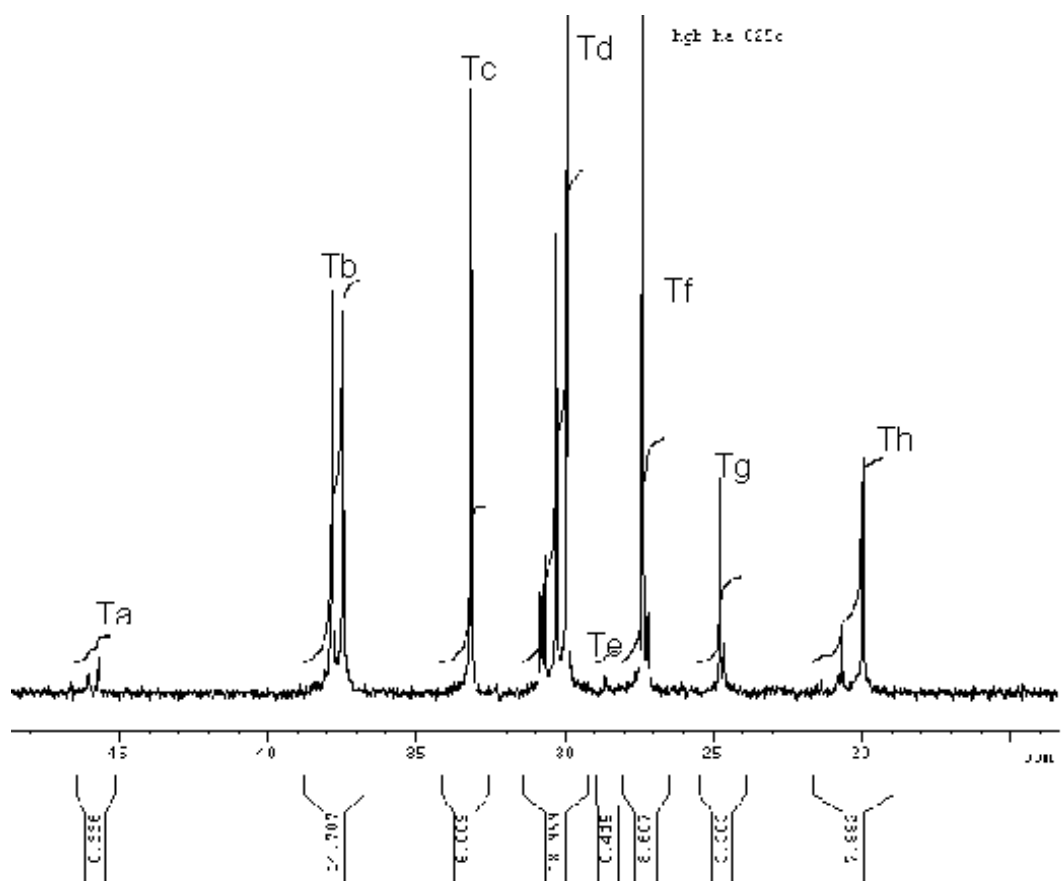
**Tabela 8.5.1. 3** Deslocamentos químicos dos carbonos de um copolímero de EP. <sup>[300]</sup>

sinal	Desloc. químicos calc.	TRÍADES	Carbono
1	19,63	EPE	1B <sub>1</sub>
2	20,61	PPP(rr)	1B <sub>1</sub>
3	20,12	EPP+PPE	1B <sub>1</sub>
4	20,61	PPP(mr)	1B <sub>1</sub>
5	20,61	PPP(mm)	1B <sub>1</sub>
6	24,58	PEP	ββB <sub>1</sub>
7	27,27	PEE+EEP	βδB <sub>1</sub>
8	28,38	PPP	brB <sub>1</sub>
9	29,96	EEE	δδB <sub>1</sub>
10	30,46	PEE(E)+PEE(P)	γγB <sub>1</sub>
11	30,45	PPE+EPP	brB <sub>1</sub>
12	32,52	EPE	brB <sub>1</sub>
13	36,91	EPE	αβB <sub>1</sub>
14		PEE+EEP	αγB <sub>1</sub>
15	37,41	PEP	αγB <sub>1</sub>
16		(P)EPP+PPE(P)	αγB <sub>1</sub>
17	44,11	(P)EPP+PPE(P)	ααB <sub>1</sub>
18		(E)PPP(E)	ααB <sub>1</sub>
19	44,36	(P)PPP(P)	ααB <sub>1</sub>

**Esquema 8.5.1.1**

A concentração das triádes foi calculada de acordo com o método de regiões proposto por Randall, <sup>[301]</sup> como na Figura 8.5.1.1 a seguir.





**Figura 8.5.1. 1** Espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para um copolímero EP .

As análises foram realizadas na temperatura de 25, 80 ou 120  $^{\circ}\text{C}$ , de acordo com a solubilidade da amostra, utilizando-se 50 mg de amostra, e como solvente 1, 2, 4 - triclorobenzeno com 20% de  $\text{C}_6\text{D}_6$ . O equipamento utilizado foi INOVA-300 e as análises de  $^{13}\text{C}$  foram realizadas na frequência de 75 MHz. Na Tabela 8.5.1.2 temos o cálculo do percentual das tríades a partir dos deslocamentos químicos.

**Tabela 8.5.1.2** Cálculo do percentual de etileno e propileno no polímero através das tríades.

Sequências	Fórmula	Valor absoluto	Percentual
[PPP]	Te	0,149	1,8
[EPP]	(Ta-Te)/2	0,324	3,8
[EPE]	Tc	2,21	26,2
[EEE]	(Td-Tf-2*Ta+2*Te)/2	1,7095	20,3
[PEP]	Tg	1,04	12,3
[PEE]	Tf	2,996	35,5
[P]	([PPP]+[EPP]+[EPE])/(soma de tríades)	2,683	31,8
[E]	([EEE]+[PEE]+[PEP])/(soma de tríades)	5,7455	68,2
nE	[E]/(0.5[EPE]+0.25[EPP]+0.5[PEP]+0.25[PEE])	2,34	-
nP	[P]/(0.5[EPE]+0.25[EPP]+0.5[PEP]+0.25[PEE])	1,09	-

onde: Ta, Tb, Tc, Td, Te, Tf e Tg são as integrais das regiões de integração da Figura 8.5.1.1.

### **8.5.2. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)**

Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) foi utilizada para a avaliação dos pesos moleculares médios ponderal, numérico e da polidispersão. As análises foram realizadas em aparelho GPC Waters 150C modificado pela empresa Polymer Standard Service GmbH (Mainz). O solvente utilizado foi 1, 2, 4 -triclorobenzeno e fluxo de 1,1 mL/min. As análises foram realizadas na temperatura de 155 °C com uma solução de 0,1% p/v de amostra, significando uma massa de amostra entre 2 e 4 mg de copolímero. As massas moleculares médias foram calculadas através de uma curva de calibração construída com padrões de poliestireno e polipropileno monodispersos.

### **8.5.3. Cromatografia de Fracionamento Cruzado (CFC)**

A Cromatografia de Fracionamento Cruzado (CFC) das amostras de polímero foi realizada pelo Prof. João H. Z: dos Santos, no JAIST, num aparelho Mitsubishi Petrochemical CFC T-150 (Japão) com uma taxa de fluxo de solvente o-diclorobenzeno como solvente de 0,001 L.min<sup>-1</sup>, utilizando-se 5 mg de amostra.

#### ***8.5.4. Calorimetria de varredura diferencial (DSC)***

DSC foi utilizado para determinação das temperaturas de fusão ( $T_m$ ) e de transição vítrea ( $T_g$ ). Para copolímeros de etileno-propileno, estes valores estão diretamente ligados aos teores de etileno e propileno incorporados e sua distribuição, pois estes conferirão ao polímero um maior grau de cristalinidade ou maior conteúdo amorfo.<sup>[302]</sup> As análises foram realizadas no Brasil em equipamento DSC-PL (Polymer Laboratories), utilizando 15 mg de amostra e as temperaturas foram medidas no segundo ciclo de aquecimento. Para a análise utilizaram-se temperaturas entre -100 a 170 °C e taxa de aquecimento e resfriamento de 20 °C/min. Na Alemanha as medidas foram realizadas com 3- 5 mg de amostra utilizando-se um aparelho do tipo DSC820 da Firma Metler Toledo, utilizando o intervalo de temperatura de -100 a 140°C, e uma taxa de aquecimento de 20 °C/min.

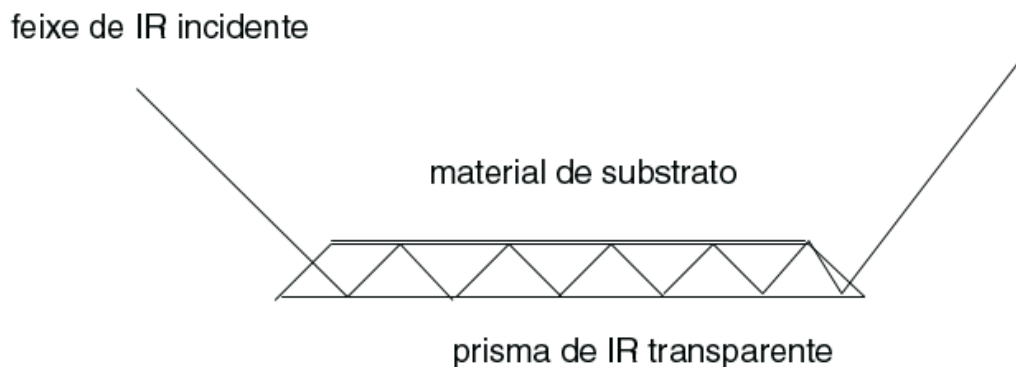
#### ***8.5.5. Espectroscopia de Infravermelho de transmitância (IR- FT)***

