



**Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Química e Biotecnologia**

*Programa de Pós-Graduação em Química e
Biotecnologia*

www.iqb.ufal.br

Av. Lourival de Melo Mota, s/n
Cidade Universitária
Maceió-AL Brasil
57072-970
Tel. 55 82 3214-1373
Fax. 55 82 3214-1384



IQB

***PREPARAÇÃO E ESTUDO DE REATIVIDADE DE SISTEMAS
CATALÍTICOS, A BASE DE ZIRCONOCENOS, FRENTE À
REAÇÃO DE HOMO- E COPOLIMERIZAÇÃO DE ETENO***

ALAN JOHN DUARTE DE FREITAS

**Defesa de dissertação de mestrado apresentado
ao Programa de Pós-Graduação em Química e
Biotecnologia do Instituto de Química e
Biotecnologia da Universidade Federal de
Alagoas, como requisito parcial para obtenção do
título de Mestre em Química.**

Maceió - Alagoas

28 de fevereiro de 2007



**Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Química e Biotecnologia**

*Programa de Pós-Graduação em Química e
Biotecnologia*
www.igb.ufal.br

Av. Lourival de Melo Mota, s/n
Cidade Universitária
Maceió-AL Brasil
57072-970
Tel. 55 82 3214-1373
Fax. 55 82 3214-1384

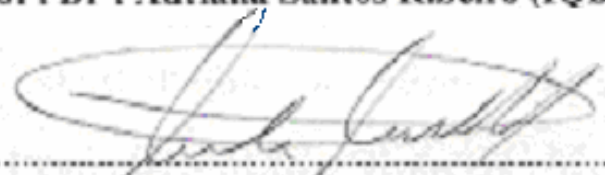


IQB

**MEMBROS DA COMISSÃO EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DE ALAN JOHN DUARTE DE FREITAS, APRESENTADA AO PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DE ALAGOAS.**


.....
Prof.ª. Dr.ª. Soraia Teixeira Brandão (IQ/UFBA)


.....
Prof.ª. Dr.ª. Adriana Santos Ribeiro (IQB/UFAL)


.....
Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti (Orientador)


.....
Prof.ª. Dr.ª. Simoni M. Plentz Meneghetti (Co-orientador)

**Este trabalho foi realizado sob a orientação do
Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti e co-
orientação da Prof^a. Dr^a. Simoni Margareti
Plentz Meneghetti**

*...A Gilberto e Cícera, meus pais; aos meus irmãos,
Johnnatan e Jeniffer e a todos os meus familiares
que sempre acreditaram em mim...*

Ofereço

*... Fernando Kléber e Marcos Kleyton de Freitas
Oliveira que ainda quando presentes incentivaram
sempre aos estudos e a boa conduta ...*

Dedico

*Quando a vida nos parece dura e difícil, lembre-se que o
Sol ainda brilha, e por mais árduos que sejam os
caminhos, viver ainda é belo.*

*Se no seu caminho surgiram dificuldades e obstáculos,
não desista, siga em frente.*

*Os ideais não são para aqueles que desistem de lutar por
um objetivo, mas para todos os idealistas sonhadores de
uma realidade simples, cheia de amor, paz e esperança.*

Tatiana Barros

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por estar sempre presente nos momentos mais difíceis.

Aos Professores, Dr. Mario Roberto Meneghetti e Dr^a. Simoni Margareti Plentz Meneghetti, pela orientação, dedicação, paciência e amizade adquirida ao longo de vários anos.

Ao CNPq pela bolsa de estudo e a CAPES/PROCAD pela oportunidade de realizar parte de meus trabalhos, mestrado sanduíche, no IQ-UFRGS.

Aos Professores Drs. Jairton Dupont e João H. Z. dos Santos do IQ-UFRGS pela grande colaboração, apoio, incentivo, amizade e disponibilidade quando solicitados.

À professora Dr^a. Soraia Teixeira Brandão do IQ-UFBA pela grande colaboração, apoio, incentivo, amizade e disponibilidade quando solicitada.

À Emanuela Cristina pelo carinho e amor em todos os momentos.

A Ricardo e Mércia que contribuíram de forma significativa para conclusão deste trabalho.

Aos primos Mikael, Kleymeron, Kleydson e Vanessa Williana pelo grande apoio cedido durante toda fase dos estudos.

Aos amigos Antonio Albuquerque, Francine Santos, Aristides Rodrigues que foram solícitos sempre quando consultados e pela grande amizade adquirida durante o curso.

Aos Meneghettis, Pais, pela parcimônia em ceder sua residência durante o período de intercâmbio UFAL-UFRGS.

Aos colegas do Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCaR) pelas contribuições e as conversas de incentivo.

Aos colegas integrantes dos laboratórios K-106 e K-110 do IQ-UFRGS pelo grande apoio e contribuições durante os trabalhos experimentais.

Às professoras Dr^{as}. Lúcia Conserva, Marília Fonseca, Valéria Malta e Ana Góes pelos conhecimentos transmitidos e por estarem sempre dispostas a ajudar.

Aos professores Drs. Paulo César (PC), Josealdo Tonholo, Nivaldo Alves, José Almir Sales e Edson Bento pelas contribuições e por estarem sempre dispostos a ajudar.

E finalmente, a todos os funcionários e amigos que de forma direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

Lista de siglas e abreviaturas	x
Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xv
RESUMO	xvi
ABSTRACT	xvii
OBJETIVOS E METAS	xviii
CAPÍTULO 1: ASPECTOS GERAIS SOBRE REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO	1
1.1. INTRODUÇÃO	1
1.2. SÍNTESE DE POLÍMEROS	1
1.2.1. POLIMERIZAÇÃO POR CONDENSAÇÃO	3
1.2.2. POLIMERIZAÇÃO POR ADIÇÃO	3
1.3. REFERÊNCIAS	7
CAPÍTULO 2: CATÁLISE MOLECULAR EM REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS	9
2.1. O INÍCIO DA POLIMERIZAÇÃO ZIEGLER-NATTA	9
2.2. CATALISADORES A BASE DE METALOCÊNIOS	12
2.3 EVOLUÇÃO DOS PRECURSORES CATALÍTICOS METALOCÊNICOS E NÃO-METALOCÊNICOS PARA POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS	13
2.4. INFLUÊNCIA NA ESTRUTURA DO LIGANTE SOBRE AS PROPRIEDADES CATALÍTICAS DOS SISTEMAS METALOCÊNICOS	16
2.5. MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO	19
2.6 SISTEMAS CATALÍTICOS SEM A PRESENÇA DE MAO	26
2.7. POLIMERIZAÇÃO A ALTA TEMPERATURA E PRESSÃO	27
2.8. POLIMERIZAÇÃO COM SISTEMAS SUPORTADOS	30
2.9 REFERÊNCIAS	36
CAPÍTULO 3: PARTE EXPERIMENTAL	43
3.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS	43
3.2. REAGENTES, SOLVENTES, GASES E VIDRARIAS	43

3.3. EQUIPAMENTOS	45
3.3.1. MANIPULAÇÕES NO PREPARO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISES	46
3.4. SÍNTESE E PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS	47
3.4.1. SÍNTESE DOS LIGANTES	47
3.4.2. SÍNTESE DOS PRECURSORES CATALÍTICOS – COMPLEXOS METALOCÊNICOS	53
3.4.3. PREPARO DOS SISTEMAS CATALÍTICOS SUPOSTADOS EM SÍLICA	54
3.5. REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO	56
3.5.1. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS OBTIDOS	57
3.6. REFERÊNCIAS	58
CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
4.1. INTRODUÇÃO	60
4.2. SÍNTESE DOS LIGANTES E COMPLEXOS	61
4.3. PREPARO DOS SISTEMAS CATALÍTICOS SUPOSTADOS	67
4.3.1. IMPORTÂNCIA NO TRATAMENTO TÉRMICO DO SUPORTE	68
4.3.2. IMOBILIZAÇÃO DO METALOCENO DIRETAMENTE SOBRE A SÍLICA - <i>GRAFTING</i>	70
4.3.3. IMOBILIZAÇÃO DO METALOCENO 5a SOBRE SÍLICA MODIFICADA COM MAO	71
4.4. REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO	74
4.4.1. REAÇÕES À BAIXA TEMPERATURA E PRESSÃO	75
4.4.2. REAÇÕES SOB CONDIÇÕES INTERMEDIÁRIAS DE PRESSÃO E ALTAS TEMPERATURAS	78
4.4.3. REAÇÕES A ALTA TEMPERATURA E PRESSÃO	80
4.5. REFERÊNCIAS	85
CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES	87
 ANEXOS	

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

IV-Vis	ESPECTROSCOPIA INFREVERMELHO VISÍVEL
DRIFTS	ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHA COM TRANSFORMADA DE FOURIER POR REFLETÂNCIA DIFUSA
EDX	ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X
EM	ESPECTROMETRIA DE MASSAS
DSC	CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL
RBS	ESPECTROSCOPIA DE RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD
RMN ¹³ C	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE CARBONO 13
RMN ¹ H	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE HIDROGÊNIO
MEV/SEM	MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARRDURA
SEC	CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO POR TAMANHO
TMA	TRIMETILALUMÍNIO
TEA	TRIETILALUMÍNIO
TIBA	TRIISOBUTILALUMÍNIO
MAO	METILALUMOXANO
PE	POLIETILENO
PEAD	POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE
PELBD	POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE
T _m	TEMPERATURA DE FUSÃO
X _c	GRAU DE CRISTALINIDADE
M _w	MASSA MOLECULAR PONDEAL MÉDIA
M _n	MASSA MOLECULAR NUMÉRICO MÉDIA
M _w /M _n	POLIDISPERSIDADE
TLC	CROMATOGRAFIA LÍQUIDA EM PLACA
R _f	FATOR DE RETENÇÃO
Z-N	SISTEMA ZIEGLER-NATTA
SSC	CATALISADORES DE SÍTIO ÚNICO
s	SIMPLETO
d	DUPLETO
t	TRIPLETO
m	MULTIPLETO

sl	SINAL LARGO
Flu.	FLUORENIL
Cp	CICLOPENTADIENIL

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1. MECANISMO DA INICIAÇÃO DE POLIADIÇÕES ATRAVÉS DE RADIAÇÕES ELETROMAGNÉTICAS.	3
FIGURA 1.2. EXEMPLOS DE INICIAÇÃO QUÍMICA, VIA RADICAIS LIVRES, ATRAVÉS DA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO INICIADOR.	4
FIGURA 1.3. INICIAÇÃO QUÍMICA, VIA RADICAIS LIVRES, ATRAVÉS DE REAÇÕES DE OXIRREDUÇÃO.	5
FIGURA 1.4. INÍCIO DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO CATIONICA, ONDE X = ALCOXI, ALQUIL, ARIL, ETC.	5
FIGURA 1.5. ETAPA DE INICIAÇÃO DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO ANIÔNICA, ONDE Y = CIANETO, CARBOXILA, GRUPO CARBONILA.	6
FIGURA 2.1. PROPOSTA DE MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO POR COORDENAÇÃO (C* = ÁTOMO DE CARBONO TERCIÁRIO ASSIMÉTRICO).	10
FIGURA 2.2. CONFIGURAÇÕES DO POLIPROPILENO.	11
FIGURA 2.3. ESTRUTURA DO FERROCENO.	12
FIGURA 2.4. HAPTICIDADE DO LIGANTE Cp AO CENTRO METÁLICO.	13
FIGURA 2.5. CATEGORIAS DE COMPLEXOS METALOCÊNICOS, SEGUNDO A DISPOSIÇÃO ESPACIAL METAL-Cp.	13
FIGURA 2.6. PROGRESSO REVOLUCIONÁRIO NO DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS CATALÍTICOS HOMOGÊNEOS PARA POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS.	15
FIGURA 2.7. DESENVOLVIMENTO DOS SISTEMAS CATALÍTICO PARA POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS. PASSADO, PRESENTE E FUTURO.	17
FIGURA 2.8. POSSIBILIDADES DE COORDENAÇÃO PARA α -OLEFINA.	23
FIGURA 2.9. MODELO DO ESTADO DE TRANSIÇÃO PARA POLIMERIZAÇÃO DO PROPENO. AS INSERÇÕES SERÃO TODAS DO TIPO 1-2.	23
FIGURA 2.10. ESTEREOESPECIFICIDADE DO SISTEMA METALOCÊNICO DE SIMETRIA C _s NA FORMAÇÃO DO POLIPROPILENO SINDIOTÁTICO	24
FIGURA 2.11. EFEITO DA TEMPERATURA DE POLIMERIZAÇÃO NO PESO MOLECULAR DO POLIETILENO.	28
FIGURA 2.12. POSSÍVEIS ALTERAÇÕES DE UM CATALISADOR METALOCÊNICO.	29

FIGURA 2.13. GRUPOS. I) SILANOL ISOLADO, II) SILANOL VICINAL, III) SILANOL GEMINAL E IV) PONTE DE SILOXANOS PRESENTES NA SUPERFÍCIE DA SÍLICA.	31
FIGURA 2.14. CONDENSAÇÃO DE GRUPOS SILANOL VICINAIS POR TRATAMENTO TÉRMICO.	32
FIGURA 4.1. FÓRMULA ESTRUTURAL DO COMPLEXO $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ (5a).	60
FIGURA 4.2. ESTRUTURA ANÁLOGA AO COMPLEXO 5a , PORÉM COM SUBSTITUINTES NAS POSIÇÕES <i>para</i> DOS ANÉIS FENILAS DO FRAGMENTO PONTE.	61
FIGURA 4.3. PROPOSTA DA ESTRUTURA MOLECULAR PARA O LIGANTE 3b , (<i>F-Ph</i>) ₂ <i>C(CpH)(FluH)</i> .	65
FIGURA 4.4. ESTRUTURA MOLECULAR DO COMPOSTO 5a , $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$, ONDE ALGUNS DOS CARBONOS DA ESTRUTURA SÃO NUMERADOS PARA MELHOR IDENTIFICAÇÃO.	67
FIGURA 4.5. ESPECTRO DE DRIFTS, (a) SÍLICA DESIDROXILADA A 450°C SOB VÁCUO POR 16h E (b) SÍLICA DESIDRATADA A 110°C SOB VÁCUO POR 16h.	69
FIGURA 4.6. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS GRUPOS SILANOL E SILOXANO PRESENTES NA SÍLICA.	69
FIGURA 4.7. ESPECTROS DE DRIFTS. (a) SÍLICA DESIDROXILADA A 450°C SOB VÁCUO POR 16 H; (b) SÍLICA DESIDROXILADA A 450°C SOB VÁCUO POR 16 H SEGUIDA DE <i>GRAFTING</i> 0,5% p/p 5a /SiO ₂ .	70
FIGURA 4.8. ESPECTRO DE DRIFTS.(a) SÍLICA DESIDROXILADA A 450°C SOB VÁCUO POR 16 H; (b) SÍLICA DESIDROXILADA A 450°C SOB VÁCUO POR 16 H SEGUIDA DE IMPREGNAÇÃO DE MAO 4% p/p Al/SiO ₂ ; (c) AMOSTRA IMPREGNADA COM MAO , SEGUIDA DE <i>GRAFTING</i> DO COMPLEXO 5a 0,5% p/p Zr/SiO ₂ .	72
FIGURA 4.9. ESPECTRO DE RBS PARA O SISTEMA 5a /SiO ₂ , (Zr/SiO ₂).	73
FIGURA 4.10. MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV. (a) 5a /SiO ₂ ; (b) 5a /SiO ₂ /MAO.	74
FIGURA 4.11. EFEITO DA QUANTIDADE DE COCATALISADOR NA ATIVIDADE CATALÍTICA PARA OS SISTEMAS CATALÍTICOS HOMOGÊNEOS E HETEROGÊNEOS. CONDIÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO: 1,6 BAR DE ETILENO, 60°C, 30 MIN.	76
FIGURA 4.12. IMAGENS FOTOGRÁFICAS DOS (a) COPOLÍMERO DE ETENO/1-HEXENO E (b) HOMOPOLÍMERO DE ETENO.	78

- FIGURA 4.13.** EFEITO NA QUANTIDADE DE CO-ATIVADOR NO MEIO REACIONAL. CONDIÇÕES DE REAÇÃO. TEMPERATURA DE REAÇÃO= 150°C, PRESSÃO= 20 bar, TEMPO DE REAÇÃO= 5 min. 82
- FIGURA 4.14.** MICROGRAFIAS MEV, AUMENTO DE 300X. a) Zr/B/Al = 1/0/250; 82
l) Zr/B/Al = 1/6/250. CONDIÇÕES DE REAÇÃO. TEMPERATURA DE REAÇÃO 150 °C, PRESSÃO= 20 bar, TEMPO DE REAÇÃO = 5 min.
- FIGURA 4.15.** EFEITO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO NA ATIVIDADE DO SISTEMA. CONDIÇÕES DE REAÇÃO. RAZÃO MOLAR Zr/B/Al = 1/6/ 250, 83
PRESSÃO= 20 bar, TEMPO DE REAÇÃO= 5 min.
- FIGURA 4.16.** MICROGRAFIAS MEV, AUMENTO DE 300X a) POLIETILENO 84
OBTIDO A TEMPERATURA DE POLIMERIZAÇÃO DE 150°C; b) POLIETILENO
OBTIDO A TEMPERATURA DE POLIMERIZAÇÃO DE 170°C. CONDIÇÕES DE
REAÇÃO. RAZÃO MOLAR Zr/B/Al = 1/6/ 250, PRESSÃO= 20 bar, TEMPO DE
REAÇÃO= 5 min.

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1. RESULTADOS NA POLIMERIZAÇÃO DO PROPENO ATIVADO COM MAO.	19
TABELA 2.2. EFEITO DA TEMPERATURA DE POLIMERIZAÇÃO NA PERFORMANCE CATALÍTICA.	28
TABELA 2.3. RESULTADOS DA COPOLIMERIZAÇÃO DO ETENO E 1-HEXENO EM PRESENÇA DE CATALISADORES METALOCÊNICOS.	29
TABELA 2.4. RESULTADOS DA POLIMERIZAÇÃO DO PROPENO EM PRESENÇA DE CATALISADORES METALOCÊNICOS.	29
TABELA 3.1. REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS. PUREZA E ORIGEM.	44
TABELA 3.2. GASES. PUREZA E ORIGEM.	45
TABELA 3.3. TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPREGADAS.	45
TABELA 4.1. CÁLCULO DA RAZÃO DO CONSUMO DE GRUPOS SILANOL ISOLADOS PARA O SISTEMA 5a /SiO ₂ .	71
TABELA 4.2. CÁLCULO DA RAZÃO DO CONSUMO DE GRUPOS OH PARA O SISTEMA 5a /SiO ₂ /MAO.	72
TABELA 4.3. RESULTADOS DE POLIMERIZAÇÃO DE ETENO PARA O SISTEMA Ph ₂ (Cp)(Flu)ZrCl ₂ / MAO, HOMOGENEO E SUPTADO EM CONDIÇÕES DE BAIXA TEMPERATURA E PRESSÃO.	75
TABELA 4.4. RESULTADOS DE COPOLIMERIZAÇÃO DE ETENO/1-HEXENO PARA O SISTEMA 5a / MAO, HOMOGENEO E SUPTADO EM CONDIÇÕES DE BAIXA TEMPERATURA E PRESSÃO.	78
TABELA 4.5. RESULTADOS DE POLIMERIZAÇÃO DE ETENO PARA O SISTEMA Ph ₂ (Cp)(Flu)ZrCl ₂ / MAO, HOMOGENEO E SUPTADO, EM CONDIÇÕES INTERMEDIÁRIAS DE PRESSÃO E ALTAS TEMPERATURAS.	79
TABELA 4.6. RESULTADOS DE COPOLIMERIZAÇÃO DE ETENO/1-HEXENO PARA O SISTEMA Ph ₂ (Cp)(Flu)ZrCl ₂ / MAO, HOMOGENEO E SUPTADO, EM CONDIÇÕES INTERMEDIÁRIAS DE PRESSÃO E ALTAS TEMPERATURAS.	80
TABELA 4.7. RESULTADOS DE POLIMERIZAÇÃO DE ETENO PARA O SISTEMA TERNÁRIO Ph ₂ (Cp)(Flu)ZrCl ₂ / [PhNHMe ₂][B(C ₆ F ₅) ₄]/ TIBA EM CONDIÇÕES DE ALTA TEMPERATURA E PRESSÃO.	81

RESUMO

Neste trabalho foram estudados sistemas catalíticos, a base de metallocenos de zircônio, capazes de promover reações de polimerização de eteno. Foram realizadas de modificação estrutural do precursor catalítico base, difenilmetilideno(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -9-fluorenil)zircônio (**5a**). Os precursores catalíticos metallocênicos **5a** e dicloreto de *bis(para-fluorofenil)metilideno*(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -9-fluorenil)zircônio (**5b**) foram sintetizados, como também o pré-ligante (1-ciclopentadienil)(9-fluorenil)[1,1-*bis(para-metoxifenil)*] metano (**3c**).

O complexo $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ (**5a**) foi suportado em sílica através de duas técnicas: i) diretamente em sílica, *grafting* e ii) em sílica modificada por metilaluminoxano (MAO).

Foram realizados testes catalíticos empregando-se o precursor catalítico **5a**, tanto em meio homogêneo, quanto heterogêneo, frente a reações de homopolimerização de eteno e copolimerização de eteno/1-hexeno. Os polímeros obtidos foram caracterizados e suas propriedades foram correlacionadas com as condições da reação de polimerização.

As reações de polimerização foram realizadas em três diferentes reatores, sob diferentes condições reação.

Várias técnicas analíticas foram empregadas para caracterização dos pré-ligantes, precursores catalíticos, polímeros e suportes obtidos.

ABSTRACT

Catalytic systems based on zirconocenes which are able to polymerize ethene have been studied. Structural modifications on the basic catalytic precursor, diphenylmethylidene(η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -9-fluorenyl) zirconium dichloride (**5a**) have been carried out. The catalytic precursors **5a** and *bis(para-fluorophenyl)methylidene*(η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -9-fluorenyl)zirconium dichloride (**5b**) were synthesized, as well the pre-ligand (1-cyclopentadienyl)(9-fluorenyl)[1,1-*bis(para-methoxyphenyl)*]methane (**3c**).

Complex $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ was supported on silica by two different techniques. i) directly on silica, grafting, and ii) on silica modified with MAO.

Catalytic tests on homopolymerization of ethene and copolymerization of ethene/1-hexene reactions, using the catalytic precursor **5a**, were carried out either on homogeneous and heterogeneous media. The polymers obtained were characterized and their properties were correlated with the reaction polymerization conditions.

Three different reactors, under different reaction conditions, were employed to carry out polymerization reactions.

Several analytical techniques were employed to characterize the pre-ligands, catalytic precursors, polymers, and supports obtained.

OBJETIVOS E METAS

Este trabalho teve como objetivo principal preparar sistemas catalíticos, a base de metallocenos, termicamente mais estáveis, capazes de polimerizar olefinas com atividades catalíticas apropriadas. Para tanto foram propostas inicialmente modificações estruturais em um precursor catalítico conhecido por apresentar uma já elevada estabilidade térmica, $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ (**5a**). Além disso, foram realizados estudos de imobilização do precursor catalítico **5a** em sílica com o objetivo de aumentar a estabilidade térmica do sistema catalítico, controlar a massa molecular, polidispersão e a morfológico do polímero, diminuir a quantidade de metilalumoxano (MAO) requerida nos processos de polimerização em fase homogênea desses sistemas catalítico, etc.

Neste contexto as metas para este trabalho foram:

- i) Síntese em laboratório do complexo $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$;
- ii) Síntese e caracterização de novos complexos com estrutura básica semelhante a $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$;
- iii) Reações de polimerização de eteno em meio homogêneo e em condições de alta temperatura e pressão;
- iv) Imobilização do complexo $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ em sílica;
- v) Reações de homo- e copolimerização em meio heterogêneo com o sistema $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{sílica}$.
- vi) Avaliação da atividade dos sistemas catalíticos desenvolvidos e algumas propriedades físico-químicas dos respectivos polímeros obtidos.

CAPITULO 1

ASPECTOS GERAIS SOBRE REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

CAPITULO 1

ASPECTOS GERAIS SOBRE REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

1.1. INTRODUÇÃO

Este capítulo foi elaborado com intuito de mostrar, de forma abrangente, uma classificação geral sobre os diversos tipos de polímeros, principalmente, sintéticos; pois parte dos estudos realizados para esta dissertação compreende a síntese e caracterização de polímeros.

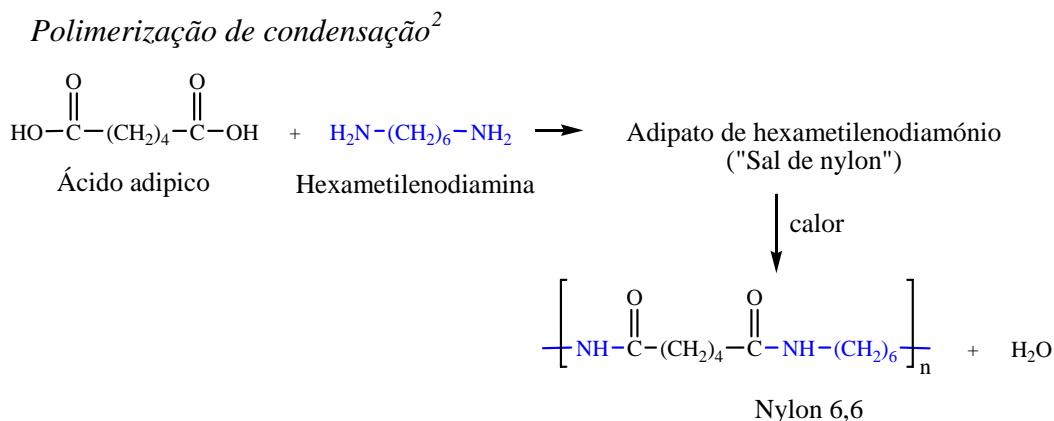
O emprego maciço de materiais poliméricos pela humanidade é hoje um fato consumado. O desenvolvimento desses possibilitou a substituição de muitos materiais, bem como o desenvolvimento de novos polímeros com aplicações diversas. Contudo, a utilização de polímeros não é apenas um privilégio da sociedade moderna. Os materiais têm sido empregados desde a antiguidade, porém, nesse período, somente eram usados aqueles de origem natural, tais como: borracha de seringueira, couro, seda natural, celulose nativa, etc. A síntese e preparação de materiais poliméricos artificiais é um processo que requer tecnologia sofisticada, pois envolve reações que só começaram a ser dominadas a partir da metade do século XIX, com o aprimoramento da química orgânica. Nessa época começaram a surgir polímeros modificados a partir de materiais naturais. Somente no início do século XX os processos de polimerização a partir de meros (unidade fundamental para “construção” do polímero, conhecida também como monômero) começaram a ser viabilizados. Tais processos estão sendo aperfeiçoados desde então, colaborando para a obtenção de plásticos, borrachas e resinas cada vez mais sofisticados e baratos, graças a uma engenharia molecular cada vez mais complexa.

1.2. SÍNTESE DE POLÍMEROS

A síntese de um material polimérico normalmente envolve reações de condensação ou de adição.¹ A policondensação é uma reação em etapas na qual não há distinção reacional entre o início da formação do polímero, ou o crescimento macromolecular, ou a interrupção desse crescimento. As polimerizações por adição, ou poliadições, diferem das policondensações em vários aspectos. As poliadições são reações em cadeia apresentando três

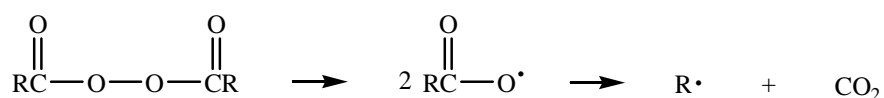
diferentes componentes reacionais: a iniciação, a propagação e a terminação, todas com velocidade e mecanismo diferentes. O Esquema 1.1 apresenta exemplos que ilustram a concepção de polimerizações de condensação e adição.

Esquema 1.1

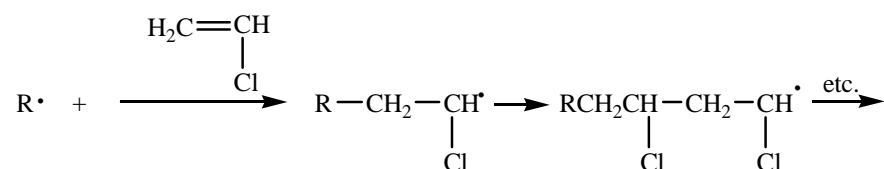


*Polimerização de adição*³

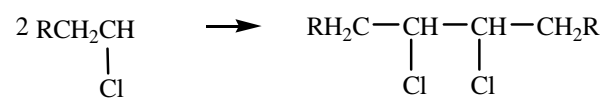
Iniciação



Propagação



Terminação: acoplamento



Policloreto de vinila

Nas *policondensações*, o crescimento da cadeia é lento, estático e a cadeia somente alcança massas moleculares altas quando se atingem altas conversões. Além disso, a formação da macromolécula é acompanhada pela formação de moléculas pequenas, como H₂O, HCl, NH₃ ou CO₂. Nas *poliadições* os monômeros reagem entre si, sem eliminação desse tipo de moléculas. Nas *poliadições*, uma vez iniciada a cadeia, o seu crescimento é muito rápido, com altos graus de polimerização sendo obtidos logo no início da reação, mesmo com pouca conversão.

1.2.1. Polimerização por Condensação

Complementando alguns aspectos já citados acima, a polimerização por condensação caracteriza-se pela reação química envolvendo pelo menos dois monômeros distintos e a união desses, forma o polímero e uma molécula de baixa massa molecular, como por exemplo a água. Dentre os polímeros obtidos por condensação, as poliamidas, como por exemplo o nylon, são provavelmente os mais conhecidos. Nesse caso, a eliminação de água entre um ácido e uma amina, com formação de uma ligação amida, é a responsável pela reação de polimerização. Os poliésteres constituem outra classe que é formada de maneira semelhante por condensação de um ácido com um éster. O ácido tereftálico é matéria-prima importante para obtenção desse tipo de polímero. Além das poliamidas ou poliésteres, existem as poliuretanas, de uso cada vez maior, particularmente na confecção de espuma de uretana para colchões e estofamentos.

