

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

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO TANDEM VISANDO A
PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO LINEAR DE
BAIXA DENSIDADE VIA POLIMERIZAÇÃO *IN SITU***

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ADRIANA CASTRO PINHEIRO

PORTO ALEGRE, 2010.

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

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSO TANDEM VISANDO A PRODUÇÃO DE
NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE VIA
POLIMERIZAÇÃO *IN SITU***

ADRIANA CASTRO PINHEIRO

Orientação: Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr.

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PORTO ALEGRE, 2010.

BANCA EXAMINADORA

- Ø Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr. – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre, Rio Grande do Sul.

- Ø Marcelo Priebe Gil – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre, Rio Grande do Sul.

- Ø Ricardo Vinícius Bof de Oliveira – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre, Rio Grande do Sul.

- Ø Kátia Bernardo Gusmão – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre, Rio Grande do Sul.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais (Maria e Teodoro) pelo amor, confiança e apoio sempre demonstrados.

As minhas irmãs (Andréia e Cheila), sobrinhos (Rafael e Érica) e cunhados (Fábio e Jefersom).

Ao meu namorado (Marcus Vinícius), o amor da minha vida, obrigada pela compreensão e estímulo.

À minha segunda família (Conceição, Edegar, Paulo e Cristiane) pelo carinho, acolhida e estímulo sempre dedicados.

Ao professor Osvaldo Casagrande pela oportunidade concedida, pela orientação, pelos valores passados, pela dedicação que demonstra aos seus alunos e pelo exemplo de profissionalismo.

À Braskem pela bolsa concedida.

Aos meus amigos, os quais sei que sempre poderei contar: Marina, Jordana, Michael, Caroline, Felipe, Débora, Jerusa, Priscila, Ana Paula, Alfredo.

Aos meus amigos e colegas de laboratório Ana, Roberta, Kácris, Joice, Adão, Jorge, Vinícius, Mariana, Adriana, Lucilene e Fernando.

À Ana Helena e Joice pela ajuda e pelos debates teóricos.

À professora Adriana Casagrande e ao professor Marcelo Priebe Gil, sempre dispostos a ajudar.

Aos alunos orientados pela professora Raquel pela ajuda na realização das análises mecânicas e morfológicas.

Ao Instituto de Química, principalmente ao professores que contribuíram para o meu desenvolvimento científico.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Trabalhos completos publicados em congressos

Ø Processo Tandem Aplicado a Produção de Nanocompósitos de PELBD.

10º Congresso Brasileiro de Polímeros, realizado no período de 13 a 17 de outubro de 2009, Foz do Iguaçu, Paraná, Brasil.

ÍNDICE GERAL

BANCA EXAMINADORA	II
AGRADECIMENTOS	III
PRODUÇÃO CIENTÍFICA	IV
ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
ÍNDICE DE ESQUEMAS	XI
ÍNDICE DE TABELAS	XII
ABREVIACÕES	XIII
RESUMO	XV
ABSTRACT	XVI
CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. POLIETILENO	3
2.2. POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE	4
2.3. CATÁLISE TANDEM APLICADA A PRODUÇÃO DO PELBD	6
2.4. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS	12
2.4.1. Nanocompósitos Polietilene/Grafite	14
2.4.1.1. Grafite – Aspectos Gerais	14
2.4.1.2. Produção de Nanocompósitos PE/Grafite	16
2.4.2. Nanotubos de Carbono (NTC)	19
2.4.2.1. Aspectos Gerais	19
2.4.2.2. Estrutura e Propriedades dos Nanotubos de Carbono (NTC)	20
2.4.2.3. Produção de Nanocompósitos de PE/NTCs	23
2.4.3. Aluminas (Al ₂ O ₃)	27
2.4.4. Dióxido de Titânio (TiO ₂)	29
3. OBJETIVOS	31
CAPÍTULO 4. EXPERIMENTAL	32
4.1. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS GERAIS	32
4.2. TRATAMENTO DA ALUMINA E TiO ₂	32
4.3. PREPARAÇÃO DA SUSPENSÃO DE GRAFITE, NANOTUBO DE	32

CARBONO, E DIÓXIDO DE TITÂNIO	
4.4. PREPARAÇÃO DA SUSPENSÃO DE ALUMINA	33
4.5. TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE DA ALUMINA	33
4.6. PROCEDIMENTO GERAL DE OLIGOMERIZAÇÃO DE ETILENO	33
4.7. PROCEDIMENTOS DE POLIMERIZAÇÃO	33
4.8. CARACTERIZAÇÃO DOS OLIGÔMEROS	35
4.9. PREPARAÇÃO DE FILMES DE POLIETILENO	35
4.10. INJEÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE PELBD-ALUMINA E PELBD-NTC	35
4.11. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA DE NTC PARA ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	35
4.12. CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS-PE	36
4.12.1. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	36
4.12.2. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	36
4.12.3. Ensaio de Tração	37
4.12.4. Análise Termogravimétrica (TGA)	38
4.12.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
5.1. PRODUÇÃO DE POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE A PARTIR DO ETILENO ATRAVÉS DA COMBINAÇÃO DOS PRECURSORES CATALÍTICOS $Tp^{Ms}NiCl$ e Cp_2ZrCl_2 EM MEIO HOMOGÊNEO	39
5.1.1. Influência da x_{Ni} e da pressão de etileno sobre as propriedades térmicas dos copolímeros	42
5.2. PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE PELBD VIA POLIMERIZAÇÃO IN SITU ATRAVÉS DA COMBINAÇÃO DOS PRECURSORES CATALÍTICOS 1 E 2, EMPREGANDO DIFERENTES NANOMATERIAIS DE REFORÇO	45
5.2.1. Influência do uso de diferentes nanomateriais de reforço sobre as propriedades térmicas dos nanocompósitos de PELBD	49
5.2.2. Propriedades mecânicas	52
5.2.2.1. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	52
5.2.2.2. Ensaio de Tensão-Deformação	54

5.2.3. Morfologia dos nanocompósitos de PELBD-NTC e PELBD-alumina	55
5.2.4. Estudo do tempo de dispersão da alumina CAM 9080 em banho de ultrassom	59
6. CONCLUSÕES	64
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

ÍNDICE DAS FIGURAS

Figura 1. Estrutura dos tipos de polietileno	3
Figura 2. PELBD obtido por um catalisador e dois monômeros	5
Figura 3. Copolimerização do etileno com olefina- utilizando catalisadores CGC	7
Figura 4. Produção de PELBD usando a combinação de 1 e 2	8
Figura 5. Processo de copolimerização tandem empregando catalisadores 3 e 4	8
Figura 6. Complexos (imino)piridina CoCl_2 (5a-c) e Cp_2ZrCl_2 (6) para copolimerização do etileno.	9
Figura 7. Precursores catalíticos bis-(2-dodecilsulfoniletil)amina- CrCl_3 (7) e (8)	10
Figura 8. Complexos de diclorobis(-dicetona) zircônio	11
Figura 9. Complexo de diclorobis(-dicetona) zircônio $(\text{dbm})_2\text{ZrCl}_2$ e precursor catalítico metalocênico $[\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]$.	11
Figura 10. Representação da estrutura do grafite	15
Figura 11. Diagrama esquemático da mudança de estrutura das partículas de grafite durante o processamento	16
Figura 12. Esquema da modificação da estrutura da grafite após os tratamentos químico e térmico.	17
Figura 13. Nanotubos de carbono de paredes múltiplas observados por Iijima: (a) Tubo consistindo de cinco camadas; (b) duas camadas; (c) sete camadas	19
Figura 14. Representação esquemática de uma camada de grafite que ao ser enrolada origina um nanotubo	20
Figura 15. Representação esquemática de um nanotubo de carbono de paredes múltiplas	20
Figura 16. Principais vetores que caracterizam os nanotubos de carbono a partir de um plano hexagonal de carbono	22
Figura 17. Tipos de estrutura dos NTCs: (a) <i>armchair</i> , (b) <i>zigzag</i> e (c) misto	23
Figura 18. Esquema de polimerização do etileno in situ utilizando NTCS	25
Figura 19. Copolimerização tandem empregando o sistema A e micrografia de MET do copolímero obtido o sistema tandem A ($x_{\text{Co}} = 0,9$)	26
Figura 20. Provável sistema de imobilização do MAO na superfície dos NTCs	26
Figura 21. Esquema do Sistema catalítico suportado NTC-MAO- $\text{TpTiCl}_2(\text{OR})$	27
Figura 22. Estrutura da boehmita	27

Figura 23. Estrutura da Boehmita com modificação organofílica.	28
Figura 24. Estrutura de Boehmitas modificadas com ácidos sulfônicos.	28
Figura 25. Imagens MET dos nanocompósitos de PELBD-TiO ₂	29
Figura 26. Reator Parr 4843 utilizado nas reações de polimerização	34
Figura 27. Estrutura dos complexos Tp ^{Ms} NiCl (1) e Cp ₂ ZrCl ₂ (2)	40
Figura 28. Influência da pressão na atividade catalítica dos copolímeros de etileno para os produtos obtidos com x _{Ni} de 0,97	42
Figura 29. Curvas de DSC dos copolímeros a 30 °C, x _{Ni} de 0,97 e variação da pressão de polimerização do etileno	44
Figura 30. Influência dos nanomateriais na atividade catalítica dos copolímeros de etileno para os produtos obtidos com x _{Ni} de 0,95	46
Figura 31. Influência dos nanomateriais na atividade catalítica dos copolímeros de etileno para os produtos obtidos com x _{Ni} = 0,97 e pressão de etileno de 5 bar	48
Figura 32. Curvas de DSC dos polímeros utilizando os sistemas catalíticos 1/MAO, 1-2/ MAO e 1-2/nanocarga/MAO. x _{Ni} = 0,97 e pressão de etileno de 20 bar	49
Figura 33. Estabilidade térmica dos nanocompósitos obtidos por polimerização in situ (x _{Ni} = 0,97) usando combinação de catalisadores 1 e 2 e 1 e 2/nanomaterial	51
Figura 34. Estabilidade térmica dos nanocompósitos obtidos por polimerização in situ (x _{Ni} = 0,95) usando combinação de catalisadores 1 e 2 e 1 e 2/nanomaterial	51
Figura 35. Curvas de DSC dos polímeros utilizando os sistemas catalíticos 1-2/MAO e 1-2/nanocarga/MAO (x _{Ni} = 0,97) e pressão de etileno de 5 bar	51
Figura 36. Análise de DMA dos nanocompósitos obtidos por polimerização in situ (x _{Ni} = 0,97) usando combinação de catalisadores 1 e 2 e 1 e 2/nanomaterial	53
Figura 37. Análise de DMA dos nanocompósitos obtidos por polimerização in situ (x _{Ni} = 0,95) usando combinação de catalisadores 1 e 2 e 1 e 2/nanomaterial	53
Figura 38. Curvas de tan δ versus temperatura para os nanocompósitos obtidos por polimerização in situ (x _{Ni} = 0,97)	54
Figura 39. Imagem de MET de NTCPMs	56
Figura 40. Imagem de MET de NTCPMs	57
Figura 41. Imagem de MET do PELBD-NTC (x _{Ni} = 0,97)	57

Figura 42. Imagem de MET do PELBD-NTC ($x_{Ni} = 0,97$)	58
Figura 43. Micrografias MET dos nanocompósitos PELBD-alumina.	59
Figura 44. Modelo conceitual para imobilização do MAO na alumina	60
Figura 45. Análises de DMA dos nanocompósitos PELBD-Alumina CAM9080	61
Figura 46. Imagem MET do nanocompósito PE-aluminaCAM9080 pré-tratada com MAO e Cp_2ZrCl_2	62
Figura 47. Imagem MET do nanocompósito PE-aluminaCAM9080 pré-tratada com MAO e Cp_2ZrCl_2	62
Figura 48. Imagem MET do nanocompósito PE-aluminaCAM9080 pré-tratada com MAO e Cp_2ZrCl_2	63

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Esquema genérico da catálise tandem para produção de PELBD

6

ÍNDICE DAS TABELAS

Tabela 1. Resultados de polimerização do etileno usando a combinação de $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ (1) e Cp_2ZrCl_2 (2)	40
Tabela 2. Resultados da copolimerização do etileno usando a combinação de $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ (1) e Cp_2ZrCl_2 (2) em diferentes pressões de etileno	41
Tabela 3. Resultados da produção de nanocompósitos de PELBD-nanocarga empregando a combinação de $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ (1) e Cp_2ZrCl_2 (2)	45
Tabela 4. Quantidade de nanocarga nos nanocompósitos	47
Tabela 5. Resultados da produção de nanocompósitos de PELBD usando a combinação de $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ (1) e Cp_2ZrCl_2 (2) a 5 bar e x_{Ni} de 0,97	48
Tabela 6. Temperatura máxima de degradação dos nanocompósitos	50
Tabela 7. Módulo de armazenamento dos nanocompósitos obtidos por polimerização in situ usando combinação de catalisadores 1 e 2 e 1 e 2/nanocarga	52
Tabela 8. Módulo de Young dos nanocompósitos obtidos por polimerização in situ usando combinação de catalisadores 1 e 2 e 1 e 2/nanomaterial	55
Tabela 9. Resultados da produção de nanocompósitos de PELBD utilizando alumina pré-tratada com MAO e variando o tempo de ultra-som através do sistema catalítico 1/2/MAO	60

ABREVIATURAS

Acac = íon acetilacetato

AlEt₂Cl = cloreto de dietilalumínio

AlR₃ = trialquilalumino

CG = cromatografia gasosa

CGC = “Constrained Geometry Catalysts”

Cp = ciclopentadienila

Cp* = pentametilciclopentadienila

DSC = Calorimetria Diferencial de Varredura

DMA = Análise Dinâmico-Mecânico

Et = etila

Flu = fluorenila, fluorenil

GIC = grafite intercalado

Ind = indenila, indenil

NCP = nanocompósitos poliméricos

NTC = nanotubo de carbono

NTCPM = nanotubos de carbono de paredes múltiplas

NTCPS = nanotubos de carbono de paredes simples

N₂^{BT} = [1-(6-benzo[b]tiofenil-2-il-piridina-2-il)-etilideno)-(2,6-diisopropil-fenil)-amina

MWCNT = “multi-walled carbon nanotube”

MAO = metilaluminoxano

MMAO = metilaluminoxano modificado

Me = metila

MET = Microscopia eletrônica de transmissão

PE = polietileno

PEAD = Polietileno de alta densidade

PEBD = Polietileno de baixa densidade

PELBD = Polietileno linear de baixa densidade

PEUAPM = Polietileno de ultra alto peso molecular

PEUBD = Polietileno de ultra baixa densidade

Ph = fenila

Pz = pirazol, pirazolil

rac- = isômero racêmico

SWCNT = “single wall carbon nanotubes”

TMA = trimetilalumínio

T_m = ponto de fusão

T_p = tris (pirazolil)borato

T_p^{Ms} = hidridotris(3-mesitil-pirazol-1-il)

x = fração molar de níquel

X = grau de cristalinidade

T_c = temperatura de cristalização

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a produção de polietilenos linear de baixa densidade (PELBD) a partir do etileno, sem a adição de olefinas- como comonômeros, utilizando a combinação dos precursores catalíticos Cp_2ZrCl_2 e $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ (Tp^{Ms} = hidridotris(3-mesitilpirazol-1-il) ativados com metilaluminoxano (MAO). Foram variadas as condições experimentais, tais como, fração molar de níquel, pressão de etileno e temperatura de reação com o objetivo de verificar a influência desses parâmetros experimentais na atividade catalítica, nas propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas dos copolímeros produzidos em meio homogêneo. O sistema catalítico binário mostrou-se ativo na copolimerização do etileno, com atividades dependentes da x_{Ni} , da pressão de etileno e temperatura de reação. As temperaturas de fusão variaram de 135 °C a 119 °C.

Após a análise das diferentes condições experimentais utilizadas para o desenvolvimento da matriz de PELBD foi investigado as potencialidades e limitações do desenvolvimento de nanocompósitos de PELBD-nanocarga utilizando a metodologia de polimerização *in situ* do etileno e o sistema catalítico binário Cp_2ZrCl_2 e $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ ativado por MAO na presença de nanocargas tais como dióxido de titânio, alumina, nanotubos de carbono e grafite expandido. Os resultados de polimerização mostraram que as atividades catalíticas são sensíveis a x_{Ni} variando de 11×10^3 a 28×10^3 kg de PE/molZr·h. A presença de nanopartículas no meio reacional promove uma diminuição na atividade catalítica devido a formação de espécies cataliticamente inativas originadas da interação do catalisador de polimerização com as mesmas. Por outro lado, para uma dada fração molar de níquel, não se observa um efeito particular da nanocarga sobre a atividade catalítica. Os nanocompósitos de PELBD-nanocarga apresentam temperaturas de fusão encontradas entre 124 e 126 °C e a cristalinidade variando de 47 a 53%. Os resultados de análises dinâmico-mecânico (DMA) mostram que os nanocompósitos de PELBD-NTC e PELBD-alumina CAM 9080 apresentaram um aumento significativo no módulo de armazenamento (E') quando comparados aos copolímeros puros. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostram tubos isolados de nanotubos de carbono, e partículas de alumina menores do que 160 nm distribuídas na matriz de polietileno.

ABSTRACT

The present work studied the production of linear low-density polyethylene (LLDPE) from ethylene without the addition of α -olefins comonomers, using the combination of the catalyst precursors Cp_2ZrCl_2 and $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ (Tp^{Ms} = hidridotris(3-mesitylpyrazol-1-yl) upon activation with methylaluminoxane (MAO). Were varied experimental conditions, such as nickel loading mole fraction (x_{Ni}), ethylene pressure and reaction temperature in order to verify the influence of experimental parameters on catalytic activity, thermal properties, mechanical and morphological characteristics of the copolymers produced in homogeneous medium. The binary catalyst system showed to be active in the copolymerization of ethylene with activities dependent x_{Ni} , of ethylene pressure and reaction temperature. The melting temperatures ranged from 135 °C to 119 °C.

After examining the different experimental conditions used for the development of the matrix of LLDPE was investigated the potential and limitations of the production of LLDPE-nanofiller nanocomposites using the methodology of in situ polymerization of ethylene and binary catalytic system Cp_2ZrCl_2 and $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ activated by MAO in the presence of nanofillers such as titanium dioxide, alumina, carbon nanotubes and graphite expanded. The polymerization results showed that the catalytic activities are sensitive to x_{Ni} varying from 11×10^3 to 28×10^3 kg of PE/molZr.h. The presence of nanoparticles in the reaction medium promotes a decrease in catalytic activity, and this fact was attributed to the formation of catalytically inactive species arising from the interaction of the catalyst polymerization with them, as well as increased difficulty of coordination of ethylene to the metal center. Moreover, there is not an effect of the particular type of nanofillers on the catalytic activity. The LLDPE-nanofillers nanocomposites exhibit melting point (T_m) between 124 and 126 °C and crystallinity ranging from 47 to 53%. Studies using dynamic mechanical analysis (DMA) show that the nanocomposites of LLDPE-NTC and LLDPE-alumina CAM 9080 showed an increase in storage modulus (E') as compared to pure copolymers. Transmission electron microscopy micrographs show isolated tubes of carbon nanotubes and alumina particles smaller than 160 nm distributed in the matrix of PE.

1. INTRODUÇÃO

Poliiolefinas, polímeros de hidrocarbonetos saturados, são materiais de grande importância industrial e representam um subconjunto multibilionário da indústria química.¹ Nos últimos anos, o uso de polímeros poliolefinicos apresentou um crescimento em uma ampla série de domínios e aplicações, principalmente no campo de embalagens, acessórios para o lar, brinquedos, artigos médicos e mobiliários para o jardim. O uso de plásticos na vida moderna é inevitável, devido aos seus utilitários versáteis e a quantidade relativamente pequena de energia necessária para a sua produção em comparação com outros materiais, pois eles substituem materiais tais como madeira, papel, cerâmica e vidro em uma ampla variedade de usos, podendo ainda, fornecer novos produtos os quais não podem ser obtidos por nenhum outro tipo de material.² Portanto, é de extrema necessidade o entendimento dos seus processos químicos e sintéticos baseados em processos catalíticos, pois a catálise é a chave para muitas transformações químicas e útil para a síntese de polímeros.

A produção industrial de poliolefinas, em grandes volumes e com baixos custos iniciou na década de 50 com os catalisadores Ziegler-Natta convencionais.³ Os catalisadores Ziegler-Natta mais utilizados são heterogêneos, e são baseados em tetracloreto de titânio suportado em cloreto de magnésio, com trietilalumínio como cocatalisador.⁴ Estes catalisadores possuem diferentes tipos de sítios ativos produzindo polímeros com larga distribuição de peso molecular e incorporação de comonômeros com diferentes composições.⁵

Um maior controle nas propriedades dos polímeros foi possível com o surgimento de uma nova geração de catalisadores Ziegler-Natta, que são os sistemas metalloceno/metilaluminoxano (MAO).⁶ A estrutura básica de um metalloceno é composta por um metal de transição (geralmente zircônio (Zr), titânio (Ti) ou háfnio (Hf)) ligados a dois anéis aromáticos que podem estar ligados ou não por uma ponte (ansa metallocenos). Os ligantes do metal podem ser os mesmos (ciclopentadienila (Cp), indenila (Ind) ou fluorenila (Flu) ou não. Substituições em determinadas posições dos ligantes (R) podem ocorrer, alterando significativamente as características do complexo.⁷ Estes catalisadores, por possuírem apenas um sítio ativo, produzem poliolefinas com polidispersão estreita e com distribuição mais uniforme dos comonômeros do que os catalisadores Ziegler-Natta convencionais.⁸

É relevante mencionar que a partir da década de 90, em virtude da alta demanda e grande necessidade de produção de polímeros com performance que os diferenciasses daqueles até então conhecidos, novas classes de catalisadores começaram a surgir, dentre eles

por exemplo, os catalisadores não-metalocênicos (aqueles que não possuem o ligante ciclopentadienila).

Os catalisadores metalocênicos têm sido estudados na produção de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) através da copolimerização do eteno com olefinas- .⁹ O PELBD é uma das poliolefinas mais amplamente utilizadas em muitas aplicações, especialmente em filmes plásticos. Contudo, em alguns casos, o uso de poliolefinas ou do PELBD é limitado por suas desvantagens tais como baixa força mecânica, baixa resistência térmica e pobres propriedades ópticas.¹⁰ Deste modo, a fim de melhorar as propriedades específicas desses polímeros, a adição de cargas é necessária e esses materiais são conhecidos como compósitos poliméricos. Em particular, os compósitos poliméricos carregados com nanomateriais são conhecidos como nanocompósitos poliméricos.¹⁰ Assim, a dispersão de nanopartículas na matriz polimérica pode produzir materiais com melhores propriedades mecânicas,¹¹ estabilidade térmica,¹² resistência química, propriedades de barreira e condutividade.¹³ Contrariamente à utilização de cargas com dimensões em escala micrométrica, as quais, são necessárias em escala da ordem de 15 a 60 % em peso, o uso de partículas com dimensões nanométricas proporcionam melhores propriedades mecânicas em níveis bem mais baixos (2-5 %) sem comprometer as outras propriedades como as térmicas, ópticas e reológicas.

As cargas nanométricas frequentemente usadas na produção de nanocompósitos de polietileno são argila¹⁴, alumina¹⁵, nanotubos de carbono¹⁶, grafite¹⁷ e dióxido de titânio¹⁸.

Dentre os diferentes métodos de preparação de nanocompósitos, o método de polimerização *in situ* tem recebido uma atenção especial, porém, são poucos os trabalhos envolvendo a produção de nanocompósitos de PELBD, via a metodologia de polimerização *in situ* e copolimerização de monômeros ativados por complexos metalocênicos.¹⁹ Além do processo, anteriormente descrito para a produção do PELBD, um método alternativo o qual tem sido explorado consiste na combinação de catalisadores no qual um dos catalisadores é responsável pela produção *in situ* da olefina- e o outro responsável pela produção do etileno e incorporação da olefina- na cadeia polimérica, sendo este sistema chamado de catálise dual ou tandem.²⁰ Os estudos referentes a produção de nanocompósitos de PELBD via polimerização *in situ* através da combinação de catalisadores de oligomerização e polimerização são praticamente inexistentes, apenas um trabalho foi relatado por Claes e colaboradores em 2008.²¹

Neste contexto, mostra-se extremamente importante e inovador desenvolver um estudo abordando as potencialidades e limitações na produção de nanocompósitos de PELBD, utilizando a metodologia de polimerização *in situ* do polietileno via catálise tandem.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. POLIETILENO

A estrutura do polietileno é a mais simples dentre os hidrocarbonetos poliméricos. Sua estrutura plana na fase cristalina obedece a conformação zigzag, sendo constituída pela repetição do monômero $-(CH_2)_n-$ e finalizada com grupos CH_3 . O polietileno (PE) é um polímero termoplástico, parcialmente cristalino, geralmente branco e opaco, de aplicação geral e com propriedades que dependem da quantidade relativa das fases amorfa e cristalina.

A produção comercial do polietileno iniciou em 1937, com o depósito de uma patente pela empresa inglesa ICI (Imperial Chemical Industrial Ltd.). O polietileno produzido pelo processo ICI foi denominado de polietileno de baixa densidade (PEBD) obtido pela polimerização do etileno a altas pressões.²² A partir de 1954, polietilenos com estrutura linear, polietileno linear de alta densidade (PEAD), começaram a ser produzidos em condições de baixas pressões e temperaturas devido à utilização de catalisadores de óxido metálico (Processo Phillips)²³ e de catalisadores de metais de transição (Processo Ziegler-Natta).^{3b} No final dos anos 70 começaram a ser comercializados polímeros olefínicos com estruturas intermediárias ao do PEAD e do PEBD, os polietilenos lineares de baixa densidade (PELBD) obtidos por processo Ziegler-Natta a partir da copolimerização do etileno com uma olefina.²⁴ Um maior controle sobre o processo e a produção de PE com distribuição de massa molar mais estreita foi alcançada no final dos anos 80, com a utilização dos catalisadores metalocênicos. Em 1993, a Dow Chemical introduziu os catalisadores homogêneos de geometria restrita para produzir PE com olefinas- do tipo octeno-1.²⁵

Os polietilenos caracterizam-se por apresentarem desde cadeias muito pouco ramificadas até cadeias altamente ramificadas, o que implica em propriedades físicas, ópticas e mecânicas diferenciadas. Estes materiais podem ser classificados quanto à sua densidade²⁶ e presença de ramificações em até cinco tipos:²⁷

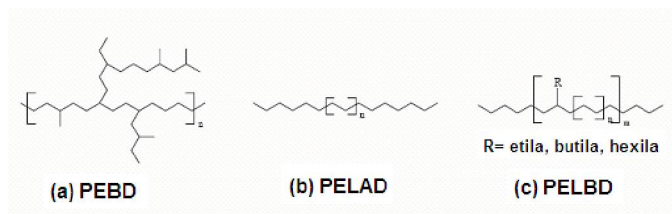


Figura 1. Estrutura dos tipos de polietileno.