A espectroscopia de infravermelho de transmitância foi realizada no IQ-UFRGS e foi utilizada com o objetivo de avaliar o teor de etileno e propileno incorporado em amostras de polímero. Os filmes poliméricos foram caracterizados no espectrofotômetro BOMEM FTIR através da medida da razão entre as intensidades das bandas a 1155  $\text{cm}^{-1}$ , relativa ao grupo metil, e a 720  $\text{cm}^{-1}$ , relativa ao grupo metilênico, para determinação do teor de etileno e propileno de acordo com a norma ASTM D3900.<sup>[303]</sup> A curva de calibração foi realizada com polímeros padrões de acordo com trabalhos anteriores.<sup>[207]</sup>

#### ***8.5.6. Espectroscopia de Infravermelho de reflectância total atenuada (IR-ATR)***

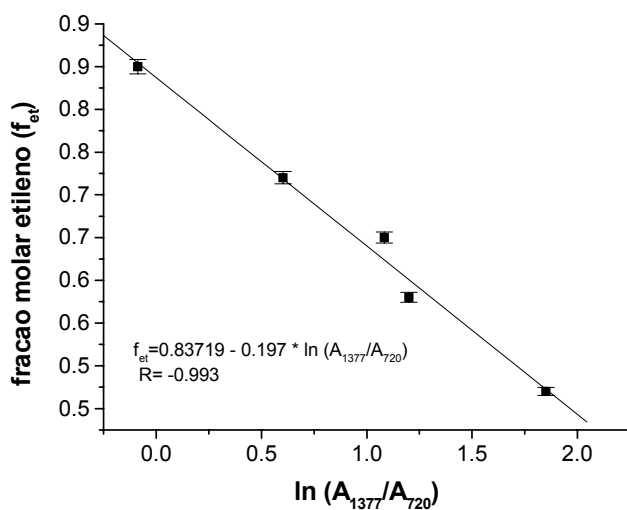
Neste tipo de análise, a amostra é pressionada em contato com um prisma que é transparente ao longo da escala de comprimento de onda que está sendo estudado. A radiação que entra no prisma é incidente em sua superfície a ângulos maiores que o ângulo crítico. Se a geometria do experimento é arranjada corretamente, a reflexão múltipla interna ocorre. No

Esquema 8.5.6.1 o caminho para a amostragem do feixe de IR que passa através do prisma em contato com a amostra opaca para o experimento de ATR.



**Esquema 8.5.6. 1**

De acordo com o esquema, variando-se o ângulo de incidência, é possível também variar o número de reflexões internas no elemento de ATR. A espectroscopia de infravermelho de refletância atenuada foi utilizada com o objetivo de avaliar-se o teor de etileno e propileno incorporado em amostras de polímero não suficientemente translúcidas, devido ao alto teor de etileno, para serem analisadas por espectroscopia de infravermelho de transmissão.



**Figura 8.5.6. 1** Curva de calibração para os experimentos de IR-ATR.

Desta forma, na Figura 8.5.6.1. temos a curva de calibração realizada através do espectro de ATR de copolímeros padrões, onde o teor de etileno destes copolímeros está relacionado a razão entre as intensidades das bandas a  $1377\text{ cm}^{-1}$ , relativa ao grupo metil, e a  $720\text{ cm}^{-1}$ , relativa ao grupo metilênico. Normalmente, não é necessário que a amostra esteja em forma de filme, porém nesta forma o polímero tem um máximo de adesão a superfície do cristal proporcionando espectros mais nítidos.

---

***Capítulo 9.***

***Referências Bibliográficas***

---

## 9. Referências Bibliográficas

1. M. Balsam, P. Barghoorn, U. Stebani, *Die Angew. Makromol. Chem.* **267**, 1 (1999).
2. P. S. Chum, W. J. Kruper, M. J. Guest, *Advanced Materials*, **12**, 1759 (2000).
3. S. Datta, S. K. De, E. G. Kontos, J. M. Wefer, P. Wagner, A. Vida, *Polymer* **37**, 4865 (1996).
4. N. R. Legge, *Elastomerics* **9**, 123 (1991).
5. P. Blais, R. St. J. Manley, *J. Polym. Sci. Part A-1* **6**, 291 (1968).
6. R.C. Beauchemin, M. A. Dube, *Polym. Reac. Eng.* **7**, 485 (1999).
7. S. S. Reddy, S. Sivaram, *Prog. Polym. Sci.* **20**, 309 (1995).
8. R. J. L. De Visser *Proceedings of MetCon '98*, Houston 1998.
9. J. M. V. Estrada, A. E. Hamielec, *Polymer* **35**, 808 (1994).
10. G. Guerra, O. R. De Ballesteros, V. Vendito, M. Galimberti, F. Sartori, R. Pucciarielo *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **37**, 1095 (1999).
11. H. Martin, In: "Ziegler Catalysts" G. Fink, R. Mülhaupt, H.-H. Brintzinger Eds., Springer-Verlag: Heidelberg, 1995, p. 15.
12. A. Razavi, *C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIc, Chimie : Chemistry* **3**, 615 (2000).
13. R. Mülhaupt, In: "Ziegler Catalysts, Recent Scientific Innovations and Tecnological Improvements" G. Fink, R. Mülhaupt, H. H. Brintzinger (Eds), Springer Verlag: Berlin, 1995, p.35.
14. P. J. T. Tait, M. G. K. Monteiro, M. Yang, J. Richardson, R. Ediaty, *Polimery* **45**, 314 (2000).
15. W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* **97**, 507 (1985).
16. R.V. Chaudhari, A. Seayad, S. Jayasree, *Catal. Today* **66**, 371, (2001).
17. M. C. Forte, M. S. L. Miranda, J. Dupont, *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **julho**, 49 (1996).
18. Y. Chin, *Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Congress on Metallocene Polymers*, Düsseldorf, 1998, p.17.
19. F. Langhauser, J. Kerth, M. Kersting, P. Kölle, D. Lilge, P. Müller, *Angew. Makromol. Chem.* **223**, 155 (1994).
20. W. Kaminsky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1413 (1998).
21. G. W. Coates, *Chem. Rev.* **100**, 1223 (2000).
22. A. Santamaría, J. F. Vega, A. Munoz-Escalona, *Macromol. Symp.* **152**, 15 (2000).
23. J. C. Chien, Y. Iwamoto, M. D. Rausch, W. Wedler, H. H. Winter, *Macromolecules* **30**, 3447 (1997).
24. E. J. Markel, W. Weng, A. J. Peacock, A. H. Dekmezian, *Macromolecules* **33**, 8541 (2000).
25. P. J. T. Tait, J. A. M. Awudza, In: "Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization-catalysts for a new millenium" R. Blom, A. Follestad, E. Rytter, M. Tilset, M. Ystenes, Eds. Springer-Verlag: Heidelberg, 2001. p. 414.
26. H. Nishida, T. Uozumi, T. Arai, K. Soga, *Makromol. Rapid Commun.* **16**, 821 (1995).
27. J. D. Kim, J. B. P. Soares, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **38**, 1417 (2000).
28. P. Galli, *J. Macromol. Sci.-Phys.* **B35**, 427 (1996).
29. S. C. Smith, "Advantages of Elastomeric Metallocene Rubber", *International Rubber Conference*, Nürenberg, 1997, p. 171.
30. W. Wang, S. Zhu, S. Park, *Macromolecules* **33**, 5770 (2000).

31. G. Wilke, In: "Ziegler Catalysts", G. Fink, R. Mülhaupt, H.-H. Brintzinger, Eds., Sring-Verlag Berlin, Heidelberg, 1995, p. 1.
32. N. Herfert, P. Montag, G. Fink, *Makromol. Chem.* **194**, 3167 (1993).
33. J. C. Chadwick In: "Ziegler Catalysts", G. Fink, R. Mülhaupt, H. H. Brintzinger Eds., Springer Verlag: Berlin, 1995, p. 424.
34. P. C. Möhring, N. J. Coville, *J. Org. Chem.* **479**, 1 (1994).
35. J. A. Debling, W. H. Ray, *Ind. Eng. Chem. Res.* **34**, 3466 (1995).
36. a) B. P. Feuston, S. H. Garofalini, *J. Appl. Phys.* **68**, 4830 (1990); b) M. M. Branda, N. J. Castellani, *Surf. Sci.* **393**, 171 (1997).
37. G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whitting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 2125 (1952).
38. A. Andresen, H. G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, J. Pein, H. Sinn, H. J. Vollmer, *Chem. Zeit.* **102**, 229 (1978)
39. H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* **92**, 396 (1980).
40. G. G. Hlatky, *Coord. Chem. Rev.* **199**, 235 (2000).
41. W. Spaleck, F. Küber, A. Winter, J. Rohrmann, B. Bschrann, M. Antberg, V. Dolle, E. F. Paulus, *Organometallics* **13**, 954 (1994).
42. Y. van der Leek, Dissertation, MPI für Kohlenforschung, Universität Dusseldorf, Dusseldorf 1996.
43. W. Spaleck, M. Antberg A. Winter, J. Rohrmann, A. Winter, B. Bachmann, P. Kiprof, J. Behm, W. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **31**, 1347 (1992).
44. W. Spaleck, M. Antberg, V. Dolle, R. Klein, J. Rohrmann, A. Winter *New J. Chem.* **14**, 499 (1990).
45. B Rieger, *J. Organomet. Chem.* **c33**, 428 (1992).
46. M. J. Schneider, J. Suhm, R. Mulhaupt, M. Prosenc, H.-H. Brintzinger, *Macromolecules* **30**, 3164 (1997).
47. G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **111**, 448 (1999).
48. M. S. L. Miranda, Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNESP, Araraquara, 1999.
49. U. Stehling, J. Diebold, R. Kirschen, W. Röhl, H. H. Brintzinger, S. Jüngling, R. Mülhaupt, F. Langhauser, *Organometallics*, **13**, 964 (1994).
50. G. Schweier, H. H. Brintzinger, *Macromol. Symp.* **173**, 89 (2001).
51. M. C. Sacchi, E. Barsties, I. Tritto, P. Locatelli, H.-H. Brintzinger, U. Stehling, *Macromolecules* **30**, 3955 (1997).
52. R. Kravchenko, R. M. Waymouth, *Macromolecules* **31**, 1 (1998).
53. S. Lin, R. Kravchenko, R. M. Waymouth, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **158**, 1 (2000).
54. J. L. M. Petoff, M. D. Bruce, R. M. Waymouth, A. Masood, T. K. Lal, R. W. Quan, S. J. Behrend, *Organometallics* **16**, 5909 (1997).
55. W. Kaminsky, *Macromol. Chem Phys.* **197**, 3907 (1996).
56. W. J. Gauthier, S. Collins, *Macromol. Symp.* **98**, 223 (1995).
57. H. E. Tuinstra, C. H. Cummins, *Adv. Mater.* **12**, 1819 (2000).
58. A. Barbieri, A. Droghetti, S. Sostero, O. Traverso, *J. Photochem. Photob. A: Chemistry*, **129**, 137 (1999).
59. M. Vathauer, W. Kaminsky, *Macromolecules* **33**, 1955 (2000).
60. J. Biemeister, W. Hagendorf, A. Harder, B. Heitmann, I. Schimmel, E. Schmedt, W. Schnuchel, H. Sinn, L. Tikwe, N. von Thienen, K. Urlass, H. Winter, O. Zarncke, In: "Ziegler Catalysts, Recent