1.2.2. Polimerização por Adição

As reações por adição podem ser classificadas em função do mecanismo que propicia a reação entre os monômeros, iguais ou diferentes, e a cadeia em crescimento, sendo assim classificadas em: i) polimerização por radical livre; ii) polimerização por via iônica (catiônica ou aniônica); e iii) polimerização por coordenação.

i) Polimerização por Radical Livre

As reações de polimerização por radical livre ocorrem, obviamente, devido à formação de radicais reativos que promovem a reação de polimerização. A etapa de iniciação nas reações de poliadição via radical livre podem ocorrer por diferentes métodos:

a) *Iniciação através de radiações, térmica ou eletromagnéticas*, na qual se observa a formação de birradicais livres pela homólise de uma ligação C-H, a espécie ativa formada permite, através de reações em cadeia, a formação da macromolécula, conforme Figura 1.1.

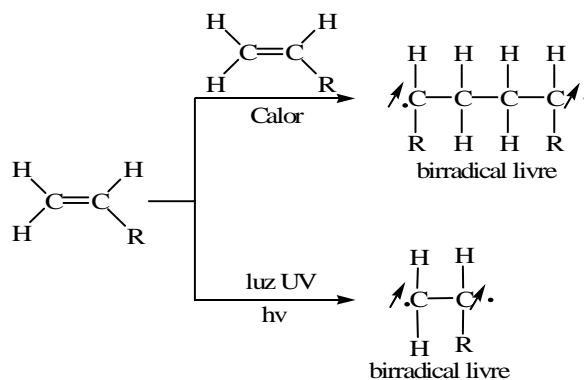


Figura 1.1. Mecanismo da iniciação de poliadições através de radiações eletromagnéticas.

b) Na *iniciação através de quebra homolítica pela adição de agente químico*, uma substância, capaz de formar radicais livres, é adicionada ao sistema contendo monômero; haverá ataque à molécula monomérica, iniciando o processo. Especificamente, a modificação do polipropileno em escala industrial tem sido conduzida através de radicais livres para obtenção de polietileno com propriedades completamente diferenciadas⁴.

Os produtos comumente empregados da iniciação homolítica são peróxidos, hidroperóxidos, azocompostos e persais, conforme Figura 1.2. Alguns desses iniciadores liberam radicais livres somente acima de determinadas temperaturas, enquanto que outros se decompõem sob a ação de luz ultravioleta. A decomposição dos peróxidos é bastante acelerada pela presença de um agente redutor como mostra a Figura 1.3, e dessa maneira, é possível conduzir polymerizações a temperaturas mais baixas, em sistemas emulsionados.

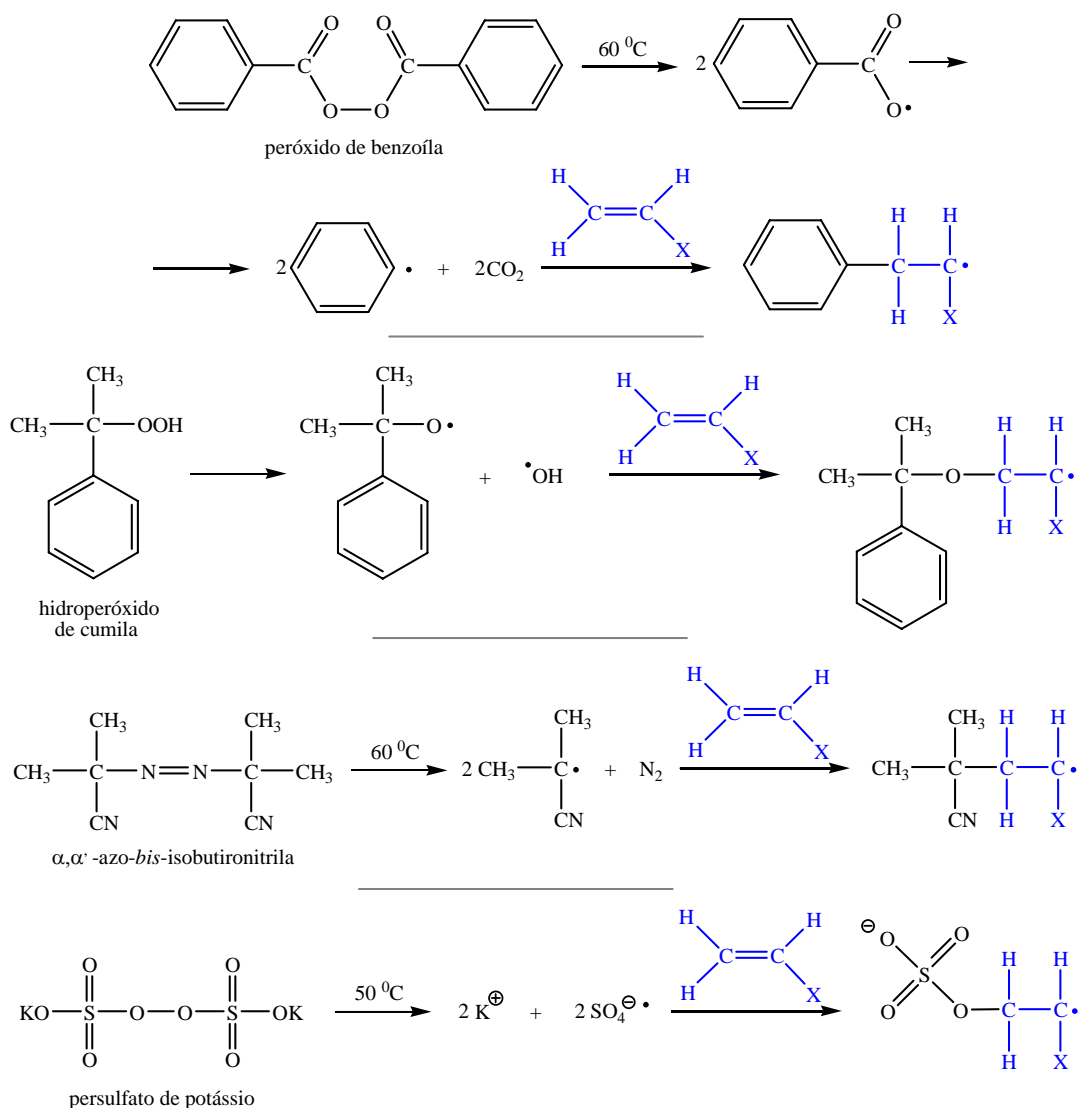


Figura 1.2. Exemplos de iniciação química, via radicais livres, através da decomposição térmica do iniciador.

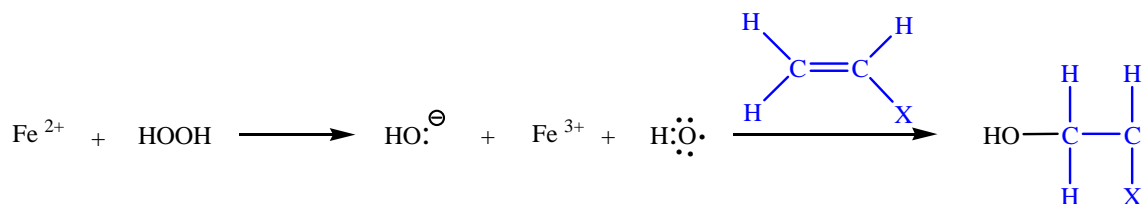


Figura 1.3. Iniciação química, via radicais livres, através de reações de oxirredução.

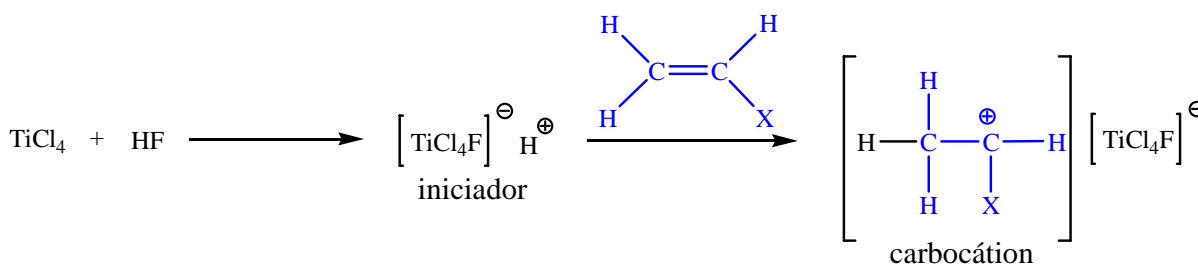


Figura 1.4. Início do processo de polimerização catiônica, onde X = alcoxi, alquil, aril, etc.

ii) Polimerização por Via Iônica

As reações de polimerização por via iônica ocorrem por meio de espécies iônicas reativas, carbocátions ou carbânions, que se formam a partir de um ataque do iniciador à molécula de monômero.

A *polimerização catiônica* é iniciada pela adição de um ácido ou haleto de metal à função olefina. Na ausência de um bom nucleófilo o carbocátion intermediário adiciona-se a outro alceno formando um cátion de cadeia maior. A continuação do processo levará a um cátion polimérico. Em geral são empregados catalisadores do tipo Friedel-Crafts, tais como haletos de Al, B, Ti, Sn, etc., e para iniciar a polimerização catiônica são adicionados ácidos como: sulfúrico e fluorídrico. A Figura 1.4 mostra um mecanismo reacional iniciado por um haleto de Ti, com formação de um carbocátion^{1,3}. Para uma polimerização catiônica bem sucedida, a olefina deve ter substituintes doadores de elétrons para que o cátion polimérico em crescimento seja suficientemente estável e possa, então, sobreviver o tempo necessário para que a adição à outra olefina ocorra^{1,3}.

A *polimerização aniônica*, por sua vez, é um processo em que a cadeia em crescimento é um ânion.^{1,5} A polimerização inicia-se pela adição de uma reagente nucleófilo à molécula de monômero (Figura 1.5). Os catalisadores de uso mais comum são os reagentes de Grignard, sódio-trifenil-metila, metais alcalinos livres dissolvidos em amoníaco líquido, ou em certos solventes orgânicos como tetraidrofurano (THF). A adição a um alceno conduz à formação de um carbânion que pode adicionar sucessivamente a outras moléculas do alceno,

formando um ânion de alta massa molecular. Qualquer reação que destrua o carbânion poderá interromper a polimerização. Os alcenos simples não se polimerizam sob condições aniônicas porque adições nucleofílicas à dupla ligação não ocorrem com facilidade. A polimerização aniônica é útil apenas quando o alceno tem substituintes que estabilizam carbânions.

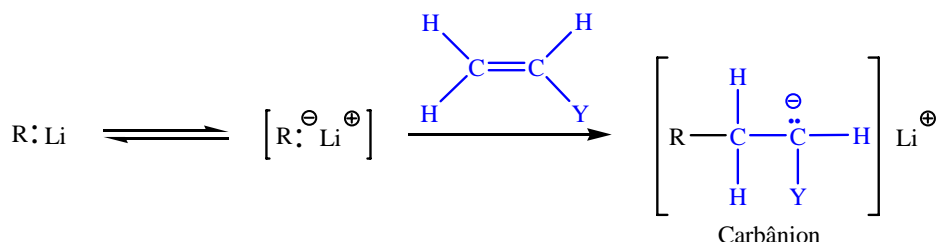


Figura 1.5. Etapa de iniciação do processo de polimerização aniônica, onde Y = cianeto, carboxila, grupo carbonila.

iii) Polimerização por Coordenação

A polimerização por coordenação^{1,5} ocorre na presença de um catalisador a base de complexos metálicos, geralmente de metais de transição.

A polimerização envolve, primeiramente, a formação de um complexo entre o monômero e o metal (ativação do monômero), de tal forma que as unidades de monômero vão se adicionando à extremidade da cadeia em crescimento, onde se localiza o centro ativo, da mesma forma como se observa nas reações de polimerização por adição e condensação. No Capítulo 2, a seguir, a polimerização por coordenação será amplamente discutida, pois neste trabalho foram realizadas polimerizações por coordenação a partir de catalisadores, do tipo Z-N, sintetizados em nosso laboratório.

1.3. REFERENCIAS

- ¹ Mano, E. B, *Introdução a Polímeros*. 2ª edição 1994. Ed. Edgard Blucher;
- ² Morrison, R. T.; Boyd, R. N., *Química Orgânica*. 13ª edição 1996. Ed. Fundação Calouste Gulbenkian;
- ³ Cava, M. P.; Allinger, N. L.; Jongh, D. C.; Johnson, C. R.; Lebel, N. A.; Stevens, C. L. *Organic Chemistry*. 1976, Worth Publishers, Inc. New York, New York;
- ⁴ Bae, C.; Hartwig, J. F.; Harris, N. K. B.; Long, R. O.; Anderson, K. S.; Hillmyer, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 767;
- ⁵ Elias, H.-G. *An Introduction to Polymer Science*, VCH, Weinheim, Germany, 1997.

CAPITULO 2

CATÁLISE MOLECULAR EM REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS

CAPITULO 2

CATÁLISE MOLECULAR EM REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS

2.1. O INÍCIO DA POLIMERIZAÇÃO ZIEGLER-NATTA

Até a metade do século XX não havia meios de sintetizar polímeros vinílicos com uma estrutura macromolecular organizada, ou seja, com alguma cristalinidade. A primeira síntese desse tipo de polímero só foi possível no início dos anos 1950, com os trabalhos de Giulio Natta e seus colaboradores, realizadas no *Instituto di Chimica Industriale del Politécnico de Milano*. Seus estudos basearam-se nos resultados inicialmente obtidos por Karl Ziegler¹ onde sistemas catalíticos à base de metais de transição para polimerização de eteno foram descobertos. A descoberta foi por acaso, devido a uma contaminação do sistema reacional com sais de níquel durante investigações de oligomerização de eteno em presença de alquilalumínio. Natta acreditava que a *Aufbaureaktion* (reação de crescimento de cadeia) de Ziegler poderia promover um controle do processo de polimerização, diferentemente das usuais polimerizações iônica e radicalar conhecidas na época. Ao final de 1953, Ziegler descobriu que polímeros de eteno com alto peso molecular, podiam ser obtidos com o sistema binário formado pela adição de sais de metal de transição (p. ex. $TiCl_4$, VCl_4 e $ZrCl_4$) ao catalisador de alquilalumínio ($TiCl_4/Et_3Al$ e $TiCl_3/Et_2AlCl$). Neste processo, postulou-se, na época, que o monômero deveria inserir-se entre a cadeia em crescimento e o átomo metálico, conforme ilustrado na Figura 2.1.

A partir desses resultados, Natta acreditou que todos os princípios até o momento aplicados somente para polimerização do eteno, poderiam também ser aplicados ao propeno. Então, em 1954, usando o sistema catalítico $TiCl_4/AlEt_3$, Natta e seus colaboradores obtiveram um polímero a partir de propeno com aspecto de borracha e não homogêneo. Inicialmente, acreditava-se que a não homogeneidade do polímero obtido estava relacionada com a massa molecular do mesmo, porém, mais tarde, observaram que este fenômeno estava, na realidade, relacionado com as diferentes conformações do polímero em si. Em 1955, o grupo de Natta detectou, pela primeira vez, a formação de polipropileno isotático², usando

catalisadores de Phillips (catalisadores de cromo suportado sobre sílica ou alumina: $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$ ou $\text{CrO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) que já eram utilizados industrialmente para produção de polietileno de alta densidade (PEAD)^{3,4}. De imediato, Natta estendeu esse resultado ao polipropileno obtido a partir do catalisador de Ziegler⁵. Com esses resultados, Natta propôs que a existência de polímeros estereorregulares, obtidos pela polimerização de α -olefinas, é consequência da configuração do átomo de carbono terciário durante o crescimento da cadeia principal⁶.

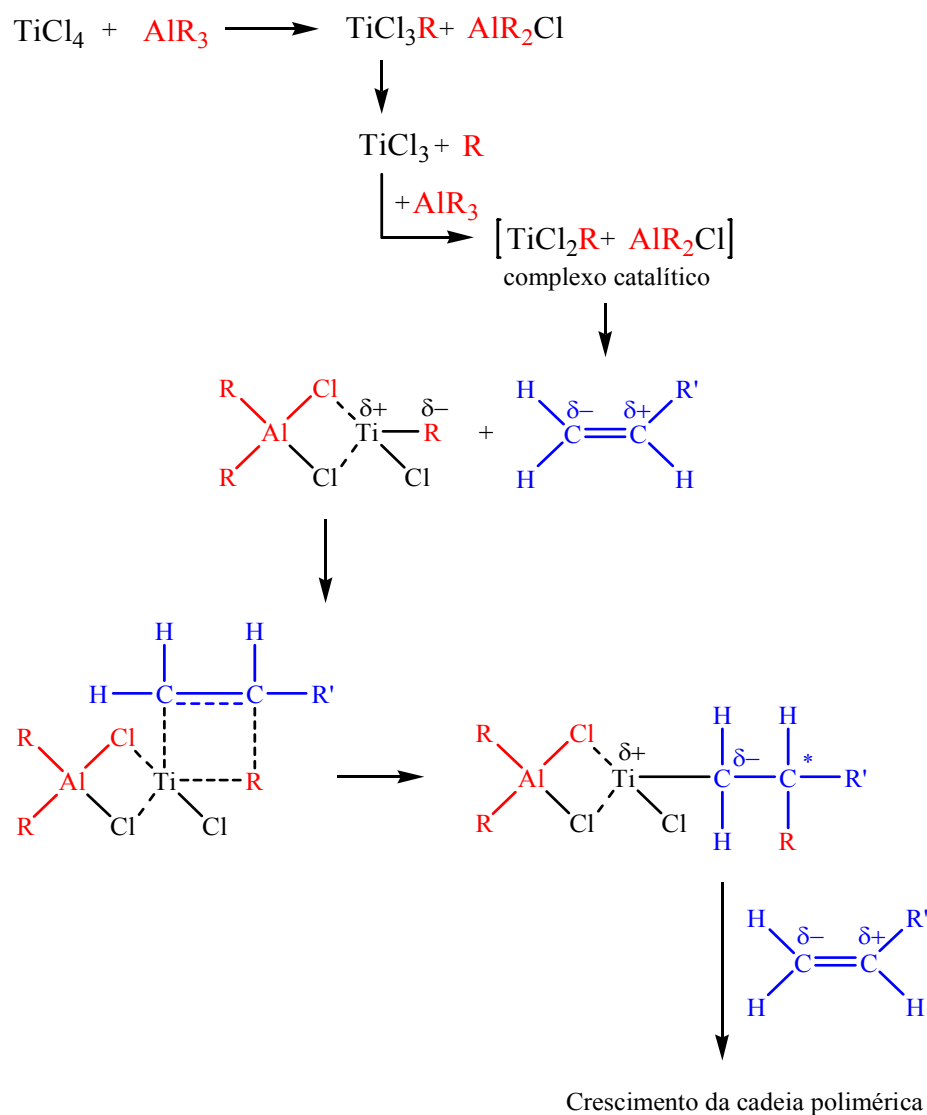


Figura 2.1. Proposta de mecanismo de polimerização por coordenação (C^* = átomo de carbono terciário assimétrico).

A Figura 2.2 mostra representações típicas de diferentes tipos de estereoisômeros de polímeros α -olefínicos: i) configuração de seqüência isotática, ii) configuração de seqüência sindiotática, e iii) nenhuma ordem presente, configuração de seqüência atática.

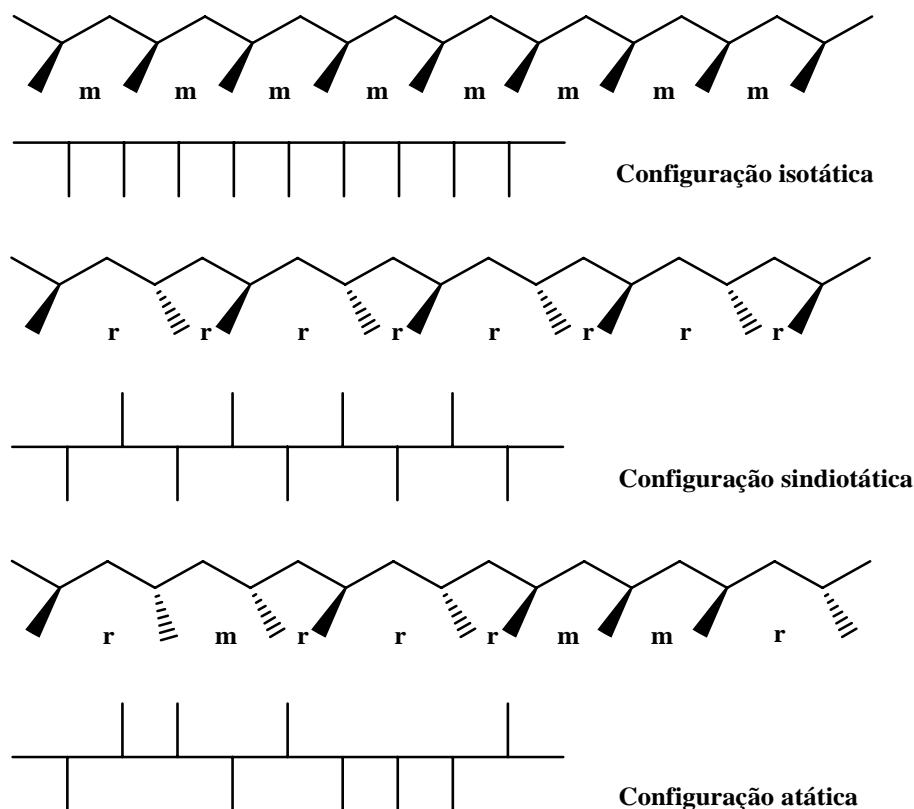


Figura 2.2. Configurações do polipropileno.

Logo após esta fase inicial de estudos e experimentações, vários avanços no desenvolvimento de catalisadores Ziegler-Natta (Z-N) foram surgindo, principalmente com o intuito de adaptar o sistema para produção em larga escala, pois de imediato houve um forte apoio da indústria química em muitos projetos acadêmicos e industriais. Cabe citar que no início dos anos 1960, a utilização de ácido de Lewis aumentou a atividade e a estereoespecificidade dos catalisadores para polimerização de α -olefina^{7, 8}. Em 1963, Ziegler e Natta foram agraciados com o premio Nobel de Química.

Nos anos 1968, surgiram as tentativas de suportar TiCl_4 em diferentes materiais inorgânicos, tais como SiO_2 , Al_2O_3 e MgCl_2 ^{9,10,11}. Em trabalhos independentes, pesquisadores da Mitsui Petrochemical e Montecatini obtiveram resultados surpreendentes, quando o sal de TiCl_4 foi suportado em MgCl_2 ativado^{12,13}. Este novo sistema catalítico apresentou uma alta atividade na polimerização do eteno e uma alta estereosseletividade na polimerização do propeno, com 99% de díades isotáticas¹⁴, tendo logo de início grande impacto na produção industrial de polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno linear de baixa densidade (PELBD), polipropileno isotático e elastômeros poliolefinicos. Porém como estes sistemas catalíticos eram formados por diferentes sítios catalíticos (*multi-sites*), o

controle das propriedades físico-químicas do polímero e da homogeneidade da microestrutura das cadeias poliméricas formadas era dificultado¹⁵.

2.2. CATALISADORES A BASE DE METALOCENOS

No item anterior, foi apresentado um histórico do período inicial de descobertas e de desenvolvimento dos catalisadores Z-N para polimerização de olefinas. Todos os sistemas, com pelo menos uma razoável atividade catalítica, eram heterogêneos, ou seja, o catalisador era um sólido. Contudo, no início dos anos de 1980, um sistema catalítico homogêneo foi desenvolvido, modificando de forma radical os estudos de polimerização de olefinas. Esse sistema catalítico é baseado em complexos metallocênicos.

Metallocenos são complexos organometálicos descobertos em 1951, com a elucidação estrutural do “ferroceno”, que é um complexo que consiste no metal de transição ferro coordenado a dois ligantes ciclopentadienil (Cp). Miller, Tebboth e Termaine¹⁶, Pauson e Kealy¹⁷, foram os primeiros a sintetizar e propor sua fórmula estrutural. Porém de forma independente, Fischer¹⁸ e Wilkinson¹⁹, com base em dados de ressonância magnética nuclear (RMN) e difração de raios X, propuseram a estrutura com ligações deslocalizadas metal-ligante (Figura 2.3), propondo a famosa estrutura em forma de *sanduíche*. O complexo foi denominado ferroceno por analogia ao benzeno, a partir de sugestão de Woodward. Pode-se considerar que a descoberta e caracterização do Cp₂Fe (ferroceno) alavancou o desenvolvimento da moderna química organometálica.

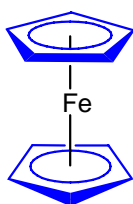


Figura 2.3. Estrutura do ferroceno.

Características Estruturais dos Complexos Metallocênicos

Atualmente o termo metalloceno é atribuído a qualquer metal de transição do grupo IV a VI pentahapto coordenados (η^5) a ligantes do tipo ciclopentadienil (Cp) e seus derivados (Cp'), conforme Figura 2.4. Ligantes do tipo Cp são os ligantes mais encontrados na química organometálica de complexos de metais de transição. Como pode ser visto na Figura 2.5, há três categorias básicas de complexos organometálicos contendo o ligante Cp e derivados: i)

Cp_2M , nos quais os anéis ciclopentadienil estão paralelos entre si e que são conhecidos como compostos tipo sanduíche ou metallocenos. ii) Cp_2ML_x , são conhecidos como *bent*-metallocenos. iii) $CpML_x$, são conhecidos como compostos semi-sanduíches. A Figura 2.5 mostra estruturas equivalentes de coordenação ao centro metálico.

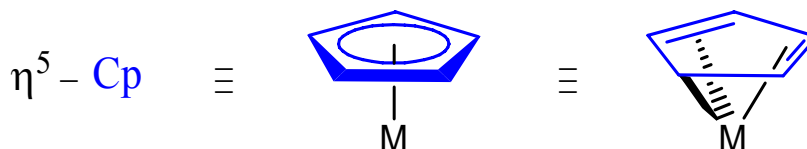


Figura 2.4. Hapticidade do ligante Cp ao centro metálico.

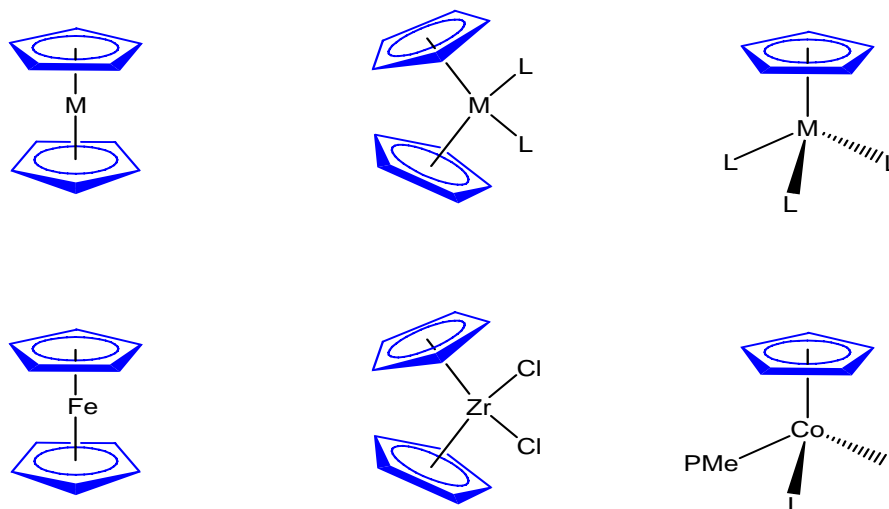


Figura 2.5. Categorias de complexos metallocênicos, segundo a disposição espacial metal-Cp.

2.3 EVOLUÇÃO DOS PRECURSORES CATALÍTICOS METALOCÊNICOS E NÃO-METALOCÊNICOS PARA POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS

Nos últimos anos, tem-se observado um forte engajamento de vários grupos de pesquisa no *design* de sistemas catalíticos organometálicos que apresentem como característica fundamental a existência de apenas um tipo de sítio ativo - "*single site catalyst*" (SSC)^{20,21}, promovendo a geração de polímeros com estreita polidispersão e cadeias poliméricas com microestrutura uniforme²².

O processo de desenvolvimento histórico dos sistemas catalíticos a base de sistemas moleculares para polimerização de olefinas é mostrado na Figura 2.6. Inicia-se no final dos anos 1950 com os trabalhos de Natta, Breslow e Newburg²³. Estes, de forma independente,

descobriram que a mistura do dicloreto de *bis*(ciclopentadienil)tânio ativado com AlR_3 ou AlR_2Cl podia catalisar a reação de polimerização do eteno a polietileno de alta densidade (PEAD). Porém, como este sistema catalítico apresentou baixa atividade, comparado com o sistema Ziegler-Natta tradicional (heterogêneo), não obteve importância comercial, servindo apenas como modelo para estudos mecanísticos de reações de polimerização.

Cerca de 18 anos após a descoberta da atividade do titanoceno na polimerização de olefinas, Reichert e Meyer²⁴ verificam que poucas quantidades de água, considerada como um forte veneno para os sistemas Z-N tradicional, melhorava a atividade do sistema $Cp_2TiCl_2/EtAlCl_2$. O efeito da água sobre o aumento da atividade dos sistemas Cp_2TiCl_2/Me_2AlCl ou Cp_2TiCl_2/Me_3Al foi confirmado por Long e Breslow²⁵. Em 1975, estes autores sugeriram a formação de uma espécie dimérica denominada aluminoxano ($Cl_2Me_2Al_2O$), considerado um forte ácido de Lewis e eficiente ativador desses sistemas para polimerização do eteno.