- ✓ Polietileno de Alta Densidade (PELAD): Caracteriza-se por possuir cadeias lineares e alta cristalinidade, o que permite um empacotamento eficiente das cadeias e alta densidade ($0,962 - 0,968 \text{ g/cm}^3$).²⁸ É rígido, resistente ao calor e possui boa resistência ao impacto. É produzido através da polimerização do etileno utilizando catalisadores Ziegler-Natta ou Phillips (Figura 1 (b)). A maior aplicação desse polietileno é em sacolas, frascos, bombonas e tubos, dentre outras.
- ✓ Polietileno de Baixa Densidade (PEBD): Caracteriza-se por conter longas cadeias ramificadas aleatórias, às vezes tão longas quanto a cadeia principal do polímero. O empacotamento das suas cadeias é bem menos eficiente que o PEAD, obtendo-se polietilenos com cristalinidade e densidade ($0,912 - 0,925 \text{ g/cm}^3$)²⁸ inferiores. A sua maior aplicação é no segmento de filmes para embalagens devido à baixa cristalinidade e alta transparência. Apresenta tenacidade, alta resistência ao impacto, flexibilidade, boa processabilidade e estabilidade. É produzido por polimerização radicalar, sob condições de 1000-3000 atmosfera e 200 a 300 °C (Figura 1 (a)).
- ✓ Polietileno de Ultra Baixa Densidade (PEUBD): São resinas poliolefínicas sintetizadas com catalisadores metalocênicos. Contém ramificações longas obtidas pela incorporação de octeno-1 em reações de copolimerização.
- ✓ Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM): Caracteriza-se por possuir longas cadeias, sem ramificações e alta densidade. Apresenta boa resistência à abrasão, corrosão, alta dureza e baixo coeficiente de atrito. É produzido utilizando catalisadores do tipo Ziegler-Natta.
- ✓ Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD): Caracteriza-se por possuir ramificações curtas e uniformes ao longo da cadeia polimérica principal. Possui boas propriedades mecânicas e elevada capacidade de selagem a quente para produção de filmes (Figura 1 (c)).

2.2. POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE

O polietileno linear de baixa densidade (PELBD) é uma das mais importantes poliolefinas comerciais da indústria petroquímica, e o seu consumo tem crescido substancialmente na última década.²⁸ Apresenta uma arquitetura molecular intermediária à do polietileno de alta densidade e a do polietileno de baixa densidade, e densidade de $0,920 - 0,940 \text{ g/cm}^3$,²⁹ Figura 1 (c). Tipicamente, as resinas de PELBD são produzidos na indústria, com três classes de catalisadores: catalisadores Ziegler, catalisadores metalocênicos

(Kaminsky e Dow), e catalisadores de óxido de cromo (Phillips),³⁰ pela copolimerização do etileno com olefinas- , tais como buteno-1, hexeno-1, octeno-1, conforme Figura 2.

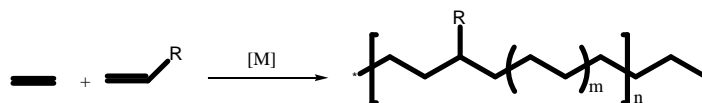


Figura 2. PELBD obtido por um catalisador e dois monômeros.

O número e o comprimento das ramificações curtas formadas na copolimerização dependem da concentração e do tipo de comonômero utilizado, enquanto que a distribuição das ramificações na cadeia polimérica depende das condições de polimerização e do tipo de catalisador. O catalisador empregado nas reações de polimerização tem um efeito significativo sobre a distribuição das ramificações curtas. Essa distribuição depende da estrutura e dos centros ativos do catalisador, além das condições de polimerização. Catalisadores ativados por metilaluminoxano (MAO) mostram uma atividade muito elevada na copolimerização de etileno e produzem polímeros com estreita distribuição de peso molecular e estreita distribuição de comonômeros,^{8a-c} como consequência destes apresentarem todos os sítios ativos idênticos em reatividade. Ao contrário, os catalisadores Ziegler-Natta tradicionais apresentam um centro metálico ativo que pode ocupar uma grande variedade de sítios na estrutura cristalina do catalisador, deste modo apresentam sítios catalíticos com diferentes reatividades fornecendo polímeros com ampla distribuição de peso molecular. Assim, o sistema catalítico utilizado influencia não apenas a estrutura do polímero, mas também outras características tais como peso molecular, distribuição de peso molecular, densidade e distribuição de comonômero na cadeia polimérica.

O PELBD produzido com catalisador metalocênico com uniforme composição de etileno-olefina- foi primeiramente reportado pela Exxon Chemical Co. em 1990. O crescimento do PELBD baseado em catalisadores metalocênicos foi rápido, e uma parte notável do PELBD produzido no mundo é através do uso destes catalisadores.³⁰

As ramificações de cadeia curta exercem influência tanto no PELBD como no PEBD, sobre a morfologia e algumas propriedades físicas tais como rigidez, densidade, dureza, e resistência à tração. Isso ocorre porque a estrutura ramificada de algumas regiões das moléculas impede um arranjo perfeitamente ordenado das cadeias. O baixo teor de ramificações curtas e a ausência de ramificações longas no PELBD resulta em um aumento no

seu grau de cristalinidade quando comparado ao PEBD. Por essa razão, as ramificações de cadeias curtas controlam a cristalinidade dos polímeros e a morfologia dos cristais. Com cadeias lineares e baixo grau de ramificações curtas, o PELBD cristaliza em lamelas mais ordenadas e mais espessas do que o PEBD, em consequência, o PELBD apresenta melhores propriedades mecânicas e maior temperatura de fusão. Porém, em decorrência da maior resistência ao cisalhamento e a maior susceptibilidade à fratura no fundido, o seu processamento é mais difícil comparado ao PEBD.²⁸

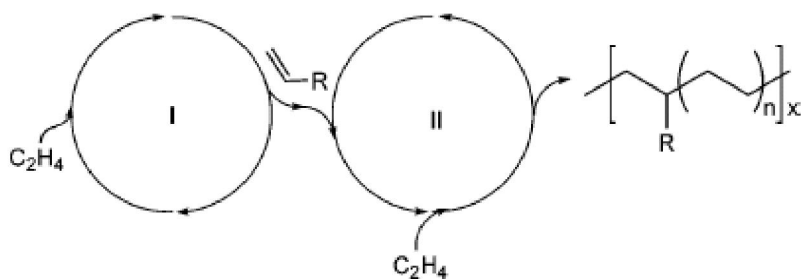
O PELBD é amplamente utilizado em muitas aplicações tais como: filmes para uso industrial, fraldas descartáveis e absorventes, lonas em geral, brinquedos, artigos farmacêuticos e hospitalares, revestimentos de fios e cabos.²⁸

2.3. CATÁLISE TANDEM APLICADA A PRODUÇÃO DO PELBD

A catálise tandem constitui um desafio para os químicos sintéticos e torna-se cada vez mais importante para a produção de novos materiais tais como copolímeros com microestrutura controlada, especialmente em termos de comprimento e distribuição de ramificações. Consiste na ação cooperativa de dois ou mais precursores catalíticos em um único reator para produzir um produto inacessível por só um catalisador.³¹

Este processo de combinar dois ou mais catalisadores em um mesmo reator para síntese do PELBD através da copolimerização *in situ* do etileno requer apenas o uso de um monômero, o etileno, e foi primeiramente reportada por Beach e Kission³² nos anos 80.

No processo catalítico tandem, etileno é oligomerizado a olefina- com um catalisador (I) e é copolimerizado com o oligômero obtido para produzir PELBD com o outro catalisador (II), conforme esquema 1.



Esquema 1. Esquema genérico da catálise tandem para produção de PELBD.³³

Diferentes combinações de catalisadores de oligomerização e copolimerização têm sido investigados.³⁴ Infelizmente a pobre compatibilidade catalítica, a instabilidade catalítica devido à interferência dos catalisadores e cocatalisador e pobre seletividade do catalisador de oligomerização a olefinas- têm limitado suas aplicações.³⁵ Apesar dessas dificuldades encontradas, uma grande variedade de combinações de catalisadores de metais de transição sob diferentes condições experimentais tem sido empregadas com sucesso no processo tandem para produzir materiais que abrangem desde polietileno linear de baixa densidade a elastômeros de polietileno de ultra baixa densidade.^{36,37}

Trabalhos da Dow e Exxon demonstraram que os precursores catalíticos do tipo “constrained geometry” (CGC) exercem excelente capacidade para produzir PELBD pela copolimerização de olefinas- e etileno, Figura 3.³⁸

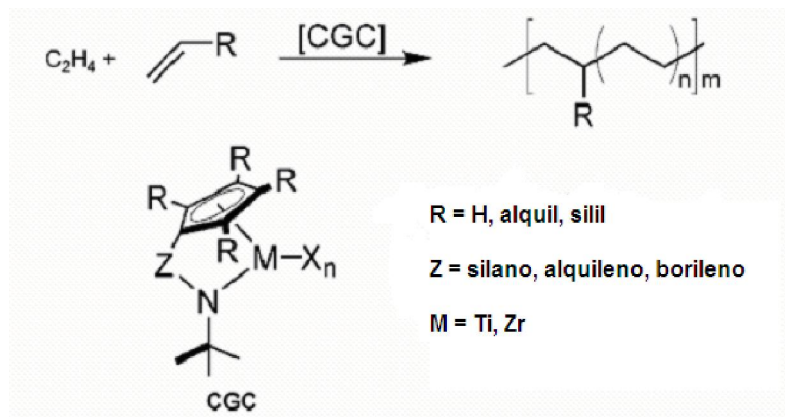


Figura 3. Copolimerização do etileno com olefina- utilizando catalisadores CGC.

A produção de poli[etileno-co-(1-butenno)] usando apenas etileno como monômero foi descrito por Bazan e colaboradores³⁹ combinando $[(C_6H_5)_2PC_6H_4C(OB-(C_6F_5)_3)O-^2P,O]Ni(^3-CH_2CMeCH_2)$ (1) e $[(^5-C_5Me_4)SiMe_2(^1-NCMe_3)]TiMe_2$ (2) ativados por $B(C_6F_5)_3$. O composto (1) é ativo na dimerização do etileno produzindo predominantemente buteno-1. A polimerização do etileno usando o sistema catalítico 1/2/ $B(C_6F_5)_3$ produziu polímeros com alto peso molecular e distribuição de peso molecular monomodal (Figura 4) . Sob condições apropriadas (20 °C, $P_{etileno} = 3 \text{ atm}$, $x_{Ni} = 0,30$), esse sistema é capaz de produzir ramificações resultantes da inserção de buteno-1, e o grau de ramificação no polímero depende linearmente da fração molar do precursor catalítico.⁴⁰

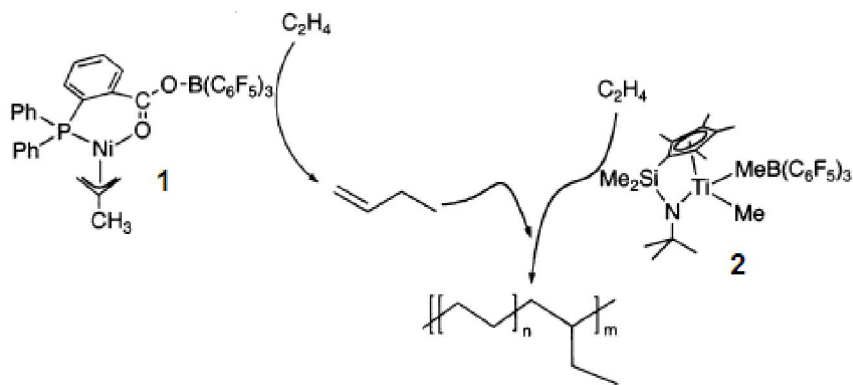


Figura 4. Produção de PELBD usando a combinação de 1 e 2.

Fink e colaboradores⁴¹ também investigaram o uso de compostos contendo um complexo de níquel 2 -P,O para a oligomerização do etileno e foram encontradas condições que levam a geração de buteno-1 e hexeno-1. Uma variedade de zirconocenos ativados com MMAO foram usados como catalisadores de copolimerização.

Passaglia e colaboradores⁴² têm relatado a produção de PELBD a partir do etileno, combinando catalisadores de cobalto contendo diferentes ligantes com catalisadores metalocênicos de Zr e Ti. Em 2005, o seu grupo produziu uma variedade de polietilenos ramificados, desde PELBD semicristalino a amorfo, sob diferentes condições experimentais. O sistema emprega um complexo de cobalto(II)iminopiridil, $\text{CoCl}_2(\text{N}_2^{\text{BT}})$ ($\text{N}_2^{\text{BT}} = [1-(6\text{-benzo}[b]\text{tiofenil-2-il-piridina-2-il-etilideno})-(2,6\text{-diisopropil-fenil)-amina}]$)⁴³ (3) e um precursor catalítico do tipo “constrained geometry” (CGC) de Ti(IV), $\text{TiCl}_2[{}^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2(\text{}^t\text{BuN})]$ (4) na presença de MAO a 30 °C, representados na Figura 5. Foi observado que a extensão de incorporação, o número e o tipo de ramificações são proporcionais a fração molar de cobalto (x_{Co}) empregada, a qual apresenta grande influência no controle da produtividade e nas características do material.

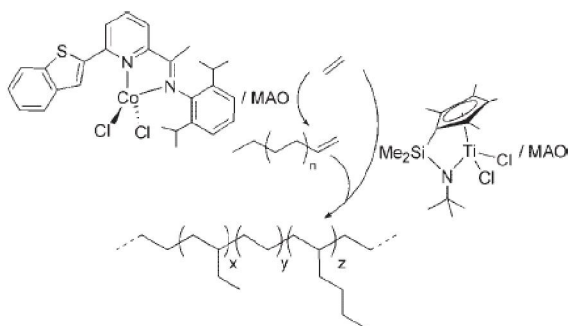


Figura 5. Processo de copolimerização tandem empregando catalisadores 3 e 4.

Em um trabalho mais recente,⁴⁴ do mesmo grupo, foi possível controlar o tipo de ramificação inserida na cadeia polimérica através da pressão de eteno e do tipo de ligante empregado. Foi produzido PELBD contendo exclusivamente ramificações etil por meio do emprego de precursores catalíticos de oligomerização CoCl_2 modificado com ligantes 6-organil-2-(imino)piridina (5a-c) e dicloreto de bis(ciclopentadienila) zircônio (IV) (6) como precursor de copolimerização usando metilaluminoxano como ativador, Figura 6. O maior número de ramificações etil foi obtido para o sistema empregando o catalisador 5 a/6 a 2 bar de eteno.

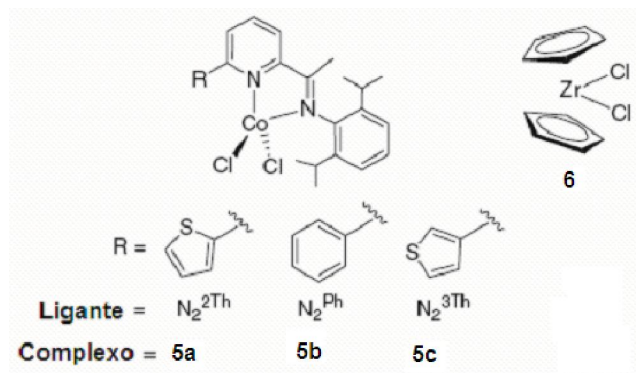


Figura 6. Complexos (imino)piridina CoCl_2 (5a-c) e Cp_2ZrCl_2 (6) para copolimerização do etileno.

Em 2003, Casagrande Jr. e colaboradores⁴⁵ mostraram que é possível produzir diferentes tipos de polietileno ramificado utilizando a combinação dos precursores catalíticos $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ ($\text{Tp}^{\text{Ms}} = \text{HB}(3\text{-mesitil-pirazolil})^3$], o qual é um catalisador altamente seletivo na oligomerização do etileno com Cp_2ZrCl_2 , que copolimeriza etileno com olefina-, para produzir polietileno com ramificações de cadeia curta na presença de MAO/TMA (TMA = trimetilalumínio) como cocatalisador. As reações de copolimerização realizadas, variando a fração molar dos precursores catalíticos, mostraram que as atividades e as propriedades dos polímeros são sensíveis a esse parâmetro. Os polietilenos obtidos variam desde polietileno linear de alta densidade até polietileno linear de baixa densidade, com diferentes quantidades de incorporação de buteno-1 e hexeno-1.

Catalisadores de cromo também são utilizados para produção de polietileno linear de baixa densidade por copolimerização do etileno/octeno-1. Catálise tandem do *bis*(difenilfosfina)amina-cromo, como catalisador de oligomerização, com os metallocenos $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$ e *rac*- $\text{EtIn}_2\text{ZrCl}_2$ foram utilizados na copolimerização do

etileno/hexeno-1 ou etileno/octeno-1.⁴⁶ Foi observado que a razão entre o catalisador de oligomerização e de polimerização, bem como a temperatura de reação empregada influenciam na quantidade de olefina- formada, e assim, conseqüentemente o tipo de copolímero produzido.

Copolímeros de etileno/hexeno-1 foram sintetizados com um catalisador de trimerização *bis*-(2-dodecilsulfoniletil)amina- CrCl_3/MAO (7/MAO) e um catalisador de copolimerização $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ (8/MAO) a pressão atmosfera.⁴⁷ O catalisador 7 trimeriza etileno com alta atividade e excelente seletividade na presença de uma quantidade relativamente pequena de MAO. O ajuste da relação Cr/Zr e temperatura de reação rendeu várias densidades de ramificações e, portanto, diferentes temperaturas de fusão.

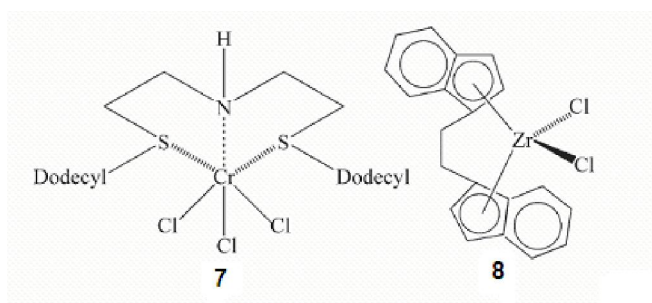


Figura 7. Precursores catalíticos *bis*-(2-dodecilsulfoniletil)amina- CrCl_3 (7) e (8).

Ning e colaboradores⁴⁸ reportaram um sistema catalítico altamente seletivo, *bis*(difenílfosfina)ciclohexilamina/ $\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{MAO}$ para a síntese de hexeno-1 e octeno-1, e um catalisador metalocênico de copolimerização, o *rac*- $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ para a síntese dos copolímeros de etileno/octeno-1. A variação na razão molar dos catalisadores e nas condições de polimerização possibilitam obter uma série de polietilenos ramificados com temperatura de fusão de 101,1 – 134,1 °C e densidade de 0,922 – 0,950 g/cm^3 .

Complexos não-metalocênicos, como β -dicetona têm sido usados em sistemas catalíticos tandem. Yan e colaboradores⁴⁹ empregaram um sistema consistindo de um catalisador com dois diferentes ativadores na preparação de polietileno ramificado. Esse sistema é formado pelo precursor catalítico diclorobis(β -dicetona) zircônio (complexos I, II, III, conforme Figura 8) ativado com cloreto de dietilalumínio (AlEt_2Cl) e metilaluminoxano (MAO) (ou triálquilaluminio AlR_3) para formar espécies ativas de oligomerização e copolimerização. Estudos de oligomerização do etileno catalisado pelos complexos β -dicetona zircônio e AlEt_2Cl apresentaram uma seletividade acima de 70% a olefina- (buteno-1, hexeno-1, octeno-1). Baseados nos resultados de oligomerização, o sistema catalítico

diclorobis(-dicetona)zircônio/AIEt₂Cl/MAO pode ser utilizado na preparação de polietileno ramificado a partir do etileno, sob diferentes condições reacionais, tais como variação do cocatalisador, da razão molar do AIEt₂Cl e MAO, e razão molar do catalisador e cocatalisador.

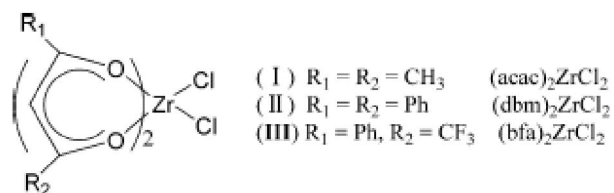


Figura 8. Complexos de diclorobis(-dicetona) zircônio.

Um sistema tandem empregando o complexo II (derivado do diclorobis(-dicetona) zircônio), ou um precursor catalítico metalocênico, o *bis*(indenil)zircônio dicloreto [Et(Ind)₂ZrCl₂] (Figura 9) ativados por AIEt₂Cl e MAO também foi descrito recentemente por Liu.⁵⁰ Os resultados de polimerização confirmam a presença de espécies ativas de oligomerização e copolimerização no sistema catalítico para a formação de polietileno ramificado, chegando a valores de T_m de 107,6 °C. Estes estudos mostram que a catálise tandem não é limitada a combinação de dois ou mais catalisadores, podendo um único precursor catalítico com dois diferentes ativadores também serem usados como sistema catalítico tandem para produzir polietileno ramificado *in situ*.

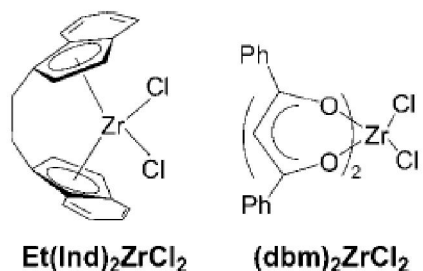


Figura 9. Complexo de diclorobis(-dicetona) zircônio, (dbm)₂ZrCl₂, e precursor catalítico metalocênico [Et(Ind)₂ZrCl₂].

Muitos dos trabalhos envolvendo sistemas catalíticos tandem descrevem o uso de catalisadores metalocênicos suportados. Isto porque o uso dos catalisadores metalocênicos nos processos industriais de produção de poliolefinas tem sido bastante limitado, por serem sistemas homogêneos. Algumas limitações são: o fato de ser uma polimerização em solução que requer o

uso de grandes quantidades de solvente, a morfologia do polímero não é controlada e também os altos custos, decorrentes do grande volume de MAO requerido para ativar o catalisador, visto que o MAO é um reagente caro e também deixa um resíduo de Al nos produtos, necessitando ser separado. Além disso, os polímeros produzidos via metallocenos apresentam baixa processabilidade devido à estreita distribuição de pesos moleculares. A estreita distribuição melhora algumas propriedades dos polímeros, mas aumenta a viscosidade dos mesmos, aumentando o tempo e a energia de processamento.⁵¹ Ainda, como a maioria das plantas industriais em operação emprega processos de polimerização, como em fase gasosa ou em suspensão, utilizando catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos, a substituição desses catalisadores por metallocenos seria mais conveniente se as plantas industriais atuais pudessem ser utilizadas sem modificações, isto é, suportando os catalisadores metalocênicos. Com este procedimento, seria esperado também uma redução na quantidade de MAO utilizado. Muitos estudos nos quais os catalisadores metalocênicos são suportados em compostos inorgânicos (com ou sem MAO) e em suportes orgânicos têm sido descritos.⁵² O desafio destes estudos se baseia no desenvolvimento desses catalisadores heterogeneizados que mantenham a mesma atividade catalítica, com o mesmo controle estereoquímico e habilidade para produzir polímeros homogêneos apresentados pelos catalisadores metalocênicos. A escolha do suporte também pode favorecer a obtenção de polímeros com tamanho e forma semelhantes aos obtidos nos grânulos do produto após a peletização.

2.4. NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Os nanocompósitos poliméricos (NCP) são uma nova classe de compósitos com propriedades ainda melhores (propriedades mecânicas, rigidez, estabilidade térmica, resistência química e propriedades de barreira),⁵³ quando comparados aos materiais compósitos convencionais. Isso se dá devido ao fato de possuírem a fase de reforço com pelo menos uma das suas dimensões na escala nanométrica (10^{-9} m),⁵⁴ apresentando uma área superficial elevada que promove melhor dispersão na matriz polimérica e por isso uma melhoria das propriedades físicas do compósito. Os componentes de um nanocompósito podem ser de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou ainda orgânica/orgânica.⁵⁵ A incorporação de cargas em polímeros origina materiais com maior resistência mecânica,⁵⁶ maior estabilidade térmica,⁵⁷ ou com propriedades ópticas,⁵⁸ magnéticas⁵⁹ ou elétricas⁶⁰ superiores. Uma das aplicações buscadas para os nanocompósitos é na substituição do aço ou alumínio em partes da estrutura de veículos como uma busca na redução do seu peso.⁶¹ Ao se utilizar cargas com dimensões em escala micrométrica, é

necessário um nível de carga na ordem de 15 a 60 % para aumentar as propriedades mecânicas, mas pode prejudicar outras propriedades como as térmicas, ópticas e reológicas. As propriedades mecânicas de um polímero reforçado são determinadas primeiramente pelas propriedades de reforço de carga, da matriz do polímero, a natureza e a força de ligação interfacial entre a carga e a matriz, e a área da ligação interfacial. Essa área de ligação interfacial é determinada pela razão de aspecto (largura/espessura) das partículas. Assim, partículas com dimensões nanométricas melhorarão as propriedades mecânicas em níveis bem mais baixos (2-5 %) sem comprometer as outras propriedades.⁶²

Na obtenção de nanocompósitos, a distribuição, que está relacionada com a homogeneidade da amostra, e a dispersão (desaglomeração) da nanocargas são condições essenciais para obter materiais com melhores propriedades quando comparados aos convencionais. Isto devido ao fato de uma má distribuição da nanocarga na matriz atuar como concentrador de tensões, podendo até agir negativamente nas propriedades do material. Adicionalmente, se a dispersão não for apropriada, o contato entre a grande área superficial das nanocargas e a matriz é comprometido, e os agregados de nanocarga podem atuar como defeitos no material.

Nanocompósitos poliméricos podem ser preparados por diferentes métodos, como mistura por fusão,⁶³ mistura por dissolução⁶⁴ e polimerização *in situ*.⁶⁵ Este último, por se tratar de um processo de polimerização via síntese direta na presença de cargas, está sendo considerado uma metodologia eficaz na produção de nanocompósitos poliméricos.⁵⁶

a. Mistura por dissolução: consiste na dispersão das partículas em um solvente e/ou então são misturados com uma solução polimérica por mistura mecânica, agitação magnética, sonificação ou uma combinação destas técnicas.⁶⁶

b. Mistura por fusão: A mistura em polímero fundido é bastante utilizada para fabricar compósitos a partir de polímeros termoplásticos. Neste processo as (nano)cargas são dispersas em uma matriz polimérica pelo efeito de cisalhamento gerado durante o processamento do polímero fundido. Ainda, quando a formação de um nanocompósito polimérico é obtido, um terceiro componente tem que ser adicionado para promover melhor compatibilidade entre o polímero e a argila.⁴⁷ A desvantagem desta técnica é que as (nano)cargas podem ser danificadas.

c. Polimerização *in situ*: Uma atenção especial tem sido dada a metodologia denominada de polimerização *in situ*, isto porque, neste processo as nanopartículas/nanocargas, o iniciador de polimerização/catalisador e o monômero são colocados diretamente no reator de polimerização. Em contraste com a alta viscosidade dos polímeros no estado fundido, o meio

reacional da polimerização *in situ* apresenta muito menor viscosidade e permite desta forma uma melhor dispersão das nanopartículas/nanocargas proporcionando uma melhor compatibilidade entre as fases. Além disso, a polimerização *in situ* pode produzir nanocompósitos com um maior teor de nanocargas.⁵⁶

Esta estratégia tem sido utilizada na produção de uma enorme gama de nanocompósitos poliméricos economicamente importantes, tais como: poli(metil metacrilato),⁶⁷ polilactatos,⁶⁸ poliuretanas,⁶⁹ poli(ϵ -caprolactona),⁷⁰ e poliestireno.⁷¹ Além disso, esta metodologia tem sido extremamente utilizada na produção de nanocompósitos contendo poliolefinas apolares, apesar de suas propriedades hidrofóbicas que dificultam uma perfeita interação com a superfície das nanocargas.⁵⁶

Inúmeras cargas inorgânicas e orgânicas têm sido utilizadas na produção de nanocompósitos poliméricos. A seguir serão discutidos aspectos relacionados as cargas utilizadas neste trabalho, visando principalmente apresentar os estudos que estão sendo descritos na literatura em relação a produção de nanocompósitos de polietileno, obtidos via polimerização *in situ*.