- Scientific Innovations and Technological Improvements*” G. Fink, R. Mülhaupt, H. H. Brintzinger, Eds., Springer Verlag: Berlin, 1995.
61. M. R. Mason, J. M. Smith, S. G. Bott, A. R. Baron, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 4971 (1993).
  62. E. Zurek, T. K. Woo, T. K. Firman, T. Ziegler, *Inorg. Chem.* **40**, 361 (2001).
  63. S. Pasynkiewicz, *Polyhedron* **9**, 429 (1990).
  64. J. L. Atwood, D. C. Hrcir, R. D. Priester, R. D. Rogers, *Organometallics* **2**, 985 (1983).
  65. C. F. Harlan, M. R. Mason, A. R. Baron, *Organometallics* **13**, 2957 (1994).
  66. M. Ystenes, J. L. Eilertsen, J. Liu, M. Ott, E. Rytter, J. A. Stovngeng, *J. Pol. Sci.: Part A: Pol. Chem.* **38**, 3106 (2000).
  67. 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**, 131, 1999.
  68. G. Belov, H. Gyulumyam, I. Khrapova, V. Maryin, N. Korneev *J. Mol. Catal. A: Chem.* **115**, 155 (1997).
  69. J. Huang, G. L. Rempel, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 1151 (1997).
  70. J. Pédeutour, H. Cramail, A. Deffieux, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **176**, 87 (2001).
  71. M. L. Ferreira, P. G. Belelli, D. E. Damiani, *Macromol. Chem. Phys.* **202**, 495 (2001)
  72. D. Coevoet, H. Cramail, A. Deffieux, *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 1451 (1998).
  73. Y. Feng, X. Jin, J. N. Hay, *Polym. J.* **30**, 216 (1998).
  74. U. Wieser, H. H. Brintzinger, In: “*Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization-catalysts for a new millenium*” R. Blom, A. Follestad, E. Rytter, M. Tilset, M Ystenes Eds., Springer-Verlag: Heidelberg, 2001. p.3.
  75. J. Pédeutour, K. Radhakrishnan, H. Cramail, A. Deffieux, *Macromol. Rapid Commun.* **22**, 1095 (2001).
  76. D. E. Babushkin, N. V. Semikolenova, V. A. Zakharov, E. P. Talsi, *Macromol. Chem. Phys.* **201**, 558 (2000)
  77. H. G. Alt, A. Köppl, *Chem. Rev.* **100**, 1205 (2000).
  78. E. Polo, M. Galimberti, N. Mascellani, O. Fusco, G. Müller, S. Sostero, *J. Mol. Catal.* **160**, 229 (2000).
  79. A. Zambelli, A. Grassi, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **12**, 523 (1991).
  80. W. Kaminsky, M. Miri, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **23**, (1985).
  81. J. Koivumäki, J. V. Seppälä, *Polym. Bull.* **31**, 441 (1993).
  82. J. Koivumäki, J. V. Seppälä *Eur. Polym. J.* **30**, 1111 (1994).
  83. J. W. Chien, D. He, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **29**, 1585 (1991).
  84. T. Uozumi, K. Soga, *Makromol. Chem.* **193**, 823 (1992)
  85. C. Lehtinen, B. Löfgren, *Eur. Polym.* **33**, 115 (1997).
  86. C. Lehtinen, P. Starck, B. Löfgren, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **35**, 307 (1997)
  87. C. Tagge, R. Kravchenko, T. Lal, R. M. Waymouth, *Organometallics* **18**, 380 (1999).
  88. M. Arndt, W. Kaminsky, A. Schauwienold, U. Weingarten, *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 1135 (1998).
  89. W. Fan, M. K. Leclerc, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 9555 (2001).
  90. M. K. Leclerc, R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **7**, 37 (1998).
  91. M. Galimberti, F. Piemontesi, O. Fusco, I. Camurati, M. Destro, *Macromolecules* **31**, 3409 (1998).
  92. J. Jin, T. Uozumi, T. Sano, T. Teranishi, K. Soga, T. Shiono, *Macromol. Rapid. Commun.* **19**, 337 (1998).

93. C. J. Schaverien, R. Ernst, P. Schut, T. Dall'Occo *Organometallics* **20**, 3436 (2001).
94. S. Yao, T. Shoji, Y. Iwamoto, E. Kamei., *Comp. Theor. Polym. Sci* **9**, 41 (1999).
95. E. Wimmer, *J. Comp.-Aided Mat. Desig.* **1**, 215 (1993)
96. K. Angermund, A. Hanuschik, M. Nolte, In: "Ziegler Catalysts", G. Fink, R. Mülhaupt, H.-H. Brintzinger Eds. Sring-Verlag: Heidelberg, 1995, p.253.
97. A. Köppl, H. G. Alt, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **165**, 23 (2001).
98. K. Angermund, G. Fink, V. R. Jensen, R. Kleinschmidt *Macromol. Rapid Commun.* **21**, 91 (2000)
99. K. Angermund, G. Fink, V. R. Jensen, R. Kleinschmidt *Chem. Rev.* **100**, 1457(2000).
100. N. I. Mäkelä, H. R. Knuutila, M. Linnolahti, T. A. Pakkanen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 91 (2001).
101. J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1729 (1976).
102. N. Herfert, *Tese de Doutorado*, M.P.I. für Kohlenforschung, Mulheim an der Ruhr 1992.
103. C. Gamlin,, N. Dutta,, N. Roy-Choudhury, D. Kehoe, J. Matisons, *Thermochimica Acta* **367-368**, 185 (2001).
104. A. L. Rice, D. R. Parikh, J. J. Gathers, *Proceedings of Metcon 99: Polymers in Transition*, Houston 1999.
105. R. Quijada, J. Dupont, D. C. Silveira, M. S. L. Miranda, R. B. Spicioni, *Macromol. Rapid. Commun.* **16**, 357 (1995).
106. A. Köppl, A. I. Babel, H. G. Alt, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **153**, 109 (2000).
107. M. Stork, A. Herrmann, T. Nemnich, M. Klapper, K. Müllen, *Angew. Chem.* **112**, 4544 (2000).
108. D. Arrowsmith, W. Kaminsky, A. Shauwienold, U. Weingarten, *J. Mol. Catal. A:Chem.* **160**, 97 (2000).
109. N. Naga, Y. Ohbayashi, K. Mizunama, *Macrom. Rapid. Commun.* **18**, 837 (1997)
110. D. Lee, K. Yoon, J. Park, B. Lee, *Eur. Polym. J.* **53**, 447(1997).
111. C. Przybyla, G. Fink, *Acta Polym.* **50**, 77 (1999).
112. G. Hlatky, *Chem. Rev.* **100**, 1347 (2000).
113. D. Harrison , I. Coulter, S. Wang, S. Nistala, B. Kuntz, M. Pigeon, J. Tian, S. Collins *J. Mol. Catal. A: Chem.* **128**, 65 (1998).
114. G. B. Meier, G. Weickert, W. P. M. Van Swaaij, *J. Pol. Sci.: Part A: Pol. Chem.* **39**, 500 (2001).
115. A. Muñoz-Escalona, G. Hidalgo, P. Lafuente, M. F. Martinez Núñez, L. Méndez, W. Michels, B. Peña, J. Sancho, *Proceedings of 5th International Congress on Metallocene Polymers*, 73 (1998).
116. C. Przybyla, B. Tesche, G. Fink *Macromol. Rapid Commun.* **20**, 328 (1999)
117. (a) R. Goretzki, G. Fink, *Macromol. Rapid Commun.* **19**, 511 (1998) (b) R. Goretzki, G. Fink *Macromol. Chem. Phys.* **200**, 881 (1999).
118. J. Zechlin, B. Steinmetz, B. Tesche, G. Fink *Macromol. Chem. Phys.* **201**, 515 (2000).
119. J. Zechlin, K. Hauschild, G. Fink *Macromol. Chem. Phys.* **201**, 597 (2000).
120. P. Galli, G. Vecellio, In: "Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization-catalysts for a new millenium" R. Blom, A. Follestad, E. Rytter, M. Tilset, M. Ystenes Eds. Springer-Verlag: Heidelberg, 2001, p.169.
121. a) J. Douglas McCullough, US PATENT N° 4,588,775, Shell Oil Company (1996); b) C. M. Chen, W.H. Ray *J. Appl. Polym. Sci.* **49**, 1573 (1993)
122. G. A. H. Nooijem, *Catal. Today* **11**, 35 (1991).
123. B. Y. Lee, J. S. Oh, *Macromolecules* **33**, 3194 (2000).
124. W. D. Niegisch, S.T. Crisafulli, T. S. Nagel, B. E. Wagner, *Macromolecules* **25**, 3910 (1992).