Em 1980, o grupo de Kaminsky e Sinn^{26,27,28}, utilizando como cocatalisador oligômeros de metilaluminoxanos (MAO), sintetizado através da reação de hidrólise parcial do trimetilalumínio (TMA), e metallocenos do grupo 4 (Ti, Zr, Hf), foi capaz de polimerizar eteno com altíssima atividade. Por exemplo, o sistema Cp_2TiCl_2/MAO apresentava, inicialmente, uma atividade de $9,3 \cdot 10^3$ kgPE/molTi.h.atm a 20°C e $9,0 \cdot 10^4$ kgPE/molTi.h.atm a 70°C. Contudo, esse sistema produzia apenas polipropileno atático com baixa atividade e estereosseletividade. Cabe salientar que antes da descoberta da potencialidade do sistema metalloceno/MAO, um grande número de catalisadores homogêneos já havia sido investigado, mas as atividades catalíticas desses sistemas não eram promissoras para a indústria de polímeros. Porém, os estudos desses sistemas foram importantes na elucidação de mecanismos de polimerização.

Nesta mesma década, Britzinger e Ewen^{29,30} fizeram uma importante descoberta, mostrando que os sistemas catalíticos estereorrígidos de simetria C_2 , *rac*-Et(Ind)₂TiCl₂/MAO e *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO, podiam polimerizar propeno na forma isotática, com boa atividade e isotaticidade, a pressão de 1 bar e temperatura de 20°C.

Em 1986, pesquisadores da Idemitsu Gosan Co.³¹, desenvolveram espécies metalocênicas do tipo monociclopentadienil denominadas de *Half-titanocene*, que apresentaram atividade e estereosseletividade na polimerização do estireno³². Neste mesmo ano, Jordan³³ desenvolveu sistemas metalocênicos ativos livres de alquilaluminoxanos como MAO, empregando ânions pouco coordenantes.

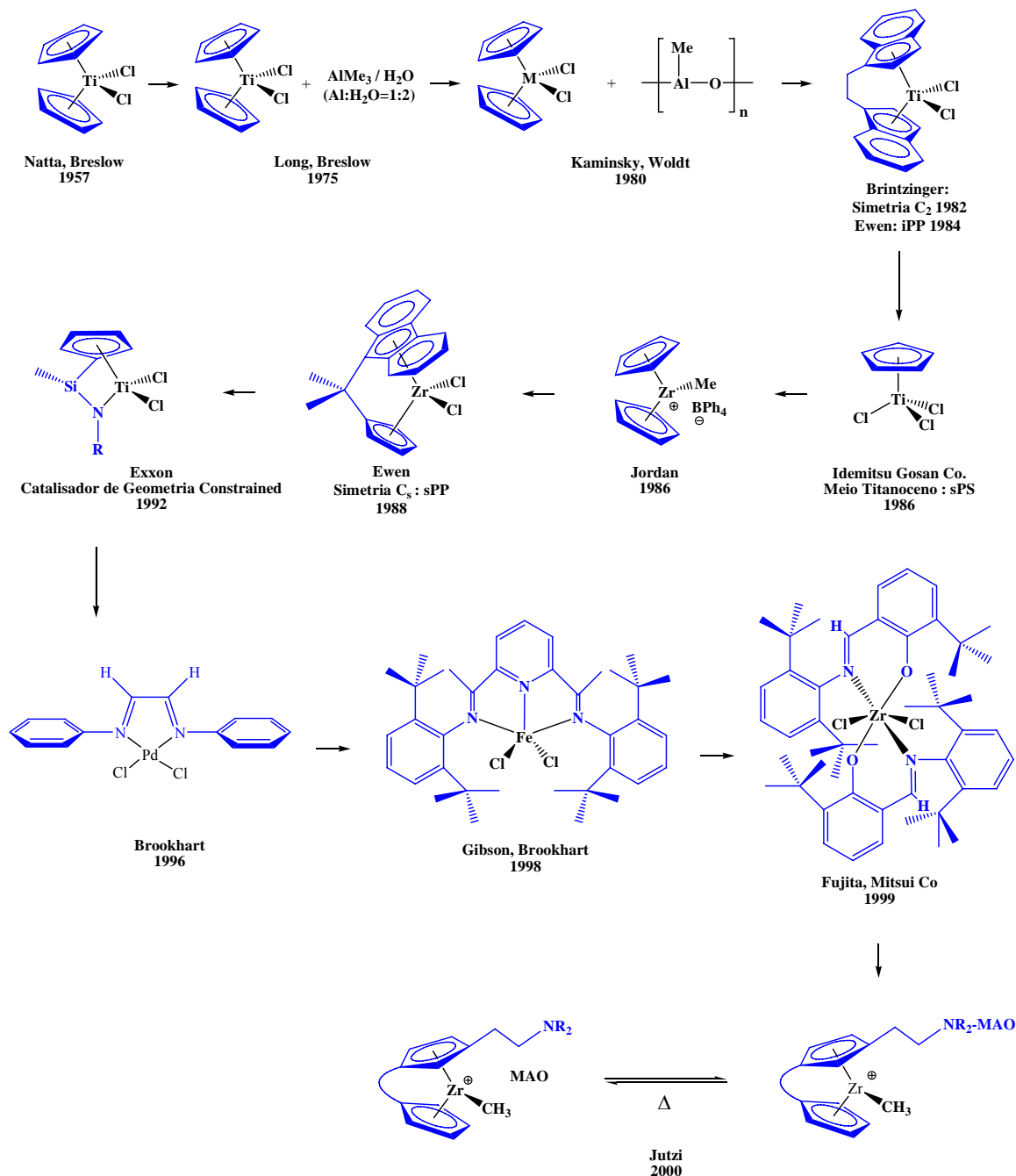


Figura 2.6. Progresso revolucionário no desenvolvimento de sistemas catalíticos homogêneos para polimerização de olefinas.

Outro marco importante na era dos metallocenos foi a obtenção do complexo de simetria C_3 $iPrCpFluZrCl_2$ sintetizado e empregado na polimerização de propeno por Ewen³⁴ em 1988. Com esse sistema foi possível produzir polipropileno sindiotático usando também MAO como cocatalisador.

A partir dos anos 1990, foi dada atenção aos complexos metalocênicos monociclopentadienil do grupo 4 denominados “Constrained Geometry Catalyst”(CGC),

caracterizado pela presença de um ligante quelato ciclopentadienil funcionalizado com grupamento terminal doador de elétrons que interage com o centro metálico. Recentemente, em 1992 a Exxon^{35,36,37} desenvolveu o complexo $[(C_5H_4SiMe_2NR)TiCl_2]$ bastante ativo e versátil na catálise de polimerização de olefinas. Nos anos de 1997, Soga³⁸ e colaboradores produziram polietileno de alto peso molecular utilizando o sistema $[(C_5Me_4SiMe_2N^tBu)TiCl_2]$ ativado com triisobutilalumínio e $[Ph_3C]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ em tolueno. Esse fato foi também comprovado por Chen e Marks³⁹, neste mesmo ano, utilizando o sistema $[(C_5H_4SiMe_2N^tBu)M(CH_2Ph)_2]$ (M = Ti, Zr) ativado com $B(C_6F_5)_3$, $B(C_{12}F_9)_3$ e $[Ph_3C]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ que apresentou uma alta atividade catalítica na polimerização do eteno e propeno.

No final dos anos 1990, Gibson, Brookhart^{40,41}, Fujita e Mitsui Co⁴². desenvolveram complexos não-metalocênicos, a base de ferro e metais do grupo 4 contendo ligantes do tipo fenóxi-imina (FI) altamente ativos na polimerização do eteno. Jutzi⁴³ em 2000 sintetizou o *ansa*-metaloceno aminoetil-funcionalizado para modulação e distribuição do peso molecular do polietileno.

Cabe salientar que a descoberta dos sistemas catalíticos a base de metalocenos e não-metalocenos abriram uma nova era na química organometálica, mostrando a importância do *design* de ligantes e catalisadores para a obtenção de produtos com propriedades estruturais e físico-químicas particulares.

2.4. INFLUÊNCIA NA ESTRUTURA DO LIGANTE SOBRE AS PROPRIEDADES CATALÍTICAS DOS SISTEMAS METALOCÊNICOS

Desde os trabalhos pioneiros de Kaminsky e colaboradores em 1980, com a ativação de complexos metalocênicos com metilalumoxano (MAO), o interesse no desenvolvimento de novos sistemas catalíticos *single-site* continua crescente. Observa-se que esta é uma das áreas nas quais mais se têm investido em pesquisas na atualidade, com recursos da ordem de 7 bilhões de dólares por ano. O número de novas patentes já atinge a cifra de 1000 por ano e vislumbra-se um contínuo crescimento para os próximos anos.⁴⁴ Montagna e colaboradores publicaram um estudo prospectivo dentro da área de poliolefinas, e os resultados estão no gráfico apresentado na Figura 2.7.

A descoberta de Kaminsky está baseada na observação de altas atividades catalíticas dos compostos metalocenos (derivados do *bis*-ciclopentadienil metálico) ativados com metilaluminoxano (MAO) para a polimerização de etileno e α -olefinas.

Os sistemas catalíticos metalocênicos, hoje chamados de quinta geração de catalisadores Ziegler-Natta, esta revolucionando toda indústria de polímeros. Isso se deve a sua alta atividade, aliada à estereoespecificidade⁴⁵, além de proporcionar propriedades muito superiores aquelas obtidas com o emprego dos catalisadores das gerações anteriores. Muitos desses catalisadores têm a capacidade de polimerizar e copolimerizar uma variedade de monômeros muito maior e um melhor controle sobre os pesos moleculares e microestrutura das resinas produzidas. Complementando essas propriedades, tem-se o diferencial de que os sistemas catalíticos a base de metallocenos produzem polímeros com uma baixa polidispersidade ($M_w/M_n \approx 2$). Desta forma, estes catalisadores geram toda uma classe de novos materiais poliméricos com propriedades diferentes dos produzidos atualmente.

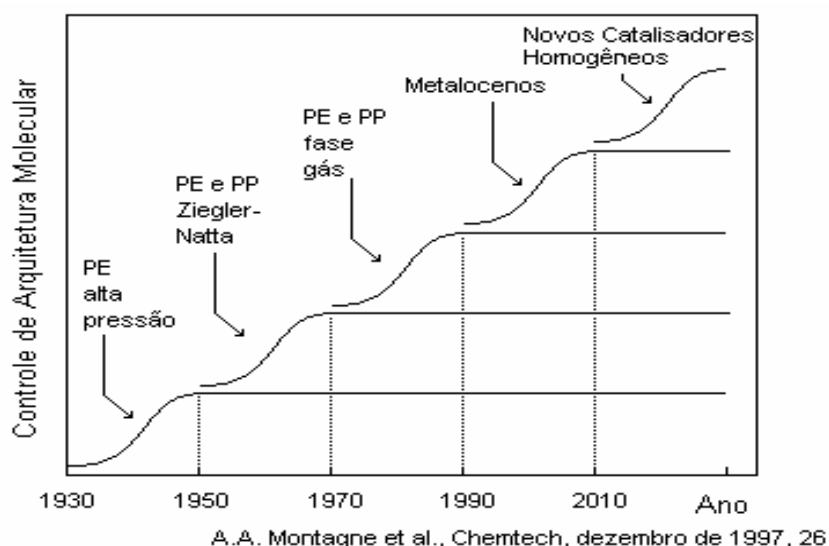


Figura 2.7. Desenvolvimento dos sistemas catalítico para polimerização de olefinas: passado, presente e futuro.

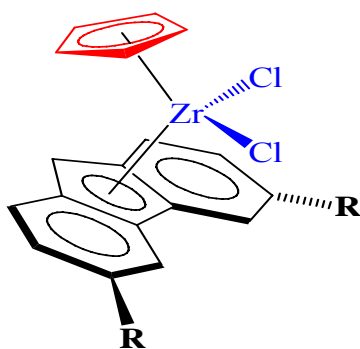
Num complexo metalocênico, o ponto passível de modificações, para obtenção de melhores performances, é a estrutura do ligante. A síntese de complexos nos quais os dois ligantes ciclopentadienil estejam conectados através de uma ponte interanelar é um importante método para modular as características estéricas e eletrônicas⁴⁶. Essa modificação permite:

- fixar a simetria do complexo metalocênico prevenindo a livre rotação dos anéis (complexos estereorrígidos);
- controlar a estereoquímica da inserção do monômero;
- influenciar a reatividade do complexo pela formação de uma geometria *bent*-sanduíche entre os ligantes;
- aumentar o acesso do substrato através da inclinação entre os anéis;

- aumentar a eletrofilicidade do centro metálico.

Michael e colaboradores, observaram que os precursores catalíticos metallocênicos sintetizados sem ponte interanelar, $(Cp)(R_1R_2C_{13}H_7)ZrCl_2$, ativado com MAO tiveram aumento de atividade na polimerização do eteno quando os substituintes R_1 e R_2 comportaram grupamentos doadores de elétrons, conforme o Esquema 2.1.

Esquema 2.1.



Metaloceno	Atividade (x 10 ³ kg/mol de Zr. h)
R= H	16,1
R= Br	5,5
R= Me	21,3
R= <i>terc</i> -Bu	21,9
R= OMe	4,0
Cp ₂ ZrCl ₂	5,8

Condições de polimerização: 30°C, 10 bar de etileno.

O aumento na atividade dos complexos com R= H, Me e *terc*-Bu pode ser atribuído ao aumento da densidade eletrônica no átomo metálico. Outros aspectos que justificam o incremento na atividade, são relacionados a fatores estéricos que causa uma diminuição na livre rotação dos respectivos ligantes, como verificado para o precursor com substituintes *terc*-Bu. Após ativação com MAO os sistemas, apresentados no Esquema 2.1, mostraram-se adequados na polimerização do propeno, porém nenhum controle na microestrutura do polímero foi detectado. Isso se deve à livre rotação dos ligantes nestes complexos metallocênicos. Estudos comprovam que a variação de parâmetros reacionais exercem uma grande influência no comportamento do sistema catalítico^{47,48,49}, como pode ser verificado na Tabela 2.1.

De uma maneira geral, com o emprego deste tipo de sistema catalítico, o comprimento das ramificações no polietileno⁵⁰, e variações da estereorregularidade no polipropileno⁵¹ é função da temperatura de polimerização, pressão do monômero (concentração) e da estrutura do catalisador. O aumento do efeito estérico na estrutura do ligante geralmente resulta em polímeros com maior peso molecular e atividade,^{51,52}. Quanto maior a temperatura de polimerização, menor é a temperatura de fusão, peso molecular e polidispersidade do polímero, porém o aumento da temperatura causa um incremento da atividade.

Tabela 2.1. Resultados na polimerização do propeno ativado com MAO.

Metaloceno	T _p (°C)	T _m (°C)	[rrrr] (%)	M _w (x 10 ⁴)	M _w /M _n	Atividade (kg/mmol de Zr. h)
Me ₂ C(Cp)(Flu)ZrCl ₂	0	151	91	20,92	2,47	2,40
Me ₂ C(Cp)(Flu)ZrCl ₂	25	142	89	17,97	2,37	11,48
Me ₂ C(Cp)(Flu)ZrCl ₂	90	116	71	5,74	2,16	42,70
Me ₂ C(Cp)(η ⁵ -C ₂₉ H ₃₆)ZrCl ₂	0	157	96	49,54	2,56	1,80
Me ₂ C(Cp)(η ⁵ -C ₂₉ H ₃₆)ZrCl ₂	25	151	92	36,27	2,86	17,73
Me ₂ C(Cp)(η ⁵ -C ₂₉ H ₃₆)ZrCl ₂	90	am	64	11,68	2,31	61,80

Condições de polimerização: 30 mL de propeno; Al/Zr = 1000; 30 mL de *n*-heptano

2.5. MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO

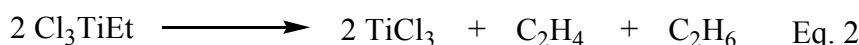
A espécie ativa dos catalisadores Z-N clássicos é formada com a interação de dois componentes, o composto de metal de transição e cocatalisador organometálico. Esta reação ocorre usualmente em grande extensão e inclui vários passos consecutivos. O mais importante deste é a troca do átomo de halogênio do composto de metal de transição por grupo alquil do cocatalisador^{53, 54}.

A ligação química M-C formada durante a reação de alquilação do composto de titânio (Equação 1) é usualmente instável (Equação 2), levando a redução do Ti(IV) a Ti(III). O Ti(III) formado sofre alquilação, gerando a espécie ativa de Ti(III) contendo uma ligação Ti^{III}-C (Equação 3).⁵⁵

Alquilação de Ti(IV)



Decomposição Ti(IV)



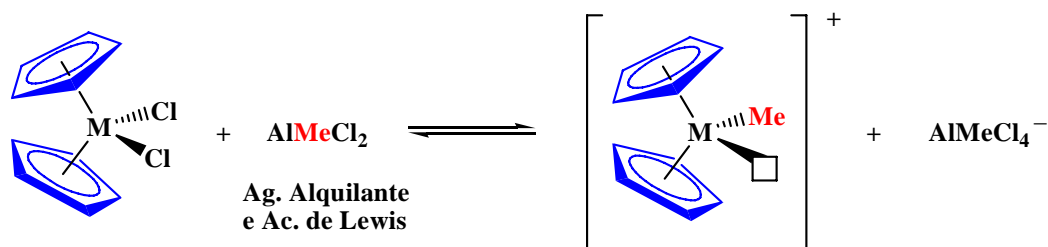
Alquilação de Ti(III)



A reação de inserção de olefinas entre a ligação metal-carbono é a principal etapa responsável pela reação de polimerização para todos catalisadores Z-N.

Modelos catalíticos para os sistemas a base de metallocenos.

Historicamente, estruturas catiônicas do tipo $[\text{Cp}_2\text{TiR}]^+$ foram consideradas como as espécies ativas em vários sistemas catalíticos. As primeiras propostas, no início dos anos 1960,^{56,57} previam que a espécie ativa estaria baseada nas interações que poderiam ocorrer num sistema modelo tipo $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{AlRCl}_2$ ou uma espécie derivada desta, possivelmente um complexo catiônico. O papel do cocatalisador de Al seria o de alquilar o complexo Cp_2TiCl_2 e ativar o complexo resultante, ou seja, agindo como agente alquilante e como ácido de Lewis, conforme é mostrado no Esquema 2.2.

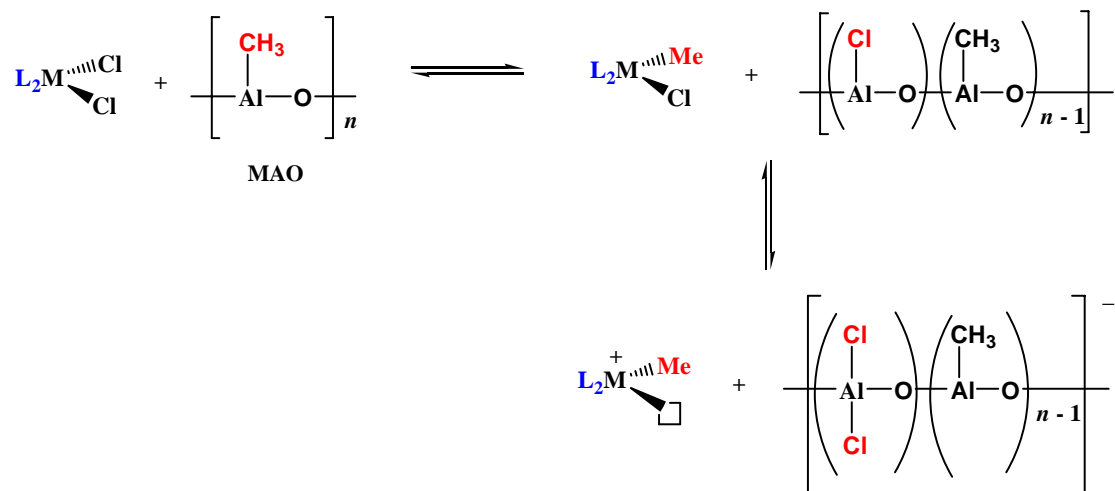
Esquema 2.2

Além disso, Hoffman e Lauher⁵⁸, baseados em estudos relacionados com a teoria do orbital molecular, concluíram que, para esse tipo de catalisador, o melhor candidato à espécie ativa, seria um complexo d^0 insaturado coordenativamente.⁵⁹ Contudo, foram somente nos anos 1990 que os estudos pertinentes à comprovação de que realmente as estruturas catiônicas atuam como espécies ativas evoluíram; a tal ponto, que foi possível isolar e identificar vários sistemas catiônicos mesmo sem a presença de MAO. Estes sistemas podem reproduzir níveis de atividade semelhantes ao sistema metalloceno/MAO⁶⁰. O MAO tem como papel fundamental promover inicialmente a alquilação do precursor catalítico e atuar como ácido de Lewis, levando a formação de um contra-íon estável e não coordenante, conforme Esquema 2.3.

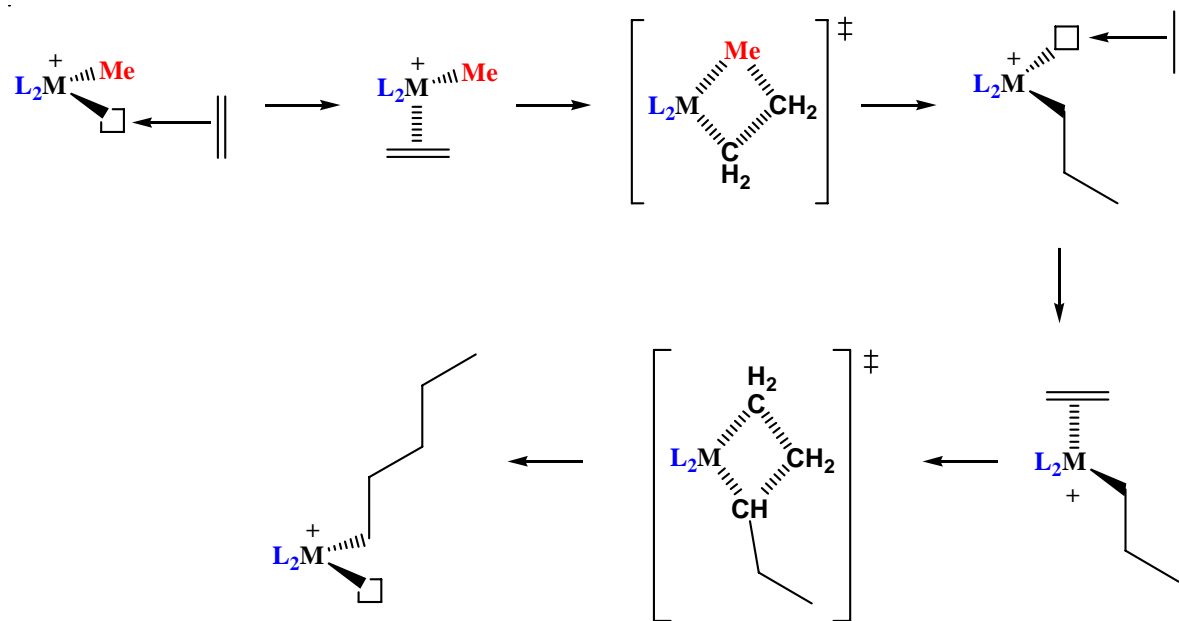
Em 1964 Cossee⁶¹, propôs que o mecanismo de polimerização de olefinas é monometálico e que consistia em várias etapas, conforme Esquema 2.4. A primeira etapa é a geração da espécie ativa, através da formação da ligação metal de transição-carbono. A próxima etapa da reação envolve a inserção da molécula de olefina na ligação metal-carbono. O mecanismo pode ser resumido basicamente em duas etapas:

- coordenação do alqueno em um local desimpedido (sítio ativo);
- inserção da molécula do alqueno coordenado entre a ligação M-C através de uma abertura *cis* da dupla ligação do alqueno.

Esquema 2.3



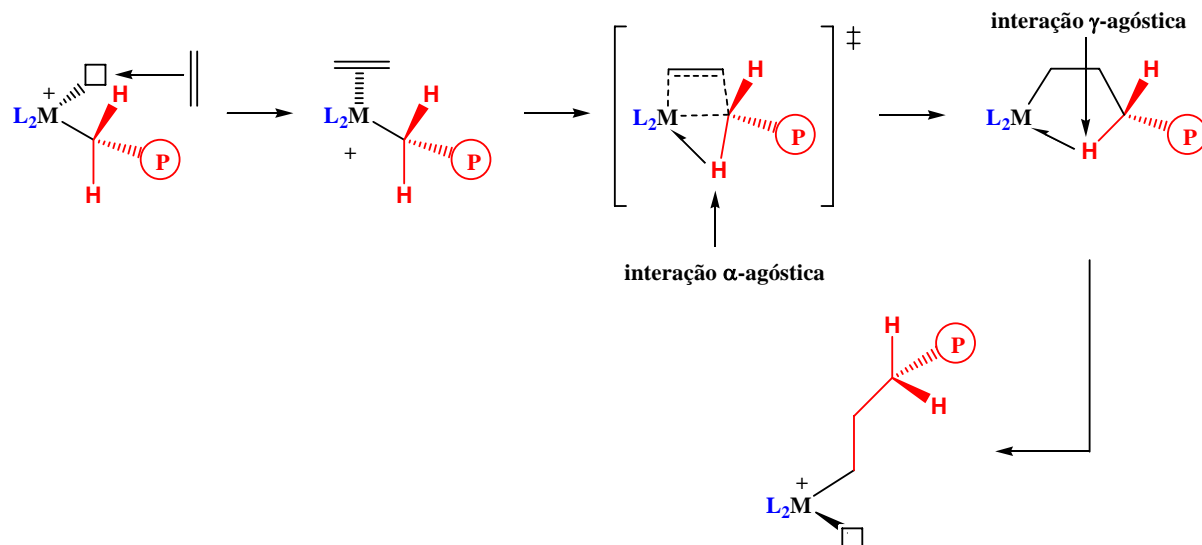
Esquema 2.4



Cabe salientar que esta proposta é aceita atualmente como mecanismo simplificado de polimerização de olefinas para sistemas do tipo Z-N.

Green, Rooney e Brookhart^{62,63}, modificaram esse mecanismo introduzindo interação α -agóstica que estabiliza a formação do intermediário durante a reação de inserção da olefina na ligação M-C, conforme Esquema 2.5.

Esquema 2.5.



Considerações mecanísticas na polimerização de α -olefinas.

Para compreender de forma ampla o mecanismo de polimerização de α -olefinas, existe a necessidade de abordarmos os conceitos de régio- e estereoquímica. A regioseletividade, na polimerização de α -olefinas, ainda apresenta vários aspectos a serem decifrados. Considerações estéricas e eletrônicas têm sido utilizadas no estudo da regioseletividade dessas reações. De uma forma geral, uma inserção da olefina com regioquímica 2-1 (secundária) parece prevalecer se levarmos em conta o fator eletrônico, onde o carbono mais substituído da ligação dupla está ligado ao metal, estabilizando, assim, a maior densidade eletrônica sobre o carbono ligado diretamente ao metal. Mas, em termos estéricos, a preferência seria por uma inserção 1-2 (primária), onde o carbono mais substituído se encontra mais afastado do centro metálico, ficando, normalmente, mais afastados dos ligantes que rodeiam o metal (Esquema 2.6). Desse modo, pode-se verificar, como em muitos outros casos na química, a existência de um balanço entre fatores estéricos e eletrônicos orientam o caminho da reação.^{64,65}

A inserção 1-2 é dominante nos catalisadores Ziegler-Natta, e a estereoquímica de inserção do monômero está relacionada com a enantioface da α -olefina e inserção entre o metal e a cadeia em crescimento. A Figura 2.8 mostra quatro diferentes possibilidades de coordenação (A–D) todas diferentes energeticamente, enquanto a Figura 2.9 mostra as diferenças nas energias relativas de como as interações entre a cadeia polimérica e a enantioface da α -olefina pró-quiral na inserção primária leva as coordenações quirais *re* e *si*.

Esquema 2.6

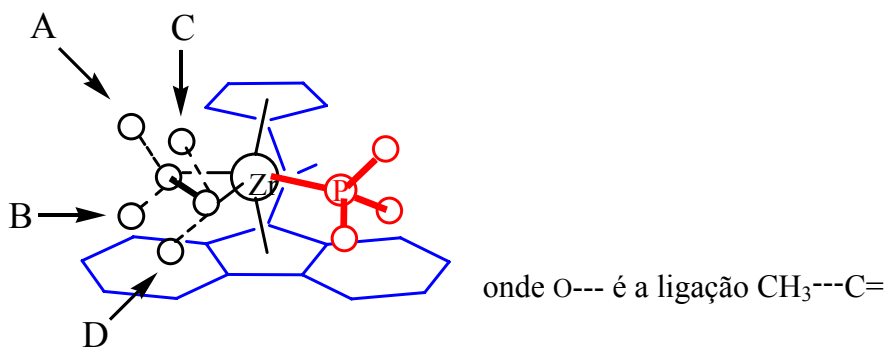
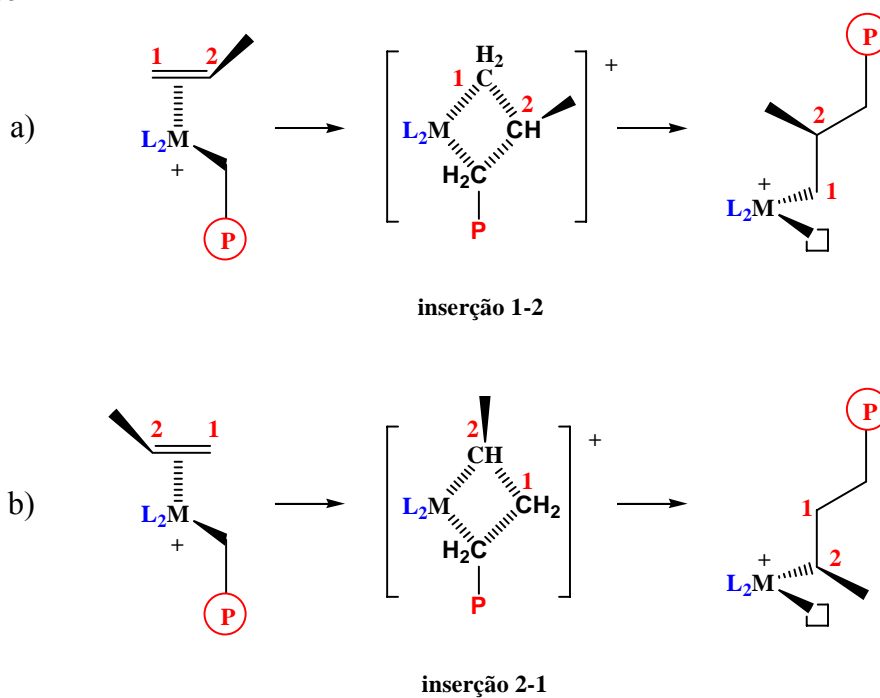


Figura 2.8. Possibilidades de coordenação para α -olefina.