2.4.1. Nanocompósitos Polietileno/Grafite

2.4.1.1. Grafite – Aspectos Gerais

O átomo de carbono é um elemento singular de várias formas, sendo a base da química orgânica e das formas de vida. O carbono pertence ao grupo 14 da tabela periódica, tem caráter não-metálico, é tetravalente, possui seis elétrons que ocupam os orbitais $1s^2$, $2s^2$ e $2p^2$. O orbital $1s^2$ contém 2 elétrons centrais fortemente unidos ao núcleo. Os outros 4 elétrons menos ligados ao núcleo ocupam os orbitais de valência $2s^2 2p^2$. Na fase cristalina, os elétrons de valência originam os orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ que são importantes na formação de ligações covalentes em materiais compostos de átomos de carbono. Visto que a diferença de energia entre os níveis superiores do orbital $2p$ e os inferiores $2s$ no carbono é muito pequena comparada com as energias das ligações químicas, as funções de onda eletrônicas para esses 4 elétrons podem se fundir, modificando a ocupação dos orbitais atômicos $2s$ e de três orbitais $2p$ de maneira à incrementar a energia de ligação do C com os átomos vizinhos. A mistura entre orbitais atômicos $2s$ e $2p$ é chamada hibridização, sendo que a mistura de um único elétron $2s$ com 1, 2 ou 3 elétrons $2p$ é chamada hibridização sp^n , sendo $n = 1, 2$ ou 3 .

Portanto, possíveis hibridizações podem ocorrer no carbono: sp , sp^2 e sp^3 , enquanto que os outros elementos do grupo 14, como o germânio (Ge), exibem primariamente apenas

hibridização sp^3 . Os vários estados de ligação estão relacionados com determinados arranjos estruturais, de maneira que as ligações sp originam estruturas lineares, as sp^2 produzem estruturas planares e as ligações sp^3 , estruturas tetraedrais.

Desta forma, o carbono apresenta grande versatilidade e um grande número de configurações e compostos podem ser formados, o que justifica o constante interesse em seu estudo. Pode ser encontrado na natureza de diversas formas alotrópicas, como grafite, diamante, amorfo, fulerenos ou nanotubos.

O grafite é uma das suas formas alotrópicas mais estáveis (Figura 10), no qual os átomos de carbono formam um arranjo hexagonal plano. Cada átomo está ligado a outros três através de ligações com hibridizações sp^2 sendo a distância de ligação entre os carbonos do plano igual a 1,42 Å. Entre os planos paralelos temos ligações fracas tipo (interações tipo van der Waals), e a distância entre os planos paralelos de carbono é de 3,35 Å. A formação de sistemas lamelares na estrutura do grafite confere a este material propriedades superiores tais como dureza planar, $E \sim 1\text{TPa}$, propriedades elétricas, $\sim 10^6 (\text{ohm.cm})^{-1}$ e propriedades térmicas, $\sim 400 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. A alta razão de aspecto das folhas de grafite individuais (grafenos) indicam que o grafite pode melhorar consideravelmente as propriedades mecânicas e de barreira aos gases, se este estiver bem disperso na matriz polimérica.

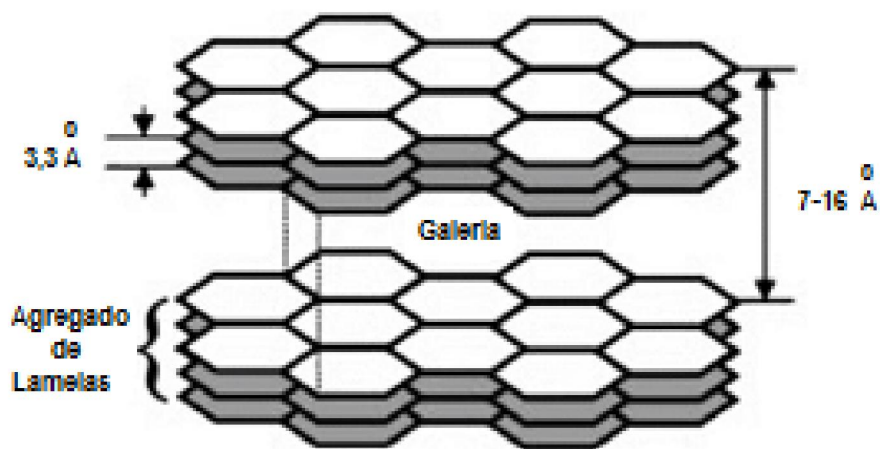


Figura 10. Representação da estrutura do grafite.

2.4.1.2. Produção de Nanocompósitos PE/Grafite

Estruturalmente análogas às camadas de silicatos o grafite tem o potencial para ser uma excelente nanocarga sob a forma de grafeno ou agregados de nanolâminas. Os nanocompósitos polímero/grafite são interessantes, principalmente, devido as suas potenciais propriedades condutoras. O grafite natural não pode ser utilizado como nanocarga devido à natureza das interações intermoleculares existentes nas camadas do grafite, bem como ao espaçamento entre elas (3,35 Å).⁷² Por esse motivo é difícil preparar nanocompósitos por intercalação direta, sendo necessária a modificação do grafite natural para grafite expandido ou esfoliado. Essa modificação pode ser realizada através da intercalação com diversas espécies químicas, como por exemplo, ácido sulfúrico e ácido nítrico. O grafite obtido é chamado de composto de grafite intercalado (GIC) e será utilizado para a obtenção do grafite expandido.⁷³ A esfoliação do grafite é um processo em que o grafite expande ao longo das camadas de carbono, resultando em um material inchado com baixa densidade e elevada resistência à temperatura,⁷⁴ obtido por um rápido aquecimento do GIC. O grafite esfoliado tem uma boa afinidade por compostos orgânicos e polímeros, e devido a isso alguns monômeros e polímeros podem ser absorvidos para os poros e galerias do grafite expandido.⁷⁵

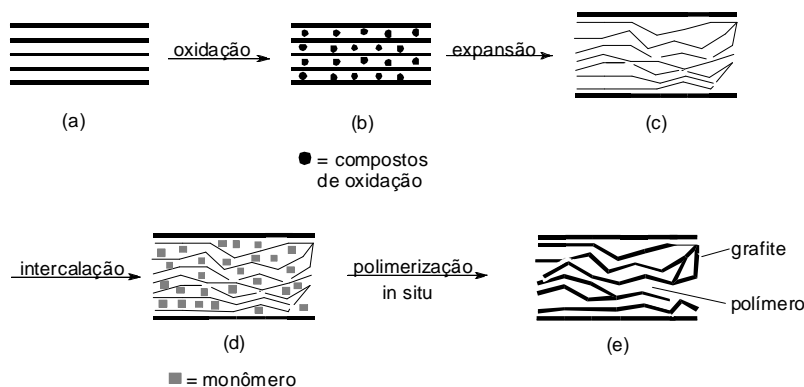


Figura 11. Diagrama esquemático da mudança de estrutura das partículas de grafite durante o processamento.⁷⁶

Galland e colaboradores⁷⁷ estudaram a síntese de nanocompósitos de PEAD/grafite através de polimerização *in situ*, utilizando o catalisador metalocênico Cp_2ZrCl_2 (dicloreto de *bis*(ciclopentadienil)zircônio (IV)/MAO. A Figura 12 mostra um esquema a respeito da modificação que sofreu a estrutura do grafite, desde o floco natural até a obtenção das nanolâminas. Esse esquema relaciona as imagens de microscopia eletrônica de varredura

(MEV) obtidas de cada etapa do processo de preparação das nanolâminas de grafite com sua estrutura cristalina. A imagem da Figura 12a mostra a micrografia de perfil de um floco de grafite e o que pode ser constatado é que o floco apresenta as camadas extremamente próximas, dando a impressão de ser apenas uma camada. Quando esse floco sofre o tratamento químico se verifica que ele possui muitas camadas (Figura 12b). O agente intercalante que é inserido nas superfícies das lâminas faz com que ocorra uma pequena separação entre as camadas, como pode ser visto na imagem de perfil de um floco de grafite intercalada (Figura 12b). Além disso, o tratamento químico faz com que ocorra a formação de grupos polares devido à oxidação das ligações duplas entre os átomos de carbono das lâminas de grafite. A presença de grupos funcionais contendo oxigênio facilita as interações químicas e físicas entre o grafite e o cocatalisador (MAO). Essa etapa de intercalação é tão importante no processo de preparação das nanolâminas de grafite, porque, além de facilitar a interação com o MAO, está diretamente relacionada com a expansão do grafite. Os agentes intercalantes, quando submetidos a um choque térmico, se decompõem e fazem com que ocorra uma grande separação entre as lâminas de grafite. A eficiência dessa etapa, ou seja, o quanto as lâminas irão se separar depende da quantidade de agentes intercalantes inseridos durante a etapa de intercalação.

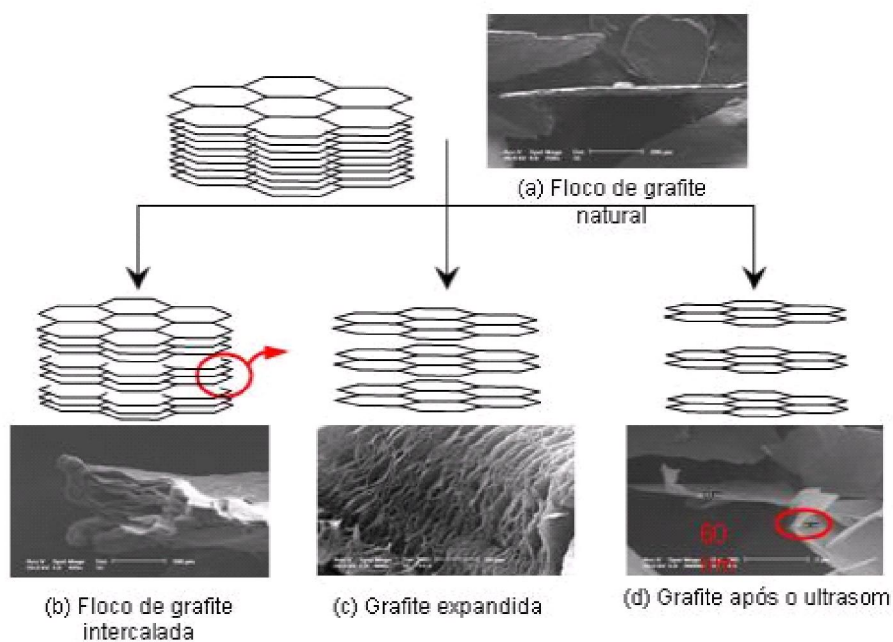


Figura 12. Esquema da modificação da estrutura da grafite após os tratamentos químico e térmico.

Como pode ser visto na imagem da Figura 12c, o grafite expandido é formado basicamente por lâminas paralelas que colapsaram e deformaram-se desordenadamente, resultando em vários poros de diferentes tamanhos. A formação de grafite com dimensões nanométricas foi conseguida após deixar o grafite expandido em um banho de ultrassom por 8 h (Figura 12d).

Desta forma, os nanocompósitos podem ser intercalados ou esfoliados da estrutura do grafite. Nos nanocompósitos intercalados as lamelas mantêm uma estrutura ordenada, enquanto este ordenamento é perdido nos nanocompósitos esfoliados. A formação de nanocompósitos esfoliados parece levar a um grande desenvolvimento das propriedades mecânicas, por outro lado os compostos intercalados têm mostrado ser termicamente mais estáveis.⁷⁸

Vários estudos têm sido relatados na produção de nanocompósitos de polietileno/grafite. Jérôme e colaboradores⁷⁹ prepararam nanocompósitos de polietileno/grafite através da combinação direta no reator de complexos metalocênicos com o grafite, comparando este sistema com uma segunda série de nanocompósitos obtidos via polimerização *in situ*, no qual o sistema catalítico titanoceno/MAO, fixado na superfície do grafite, promove a polimerização do etileno. Os nanocompósitos preparados através da polimerização do etileno na presença de grafite não modificado com o MAO apresentaram diferentes morfologias, dependendo da quantidade de grafite empregado. Por outro lado, através da polimerização *in situ* foi possível obter materiais muito mais definidos, mesmo utilizando maiores quantidades de grafite, além de uma distribuição de grafite mais homogênea. Eles também realizaram uma série de experimentos usando grafite não tratado e grafite previamente tratado com MAO. Os resultados mostraram que é possível fixar uma quantidade relativamente alta de MAO no grafite devido às interações entre o Al do ácido de Lewis MAO e a superfície rica em elétrons do grafite.⁸⁰

Estudos envolvendo a produção de nanocompósitos de PELBD/grafite são poucos. Drzal e colaboradores⁸¹ estudaram a fabricação de nanocompósitos de PELBD contendo grafite expandido em diferentes conteúdos de carga via síntese de mistura em solução e fusão e caracterizaram as propriedades mecânicas, elétricas e morfológicas. Os produtos obtidos apresentaram excelentes propriedades mecânicas e condutividade elétrica com alto conteúdo de grafite (maior que 15 %). Em outro estudo do mesmo grupo,⁸² utilizando condições experimentais similares, sistemas com 5 e 12 % apresentaram alta estabilidade térmica.

2.4.2. Nanotubos de Carbono (NTC)

2.4.2.1. Aspectos Gerais

Até meados dos anos 80, conheciam-se apenas duas formas alotrópicas do carbono no estado sólido: grafite e diamante. Em 1985, Kroto e colaboradores sintetizaram em laboratório uma terceira forma: um arranjo de 60 átomos de carbono covalentemente ligados (C_{60}), os fulerenos. Os fulerenos consistem de arranjos covalentes de átomos de carbono em hexágonos e pentágonos que dão forma a uma geometria esférica.⁸³ Em 1991, por acaso, durante a síntese de fulerenos foi descoberta uma nova forma alotrópica do carbono pelo pesquisador japonês Sumio Iijima e sua equipe da NEC Corporation,⁸⁴ os nanotubos de carbono. Utilizando técnicas de microscopia eletrônica, Iijima observou, em amostras obtidas em experimentos de descarga de arco utilizando eletrodos de grafite, estruturas tubulares concêntricas com diâmetros da ordem de algumas dezenas de nanômetros. Compostas exclusivamente de carbono, estas estruturas foram posteriormente batizadas de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM), ou MWCNT, da expressão em inglês *multi-walled carbon nanotube*. Na Figura 13 pode ser visualizado as imagens de microscopia eletrônica de transmissão dos materiais sintetizados por Iijima.

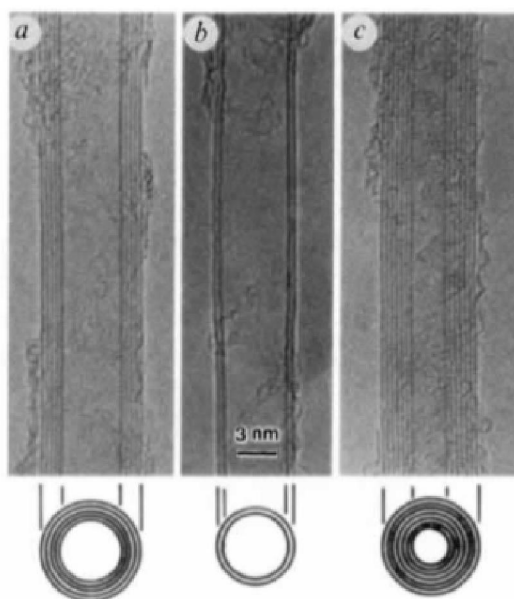


Figura 13. Nanotubos de carbono de paredes múltiplas observados por Iijima: (a) Tubo consistindo de cinco camadas; (b) duas camadas; (c) sete camadas.

O interesse por esses novos compostos cresceu rapidamente e dois anos após a descoberta dos NTCPMs, em 1993, foram publicados em um mesmo volume da revista Nature a síntese dos nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS), ou SWCNT (*single wall carbon nanotubes*), assim denominados por serem formados por uma única estrutura tubular de carbono.⁸⁵

2.4.2.2. Estrutura e Propriedades dos Nanotubos de Carbono (NTC)

Quimicamente similar ao grafite os NTC são compostos de átomos de carbono em um arranjo hexagonal periódico com hibridização sp^2 , semelhante ao grafite. São constituídos como se fossem folhas de grafeno enroladas e a sua morfologia tubular apresenta dimensões nanométricas podendo ser constituído de apenas uma única camada cilíndrica de grafite (Figura 14) ou de múltiplas camadas concêntricas espaçadas de 0,34 a 0,36 nm um do outro (Figura 15). Tipicamente os NTC possuem diâmetros na ordem de nm e comprimentos na ordem de μm resultando em um material com uma grande razão de aspecto.

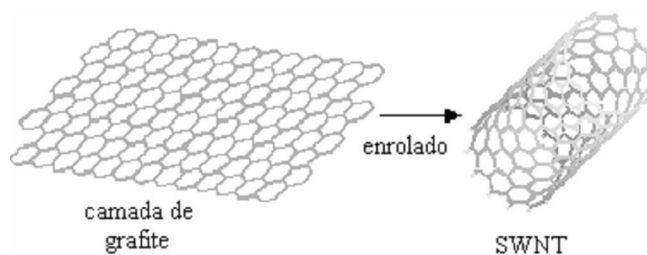


Figura 14. Representação esquemática de uma camada de grafite (grafeno) que ao ser enrolada origina um nanotubo.



Figura 15. Representação esquemática de um nanotubo de carbono de paredes múltiplas.

NTC é o material mais resistente (tensão de ruptura específica) e mais rígido (módulo de elasticidade) conhecido. Isto devido às ligações covalentes hibridizadas sp^2 formadas entre os átomos de carbono. A tensão de ruptura medida para o NTCPM é de 63 GPa, enquanto que a tração de ruptura medida é da ordem de 1,2 GPa.⁸⁶ Com um módulo de elasticidade ao redor de 1 TPa, os nanotubos são 5 vezes mais rígidos do que o aço.⁸⁷ Devido ao seu elevado módulo de elasticidade, os NTCs possuem, idealmente, uma elevada condutividade térmica na direção de seus eixos,⁸⁸ porém, os NTC são maus condutores térmicos no sentido transversal do eixo. A condutividade térmica calculada para os NTC ao longo de seu eixo é na ordem de 6000 W/m.K à temperatura ambiente.⁹⁵ O cobre, por exemplo, considerado um bom condutor térmico apresenta uma condutividade de apenas 385 W/m.K.

Os NTCs podem ser produzidos por vários métodos, porém as três principais técnicas utilizadas são:

- ✓ Descarga por arco elétrico: no método de descarga de arco, átomos de carbono são evaporados por um plasma de hélio aquecido por uma corrente elétrica de alta intensidade que flui entre dois eletrodos de carbono. O grafite sublimado deposita-se no eletrodo negativo ou nas paredes da câmara, onde é realizado o processo de crescimento dos NTCs.⁸⁹
- ✓ Ablação por laser: o grafite é vaporizado pela irradiação laser na presença de um gás inerte. O alvo de grafite é alojado no interior de um tubo de quartzo, mantido a uma temperatura de aproximadamente 1200 °C. Os NTCs formados são arrastados pelo fluxo do gás e em seguida condensados em uma superfície coletora refrigerada.⁹⁰
- ✓ Deposição química de vapor: neste método, ocorre a reação de decomposição de um vapor ou de um gás precursor contendo átomos de carbono na presença de um catalisador metálico em atmosfera inerte. Desta forma, os nanotubos são nucleados e crescem pela decomposição contínua de átomos de carbono advindos da decomposição do precursor.⁹¹

Podemos definir a estrutura dos NTCs usando a estrutura do grafeno, uma rede hexagonal bidimensional, Figura 16. A célula unitária é definida pelo vetor quiral C , escrito em termos dos vetores de rede do grafeno a_1 e a_2 e pelo vetor de translação T . O ângulo quiral é definido como o menor ângulo entre o vetor quiral e os vetores da base de rede.⁹²

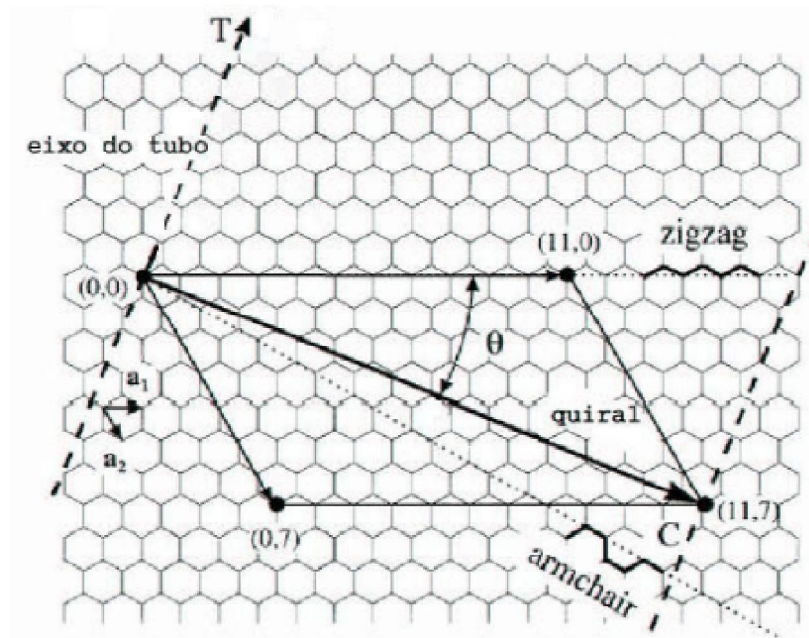


Figura 16. Principais vetores que caracterizam os nanotubos de carbono a partir de um plano hexagonal de carbono.

No grafeno o ângulo quiral fica entre 0 e 30° . É o ângulo quiral que define o tipo de estrutura dos NTCs, se $\theta = 0^\circ$ teremos NTC do tipo *zigzag* $(n, 0)$, se $\theta = 30^\circ$ tipo *armchair* (n, n) , para todos os outros ângulos teremos NTC com estrutura do tipo misto (n,m) , com $n \neq m$ e $m \neq 0$, sendo estes denominados genericamente de *quirais*, enquanto os nanotubos *armchair* e *zigzag* são denominados aquirais. Na Figura 17 são representados os tipos de estrutura dos nanotubos.⁹³

Os nanotubos de carbono podem ser semicondutores ou metálicos, condição que dependerá unicamente da sua simetria particular, indicada pelo seu vetor quiral e seu diâmetro. Os NTCPS podem ser metálicos ou semicondutores. De forma geral, todos os NTCPS do tipo *armchair* são metálicos e todos do tipo *zigzag* são semimetálicos. Para os mistos e os NTCPMs, os quais contém uma variedade de tubos quirais, as propriedades físicas são difíceis de prever.

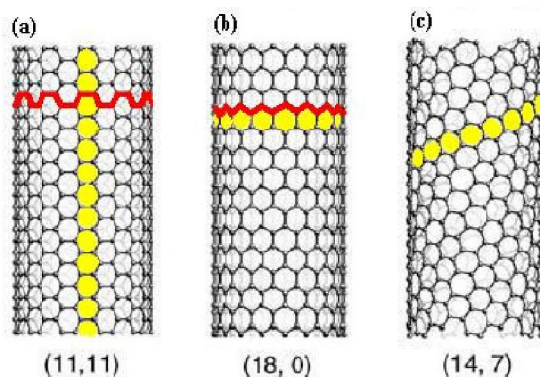


Figura 17. Tipos de estrutura dos NTCs: (a) *armchair*, (b) *zigzag* e (c) misto.⁹⁴

2.4.2.3. Produção de Nanocompósitos de PE/NTCs

Os nanotubos de carbono apresentam excelentes propriedades mecânicas, elétricas e magnéticas, bem como diâmetro na escala nanométrica e alta razão de aspecto, que os tornam um ideal agente de reforço para compósitos poliméricos de alta resistência. Devido a estas excelentes propriedades, os NTCs podem ser usados como agentes de reforço ideais para compósitos poliméricos de alto desempenho. Ajayan e colaboradores⁹⁵ relataram o primeiro nanocompósito polimérico utilizando nanotubos de carbono como carga de reforço. Desde então, várias matrizes poliméricas são usadas na preparação de compósitos polímero/NTC, incluindo epóxi,⁹⁶ polipropileno,⁹⁷ polietileno,⁹⁸ poliamida,⁹⁹ poliestireno,¹⁰⁰ entre outros. As propriedades de compósitos poliméricos que podem ser melhorados devido à presença de nanotubos de carbono incluem força de tração, módulo de elasticidade, temperatura de transição vítrea, condutividade térmica, condutividade elétrica, propriedades óticas, etc.

A dificuldade na produção de nanocompósitos polímero/NTC reside no fato destes formarem feixes fortemente unidos por interações de van der Waals, os quais são extremamente difíceis para dispersar e alinhar em uma matriz polimérica. Além disso, mesmo dispersos em um solvente, os NTCs normalmente não apresentam nenhum tipo de interação forte com a matriz, impedindo uma transferência significativa de propriedades entre ambos. Uma alternativa que vem sendo foco de muitos estudos é a funcionalização da parede externa dos nanotubos, a fim de dispersá-los em um solvente ou facilitar a compatibilidade do nanotubo com a matriz de um compósito.

O processo de funcionalização dos NTCs consiste na ligação de elementos externos aos seus átomos superficiais, adsorvendo grupos funcionais que irão mudar quimicamente a

superfície dos mesmos. Duas principais abordagens são utilizadas para a modificação da superfície destes materiais: uma é a ligação não covalente de moléculas, através de interações , van der Waals e transferência de carga que podem ser usados para envolver polímeros e moléculas aromáticas. A segunda, é a ligação covalente de grupos funcionais nas paredes dos nanotubos.¹⁰¹

A vantagem da ligação não-covalente é que a estrutura ideal dos NTC não é alterada, assim suas propriedades mecânicas não devem mudar. A principal desvantagem é que a força entre a molécula ligada aos nanotubos pode ser fraca e a eficiência da transferência de propriedades da carga pode ser baixa. A ligação covalente de grupos funcionais na superfície dos NTCs pode melhorar a eficiência de transferência de carga. Entretanto, como esses grupos funcionais podem acarretar defeitos nas estruturas dos nanotubos pode ocorrer uma diminuição da transferência de propriedades do material de reforço e também uma alteração das propriedades estruturais dos NTCs.¹⁰²

Muitos trabalhos são descritos na produção de (nano)compósitos de PE/NTCs via síntese por mistura no fundido,¹⁰³ mistura por dissolução¹⁰⁴ e polimerização *in situ*.