125. M. C. Sacchi, D. Zucchi, I. Tritto, P. Locatelli, *Makromol. Rapid Commun.* **190**, 995 (1989).
126. S. W. Webb, E. L. Weist, M. G. Chiovetta, R. L. Laurence, W. C. Conner, *Can. J. Chem. Eng.* **69**, 665 (1991).
127. M. Kakugo, H. Sadatoshi, J. Sakai, M. Yokoyama, *Macromolecules* **22**, 3172 (1989).
128. S. Collins, W. M. Kelly, D. A. Holden, *Macromolecules* **25**, 1780 (1992).
129. M. R. Ribeiro, A. Deffieux, M. F. Portela, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 1224 (1997)
130. H. Rahiala, I. Beurrois, T. Eklund, K. Hakala, R. Gougeon, P. Trens, J. B. Rosenholm, *J. Catal.* **188**, 14 (1999).
131. H. C. L. Abbenhuis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 1058 (1999).
132. L. K. Van Looveren, D. F. M. C. Geysen, K. A. L. Verduyck, B. H. J. Wouters, P. J. Grobet, P. A. Jacobs *Angew. Chem.* **110**, 540 (1998).
133. K. Lee, C. Oh, J. Yim, S. Ihm, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **159**, 301 (2000).
134. I. N. Meshkova, T. M. Ushakova, T. A. Ladygina, N. Y. Kovaleva, L. A. Novokshonova, *Polym. Bull.* **44**, 461 (2000).
135. A. Krause, US PATENT N° 5,498,582, Mobil Oil Corporation (1996).
136. A. Furtek, US PATENT N° 5,461,017, Mobil Oil Corporation (1995).
137. G. G. Hlatky, D. J. Upton, *Polym. Prep.* **37**, 249 (1996)
138. A. Dimaio, US PATENT N° 5,587,439, Quantum Chemical Corporation (1995).
139. P. Galli, G. Collina, P. Sgarzi, G. Baruzzi, E. Marchetti, *J. Appl. Polym. Sci.* **66**, 1831 (1997).
140. N. Kishi, C.-H. Ahn, J. Jin, T. Uozumi, T. Sano, K. Soga, *Makromol. Rapid Commun.* **21**, 775 (2000).
141. J. A. Bailly, EP PATENT N° 447071, B. P. Chemicals Ltda.
142. E. F. Vansant, P. Van der Voort, K. C. Vracken, In: "Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface", Elsevier: Amsterdã, 1995, p. 3.
143. K. K. Unger, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **79**, 149 (1975).
144. G. Fink, B. Steinmetz, J. Zechlin, C. Przybyla, B. Tesche, *Chem. Rev.* **100**, 1377 (2000).
145. C. M. Freeman, G. Fitzgerald, D. King-Smith, J. M. Newsam, *Chemtech setembro*, 27 (1999).
146. R. A. van Santen, "Theoretical Heterogeneous Catalysis", World Scientific: Singapura 1991, p.303.
147. S. Kim, G. Somorjai, *Catal. Letters* **68**, 7 (2000).
148. L. J. Broadbelt, R. Q. Snurr, *Appl. Catal. A: Gen.* **200**, 23 (2000).
149. M. L. Ferreira, A. Juan, D. E. Damiani, *React. Kinet. Catal. Lett.* **64**, 139 (1998).
150. J. J. Mortensen, M. Parrinello, *J. Phys. Chem. B* **104**, 2901 (2000).
151. B. Steinmetz, Tese de Doutorado, M.P.I. für Kohlenforschung, Mulheim an der Ruhr 2000.
152. J. H. Z. Dos Santos, S. Dorneles, F. C. Stedile, J. Dupont, M. C. Forte, I. J. R. Baumvol, *Macromol. Chem. Phys.* **198**, 3529 (1997).
153. C. Janiak, B. Rieger, *Angew. Makromol Chem.* **215**, 47 (1994).
154. C. Krug, M. B. Da Rosa, J. H. Z. Dos Santos, J. Dupont, F. C. Stedile, I. J. R. Baumvol, *Proceeding of XVI Simposio Ibero-Americano de Catalisis*, Cartagena de Índias 1998, p.2009.
155. A. Specá, PATENT N° WO97/02297, Exxon Chemical Patents Inc. (1997)
156. M. Chang, US PATENT N° 5,017,665, Exxon Chemical Patents Inc. (1989)
157. A. Razavi, WO PATENT N° 96/35729, Fina Research S. A. (1995)

- 158.K. Soga, J. R. Park, T. Shiono, *Polym. Commun.* **32**, 310 (1991).
- 159.J. W. Chien, D. He, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **29**, 1603 (1991).
- 160.W. Kaminsky, F. Renner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **14**, 239 (1993).
- 161.P. J. T. Tait, M. G. K. Monteiro, M. Yang, J. Richardson, R. Ediati, *Polimery* **45**, 314 (2000).
- 162.P. J. T. Tait, R. Ediati, In: "Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization" W. Kaminsky, Ed., Springer: Berlin 1999, p.307.
- 163.M. L. Ferreira, P. G. Belelli, A. Juan, D. E. Damiani, *Macromol. Chem. Phys.* **201**, 1334 (2000).
- 164.N. V. Semikolenova, V. A. Zakharov, *Macromol. Chem. Phys.* **198**, 2889 (1997).
- 165.B. Steinmetz, B. Tesche, C. Przybyla, J. Zechlin, G. Fink, *Acta Polym.* **48**, 392 (1997).
- 166.M. J. Carney, K. -Y. Shih, *Proceedings of 5th International Congress on Metallocene Polymers*, Düsseldorf, 1998, p.121.
- 167.J. H. Z. dos Santos , P. P. Greco, F. C. Stedile, J. Dupont *J. Mol. Catal. A: Chem.* **154**, 103 (2000).
- 168.M.L. Ferreira, P. P. Greco, J. H. Z. dos Santos, D. E. Damiani, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **149** 1 (2000).
- 169.K. Soga, H.Y. Kim, T. Shiono, *Macromol. Chem. Phys.* **195**, 3347 (1994).
- 170.(a) D.H. Lee em: "Progress and Development of Catalytic Olefin Polymerization", T. Sano, T. Uozumi, H. Nakatani, M. Terano (Eds.), Technology and Education Publishers, Tokyo 2000, p.137. (b) H.T. Ban, T. Arai, C.-H. Ahn, T. Uozumi, K. Soga, *Currents Trends Polym. Sci.* **4** (1999).
- 171.K. Soga, *Makromol. Symp.* **89**, 249 (1995).
- 172.J. H. Z. dos Santos, T. Uozumi, T. Sano, T. Teranishi, K. Soga, T. Shiono, *Polymer.* **42**, 4517 (2001).
- 173.J. H.Z. dos Santos, H. T. Ban, T. Teranishi, T.Uozumi, T. Sano, K. Soga, *Appl. Catal. A: General* **220**, 287, (2001).
- 174.A. Uusitalo, T. T. Pakkanen, M. Kroger-Laukkanen, L. Niinisto, K. Hakala, S. Paavola, B. Lofgren *J. Mol. Catal. A: Chem.* **160**, 343, (2000).
- 175.B. Steinmetz, J. Zechlin, C. Przybyla, B. Tesche G. Fink, *Nach. Chem.***48(Jan.)** 12 (2000).
- 176.K. Foger, *Catal. Sci. Techn.*, **6**, 231 (1984).
- 177.M. Che, L. Bonneviot, In: "Successful Design of Catalysts", T. Inui, Ed. Elsevier, Amsterdã, 1988.
- 178.a)EP Patent (Witco GmbH) 0,763,546 (1995) b)EP Patent (Witco GmbH) 0763 545 (1995).
- 179.K. Chu, J. B. P. Soares, A. Penlidis *Macromol. Chem. Phys.* **201**, 340 (2000)
- 180.C. Li Pi Shan, K. Chu, J. Soares, A. Penlidis, *Macromol. Chem. Phys.* **201**, 2195 (2000).
- 181.J. D. Kim, J. B. P. Soares, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **38**, 1408 (2000).
- 182.a) E. F. Vansant, P. Van der Voort, K. C. Vracken, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **93**, 59 (1995); b) D. A. Gardella, D. Z. Jiang, E. M. Eyring, *Appl. Spectrosc.* **37**, 131 (1983); c) D. E. Leyden, R. S. Shreedhara, J. P. Blitz , J. B. Atwater, *Microchem Acta Wien*, **2**, 53 (1988); d) D. Gorski, E. Klemm, P. Fink, Hörhold, *J. Colloid Interface Sci.* **126**, 445 (1988).
- 183.R. Guimarães, Tese de Mestrado, Instituto de Química, UFRGS, 1999.
- 184.G. V. Strate, In: " Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, J. J. Koschwitz, Eds., J. Wiley & Sons: New York, 1973, p. 522.
- 185.J. H. Z. Dos Santos, M. B. Da Rosa, C. Krug, F. C. Stedile, M.C. Haag, J. Dupont, M. C. Forte, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **37**, 1987, (1999).