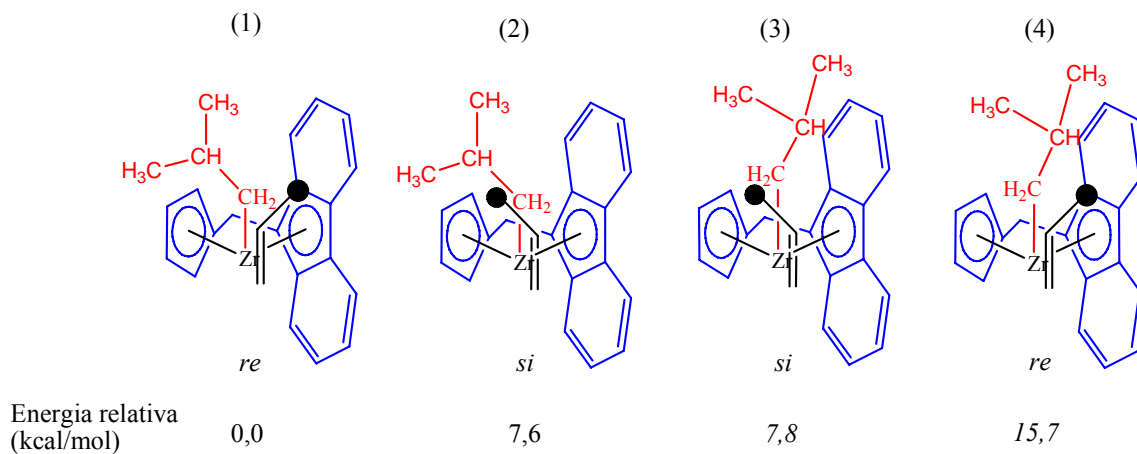


Figura 2.9. Modelo do estado de transição para polimerização do propeno. As inserções serão todas do tipo 1-2.

Os polímeros isotáticos são gerados por inserções múltiplas de moléculas de α -olefina com mesma enantioface (*re* ou *si*), enquanto polímeros sindiotáticos são gerados por uma alternância regular de inserções *re* e *si* do monômero que se coordenou⁶⁶. Guerra, Morokuma e colaboradores^{67,68,69,70}, estudaram a origem do estereo-controle da propagação sindiotática para o sistema $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ (Figura 2.10). De acordo com estes estudos, o ligante fluorenil determina a conformação do crescimento da cadeia do polímero em formação.

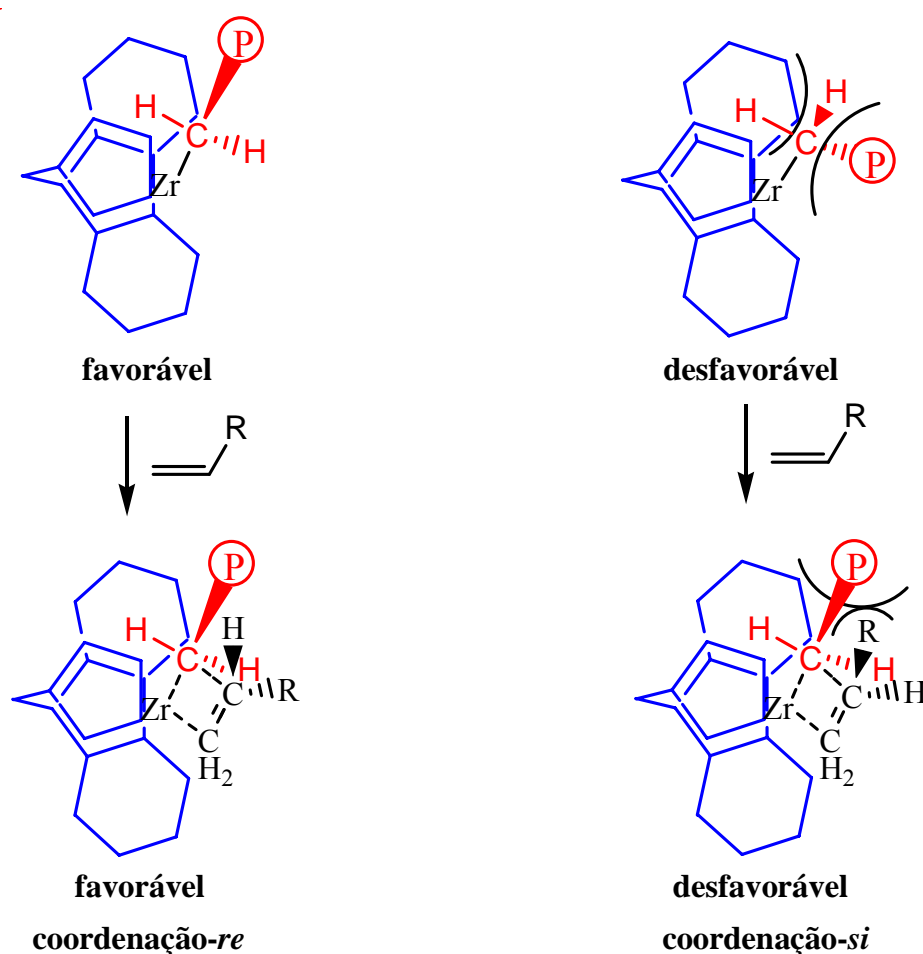
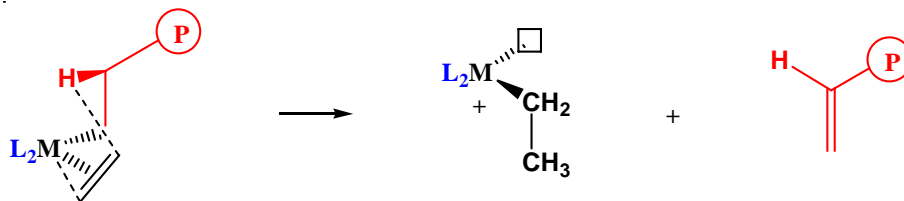


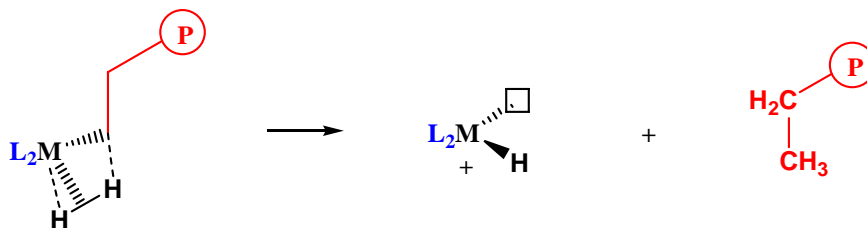
Figura 2.10. Estereoespecificidade do sistema metalocênico de simetria C_5 na formação do polipropileno sindiotático.

A partir dessa orientação da cadeia, a olefina coordenada é orientada, neste caso, com a fase contrária à última olefina inserida, ou seja, há alternância entre inserções de olefinas coordenadas com a fase *si* e *re*. Assim, a origem da estereoespecificidade desse sistema é consequência da estereosseletividade da α -olefina coordenada promovida pela cadeia em crescimento. O mecanismo de terminação da reação de polimerização pode ocorrer de vários modos:

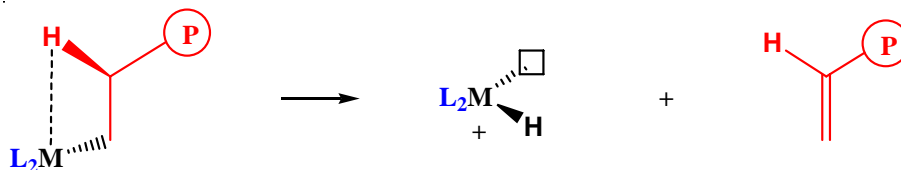
i) β -eliminação, com transferência de H para o monômero ou complexo;



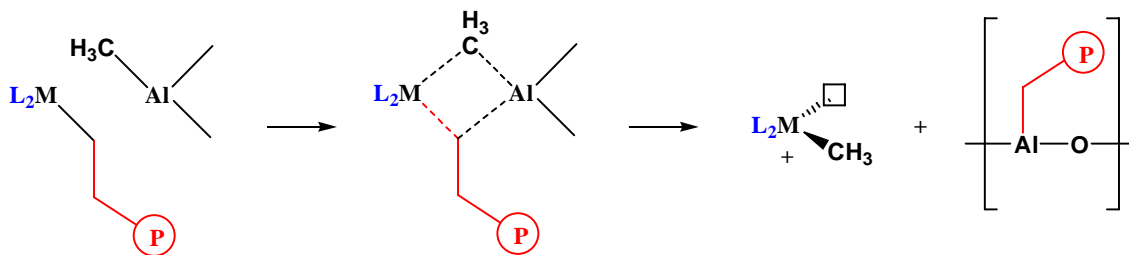
ii) por hidrogenação;



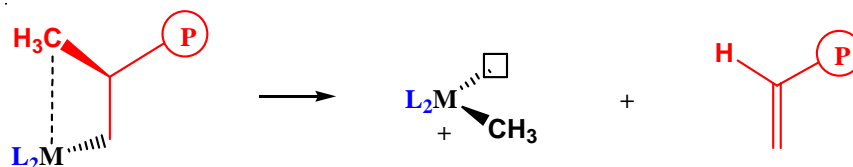
iii) β -eliminação com formação de hidreto;



iv) transferência de cadeia para o cocatalisador;



v) no caso específico do propeno, a β -eliminação de CH_3 também foi detectada.

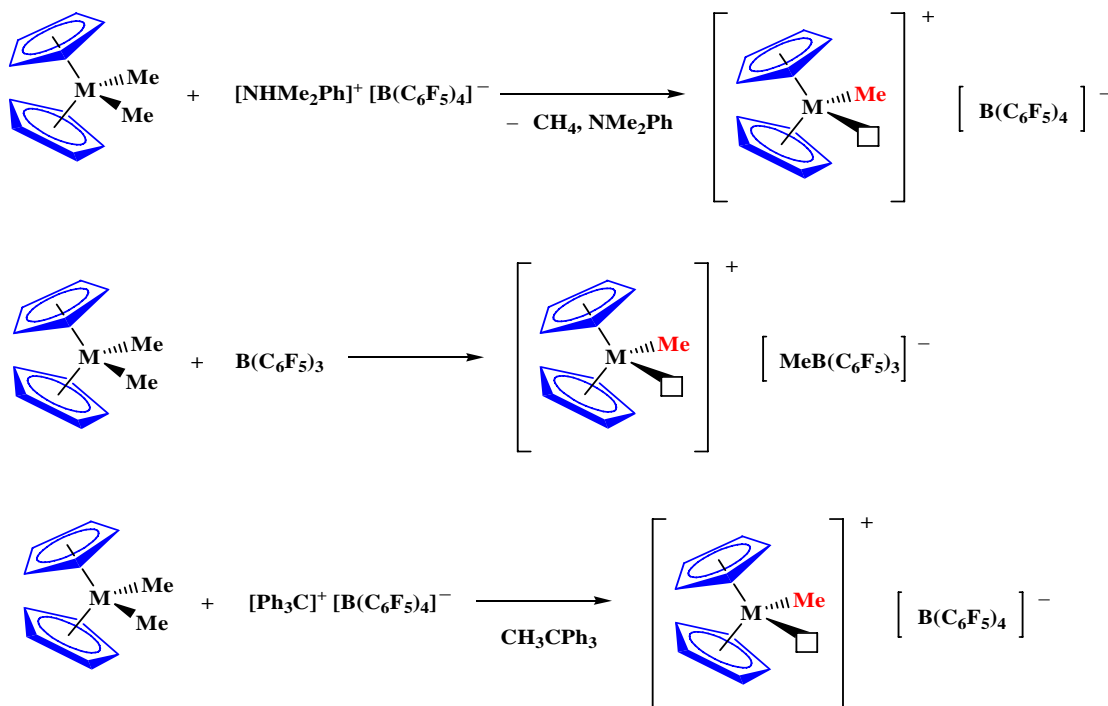


2.6 SISTEMAS CATALÍTICOS SEM A PRESENÇA DE MAO

Um número expressivo de pesquisas vêm sendo realizadas a fim de obter sistemas catalíticos onde estruturas catiônicas possam ser obtidas *in situ*, sem a presença de MAO. É interessante ressaltar que a eliminação dos cocatalisadores de alumínio, representa uma grande evolução do sistema catalítico a base de metalloceno, pois estes compostos de alumínio podem, em grandes quantidades, promover contaminações do produto da reação de polimerização. Os sistemas metallocênicos contendo MAO como cocatalisador, necessitam elevadas razões Al/Zr ou Al/Ti acima de 500, podendo inviabilizar, assim, aplicações industriais importantes devido a altas taxas de Al residual no polímero formado. Além disso, aspectos ligados a sua difícil manipulação devem ser considerados, pois esses compostos são muito pirofóricos.

Os sistemas catiônicos livres de compostos de Al se caracterizam por apresentar ânions não-coordenantes (Esquema 2.7), ou seja, ânions com fraca interação com o seu cátion. Esta propriedade permite uma maior disponibilidade do sítio ativo à coordenação da olefina. O contra-íon tetrakis(pentafluorenil)borato $[(B(C_6F_5)_4)]^-$ é considerado, presentemente, um dos melhores devido a sua larga ação não-coordenante^{71,72,73,74,75}.

Esquema 2.7.



Com base nestes estudos, foi possível isolar espécies ativas dos sistemas catalíticos para polimerização de olefinas, confirmando que esta é um complexo alquil catiônico d^0 , a 14 elétrons, do tipo $[\text{Cp}'_2\text{ZrCH}_3]^+$. O íon $[\text{Cp}'_2\text{ZrCH}_3]^+$ é altamente insaturado, tanto coordenativamente como eletronicamente; podendo então, coordenar e, em seguida, inserir olefinas entre a ligação M–C, como já mencionado.

2.7. POLIMERIZAÇÃO A ALTA TEMPERATURA E PRESSÃO

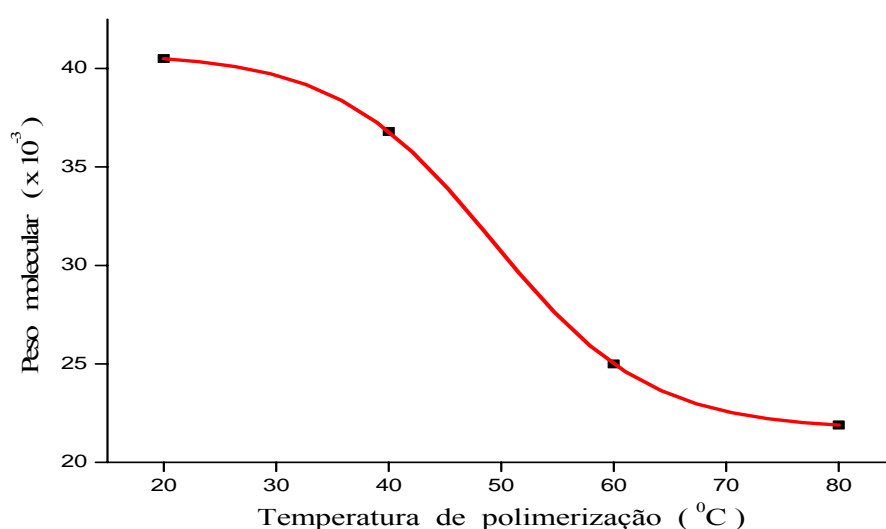
Nos últimos anos, a indústria brasileira despertou interesse em investigar a possibilidade da utilização de sistemas metalocênicos em seus processos. Porém, sabe-se que a maioria dos metallocenos sintetizados apresentam bons desempenhos em condições relativamente brandas de polimerização^{76,78}. Contudo, alguns parques industriais estão adaptados a sistemas de polimerização que atuam sob condições de maior temperatura e pressão. Desta forma, um grande desafio que se apresenta é o de desenvolver sistemas catalíticos capazes de gerar poliolefinas de altos pesos moleculares, a altas temperaturas e pressões, sem perda de atividade, visando adaptá-los a processos industriais já existentes⁷⁷. Tal processo pode ser atingido com o *design* de novos ligantes ou mesmo com a ancoragem dos mesmos em suportes. A estratégia para vencer tal desafio é investigar modificações na estrutura do ligante, que é o ponto suscetível de modificação para melhoramento do desempenho destes catalisadores.

Em geral, na reação de polimerização de olefinas, utilizam-se sistemas catalíticos, sob condições de trabalho muito suaves, com temperaturas na ordem de 40-80°C e pressões de 1-5 bar⁷⁸. Estas condições reacionais de polimerização são geralmente empregadas porque a maioria das espécies ativas dos catalisadores a base de metalloceno são muito sensíveis às condições de altas temperaturas, conduzindo a polímeros com cadeias muito curtas (baixo peso molecular) e também com rendimento reacional muito baixo⁷⁹. Por exemplo, o aumento da temperatura de polimerização do eteno, com o emprego do sistema metalocênico a base de $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ ativado com MAO, mostrado na Tabela 2.2 e Figura 2.11, provocou um decréscimo drástico no peso molecular e na atividade do polietileno^{80, 81}. Do ponto de vista de uso comercial o peso molecular do polietileno produzido a temperatura de 80°C é muito baixo. Trabalhos similares realizados por Bujadoux⁸² comprovaram que o emprego dos sistemas metalocênicos também ativados com MAO na copolimerização do etileno/ α -olefinas sob alta temperatura e pressão provocou uma diminuição do peso molecular do copolímero.

Tabela 2.2. Efeito da temperatura de polimerização na performance catalítica.

T_p (°C)	M_w ($\times 10^3$)	M_n ($\times 10^3$)	M_w/M_n	Atividade ($\times 10^3$ kg/mol Zr h)
20	85,0	40,5	2,1	259
40	81,0	36,8	2,2	220
60	55,0	25,0	2,2	145
80	46,0	21,9	2,1	184

Condições de polimerização: pressão de etileno 8 bar, 60 min; sistema catalítico, Et(Ind)ZrCl₂/MAO

**Figura 2.11.** Efeito da temperatura de polimerização no peso molecular do polietileno.

Como já mencionado, existe tecnologia consolidada na produção de poliolefinas que é baseada em processos que empregam normalmente condições da reação de polimerização a alta temperatura e pressão, que são muito severas aos sistemas catalíticos a base de metalloceno⁸³. Desta maneira, há um grande interesse da indústria desenvolver novos sistemas catalíticos de sítio único que possam eficazmente suportar elevadas temperaturas e pressões. Recentemente, novos sistemas catalíticos metallocênicos livre de metilaluminoxano foram desenvolvidos⁸⁴. Estes são baseados em metallocenos catiônicos que podem ser obtidos de uma mistura de três componentes: *i*) um metalloceno atuando como o precursor catalítico, *ii*) um co-ativador como um gerador de cátion, *iii*) e um cocatalisador usado como o agente alquilante e protetor da espécie ativa.

Este é um sistema industrialmente muito promissor para polimerização de olefina, capaz de polimerizar e copolimerizar etileno em altas pressões e temperaturas^{85,86}. Os estudos

de Akimoto⁸⁷ e Yano⁸⁸ têm mostrado que o sistema ternário, $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{PhNHMe}_2\cdot\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4/(i\text{-Bu})_3\text{Al}$, produziu uma elevação no peso molecular do polietileno com rendimentos razoáveis sob altas temperaturas e pressões (170°C e 20 bar). Com adequada alteração da natureza dos substituintes R_c e R_d , ver Figura 2.12 e Tabela 2.3, pode-se atingir um incremento na atividade e peso molecular dos polímeros obtidos, numa temperatura de 150°C.

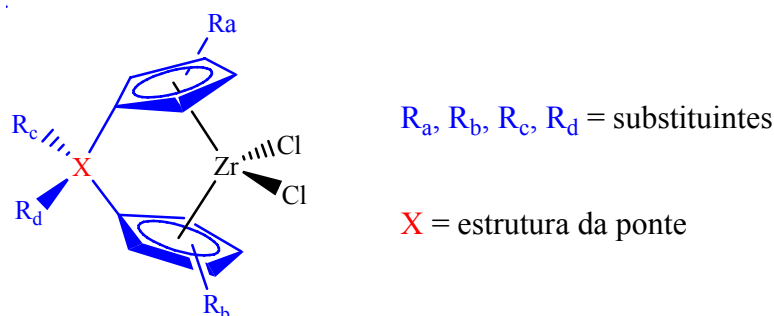


Figura 2.12. Possíveis alterações de um catalisador metalocênico⁸⁹.

Tabela 2.3. Resultados da copolimerização do eteno e 1-hexeno em presença de catalisadores metalocênicos.

Metaloceno	M_w ($\times 10^4$)	M_w/M_n	Atividade ($\times 10^3$ kg/mol de Zr)
$\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$	3,2	2,5	6
$\text{MePhC}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$	3,6	2,0	32
$\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$	10,0	2,0	172

Condições de polimerização: 150°C, 20 minutos, 20 bar de etileno, 20 mL de 1-hexeno.

Resultados similares apresentados na Tabela 2.4, são verificados pela mudança na estrutura da ponte, numa temperatura de 70°C.

Tabela 2.4. Resultados da polimerização do propeno em presença de catalisadores metalocênicos⁹⁰.

Metaloceno	M_w ($\times 10^4$)	Atividade ($\times 10^3$ kg/mol de Zr)
$\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$	9,0	84,5
$\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$	48,0	93,0
$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$	13,5	27,5
$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$	60,0	15,0

Condições de polimerização: 70°C, 20 minutos, Al/Zr = 15000, propileno líquido.

Saiki e colaboradores⁹¹, verificaram que com a utilização do sistema ternário $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2 / \text{Me}_2\text{PhNH} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)/i\text{-Bu}_3\text{Al}$ a altas temperaturas, foi observada uma diminuição na atividade catalítica e no peso molecular dos polímeros formados. Porém, o polipropileno obtido apresentou uma distribuição de pesos moleculares mais homogêneo ($M_w/M_n = 1,8$).

Deste modo pode-se prever que qualquer modificação na natureza de R_a , R_b trará alterações no desempenho deste tipo de complexo em polimerização de coordenação^{92,93}.

2.8. POLIMERIZAÇÃO COM SISTEMAS SUPORTADOS

Os catalisadores metalocênicos homogêneos, que utilizam metilaluminoxano (MAO) como cocatalisador, aliam a alta atividade à possibilidade de previsão qualitativa das propriedades dos polímeros, tais como peso molecular médio e polidispersão, inserção e distribuição de comonômero na cadeia polimérica, assim como a taticidade. Essas vantagens, entretanto, muitas vezes só são obtidas quando a polimerização é homogênea. No entanto, a polimerização em solução apresenta muitos inconvenientes, pois vários metalocenos produzem poliolefinas com baixo peso molecular e estreita polidispersão especialmente à alta temperatura de polimerização, a morfologia do polímero não é controlada; o polímero é obtido sob a forma de pó fino suspenso no solvente utilizado na polimerização, o que leva a um aumento na viscosidade da mistura e a formação de produto com tamanhos de partícula inferiores a 100 μm , havendo como consequência, problemas na separação do material do meio reacional, no manuseio e na estocagem. Outra dificuldade na comercialização desses sistemas catalíticos é o alto custo devido à necessidade de grandes quantidades de MAO em sistemas homogêneos para se obter elevada atividade catalítica. Tais dificuldades levaram a aplicação de diversas técnicas de heterogeneização dos metalocenos, que são citadas a seguir:

1. Imobilização do metaloceno diretamente no suporte;^{94,95,106,107,108}
2. Reação do MAO ou alquil-alumínio no suporte seguido por imobilização com metaloceno;^{96,97,98,99,100}
3. Pré-contato do metaloceno com MAO em seguida impregnação sobre a sílica ou outro suporte;¹⁰¹
4. Uso de espaçadores entre o suporte e o catalisador metalocênico (ancoragem);^{103,119}
5. Síntese do metaloceno diretamente sobre o suporte;¹⁰²

A utilização das tecnologias existentes (*drop in*) é outro fator que exige o suporte desses sistemas através da imobilização sobre materiais inertes. Além disso, outras vantagens inerentes à imobilização podem ser apontadas:

- Maior estabilidade as condições reacionais de polimerização;
- Permite controle morfológico;
- Não forma aglomerados como no caso dos homogêneos;
- Menor sensibilidade ao envenenamento e envelhecimento;
- Requer menor quantidade de MAO no meio reacional.

Os suportes mais empregados para imobilização são a sílica, alumina, $MgCl_2$ ou zeólitas. Particularmente a sílica é o sólido mais estudado como suporte para catalisadores metalocênicos, uma vez que está disponível nas mais variadas faixas de tamanhos de partícula e de distribuição de tamanhos de poros. Outra vantagem do emprego deste sólido como suporte catalítico é o fato da química de superfície ser razoavelmente bem conhecida. O tratamento térmico é fundamental para desobstrução dos grupos SiOH (Figura 2.13), visto que a água de hidratação bloqueia os grupos silanol, impedindo sua reatividade.

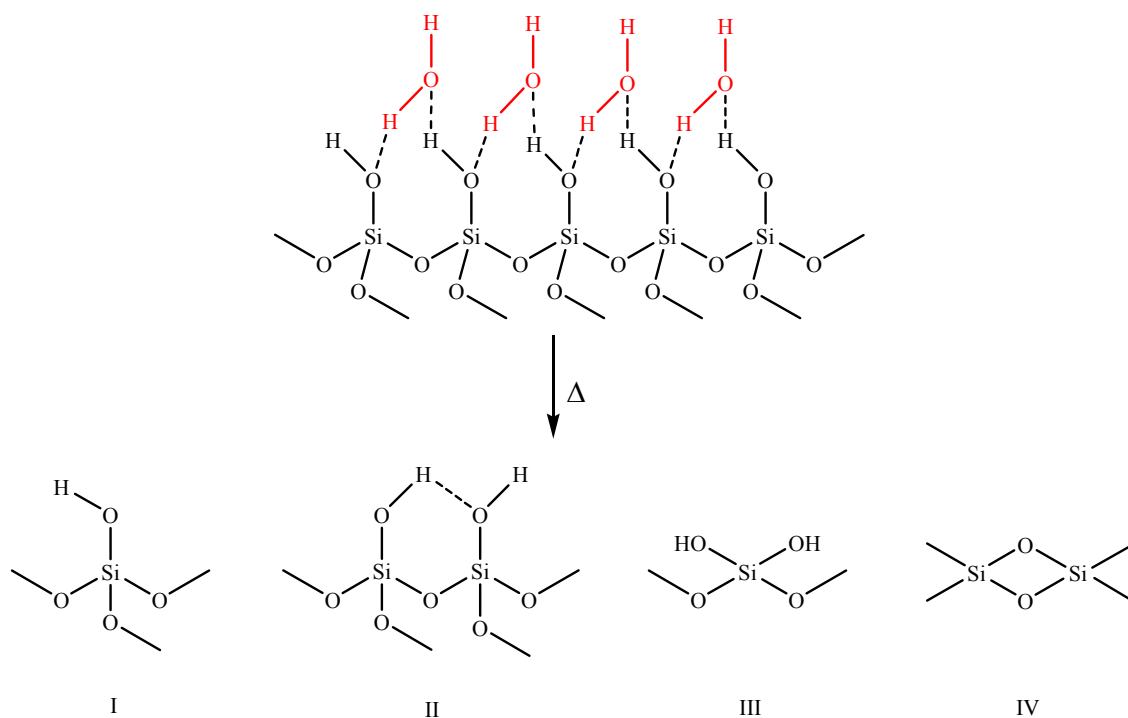


Figura 2.13. Grupos: I) silanol isolado, II) silanol vicinal, III) silanol geminal e IV) ponte de siloxanos presentes na superfície da sílica.

Os grupos silanol são relativamente ácidos e sua concentração na superfície da sílica depende da temperatura de tratamento. Após ativação a 150°C, estima-se ser de 4-5 grupos OH acessíveis por nm². Entretanto, moléculas de água fisicamente adsorvidas são removidas aquecendo a amostra de sílica acima de 167°C à pressão reduzida. A partir desta temperatura, os grupos silanol começam a condensar-se, liberando moléculas de água, conforme Figura 2.14. Por volta de 400°C quase a metade dos grupos silanol são removidos. O tratamento térmico a 450°C sob vácuo dinâmico, reduz o número de grupos silanol para 1,2-1,5 /nm². A 750°C, somente grupos silanol isolados estão presentes na superfície da sílica, diminuindo ainda mais com o aumento da temperatura.^{103,104,}

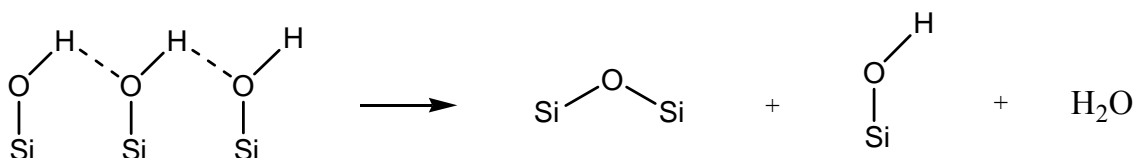


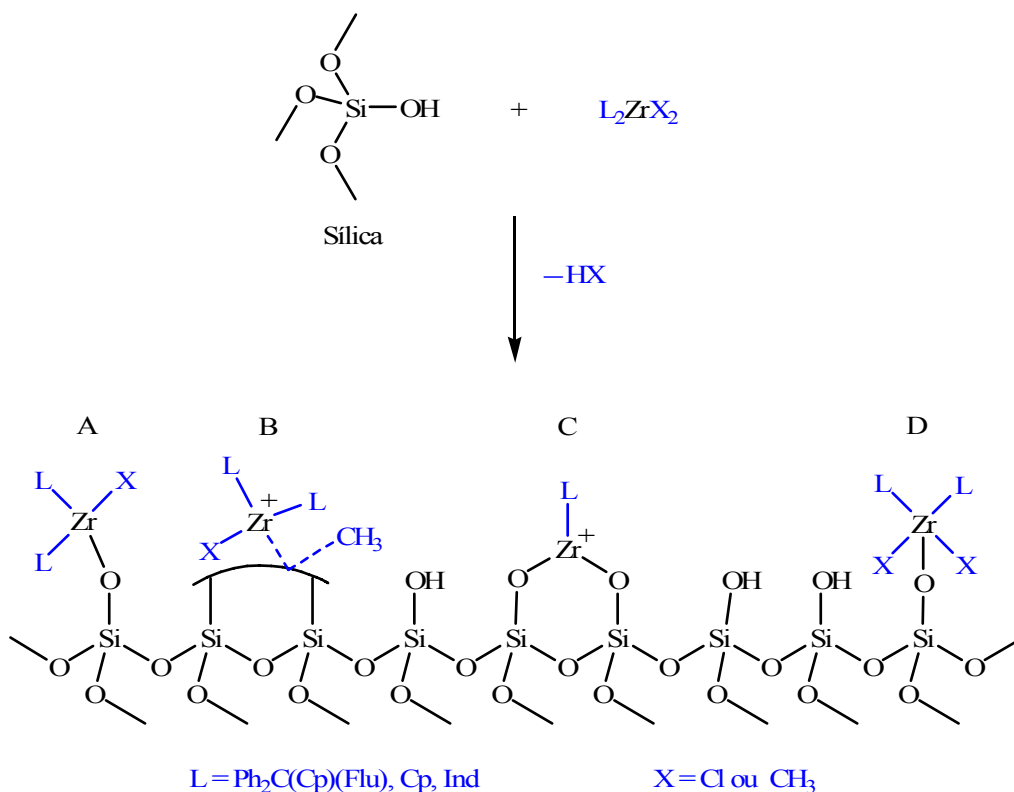
Figura 2.14. Condensação de grupos silanol vicinais por tratamento térmico.