Dubois e colaboradores¹⁰⁵ descreveram a produção de nanocompósitos PE/NTC via polimerização *in situ* através da reação do $Cp^*_2ZrCl_2$ (Cp^* = pentametilciclopentadienila) com nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados com MAO. Esta metodologia pode ser descrita em quatro etapas conforme descrito na Figura 18: (a) ancoramento do metilaluminoxano (MAO); (b) adição do catalisador sobre a superfície ativada do NTC; (c) polimerização do etileno sobre a superfície do NTC (d) precipitação do polímero, resultando no recobrimento do NTC com PE. Este processo promove o rompimento das interações entre os NTC fornecendo uma maior desagregação dos mesmos em comparação ao processo no estado fundido. Através de imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi possível observar tubos de NTCPMs isolados e homoganeamente recobertos por uma camada de PE.

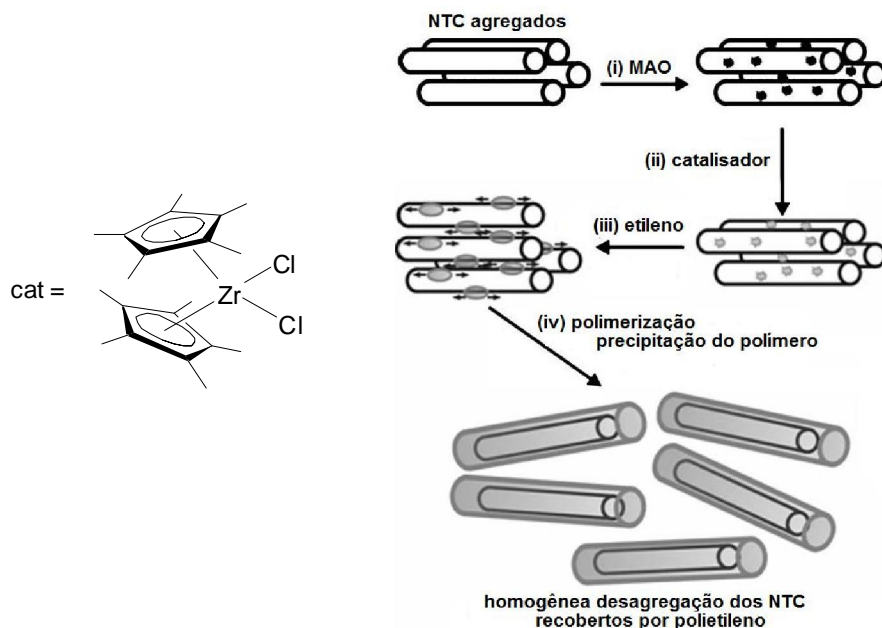


Figura 18. Esquema de polimerização do etileno *in situ* utilizando NTCS.

Claes e colaboradores²¹ estudaram o desenvolvimento de nanocompósitos de PELBD-NTCPMs via polimerização *in situ* por combinação de catalisadores. Foram estudados dois sistemas: (A) um catalisador de cobalto $\text{CoCl}_2\text{N}_2^{\text{Th}}$ [N_2^{Th} = 6-tienil-2-(imino)piridina] com uma distribuição Schulz-Flory de α -olefinas de aproximadamente 0,08 (butenos 92%, hexenos 7,4%), e Cp_2ZrCl_2 como catalisador de copolimerização. Ambos os catalisadores foram ancorados na superfície dos NTCPMs pré-tratada com MMAO-3A (solução 7% em n-heptano, $d = 0,734$, modificado com grupos isobutil). No sistema (B) o Cp_2ZrCl_2 foi substituído pelo $[\text{}^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2(\text{}^t\text{BeN})\text{]TiCl}_2$. Pesquisas anteriores do mesmo grupo mostraram que o sistema Ti-Co, dependendo da fração molar de cobalto empregada, pode produzir uma variedade de copolímeros ramificados desde PELBD a PEUBD. PELBD com excelente seletividade de ramificações também foi relatada usando o catalisador de copolimerização zirconoceno. No trabalho descrito por Claes os polímeros produzidos empregando dois sistemas e diferentes frações molares de níquel apresentaram temperaturas de fusão (T_m) que foram de 135 a 102 °C e distribuição de peso molecular monomodal. O sistema A (Figura 19) produziu exclusivamente ramificações etil, enquanto no sistema B foram produzidos ramificações etil e butil. Em ambos os casos, as análises de MET mostraram uma boa desagregação dos feixes dos NTCS com recobrimento homogêneo dos mesmos pelo PELBD.

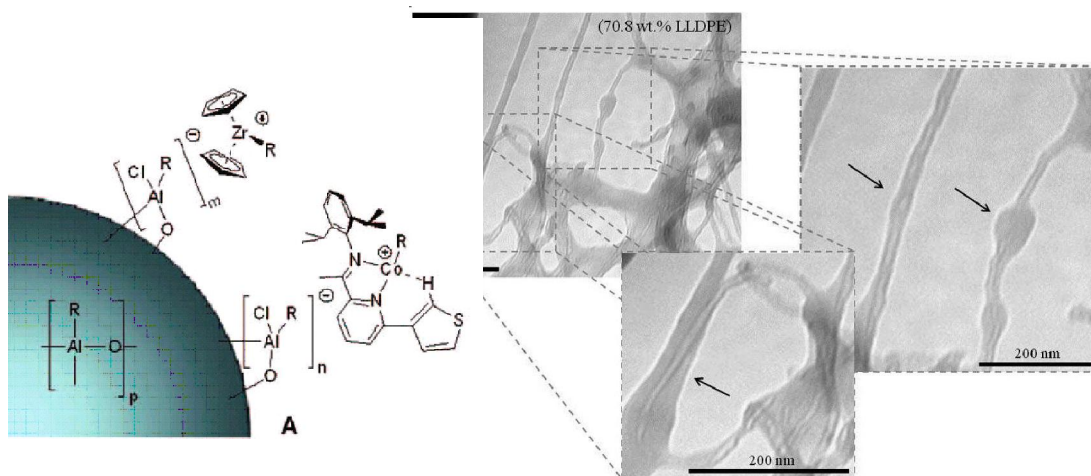


Figura 19. Copolimerização tandem empregando o sistema A e micrografia de MET do copolímero obtido com o sistema tandem A ($x_{Co} = 0,9$).

Produção de nanocompósitos de PEAD-NTCPMs usando a metodologia de polimerização *in situ* são relatados: Seo e colaboradores¹⁰⁶ após deixar os nanotubos em contato com o MAO* por 90 minutos no ultrassom (Figura 20), imobilizaram o catalisador metalocênico, o *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂, na sua superfície antes de realizar as reações de polimerização.

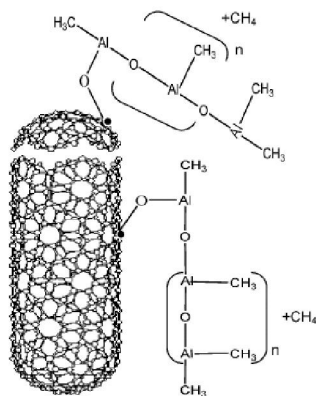


Figura 20. Provável sistema de imobilização do MAO na superfície dos NTCs.

* A quantidade de MAO ancorada na superfície dos nanotubos foi determinada por EDS, quantificando a quantidade de alumínio presente nessa superfície.

Casas e colaboradores¹⁰⁷ utilizaram um catalisador Ziegler-Natta tradicional ativado por MAO para obter PEUAPM. O catalisador também foi imobilizado na superfície dos NTCPMs.

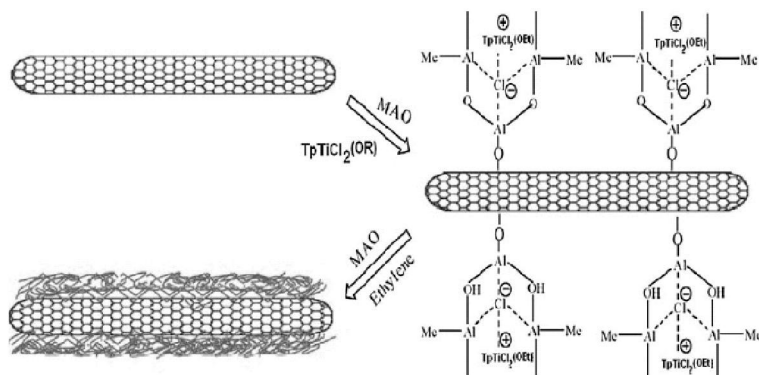


Figura 21. Esquema do Sistema catalítico suportado NTC-MAO- $TpTiCl_2(OR)$.¹⁰⁸

2.4.3. Aluminas (Al_2O_3)

O óxido de alumínio - alumina é um dos óxidos mais importantes na indústria cerâmica, sendo utilizado principalmente na forma de alumina calcinada ou fundida. Dentre as principais propriedades do óxido de alumínio pode-se citar: alta estabilidade térmica (o ponto de fusão da alumina é $2050^\circ C$), baixa condutividade térmica, alta resistividade elétrica e alta resistividade química, sendo estas propriedades dependentes da pureza química, distribuição do tamanho de partículas, densidade, estrutura do pó e distribuição do tamanho dos poros do material.

Estudos referentes a produção de nanocompósitos de PE/aluminas geralmente empregam nanobohmitas $[Al(O)(OH)_3]$ organofílicas as quais são compostas de duplas camadas de Al-O.^{15b} Na Figura 22 é apresentada a estrutura da boehmita.

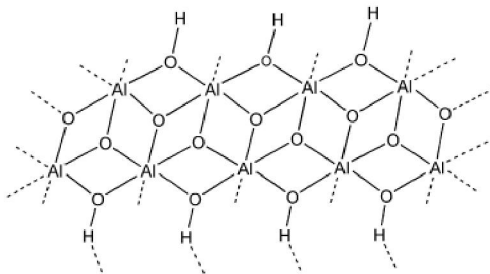


Figura 22. Estrutura da boehmita.

Mülhaupt e colaboradores^{15b} prepararam nanocompósitos de PE/boehmitas por polimerização *in situ*. Foi feito um estudo empregando boehmita pura (sintetizada por sol-gel) e organomodificadas com ácido undecilênico (2 e 20%) e com ácido esteárico (2 e 20%) (Figura 23), sendo o tamanho de cristal na faixa de 10 nm. Como consequência da modificação organofílica, essas boehmitas foram facilmente dispersas em solventes orgânicos tais como tolueno. As organoboehmitas contendo 2% de modificação com ácido carboxílico mostraram um aumento da dispersão na matriz do PE quando comparado com as boehmitas não modificadas. Contudo as cargas ainda se apresentam aglomeradas na faixa de 500 nm. Além disso, as organoboehmitas contendo 20% de modificação foram uniformemente dispersas na matriz mostrando aglomerados de tamanhos abaixo de 100 nm.

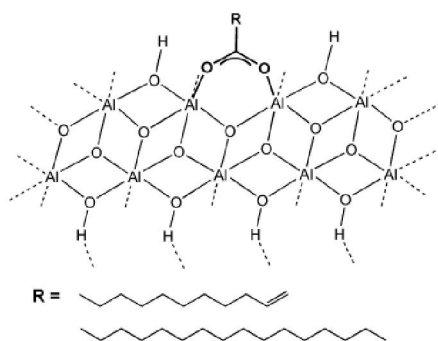


Figura 23. Estrutura da Boehmita com modificação organofílica.

Mulhaupt e colaboradores,^{15a} ainda realizaram a polimerização do etileno com Cp_2ZrCl_2 ativado por MAO suportado em boehmitas modificadas com ácidos sulfônicos (Figura 24).

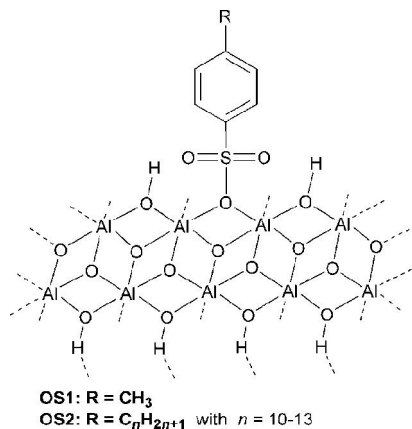


Figura 24. Estrutura de Boehmitas modificadas com ácidos sulfônicos.

Nanocompósitos de PELBD/alumina foram sintetizados por Praserthdam e colaboradores.¹⁰ Neste trabalho os nanocompósitos sintetizados por polimerização *in situ* usando *rac*-Et[Ind]₂ZrCl₂ ativado por TMA e d-MAO (MAO seco) imobilizado na Al₂O₃ juntamente com a adição de 0,018 mol de hexeno-1 apresentaram uma diminuição da atividade catalítica conforme o aumento do conteúdo de carga empregado e um aumento no valor de Tm dos nanocompósitos em relação a produção de PELBD sem a presença de alumina. Ainda, a adição da nanocarga aparentemente inibe a reação de transferência de cadeia, como consequência os nanocompósitos produzidos apresentaram valores mais elevados de peso molecular em comparação ao copolímero. Por análise MET foi observado pobre dispersão devido à aglomeração de partículas.

2.4.4. Dióxido de Titânio (TiO₂)

O dióxido de titânio é o mais importante pigmento branco usado em plásticos industriais. Ele tem o mais alto índice de refração comparado com outros pigmentos, além de ótima estabilidade química. Não é tóxico, possui boa estabilidade térmica e dispersabilidade. Comercialmente existem duas formas usuais que diferem pela estrutura cristalina: o rutilo e o anatásio. O rutilo tem mais alto índice de refração provocando um maior espalhamento da luz. O rutilo é mais utilizado em plásticos, sendo que o anatásio é mais usado em papel e elastômeros.¹⁰⁹

Jongsomjit e colaboradores¹¹⁰ relataram a produção de nanocompósitos de PELBD/TiO₂ sintetizados por polimerização *in situ* do etileno com inserção de hexeno-1 e catalisador metalocênico ativado por MMAO previamente imobilizado na superfície do TiO₂.

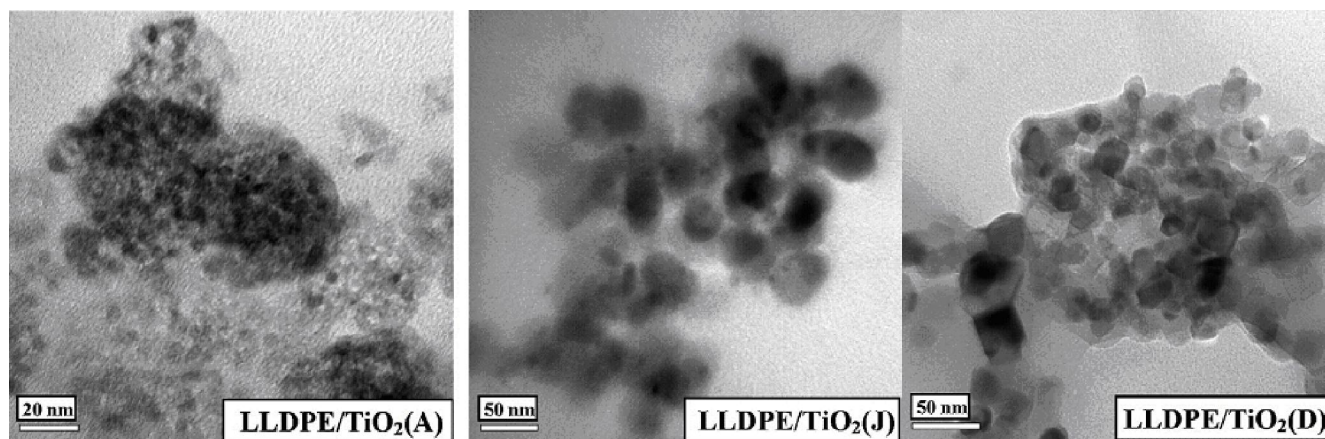


Figura 25. Imagens MET dos nanocompósitos de PELBD-TiO₂.

Foram utilizados diferentes TiO_2 (% fase cristalino rutilo diferente da % anatásio). Foi observado que a presença da fase rutilo pode resultar em uma diminuição da atividade. Os nanocompósitos exibiram boa dispersão quando observados por MET (Figura 25).

3. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos:

- Ø Estudar as reações de copolimerização via combinação de catalisadores de Ni^{II} (Tp^{M_s}NiCl) e metalloceno (Cp₂ZrCl₂) a fim de obter PELBD;
- Ø Investigar a influência da fração molar dos precursores catalíticos na atividade catalítica e nas propriedades dos copolímeros;
- Ø Investigar a influência da pressão e da temperatura nas reações de copolimerização;
- Ø Investigar as potencialidades e limitações do desenvolvimento de nanocompósitos de PELBD utilizando a metodologia de polimerização *in situ* do polietileno através da combinação de catalisadores de Ni^{II} e metalloceno, empregando diferentes nanomateriais de reforço tais como grafite expandido, nanotubos de carbono de paredes múltiplas, dióxido de titânio e alumina;
- Ø Avaliar as propriedades térmicas, mecânicas e a morfologia dos nanocompósitos.

4. EXPERIMENTAL

4.1. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS GERAIS

Todas as manipulações foram efetuadas em atmosfera de argônio usando técnicas de tubo Schlenk. $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ (**1**) (Tp^{Ms} = hidridotris(3-mesitilpirazolil)) foi sintetizado seguindo procedimentos descritos na literatura.¹¹¹ O catalisador metalocênico dicloreto de *bis*(ciclopentadienil)zircônio(IV) (Cp_2ZrCl_2) (**2**) (Aldrich) foi utilizado como recebido. Tolueno foi destilado em presença de Na/benzofenona e estocado sob argônio. Os nanomateriais utilizados tais como grafite expandido (GE), alumina (CAM 9080 - dimensões de partícula entre 90 e 120 nm) e nanotubo de carbono de paredes múltiplas (NTC) foram cedidos pela Braskem S. A. TiO_2 (aeroxide® P25- dimensões de partícula entre 21 e 56 nm) foi gentilmente cedido pela Evonik Degussa Brasil Ltda. Etileno e argônio fornecidos pela White Martins. Metilaluminoxano (MAO) (Akzo, 4,3 % em peso, solução em tolueno) foi usado como recebido. A vidraria utilizada foi deixada em uma estufa a 120 °C por 12 h e resfriada sob vácuo.

4.2. TRATAMENTO DA ALUMINA E TiO_2

As nanocargas [(alumina (CAM 9080) e TiO_2 (P25)] foram submetidas a um tratamento antes da utilização nas reações de polimerização. Uma determinada massa de nanocarga (100-500 mg) foi transferida para um Schlenk, e posteriormente foi submetida ao tratamento à temperatura de 150 °C sob vácuo, durante 2h.

4.3. PREPARAÇÃO DA SUSPENSÃO DE GRAFITE, NANOTUBO DE CARBONO, E DIÓXIDO DE TITÂNIO

A preparação da suspensão de grafite, alumina, nanotubo de carbono e dióxido de titânio (46,5–50 mg) em tolueno (10 mL) foi realizada deixando os nanomateriais em banho de ultrassom durante 1h, e após este período foram transferidas diretamente para o reator Parr.

4.4. PREPARAÇÃO DA SUSPENSÃO DE ALUMINA

Objetivando melhorar a dispersão da alumina na matriz polimérica uma quantidade de alumina (46,5-50 mg) em tolueno (20 mL) foi deixada em banho de ultrassom nos tempos de 1 e 4 h à temperatura ambiente, após este período foram transferidas diretamente para o reator Parr.

4.5. TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE DA ALUMINA

A alumina foi dispersa em tolueno por 3 horas em banho de ultrassom, após este período foi adicionado 0,9 mL de MAO (4,3 % em peso, solução de tolueno) e a suspensão permaneceu por mais 1 hora em banho de ultrassom. Em seguida, foi adicionada a solução do catalisador metalloceno (Cp_2ZrCl_2 , 0,25 μmol em tolueno) ficando o catalisador em contato com MAO imobilizado na alumina por 30 minutos. Após, foi adicionado o catalisador de oligomerização ($\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$, 10 μmol em 10 mL de tolueno) e a suspensão foi transferida para o reator Parr possibilitando o início das reações de copolimerização.

4.6. PROCEDIMENTO GERAL DE OLIGOMERIZAÇÃO DE ETILENO

As reações foram realizadas no reator Parr 4843 (Figura 26). O catalisador foi pesado ao ar. Foram adicionados o co-catalisador Metilaluminoxano (MAO) e o tolueno (32 mL) no reator, sendo colocado para aquecer até a temperatura de reação. Com a temperatura estável, adicionou-se o catalisador suspenso em 8mL de tolueno no reator, foram colocadas à pressão de 20 bar (294 psi) e agitação de 500 rpm. As reações foram realizadas por 20 minutos. Após este período, o reator foi resfriado até que a pressão interna chegasse próxima de 1 bar, para que os produtos gasosos à temperatura ambiente estivessem no estado líquido.

4.7. PROCEDIMENTOS DE POLIMERIZAÇÃO

As reações de polimerização e copolimerização de etileno foram realizadas no reator Parr 4843 (Figura 26). Inicialmente sob atmosfera de argônio quantidades adequadas de tolueno (40 mL), co-catalisador metilaluminoxano (MAO) e nanomaterial (no caso de produção de nanocompósitos) foram introduzidos consecutivamente no reator, e então o

sistema foi saturado com etileno. Após atingir o equilíbrio térmico, foram adicionados os precursores catalíticos (**1** e **2**) em solução de tolueno (10 mL). Nas reações de copolimerização na presença da alumina contendo o catalisador Cp_2ZrCl_2 imobilizado em sua superfície a suspensão descrita no item 4.5 é adicionada, após a adição de 20 mL de tolueno, 0,9 mL de MAO e equilíbrio da temperatura de 30 °C. O volume total dentro do reator para todas as reações foi de 50 mL. A pressão total dentro do reator foi mantida constante com agitação de 500 rpm. As polimerizações foram realizadas por 30 minutos e interrompidas pela adição de etanol acidificado, sendo os polímeros lavados com água, etanol e secos a 60 °C por 12 h. Baseado nos resultados de duas reações de copolimerização, a precisão das atividades catalíticas calculadas é estimada em $\pm 15\%$.

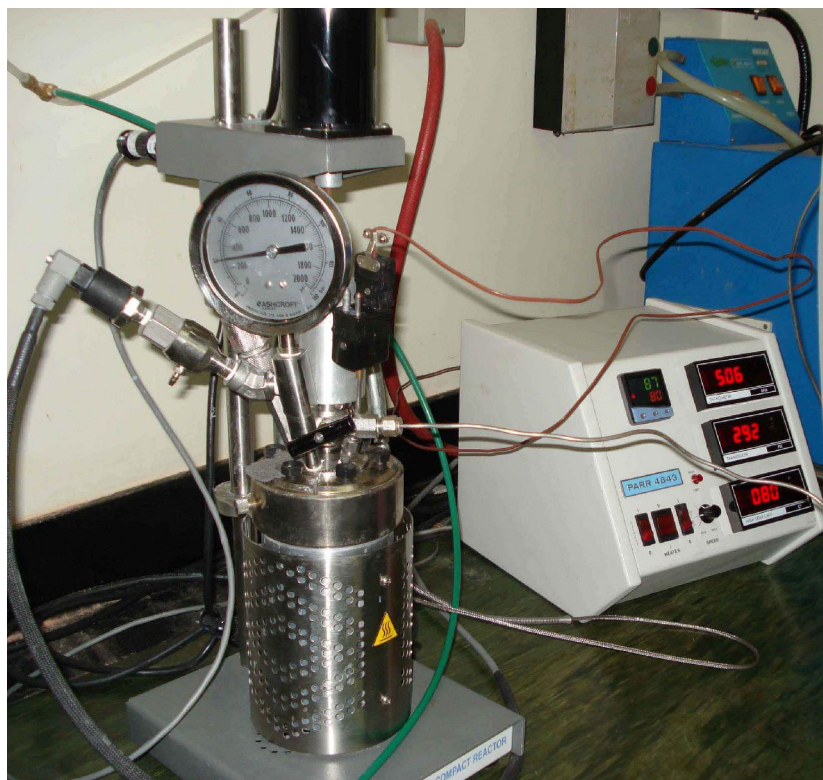


Figura 26. Reator Parr 4843 utilizado nas reações de polimerização.

4.8. CARACTERIZAÇÃO DOS OLIGÔMEROS

Foi pesada a quantidade de produto formada nas reações, retirada uma amostra e analisada por Cromatografia Gasosa (CG) em um equipamento Varian Star 3400 CX, equipado com um detector de ionização em chama, coluna capilar Petrocol DH (metil silicone, 100m comprimento, 0,25 mmDI, filme de 0,5 μm). As temperaturas do injetor e do detector foram fixadas em 250 °C. A temperatura inicial da coluna foi de 36 °C, permanecendo por 30 minutos nesta temperatura, e depois foi aquecida até 250 °C com uma taxa de aquecimento de 5 °C por minuto. Os produtos foram quantificados utilizando o método de padrão interno, utilizando ciclohexano como padrão.

4.9. PREPARAÇÃO DE FILMES DE POLIETILENO

Os filmes de polietileno foram preparados em uma prensa Carver série Monarch, modelo 3710 ASTM. Os polímeros foram pré-aquecidos por 3 minutos a 170 °C entre as chapas sem pressão e, então, foram pressionados durante dois minutos a 12 $\text{ton}\cdot\text{cm}^{-2}$ na mesma temperatura. Decorrido este tempo, a pressão foi aliviada e os filmes foram resfriados até a temperatura ambiente. Os filmes tinham espessura de 0,15 mm \pm 0,02.

4.10. INJEÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS DE PELBD-ALUMINA E PELBD-NTC

Os nanocompósitos de PELBD-alumina e PELBD-NTC foram injetados em uma mini-injetora (Haake minijet II) com temperatura de cilindro de 190 °C e do molde à temperatura ambiente com a finalidade de obter corpos de prova para posterior realização da análise de microscopia eletrônica de transmissão.

4.11. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA DE NTC PARA ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Uma determinada quantidade de NTC foi transferida para um eppendorf ao qual foi adicionado uma certa quantidade de acetona comercial. A suspensão de NTC em alumina permaneceu por 1h em banho de ultrassom. Posteriormente uma alíquota foi coletada com uma pipeta e adicionada sobre um "grid" de carbono-Cu.

4.12. CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS-PE

4.12.1. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Através do DSC, foram determinadas as temperaturas de fusão (T_m), cristalização (T_c) e cristalinidade dos polímeros utilizando um calorímetro diferencial modelo DSC 2010, da TA Instruments. Os termogramas foram obtidos, sob fluxo de nitrogênio de 70 ± 5 mL/min, empregando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, realizando-se dois ciclos de 40 até 180 °C. Os valores da temperatura de fusão e cristalização foram obtidos após a segunda corrida de aquecimento, porque a análise dos resultados do primeiro ciclo traduzem a história térmica do polímero. Através do ponto mínimo da curva calorimétrica pode-se determinar a temperatura de fusão do polímero. Os pontos da linha de base que delimitaram as áreas integradas foram arbitradas em cada caso. A cristalinidade do polímero obtido foi calculada segundo a equação:

$$X_c = H_f / H_{f^0}$$

Onde X_c representa o teor de cristalinidade, H_f o calor de fusão da amostra (área da curva endotérmica) e H_{f^0} o calor de fusão de um polietileno completamente cristalino ($286,6$ J/g).¹¹²

4.12.2. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

As análises de DMA foram realizadas em um instrumento modelo Q 800 da TA Instruments operando em modo de tração. As dimensões da amostra foram de $0,15 \times 7,0 \times 12$ mm. As medidas foram realizadas a 1 Hz. A temperatura foi elevada de -80 °C a 130 °C, com uma velocidade de 3 °C/min.