186. M. Jezequel, V. Dufaud, M. J. Ruiz-Garcia, F. Carrillo-Hermosilla, U. Neugebauer, G. P. Niccolai, F. Lefebvre, F. Bayard, J. Corker, S. Fiddy, J. Evans, J. Broyer, J. Malinge, J. Basset *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 3520 (2001).
187. R. Blom, I. M. Dahl, *Macromol. Chem. Phys.* **200**, 442 (1999).
188. M. L. Ferreira, D. E. Damiani, *Macromol. Chem. Phys.* **202**, 694 (2001)
189. Resumos do “*Gas Phase Doktorand treffen*”, Universität Essen, 2000.
190. G. Weickert, G. B. Meier, J. T. M. Pater, K. R. Westerterp, *Chem. Eng. Sci.* **54**, 3291 (1999).
191. A. Hamielec, T. Shouli, *Macromol. Symp.* **152**, 9 (2000)
192. C. Lin, *Catal. Letters* **68**, 63 (2000).
193. painel, *Makromol. Chem. Makromol. Symp.* **66**, 311 (1993).
194. A. Juan, D. Damiani, C. Pistonesi, *Macromol. Theory Simul.* **9**, 381 (2000).
195. M. L. Ferreira, P. Belelli, A. Juan, D. E. Damiani. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **148**, 127 (1999)
196. S. Hahn, Tese de Doutorado, Heinrich-Heine-Universität Dusseldorf, 1999.
197. P. J. Goodhew, F. J. Humphreys In: “*Elektronenmikroskopie: Grundlagen und Anwendung*”, McGraw-Hill: London.
198. G. Box, W. G. Hunter, J. S. Hunter, In: “*Statistics for Experimenters- an introduction to design, data analysis, and model building*”, John Wiley & Sons, New York 1978.
199. P. Hoffmann, E. Knözinger, *Surf. Sci.* **188**, 181 (1997).
200. P. J. J. Pieters, J. A. M. van Deek, M. F. H. van Tol, *Makromol. Rapid. Commun.* **16**, 463 (1995).
201. J. Pédeutour, D. Coevoet, H. Cramail, A. Deffieux, *Macromol. Chem. Phys.* **200**, 1215 (1999).
202. E. Giannetti, G. M. Nicolletti, R. Mazzocchi, *J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.* **23**, 2117 (1985)
203. P. Roos, G. B. Meier, J. J. C. Samson, G. Weickert, K. R. Westerterp, *Macromol. Rapid. Commun.* **18**, 319 (1997)
204. F. Garbassi, L. Gila, A. Proto *J. Mol. Catal. A: Chem.* **101**, 199 (1995).
205. P. G. Gassmann, M. R. Callstrom, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 7875 (1987).
206. M. Atiqullah, M. Faiz, M. N. Akhtar, M. A. Salim, S. Ahmed, J. H. Kahn, *Surf. Interf. Anal.* **27**, 728 (1999)
207. a) M. C. Haag, J. H. Z. dos Santos, J. Dupont, A. R. Secchi, *J. Appl. Polym. Sci.* **70**, 1173 (1998); b) M. C. Haag, J. H. Z. dos Santos, J. Dupont, A. R. Secchi, *J. Appl. Polym. Sci.* **76**, 425 (2000).
208. P. J. Flory, In: “*Principles of Polymer Chemistry*”, Cornell University Press, Ithaca 1953.
209. J. D. Kim, J. B. P. Soares, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **38**, 1427 (2000).
210. J. D. Kim, J. B. P. Soares, G. L. Rempel, *Macromol. Rapid Commun.* **19**, 197 (1998).
211. J. B. P. Soares, A. E. Hamielec, *Polymer* **36**, 1639 (1995).
212. J. B. P. Soares, R. J. Abbot, J. D. Kim, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **38**, 1267 (2000).
213. B. Monrabal, J. Blanco, J. Neto, J. B. P. Soares, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **37**, 1099 (1999).
214. E. L. Hoel, C. Cozewith, G. D. Byrne, *AIChE J.* **40**, 1669 (1994).
215. M. E. Muhle, *Proceedings of MetCon '98*, Houston 1998.
216. K. Soga, H. T. Ban, T. Arai, T. Uozomi, *Macromol. Chem. Phys.* **198**, 2779 (1997).
217. P. Pietikäinen, J. V. Seppälä, *Macromolecules* **27**, 1325 (1994).

218. K. Soga, M. Kaminaka, H. J. Kim, T. Shiono *In: "Ziegler Catalysts, Recent Scientific Innovations and Technological Improvements"* G. Fink, R. Mülhaupt, H. H. Brintzinger, (Eds), Springer Verlag, Berlin 1995.
219. G. G. Hlatky, David J. Upton, *Macromolecules* **29**, 8019 (1996).
220. P. G. Mingalyov, D. V. Rzhnevsky, Y. D. Perfiliev, G. V. Lisichkin, *J. Colloid Interf. Sci.* **241**, 434–438 (2001)
221. B. L. Moroz, N. V. Semikolenova, A. V. Nosov, V. A. Zakharov, S. Nagy, N. J. O'Reilly, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **130**, 121 (1998).
222. H. Schneider, G. T. Puchta, F. A. R. Kaul, G. Raudaschl-Sieber, F. Lefebvre, G. Saggio, D. Mihailos, W. A. Herrmann, J. M. Basset, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **170**, 127 (2001).
223. P. G. Belelli, M. L. Ferreira, D. E. Damiani, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **159**, 315 (2000).
224. M. C. Haag, J. Dupont, F. C. Stedile, J. H. Z. Dos Santos, *em Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise*, Bento Gonçalves 2001, p. 1216.
225. M. L. Hair, W. Hertl, *J. Phys. Chem* **72**, 1248 (1968).
226. L. J. Bellamy *In: "The Infrared Spectra of Complex Molecules"*, Chapman and Hall, Nova Iorque 1975, p. 374.
227. N. Colthup, L. Daly, S. Wiberley, *In: "Introduction to infrared and Raman spectroscopy"*, Academic Press New York 1975, p. 339.
228. J. H. Z. Dos Santos, C. Krug, M. B. Da Rosa, F. C. Stedile, J. Dupont, M. C. Forte, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **139**, 199 (1999)
229. G. L. Rice, S. L. Scott, *Chem. Mater.* **10**, 620, (1998).
230. C. Nédez, A. Theolier, F. Lefebvre, A. Choplin, J. M. Basset, J. F. Joly, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 722 (1993).
231. J. H. Z Dos Santos, Tese de Doutorado, Université Paul Sabatier de Toulouse, Toulouse, 1993.
232. K. Nakamoto *In: "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds"*, Wiley: Nova Iorque, 1978 p.369.
233. J. Basset, F. Lefebvre, C. Santini, *Coord. Chem. Rev.* **178–180** 1703 (1998).
234. a) W. H. Ray *In: "Transition Metal Catalyzed Polymerizations"*, Cambridge Press: New York, 1989, p. 563. b) W. H. Ray, R. L. Laurence, *In: "Chemical Reactor Theory - A Review"*, Pentice-Hall: New Jersey 1977, p. 532.
235. T. S. Wester, H. Johnsen, P. Kittilsen, E. Rytter, *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 1989 (1998).
236. G. Fink, N. Herfert, P. Montag, *In: "Ziegler Catalysts"*, G. Fink, R. Mülhaupt, H.-H. Brintzinger Eds. Sring-Verlag: Heidelberg, 1995, p. 159.
237. M. Galimberti, M. Destro, O. Fusco, F. Piemontesi, I. Camurati, *Macromolecules* **32**, 258 (1999).
238. F. Bonini, V. Fraaije, G. Fink, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **33**, 2393 (1995).
239. M. Nele, M. Mohammed, S. Xin, S. Collins, M. L. Dias, J. C. Pinto *Macromolecules* **34**, 3830 (2001)
240. J. B. P. Soares, A. E. Hamielec, *Polym. React. Eng.* **3**, 261 (1995)
241. J. A. Ewen, M. J. Elder, R. L. Jones, S. Curtis, H. N. Cheng, *In: "Catalytic Olefin Polymerization"*, T. Keii, K. Soga Eds., Proc. Int. Symp. Tokyo, 1989, p. 439.
242. J. C. W. Chien, B.-P. Wang, *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.* **28**, 15 (1990).

243. Veja por exemplo : (a) P. J. T. Tait, N. D. Watkins, in *Comprehensive Polymer Science*, G. Allen, J. C. Bevington, Eds., Pergamon: Oxford, 1989, p. 533 ; (b) J. C. W. Chien, B.-P. Wang, *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* **27**, 1539 (1989).
244. M. Fineman, S. D. Ross, *J. Polym. Sci.* **5**, 259 (1950).
245. N. T. Hieu Ha, *Comp. Theor. Polym. Sci.* **9**, 11 (1999).
246. A. L. Burke, T. A. Duever, A. Penlidis, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 1016 (1997).
247. R. Landry, T. A. Duever, A. Penlidis, *Polym. React. Eng.* **7**, 401 (1999).
248. R. Landry, A. Penlidis, T. A. Duever, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **38**, 2319 (2000).
249. a) D. Ruchatz, G. Fink, *Macromolecules* **31**, 4681 (1998); b) D. Ruchatz, G. Fink, *Macromolecules* **31**, 4686 (1998)
250. J. Huang, G. L. Rempel, *Prog. Polym. Sci.* **20**, 459 (1995).
251. A. Andersen, R. Blom, I. M. Dahl, *Macromol. Chem. Phys.* **202**, 726 (2001).
252. N. Naga, K. Mizunuma, *Polymer* **39**, 5059 (1998)
253. S. Lieber, H.-H. Brintzinger, *Macromolecules* **33**, 9192 (2000).
254. L. D'Agnillo, J. B.P. Soares, A. Penlidis, *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 955 (1998).
255. A. Malmberg, B. Löfgren, *J. Appl. Polym. Sci.* **66**, 35 (1997).
256. C. Bergström, T. L. J. Väänänen, J. Seppälä, *J. Appl. Polym. Sci.* **63**, 1071 (1997).
257. F. G. Sernetz, R. Mülhaupt *J. Polym. Sci. Part A - Polym. Chem.* **35**, 2549 (1997).
258. M. C. Haag, *Tese de Mestrado*, Instituto de Química, UFRGS, 1997.
259. A. A. Montagna, R. M. Burkhart, A. H. Dekmezian, *Chemtech dezembro*, 26 (1997)
260. K. Soga, H. Yanogihara, D.-H. Lee, *Makromol. Chem.* **190**, 37 (1998).
261. J. C. W. Chien, D. He, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* **29**, 1609 (1991).
262. M. C. Haag, J. H. Z. Dos Santos, F. C. Stedile, and J. Dupont, *J. Appl. Polym. Sci.* **74**, 1997 (1999).
263. M. A. Villar, M. L. Ferreira, *J. Pol. Sci.: Part A: Pol. Chem.* **39**, 1136 (2001)
264. D. Coevoet, H. Cramail, A. Deffieux, *Macromol. Chem. Phys.* **197**, 855 (1996)
265. M. Dolatkhami, H. Cramail, A. Deffieux, *Macromol. Chem. Phys.* **197**, 2481 (1996).
266. D. Beigzadeh, J. B. P. Soares, A. E. Hamielec, *J. Appl. Polym. Sci.* **71**, 1753 (1999).
267. (a) C. C. Pantelides, *Process Modelling in the 1990s, 5<sup>th</sup> World Congress of Chemical Engineering*, San Diego, California, Julho 1996; (b) C. C. Pantelides, *An Advanced Tool for Process Modelling, Simulation and Optimisation*, presented at CHEMPUTERS EUROPE III, Frankfurt, Outubro, 1996. ; (c ) P. I. Barton, E. M. B. Smith, and C.C. Pantelides, *Combined Discrete/Continuous Simulation Using gPROMS*, presented at the AIChE Annual Meeting, Los Angeles, Novembro, 1991.
268. W. Kaminsky, H. Drögemüller, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **11**, 89 (1990)
269. J. Gao, A. Penlidis, *Macromol. Chem. Phys.* **201**, 1176 (2000).
270. H. Kawai, A. Hamielec, *Polym. React. Eng.* **7**, 501 (1999).
271. F. P. Baldwin, G. Ver Strate, *Macromolecules* **4**, 482 (1971)
272. M. L. Coote, T. P. Davis, *Polym. React. Eng.* **7**, 363 (1999).
273. F. R. Mayo, F. M. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1594 (1944).
274. T. Kelen, F. Tüdös, *Makromol. Chem.* **191**, 1853 (1990).
275. L. P. Linderman, N. O. Adams, *Anal. Chem.* **43(10)**, 1245 (1971). G. B. de Galland, *Tese de Doutorado*, PG-CIMAT, UFRGS, Porto Alegre 1996.