Como se pode ver, o tratamento da superfície da sílica é fundamental para favorecer a adsorção e modificação na sua superfície, visto que os grupos silanol podem apresentar interações específicas com alguns tipos de moléculas¹⁰⁴.

A fixação através da reação direta entre uma solução contendo o complexo metalocênico e o suporte sólido, é o processo mais simples, mas apresenta como inconveniente à possibilidade de ocorrerem reações de desativação do catalisador metalocênico por sítios específicos da superfície do suporte, conforme Esquema 2.8^{105,106,107,108}.

Interações com os sítios ácidos de Brønsted (OH) da superfície do suporte podem levar ao desprendimento de hidrocarbonetos ou de moléculas de HCl, dependendo da estrutura do metaloceno empregado^{109, 110}. A composição do composto metalocênico (Cl/Zr = 2) varia quando ele é suportado em sílica (Cl/Zr < 1). Marks¹¹¹ propôs que essas reações desativam os compostos metalocênicos pela formação da ligação μ -oxo (espécies tipo A), enquanto que complexos fracamente ancorados (espécies tipo B), em concentração abaixo de 1%, são ativos, ou mesmo durante a imobilização podem levar à decomposição do complexo metalocênico com liberação dos ligantes (espécies tipo C). Espécies tipo D também podem ser formadas quando uma grande quantidade de metaloceno é fixada sobre a sílica¹¹².

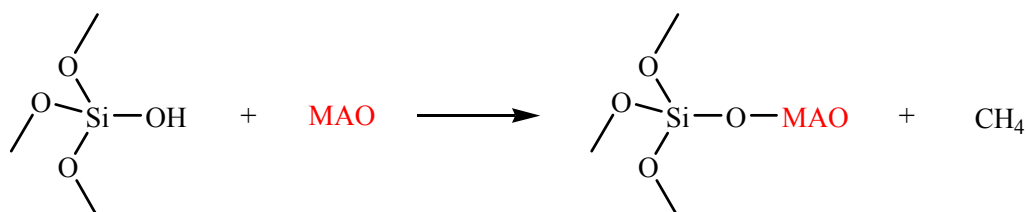
Esquema 2.8



Considerando as diversas possibilidades de interação entre o metalloceno e o suporte percebe-se que somente uma pequena fração, do total de metalloceno imobilizado, é realmente ativa. Conseqüentemente, pode-se prever que as atividades desses precursores suportados sejam inferiores aos seus análogos homogêneos. Alt e colaboradores¹¹³ afirmaram que a baixa atividade dos sistemas suportados é devido a possíveis reações laterais que ocorrem durante a imobilização do metalloceno resultando em um menor número de sítios potencialmente ativos.

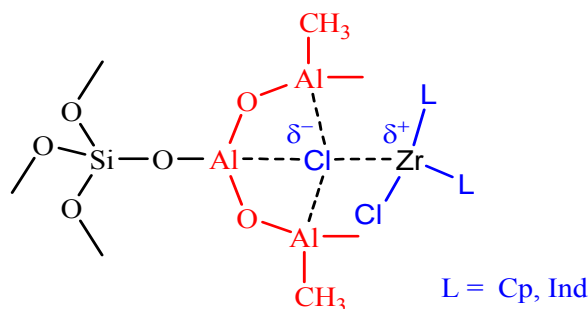
Com o objetivo de diminuir a desativação do precursor catalítico na superfície do suporte, alguns pesquisadores^{114,115,106}, optaram por realizar um pré-tratamento do suporte com compostos do tipo alquilalumínio (TMA, TEA, TIBA) ou MAO antes da fixação do complexo metallocênico, levando ao consumo de grupos silanol (Esquema 2.9).

Esquema 2.9



Acredita-se que a interação entre o MAO fixado em sílica leve a formação de sítios catalíticos estabilizados, muito semelhantes aos catalisadores homogêneos precursores, como mostrado no Esquema 2.10.^{116,117,118}

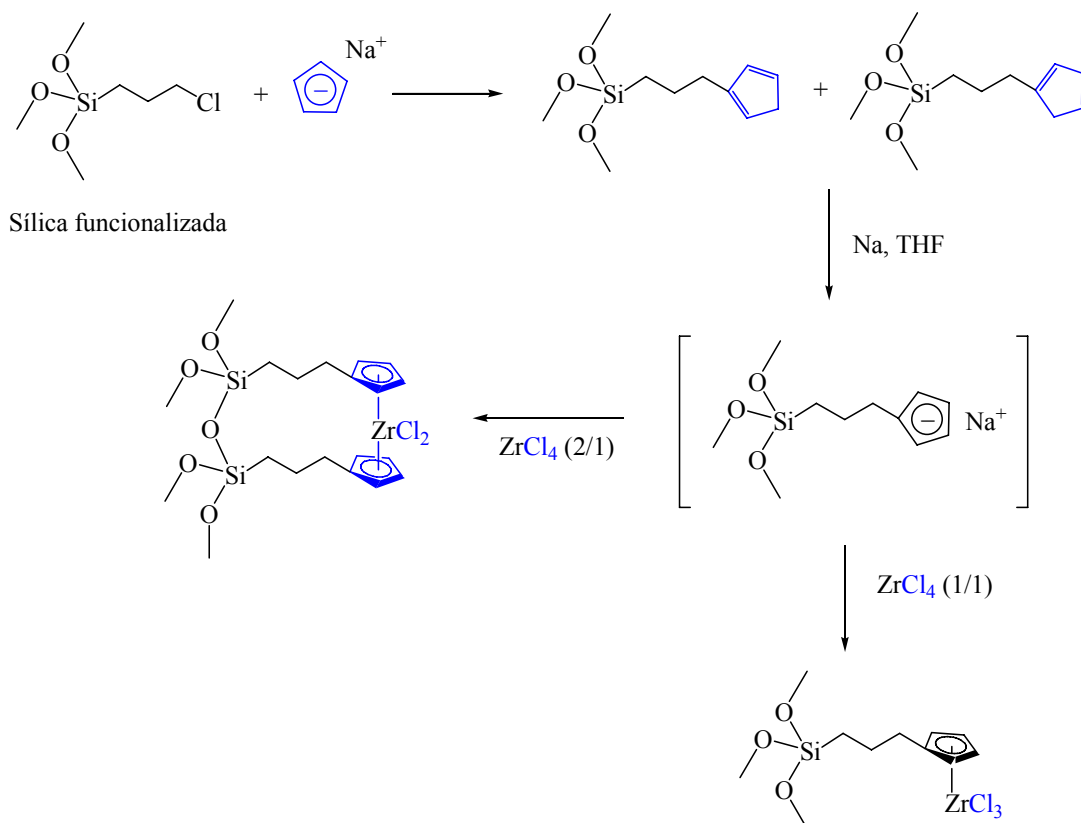
Esquema 2.10



As pesquisas que visam a ancoragem do ligante via a presença de espaçadores, caracteriza outra estratégia de imobilização de complexos metalocênicos em sílica, ver Esquema 2.11.^{119,120,121}

Raí, Lee e colaboradores, independentemente, demonstraram que a introdução de um grupo espaçador entre o metaloceno e o suporte resultaram em sistemas que exibiram uma alta atividade catalítica na polimerização de olefinas.^{122,123}

Esquema 2.11



Após esta apresentação resumida das várias técnicas e metodologias de síntese e de imobilização de catalisadores metalocênicos e da diversidade de procedimentos que podem levar a produção de polímeros olefínicos com características físico-químicas diferenciadas, podemos verificar que, todavia, existem lacunas tecnológicas e científicas que devem e podem ser exploradas.

2.9. REFERÊNCIAS

-
- ¹ a) Ziegler, K. *Angew. Chem*, **1952**, *64*, 323. b) Ziegler, K; Gallert, H.G.;Zosel, K.; Lehmkuhl, W.;Pfohl, W. *Angew. Chem*. **1955**, *67*, 424;
- ²a) Adrew, F. M.; Geoffrey, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**. b) Natta, G.; Pino, P.; Danusso, F.; Mantica, E.; Mazanti, G.; Moraglio, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1708;
- ³ a) Hogan, J. P.; Banks, R. L. US A2 825 721, **1958**;
- ⁴ Hao Zhang, Jun Ma, Yanlong Qian, Jiling Huang. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**;
- ⁵ a) Natta, G. *Chim. Ind. Milano* **1955**, *37*, 888. b) Natta G. *J. Polym. Sci.* **1955**, *16*, 143. c) Natta, G. *J. Am. Chem.Soc.* **1955**, *77*, 1708;
- ⁶ IUPAC – Stereochemical definitions and notations relating to polymers. *Pure Appl. Chem.* **1979**, *51*, 1101;
- ⁷ Razuvaev, G. A.; Minsker, K. S; Fedoseeva, G. T.; Bykhovskii, V K. *Polym.Sci.USSR* **1961**, *2*, 299;
- ⁸ McConnel, R. L.; MecCall, M. A.; Cash, Jr, G. O.;Joyner, F. B.;Coover, H. W, Jr. *J. Polym. Sci. A*, **1965**, *3*, 2135;
- ⁹ Natta, G.; Pino, P.; Mazzanti,G. *Gazz.Chim. Ital*, **1957**, *87*, 528;
- ¹⁰ Orzechowski, A.; MacKenzie, J. C. Fr. Pat. 1349864, 1964.(US priority Jan.18, **1960**), Cabot Corp;
- ¹¹ Luft, N. W.; Hume, C.; Waddan, D. Y. US Pat. 2981725, 1967. (Filed October 15, **1956**) Shell Oil Co.;
- ¹² Mayer, A.; Galli, P.; Susa, E.; DiDrusco, G.; Giachetti, E. Brit. Pat. 1286867, **1969**. Montedison;
- ¹³ Giannini, U.; Cassata, A.; Longi, P.; Mazzochi, R. Belg. Pat. 785 334, **1972**. (Filed Dec. 27), Montedison;
- ¹⁴ Moore, E. P. J. *Polypropylene handbook: polymerization, characterization, properties, applications*; Hanser Publishers: Munich, Germany, **1996**;
- ¹⁵ Mitani, M.; Saito, J.; Ishii, S-i.; Nakayama, Y.; Makio, H.; Matsukawa, N.; Matsui, S.; Mohri, J-i.; Furuyama, R.; Terao, H.; Bando, H.; Tanaka, H.; Fugika, T. *Chemical Record*, **2004**, *4*, 01;
- ¹⁶ Miller, S. A.; Tebboth, J. A.; Tremaine, J. F. *J. Chem. Soc.* **1952**, 632;
- ¹⁷ Kealy, T. J.; Pauson, P.L. *Nature* **1951**, *168*, 1039;

- ¹⁸ a) Fischer, E. O.; Pfab, W. Z. *Naturforsch B7* **1952**, 378; b) Fischer, E. O.; Hafner, W. Z. *Naturforsch B10* **1955**, 665; c) Fischer, E. O.; Grubert, H. *Chem. Ber.* **1959**, 92, 2302;
- ¹⁹ a) Wilkinson, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 6146; b) Wilkinson, G.; Rosenblum, M.; Whitting, M. C.; Woodward, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2125; c) Wilkinson, G. *J. Organomet. Chem.* **1975**, 100, 273;
- ²⁰ Alt, H.; Köppl, A. Effect of the Nature of Metallocene Complexes of Group IV Metals on Their Performance in Catalytic Ethylene and Propylene Polymerization. *Chemical Reviews*. Estados Unidos, **2000**, 100, 1205;
- ²¹ a) Gibson, V. C.; Spitzmesser, S. K. Advances in Non-Metallocene Olefin Polymerization Catalysis, *Chemical Reviews*. Estados Unidos, **2003**, 103, 283;
- b) Britovsek, G. J. P.; Wass, D. F.; Gibson, V. C. The Search for New-Generation Olefin Polymerization Catalysts: Life beyond Metallocenes. *Angewante Chemie*, International Edition in English. Alemanha, **1999**, 38, 428;
- ²² Olabisi, O.; Atiqullah, M.; Kaminsky, W. J.M.S. *Macromol. Chem. Phys.*, **1997**, C37(3), 519;
- ²³ a) Natta, G.; Pino, P., Mazzanti, G.; Mantiga, E.; Peraldo, M. *J. Polym. Sci.* **1957**, 26, 129 b) Breslow, D. S.; Newburg, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5072;
- ²⁴ Reichert, K. H.; Meyer, K. R., *Makromol Chem.*, **1973**, 169,163;
- ²⁵ Long, W. P.; Breslow, D. S., *Liebigs Ann. Chem.*, **1975**, 463;
- ²⁶ Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H. J.; Woldt, R. *Angew. Chem.* **1980**, 92, 396,; *Angew. Chem. Ing. Ed.Engl*, **1980**, 19, 390;
- ²⁷ Sinn, H.; Kaminsky, W. *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 99;
- ²⁸ Sinn, H.; Kaminsky, W.; Miri, M.; Woldt, R. *MaKromol. Chem.Rapid Commun.* **1983**, 4, 417;
- ²⁹ Wild, F.; Zsolnai, L.; Huttner, G.; Brintzinger, H. H. *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, 233;
- ³⁰ Ewen, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6355;
- ³¹ a) Ishihara, N; Seimiya, T.; Kuramoto, M.; Uoi, M. *Macromolecules* **1986**, 19, 2465; b) Ishihara, N.; Kuramoto, M.; Uoi, M. *Macromolecules* **1988**, 21, 3356;
- ³² Park, S.; Han, Y.; Kim, S. K.; Lee, J.; Kyu, K. H.; Do Y. *J. Organomt. Chem*, **2004**, 689, 4263;
- ³³ a) Jordan, R. F.; Dasher, W. E.; Echols, S. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1718; b) Jordan, R. F. *Adv.Organomet. Chem.* **1991**, 32, 325;
- ³⁴ Ewen, J. A.; Jones, R. L.; Razavi, A.; Ferrara, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6255;

- ³⁵ Canich, J. A. M.(Exxon), U.S. Patent 5,0626,798 (1991)
- ³⁶ Canich, J. A. M.; Licciardi, G. F. (Exxon), U.S. Patent 5,057,475 (1991)
- ³⁷ Canich, J. A. M.(Exxon), Eur. Pat. Appl. 0 420 436 A1 (1991)
- ³⁸ Soga, K.; Uozumi, T.; Nakamura, S.; Toneri, T.; Teranishi, T.; Sano, T.; Ari, T.; Shiono, T., *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 4237;
- ³⁹ Chen Y-H.; Marks, T. J., *Organometallics*, **1997**, *16*, 3649;
- ⁴⁰ Gibson, V. S.; Britovsek, G. J. P.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; McTavish, S. J.; Solan, G. A.; White, A. J. P.; Williams, D. J., *Chem. Commun.* **1998**, 849;
- ⁴¹ Brookhart, M.; Small, B.L.; Bennett, A.M.A., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049;
- ⁴² Fujita, T.; Tohi, Y.; Mitani, M.; Matsui, S.; Saito, J.; Nitabaru, M.; Sugi, K.; Makio, H.; Tsutsui, T.; *Mitsui Chemicals, Inc.*, EP 0 874 005, (1998)
- ⁴³ Jutzi, P.; Kristen, M.O.; Lilge, D.; Muller, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 789;
- ⁴⁴ SRI International, *A Private Multiclient Study*, **1993**, 2;
- ⁴⁵ Brintzinger, H. H.; Fischer, D.; Mülhaupt, R.; Rieger, B.; Waymouth, R. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 1143;
- ⁴⁶ Masamichi, O.; Takashi, N.; Tamio, Hayashi., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9068;
- ⁴⁷ Gates, D.P.; Svejda, S.A.; Oñate, E.; Killian, C.M.; Johnson, L.K.; White, P.S.; Brookhart, M., *Macromolecules*, **2000**, *33*, 2320;
- ⁴⁸ Simon, L.C.; Mauler, R.S.; Sousa, R.F.; *J. Polym.Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **1999**, *37*, 4656;
- ⁴⁹ Konstantin, P.B.; Nina, V.S.; Dmitrii, V.Y.; Vladimir, A. Z.; Brintzinger, H. H.; Martin, Y.; Erling, R.; Evgenii, P. T., *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 92;
- ⁵⁰ John, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414;
- ⁵¹ Levi, J.I.; Stephfen A. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9972;
- ⁵² Michael, A.S.; Helmut, G.A.; Wolfgang, M., *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 101;
- ⁵³ Boor, J. *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*. Academic Press, New York **1979**;
- ⁵⁴ Kissin, Y.V. *Isospecific Polymerization of Olefins with Heterogeneous Ziegler-Natta catalysts*. Springer-Verlag, New York **1985**;
- ⁵⁵ Boor, J. *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*. Academic Press, New York **1979**;
- ⁵⁶ Breslow, D.S.; Newburg, N.R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, *81*, 81;
- ⁵⁷ Long, W.P.; Breslow, D. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 1953;
- ⁵⁸ Lauher, J.W.; Hoffmann, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 1729;
- ⁵⁹ Jordan, R. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *65*, 285;

- ⁶⁰ Bochmann, M.; Lancaster, S.J., *Organometallics*. **1993**, *12*, 633;
- ⁶¹ Cossee, P., *J. Catal.* **1964**, *3*, 80;
- ⁶² Brookhart, M.; Green, M. L. H.; Wong, L.L., *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 1;
- ⁶³ Grubbs, R. H.; Coates, G. W., *Acc.Chem.Res.* **1996**, *29*, 85;
- ⁶⁴ Jordan, R. F.; Bajgur, C. S.; Willett, R.; Scott, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7410;
- ⁶⁵ Sishta, C.; Hathorn, R. M.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1112;
- ⁶⁶ Paolo, C.; Gaetano, G.; Luigi, C., *Acc.Chem. Res.* **2004**, *37*, 231;
- ⁶⁷ Cavallo, L.; Guerra, G.; Corradini, P.; Vacatello, M., *Macromolecules*, **1991**, *24*, 1784;
- ⁶⁸ Guerra, G.; Cavallo, L.; Longo, P.; Corradini, P.; Resconi, L., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4394;
- ⁶⁹ Yoshida, T.; Koga, N.; Morokuma, K., *Organometallics*, **1996**, *15*, 766;
- ⁷⁰ Morokuma, K.; Kawamura-Kuribayashi, H.; Koga, N., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 8687;
- ⁷¹ Jordan, R.F., *Ad. Organomet. Chem.*, **1991**, *32*, 325;
- ⁷² Hlatky, G.G.; Stern, C. L.; Turner, H. W., *US Pat. Appl.*, 4 459 921 (**1990**); *Chem. Abstr.*, **1991**, *115*, 25689v;
- ⁷³ Ewen, J.A.; Elder, M. J., *US Pat. Appl.*, 419 017 (1989); *Chem. Abstr.*, **1991**, *115*, 136998g;
- ⁷⁴ Ewen, J.A.; Elder, M. J., *Eu.r Pat. Appl.*, 426 637,426 638 (**1991**); *Chem. Abstr.*, *115*, 136987c,136988d;
- ⁷⁵ Ewen, J.A.; Elder, M. J., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **1993**, *66*, 179;
- ⁷⁶ Kaminsky, W. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, 1413;
- ⁷⁷ Luft, G.; Batarseh, B.; Cropp, R. *Makromol. Chem.* , **1993**, *212*, 1547;
- ⁷⁸ Rau, A.; Wieczorek, T.; Luft, G. in: *Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization* R. Blom; A. Follestad; E. Rytter; M. Tilset; M. Ystenes, Ed. Springer, Berlin, **2001**, 307;
- ⁷⁹ Wester, T. S.; Jonsen, H.; Kittilsen, P.; Rytter, E. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1989;
- ⁸⁰ Kamynsk, W.; Kulper, K.; Niedoba, S. *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, **1986**, *3*, 377;
- ⁸¹ Eskelinen, M.; Seppala, J. V., *Eur. Polym.J.*, **1996**, *32*, 331;
- ⁸² Bujadoux, K.; Adisson, E.; Olonde, X.; Gila, L., *Metallocenes 95*, Brussels, Belgium, April **1995**, 377;
- ⁸³ Whitely, K. S. in: “*Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*”, Vol. A21, H.-J. Arpe, Ed., VCH, Weinheim **1992**, 487;
- ⁸⁴ Yano, A.; Sato, M.; Tanabiki, M.; Sone, M.; Hasegawa, S., *J. Polymer. Sci:Part A*, **2000**, *38*, 4641;
- ⁸⁵ Gotz, C.; Rau, A.; Luft, G. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, *184*, 95;

- ⁸⁶ Rau, A.; Schmitz, S.; Luft, G. *Chem. Eng. Technol.*, **2002**, 25, 494;
- ⁸⁷ Akimoto, A.; Yano, A. in *Metallocene-based polyolefins*, J. Scheirs; W. Kaminsky, Ed.; John Wiley & Sons, Chichester, **2000**; 1, 287;
- ⁸⁸ Yano, A.; Hasegawa, S.; Yamada, S.; Akimoto, A. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, 148, 77;
- ⁸⁹ Chen, E. Y.; Marks, T. J. *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1391;
- ⁹⁰ Spaleck, W.; Aulbach, M.; Bachmann, B.; Kueber, F.; Winter, A., *Macromol. Symp.*, **1995**, 89, 237;
- ⁹¹ Saiki, H.; Makoto, S.; Masao, T.; Morihiko, S.; Akihiro Y., *J. Polym. Sci.*, **2000**, 38, 4641;
- ⁹² Levi, J.I.; Stephfen A. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9972
- ⁹³ Pámela J. S., *Coord.. Chem. Ver.* **2002**, 231, 67;
- ⁹⁴ Ribeiro, M. R.; Diffieux, A.; Portela, M. F., *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 1224;
- ⁹⁵ Collins, S.; Kelly, M. W.; Holden, D. A., *Macromolecules* **1992**, 25, 1780;
- ⁹⁶ Bianchini, D.; Bichinho, K. M.; Santos, J. H Z., *Polymer* **2002**, 43, 2937;
- ⁹⁷ Haag, M. C.; Dupont, J.; Stedile, F. C.; Santos, J. H. Z., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 197, 223;
- ⁹⁸ Fatima, M.; Marques, V.; Alcantara, M, J., *J. Polym. Sci.*, **2004**, 42, 9;
- ⁹⁹ Zheng, X.; Smit, M.; Chadwick, J. C.; Loos, J., *Macromolecules* **2005**, 38, 4673;
- ¹⁰⁰ Lee, K. S.; Oh, C.-G.; Yim, S.-K.; Ihm, J., *J. Mol. Catal.* **2000**, 159, 301;
- ¹⁰¹ Makela-Vaarne, N. I.; Nicholson, D.; Ramstad, A. L., *J. Mol. Catal.* **2003**, 200, 323;
- ¹⁰² Turunen, J. P. J.; Pakkanen, T. T., *J. Mol Catal. A: Chem.* **2006**, 263, 1-8;
- ¹⁰³ Jal, P. K.; Patel, S.; Mishra, B.K.; *Talanta* **2004**, 62, 1005;
- ¹⁰⁴ Nassar, E. J.; Serra, O. A., *Química Nova* **2000**, 23, 16;
- ¹⁰⁵ Collins, S.; Kelly, M. W.; Holden, D. A., *Macromolecules* **1992**, 25, 1780;
- ¹⁰⁶ Soga, K.; Kaminaka, M., *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **1992**, 13, 221;
- ¹⁰⁷ Wang, W.; Fan, Z-q.; Feng, L-x., *Eur. Polym. J.* **2005**, 41, 2380;
- ¹⁰⁸ Conte, A.; Marques, M. F. V.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia.* **2001**, Nº 1, 1-8;
- ¹⁰⁹ Marques, M.F.V. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **1998**, Jul/Set-98, 26;
- ¹¹⁰ US 005 869 417 “Process for Preparing Metallocene Catalyst for Polyolefin Polymerization”, (**1996**).
- ¹¹¹ Marks, T. J., *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 57;
- ¹¹² Muñoz-Escalona, A., *Supported Metallocene Catalysts and Produced Polyethylenes*, Metalocenes Europe **98**;
- ¹¹³ Alt, H. G.; Schertl, P.; Koppl., *J. Organomet. Chem.*, **1998**, 568, 263;

-
- ¹¹⁴ Meshkova, I.N.; Ushakova, T.M.; Ladygina, T.A.; Kovalera, N.Y.; Novoksonova, L.A., *Polymer Bulletin* **2000**, *44*, 461;
- ¹¹⁵ Lee, D.; Shin, S., *Macromol. Symp.* **1995**, *97*, 195;
- ¹¹⁶ Ribeiro, F. F. A.; Ferreira, N. J. M. S.; Hemais, C. A. A., *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **1997**, Jul/Set, 53;
- ¹¹⁷ Ribeiro, M. R.; Deffieux, A.; Portela, M. F. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, *36*, 1224;
- ¹¹⁸ Lee, D.; Shin, S., *Macromol. Symp.* **1995**, *97*, 195;
- ¹¹⁹ Booth, B. L.; Ofunne, G. C.; Stacey, C.; Tait, P, J, P., *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, 143;
- ¹²⁰ Liu, C.; Tang, T.; Huang, B., *J. Catal.*, **2004**, *221*, 162;
- ¹²¹ Zhang, J.; Wang, X.; Jin, G-X., *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 95;
- ¹²² Raí, T.; Ban, J. T.; Uozumi, T.; Soga, K., *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 229;
- ¹²³ Lee, P. H.; Yoon, K. B.; Noh, S. K., *Macromol. Rapid. Commun.* **1997**, *18*, 427.

CAPITULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

CAPITULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O trabalho experimental desta dissertação de mestrado pode ser dividido em três partes principais: i) síntese de complexos organometálicos (precursores catalíticos) a base de metallocenos de zircônio; ii) imobilização dos complexos em sílica; e iii) reações de homopolimerização e copolimerização de olefinas.

As reações de síntese, polimerização e técnicas analíticas apresentados nesta dissertação foram realizadas no Laboratório de Síntese e Reatividade de Compostos Organometálicos (LabCOM) do Grupo de Catálise e Reatividade Química (GCaR) do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas (IQB/UFAL), no Laboratório de Catálise do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia (UFBA) e nos Laboratórios de Catálise Molecular e de Catálise Ziegler-Natta do Instituto de Química da Universidade Federal Rio Grande do Sul (UFRGS).

Devido a grande variedade de técnicas analíticas empregadas na caracterização dos compostos e materiais obtidos, um resumo ilustrativo destas técnicas pode ser encontrado nos anexos desta dissertação.

3.2 REAGENTES, SOLVENTES, GASES E VIDRARIAS

As vidrarias foram pré-aquecidas em estufa a 140 °C e resfriadas sob vácuo dinâmico antes do uso. Todos os reagentes e solventes utilizados foram de grau P.A. O grau de pureza e origem estão listados na tabela 3.1. Solventes como tetraidrofurano, tolueno e hexano foram secos sobre Na/benzofenona e diclorometano sobre P₂O₅ e destilados antes do uso.¹ Os reagentes foram empregados como recebidos ou tratados. Ciclopentadieno foi seco e destilado sobre hidreto de lítio e alumínio (LiAlH₄). 1-Hexeno foi destilado sobre Na/benzofenona. *n*-Butil-lítio (*n*-BuLi) 1,6 M em solução de hexano e metilaluminoxano (MAO) em solução de tolueno foram utilizados como recebidos. Os demais reagentes foram submetidos a vácuo dinâmico antes de seu uso. Os gases utilizados nas reações de síntese e polimerização foram o

argônio, nitrogênio, etileno e propileno, estes foram utilizados como recebidos. A tabela 3.2 mostra as principais características desses gases.

Tabela 3.1. Reagentes e solventes utilizados: pureza e origem.

Reagentes e solventes	Pureza (%)	Origem
Propanona	99,5	Acros Organics
Benzofenona	99	Acros Organics
4,4-Dimetilfenilbenzofenona	98	Acros Organics
4,4-Difluorofenilbenzofenona	99	Acros Organics
4,4-Dimetoxifenilbenzofenona	97	Acros Organics
Diciclopentadieno	95	Acros Organics
Ácido 4-benzoilbenzóico	99	Acros Organics
Ácido 2-benzoilbenzóico	98	Acros Organics
Acetil metil carbinol	85	Acros Organics
Fluoreno	98	Acros Organics
Butil-lítio 1,6 M em hexano	-	Acros Organics
Tetracloroeto de Zircônio (ZrCl ₄)	98	Acros Organics
1-Hexeno	97	Acros Organics
Hidreto de lítio e alumínio (LiAlH ₄)	95	Aldrich
Sódio metálico (Na)	99	Vetec
Óxido de fósforo (P ₂ O ₅)	98	Vetec
Sulfato de Magnésio (MgSO ₄)	99	Vetec
Cloreto de amônio (NH ₄ Cl)	99,5	Vetec
Tetraidrofurano (THF)	99	Vetec
Hexano	-	Vetec
Diclorometano (CH ₂ Cl ₂)	99,5	Vetec
Tolueno	99,5	Vetec
Éter etílico	99,5	Vetec
[PhNHMe ₂][B(C ₆ F ₅) ₄]	98	Boulder
Trietilalumínio (TEA)	-	Akzo Nobel
Triisobutilalumínio (TIBA) 4.5% de Al em hexanos	98	Akzo Nobel
Metilaluminoxano	-	Akzo Nobel
Sílicagel 60 (70-230 mesh ASTM)	-	Merck

Tabela 3.2. Gases: pureza e origem.