Os experimentos de DMA possibilitam a análise do comportamento viscoelástico dos materiais em função da temperatura ou da frequência. Esta análise consiste, de modo geral, em se aplicar uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal, de baixa amplitude a um sólido ou líquido viscoso, medindo-se a deformação ou a tensão resultante sofrida por este. A partir do DMA é possível determinar o valor do módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') ou do fator de perda ($\tan \delta$).¹¹³

O módulo de armazenamento (E') é uma medida da energia mecânica que o material é capaz de armazenar, em determinadas condições experimentais, na forma de energia potencial ou elástica, sendo este em fase com a onda de tensão.

$$E' = E_0 \cos$$

Onde $E_0 = (\sigma / \epsilon_0)$, $\sigma_0 =$ tensão inicial; $\epsilon_0 =$ deformação inicial; $\delta =$ ângulo de defasagem

O módulo de perda representa o comportamento viscoso do material e este fica fora de fase com a onda de tensão.

$$E'' = E_0 \sin$$

Este módulo é diretamente proporcional ao calor dissipado (H) por ciclo, de acordo com a equação:

$$H = E'' \epsilon_m^2$$

onde, ϵ_m é o valor máximo da deformação durante o ciclo.¹¹⁴

A razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento é a tan delta ($\tan \delta$) e é um indicador de quão eficientemente o material perde energia devido a rearranjos moleculares e fricção interna. A $\tan \delta$ é geralmente chamada de tangente de perda ou amortecimento.²³

$$\tan \delta = E''/E'$$

4.12.3. Ensaio de Tração

Os ensaios de tração foram realizados em um instrumento modelo Q 800 da TA Instruments operando em modo de tensão. As dimensões da amostra foram de 0,15 x 7,0 x 12 mm. As medidas foram realizadas a temperatura de 23 °C, com força de 0,0010 N, velocidade de 1%/minuto, tensão aplicada de 1% até 50% de deformação da amostra. Foram ensaiados 3 corpos de prova de cada amostra ficando o erro experimental em $\pm 10\%$.

Através dos testes de tensão é possível determinar o módulo de elasticidade (E) dos materiais poliméricos ou também conhecido como módulo de Young. Neste caso, a fração elástica da deformação pode ser representada por uma mola (comportamento Hookeano), pois a deformação sofrida é diretamente proporcional à tensão aplicada.

$$\text{Comportamento elástico = mola ideal : } \sigma = E \epsilon$$

$$\sigma = \text{tensão; } \epsilon = \text{deformação; } E = \text{módulo elástico da mola}$$

O coeficiente de proporcionalidade é o módulo de elasticidade E ou módulo de Young. O módulo E está relacionado com a energia necessária para deformar os ângulos e distância

de ligações entre os átomos da cadeia polimérica. Quanto mais rígida a cadeia polimérica, maior será o módulo E.¹¹⁵

4.12.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos nanocompósitos foi medida por TGA em um analisador Universal V2.6D (TA Instruments). As amostras (de 5 a 10 mg) foram aquecidas de 60 a 600 °C em uma taxa de 20 °C/ min sob atmosfera de N₂.

A termogravimetria é uma técnica que permite a determinação de variações de massa (perda ou ganho) em função da temperatura (e/ou tempo), enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. A instrumentação consiste em uma microbalança acoplada a um forno com temperatura programável e controle da atmosfera permitindo, por exemplo, determinar a temperatura de uma transformação química e medir a variação de massa envolvida na reação.

4.12.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A morfologia e dispersão dos nanocompósitos de PELBD-alumina e PELBD-NTC foi examinada por microscopia eletrônica de transmissão. Cortes ultrafinos (~80 nm) cortados perpendicularmente ao sentido de fluxo na região central dos corpos de prova injetados, foram obtidos em um crioultramicrotomo Leica EM UC à -120 °C utilizando navalha de vidro. Os cortes foram coletados em telas de Cu de 300 mesh. As observações foram realizadas em um microscópio JEOL JEM-120 EXII TEM, com tensão de 80 kV do Centro de Microscopia da UFRGS. A técnica de microscopia eletrônica de transmissão permite a detecção de partículas com dimensões na ordem de 0,1 nm a 0,3 nm, fornecendo informações em nível superficial ou atômico da microestrutura dos materiais (tais como: dimensões, tipos de estruturas, dispersão, orientação e tamanho das cargas inorgânicas em matrizes poliméricas).¹¹⁶ Essa técnica baseia-se na transmissão de um feixe de elétrons por um filamento (geralmente tungstênio) controlado por um conjunto de lentes eletromagnéticas em uma coluna evacuada com uma pressão cerca de 10⁻⁵ mmHg. O feixe de elétrons incide sobre a superfície da amostra (com espessura de aproximadamente 70-100 nm) e a parcela de elétrons transmitidos pela amostra é projetada sobre uma tela fosforescente ou filme fotográfico, onde a imagem pode ser visualizada.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste trabalho, primeiramente realizamos um estudo a fim de verificar a possibilidade do desenvolvimento da matriz de PELBD via combinação de catalisadores de oligomerização e polimerização, se valendo apenas do uso do etileno como monômero. Neste estudo foram variadas as condições experimentais, tais como fração molar, pressão e temperatura com o objetivo de verificar a influência desses parâmetros experimentais na atividade catalítica e nas propriedades térmicas dos copolímeros produzidos em meio homogêneo. Após a análise do desenvolvimento da matriz do PELBD foi investigado as potencialidades e limitações do desenvolvimento de nanocompósitos de PELBD utilizando a metodologia de polimerização *in situ* e catálise tandem, empregando diferentes nanomateriais de reforço.

5.1. PRODUÇÃO DE POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE A PARTIR DO ETILENO ATRAVÉS DA COMBINAÇÃO DOS PRECURSORES CATALÍTICOS $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ e Cp_2ZrCl_2 EM MEIO HOMOGENEO

As reações de copolimerização do etileno foram realizadas usando um sistema catalítico binário composto por $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ (**1**) (Tp^{Ms} = hidridotris(3-mesitilpirazolil)) e Cp_2ZrCl_2 (**2**) (Figura 27) em tolueno, usando metilaluminoxano (MAO) como cocatalisador com o objetivo de verificar o efeito da temperatura (0, 15 e 30 °C), da pressão (5, 10 e 20 bar), e da fração molar de níquel (x_{Ni})* sobre a atividade e propriedades dos copolímeros. A Tabela 1 mostra os resultados das reações de copolimerização do etileno variando a fração molar de níquel (x_{Ni}).

O catalisador **1**, como já observado em estudos anteriores sob diferentes condições reacionais,^{45, 111} mostrou ser seletivo para produção buteno-1 (dímeros 88 %; buteno-1: 63 %; trímeros: 12 %; hexeno-1: 5%) com uma frequência de rotação (FR) de $1,7 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ (10 μmol $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$, tolueno, 30 °C, MAO, 20 bar de etileno). Nas mesmas condições reacionais, o catalisador **2** apresentou atividades catalíticas de 6.000 kg de PE/ $n_{\text{Zr}}\cdot\text{h}$ ($n_{\text{Zr}} = 0,50 \mu\text{mol}$) e 17.000 kg de PE/ $n_{\text{Zr}}\cdot\text{h}$ ($n_{\text{Zr}} = 0,25 \mu\text{mol}$), respectivamente (entradas 1 e 3) e produziu polietileno linear de alta densidade (PELAD).

* x_{Ni} é definida como fração molar de níquel calculada a partir de $(n_{\text{Ni}}/(n_{\text{Ni}} + n_{\text{Zr}}))$, ou seja, a fração molar (x) de uma substância em solução é a relação entre o números de moles da mesma e o número total de mols da solução.

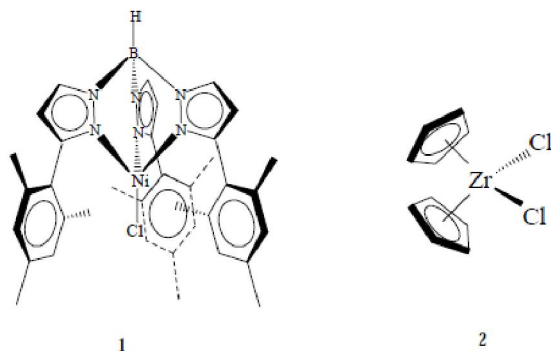


Figura 27. Estrutura dos complexos $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ (**1**) e Cp_2ZrCl_2 (**2**).

Tabela 1. Resultados de polimerização do etileno usando a combinação de $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ (**1**) e Cp_2ZrCl_2 (**2**)^a.

Entrada	x_{Ni} ^b	$m_{\text{pol.}}$ (g)	A ($\times 10^3$) ^c	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	X (%) ^d	H_m (J g^{-1})	T_c ($^{\circ}\text{C}$)
1 ^e	0	1,55	6	138	62	168,8	114
2	0,95	4,98	20	125	47	127,6	108
3 ^f	0	1,27	17	138	62	168,8	114
4	0,97	4,64	37	125	48	129,5	108

^a Condições de reação: reator Parr, 100 mL; 50 mL tolueno, 500 rpm, T ($^{\circ}\text{C}$) = 30, t = 30 min., pressão de C_2H_4 = 20 bar, $n_{\text{Al}}/n_{\text{Ni}} + n_{\text{Zr}} = 250$, $n_{\text{Ni}} = 10\mu\text{mol}$; ^b $x_{\text{Ni}} = n_{\text{Ni}}/(n_{\text{Ni}} + n_{\text{Zr}})$; ^c Atividade expressa em kg de PE/ $n_{\text{Zr}}\cdot\text{h}$; ^d Cristalinidade calculada como $(H_f/H_f) \times 100$, $H_f = 286,6 \text{ J g}^{-1}$; ^e $n_{\text{Zr}} = 0,5 \mu\text{mol}$; ^f $n_{\text{Zr}} = 0,25\mu\text{mol}$.

Para produzir polietileno linear de baixa densidade foram realizadas reações de copolimerização do etileno empregando a combinação de **1** e **2** em condições idênticas ao estudado para os sistemas que utilizam os catalisadores separadamente, variando a fração molar de níquel (x_{Ni}) de 0,95 e 0,97. As altas frações molares de níquel utilizadas neste estudo foram empregadas para garantir a produção de uma grande quantidade de buteno-1 no meio reacional e conseqüentemente permitir uma maior incorporação de buteno-1 na cadeia principal.

A atividade catalítica desses sistemas mostrou-se sensível a fração molar de níquel, como pode ser observado na Tabela 1. Os copolímeros obtidos apresentaram um aumento da atividade quando comparados aos homopolímeros obtidos utilizando exclusivamente o catalisador **2**. Assim, com o aumento da fração molar de níquel no meio reacional, foram encontradas atividades mais altas sugerindo o aparecimento do “efeito positivo do

comonômero”, encontrado similarmente por sistemas catalíticos Ziegler-Natta e metallocênicos.¹¹⁷

Como esperado, observamos que ao utilizar uma menor quantidade de **2** (0,25 μ mol) resulta em um aumento da atividade catalítica. Desta forma, a utilização de $x_{Ni} = 0,95$ ($n_{Zr} = 0,50 \mu\text{mol}$) resulta em atividade de 20.000 kg de PE/mol·h, enquanto que o emprego de $x_{Ni} = 0,97$ ($n_{Zr} = 0,25 \mu\text{mol}$) determina uma atividade de 37.000 kg de PE/mol·h (compare entradas 2 e 4). Este aumento na atividade catalítica pode ser atribuído a formação de uma maior porcentagem de espécies cataliticamente ativas quando se utiliza uma menor quantidade do catalisador **2** (0,25 μ mol) em relação aquela reação utilizando 0,50 μ mol. Somado a isso, neste caso, o cálculo da atividade catalítica utilizaria um número menor no denominador.

Os resultados obtidos, através das reações de copolimerização, variando a pressão estão ilustrados na Tabela 2. A fração molar de níquel (x_{Ni}) empregado no estudo foi de 0,97 e a temperatura de 30 °C. Na Figura 28 pode ser melhor visualizada a dependência da atividade catalítica sobre a pressão na copolimerização do etileno.

Tabela 2. Resultados da copolimerização do etileno usando a combinação de $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ (**1**) e Cp_2ZrCl_2 (**2**) em diferentes pressões de etileno^a.

Entrada	Pressão bar	$m_{\text{pol.}}$ (g)	A ($\times 10^3$) ^c	T_m (°C)	X (%) ^d	H_m (J g ⁻¹)	T_c (°C)
4	20	4,64	37	125	48	129,5	108
5	10	1,04	10,2	123	33	98,8	104
6	5	0,94	7,5	119	27	73,1	102

^a Condições de reação: reator Parr, 100 mL; 50 mL tolueno, 500 rpm, T (°C) = 30, $t = 30$ min., $x_{Ni} = 0,97$,

$n_{Al}/n_{Ni} + n_{Zr} = 250$, $n_{Ni} = 10\mu\text{mol}$; ^b $x_{Ni} = n_{Ni}/(n_{Ni} + n_{Zr})$; ^c Atividade expressa em kg de PE/ $n_{Zr}\cdot h$;

^d Cristalinidade calculada como $(H_f/H_f) \times 100$, $H_f = 286,6 \text{ J g}^{-1}$.

Como esperado, a atividade catalítica aumenta com o aumento da pressão de etileno sendo este fato atribuído ao aumento da concentração de etileno no meio reacional. Por exemplo, a 20 bar a atividade catalítica observada foi de 37.000 kg de PE/ $n_{Zr}\cdot h$, a 10 bar ocorreu uma diminuição para aproximadamente 10.000 kg de PE/ $n_{Zr}\cdot h$ e a 5 bar a atividade caiu para 7.500 kg de PE/ $n_{Zr}\cdot h$.

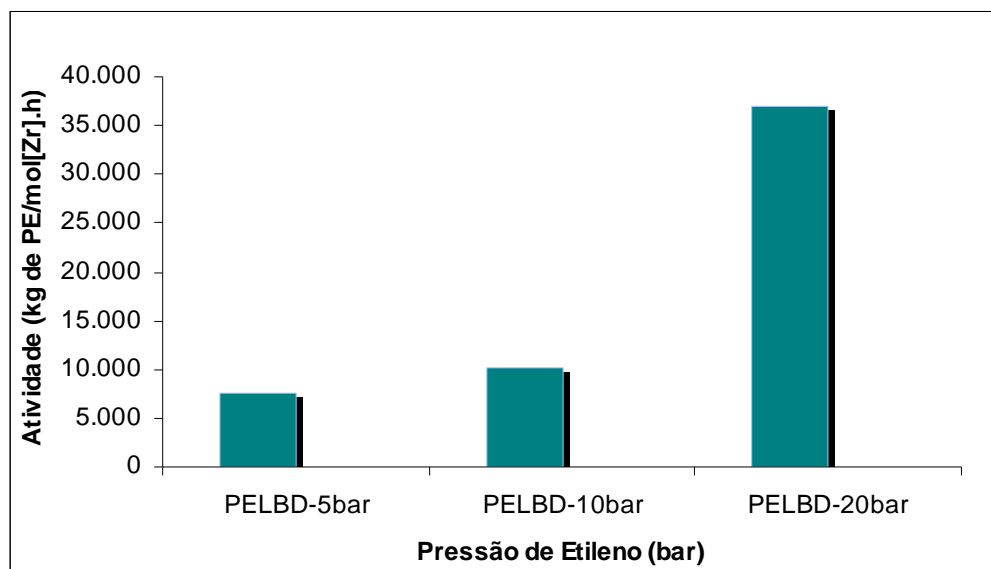


Figura 28. Influência da pressão na atividade catalítica dos copolímeros de etileno para os produtos obtidos com x_{Ni} de 0,97.

Visando avaliar o efeito da pressão e temperatura sob a atividade catalítica, foram realizadas algumas reações de copolimerização a 0°C (20 bar de etileno) e a 15°C (5 bar de etileno), entretando, em ambos os casos não se observou a formação de polímeros. Esse fato é atribuído às condições não favoráveis para **2**, responsável pela polimerização do etileno, o qual apresenta melhor desempenho a altas temperaturas (usualmente 60-70°C).¹¹⁸

5.1.1. Influência da x_{Ni} e da pressão de etileno sobre as propriedades térmicas dos copolímeros

As propriedades térmicas dos polímeros obtidos nas reações de copolimerização variando a x_{Ni} e a pressão de etileno foram avaliadas através de medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC 2010, da TA Instruments). Os dados obtidos tais como temperatura de fusão (T_m), cristalinidade (X) e temperatura de cristalização (T_c) são apresentados nas Tabelas 1 e 2.

As cadeias poliméricas podem se apresentar em um arranjo ordenado (cristalino) ou desordenado (amorfo). Este arranjo está relacionado com a taxa de incorporação do comonômero e a própria distribuição do monômero e do comonômero na cadeia polimérica, afetando diretamente a T_m e X . A temperatura de fusão de um polímero é o valor médio da faixa de temperatura em que durante o aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas com a

fusão dos cristalitos. Essa definição de T_m é devido ao fato de existirem cristais com diferentes tamanhos na estrutura de polímeros semicristalinos, e assim, existe uma faixa de temperatura (e não um valor único, como no caso dos materiais puros de baixa massa molecular) onde todos os cristais fundirão, provocando um aumento de volume total da amostra. No ponto de fusão a energia do sistema atinge o nível energético necessário para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina, destruindo a estrutura regular de empacotamento, mudando do estado borrachoso para o viscoso (fundido).¹¹⁵

Na Tabela 1 é possível verificar que tanto a temperatura de fusão quanto a cristalinidade dos copolímeros, é inferior aos valores obtidos nos homopolímeros. Na entrada 1 e 3, independente da quantidade de metaloceno empregada na reação de polimerização, a T_m observada foi de 138 °C e a cristalinidade de 62%. Já para os copolímeros produzidos (entradas 2 e 4) a T_m foi de 125 °C e a cristalinidade de aproximadamente 47%. Isto pode estar relacionado com a incorporação do comonômero, o qual favorece o aumento da fase amorfa, diminuindo a cristalinidade e, por consequência a temperatura de fusão. Cabe salientar que a diminuição de 13°C na T_m do PELBD em relação à T_m encontrada para PELAD, associada à diminuição da cristalinidade, indica a incorporação de olefinas- α na cadeia polimérica. No entanto estes valores de T_m sugerem uma baixa taxa de incorporação de comonômero na cadeia principal, sendo que este resultado pode estar associado à temperatura e pressão de eteno utilizada nas reações de copolimerização as quais determinam uma maior probabilidade de incorporação de etileno após etileno na cadeia polimérica em relação a possibilidade de incorporação de olefina- α após a inserção de etileno.

Com o objetivo de tentar aumentar a taxa de incorporação de buteno-1 na cadeia polimérica foram realizadas reações de copolimerização conduzidas a 30 °C, x_{Ni} de 0,97 e pressões de 10 e 5 bar (Tabela 2, entradas 5 e 6 respectivamente), observa-se que a diminuição da pressão leva a um decréscimo da T_m e do grau de cristalinidade. É importante ressaltar que este fato é relevante para a entrada 6, que apresenta uma T_m de 119,4 °C e grau de cristalinidade de 26,9%. Os termogramas de DSC são apresentados na Figura 29.

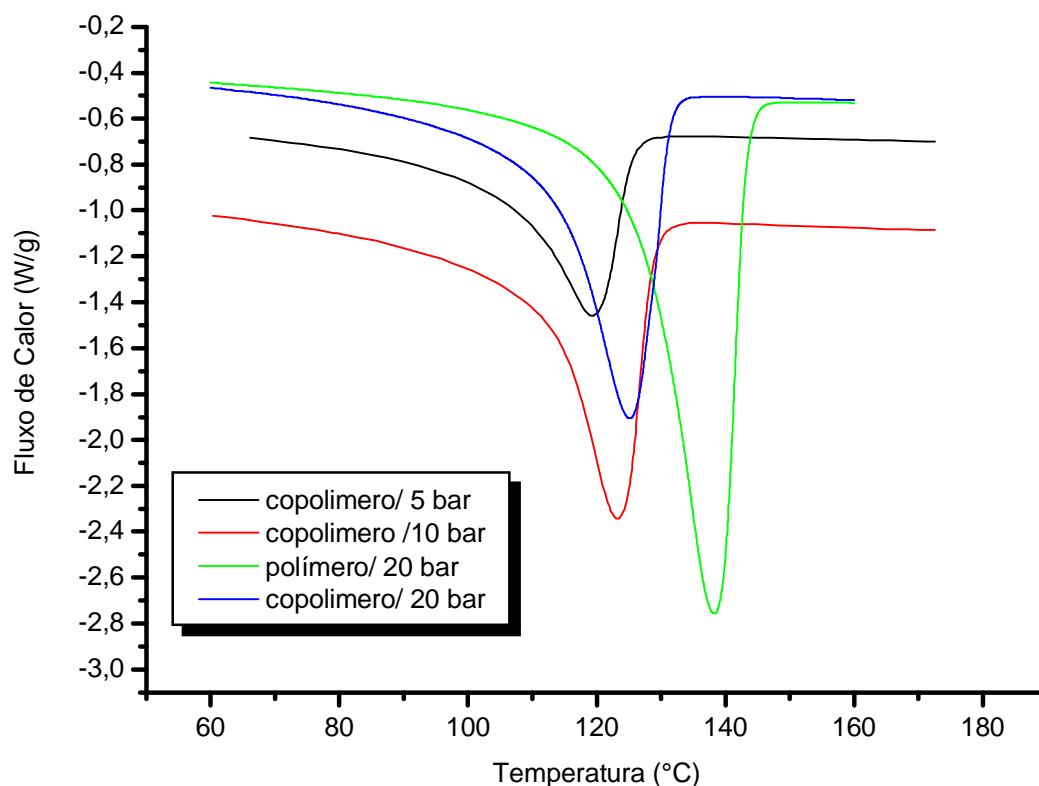


Figura 29. Curvas de DSC dos copolímeros a 30 °C, x_{Ni} de 0,97 e variação da pressão de polimerização do etileno.

Essa observação é relevante, pois fazendo uso de uma menor pressão de etileno no meio reacional, a concentração de etileno na solução é menor. Sabemos que ocorre uma competição cinética pela inserção de eteno ou buteno-1 na cadeia polimérica crescente. O eteno sendo uma molécula menor é inserido muito mais rápido (cerca de 60 vezes) do que o buteno-1. O fato de existir uma menor concentração de eteno disponível pode facilitar a entrada da molécula de comonômero maior, buteno-1. Assim, é plausível afirmar que o decréscimo maior da T_m e da cristalinidade na entrada 6 pode ser associado ao aumento da incorporação de ramificações na cadeia polimérica.

5.2. PRODUÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE PELBD VIA POLIMERIZAÇÃO IN SITU ATRAVÉS DA COMBINAÇÃO DOS PRECURSORES CATALÍTICOS 1 E 2, EMPREGANDO DIFERENTES NANOMATERIAIS DE REFORÇO

Objetivando a produção de nanocompósitos de PELBD, foram realizadas reações de copolimerização de etileno utilizando a combinação dos catalisadores **1** e **2**, na presença de diferentes nanomateriais [TiO₂, alumina, nanotubos de carbono (NTC) e grafite expandido(GE)], utilizando MAO como cocatalisador em uma razão molar $n_{Al} : n_M = 250$ ($M = n_{Ni} + n_{Zr}$). A Tabela 3 apresenta os resultados relacionados as reações de copolimerização realizadas a 30 °C e 20 bar de pressão de etileno, variando o tipo de nanocarga e x_{Ni} . Essas condições reacionais são as mesmas empregadas nas reações de copolimerização apresentadas na Tabela 1, e foram mantidas a fim de se fazer um estudo comparativo entre a produção de PELBD e a produção de nanocompósitos de PELBD.

Tabela 3. Resultados da produção de nanocompósitos de PELBD-nanocarga empregando a combinação de Tp^{Ms}NiCl (1) e Cp₂ZrCl₂ (2)^a.

Entrada	x_{Ni} ^b	$m_{pol.}$ (g)	Carga	Carga (%) ^c	A (x10 ³) ^d	T _m (°C)	X (%) ^e	H _m (J g ⁻¹)	T _c (°C)	T _{onset} (°C)
2	0,95	4,98	-	-	20	125	47	127,6	108	114
7	0,95	3,14	TiO ₂	1,6	12	125	48	130,3	108	116
8	0,95	3,18	nanotubo	1,6	13	125	48	131,6	110	117
9	0,95	2,93	grafite	1,7	11	125	47	125,4	109	117
10	0,95	3,05	alumina	1,7	12	125	52	140,1	111	116
4	0,97	4,64	-	-	37	125	48	129,5	108	116
11	0,97	3,3	TiO ₂	1,4	26	124	47	127,3	108	116
12	0,97	3,48	nanotubo	1,3	28	126	48	131	111	118
13	0,97	3,33	grafite	1,8	20	125	47	125,8	108	116
14	0,97	3,11	alumina	1,5	24	126	53	142,8	111	117

^a Condições de reação: reator Parr, 100 mL; 50 mL tolueno, 500 rpm, T (°C) = 30, t = 30 min., pressão de C₂H₄ = 20 bar, $n_{Al}/n_{Ni} + n_{Zr} = 250$, $n_{Ni} = 10\mu\text{mol}$; ^b $x_{Ni} = n_{Ni}/(n_{Ni} + n_{Zr})$; ^c percentual de nanocarga calculado em função do rendimento de polímero; ^d Atividade expressa em kg de PE/n_{Zr}·h; ^e Cristalinidade calculada como $(H_f/H_f) \times 100$, $H_f = 286,6 \text{ J g}^{-1}$.

A atividade catalítica dos nanocompósitos de polietileno produzidos mostrou-se sensível a x_{Ni} , apresentando valores maiores para os copolímeros produzidos com x_{Ni} de 0,97

quando comparado a aqueles produzidos utilizando x_{Ni} de 0,95. Essa observação é similar a encontrada para os copolímeros produzidos sem a presença de nanocarga, anteriormente discutido. Independente da fração molar de níquel utilizada, observa-se que a presença da nanocarga no meio reacional promove uma diminuição da atividade catalítica, sendo este fato atribuído a formação de espécies cataliticamente inativas oriundas da interação de **2** com as mesmas* bem como uma maior dificuldade de coordenação do etileno ao centro metálico. Por outro lado, para uma dada fração molar de níquel, não se observa um efeito particular da nanocarga sobre a atividade catalítica, ficando estes valores com valores bem próximos, dentro do erro experimental. Por exemplo, para x_{Ni} de 0,95 as atividades catalíticas ficaram entre 11.000 - 13.000 kg de PE/ n_{Zr} ·h como pode ser melhor visualizado na Figura 30.