- 276.H. P. Frank, *Österreichische. Chemik-Zeitung*, **68**, 360 (1967)
- 277.P. C. Hiemenz, "*Polymer Chemistry - the Basic Concepts*", Marcel Dekker: New York, 1984.
- 278.J. W. Chien, B. Xu, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **14**, 109 (1993).
- 279.N. Kashiwa, A. Mizuno, S. Minami, *Polym. Bull.* **12**, 105 (1984).
- 280.K. J. Wright, A. J. Lesser, *Macromolecules* **34**, 3626, (2001).
- 281.G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori, A. Barbagallo, *J. Polym. Sci.* **51**, 429 (1961).
- 282.J. J. Maurer, *Rubber Chem. Tech.* **35**, 979 (1963).
- 283.O. R. De Ballesteros, F. Auriemma, G. Guerra, P. Corradini *Macromolecules* **29**, 7141 (1996).
- 284.K. J. Wright, A. J. Lesser, *Macromolecules* **34**, 3626, (2001)
- 285.R. Quijada, A. Narvaez, R. Rojas, F. M. Rabagliati, G. B. Galland, R. S. Mauler, R. Benavente, E. Perez, J. M. Perena, A. Bello, *Macromol. Chem. Phys.* **200**, 1306 (1999)
- 286.S. Floyd, R. A. Hutchinson, W. H. Ray, *J. Appl. Polym. Sci.* **32**, 5451 (1986).
- 287.J. C. Lamont, S. Scott, *AIChE J.* **16**, 513 (1970).
- 288.P. H. Calderbank, *Trans. Instn. Chem. Engrs.* **36**, 443 (1958).
- 289.S. Lin, C. D. Tagge, R. M. Waymouth, M. Nele, S. Collins, J. C. Pinto, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, , 11275 (2000).
- 290.S. Carrà, E. Santacesaria, *Catal. Rev.-Sci Eng.* **22**, 75 (1970)
- 291.A. Deimling, B. M. Karandikar, T. Shah, N. L. Carr, *Chem. Eng. Jour.* **29**, 127 (1984)
- 292.Michaels, H. J. Bixler, *J. Polym. Sci.* **50(154)**, 393 (1961).
- 293.M. C. Haag, C. Krug, J. Dupont, G. B. Galland, J. H. Z. Dos Santos, T. Uozumi, T. Sano, K. Soga, *J. Mol. Catal. A:Chem.* **169**, 275 (2001).
- 294.M. C. Haag, J. Dupont, F. C. Stedile, J. H. Z. Dos Santos, *em Anais do 10º Congresso Brasileiro de Catálise*, Salvador 199, p.192.
- 295.John C. Vickerman In: "*Surface Analysis – The principal techniques*" J. C. Vickerman,Ed., Wiley: 1997, p.1.
- 296.D. Hercules, S. Hercules *J. Chem. Ed.* **61**, 402 (1984).
- 297.R. P. Vasquez, M. H. Hecht, F. J. Grunthner, M. L. Naiman, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 969 (1984).
- 298.F. C. Stedile, J. H. Z. Dos Santos, *Recent Res. Devel. Vacuum Sci. & Tech.***2**, 267 (2000).
- 299.B. D. Ratner, D. G. Castner In: "*Surface Analysis – The principal techniques*" J. C. Vickerman, Ed. Wiley, 1997, p.43.
- 300.A. A. Silva Filho, G. B. Galland, *J. Appl. Polym. Sci.* **80**, 1880 (2001).
- 301.J. C. Randall, *Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys.* **(2&3)**, 201 (1989).
- 302.G. Allegra, L. Caccianotti, R. Fusco, *Macromolecules* **31**, 5487 (1998).
- 303.ASTM D3900-86, p.663.
- 304.W. H. Ray, *J. Macromol. Sci. - Revs. Macromol. Chem.* **C8**, 1 (1972).
- 305.A. R. Secchi, E. R. Lima, J. C. Pinto, *Polim. Eng. Sci.* **30**, 1209 (1990).
- 306.K. B. McKauley, J. F. MacGregor, A. E. Hamielec, *AIChE J.* **36**, 837 (1990).



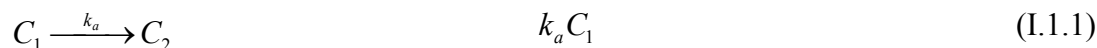
---

***Anexos***

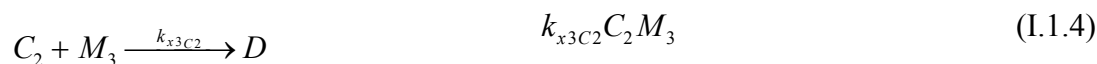
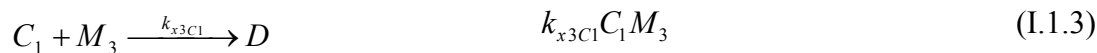
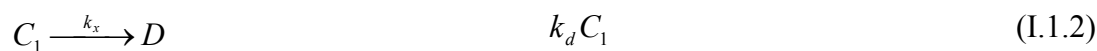
---

**Anexo I****I.1. Cinética de Terpolimerização ou Copolimerização para metallocenos**

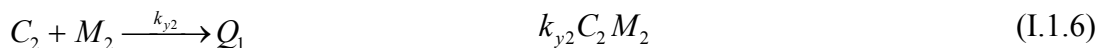
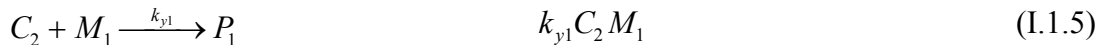
Ativação do catalisador



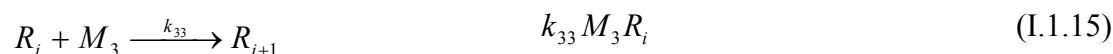
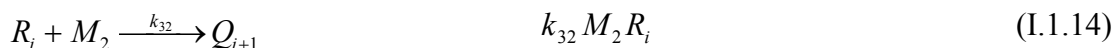
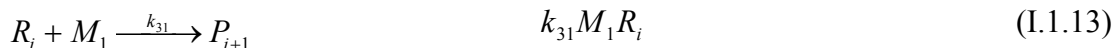
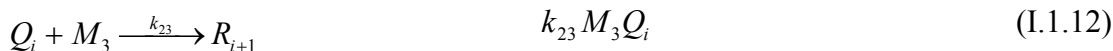
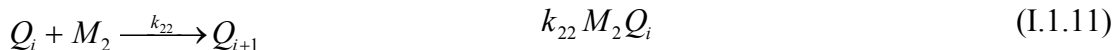
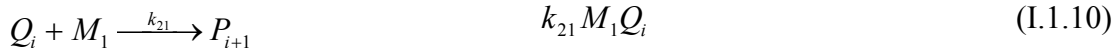
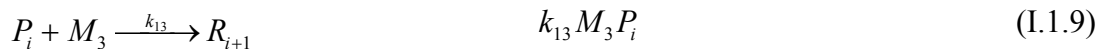
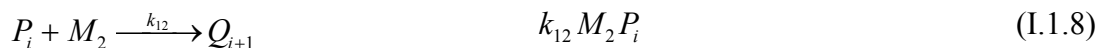
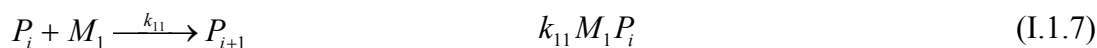
Desativação do Catalisador



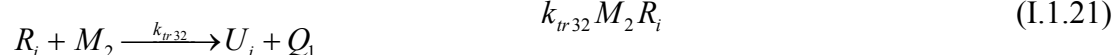
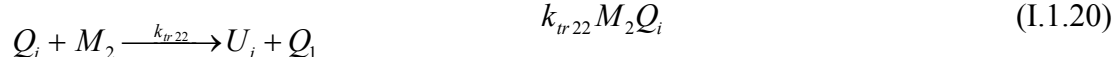
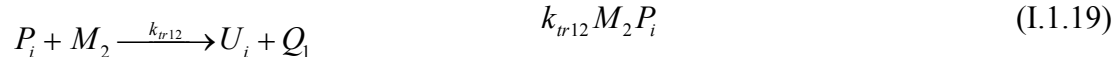
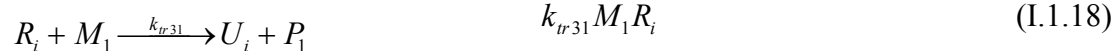
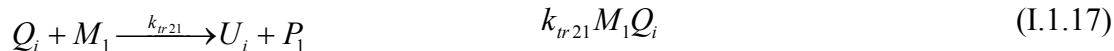
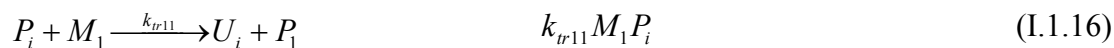
Iniciação de cadeia