Gases	Pureza (%)	Origem
Argônio	99,9	White Martins
Nitrogênio	99,9	White Martins
Etileno	99,5	White Martins
Propileno	99,5	White Martins

3.3 EQUIPAMENTOS

As análises para a caracterização dos ligantes, complexos metálicos e dos sistemas suportados foram realizadas no Instituto de Química e Biotecnologia da UFAL e nos Institutos de Química da UFRGS e UFBA. Na tabela 3.3, a seguir, são apresentados as técnicas utilizadas, os equipamentos e sua origem.

Tabela 3.3. Técnicas analíticas empregadas.

Técnica Analítica	Aparelho	Local
Espectroscopia no Infravermelho (IV)	FTLA 2000-100 da ABB-Bomem	IQ/UFRGS
Espectrometria de Massas	GCMS-QP5050A da Shimadzu	IQB/UFAL
Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier por Refletância Difusa (DRIFTS)	FTLA 2000-100 da ABB-Bomem	IQ/UFRGS
Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	Inova-300 Multinuclear da Varian	IQ/UFRGS
Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	Brucker 400	IQB/UFAL
Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)	JSM 5800 da X JEOL	IQ/UFRGS
Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)	DSC-4 da Perkin-Elmer	IQ/UFRGS
Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS)	Tandetron	CME/UFRGS
Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	SS-550 da Shimadzu.	IQ/UFBA
Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC)	PL-GPC 200 da Polymer Laboratories	Politeno S.A.

3.3.1. Manipulações no preparo das amostras para análises

Espectroscopia Infravermelho-Vísível (IV-Vis)

As análises foram realizadas em espectrofotômetro FTIR da ABB-Bomem, modelo FTLA 2000-100, resolução de 4 cm^{-1} a temperatura ambiente com 64 varreduras. As amostras sólidas foram previamente incorporadas em brometo de potássio (KBr), utilizando almofariz e pistilo e a pastilha preparada em prensa hidráulica. As amostras líquidas foram analisadas em janela de KBr ou NaCl.

Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier por Refletância Difusa (FTIR-DRIFTS)

As análises foram realizadas em espectrofotômetro FTIR da ABB-Bomem, modelo FTLA 2000-100 resolução de 4 cm^{-1} a temperatura ambiente com 64 varreduras. As amostras foram analisadas com um acessório DIRFT equipado com um compartimento para manipulação das amostras sob atmosfera inerte. As medidas foram registradas na região de $4000\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. Os espectros foram coletados em unidades de absorbância.

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As análises por espectroscopia de ressonância magnética nuclear protônica (RMN ^1H) e de carbono-13 (RMN ^{13}C) foram realizadas em um espectrômetro da Varian, modelo Inova-300 Multinuclear, campo magnético de 7,05 T. As amostras foram preparadas em tubo para RMN e solubilizadas em diclorometano deuterado (CD_2Cl_2) ou triclorometano deuterado (CDCl_3) sob atmosfera de argônio.

Espectrometria de Massas (EM)

As análises foram realizadas em um espectrômetro de massas da Shimadzu, modelo GCMS-QP5050A acoplado ao cromatógrafo gasoso. Foram obtidos os espectros de massas referentes aos processos por impacto eletrônico a 70 eV. As amostras foram solubilizadas em diclorometano e injetados com auxílio de uma seringa no compartimento para amostras.

Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio X (EDX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises foram realizadas nos microscópios eletrônicos de varredura- espectrômetro de energia dispersiva de raios-X JEOL (IQ-UFRGS) e Shimadzu (IQ-UFBA), modelos JSM 5800 e SS-550, respectivamente, operando em 20 kV. As amostras de sílica foram preparadas

através de sua deposição, na forma de uma suspensão de sílica/tolueno, num porta-amostra de alumínio, “stub”, e posterior metalização com ouro. As amostras de polímeros foram preparadas da mesma forma, porém diretamente sobre o stub.

Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

As análises foram realizadas em um aparelho DSC-4 da Perkin-Elmer, utilizando 3,5 mg da amostra. As temperaturas de transição medidas no primeiro ciclo de resfriamento e segundo ciclo de aquecimento. Para análise utilizaram-se temperaturas entre 40 e 160°C e taxa de aquecimento de 10°C /min.

Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

As análises foram realizadas pela preparação de pastilhas das amostras em uma prensa hidráulica a uma pressão de 12 MPa e analisadas em um acelerador de íons Tandemtron operando a 3 MV, usando feixe de He⁺ de 2 eV

Cromatografia de Exclusão Tamanho (SEC)

As massas molares e as distribuições das massas molares, para os polímeros obtidos, foram investigadas a 130 C com um cromatógrafo PL-GPC 200 (Polymer Laboratories), operando a alta temperatura, equipado com detector de índice de refração (refratômetro diferencial óptico) e com três colunas PLGel MIXED de 5, 10 e 20 µm (Polymer Laboratories) com limite de exclusão de 1.10^7 para poliestireno. O solvente empregado foi o 1,2,4-triclorobenzeno (PE = 208°C), num fluxo de $1,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. As colunas foram calibradas com padrões de poliestireno e polietilenos, de estreita distribuição de massa molar.

3.4. SÍNTESE E PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS

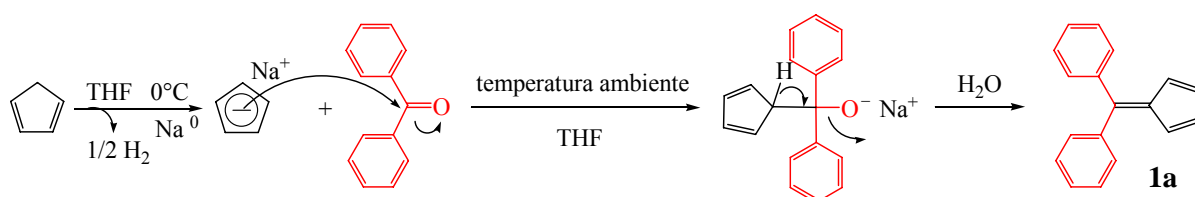
As reações de síntese de ligantes, de complexos e de imobilização dos precursores catalíticos foram conduzidas sob atmosfera de argônio ou nitrogênio utilizando técnicas de Schlenk².

3.4.1. Síntese dos Ligantes

Foi empregada a mesma estratégia de síntese para a obtenção dos ligantes. Inicialmente, são obtidos os derivados fulvenos, a partir das respectivas benzofenonas, e, em seguida, o fragmento fluorenil é adicionado.

Fulvenos sintetizados:

a) 6,6-Difenilfulveno (**1a**).



Em um balão de Schlenk de 250 mL, provido de agitação magnética, foi preparada uma solução de benzofenona (16,5 g; 90 mmol) em THF seco (50 mL). Em outro balão de Schlenk foram adicionados THF seco (50 mL), uma quantidade equimolar de ciclopentadieno (6,6 g; 90 mmol), previamente destilado em presença de LiAlH_4 , e sódio metálico (2,7g; 90 mmol) cortado em pedaços e adicionados lentamente sob agitação. A solução preparada inicialmente foi adicionada a 0°C com auxílio de cânula sobre esta última. A mistura reacional permaneceu sob agitação por três dias a temperatura ambiente. Após este período foi adicionado água (100 mL) à mistura, a fase orgânica separada em funil de decantação e a fase aquosa lavada com éter etílico (4x 25 mL). As fases orgânicas foram reunidas e secas em MgSO_4 . Em seguida, a mistura foi filtrada os voláteis retirados em evaporador rotativo e o sólido resultante armazenado sob argônio para purificação.

Testes preliminares em TLC e hexano como eluente, foram conduzidos para avaliar os produtos da reação. A purificação foi feita em coluna cromatográfica utilizando sílica gel (sílicagel 60) e hexano como eluente, as frações correspondentes ao 6,6-difenilfulveno foram reunidas. Os voláteis retirados em evaporador rotativo e o sólido de coloração vermelha foi seco sob vácuo por oito horas. Rendimento: 75,4 %.

O composto foi caracterizado por RMN de ^1H e ^{13}C , IV e EM.

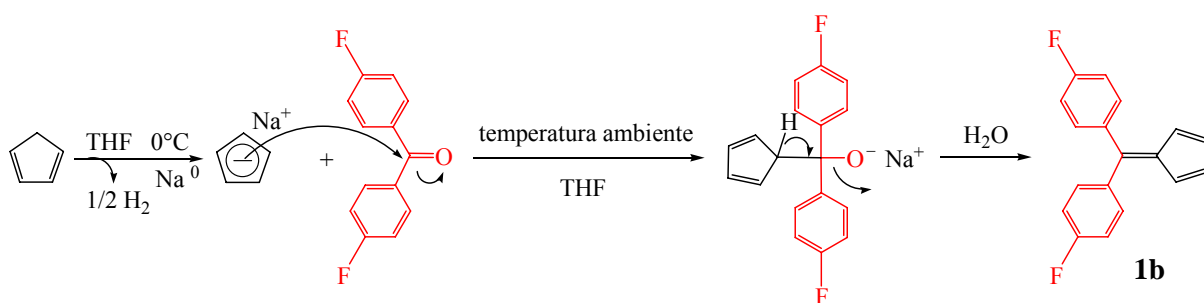
RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) = δ 7,43 (m, 10H, arom.), 6,31 e 6,62 (2d, 4H, Cp, $J=6,59$ Hz).

RMN ^{13}C (74,437 MHz, CDCl_3) = δ 152,2 e 141,4 (C, olef.), 144,2 (C, arom.), 132,2 e 124,2 (CH, Cp), 132,1-128,6 (CH, arom.).

CG-EMIE m/z (int. relat.) = 230 ($[\text{M}^+]$, 100).

IV (KBr): ν_{max} = 3049 (C–H), 1589 (C=C, 1500 (anel arom.).

A síntese dos demais fulvenos seguiu a mesma metodologia descrita no item acima. Os compostos foram também caracterizados por RMN de ^1H e ^{13}C , IV e espectrometria de massas.

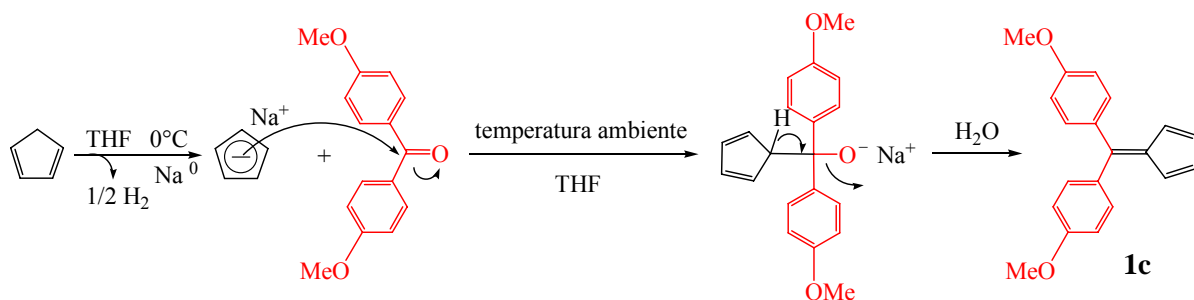
b) 6,6-bis(*para*-fluorofenil)fulveno (**1b**).

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) = δ 7,32-7,12 (2m, 8H, arom.), 6,62 e 6,25 (2d, 4H, Cp, J = 6,86 Hz)

RMN ^{13}C (75,437 MHz, CDCl_3) = δ 163,2 (d, C-F, arom. $J_{\text{C-F}}$ = 250 Hz), 149,3 e 143,9 (C, olef), 137,1 (d, *p*-C, arom. $J_{\text{C-F}}$ = 3,32 Hz), 133,8 (d, *m*-CH, arom. $J_{\text{C-F}}$ = 8,29 Hz), 132,6 e 124,0 (CH, Cp), 114,9 (d, *o*-CH, arom. $J_{\text{C-F}}$ = 21,56 Hz).

CG-EMIE m/z (int. relat.) = 266 ($[\text{M}^+]$, 100).

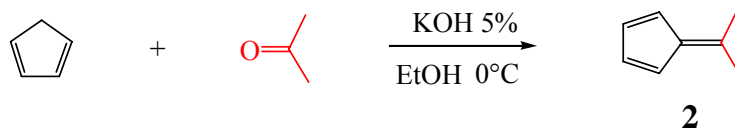
IV (KBr): ν_{max} = 3116,7 (=C-H, olef.), 3064,3 (C-H, arom.), 1596,9 (C=C), 1500 (anel arom.).

c) 6,6-bis(*para*-metoxifenil)fulveno (**1c**).

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) = δ 7,29 (d, 4H, arom., J = 9,00 Hz), 6,93 (2d, 4H, arom., J = 8,70 Hz), δ 6,60 e 6,31 (2d, 4H, Cp, J = 6,30 Hz), δ 3,86 (s, 6H, CH_3).

RMN ^{13}C (75,437 MHz, CDCl_3) = δ 160,3 (COCH_3 arom.), δ 152,1 e 142,2 (olef), δ 133,9 (*m*-CH, arom.), δ 131,1 e 124,2 (CH, Cp), δ 113,1 (*o*-C, arom.), δ 55,3 (OCH_3).

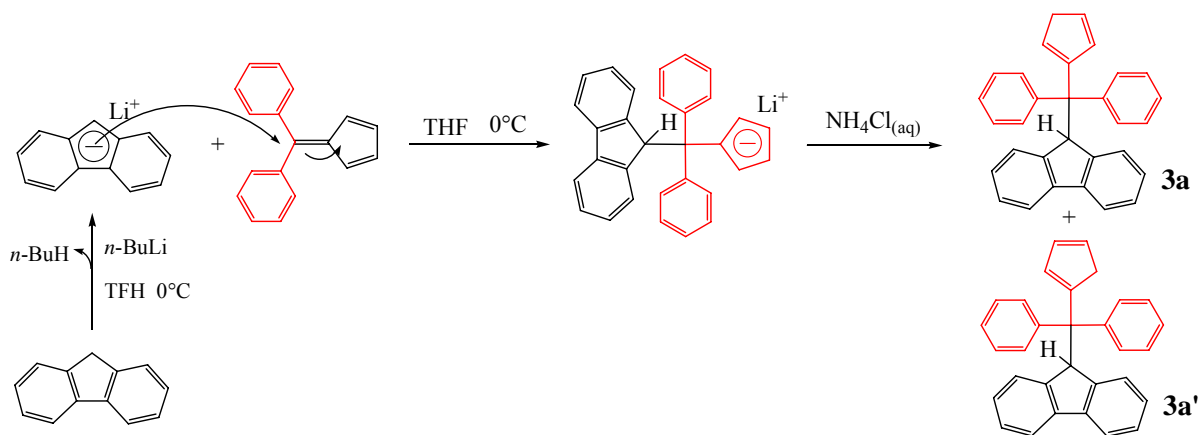
IV (KBr): ν_{max} = 2835,2 (OMe), 1602,7 (C=C), 1500 (anel arom.).

d) 6,6-dimetilfulveno (**2**)

RMN ^1H (200 MHz, CDCl_3) = δ 6,43 (m, 4H, Cp), 2,11 (s, 6H, CH_3)

Pré-ligantes sintetizados:

a) (ciclopentadien-2-il)(fluoren-9-il)difenilmetano (isômero **3a**) e (ciclopentadien-3-il)(fluoren-9-il)difenilmetano (isômero **3a'**); $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpH})(\text{FluH})$.³



Em um balão de Schlenk de 250 mL, provido de agitação magnética, foi preparada uma solução do composto **1a** (7,0 g; 30,4 mmol) em THF seco (50 mL). Em outro balão de Schlenk foi preparada uma solução de fluoreno (5,05 g; 30,4 mmol) THF seco (50 mL), provido de agitação magnética, onde foi adicionado butil-lítio 1,6 M em hexano (26 mL; 30,4 mmol), gota a gota, a 0°C, com auxílio de uma seringa. Após 4h de reação a temperatura ambiente, a solução preparada anteriormente foi adicionada, lentamente, com auxílio de cânula. A mistura reacional permaneceu sob agitação durante 16 h. Em seguida foi adicionada uma solução aquosa saturada de NH_4Cl (20mL). A fase orgânica foi recuperada e a fase aquosa foi lavada com éter etílico (4x 25 mL). As fases orgânicas reunidas foram secas com MgSO_4 e filtrada. Os voláteis foram retirados em evaporador rotativo e seco a vácuo. Testes preliminares de TLC foram conduzidos para avaliar os produtos da reação. O sólido resultante foi purificado por cristalização, a partir de uma mistura de $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, obtendo-se o produto desejado como um sólido amarelo. Rendimento: 65 %.

O composto foi caracterizado por RMN de ^1H e ^{13}C , IV e EM.

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do isômero majoritário = δ 7,48-6,97 (m, 18H, arom), 6,52-6,23 (m, 3H, Cp), 5,52 (s, 1H, Flu), 3,01 (sl, 2H, CH_2).

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) do isômero minoritário = δ 5,47 (s, 1H, Flu), 2,87 (sl, 2H, CH_2).

RMN ^{13}C (75,437 MHz, CDCl_3) do isômero majoritário = δ 144,7 e 144,4 (C, Ph e Flu), 135,4 (C, Cp), 132,5, 131,5 e 118,9 (CH, Cp), 129,9-125,9 (CH, Ph e Flu), 59,4 (C, ponte), 53,8 (CH, Flu), 40,3 (CH_2 , Cp).

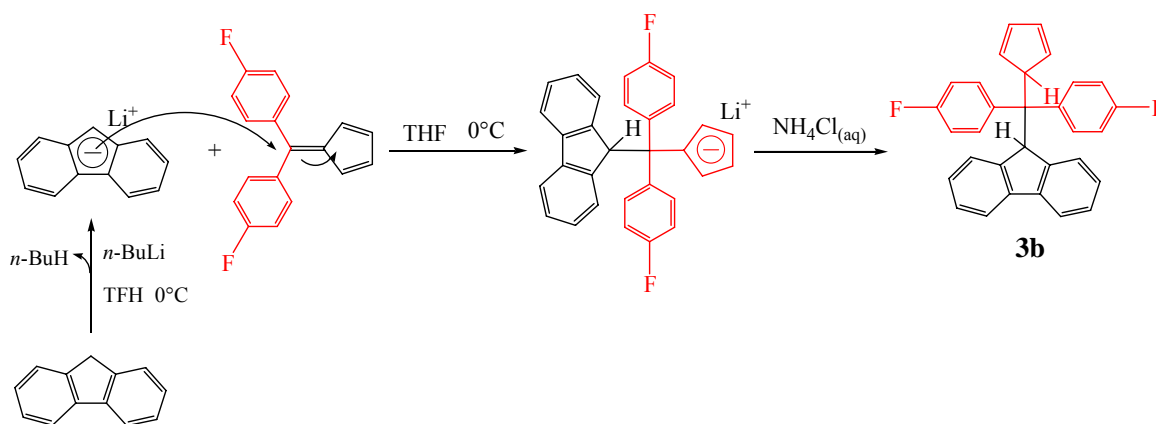
RMN ^{13}C (75,437 MHz, CDCl_3) do isômero minoritário = δ 60,1 (C, ponte), 54,1 (CH, Flu), 43,2 (CH_2 , Cp).

CG-EMIE m/z (int. relat.) = 396 ($[\text{M}^+]$, 1).

IV (KBr): ν_{max} = 3051,17 (CH), 2869,8 (CH_2), 1488,9 (anel arom.).

A síntese dos demais ligantes seguiu a mesma metodologia descrita no item acima. Os compostos foram caracterizados também por RMN de ^1H e ^{13}C , IV e espectrometria de massas.

b) (ciclopentadien-1-il)(fluoren-9-il)bis(*para*-fluorofenil)metano (**3b**); $(\text{F-Ph})_2\text{C}(\text{CpH})(\text{FluH})$.

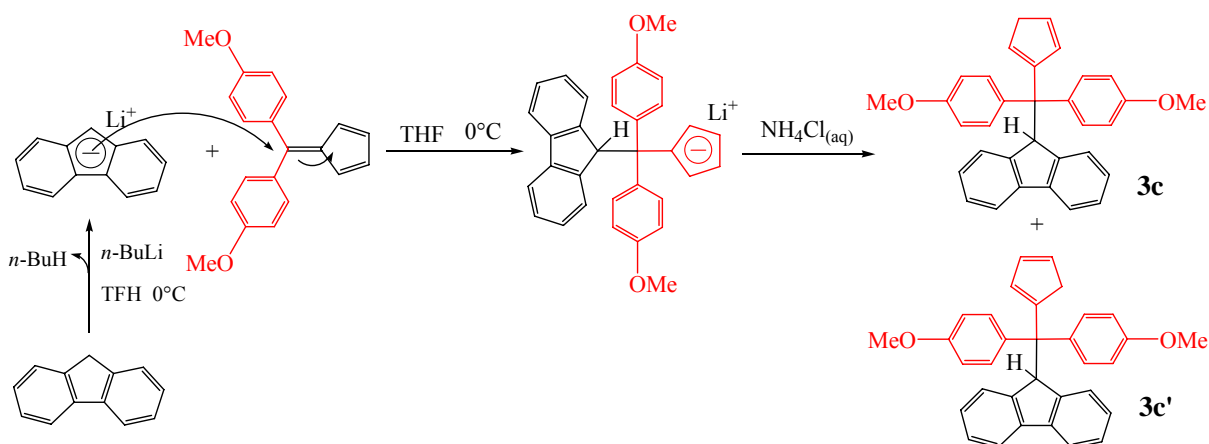


RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) = δ 7,82-7,03 (m, 16H, Flu e fenil), δ 6,58, 6,33 e 6,24 (3m, 4H, Cp), δ 5,10 (s, 1H, CH). Não se observa o deslocamento químico respectivo aos prótons do grupamento CH_2 (ver anexo).

RMN ^{13}C (75,437 MHz, CDCl_3) = 163,15 (*i*-F, d, $J = 249,3$ Hz), 124,2 (*o*-F, d, $J = 27,64$ Hz), 114,8 (*o*-F, d, $J = 21,56$ Hz), 133,9 (*m*-F, d, $J = 8,29$ Hz), 132,4 (*m*-F, d, $J = 6,08$ Hz), 137,2 (*p*-F, d, $J = 3,32$ Hz), 54,1 (CH, Flu. ou Cp), 119,3, 127,3, 127,5 e 127,5 (CH, Flu.), 132,55 e 125,3 (CH, Cp). Não se observa o deslocamento químico respectivo aos prótons do grupamento CH_2 (ver anexo).

IV (KBr): ν_{max} = 3049,2 (CH), 1598,8 (anel arom.)

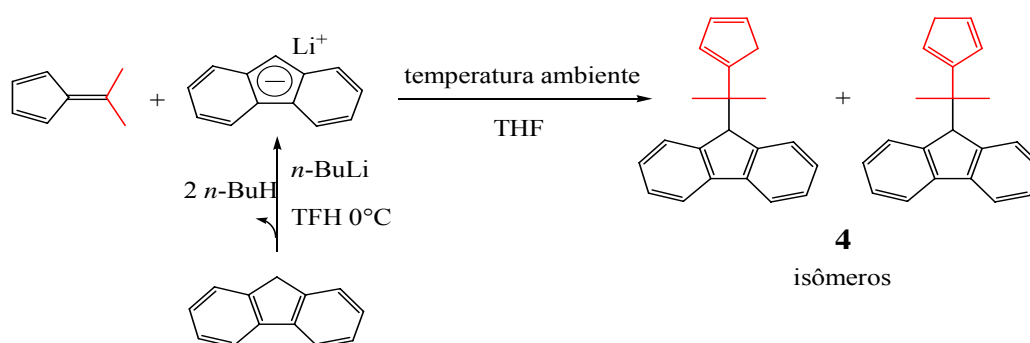
c) (ciclopentadien-2-il)(fluoren-9-il)*bis*(*para*-metoxifenil)metano (isômero **3c**) e (ciclopentadien-3-il)(fluoren-9-il)*bis*(*para*-metoxifenil)metano (isômero **3c'**); (MeO-Ph)₂C (CpH)(FluH).



RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) do isômero majoritário = δ 6,53-6,12 (m, 3H, Cp), 5,45 (s, 1H, CH), 3,90 e 3,87 (2s, 6H, CH₃), δ 3,03 (sl, 2H, CH₂)

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) do isômero minoritário = δ 5,34 (s, 1H, CH), 4,10 (s, 6H, CH₃), δ 2,89 (sl, 2H, CH₂)

d) 2-(1-ciclopentadienil)-2-(9-fluorenil)propano (**4**); Me₂C(Cp)(Flu).



RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) do isômero majoritário = δ 7,49-6,95 (m, 8H, arom.), 6,52-6,19 (m, 3H, Cp), 5,53 (s, 1H, Flu), 3,00 (s, 2H, CH₂), 1,54 (s, 6H, CH₃).

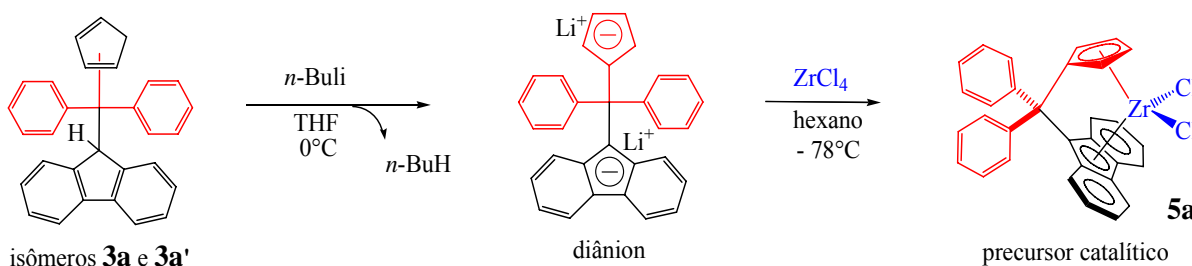
RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) do isômero minoritário = δ 5,48 (s, 1H, Flu), 2,87 (s, 2H, CH₂), 1,25 (s, 6H, CH₃).

RMN ¹³C (50,309 MHz, CDCl₃) do isômero majoritário = δ 144,7 (C, Cp), 142,0 (C, Flu), 135,3 e 119,3 (CH, Cp), 129,9, 127,1, 127,0 e 126,0 (CH, arom.), 58,3 (C, ponte), 53,6 (CH, Flu), 47,7 (CH₂, Cp), 38, 8 (c, CH₃).

3.4.2. Síntese dos Precursores Catalíticos – Complexos Metalocênicos

A partir da obtenção dos respectivos ligantes, a preparação dos complexos metalocênicos envolve, em geral duas etapas: preparação do diânion e sua coordenação ao fragmento $ZrCl_2$, tendo-se o $ZrCl_4$ como fonte do metal.

a) Dicloreto de difenilmetilideno(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -9-fluorenil)zircônio (**5a**); $Ph_2C(Cp)(Flu)ZrCl_2$.^{3,4,5 6}



Preparação do diânion:

Em um tubo de Schlenk de 100 mL, munido de agitação magnética, foi preparada uma solução do composto **3a**, $Ph_2C(CpH)(FluH)$, (1,6 g; 3,79 mmol) em THF seco (30 mL). Com auxílio de uma seringa, foi adicionado, gota a gota, num período de 15 min, uma solução de butil-lítio 1,6 M em hexano (4,74 mL; 7,58 mmol) a 0°C . A solução resultante, de coloração avermelhada, foi deixada por cerca de 6 h sob agitação. Em seguida, os voláteis foram removidos a vácuo e o resíduo lavado com hexano seco (3x 30 mL), obtendo-se, quantitativamente, o sal orgânico de dilítio na forma de um pó de coloração marrom avermelhado.

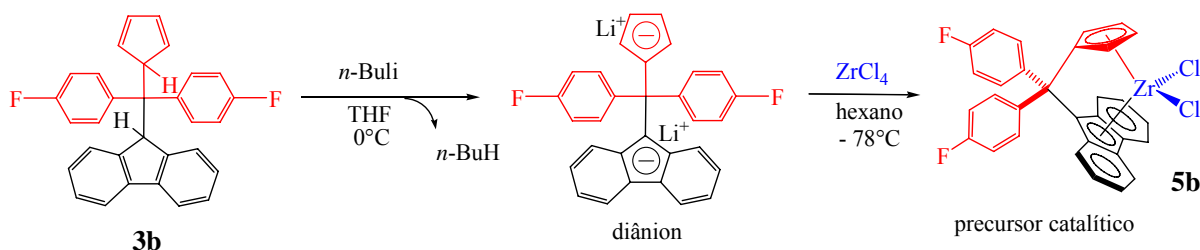
Preparação do complexo:

Em um balão Schlenk de 100 mL, munido de agitação magnética foi preparada uma suspensão do diânion obtido em hexano seco (20 mL). À suspensão foi adicionada uma suspensão de $ZrCl_4$ (0,86 g; 3,7 mmol) em hexano seco (20 mL). A mistura foi agitada a temperatura ambiente por 6 h. Após este período, o solvente foi removido via cânula. O produto desejado é extraído com CH_2Cl_2 seco, obtendo-se cristais do extrato a -60°C que são recuperados e secos depois da retirada do sobrenadante. Rendimento: 40 %.