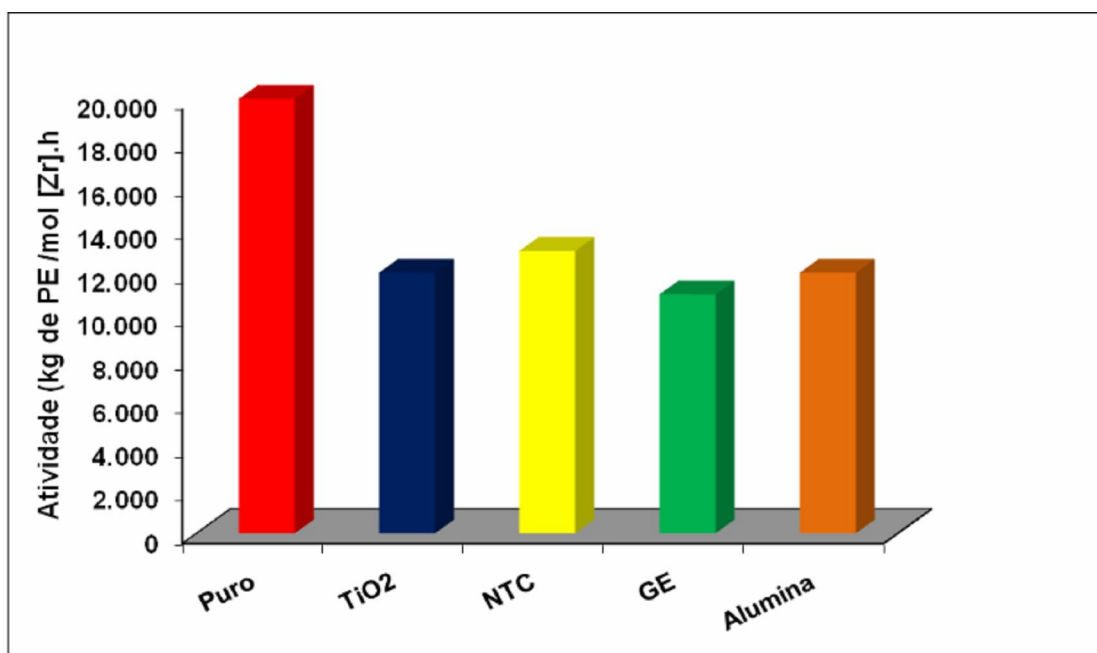


Figura 30. Influência dos nanomateriais na atividade catalítica dos copolímeros de etileno para os produtos obtidos com x_{Ni} de 0,95.

Na Tabela 4 é possível observar que ocorre uma discrepância entre o conteúdo de nanocarga teórico (quando o cálculo é realizado a partir do rendimento dos polímeros puros) e o valor estimado experimentalmente em função do resíduo de TGA. A diferença entre esses dois valores reflete a heterogeneidade na composição dos nanocompósitos.^{79,80} Essa heterogeneidade é observada, por exemplo macroscopicamente na amostra de grafite, a qual

* Este fator pode estar associado à presença de grupos na superfície da nanocarga tais como hidroxilas, óxidos, H₂O, etc os quais podem interagir com o catalisador gerando espécies inativas.

apresenta desde partículas pretas, cinzas e até completamente branca sugerindo a má dispersão da nanocarga na matriz polimérica. Além disso, a lavagem e filtragem dos nanocompósitos é lenta permanecendo óxido de alumínio aderido ao polímero.

Tabela 4. Quantidade de nanocarga nos nanocompósitos.

Entrada	x_{Ni} ^a	Carga	Carga (%) ^b (1)	Carga (%) ^c (2)	$\Delta\%$ nanoc. (1-2)
7	0,95	TiO ₂	1,6	1,594	0,006
8	0,95	nanotubo	1,6	4,097	- 2,497
9	0,95	grafite	1,7	3,691	- 1,991
10	0,95	alumina	1,7	4,073	- 2,373
11	0,97	TiO ₂	1,4	2,325	- 0,925
12	0,97	nanotubo	1,3	4,745	- 3,445
13	0,97	grafite	1,8	4,579	- 2,779
14	0,97	alumina	1,5	2,423	- 0,923

^a $x_{Ni} = n_{Ni}/(n_{Ni} + n_{Zr})$; ^b Percentual de grafite calculado em função do rendimento de polímero

^c Percentual de grafite calculado em função do resíduo do TGA.

Objetivando avaliar o efeito da pressão sobre a atividade catalítica e propriedades dos nanocompósitos de PELBD foram realizadas reações de copolimerização do etileno a 5 bar e usando x_{Ni} de 0,97. Na Tabela 5 são apresentados os resultados obtidos, na Figura 31 pode ser visualizado a influência dos nanomateriais na atividade catalítica dos copolímeros. Como observado para as reações de produção de nanocompósitos realizadas a 5 bar não se observa um efeito particular da nanocarga sobre a atividade catalítica, ficando os valores entre 7200 – 8200 kg de PE/ $n_{Zr} \cdot h$.

Tabela 5. Resultados da produção de nanocompósitos de PELBD usando a combinação de $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ (1) e Cp_2ZrCl_2 (2) a 5 bar e x_{Ni} de 0,97^a.

Entrada	$m_{\text{pol.}}$ (g)	Carga	Carga (%)	A ($\times 10^3$) ^b	T_m (°C)	X (%) ^c	H_m (J g^{-1})	T_c (°C)
15	0,94	-	-	7,5	119	27	73,1	102
16	0,90	grafite	1,06	7,2	123	32	90,8	110
17	1,04	nanotubo	0,92	8,2	122	29	83,9	103

^a Condições de reação: reator Parr, 100 mL; 50 mL tolueno, 500 rpm, T (°C) = 30, t = 30 min., $x_{\text{Ni}} = 0,97$, $n_{\text{A}}/n_{\text{Ni}} + n_{\text{Zr}} = 250$, $n_{\text{Ni}} = 10\mu\text{mol}$; ^b Atividade expressa em kg de PE/ $n_{\text{Zr}}\cdot\text{h}$; ^c Cristalinidade calculada como $(H_f / H_f) \times 100$, $H_f = 286,6 \text{ J g}^{-1}$.

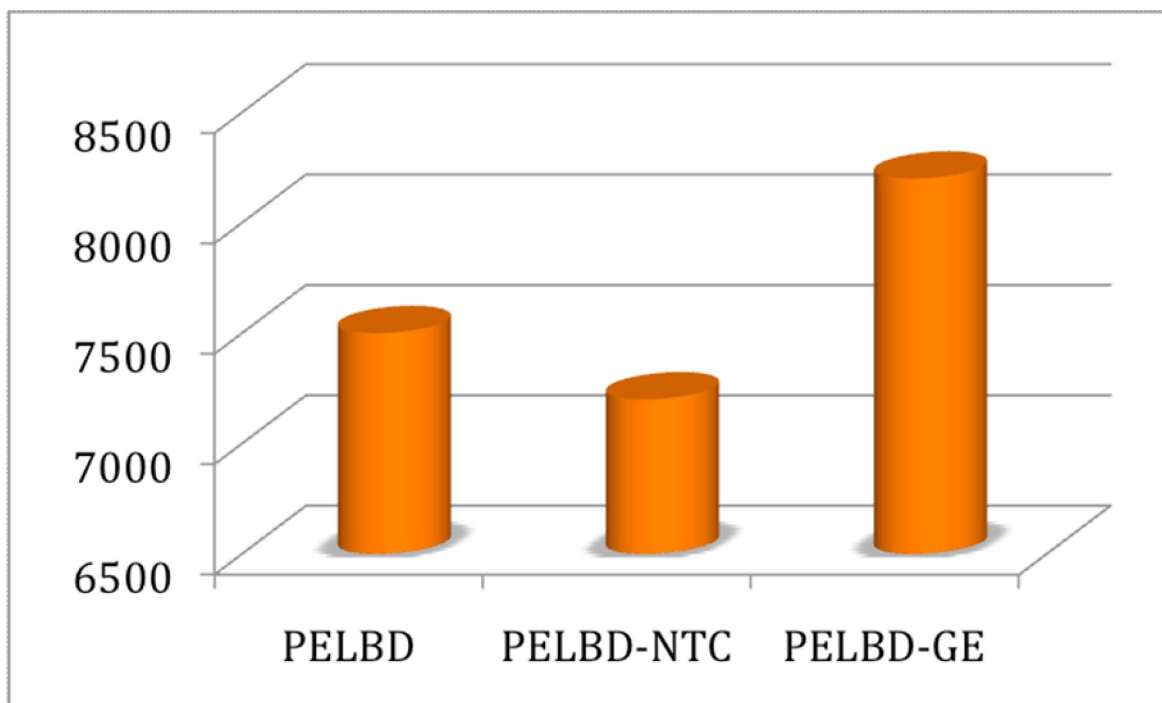


Figura 31. Influência dos nanomateriais na atividade catalítica dos copolímeros de etileno para os produtos obtidos com $x_{\text{Ni}} = 0,97$ e pressão de etileno de 5 bar.

5.2.1. Influência do uso de diferentes nanomateriais de reforço sobre as propriedades térmicas dos nanocompósitos de PELBD

As propriedades térmicas dos nanocompósitos poliméricos têm sido preliminarmente determinadas utilizando calorimetria diferencial por varredura (DSC2010). Os nanocompósitos de PELBD-nanocarga produzidos a 20 bar de etileno apresentam temperaturas de fusão entre 124 e 126 °C e a cristalinidades variando de 47 a 53% como pode ser melhor visualizado pela Figura 33. Assim, não se observa mudanças significativas para os valores de temperatura de fusão e cristalinidade com relação aquelas encontradas para os PELBD puros (entradas 2 e 4). Os valores de temperatura de cristalização (T_c) e da temperatura de início de cristalização (T_{onset}) dos nanocompósitos são ligeiramente superiores em relação ao PELBD puro. As nanocargas atuam como agentes nucleantes aumentando a temperatura de cristalização.¹¹⁹ Assim, o aumento observado nos valores de T_c e T_{onset} pode ser explicado pelo efeito de nucleação devido à presença de nanocargas dispersas na matriz polimérica.

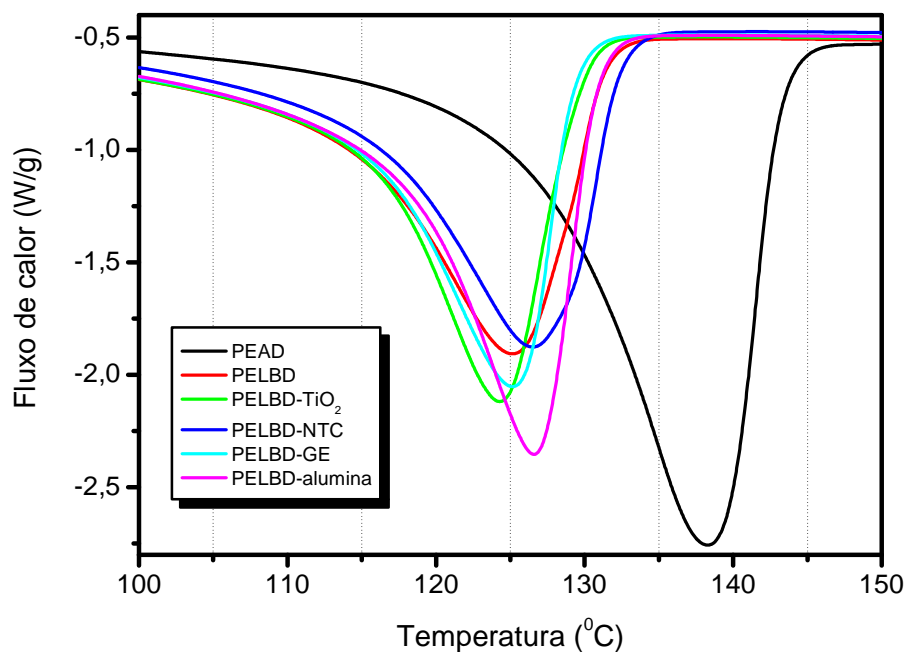


Figura 32. Curvas de DSC dos polímeros utilizando os sistemas catalíticos **1/MAO**, **1-2/MAO** e **1-2/nanocarga/MAO**. $x_{Ni} = 0,97$ e pressão de etileno de 20 bar.

A estabilidade térmica dos nanocompósitos foi medida por análise de TGA. Na Tabela 6, Figuras 33 e 34, são apresentados os dados referentes aos produtos obtidos com $x_{Ni} = 0,95$ e $0,97$. Ocorre um aumento na estabilidade térmica para os nanocompósitos de PELBD-NTC ($x_{Ni} = 0,97$) e PELBD-GE ($x_{Ni} = 0,97$) quando comparada com o PELBD puro, pois a temperatura de degradação máxima aumenta. O fato de ocorrer um aumento de estabilidade térmica para o PELBD-NTC apenas a fração molar de níquel de $0,97$ e para o PELBD-GE apenas a $0,95$ condiz com a heterogeneidade apresentada pelas amostras.

Tabela 6. Temperatura máxima de degradação dos nanocompósitos

Amostra	T_{max} (°C)	T_{max} (°C)
	$x_{Ni} = 0,95$	$x_{Ni} = 0,97$
PELBD	487	487
PELBD-TiO ₂	479	485
PELBD-NTC	479	497
PELBD-GE	493	479
PELBD-alumina	464	475

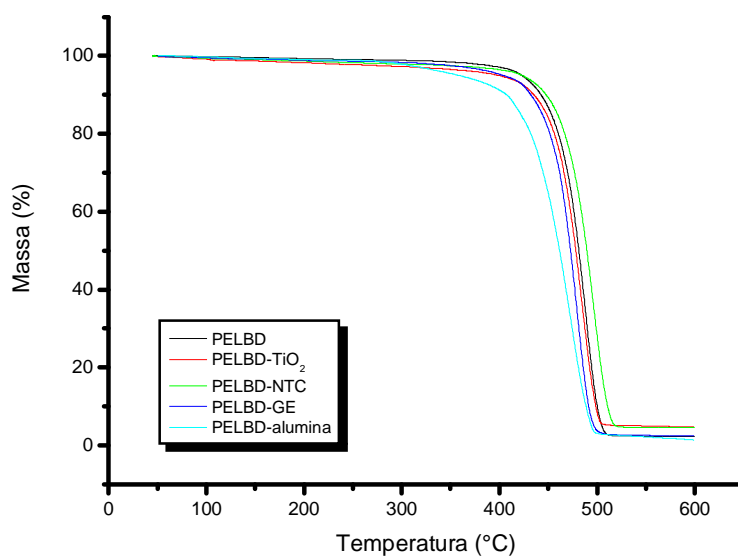


Figura 33. Estabilidade térmica dos nanocompósitos obtidos por polimerização *in situ* ($x_{Ni} = 0,97$) usando combinação de catalisadores **1 e 2** e **1 e 2/nanomaterial**.

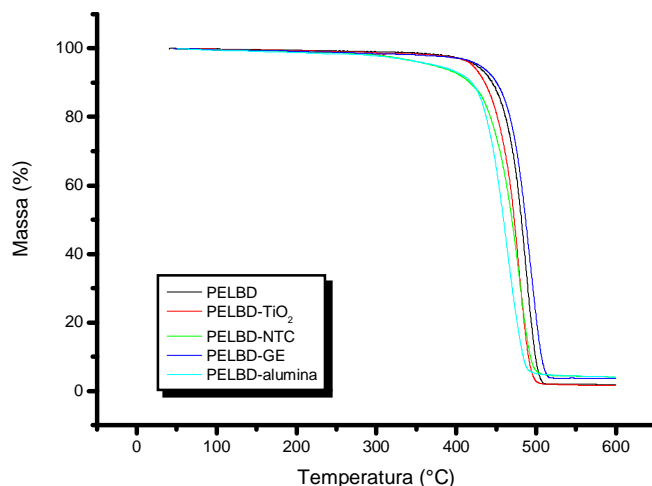


Figura 34. Estabilidade térmica dos nanocompósitos obtidos por polimerização *in situ* ($x_{Ni} = 0,95$) usando combinação de catalisadores **1 e 2** e **1 e 2/nanomaterial**.

Para os nanocompósitos de PELBD-nanocarga produzidos com uma pressão de 5 bar os valores das temperaturas de fusão estão próximos a 123 °C, aumentando em relação ao copolímero puro que foi de 119 °C, a cristalinidade ficou entre 28 e 31%. O valor de T_c quando utilizado grafite na reação de copolimerização foi de 110°C um aumento de 8°C o que sugere provavelmente um maior efeito de nucleação devido a presença de grafite na matriz polimérica. Os nanocompósitos obtidos a 5 bar apresentam valores de T_m próximos aos produzidos a 20 bar, porém valores de cristalinidade e temperatura de cristalização menores.

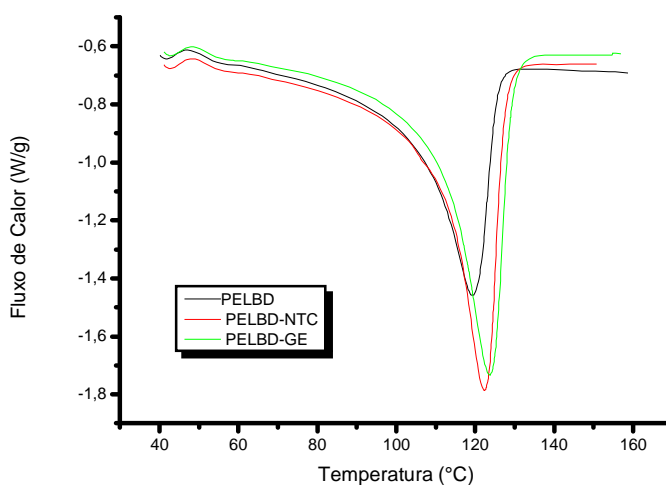


Figura 35. Curvas de DSC dos polímeros utilizando os sistemas catalíticos **1-2/MAO** e **1-2/nanocarga/MAO** ($x_{Ni} = 0,97$) e pressão de etileno de 5 bar.

5.2.2. Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos PELBD-nanocarga produzidos a 20 bar de etileno e 30 °C foram obtidas através da análise dinâmico-mecânica (DMA) e ensaios de tensão-deformação. A utilização destas duas técnicas promove a aquisição de diferentes informações, enquanto nos experimentos de tensão de deformação o material é constantemente estirado, no teste dinâmico a tensão é aplicada periodicamente.

5.2.2.1. Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Os resultados das análises de DMA dos nanocompósitos de PELBD-nanocarga são mostrados na Tabela 8 e Figuras 36 e 37. Em ambas frações molares de níquel (x_{Ni}) se observa que a presença da nanocarga produz um aumento do módulo de armazenamento (E') apenas quando o material de reforço empregado é nanotubo de carbono (NTC). Ainda, o valor do E' é mais significativo quando as reações de polimerização são realizadas utilizando x_{Ni} de 0,97. Para o PELBD-NTC o E' foi de 641,5 MPa (praticamente 5 vezes mais do que o E' observado para o PELBD sem o uso de nanocarga que foi de 134,5 MPa. Os demais tipos de nanocarga usados neste estudo apresentaram valores de E' menores do que para o PELBD puro sendo que este resultado pode ser atribuído a presença de aglomerados na matriz polimérica. Ainda, observa-se que excluindo os nanocompósitos de PELBD-NTC todos os outros apresentaram maior E' quando produzidos com x_{Ni} de 0,95.

Tabela 7. Módulo de armazenamento dos nanocompósitos obtidos por polimerização *in situ* usando combinação de catalisadores **1 e 2** e **1 e 2/nanocarga**.

Amostra	E' (MPa) ($x_{Ni} = 0,97$) (23 °C)	E' (MPa) ($x_{Ni} = 0,95$) (23 °C)
PELBD	134,5	176,0
PELBD-TiO ₂	72,4	97,4
PELBD-NTC	641,5	347,2
PELBD-GE	113,6	126,0
PELBD-alumina	113,0	113,9

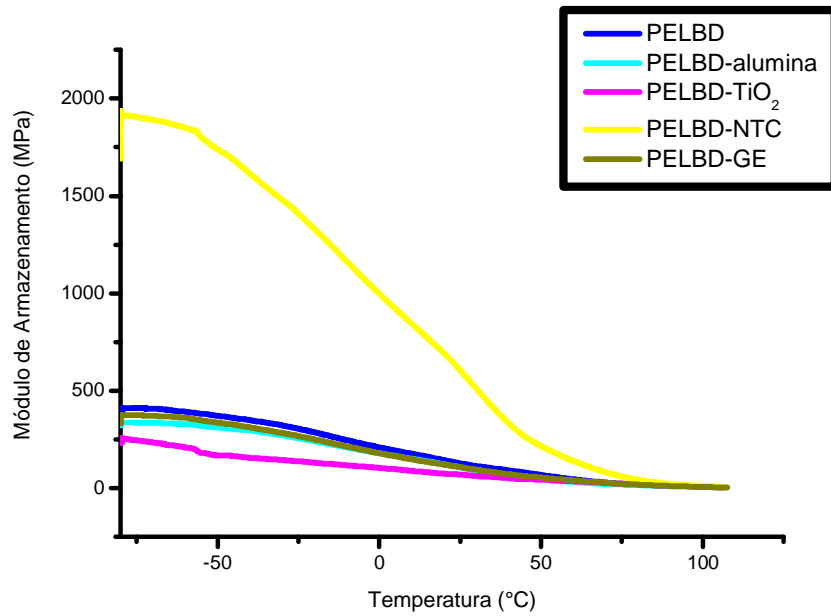


Figura 36. Análise de DMA dos nanocompósitos obtidos por polimerização *in situ* ($x_{Ni} = 0,97$) usando combinação de catalisadores **1 e 2** e **1 e 2/nanomaterial**.

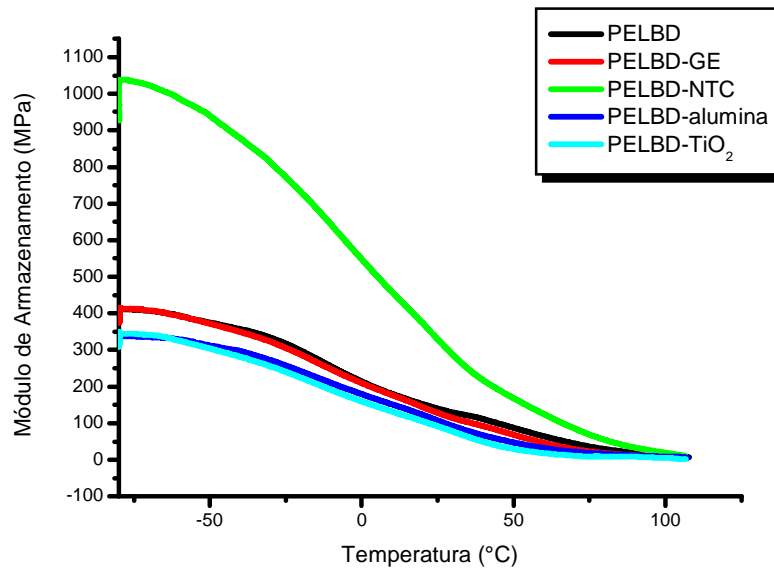


Figura 37. Análise de DMA dos nanocompósitos obtidos por polimerização *in situ* ($x_{Ni} = 0,95$) usando combinação de catalisadores **1 e 2** e **1 e 2/nanomaterial**.

A análise de $\tan \delta$ dos polietilenos é sensível à estrutura heterogênea do PE porque as relaxações são influenciadas pela cristalinidade, espessura lamelar e estrutura interfacial. A diferença nas relaxações é observada na Figura 38 para os nanocompósitos produzidos com $x_{Ni} = 0,97$. A transição β é observada em todos os polímeros semicristalinos e em PEs esta relaxação pode ser dividida em suas, β_1 e β_2 , as quais são relatadas para a fase cristalina.¹²⁰ A transição β_1 é associada aos movimentos CH_2 da estrutura cristalina. A transição β_2 é observada para temperaturas acima da transição β_1 e pode existir sozinha quando a estrutura do cristal é lamelar. Como pode ser observado na Figura 38 esta transição aparece para o PEAD abaixo do ponto de fusão. Para os nanocompósitos a transição β_2 está presente em torno de 90 °C.

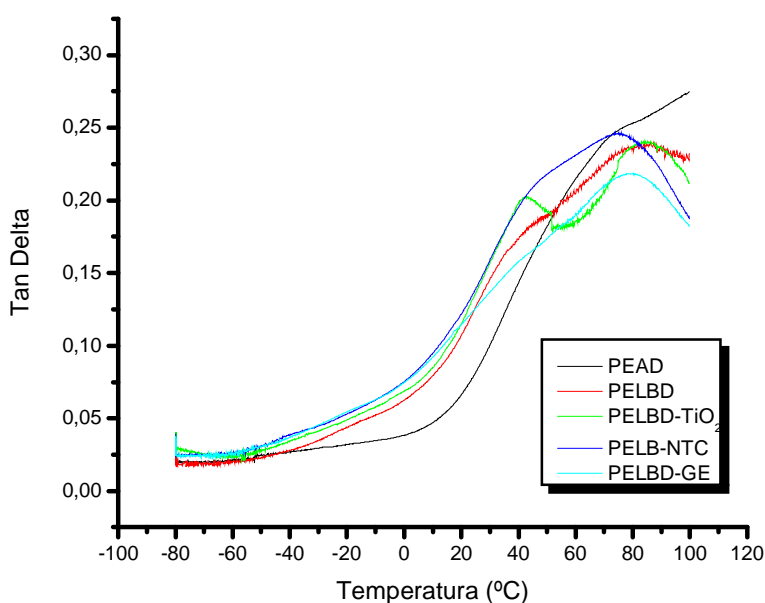


Figura 38. Curvas de $\tan \delta$ versus temperatura para os nanocompósitos obtidos por polimerização *in situ* ($x_{Ni} = 0,97$).

5.2.2.2. Ensaios de Tensão-Deformação

Nas condições empregadas descritas no item 4.1.1.3 os filmes empregados para o ensaio não sofreram ruptura. Os resultados obtidos para o módulo de Young seguem a mesma tendência do E' , ou seja, observa-se um incremento maior para os nanocompósitos contendo NTC. Este resultado sugere a ocorrência de uma significativa transferência de carga através

da interface nanotubo-matriz. Esse incremento foi maior quando foi utilizado $x_{Ni} = 0,97$. Na Tabela 9 estão apresentados os valores do módulo de Young para x_{Ni} de 0,97 e 0,95 respectivamente. O aumento no módulo de Young pode ser atribuído a um incremento no conteúdo de carga, aumento da incorporação do comonômero ou mudança na morfologia da carga. Nos experimentos realizados possivelmente o incremento no módulo é devido a mudanças na morfologia de carga e possivelmente devido a uma melhor separação/dispersão dos tubos de NTC através de tratamento prévio pelo ultrassom.

Tabela 8. Módulo de Young dos nanocompósitos obtidos por polimerização in situ usando combinação de catalisadores **1 e 2 e 1 e 2/nanomaterial**.

Amostra	Módulo Young's (MPa) ($x_{Ni} = 0,97$)	Módulo Young's (MPa) ($x_{Ni} = 0,95$)
PELBD	216,1	313,8
PELBD-TiO ₂	165,5	198,0
PELBD-NTC	280,2	334,5
PELBD-GE	172,4	221,0
PELBD-alumina	117,9	176,0

5.2.3. Morfologia dos nanocompósitos de PELBD-NTC e PELBD-alumina

A fim de caracterizar a extensão do revestimento de PELBD em torno dos nanotubos de carbono e da alumina, bem como, a morfologia dos nanocompósitos PELBD-nanocarga foram realizados estudos empregando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Cabe salientar que a morfologia dos nanocompósitos está diretamente relacionada às suas propriedades finais principalmente aquelas que dizem respeito à resistência e força do material.

Foram analisadas por MET as amostras de nanocompósitos contendo como nanocarga nanotubo de carbono e alumina. A amostra de PELBD-NTC foi escolhida porque apresentou um aprimoramento nas suas propriedades mecânicas em relação ao copolímero puro. Nas Figuras 39 e 40 são mostradas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos nanotubos utilizados nesse trabalho. É um nanotubo tipo “multilayer closed nanotube”.¹²¹ O comprimento dos nanotubos são próximos a 300 nm e a largura entre 8 e 35 nm.