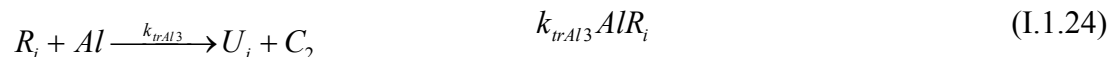
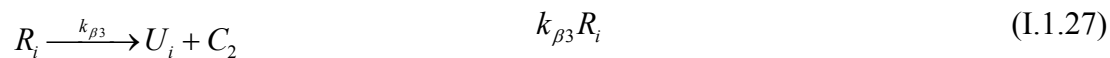
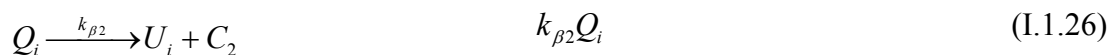
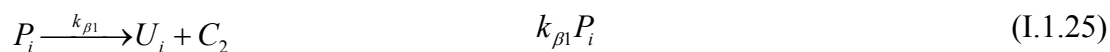
Propagação de cadeia



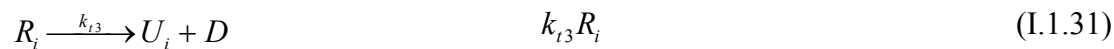
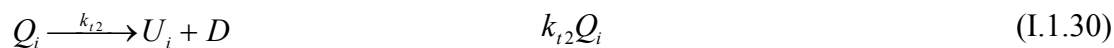
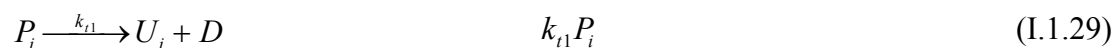
## Transferência para monômeros



## Transferência para MAO

Transferência por eliminação  $\beta$ Transferência por eliminação  $\beta$ -CH<sub>3</sub>

## Terminação de cadeia



## I.2. Equações do Modelo Matemático para a terpolimerização

*Espécies Catalíticas*

$$\frac{dD}{dt} = (k_x + k_{x3C1}M_3)C_1 + k_{x3C2}M_3C_2 + k_{t1}P^0 + k_{t2}Q^0 + k_{t2}R^0 \quad (I.2.1)$$

$$\frac{dC_1}{dt} = -(k_x + k_{x3C1}M_3 + k_a)C_1 \quad (I.2.2)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_2}{dt} = & k_aC_1 - k_{y1}C_2M_1 - k_{y2}C_2M_2 - k_{x3C2}C_2M_3 + k_{\beta1}P^0 + k_{\beta2}Q^0 + k_{\beta3}R^0 \\ & + k_{trAl1}AlP^0 + (k_{trAl2}Al + k_{\beta CH3})Q^0 + k_{trAl3}AlR^0 \end{aligned} \quad (I.2.3)$$

$$\frac{dAl}{dt} = -k_{trAl1}AlP^0 - k_{trAl2}AlQ^0 - k_{trAl3}AlR^0 \quad (I.2.4)$$

*Monômeros*

$$\begin{aligned} \frac{dM_1}{dt} = & kla \frac{V_L}{V_G} (M_{1EQ} - M_1) - (k_{y1}C_2 + k_{t1}P^0 + k_{t2}Q^0 + k_{t3}R^0 + \\ & k_{tr11}P^0 + k_{tr21}Q^0 + k_{tr31}R^0) M_1 \end{aligned} \quad (I.2.5)$$

$$\begin{aligned} \frac{dM_2}{dt} = & kla \frac{V_L}{V_G} (M_{2EQ} - M_2) - (k_{y2}C_2 + k_{t2}P^0 + k_{t2}Q^0 + k_{t3}R^0 \\ & + k_{tr12}P^0 + k_{tr22}Q^0 + k_{tr32}R^0) M_2 \end{aligned} \quad (I.2.6)$$

$$\frac{dM_3}{dt} = -(k_{t3}P^0 + k_{t3}Q^0 + k_{t3}R^0 + k_{x3C1}C_1 + k_{x3C2}C_2)M_3 \quad (I.2.7)$$

*Cadeias vivas com  $i=1$*

$$\begin{aligned} \frac{dP_1}{dt} = & k_{y1}C_2M_1 + k_{tr11}M_1P^0 + k_{tr21}M_1Q^0 \\ & + (k_{tr31}M_1 + k_{trAl3}Al)R^0 - P_1(\alpha + k_{t1}M_1) \end{aligned} \quad (I.2.8)$$

$$\begin{aligned} \frac{dQ_1}{dt} = & k_{y2}C_2M_2 + k_{tr12}M_2P^0 + k_{tr22}M_2Q^0 + k_{tr32}M_2R^0 \\ & - Q_1(\beta + k_{t2}M_2) \end{aligned} \quad (I.2.9)$$

*Momentos de ordem zero para cadeias vivas*

$$\begin{aligned} \frac{dP^0}{dt} = & k_{y1}C_2M_1 + k_{tr11}M_1P^0 + k_{tr21}M_1Q^0 \\ & + k_{tr31}M_1R^0 + k_{t1}M_1Q^0 + k_{t1}M_1R^0 - P^0\alpha \end{aligned} \quad (I.2.10)$$

$$\alpha = (k_{\beta 1} + k_{r11} M_1 + k_{rAl1} Al + k_{t1} + (k_{r12} + k_{12}) M_2 + k_{13} M_3) \quad (I.2.11)$$

$$\begin{aligned} \frac{dQ^0}{dt} = & k_{y2} C_2 M_2 + k_{r12} M_2 P^0 + k_{r22} M_2 Q^0 + k_{r32} M_3 R^0 \\ & + k_{12} M_2 P^0 + k_{32} M_2 R^0 - \beta Q^0 \end{aligned} \quad (I.2.12)$$

$$\beta = (k_{\beta 2} + k_{\beta CH3} + k_{rAl2} Al + k_{t2} + k_{r22} M_2 + (k_{r21} + k_{21}) M_1 + k_{23} M_3) \quad (I.2.13)$$

$$\frac{dR^0}{dt} = k_{13} P^0 M_3 + k_{23} Q^0 M_3 - R^0 \gamma \quad (I.2.14)$$

$$\gamma = (k_{rAl3} Al + k_{\beta 3} + k_{t3} + (k_{r32} + k_{32}) M_2 + (k_{31} + k_{r31}) M_3) \quad (I.2.15)$$

*Momentos de ordem zero para cadeias mortas*

$$\frac{dU^0}{dt} = P^0 \eta_1 + Q^0 \eta_2 + R^0 \eta_3 + k_{\beta CH3} Q^0 \quad (I.2.16)$$

$$\eta_1 = (k_{rAl1} Al + k_{\beta 1} + k_{t1} + k_{r11} M_1 + k_{r12} M_2) \quad (I.2.17)$$

$$\eta_2 = (k_{rAl2} Al + k_{\beta 2} + k_{t2} + k_{r21} M_1 + k_{r22} M_2) \quad (I.2.18)$$

$$\eta_3 = (k_{rAl3} Al + k_{\beta 3} + k_{t3} + k_{r31} M_3 + k_{r32} M_2) \quad (I.2.19)$$

*Momento total de ordem zero*

$$S^0 = U^0 + P^0 + Q^0 + R^0 \quad (I.2.20)$$

Os momentos de maior ordem foram calculados de acordo com nosso estudo anterior.<sup>[210]</sup>

Os pesos moleculares médios teóricos ( $M_w$  e  $M_n$ ), como o índice de polidispersão médio (PDI) foram calculados através do método dos momentos utilizando as seguintes considerações:<sup>[304-306]</sup>

$$w = F_1 \overline{M}_1 + F_2 \overline{M}_2 + F_3 \overline{M}_3 \quad (I.2.21)$$

$$\overline{M}_w = w \frac{S^2}{S^1} \quad (I.2.22)$$

$$\overline{M}_n = w \frac{S^1}{S^0} \quad (I.2.23)$$

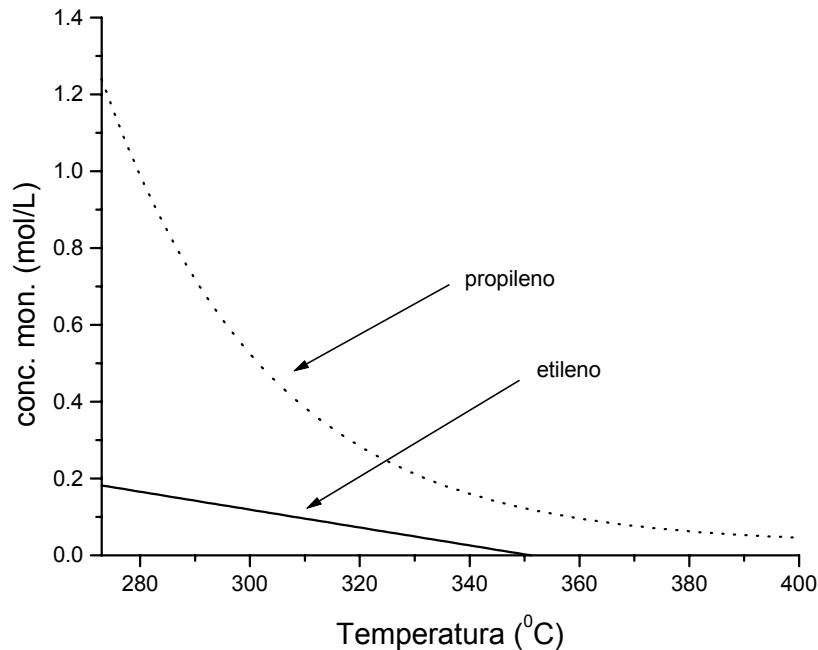
$$PD = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (I.2.24)$$

Comportamento ideal foi assumido para a fase gasosa e fase líquida. Sendo que a lei dos gases ideais foi assumida para a fase gasosa e a lei de Henry foi utilizada para o cálculo da concentração de gás dissolvida no solvente. As concentrações de equilíbrio dos gases em

tolueno foram calculadas de acordo com as equações a seguir, sendo que o gráfico correspondente pode ser visto abaixo.

$$M_{2EQ} = 0,027215 + 1,212698 * \exp^{(-T-273)/30,29996} \text{ (mol prop./L)} \quad (I.2.25)$$

$$M_{1EQ} = 0,8177 - 0,002329 * T \text{ (mol et/L)} \quad (I.2.26)$$



**Figura Al.1** Concentrações de monômero no equilíbrio.

O sistema de 30 equações diferenciais foi resolvido utilizando-se o software de simulação gPROMS.<sup>[267]</sup>

### ***1.2.1. Nomenclatura***

$A_I$  - concentração de  $A_I$  no reator ( $\text{mol.L}^{-1}$ )

$C_1, C_2$  - concentração de catalisador e espécies ativas respectivamente ( $\text{mol.L}^{-1}$ )

$D$  - concentração de espécies desativadas ( $\text{mol.L}^{-1}$ )

$F_1, F_2, F_3$  - fração molar de etileno, propileno e dieno incorporados na cadeia polimérica, respectivamente.