RMN ^1H (300 MHz, CD_2Cl_2) = δ 8,21 (d, 1H, Flu, $J = 8,24$ Hz), 7,95 (d, 1H, Ph, $J = 7,96$ Hz), 7,88 (d, 1H, Ph, $J = 8,23$ Hz), 7,59 (t, 1H, Flu, $J = 7,69$ Hz), 7,50 (m, 1H, Ph), 7,46 (m, 2H,

Ph), 7,01 (t, 1H, Flu, $J= 7,96$ Hz), 6,44 (d, 1H, Flu, $J= 8,78$ Hz), 6,38 e 5,81 (2t, 2H, Cp, $J= 2,75$ Hz).

b) Dicloreto de *bis(para-fluorofenil)metilideno*(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -9-fluorenil) zircônio (**5b**); $(F-Ph)_2C(Cp)(Flu)ZrCl_2$.



A síntese deste precursor catalítico seguiu a mesma metodologia descrita no item acima. Embora este complexo tenha apresentado atividade nas reações de polimerização não foi possível obter uma boa resolução dos espectros de RMN ¹H e ¹³C. Contudo esforços estão sendo feitos a fim de ser ter uma maior purificação deste composto.

3.4.3. Preparo dos Sistemas Catalíticos Suportados em Sílica⁷

O precursor catalítico **5a**, Ph₂C(Cp)(Flu)ZrCl₂, foi suportado utilizando-se a técnica de *grafting*. Com esta técnica, dois tipos de sistemas catalíticos foram gerados: i) complexo suportado diretamente em sílica, ou seja, Ph₂C(Cp)(Flu)ZrCl₂ /SiO₂; e ii) complexo suportado em sílica impregnada previamente com MAO, ou seja, Ph₂C(Cp)(Flu)ZrCl₂ /SiO₂ /MAO.

Ativação do suporte:

Em todos os procedimentos de *grafting*, a sílica foi previamente ativada. Sílica Grace 948 (255 m²g⁻¹; tamanho de poro: 248 Å) foi ativada sob vácuo a 10⁻⁴ mbar por 16 horas a 450°C. O suporte foi resfriado até temperatura ambiente sob vácuo dinâmico e armazenado sob argônio.

DRIFTS: ν_{max} e δ_{max} = 3747,4 (SiOH, isolado ou geminal), 3672,2 (SiOH, inacessível), 3425,32 (OH, SiOHOSi), 1868,8 (SiOSi), 1629,7 (OH, SiOHOSi)

a) Sistema catalítico $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{SiO}_2$

O complexo **5a** foi imobilizado diretamente na presença de sílica ativada (1,0 g), em CH_2Cl_2 seco (20 mL), a 0 °C, a partir de uma relação 0,5% p/p de Zr/SiO₂. A mistura foi agitada por 2 horas em tubo de Schlenk sob atmosfera de argônio. O sólido foi recuperado por filtração e lavado com CH_2Cl_2 seco (6x 5,0 mL). O sólido de coloração salmão foi finalmente seco sob alto-vácuo por 4 horas.

DRIFTS: ν_{max} e δ_{max} = 3745,4 (SiOH, isolado), 3660,6 (SiOH, intraglobular), 3386,7 (OH, SiOHOSi), 2978,8 (C=C), 2887,2 (C-H), 1872,7 (SiOSi), 1631,6 (OH, SiOHOSi)

RBS = 0,22% Zr/SiO₂

EDX = Zr (conc. massa 0,00 %), (conc. atom. 0,00%); Si (conc. massa = 100,00%), (conc. atom. = 100,00%); Total (conc. massa = 100,00), (conc. atom. = 100,00%).

b) Sistema catalítico $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{SiO}_2/\text{MAO}$

Metilaluminoxano foi imobilizado em sílica ativada (1,0 g) por impregnação a temperatura ambiente por 1 hora a partir de uma solução de MAO 12,9 % de Al em tolueno (0,36 mL) diluída com tolueno seco (30 mL). Depois de retirada dos voláteis e secagem do material em alto-vácuo, obtém-se um sólido branco cuja relação Al/SiO₂ é de 4% p/p.

DRIFTS: ν_{max} e δ_{max} = 3749,3 (SiOH, isolado), 3419,5 (OH, SiOHOSi), 2966,3 (CH₃), 1868,8 (SiOSi), 1629,7 (OH, SiOHOSi), 1203,4 (CH₃)

O complexo **5a**, a partir de uma relação 0,5% p/p de Zr/SiO₂ (0,031 g), foi imobilizado por *grafting*, empregando tolueno (30 mL), a 0°C, por 4 horas, sobre a sílica sintetizada anteriormente. O sólido foi recuperado por filtração e o material resultante foi lavado com CH_2Cl_2 seco (6x 5 mL). O sólido de coloração branca foi finalmente seco sob alto-vácuo por 4 horas. Cabe salientar que o aumento verificado na concentração de Al, analisado por EDX é devido ao compartimento para análise das amostras, stub, ser constituído de alumínio.

DRIFTS: ν_{max} e δ_{max} = 3745,4 (SiOH, isolado), 3627,8 (SiOH, intraglobular), 3407,9 (OH, SiOHOSi), 2968,2 (CH₃), 2896,8 (C-H), 1866,9 (SiOSi), 1633,5 (OH, SiOHOSi), 1189,9 (CH₃)

RBS = 0,025% Zr/SiO₂

EDX = Al (conc. massa 9,02%), (conc. atom. 9,36%); Si (conc. massa = 90,82%), (conc. atom. = 90,64%); Total (conc. massa = 100,00%), (conc. atom. = 100,00%).

3.5. REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

Para uma melhor avaliação e desempenho da atividade catalítica dos sistemas, homogêneo e suportado, as reações foram conduzidas em três tipos de reatores:

i) Reator 1. Este reator, no qual foram realizados testes catalíticos sob *condições brandas de temperatura e pressão*, foi desenvolvido pelo Laboratório de Catálise Ziegler-Natta do IQ/UFRGS. O reator é de vidro encapsulado com capacidade de 300 mL, acoplado a um banho termostático e equipado com agitação magnética. Ele permite a entrada de argônio ou monômero em fluxo contínuo, temperatura máxima de operação de 100°C e pressão máxima de operação de 1,6 bar. As reações de polimerização são precedidas por lavagem do reator com uma solução de trietilalumínio (TEA) a 10% em tolueno (150 mL) por 30 min sob atmosfera de argônio. A solução de lavagem é removida e tolueno seco (150 mL) é adicionado com auxílio de cânula. Em seguida a solução do precursor catalítico em tolueno é adicionada. Em geral, nas reações de polimerização foi utilizada uma massa de precursor catalítico correspondente a cerca de 10^{-5} mol/L de Zr no reator. O complexo é transferido através da solubilização do mesmo em tolueno (2,0 mL). Nas reações empregando-se o complexo suportado, o sistema catalítico é transferido como uma suspensão em tolueno (1,0 mL). As reações de homo- e copolimerização foram submetidas à pressão de 1,6 bar de monômero, podendo conter de 5,0 a 10 mL de comonômero (1-hexeno). A temperatura das reações de polimerização foi de 60°C e por 30 min.

ii) Reator 2: Este reator, no qual foram realizados testes catalíticos sob *condições intermediárias de pressão e altas temperaturas*, foi adquirido da Büchiglasuster. É provido de agitação magnética, acoplado a um banho termostático e um sistema de aquisição de dados que permite monitorar temperatura, pressão e rotação do sistema. Foi utilizado nas reações a temperaturas e pressão mais elevadas. O reator tem capacidade de 1,1 L e permite operar em condições extremas, temperaturas entre -10 a 250°C e pressão máxima de operação de 60 bar. As reações de polimerização são precedidas por lavagem do reator com uma solução de trietilalumínio (TEA) a 10% em tolueno (300 mL) por 30 min sob atmosfera de argônio. A solução de lavagem é removida e tolueno seco (300 mL) é adicionado com auxílio de cânula. Em seguida a solução do precursor catalítico em tolueno é adicionada. Em geral, nas reações de polimerização foi utilizada uma massa de precursor catalítico correspondente a cerca de 10^{-5} mol/L de Zr no reator. O complexo é transferido através da solubilização do mesmo em tolueno (2,0 mL). Nas reações empregando-se o complexo suportado, o sistema catalítico é

transferido como uma suspensão em tolueno (1,0 mL). As reações de homo- e copolimerização foram realizadas por 30 min e submetidas a pressões de 5 bar de monômero (eteno), podendo conter de 5,0 a 10 mL de comonômero (1-hexeno).

iii) Reator 3: Este reator, no qual foram realizados testes catalíticos sob *condições de alta pressão e temperatura*, foi desenvolvido pelo Laboratório de Catálise do IQ/UFBA. É um reator Parr equipado com agitação mecânica, um termopar, sistema de medida de pressão e uma válvula de entrada. As reações de polimerização são precedidas de lavagem do reator com solução de trietilalumínio (TEA) a 10 % em tolueno por 30 min sob atmosfera de nitrogênio. A solução de lavagem é removida e ciclohexano seco é adicionado (50 mL). O sistema é então pressurizado com etileno (20 bar) e a temperatura de polimerização ajustada, compreendendo a faixa de 130–170°C. O catalisador pré-ativado é adicionado via seringa de pressão. Etileno é continuamente fornecido, mantendo a pressão constante durante a polimerização. Uma polimerização típica consiste da adição do catalisador pré-ativado a partir da mistura de uma solução de TIBA em hexano (2,0 mL), ciclohexano (18 mL) e do complexo **5a** (5,6 mg; $9,0 \times 10^{-5}$ mol) em tolueno (30 mL) e $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (16 mg; $1,8 \times 10^{-5}$ mol). Neste reator apenas reações de polimerização homogênea foram realizadas.

Em todas as polimerizações realizadas, independente do reator empregado, as reações de polimerização são interrompidas pelo corte de alimentação de monômero. Os polímeros obtidos são precipitados em solução alcoólica a 10 % de HCl e os copolímeros em acetona. O material polimérico é então filtrado, lavado com água deionizada e seco a vácuo a temperatura ambiente.

Devido à alta sensibilidade dos sistemas catalíticos estudados, as reações de polimerização foram realizadas em pelo menos duas vias, sendo que a variação máxima aceita, em termos de atividade catalítica, em relação a média das vias, foi de 15%.

3.5.1. Caracterização dos Polímeros Obtidos

Os polímeros foram caracterizados basicamente por DSC e SEC, nas respectivas técnicas foram determinados: Temperatura de fusão (T_m), cristalinidade (X_c), peso molecular médio (M_w) e polidispersão (M_w/M_n), ainda encontra-se em fase de análise a determinação do grau de incorporação de comonômero na cadeia do copolímero por espectroscopia de RMN.

3.6. REFERÊNCIAS

-
- ¹ Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purificação of Laboratory Chemicals*. 3^a edição. Pergamon Press 1988;
- ² Yamamoto, A. *Organotransition Metal Chemistry*, Wiley, New York, 1990;
- ³ Razavi, A.; Atwood, J. L. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 459, 117;
- ⁴ Razavi, A.; Ferrara, J. J. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 435, 299;
- ⁵ UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE, Patente nº: 6,300,433 B1. Data: 9 de outubro de **2001**, Autores: George Rodriguez e Donna J. Crowther, exemplo 1A;
- ⁶ Meneghetti, M. R.; Forte, M. C, Dupont, J. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. **1997**, Nº 1, 30;
- ⁷ Haag, M. C.; Dupont, J.; Stedile, F. C.; Santos, J. H. Z, *J. Mol. Catal. A: Chemical*. **2003**, 197, 223.

CAPITULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CAPITULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. INTRODUÇÃO

Como visto no Capítulo 2, vários precursores catalíticos do tipo zirconocenos, capazes de gerar poliolefinas com variado tamanho de cadeia, morfologia, estereoquímica e microestrutura, foram elaborados e, por consequência, dando origem a polímeros com características físico-químicas diferenciadas. Com o grande número de informações, existentes até o momento, sobre a relação estrutura do catalisador *versus* estrutura do polímero obtido, juntamente com os estudos de modelagem molecular computacional, observa-se o aperfeiçoamento das ferramentas disponíveis para os químicos sintéticos que trabalham no *design* de novos catalisadores que venham a se adaptar as particularidades de processos industriais e na obtenção de materiais poliméricos feitos sob medida para diversas aplicações.

Apesar dos grandes avanços obtidos com o desenvolvimento de sistemas catalíticos metalocênicos para o setor industrial há, todavia um gargalo tecnológico que limita sua aplicação em larga escala, ou seja, a baixa estabilidade térmica geralmente exibida por estes sistemas a temperaturas mais elevadas. Assim, é neste contexto que este trabalho está inserido, tendo como objetivo estreitar esta lacuna tecnológica, desenvolvendo sistemas catalíticos que possam apresentar maior estabilidade térmica através do *design* de ligantes e por técnicas de ancoragem dos complexos em suportes, tal como a sílica.

Um dos complexos metalocênicos que apresenta maior estabilidade térmica e relativamente estudado em reações de polimerização é o dicloreto de difenilmetilideno(η^5 -ciclopentadienil)(η^5 -9-fluorenil)zircônio (**5a**), $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ (Figura 4.1).

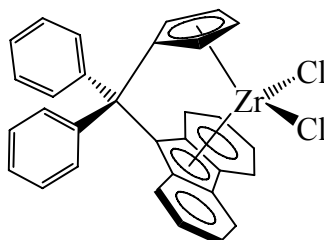


Figura 4.1. Fórmula estrutural do complexo $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ (**5a**).

Este complexo é um *bent* metaloceno que apresenta uma geometria na qual os anéis aromáticos de 5-membros estão coordenados de forma η^5 ao centro metálico e com uma ponte de um carbono, contendo substituintes fenilas, interligando estes dois anéis.

Este composto foi adotado como base estrutural no desenvolvimento dos novos precursores catalíticos propostos neste trabalho e como estrutura molecular a ser suportada em sílica.

Como indicado na literatura,¹ a adição do fragmento difenilmetilideno, Ph_2C , como ponte entre os anéis aromáticos de 5-membros no complexo **5a**, permitiu uma elevação na estabilidade térmica do sistema catalítico, se comparado ao seu análogo, cuja ponte é o fragmento iso-propilideno, Me_2C . Assim, foi proposta uma modificação eletrônica sobre os grupamentos fenilas através da adição de substituintes doadores ou retiradores de elétrons, conforme Figura 4.2. Estas modificações na estrutura do precursor catalítico base, **5a**, devem ser, fundamentalmente, de caráter eletrônico, podendo alterar a densidade eletrônica sobre o centro metálico e alterar sua reatividade, ou mesmo, a estabilidade térmica do complexo como um todo.

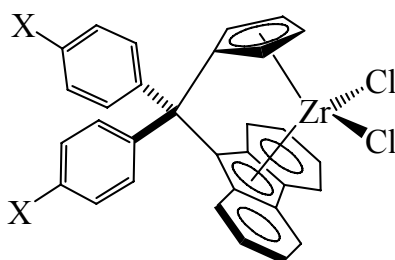


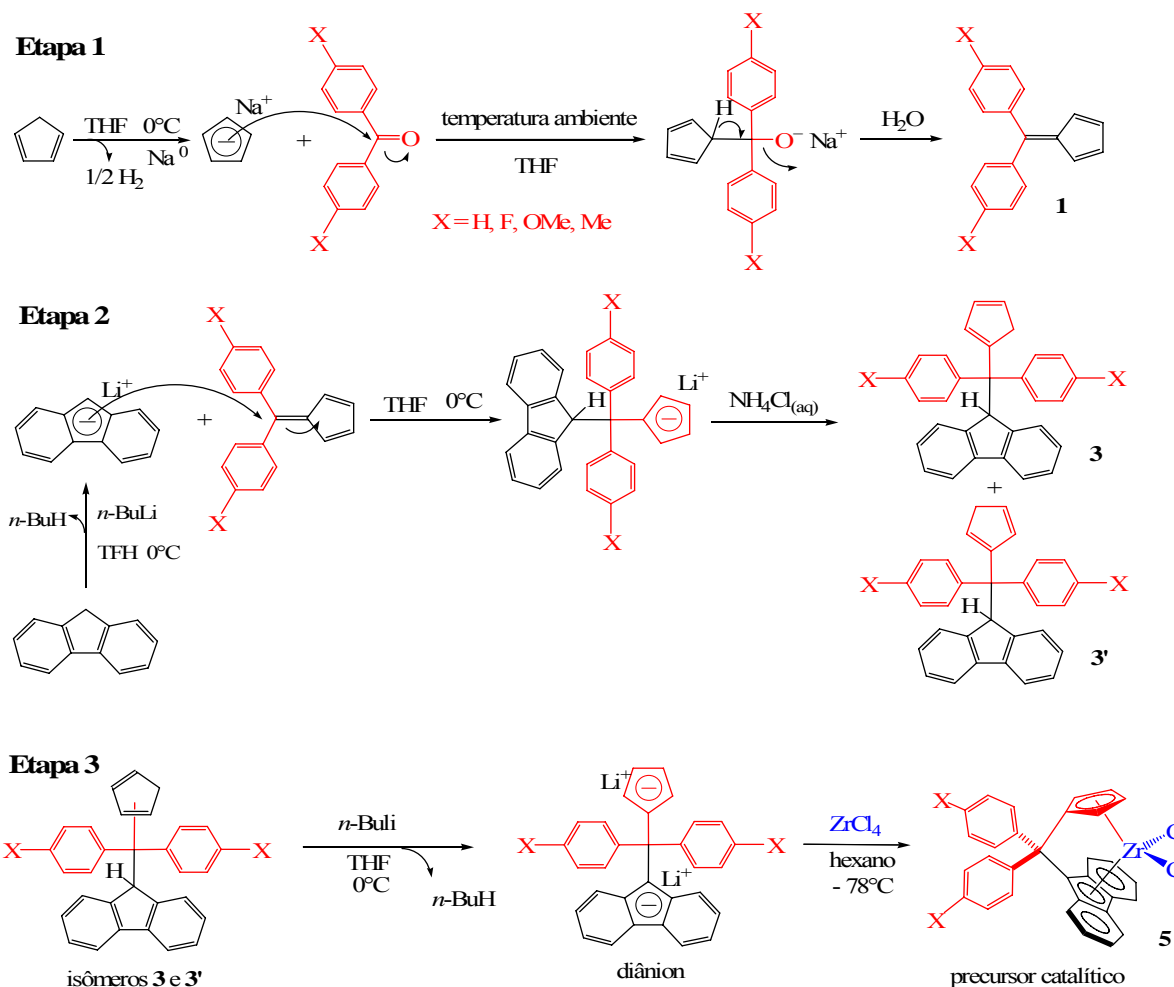
Figura 4.2. Estrutura análoga ao complexo **5a**, porém com substituintes nas posições *para* dos anéis fenilas do fragmento ponte.

4.2 SÍNTESE DOS LIGANTES E COMPLEXOS

Durante a preparação de todos os compostos, ligantes e complexos, e dos sistemas suportados houve a necessidade de um controle adequado do ambiente de reação, pois muitos dos materiais e intermediários de reação são sensíveis à presença de água e/ou gás oxigênio. Para tanto, adotou-se técnicas de Schlenk, empregando gás argônio ou gás nitrogênio (gases inertes) e solventes secos.

A estratégia sintética adotada para síntese dos ligantes e precursores catalíticos, foi adaptada da literatura especializada² e está apresentada de forma resumida no Esquema 4.1.

Esquema 4.1.

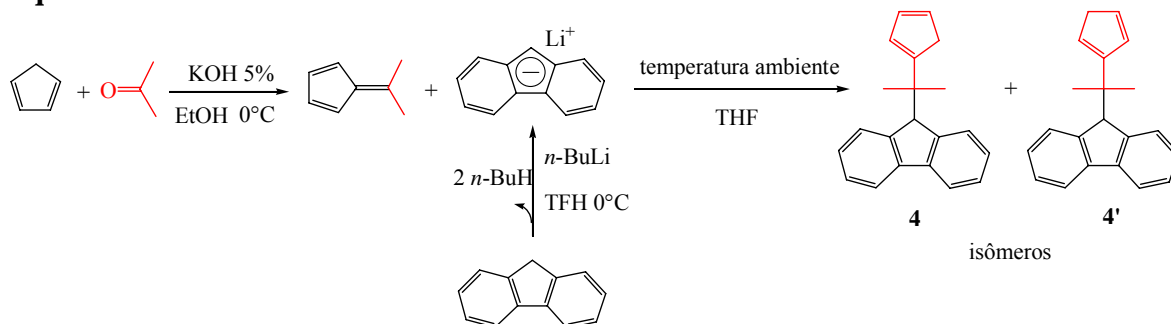


Numa primeira etapa temos a destilação do diciclopentadieno, que sofre a reação de retro-Diels-Alder durante este processo, formando ciclopentadieno. Este reage com sódio metálico para formar o ciclopentadienil sódio, que age como nucleófilo frente aos derivados de benzofenona, com posterior formação de derivados fulvenos. O fragmento fluorenil é acrescentado aos fulvenos a partir da adição nucleofílica da espécie fluorenil-lítio no carbono-6 do derivado fulveno. Assim, o ligante, ou melhor, pré-ligante é obtido e isolado na forma de isômeros. Na etapa seguinte, a mistura de isômeros é transformada em uma única espécie dianiônica que reage com a fonte de zircônio, o sal ZrCl_4 , para formar o complexo metalocênico, ou seja, o precursor catalítico.

A fim de dominar a técnica de síntese dos pré-ligantes contendo a ponte interanelar Ph_2C , foi sintetizado primeiramente um composto similar contendo a ponte do tipo *iso*-propilideno, *i*-Pr, conforme Esquema 4.2. Isto se justifica, pois a síntese do mesmo é conhecida pela equipe do laboratório e relativamente mais discutida em literatura

especializada.³ O composto *i*-Pr(CpH)(FluH) é obtido na forma de isômeros de posição, o 2-(ciclopentadien-2-il)-2-(fluoren-9-il)propano (isômero **4**) e o 2-(ciclopentadien-3-il)-2-(fluoren-9-il)propano (isômero **4'**).

Esquema 4.2.



Devido a natureza da reação, após hidrólise e isolamento do composto, observa-se por RMN ¹H, que há formação dos isômeros **4** e **4'**. Estes foram caracterizados através dos picos referentes aos deslocamentos químicos correspondentes aos hidrogênios dos carbonos metínicos do fragmento fluorenil ($\delta = 5,53$ e $5,48$ ppm), metilênico do fragmento ciclopentadienil ($\delta = 3,00$ e $2,87$ ppm) e dos fragmentos metilas ($\delta = 1,54$ e $1,25$ ppm).

Síntese e caracterização dos compostos do tipo **1**, 6,6-difenilfulveno e derivados.

A reação de síntese do composto **1a**, 6,6-difenilfulveno, foi acompanhada através de TLC utilizando hexano como eluente. Aliquotas foram retiradas periodicamente da mistura reacional e analisadas na presença de um agente cromógeno ou revelador, como lâmpada ultravioleta (agente físico) e Sulfato Cérico (agente químico). Os fatores de retenção (R_f) dos componentes da mistura reacional foram comparados aos dos reagentes de partida durante o processo de síntese. A obtenção de um novo *spot*, $R_f = 0,40$, sobre a placa de sílica, indicou a formação de um novo composto. O composto obtido foi purificado por coluna cromatográfica, utilizando sílica gel como fase estacionária e hexano como eluente. O rendimento da reação foi de 75 %.

O composto **1a** foi analisado por diversas técnicas. Dados de RMN ¹H, caracterizam esse composto através dos deslocamentos químicos dos carbonos metínicos dos fragmentos fenilas ($\delta = 7,43$ ppm) e ciclopentadienil ($\delta = 6,31$ e $6,62$ ppm). Análise por RMN ¹³C também assinala os deslocamentos químicos referentes aos carbonos tetra-substituído da ligação dupla exocíclica, observados em $\delta = 152,2$ e $141,4$ ppm e do carbono tetra-substituído do sistema aromático em $\delta 144,2$ ppm. Os deslocamentos químicos dos carbonos CH dos

sistemas ciclopentadienil e aromáticos são observados entre 132,2 e 128,6 ppm. Por espectrometria de massa foi observado o pico do íon molecular em 230 com intensidade relativa de 100 %.

Da mesma forma que na síntese do composto **1a**, o preparo do composto **1b**, o 6,6-*bis(para*-fluorofenil)fulveno, foi acompanhado através de TLC, utilizando hexano como eluente, sendo purificado por cromatografia em coluna. O composto **1b** foi obtido com um rendimento de 35%. Dados de RMN ^1H , mostram dois dubletos em $\delta = 6,62$ e $6,25$ ppm ($J_{\text{H-H}} = 6,86$ Hz) para os acoplamentos dos prótons do grupo C_5H_4 . Os deslocamentos químicos dos prótons dos sistemas aromáticos são assinalados como multipletos em $\delta = 7,32$ - $7,12$. A análise por RMN ^{13}C mostra claramente os acoplamento ^{13}C e ^{19}F nos grupos fenilas, ou seja, quatro dubletos: C-*ipso* a 163,2 ppm ($^1J_{\text{C-F}} = 250$ Hz); C-*orto* a 114,9 ppm ($^2J_{\text{C-F}} = 21,56$ Hz); C-*meta* a 133,8 ppm ($^3J_{\text{C-F}} = 8,29$ Hz); e C-*para* a 137,1 ppm ($^4J_{\text{C-F}} = 3,32$ Hz). Os deslocamentos químicos dos carbonos tetra-substituído da dupla exocíclica em 149,3 e 143,9 ppm e dos carbonos metínico, do fragmento Cp, em 132,6 e 124,0 ppm. Por espectrometria de massa foi observado o pico do íon molecular em 266 com intensidade relativa de 100 %.

Com relação ao fulveno **1c**, o 6,6-*bis(para*-metoxifenil)fulveno, a síntese e purificação ocorreram da mesma forma que seu análogos mostrados anteriormente. Os dados de RMN de ^1H mostram os deslocamentos típicos do fragmento fulveno e os deslocamentos químicos respectivos ao grupo metóxi, ou seja, RMN ^1H $\delta = 3,86$ (s, 6H, OCH_3); e RMN ^{13}C $\delta = 55,3$ (OCH_3). O rendimento foi bastante modesto, cerca de 12%. Este baixo rendimento deve estar relacionado ao forte efeito doador de elétrons do grupo metóxi na posição *para* do grupo fenila, diminuindo a reatividade com relação a um ataque nucleofílico no carbono da carbonila.

Síntese e caracterização dos compostos do tipo 3, (X-Ph)₂C(CpH)(FluH).

Da mesma forma como observado na síntese do pré-ligante com ponte interanelar de *i*-Pr (**4**), os compostos do tipo **3**, cuja ponte interanelar pode ser representado como $(\text{X-Ph})_2\text{C}$, também são obtidos na forma de misturas de isômeros, ver Esquema 4.1, com exceção do composto **3b**, onde somente um isômero é observado. As reações também foram acompanhadas por TLC e os produtos purificados por cromatografia em coluna e/ou por recristalização. Compostos do tipo **3**, têm como base o ataque nucleofílico do carbânion fluorenil sobre o carbono-6 do fragmento fulveno.

O composto **3a**, $\text{Ph}_2\text{C}(\text{CpH})(\text{FluH})$, foi analisado por diversas técnicas espectroscópicas. Dados de RMN ^1H mostram a formação, com diferentes proporções, de

isômeros, **3a** e **3a'**, identificados pelos deslocamentos químicos dos hidrogênios dos carbonos metínicos do fragmento fluorenil ($\delta = 5,52$ ppm para o isômero majoritário e $\delta = 5,47$ ppm para o isômero minoritário), metilênico do fragmento ciclopentadienil ($\delta = 3,01$ ppm para o isômero majoritário e $2,87$ ppm para o isômero minoritário). A análise por RMN ^{13}C também assinala os deslocamentos químicos característicos e a presença do isômero minoritário. Os carbonos tetra-substituído da ponte interanelar, são observados em $\delta = 59,4$ ppm para o isômero majoritário e a $60,1$ ppm para o isômero minoritário. Os carbonos metínicos dos fragmentos fluorenil, são observados em $\delta = 53,8$ ppm para o isômero majoritário e a $54,1$ ppm para o isômero minoritário. O deslocamento químico do grupo metilênico do fragmento ciclopentadienil, são observados em $\delta = 40,3$ para o isômero majoritário e a $43,2$ ppm para o isômero minoritário. Por espectrometria de massa foi observado o pico do íon molecular em 396 com intensidade relativa de 1 %. A baixa percentagem na caracterização do íon molecular, em geral observado para os compostos do tipo **3**, pode ser atribuída à formação de uma espécie altamente estável após fragmentação, o radical fluorenil.

O composto **3b**, $(\text{F-Ph})_2\text{C}(\text{CpH})(\text{FluH})$, foi analisado por diversas técnicas espectroscópicas, contudo sua caracterização não está todavia completamente confirmada. Diferente dos demais análogos, acredita-se que **3b** apresenta o carbono quaternário sp^3 , da ponte interanelar, ligado ao carbono-1 do fragmento ciclopentadienil, como mostra a Figura 4.3.

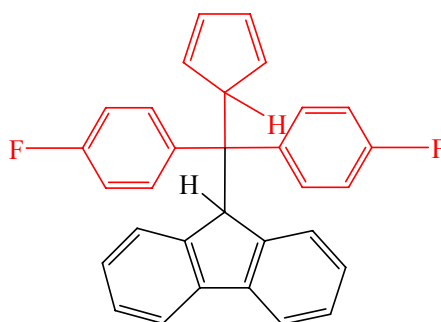


Figura 4.3. Proposta da estrutura molecular para o ligante **3b**, $(\text{F-Ph})_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})$.

Os deslocamentos químicos referentes aos prótons do grupo fluorenil e fenil ($\delta = 7,82$ - $7,03$ ppm), do grupo Cp ($\delta = 6,58$, $6,33$ e $6,24$ ppm) e do próton metínico fluorenil ($\delta = 5,10$ ppm) por RMN ^1H são coerentes com a estrutura até então proposta. No entanto, por RMN ^1H não é observado o deslocamento químico referente ao hidrogênio ligado ao carbono-1 do fragmento ciclopentadienil. Da mesma forma, não se observa por RMN ^{13}C o deslocamento químico do referente ao carbono-1 do fragmento ciclopentadienil. Contudo, acredita-se que o

composto desejado foi obtido e esta anomalia deve-se ao fato de que este hidrogênio ligado ao carbono-1 é relativamente ácido e por conseqüência, pode sofrer troca de deutério em meio como CDCl_3 . Da mesma forma, o hidrogênio não é observado em RMN ^1H e, em RMN ^{13}C este deve ser observado como um tripleto devido ao acoplamento com o deutério, contudo sua baixíssima intensidade dificulta sua observação. Seguramente análises como de espectroscopia de massas e mesmo de RMN, empregando solventes como benzeno- d_6 , poderão auxiliar na completa caracterização do composto. No momento estão sendo realizadas tentativas de obtenção de monocristais deste composto para realização de estudos de difração de raios-X.