Nas Figuras 41 e 42 são mostradas as micrografias da seção microtomada do PELBD-NTC ($x_{Ni} = 0,97$). As imagens mostram a presença de NTCs dispersos na matriz polimérica, indicando que os NTC originais são separados em tubos individuais. Observa-se também a presença de pequenos aglomerados perfeitamente dispersos na matriz polimérica. Na Figura 42 é possível observar um único tubo de nanotubo de carbono disperso na matriz homogeneamente revestido pelo PE com largura de aproximadamente 30 nm.

Esses resultados condizem com o aumento do módulo de armazenamento, observado nas análises dinâmico-mecânica e testes de tensão, dos nanocompósitos obtidos usando nanotubo como material de reforço. Assim, a presença de tubos isolados do feixe de nanotubos de carbono pode contribuir no melhoramento de suas propriedades dinâmico-mecânicas.

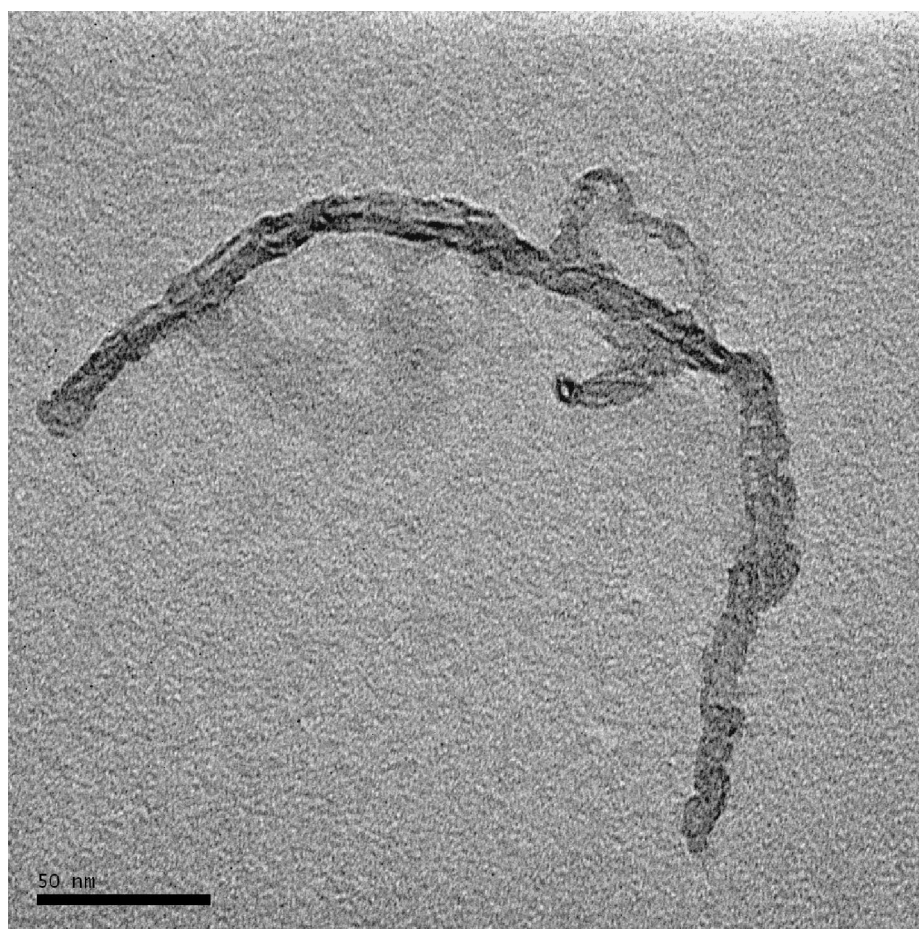


Figura 39. Imagem de MET de NTCPMs.

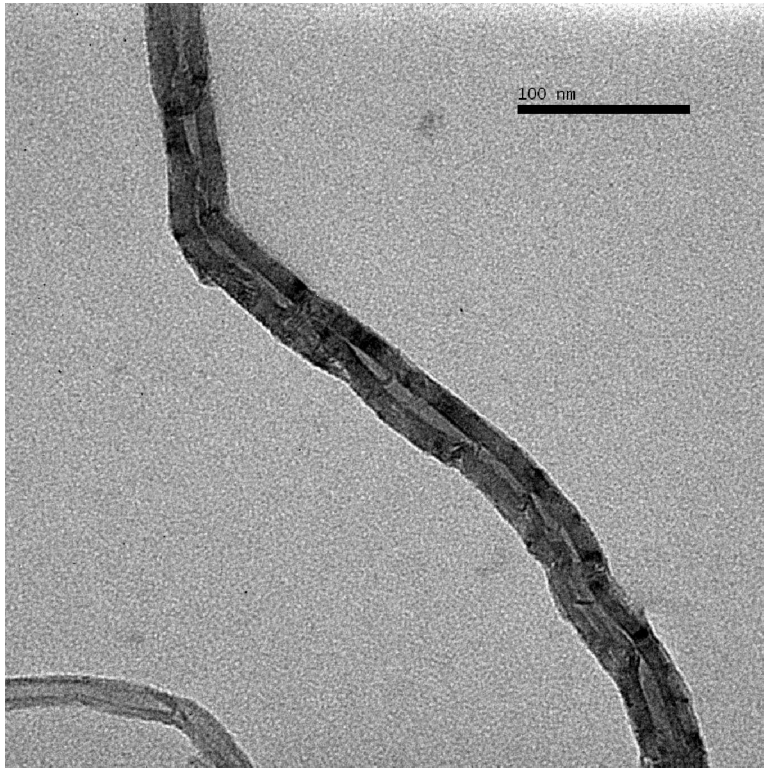


Figura 40. Imagem de MET de NTCPMs.

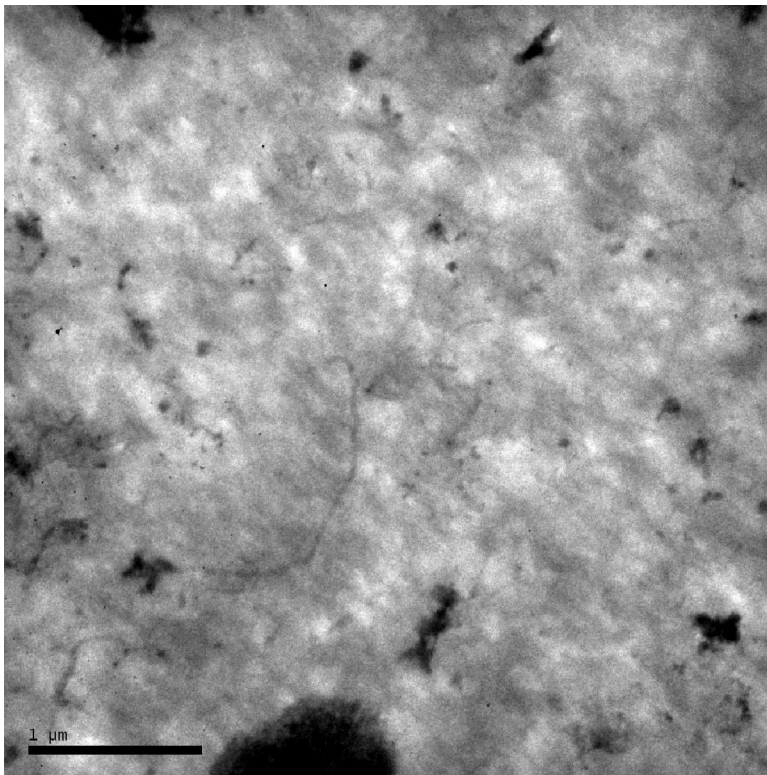


Figura 41. Imagem de MET do PELBD-NTC ($x_{Ni} = 0,97$).

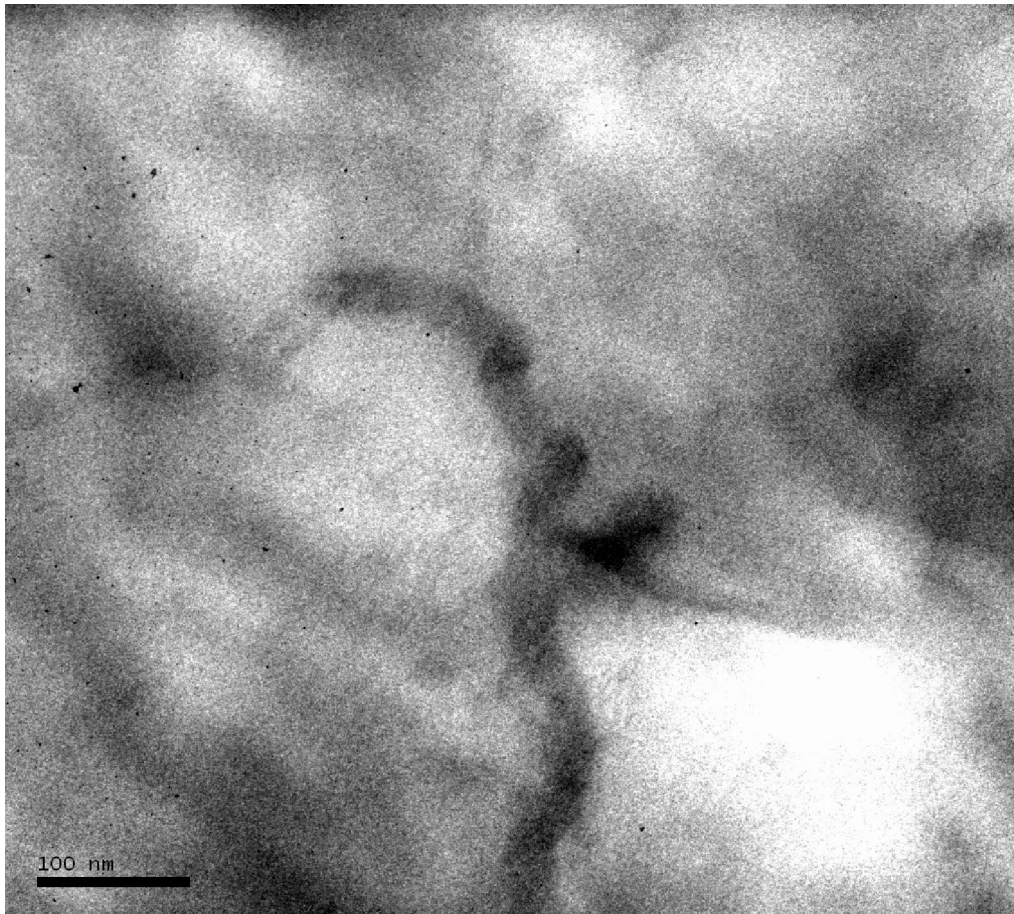


Figura 42. Micrografias MET do PELBD-NTC ($x_{Ni} = 0,97$).

Também foi escolhida para análise de MET uma das amostras dos nanocompósitos, os quais, apresentaram valores mecânicos inferiores em relação aos copolímeros puros. Foi escolhido o nanocompósito contendo alumina como nanocarga. As micrografias de transmissão dos nanocompósitos de PELBD-alumina são apresentadas na Figura 43 (a e b). Observamos que a matriz de PELBD contém partículas de alumina dispersa com diâmetro médio próximo a 100 nm. A presença desses aglomerados na matriz possibilita a mais fácil ruptura do material, o que explica a diminuição das suas propriedades mecânicas em relação ao copolímero puro. Porém, grandes aglomerados não são observados e isso é uma evidencia experimental da efetiva formação *in situ* dos nanocompósitos de PELBD resultantes da desagregação de nanocargas pela sonificação do ultrassom e subsequente polimerização do monômero/co-monomero.

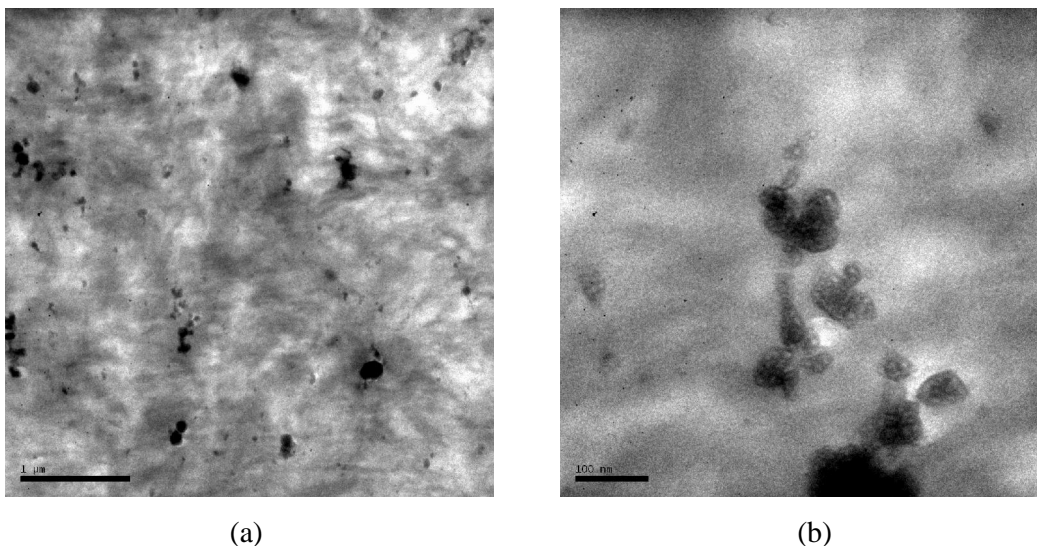


Figura 43. Micrografias MET do nanocompósito PELBD-alumina.

5.2.4. Estudo do tempo de dispersão da alumina CAM 9080 em banho de ultrasom

Após esses estudos, foram investigadas outras condições experimentais, visando melhorar as propriedades mecânicas dos nanocompósitos, ou seja, promover uma maior dispersão e distribuição das nanopartículas na matriz polimérica. Para isso foi selecionado a alumina como nanocarga. A alumina CAM 9080, após permanecer na estufa à vácuo por 2h, à temperatura de 150 °C foi dispersa em tolueno por 4h no banho de ultrasom à temperatura ambiente. Após esse período foi imediatamente transferida para o reator de polimerização e a reação de copolimerização do etileno na presença da CAM 9080 foi realizada exatamente como descrita para os nanocompósitos anteriormente relatados (30 °C, $x_{Ni} = 0,97$, $P_{C_2H_2} = 20$ bar). Utilizando a alumina CAM 9080, ainda foi realizado um estudo deixando a alumina por 3h em tolueno no banho de ultrasom, após essa suspensão ficou 1h em contato com o MAO, e então, mais 30 min em contato com Cp_2ZrCl_2 , sugerindo um sistema no qual pode ocorrer uma imobilização parcial do catalisador de polimerização na alumina, um modelo conceitual do MAO imobilizado na alumina é mostrado na Figura 44. Os resultados obtidos de atividade catalítica, propriedades térmicas e mecânicas são apresentados na Tabela 10 juntamente com o copolímero puro produzido com $x_{Ni} = 0,97$ e PELBD-alumina (tempo de dispersão de 1h no ultrasom) para fins de comparação dos sistemas.

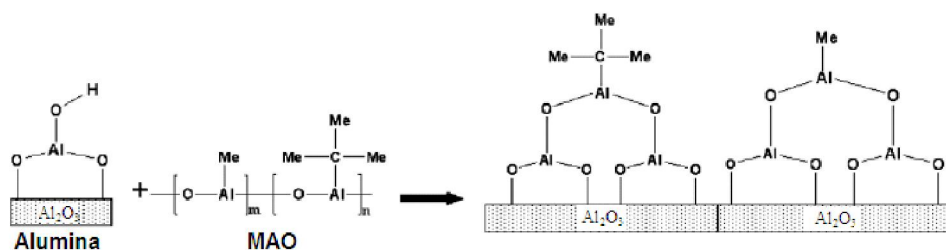


Figura 44. Modelo conceitual para imobilização do MAO na alumina.¹⁰

Não foi possível determinar a quantidade de MAO imobilizado na alumina, porque o sistema alumina MAO não foi seco após o período de contato.

Tabela 9. Resultados da produção de nanocompósitos de PELBD utilizando alumina pré-tratada com MAO e variando o tempo de ultra-som através do sistema catalítico **1/2/MAO**^a.

Entrada	Carga	Carga (%)	Tempo ultrasom	$m_{pol.}$ (g)	A ($\times 10^3$) ^b	T_m (°C)	X (%) ^c	T_c (°C)	E' (MPa) (23°C)
4	-	-	-	4,64	37	125	48	108	135
14	Alumina	1.5	1h	3,11	24	126	53	111	113
18	Alumina	1.4	4h	3,25	25	126	30	112	655
19 ^d	alumina	1.2	4h30min	3,00	24	126	35	101	307

^a Condições de reação: reator Parr, 100 mL; 50 mL tolueno, 500 rpm, T (°C) = 30, t = 30 min., x_{Ni} = 0,97, $n_{Al}/n_{Ni} + n_{Zr}$ = 250, n_{Ni} = 10 μ mol; ^b Atividade expressa em kg de PE/ n_{Zr} -h; ^c Cristalinidade calculada como $(H_f/H_r) \times 100$, H_f = 286,6 J g⁻¹; ^d Alumina previamente tratada com MAO.

As atividades catalíticas dos novos nanocompósitos PELBD-alumina ficaram próximas dos nanocompósitos obtidos anteriormente indicando que a dispersão da alumina no meio reacional não é um fator determinante na atividade catalítica. Os resultados das propriedades térmicas obtidos por análise de DSC seguiram a mesma tendência. O nanocompósito produzido com a alumina que sofreu um pré-tratamento da sua superfície com MAO antes das reações de copolimerização apresentou um valor de T_c inferior ao copolímero puro.

As propriedades dinâmico-mecânica dos nanocompósitos PELBD/CAM 9080 foram avaliadas por análise dinâmico-mecânica (DMA). As análises de DMA (Figura 45) mostraram que o tempo de dispersão da alumina no banho de ultrassom exerce influência sobre as propriedades dinâmico-mecânica desses materiais.

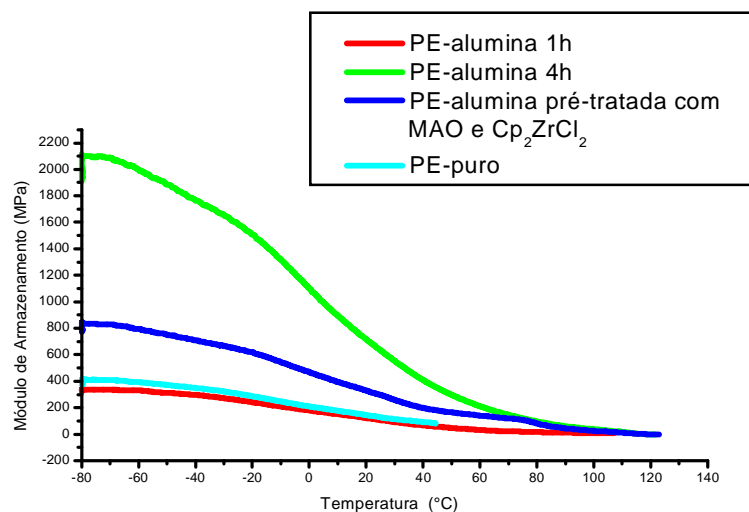


Figura 45. Análises de DMA dos nanocompósitos PELBD-Alumina CAM9080.

Ocorreu um aumento no módulo de armazenamento (calculado a 23 °C) quando o tempo de dispersão da alumina passou de 1h para 4h em banho de ultrassom. Esse aumento de E' de 113 para 655 MPa sugere que o tempo de 1h de dispersão é insuficiente para dispersão das nanopartículas de alumina CAM 9080 em tolueno. Também foi observado um aumento do E' (307 MPa) para a alumina pré-tratada com MAO.

A alumina CAM 9080 pré-tratada com MAO e Cp_2ZrCl_2 foi analisada por MET (Figuras 46, 47 e 48). Observamos que a matriz de PELBD contém partículas de alumina dispersa com diâmetro médio de 50 a 160 nm. A presença de nanopartículas com tamanho um pouco inferior (50 nm) a observada para a amostra que foi dispersa por 1h no ultrassom (100 nm) aliada ao tipo de ligação presente (covalente) (devido a uma possível imobilização, mesmo que parcial, do catalisador metalocênico na superfície da nanocarga) entre nanocarga e polímero ocasiona um aumento em termos de propriedades dinâmico-mecânicas. Esse valor de módulo de armazenamento foi menor em relação a alumina dispersa por aproximadamente o mesmo tempo em banho de ultrassom, então o fator que está determinando o melhoramento em termos de propriedades mecânicas é o tempo de dispersão.

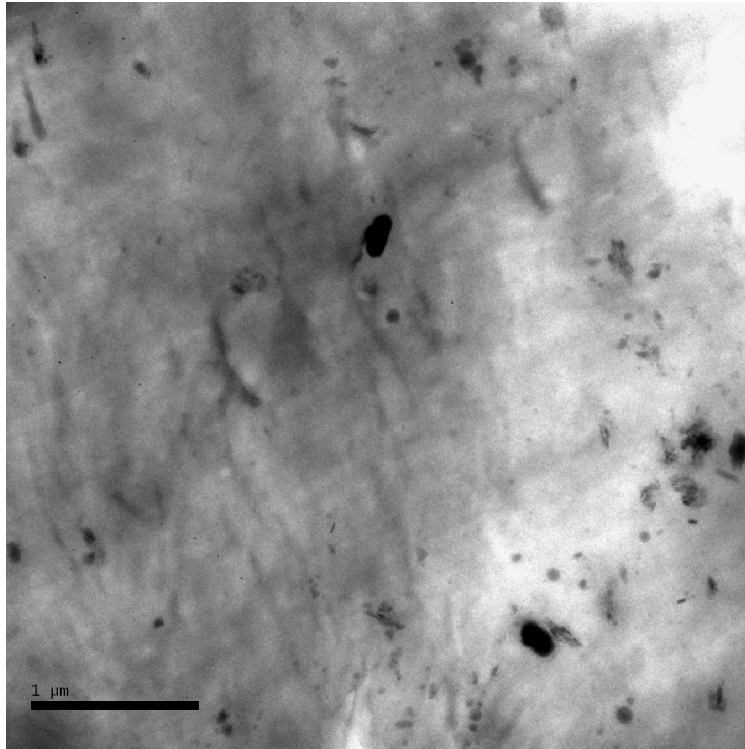


Figura 46. Imagem MET do nanocompósito PE-aluminaCAM 9080 pré-tratada com MAO e Cp_2ZrCl_2 .

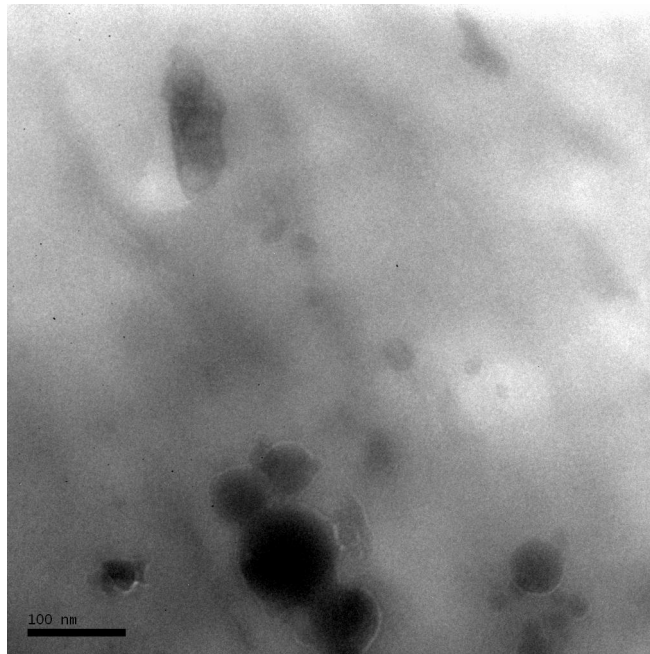


Figura 47. Imagem MET do nanocompósito PE-aluminaCAM 9080 pré-tratada com MAO e Cp_2ZrCl_2 .

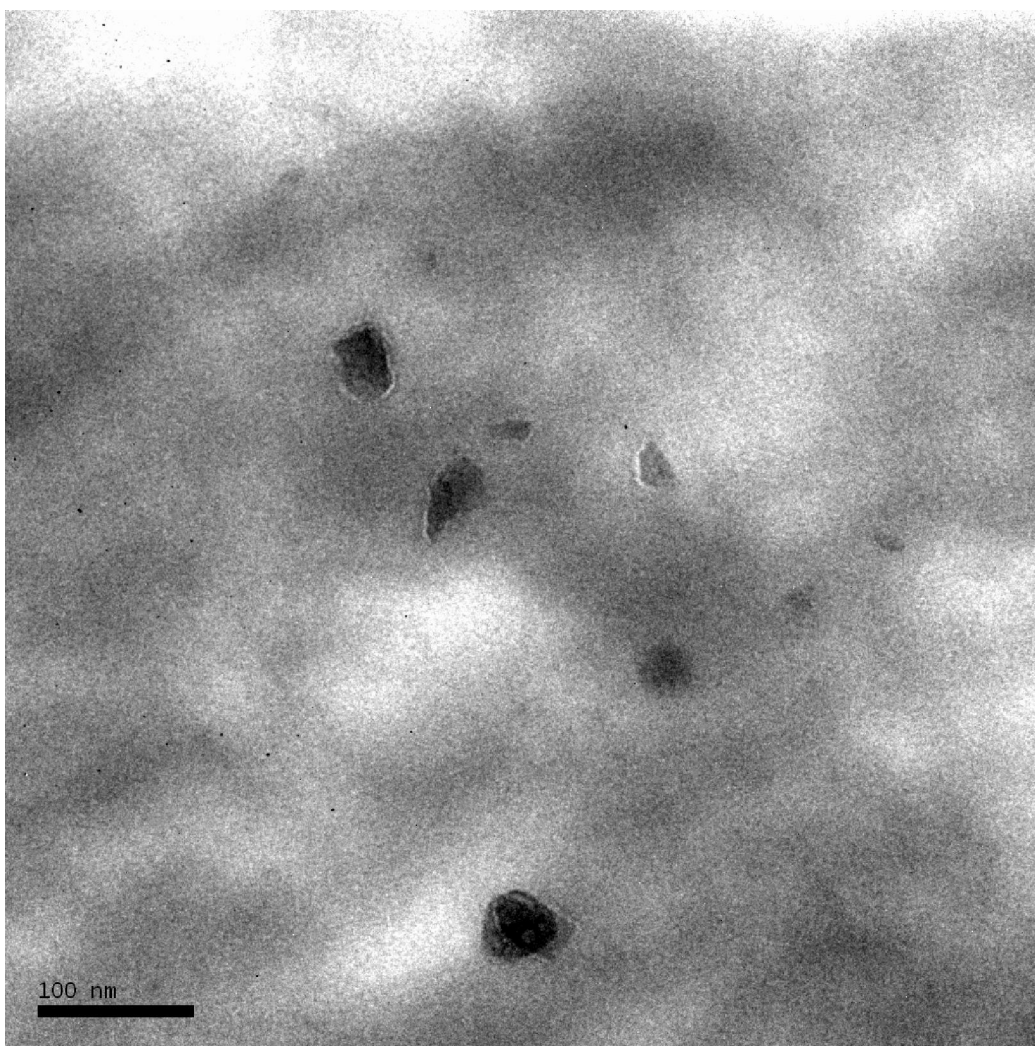


Figura 48. Imagem MET do nanocompósito PE-aluminaCAM 9080 pré-tratada com MAO e Cp_2ZrCl_2 .