$\overline{PDI}$  - índice de polidispersão

$kl_{aET}, kl_{aPP}$  - coeficiente de transferência convectiva de massa para fase líquida para etileno e tolueno ( $\text{min}^{-1}$ )

$M_3$  – concentração de dieno ( $\text{mol.L}^{-1}$ )

$M_{1EQ}$  ou  $M_{ETEQ}$ ,  $M_{ETL}$  ou  $M_1$  – concentração de etileno no equilíbrio e na fase líquida ( $\text{mol.L}^{-1}$ )

$M_{2EQ}$  ou  $M_{PPEQ}$ ,  $M_{PPL}$  ou  $M_2$  - concentração de propileno no equilíbrio e na fase líquida ( $\text{mol.L}^{-1}$ )

$P_1, P^0$  - unidades de etileno ativadas e momento de ordem zero para cadeias vivas terminadas em etileno ( $\text{mol.L}^{-1}$ )

$Q_1, Q^0$  - unidades de propileno ativadas e momento de ordem zero para cadeias vivas terminadas em propileno ( $\text{mol.L}^{-1}$ )

$R^0$  - momento de ordem zero para cadeias vivas terminadas em dieno ( $\text{mol.L}^{-1}$ )

$S^0, S^1, S^2$  - momentos totais de ordem zero, primeira e segunda ordem ( $\text{mol.L}^{-1}$ )

$U^0$  - momento de ordem zero para cadeias mortas ( $\text{mol.L}^{-1}$ )

$V_C, V_G, V_L$  - volume da camisa do reator, da fase gasosa e da fase líquida (L)

$w$  – peso molecular do monômero teórico ( $\text{g.mol}^{-1}$ )

$\overline{M}_N, \overline{M}_W$  - massa molecular média numeral e ponderal (u.m.a.)

$T$  – temperatura (K)

$\overline{\Delta H_p}$  - calor médio de polimerização ( $\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )

$\Delta y_{ET}/y_{PP}(0)$  – estimacão de parâmetro em diferentes razões iniciais de E/P na alimentacão

$\Delta M_3(0)$  - – estimacão de parâmetro em diferentes concentraçoes de dieno inicial

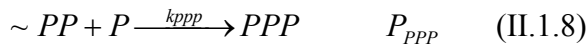
$A_M$  – área média da camisa ( $\text{m}^2$ )

$y_{ET}, y_{PP}$  – fracão volumétrica de etileno e propileno na alimentacão

## Anexo II

### II.1 Modelo estatístico para a descrição da cinética de copolimerização

A seguir temos a cinética para o modelo Markov de 2<sup>a</sup>. ordem. <sup>[102]</sup>



Desta forma temos as probabilidades:

$$P_{EEE} + P_{EEP} = 1 \quad (\text{II.1.9})$$

$$P_{PPP} + P_{PPE} = 1 \quad (\text{II.1.10})$$

$$P_{EPP} + P_{EPE} = 1 \quad (\text{II.1.11})$$

$$P_{PEE} + P_{PEP} = 1 \quad (\text{II.1.12})$$

$$P_{EP} = P_{PE} \quad (\text{II.1.13})$$

$$P_{EE} + 2P_{EP} + P_{PP} = 1 \quad (\text{II.1.14})$$

$P_{1jk}$  = probabilidade de reação

$P_{ij}$  = frequência das diads

$$P_{PE} = \frac{(1 - P_{EEE})(1 - P_{PPP})}{2(1 - P_{EEE})(1 - P_{PPP}) + P_{PEE}(1 - P_{PPP}) + P_{EPP}(1 - P_{EEE})} \quad (\text{I.1.15})$$

$$P_{EE} = \frac{(1 - P_{PPP})P_{PEE}}{2(1 - P_{EEE})(1 - P_{PPP}) + P_{PEE}(1 - P_{PPP}) + P_{EPP}(1 - P_{EEE})} \quad (\text{I.1.16})$$

$$P_{PP} = \frac{(1 - P_{EEE})P_{EPP}}{2(1 - P_{EEE})(1 - P_{PPP}) + P_{PEE}(1 - P_{PPP}) + P_{EPP}(1 - P_{EEE})} \quad (\text{I.1.17})$$



$$P_{EE} = P_{EE}P_{EEE} + P_{PE}P_{PEE} \quad (\text{I.1.18})$$

$$P_{PP} = P_{PP}P_{PPP} + P_{EP}P_{EPP} \quad (\text{I.1.19})$$

$$P_{EP} = P_{EE}P_{EEP} + P_{PE}P_{PEP} \quad (\text{I.1.20})$$

$$P_{PE} = P_{PP}P_{PPE} + P_{EP}P_{EPE} \quad (\text{I.1.21})$$

$$P_{EE} = P_{PE} \frac{P_{PEE}}{1 - P_{EEE}} \quad (\text{I.1.22})$$

$$P_{PP} = P_{PE} \frac{P_{EPP}}{1 - P_{PPP}} \quad (\text{I.1.23})$$

$$P_{EE} + P_{PP} + 2P_{PE} = 1 \quad (\text{I.1.24})$$

$$P_{PE} \frac{P_{PEE}}{1 - P_{EEE}} + P_{PE} \frac{P_{EPP}}{1 - P_{PPP}} + 2P_{PE} = 1 \quad (\text{I.1.25})$$

Cálculo dos parâmetros de copolimerização:

$$EEE = P_{EE}P_{EEE} \quad (\text{I.1.26})$$

$$EEP + PEE = 2P_{EE}P_{EEP} \quad (\text{I.1.27})$$

$$PEP = P_{PE}P_{PEP} \quad (\text{I.1.28})$$

$$PPP = P_{PP}P_{PPP} \quad (\text{I.1.29})$$

$$PPE + EPP = 2P_{PP}P_{PPE} \quad (\text{I.1.30})$$

$$EPE = P_{EP}P_{EPE} \quad (\text{I.1.31})$$

$$r_{EE} = \left( \frac{1}{P_{EEP}} - 1 \right) \frac{[M_P]}{[M_E]} \quad (\text{I.1.32})$$

$$r_{PE} = \left( \frac{1}{P_{PEP}} - 1 \right) \frac{[M_P]}{[M_E]} \quad (\text{I.1.33})$$

$$r_{PP} = \left( \frac{1}{P_{PPE}} - 1 \right) \frac{[M_E]}{[M_P]} \quad (\text{I.1.34})$$

$$r_{EP} = \left( \frac{1}{P_{EPE}} - 1 \right) \frac{[M_E]}{[M_P]} \quad (\text{I.1.35})$$

$$r_{EE} = \frac{k_{EEE}}{k_{EEP}}$$

$$r_{PE} = \frac{k_{PEE}}{k_{PEP}}$$

$$r_{PP} = \frac{k_{PPE}}{k_{PPP}}$$

$$r_{EP} = \frac{k_{EPE}}{k_{EPP}}$$

onde:

Na Tabela II.1.temos as equações para o cálculo teórico das tríades.

**Tabela II.1** Calculo teórico das tríades pelos modelos Markov de 0, 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> ordens.

modelo	EEE	EEP+PEE	PEP	PPP	PPE+EPP	EPE
Markov ordem 0	$\alpha^3$	$2\alpha^2(1-\alpha)$	$\alpha(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^3$	$(1-\alpha)^3$	$\alpha^2(1-\alpha)$
Markov 1 <sup>a</sup> ordem	$\frac{(1-\alpha)^2\beta}{\alpha+\beta}$	$\frac{2\alpha(1-\alpha)\beta}{\alpha+\beta}$	$\frac{\alpha^2\beta}{\alpha+\beta}$	$\frac{\alpha(1-\beta)^2}{\alpha+\beta}$	$\frac{2\alpha\beta(1-\beta)}{\alpha+\beta}$	$\frac{\alpha(1-\beta)}{\alpha+\beta}$
Markov 2 <sup>a</sup> ordem	$\frac{(1-\alpha)\beta\gamma}{2\gamma\alpha+\beta\gamma+\alpha\delta}$	$\frac{2\alpha\beta\gamma}{2\gamma\alpha+\beta\gamma+\alpha\delta}$	$\frac{\alpha(1-\beta)\gamma}{2\gamma\alpha+\beta\gamma+\alpha\delta}$	$\frac{\alpha(1-\gamma)\delta}{2\gamma\alpha+\beta\gamma+\alpha\delta}$	$\frac{2\alpha\gamma\delta}{2\gamma\alpha+\beta\gamma+\alpha\delta}$	$\frac{\alpha\gamma(1-\delta)}{2\gamma\alpha+\beta\gamma+\alpha\delta}$

Markov 0  $\alpha = P_E$

1<sup>a</sup> Markov  $\alpha = P_{EP}$  ;  $\beta = P_{PE}$

2<sup>a</sup> Markov  $\alpha = P_{EEP}$  ;  $\beta = P_{PEE}$  ;  $\gamma = P_{PPE}$  ;  $\delta = P_{EPP}$