6. CONCLUSÕES

O sistema catalítico Tandem formado pela combinação de **1** e **2** sem a presença de nanocargas, mostrou-se apto para produzir polietileno linear de baixa densidade utilizando somente etileno como monômero. As atividades catalíticas são dependentes da fração molar de níquel, da temperatura e da pressão de eteno. Os copolímeros produzidos apresentaram um aumento da atividade em relação aos homopolímeros. Foi observado nas reações de polimerização e copolimerização que ao utilizar uma menor quantidade do catalisador metalocênico ocorreu um aumento da atividade catalítica, devido a maior percentagem de espécies cataliticamente ativas no meio reacional. Além disso, altas frações molares de níquel ($x_{Ni} = 0,97$) na temperatura de 30 °C e pressão de 5 bar levam a uma maior incorporação de olefinas- na cadeia de polímero, porém não é observado uma mudança significativa dos valores de temperatura de fusão entre os sistemas empregados sugerindo que o sistema catalítico pode ser limitado.

O sistema catalítica Tandem formado pela combinação de **1** e **2** também foi capaz de produzir nanocompósitos de PELBD-nanocargas. As atividades catalíticas foram sensíveis a fração molar de níquel. Foi observado uma diminuição da atividade catalítica dos nanocompósitos produzidos em relação aos copolímeros puros, porém quando analisado apenas as atividades catalíticas dos nanocompósitos não é observado influencia do tipo de carga sobre essa. A utilização de uma menor quantidade do catalisador metalocênico também foi constatado um aumento da atividade catalítica. As propriedades térmicas dos nanocompósitos foram similares aos copolímeros puros. Essa observação sugere que a presença da nanocarga no meio reacional não interfere na inserção da olefina-. Os nanocompósitos de PELBD-nanocarga foram analisados por TGA, DMA, testes de tensão-deformação e por MET. Não foi constatado uma melhora em termos de propriedades térmicas dos nanocompósitos em relação aos copolímeros puros, porém ocorreu um aprimoramento das propriedades mecânicas quando a nanocarga empregada foi nanotubo de carbono, sendo este aumento significativo.

Foi realizado um estudo variando o tempo de dispersão da alumina em banho de ultrassom. O tempo de dispersão da alumina no banho de ultrassom exerceu influência no valor do módulo de armazenamento, sendo constatado que o tempo de 1h não é suficiente para uma boa dispersão dessa nanocarga.

Também realizamos reações de copolimerização para obtenção de nanocompósitos fazendo um prévio tratamento da superfície da alumina com o co-catalisador metilaluminoxano (MAO) e posterior imobilização do catalisador de polimerização. Os valores de atividade catalítica e de T_m foi similar as atividades encontradas para os nanocompósitos obtidos utilizando diferentes tipos de nanocarga. Nesse estudo foi observado um aumento no módulo de armazenamento em relação ao copolímero puro.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Boland, E.K.; Liu, J.; Maranas J.K.; *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 144901.
2. Çit, I.; Smag, A.; Yumak, T.; Uçar, S.; Misirhologlu, Z.; *Polym. Bull.* **2010**, 64, 817.
3. (a) Ziegler, K.; *Angew. Chem.* **1964**, 76, 545. (b) Boor, J. Jr.; *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*; Academic Press: New York, 1079.
4. Huang, J.; Rempel, G. L.; *Prog. Polym. Sci.* **1995**, 20, 459.
5. Gavens, P.D.; Bottril, M.; Kelland, J.W. and McMeeking. In *Comprehensive Organometallic Chemistry*; Wilkinson, G.; Stone, F.G.A.; Abel, E.W.; Pergamon (Edt.); Oxford, **1982**. Vol 3, p 475.
6. Hsiao, T.-J.; Tsai, J.-C.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, 116, 2040.
7. Dos Santos, J.H.Z.; Fisch, A.G.; Cardozo, N.S.M.; Secchi, A.R.; *Quim. Nova* **2008**, 31.
8. (a) Hong, H.; Zhang, Z.; Chung, T.C.; Lee, R.W.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, 45, 639. (b) Grieken, A.R.; Carrero, A.; Suarez, I.; Paredes, B.; *Macromol. Symp.* **2007**, 259, 243. (c) Kaminsky, W.; Piel, C.; Scharlach, K.; *Macromol. Symp.* **2005**, 226, 25. (d) Mcknight, L.A.; Waymouth, R.M.; *Chem. Rev.* **1998**, 2587. (e) Jüngling, S.; Koltzenburg, S.; Mülhaupt, R.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1997**, 35, 1. (f) Soga, K.; Kaminaka, M.; *Macromol. Chem.* **1993**, 194, 1745. (g) Kim, J.D.; Soares, J.B.P.; Rempel, G.L.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, 7, 331.
9. Jongsomjit, B.; Panpranot, J.; Praserttham, P.; *Mater. Lett.* **2007**, 61, 1376. (b) Jiang, T.; Huang, Z.; Luo, M.; Chen, H.; Ning, Y.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 107, 3071.
10. Desharun, C.; Jongsomjit, B.; Praserttham, P.; *Catal. Commun.* **2008**, 9, 522.
11. Mülhaupt, R.; *Kunststoffe* **2004**, 94(8), 76.
12. Gilman, J.W.; *Appl. Clay Sci.* **1999**, 15, 31.
13. G. Gorrasi, G.; Tortora, M.; Vittoria, V.; Kaempfer, D.; Mülhaupt, R.; *Polymer* **2003**, 44, 3679.
14. Durmus, A.; Woo, M.; Kasgöz, A.; Macosko, C.W.; Tsapatsis, M.; *Eur. Polym. J.* **2007**, 43, 3737. (b) Durmus, A.; Kasgoz, A.; Macosko, C.W.; *Polymer* **2007**, 48, 4492. (c) Hotta, S.; Paul, D.R.; *Polymer* **2004**, 45, 7639. (d) Chrissopoulou, K.; Altintzi, I.; Anastasiadis, S.H.; Giannelis, E. P.; Pitsikalis, M.; Hadjichristidis, N.; Theophilou, N.; *Polymer* **2005**, 46, 12440. (e) Lee, H.; Jung, D.; Hong, C. E.; Rhee, K. Y.; Advani, S. G.; *J. Compos. Sci. Technol.* **2005**, 65, 2002.

-
15. (a) Xalter, R.; Pelascini, F.; Mülhaupt, R.; *Macromolecules* **2008**, 41, 3136. (b) Halbach, R. Mülhaupt, T. S.; *Polymer* **2008**, 49, 867. (c) Mula, S.; Padhi, P.; Panigrahi, S.C.; Pabi, S. Ghosh; S.K.; *Mater. Res. Bull.* **2009**, 44, 1154.
16. (a) Ko, J.-H.; Chang, J.-H.; *Polym. Eng. Sci.* **2009**, 2159. (b) Xião, K.Q.; Zhang, L.C.; Zarudi, I.; *Compos. Sci. Technol.* **2006**, 67, 177. (c) Kaanagaraj, S.; Varanda, F.R.; Zhil'tsova, T.V.; Oliveira, M.S.A.; *Compos. Sci. Technol.* **2007**, 67, 3071.
17. (a) Li, Y.-C.; Chen, G.-H.; *Polym. Eng. Sci.* **2007**, 7, 882. (b) Lu, W.; Lin, H.; Chen, G.; *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **2007**, 45, 860. (c) Shen, J-W.; Huang, W.-Y.; Zuo, S.-W.; Hou, J.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, 97, 51.
18. Wang, Z.; Li, G.; Xie, G.; Zhang, Z.; *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 206, 258. (b) Jongsomjit, B.; Ngamposri, S.; Prasertthdam, P.; *Catal. Lett.* **2005**, 100, 139.
19. (a) Bonduel, D.; Mainil, M.; Alexandre, M.; Monteverde, F.; Dubois, Ph.; *Chem. Commun.* **2005**, 781. (b) Bonduel, D.; Bredeau, S.; Alexandre, M.; Monteverde, F.; Dubois, Ph.; *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 2359. (c) Bredeau, S.; Boggioni, L.; Bertini, F.; Tritto, I.; Monteverde, F.; Alexandre, M.; Dubois, Ph.; *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 822.
20. (a) Furlan, L.G.; Kunrath, F.A.; Mauler, R.S.; Casagrande Jr., O.L.; *Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 214, 207. (b) Kuhn, M.C.A.; Da Silva, J.L.; Casagrande, A.C.A; Mauler, R.S.; Casagrande Jr., O.L.; *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, 207, 827.
21. Toti, A.; Giambastiani, G.; Bianchini, C.; Meli, A.; Bredeau, S.; Dubois, Ph.; Bonduel, D.; Claes, M.; *Chem. Mater.* **2008**, 20, 3092.
22. Mark, H.F.; Bikales, N.M.; Overberger, C.G.; Mengs, G.; Kroschwitz, J.I.; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; John Wiley & Sons: USA, Vol. 6, p 383, **1986**.
23. Tait, P.J.T.; *Comprehensive Polymer Science – The synthesis, characterization, reactions and applications of polymer*; Pergamon Press Inc.: UK., Vol. 4, Cap. 1 e 2, Pergamon Press Inc.: UK., **1989**.
24. Seymour, R. B.; Chien, T. In *Advance in Polyolefins*, Plenum Press., **1987**.
25. Batistini, A.; *Macromol. Symp.* **1995**, 100, 137.
26. Oro, L.A.; Sola, E.; *Fundamentos Y Aplicaciones de La Catálise Homogênea*, 2^a ed., p. 92, **2000**.
27. Coutinho, F.M.B.; Mello, I.L.; De Santa Maria, L.C.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **2003**, 13, 1.
28. Wongwaiwattanukul, P.; Jongsomjit, B.; *Catalysis Communications* **2008**, 10, 118.
29. Chaichana, E., Jongsomjit, B.; Prasertthdam, P.; *Chem. Eng. Sci.* **2007**, 899.

-
30. Li, K.-T.; Dai, C.-L.; Li, C.-Y.; *Polym. Bull.* **2010**, 64, 749.
31. Frediani, M.; Piel, C.; Kaminsky, W.; Bianchini, C.; Rosi, L.; *Macromol. Symp.* **2006**, 236, 124.
32. (a) Beach, D.L.; Kission, Y.V.; *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1984**, 22, 3027. (b) Kission, Y.V.; Beach, D.L.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1986**, 24, 1069.
33. Wasilke, J.-C.; Obrey, S. J.; Baker, R. T.; Bazan, G. C.; *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1001.
34. (a) Heiland, K. W.; Kaminsky, W.; *Makromol. Chem.* **1992**, 193, 601. (b) Han, T.K.; Choi, H.K.; Jeung, D.W.; Ko, Y.S.; Woo, S.I.; *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 2637. (c) D'agnillo, L.; Soares, J.B.P.; Penlidis, A.; *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.* **1998**, 36, 831. (d) Barnhart, R.W.; Bazan, G.C.; *Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1082. (e) Mecking, S. *Macromol. Rapid. Commun.* **1999**, 20, 139. (f) Komon, K.J.A.; Bazan, G.C.; *Macromol. Rapid. Commun.* **2001**, 22, 467. (g) Liu, Z.Y.; Jia, M., Guo, C.Y.; He, D.W.; Hu, Y.L.; *Acta Polym. Sinica* **2001**, 6, 751.
35. Zhang, Z.; Cui, N.; Lu, Y.; Ke, Y.; Hu, Y.; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2005**, 43, 984.
36. (a) Wang, J.; Li, H.; Guo, N.; Li, L.; Stern, C.L.; Marks, T.J.; *Organometallics* **2004**, 23, 5112. (b) Li, L.; Metz, M.V.; Li, H.; Chen, M.-C.; Marks, T.J.; Liable-Sands, L.; Rheingold, A.L.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12725. (c) Li, H.; Li, L.; Schwartz, D.J.; Metz, M.V.; Marks, T.J.; Liable-Sands, L.; Rheingold, A.L.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14756.
37. (a) Sperber, O.; Kaminsky, W.; *Macromol.* **2003**, 36, 9014. (b) Frediani, M.; Bianchini, C.; Kaminsky, W.; *Kinet. Catal.* **2006**, 47, 2, 207. (c) Zhibin, Y.; Fahad, A.; Shiping, Z.; Ramesh, S.; *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, 206, 2096.
38. McKnight, A.L.; Waymouth, R.M.; *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2587.
39. Komon, Z.J.A.; Bu, X.; Bazan, G.C.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1830.
40. De Souza, R.F.; Casagrande Jr., O.L.; *Macromol. Rapid. Commun.* **2001**, 22, 1293.
41. Denger, C.; Haase, U.; Fink, G.; *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **1991**, 12, 697.
42. Bianchini, C.; Frediani, M.; Giambastiani, G.; Kaminsky, W.; Meli, A.; Passaglia, E.; *Macromol. Rapid. Commun.* **2005**, 26, 1218.
43. Bianchini, C.; Giambastiani, G.; Mantovani, A.; Meli, A.; Mimeau, D.; *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 1356.
44. Bianchini, C.; Giambastiani, G.; Meli, A.; Rios, I.G.; Toti, A.; Passaglia, E.; Frediani, M.; *Tpo. Catal.* **2008**, 48, 107.

-
45. Furlan, L.G.; Kunrath, F.A.; Mauler, R.S.; De Souza, R.F.; Casagrande Jr., O.L.; *J. Mol. Catal.* **2004**, 214, 207.
46. Roos, D.W.; Toit, A.D.; Joubert, D.J.; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2006**, 44, 6847.
47. Zhang, J.; Li, B.-G.; Fan, H.; Zhu, S.; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2007**, 45, 3562.
48. Jiang, T.; Huang, Z.; Luo, M.; Chen, H.; Ning, Y.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 107, 3071.
49. Yang, M.; Liu, B.; Wang, L.; Ren, H.; Hu, W.; Wen, L.; Yan, W.; *Catal. Commun.* **2009**, 10, 1427.
50. Yang, M.; Yan, W.; Hao, X.; Liu, B.; Wen, L.; Liu, P.; *Macromol.* **2009**, 42, 905.
51. Simanke, A.G.; Influência do tipo e teor de comonômero na estrutura e propriedades de copolímeros de etileno sintetizados com catalisador metalocênico **2001**, Ufrgs, Tese.
52. (a) Musikabhumma, K.; Spaniol, T.P.; Okuda, J.; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2003**, 41, 528. (b) Zhu, B.; Guo, C.; Liu, Z.; Yin, Y.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 94, 2451. (c) Xu, H.; Guo, C.-Y.; Zhang, M.; Yang, H.-J.; Dong, J.; Yuan, G.; *Catal. Commun.* **2007**, 8, 2143. (d) Zhang, J.; Fan, H.; Li, B.-G.; Zhu, S.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 5369. (e) Kuhn, M.C.A.; Silva, J.L.; Casagrande, A.C.A.; Mauler, R.S.; Casagrande Jr., O.L.; *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, 207, 827.
53. (a) Gorrasi, G.; Tortora, M.; Vittoria, V.; Kaempfer, D.; Mülhaupt, R.; *Polymer* **2003**, 44, 3679. (b) Okada, A.; Usuki, A.; *Macromol. Mater. Eng.* **2006**, 291, 1449. (c) Harrats, C.; Groeninckx, G.; *Macromol. Rapid. Commun.* **2008**, 29, 14.
54. Callister, W.D.; *Materials Science and Engineering, An Introduction.*: John Wiley and Sons: USA; **1985**.
55. Esteves, A.C.C.; Timmons, A.B.; Trindade, T.; *Quim. Nova* **2004**, 27, 5, 798.
56. Ou, Y.; Yang, F.; Yu, Z.Z.; *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1998**, 36, 789.
57. Zhu, J.; Uhl, F.M.; Morgan, A.B.; Wilkie, C.A.; *Chem. Mater.* **2001**, 13, 4649.
58. Fogg, D.E.; Radzilowski, L.H.; Dubbousi, B.O.; Scrock, R.R.; Thomas, E.L.; Bawendi, M.G.; *Macromol.* **1997**, 30, 8433.
59. Morais, P.C.; Azevedo, R.B.; Rabelo, D.; Lima, E.C.D.; *Chem. Matter.* **2003**, 15, 3.
60. Du, H.; Cao, Y.; Bai, Y.; Zang, P.; Qian, X.; Wang, D.; Li, T.; Tang, X.J.; *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 232.
61. Lloyd, S.M.; Lave, L.B.; *Environ. Sci. Technol* **2003**, 37, 3458.

-
62. Casagrande Jr., O.L.; Casagrande, A.C.A.; In *Tópicos de Nanociência e Nanotecnologia*, Balzaretto, N. M.; Pohlmann, A. R.; Petter, C. O.; Guterres, S. S.; Ed., Editora da UFRGS, Porto Alegre, **2008**, Vol. 01, 217-240.
63. (a) Nawang, R.; Danjaji, I.D.; Ishiaku, U.S.; Ismail, H.; Ishak, Z.A.M.; *Polym. Test.* **2001**, 20, 167. (b) Verbeek, C.J.R.; *Mater. Lett.* **2002**, 52, 453.
64. Rossi, G.B.; Beaucage, G.; Dang, T.D.; Vaia, R.A.; *Nano Lett.* **2002**, 4, 319.
65. (a) Halbach, T.S.; Mühlaupt, R.; *Polymer.* **2008**, 49, 867. (b) Haung, Y.; Zhang, Y.Q.; Hua, Y.Q.; *J. Mater. Sci. Lett.* **2003**, 22, 997. (c) Ruelle, B.; Peeterbroeck, S.; Gouttebaron, R.; Godfroid, T.; Monteverde, F.; Dauchot, J.; Alexandre, M.; Hecq, M.; Dubois, Ph.; *J. Mater. Chem.* **2007**, 2, 157.
66. (a) Jimenez, G.; Ogata, N.; Kawai, H.; Ogihara, T.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 64, 2211. (b) Ogata, N.; Kawakage, S.; Ogihara, T.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 66, 573. (c) Ogata, N.; Jimenez, G.; Kawai, H.; Ogihara, T.; *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **1997**, 35, 389.
67. (a) Mariott, W.R.; Chen, E.Y.-X.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15726; (b) Zeng, C.; Lee, L.J.; *Macromol.* **2001**, 34, 4098.
68. Paul, M.-A.; Alexandre, M.; Degée, P.; Calberg, C.; Jérôme, R.; Dubois, P.; *Macromol. Rapid. Commun.* **2003**, 24, 561.
69. Rehab, A.; Akelah, A.; Agag, T.; Shalaby, N.; *Polym. Adv. Technol.* **2007**, 6, 463.
70. (a) Lepoittevin, B.; Pantoustier, N.; Devalckenaere, M.; Alexandre, M.; Kubies, D.; Calberg, C.; Jérôme, R.; Dubois, P.; *Macromol.* **2002**, 35, 8385; (b) Liao, L.; Zhang, C.; Gong, S.; *Macromol. Rapid. Commun.* **2007**, 28, 1148.
71. (a) Zeng, Q.H.; Wang, D.Z.; Yu, A.B.; Lu, G.Q.; *Nanotechnology* **2002**, 13, 549; (b) Akelah, A.; Rehab, A.; Agag, T.; Betiha, M.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, 103, 3739; (c) Essawy, H.A.; Badran, A.S.; Youssef, A.M.; El-Hakim, A.E.-F.A.A.; *Macromol. Chem. Phys* **2004**, 205, 2366.
72. Gopakumar, T.G.; Pagé, D.J.Y.S.; *Polym. Eng. Sci.* **2004**, 44, 1162.
73. Chen, G.; Weng, W.; Wu, D.; Wu, C.; *Eur. Polym. J.* **2003**, 39, 2339.
74. George, J.J.; Bhowmick, A.K.; *J. Mater. Sci.* **2008**, 43, 702.
75. Debelak, B.; Lafdi, K.; *Carbon* **2007**, 43, 702.
76. Zheng, G.; Wu, J.; Wang, W.; Pan, C.; *Carbon* **2004**, 42, 2839.
77. Fim, F.C.; Guterres, J.M.; Basso, N.R.S.; Galland, G.B.; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2010**, 48, 692.
78. Uhi, F.M.; Wolkie, C.A.; *Polym. Degrad. Stab.* **2002**, 76, 111.

-
79. Alexandre, M.; Pluta, M.; Dubois, P.; Jérôme, R.; *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 2239.
80. Pluta, M.; Alexandre, M.; Blacher, S.; Dubois, P.; Jérôme, R.; *Polymer* **2001**, 42, 9293.
81. Kim, S.; Seo, J.; Drzal, L.T.; *Composites: Part A* **2010**, 41, 581.
82. Kim, S.; Do, I.; Drzal, L.T.; *Polym. Compos.* **2010**, 755.
83. Amico, S.C.; Pezzin, S.H.; Coelho, L.A.F.; In *Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia*, editora da UFRGS, **2008**.
84. Iijima, S.; *Nature* **1991**, 354, 56.
85. (a) Iijima, S.; Ichihashi, T.; *Nature* **1993**, 363, 603; (b) Bethume, D.S.; Kiang, C.H.; Devries, M.S.; Gorman, G.; Savoy, R.; Vazquez, J.; Beyers, R.; *Nature* **1993**, 363, 605.
86. Yu, M.-S.; *Science* **2000**, 287, 637.
87. Uchida, T.; Kumar, S.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, 98, 985.
88. Berber, S.; Kwon, Y.-K.; Tomànek, D.; *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84.
89. Romero, J.G.; Luengo, C.A.; Huber, J.G.; Rosolen, J.M.; *Quim. Nova* **2002**, 25, 59.
90. Guo, T.; Nikolaev, P.; Thess, A.; Colbert, D.T.; Smalley, R.E.; *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 243, 49.
91. Kräschmer, W.; Lamb, L.D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D.R.; *Nature* **1990**, 347, 354.
- 92 (a) Szleifer, I.; Rozen, R.Y.; *Polymer* **2005**, 46, 7803. (b) Chiu, C.W.; Chiu, Y.H.; Shyu, F.L.; *Phys. Lett.* **2005**, 346, 347. (c) Moniruzzaman, M.; Winey, K.I.; *Macromol.* **2006**, 39, 5194.
93. Serp, P.; Corrias, M.; Kalck, P.; *Appl. Catal.* **2003**, 253, 337;
94. Souza Filho, A.G.; Fagam, S.B.; *Quim. Nova* **2007**, 30 (7), 1695.
95. Ajayan, P.M.; Stephan, O.; Colliex, C.; Trauth, D.; *Science* **1994**, 265, 1212.
96. Gojny, F.H.; Nastalczyk, J.; Roslaniec, Z.; Schulte, K.; *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 370, 820.
97. Kumar, S.; Doshi, H.; Srinivasarao, M.; Park, J.O.; Schiraldi, D.A.; *Polymer* **2002**, 43, 1703.
98. Xin, T.; Chang, L.; Cheng, H.M.; Zhao, H.C.; Feng, Y.; Zhang, X.Q.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 92, 3697.
99. Sandler, J.K.W.; Pegel, S.; Cadek, M.; Gojny, F.; Shaffer, M.S.P.A.; *Polymer* **2004**, 45, 2001.
100. Hill, D.E.; Lin, Y.; Rao, A.M.; Allard, L.F.; Sun, Y.P.; *Macromol.* **2002**, 35, 9466.
101. Banerjee, S.; Hemraj-Benny, T.; Wong, S.; *Adv. Mater.* **2005**, 1, 17.

-
102. (a) Vigalo, B.; Mamane, V.; Valsaque, F.; Le, T.N.H.; Thabit, J.; Ghanbaja, J.; Aranda, L.; Fort, Y.; McRae, E.; *Carbon* **2009**, 47, 411. (b) Hong, C.-Y.; You, Y.-Z.; Pan, C.-Y.; *Polymer* **2006**, 47, 4300. (c) McClory, C.; Chin, S.J.; McNally, T.; *Aust. J. Chem.* **2009**, 62, 762. (d) Sahoo, N.G.; Rana, S.; Cho, J.W.; Li, L.; Chan, S.H.; *Prog. Poly. Sci.* **2010**, 1.
103. (a) Kaanagaraj, S.; Varanda, F.R.; Zhil'tsova, T.V.; Oliveira, M.S.A.; *Compos. Sci. Technol.* **2007**, 67, 3071. (b) Xião, K.Q.; Zhang, L.C.; Zarudi, I.; *Compos. Sci. Technol.* **2006**, 67, 177. (c) Liang, G.D.; Tjong, S.C.; *Mater. Chem. Phys.* **2006**, 100, 132.
104. Ko, J.-H.; Chang, J.-H.; *Polym. Eng. Sci.* **2009**, 2159.
105. Bonduel, D.; Bredeau, S.; Alexandre, M.; Monteverde, F.; Dubois, P.; *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 2359.
106. Kim, J.; Hong, S.M.; Kwak, S.; Seo, Y.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 10851.
107. Sánchez, Y.; Albano, C.; Karam, A.; Perera, R.; Casas, E.; *Macromol. Symp.* **2009**, 282, 185.
108. Dong, X.; Deng, L.; Li, J.; Huo, J.; *Mater. Lett.* **2007**, 61, 3111.
109. Moore Jr., E.P.; *Polypropylene handbook: polymerization, characterization, properties, processing, applications*, Munich: Hanser Publishers, 1996.
110. Owpradit, W.; Jongsomjit, B.; *Mater. Chem. Phys.* **2008**, 112, 954.
111. Kunrath, F.A.; De Souza, R.F.; Mauler, R.S.; Casagrande Jr., O.L.; *Organometallics* **2003**, 22, 4739.
112. Bodor, G.; *Structural Investigation of Polymer*, Ellis Horwood Series in Polymer Science and Technology, **1991**.
113. Wunderlich, B.; *Thermal Characterization of Polymer Materials*, Academic Press Inc.: Nova Iorque, 1, 305, **1997**.
114. Cassu, S.N.; Felisberti, M.I.; *Quim. Nova* **2005**, 28, 255.
115. Canevarolo Jr., S.V.; *Ciência dos Polímeros*, Artliber, 141, **2004**.
116. Canevarolo Jr., S.V.; *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, ed. 1, **2003**.
117. (a) Quijada, R.; Rojas, R.; Mauler, R.S.; Galland, G.B.; Scipioni, R.B.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 64, 2567. (b) Heiland, K.; Kaminsky, W.; *Makromol. Chem.* **1992**, 193, 601. (c) Chien, J.C.W.; Nozaki, T.; *J. Polym. Sci.* **1993**, 31, 227. (d) Herfert, N.; Montag, P.; Fink, G.; *Makromol. Chem.* **1993**, 194, 3167. (e) M. C. A. Kuhn Novos sistemas catalíticos aplicados a polimerização de olefinas utilizando catalisadores de Ni(II) e Zr(IV). Dissertação de mestrado, UFRGS, **2006**. (f) S. R. S. Rodrigues Polietilenos produzidos com zirconocenos suportados híbridos. Dissertação de mestrado, UFRGS, **2005**.

-
118. (a) Helmut, G.; Köppl, A.; *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1205. (b) Michelotti, M.; Altomare, A.; Ciardelli, F.; *Polymer* **1996**, 37, 22, 5011.
119. Cai, J.; Yu, Q.; Han, Y.; Zhang, X.; Jiang, L.; *Eur. Polym. J.* **2007**, 43, 2866.
120. Stadler, F.J.; Kaschta, J.; Münstedt, H.; *Polymer* **2005**, 46, 10311.
121. Guo, Z.; Sadler, P.J.; Tsang, S.C.; *Adv. Mater.* **1998**, 10, 9, 701.