O composto **3c**, $(\text{MeO-Ph})_2\text{C}(\text{CpH})(\text{FluH})$, foi analisado apenas por RMN de ^1H e obtido com baixíssimos rendimentos e não totalmente puro. Entretanto, os deslocamentos químicos característicos aos prótons metínico do grupo ciclopentadienil e fluorenil, metilênico do grupo ciclopentadienil e metílico da metoxila dos isômeros majoritário e minoritário foram identificados, levando a se propor a confirmação da síntese do respectivo composto. No momento estão sendo realizados trabalhos na tentativa de purificar-se e melhor caracterizar a mistura.

*Síntese e caracterização do precursor catalítico $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ (**5**) e derivados para substituídos.*

Os complexos metalocênicos do tipo **5**, aqui também chamados de precursores catalíticos, são finalmente sintetizados a partir dos diânions derivado dos compostos do tipo **3** e posteriormente reagidos com a fonte de zircônio, ZrCl_4 , conforme Esquema 4.1. A reação entre os dois sais é feita em suspensão. A etapa mais crítica é a separação do sal LiCl formado e o complexo do tipo **5**, pois o complexo é bastante instável em solução devendo-se manter a mesma a temperaturas inferiores a -20°C . O solvente indicado para extração do meio reacional é o CH_2Cl_2 . O complexo cristaliza a -60°C .

Até o momento somente o composto **5a**, $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$, foi devidamente caracterizado por RMN de ^1H . A instabilidade deste composto é observada na caracterização do complexo por RMN em solução, pois a análise pode ser realizada somente com CD_2Cl_2 . Outros solventes mostraram-se impróprios para a análise. Os dados de RMN ^1H são discutidos segundo a numeração apresentada na Figura 4.4. Observam-se dois tripletos com deslocamentos químicos de 5,80 e 6,37 ppm ($J_{\text{H-H}} = 2,75$ Hz), resultante do acoplamento dos prótons na posição 1 e 2 do grupo C_5H_4 . Os prótons fluorenil 3, 4, 5 e 6 aparecem com padrão de multiplicidade: dubleto, tripleto, tripleto e dubleto com deslocamentos químicos de 6,44,

7,01, 7,59 e 8,21 ppm, respectivamente. A constante de acoplamentos dos dubletos e tripletos são em média 8,2 Hz. Todos os prótons dos substituintes fenil são diastereotópicos e observados como quatro sinais distintos, sendo, respectivamente, 7,46; 7,50; 7,88 e 7,96 ppm.

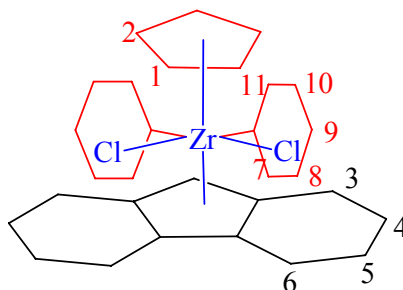


Figura 4.4. Estrutura molecular do composto **5a**, $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$, onde alguns dos carbonos da estrutura são numerados para melhor identificação.

O composto **5b**, $(\text{F-Ph})_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$, foi sintetizado e está em fase de caracterização. Contudo testes preliminares de polimerização mostraram que o complexo obtido é ativo na catálise de polimerização de olefinas (ver item 4.3). O composto é extremamente solúvel, dificultando sua cristalização mesmo a baixíssimas temperaturas.

O composto **5c**, $(\text{MeO-Ph})_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$, não foi obtido devido aos baixos rendimentos obtidos para o composto **3c**, $(\text{MeO-Ph})_2\text{C}(\text{CpH})(\text{FluH})$. Cabe salientar que apesar das dificuldades encontradas para a preparação dos complexos **5b** e **5c**, novas tentativas de síntese estão em andamento no laboratório.

Conclusões preliminares permitem discutir que a modificação do substituinte exerce influências significativas na obtenção e rendimento desses compostos, como também pode se prever que essas mudanças resultarão em alterações nas propriedades estereo e eletrônica dos precursores catalíticos, frente às reações de polimerização.

4.3. PREPARO DOS SISTEMAS CATALÍTICOS SUPOSTADOS

Processos químicos realizados com sistemas catalíticos homogêneos ou heterogêneos apresentam vantagens e desvantagens típicas do processo em si, podendo estar relacionados com uma possível separação do catalisador ao final do processo, controle no número de sítios catalíticos ativos, seletividade da reação, estabilidade térmica do catalisador, etc.⁴ Quando se compara um sistema catalítico molecular com outro do tipo heterogêneo, onde, este último

não pode ser representado por moléculas individuais (como no caso de sais inorgânicos e zeólitas) pode-se imaginar que, numa situação extrema, há um maior controle e conhecimento da estrutural da espécie ativa em sistemas moleculares. Porém catalisadores heterogêneos apresentam, em geral, maior estabilidade térmica e, por conseqüência, permitindo um aumento nas velocidades das reações. Assim, neste contexto, foram realizados estudos de imobilização de estrutura moleculares, com o compostos **5a**, sobre sílica (SiO_2), aliando, de tal modo, controle estrutural do sítio catalítico com estabilidade térmica.

Trabalhos que visam a heterogeneização de sistemas catalíticos a base de metalocenos para polimerização de olefinas, ou melhor, imobilização de compostos metalocênicos, em suportes como sílica e alumina, estão fundamentados em fatores tecnológicos. A imobilização desses complexos evitaria o preparo prévio da solução catalítica, uma vez que esses sistemas metalocênicos são muito instáveis em solução. Outro aspecto relevante, surge da necessidade de diminuir as quantidades de cocatalisador, metilaluminoxano (MAO) que é requerida no processo em fase homogênea, diminuindo, por conseqüência, a quantidade de alumínio presente como contaminante no produto da reação, ou seja, o polímero⁵.

Neste trabalho foram empregados dois modos de imobilização do composto **5a** em sílica: i) imobilização de **5a** diretamente sobre SiO_2 ; e ii) imobilização de **5a** sobre SiO_2 modificada com MAO.

4.3.1 Importância no Tratamento Térmico do Suporte

A sílica empregada como suporte deve ser preparada e previamente tratada para maximizar as propriedades desejadas do sistema catalítico como do produto de reação.

Como já mencionado no Capítulo 2, a presença de sítios silanol isolados é condição necessária para que ocorra a fixação do metaloceno no suporte. Assim, o tratamento térmico da sílica tem como objetivo maximizar a fixação de complexos metalocênicos e, para tanto, há a necessidade de maximizar a formação de sítios silanol isolados, evitar a presença de água adsorvida e de sítios silanol geminais, pois os dois últimos provocam a decomposição do metaloceno e/ou desativação do sistema catalítico.

Estudos anteriores^{6,7,8,9}, permitiram estabelecer as condições de tratamento da sílica mais adequadas para uma apropriada imobilização de metalocenos. O tratamento térmico da sílica a 450°C garante um maior número de grupos silanol isolados acessíveis à imobilização do complexo por fixação do átomo metálico, a Figura 4.5, mostra os resultados obtidos por espectroscopia na região do infravermelho de uma sílica tratada a 450°C e outra a 110°C .

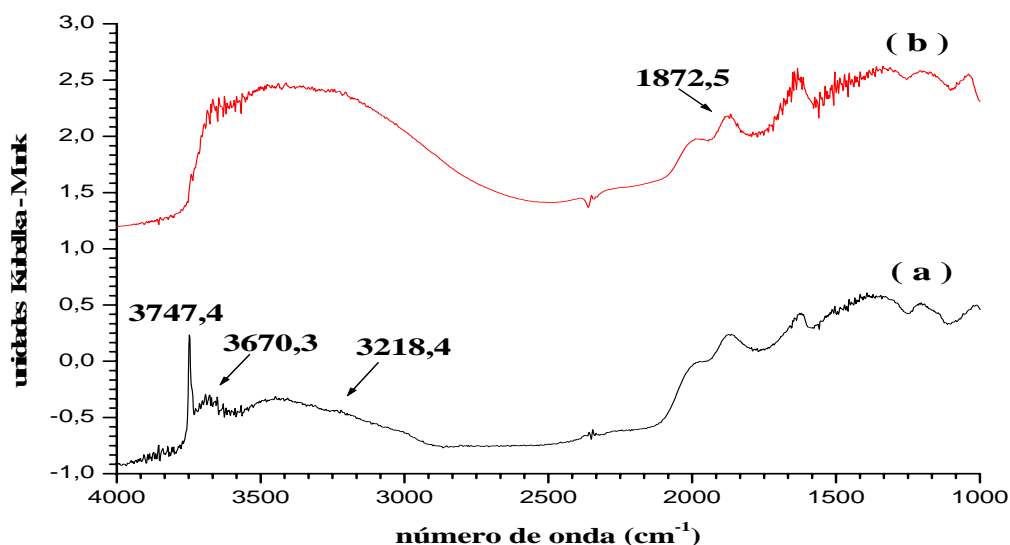


Figura 4.5. Espectro de DRIFTS, (a) sílica desidroxilada a 450°C sob vácuo por 16 h e (b) sílica desidratada a 110°C sob vácuo por 16h.

No espectro de DRIFTS da Figura 4.5a, depois do tratamento térmico da superfície da sílica a 450°C sob vácuo, observa-se a banda relativa à presença de grupos silanol isolados (3747 cm^{-1}). Em comparação, o espectro da Figura 4.5b refere-se a sílica tratada a 110°C, onde tal banda de vibração não é bastante pronunciada. A alta absorção em 3747 cm^{-1} é atribuída ao $\nu_{(\text{O-H})}$ de grupos silanol isolados. Bandas de absorção na região de 3670–3218 cm^{-1} são atribuídas à presença de grupos silanol vicinais, geminais e intraglobulares, onde interações intermoleculares são comuns de ocorrerem. A banda de vibração observada em 1872 cm^{-1} é característica do esqueleto da sílica (siloxano)^{7,10}. Uma representação geral dos grupos presente na sílica é mostrado na Figura 4.6.

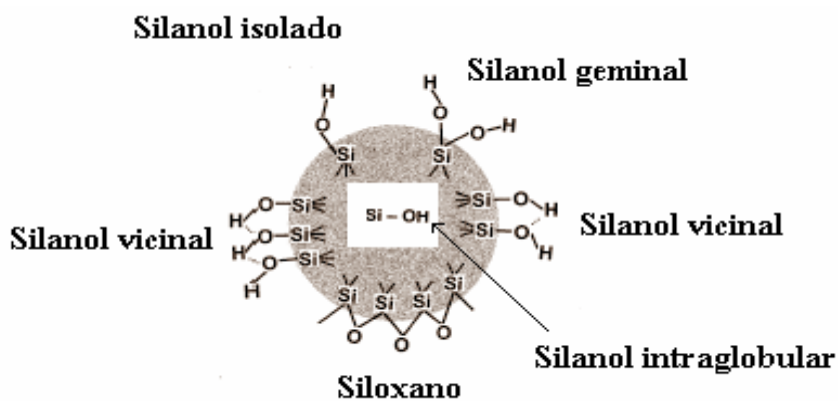


Figura 4.6. Representação esquemática dos grupos silanol e siloxano presentes na sílica.

4.3.2 Imobilização do metaloceno diretamente sobre a sílica - *grafting*

A reação de imobilização via *grafting* do composto **5a**, $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$, sobre sílica (0,5% p/p Zr/SiO_2) foi monitorada por análise de DRIFTS. Por comparação, podemos avaliar o processo de imobilização do metaloceno, a partir do consumo de grupos silanol isolados antes e após a imobilização do complexo. Analisando-se a Figura 4.7 verifica-se que há uma alteração da banda relativa a grupos silanol isolados (3747 cm^{-1}) da sílica desidroxilada a 450°C sob vácuo por 16 h (Figura 4.7a) e sua correspondente, após a sílica sofrer o processo de *grafting* (Figura 4.7b).

A imobilização do complexo **5a**, a partir de uma mistura de 0,5% p/p Zr/SiO_2 , leva a um consumo parcial dos grupos silanol isolados. O surgimento das vibrações em 2987 e 2885 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos C–H do fragmento $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})$.

O controle no consumo de grupos OH dá-se, na prática, por comparação entre as áreas ou altura de bandas correspondente à absorção na região de silanol isolado (3747 cm^{-1}) e uma banda de referência interna, relativa a banda dos siloxanos (1872 cm^{-1}), de natureza invariável^{11,12,13}. O cálculo da razão entre as áreas ou altura do sistema SiO_2 (sílica ativada a 450°C) e Zr/SiO_2 (*grafting*) fornece um parâmetro qualitativo de comparação do número de grupos silanol isolados consumidos na imobilização do metaloceno **5a**. A Tabela 4.1 mostra os resultados obtidos relativo às amostras dos espectros da Figura 4.7.

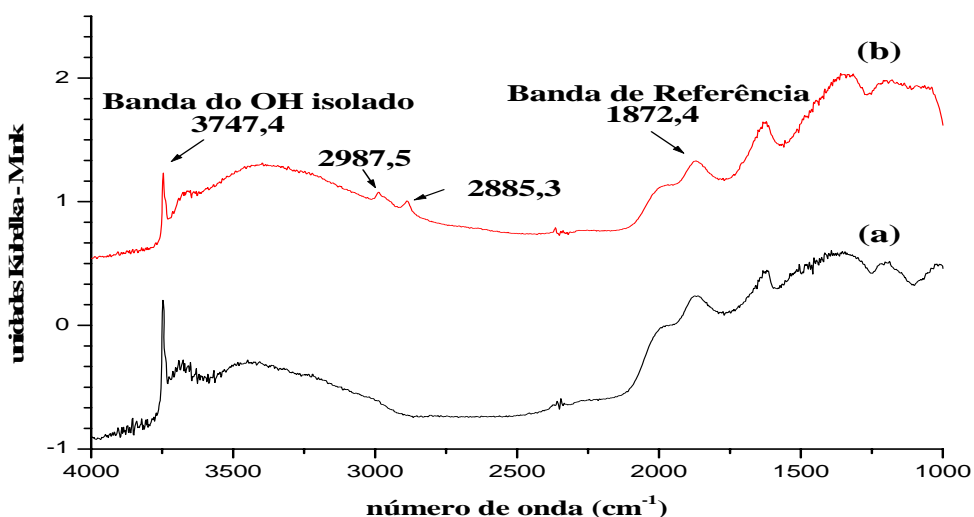


Figura 4.7. Espectros de DRIFTS: (a) sílica desidroxilada a 450°C sob vácuo por 16 h; (b) sílica desidroxilada a 450°C sob vácuo por 16 h seguida de *grafting* 0,5% p/p **5a**/ SiO_2 .

Tabela 4.1. Cálculo da razão do consumo de grupos silanol isolados para o sistema **5a**/SiO₂.

Sistema	$v_{(O-H)}$ silanol isolado / $v_{(O-Si)}$ siloxano	
	Área	Altura
SiO ₂	2,19	4,82
Zr/SiO ₂	2,05	4,22

Esses resultados permitem enunciar, a princípio, que houve a impregnação do metaloceno ao suporte, pois se observa a diminuição relativa da intensidade da banda de estiramento de silanol isolado. Vale ressaltar que o estudo por DRIFTS serve como parâmetro útil na caracterização de interações na superfície, porém não permite determinar qual o teor de metal realmente fixado.

4.3.3 Imobilização do metaloceno **5a** sobre sílica modificada com MAO

A imobilização de **5a** em sílica quimicamente modificada com MAO também foi estudada por DRIFTS. O sistema **5a**/SiO₂/MAO, possui uma etapa a mais de impregnação com MAO (4% p/p Al/SiO₂). A sílica previamente tratada a 450°C é colocada, primeiramente, em contato com uma solução de MAO em tolueno por 1h à temperatura ambiente e os voláteis são retirados sob alto-vácuo. Em seguida o metaloceno é imobilizado via *grafting* (ver Figura 4.8).

Estudos similares ao do sistema anterior (**5a** suportado diretamente sobre a sílica) foram realizados. A adição de MAO, correspondente a 4 % p/p Al sobre a sílica previamente tratada, Figura 4.8 b, leva a um consumo parcial dos grupos silanol isolados. O surgimento das bandas de absorção na região de 2900 cm⁻¹, corresponde aos estiramentos, simétrico e assimétrico, do grupo CH₃.

A adição de Ph₂C(Cp)(Flu)ZrCl₂ (0,5 % p/p Zr/SiO₂) à sílica modificada com MAO, leva novamente ao consumo de grupos silanol isolados, ver Tabela 4.2. Ao mesmo tempo observa-se o surgimento da banda de estiramento CH do fragmento Ph₂C(Cp)(Flu) em 2871 cm⁻¹.

Como já mencionado, esse estudo serve apenas como parâmetro qualitativo de comparação do número de grupos silanol isolados consumidos, mas não é possível obter dados do teor de zircônio fixado.

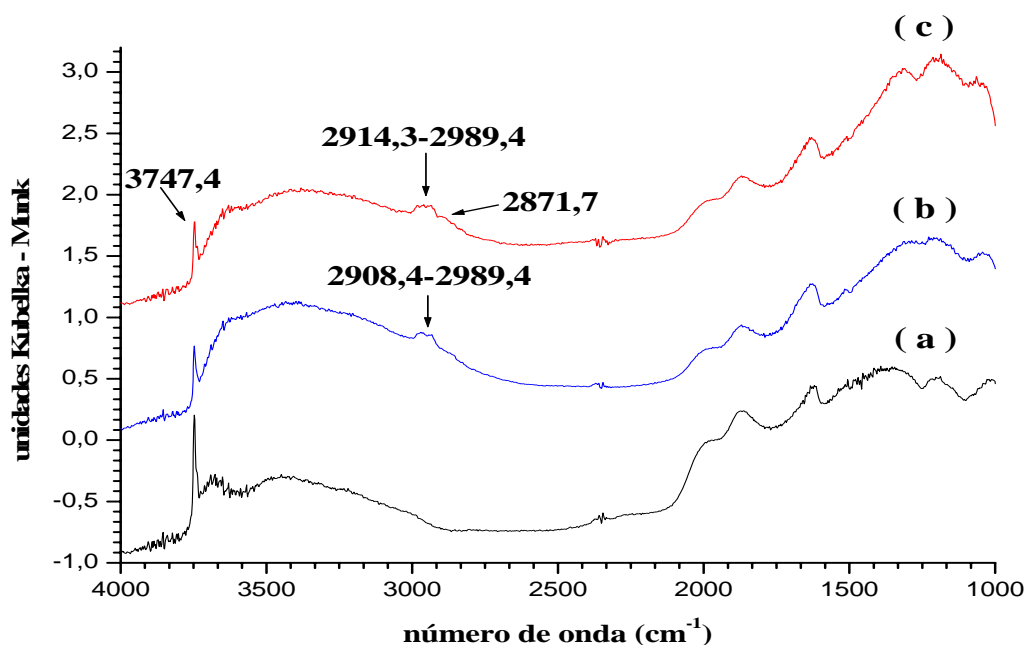


Figura 4.8. Espectro de DRIFTS:(a) sílica desidroxilada a 450°C sob vácuo por 16 h; (b) sílica desidroxilada a 450°C sob vácuo por 16 h seguida de impregnação de MAO 4% p/p Al/SiO₂; (c) amostra impregnada com MAO , seguida de *grafting* do complexo **5a** 0,5% p/p Zr/SiO₂.

Tabela 4.2. Cálculo da razão do consumo de grupos OH para o sistema **5a**/SiO₂/MAO.

Sistema	$\nu_{(O-H)} \text{ silanol isolado} / \nu_{(O-Si)} \text{ siloxano}$	
	Área	Altura
SiO ₂	2,19	4,82
SiO ₂ /MAO	1,78	4,48
Zr/SiO ₂ /MAO	1,50	3,81

O teor de metalloceno fixado, através das reações entre os grupos silanol isolados da superfície e ligantes lábeis do complexo, depende da disponibilidade de sítios de fixação (grupos silanol isolados). Neste caso, fatores de ordem basicamente estérica podem vir a influenciar os teores de imobilização.

A importância de determinar o teor de zircônio fixado é então crucial para avaliar qual o real desempenho do sistema suportado frente às reações de polimerização. Desta forma,

foram realizadas análises de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) e Rutherford Back Scattering (RBS)*.

Análise por EDX de ambos os sistemas, não permitiu quantificar o teor de metal fixado sobre a superfície da sílica, pois o teor de metal fixado deve estar abaixo dos limites de detecção da técnica. Contudo, através de uma técnica mais sensível, RBS, o teor de metal fixado pode ser determinado.

A Figura 4.9 mostra um espectro típico de RBS. A amostra analisada corresponde ao sistema Zr/SiO₂. A análise desse espectro permite calcular os teores de metal imobilizado sobre a sílica. A existência de diferentes platôs no espectro indica a presença de diferentes elementos químicos na amostra e que podem ser identificados, uma vez conhecidos os respectivos canais de energia dos elementos de interesse. A concentração de um dado elemento químico presente na amostra é proporcional ao número de contagens, ou seja, a diferença entre estes platôs é proporcional à quantidade desses elementos presentes na amostra. O espectro da Figura 4.9, indica a presença de oxigênio, silício e zircônio, pois observam-se valores típicos para estes elementos, respectivamente, 732 keV (O), 1138 keV (Si) e 1683 keV (Zr)[†].

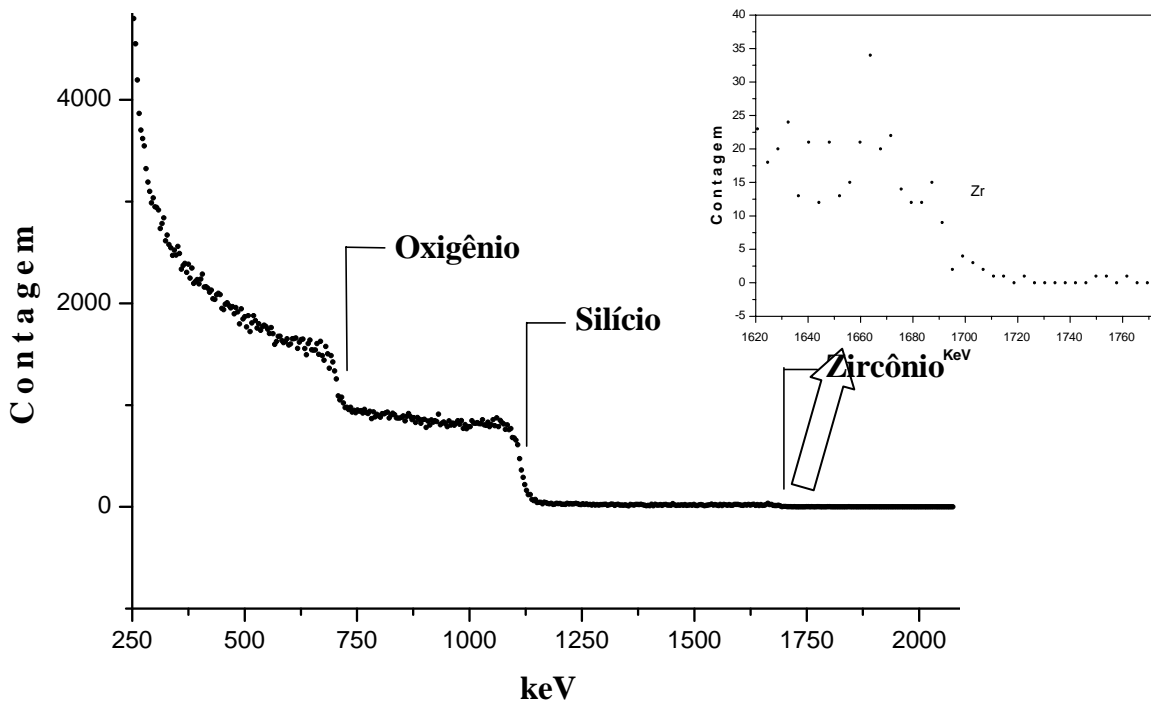


Figura 4.9. Espectro de RBS para o sistema 5a/SiO₂, (Zr/SiO₂).

* Os princípios das respectivas técnicas encontram-se descrito nos anexos deste trabalho.

[†] Maiores detalhes de como proceder à interpretação do espectro encontra-se nos anexos.

As análises por esta técnica mostram que os sistemas catalíticos suportados preparados apresentam teores de metal imobilizado sobre a sílica e sobre a sílica quimicamente modificada com MAO de, respectivamente, 0,22 % p/p para o sistema Zr/SiO₂ e 0,025 % p/p para o sistema Zr/SiO₂/MAO.

Foram realizadas análises de morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com a sílica modificada com MAO, ver Figura 4.10. O objetivo desta análise foi verificar qual a modificação que um provável tratamento da sílica com MAO pode proporcionar à estrutura inicial. Observa-se que a estrutura dos grãos de sílica no sistema **5a**/SiO₂ apresenta um aspecto relativamente cristalino e irregular, tanto em forma quanto em tamanho. Contudo as imagens para o sistema **5a**/SiO₂/MAO não foram obtidas na mesma escala, sendo uma comparação adequada inviável.

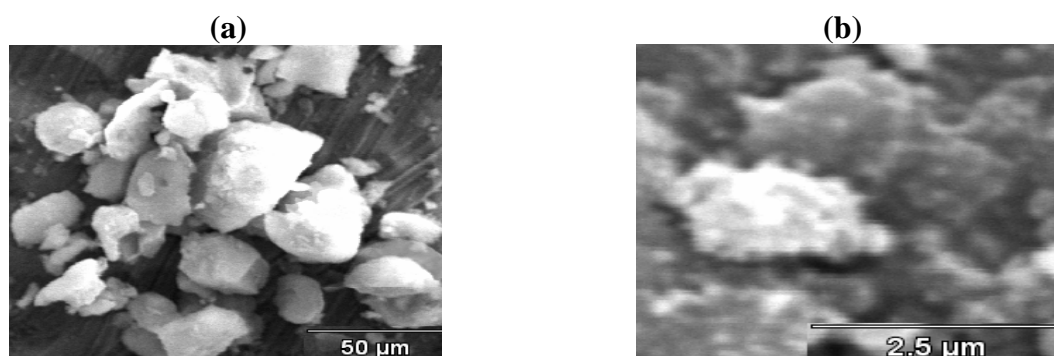


Figura 4.10. Micrografias obtidas por MEV: (a) **5a**/SiO₂; (b) **5a**/SiO₂/MAO

4.4. REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

As reações de polimerização serão apresentadas de acordo com o tipo de reator utilizado e faixas de pressão de eteno. Todos os sistemas estudados apresentam-se bastante sensíveis quanto à presença de impurezas na reação.

Devido à alta sensibilidade dos sistemas catalíticos estudados, as reações de polimerização foram realizadas em pelo menos duas vias, sendo que a variação máxima aceita, em termos de atividade catalítica, em relação a média das vias, foi de 15%.

É importante salientar que não há uma condição básica de otimização do sistema catalítico, pois uma condição para uma alta atividade catalítica pode gerar a obtenção de um polímero cujas características físico-químicas não sejam exatamente as desejadas. Por exemplo, um sistema com alta atividade pode gerar polímeros com massas moleculares muito baixas e/ou polidispersidades muito altas.

4.4.1. Reações à Baixa Temperatura e Pressão

Estas reações foram realizadas, no Instituto de Química da UFRGS, junto ao Laboratório de Catálise Ziegler-Natta, em um reator de vidro encapsulado, com capacidade de 300 mL, acoplado a um banho termostático e equipado com agitação magnética. Este sistema permite a entrada de argônio ou monômero em fluxo contínuo. Este reator é adequado ao estudo de reações de homo- e copolimerização de olefinas à baixa temperatura e pressão.

Somente o precursor catalítico **5a** foi sistematicamente estudado, tanto em meio homogêneo quanto em meio heterogêneo. Foram avaliadas a atividades catalíticas em reações de homopolimerização de eteno e copolimerização eteno/1-hexeno a baixa temperatura e pressão, variando-se a razão molar Al/Zr, sendo MAO o cocatalisador empregado. Além disso, foram avaliadas algumas propriedades físico-químicas do polímero obtido. Os principais resultados estão reunidos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Resultados de polimerização de eteno para o sistema $\text{Ph}_2(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, homogêneo e suportado em condições de baixa temperatura e pressão.

Reação	Sistema	Al/Zr	T_m (°C)	X_c	Atividade ($\times 10^3 \text{ kg PE} \cdot \text{mol Zr}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)
1	5a	500	-	-	nd
2	5a /SiO ₂	500	-	-	nd
3	5a	1000	129	16	0,100
4	5a /SiO ₂	1000	128	7,0	0,020
5	5a	1500	131	49	0,206
6	5a /SiO ₂	1500	131	18	0,010
7	5a	2000	132	37	0,914
8	5a /SiO ₂	2000	130	10	0,450
9	5a	3000	131	43	0,073
10	5a /SiO ₂	3000	133	40	0,068

Condições de polimerização: 1,6 bar de etileno, 60°C, 30 min. / nd = não detectado

Inicialmente pode-se verificar que a quantidade de cocatalisador na razão Al/Zr igual a 500 (Reações 1 e 2 da Tabela 4.3) não permite a ativação do sistema para a obtenção de uma quantidade mínima apreciável de polímero. Isto pode estar relacionado ao fato de que esta quantidade de cocatalisador não é suficiente para gerar a espécie cataliticamente ativa e/ou realizar uma “limpeza” adequada do meio reacional. Contudo, um aumento na quantidade de cocatalisador provoca inicialmente um aumento na atividade catalítica do sistema, contudo

uma maior adição de cocatalisador provoca efeito contrário, tanto para o sistema catalítico homogêneo quanto heterogeneizado, ver Figura 4.11. Observa-se também que um aumento na razão Al/Zr levou a formação de polímeros com ponto de fusão mais elevados e maior cristalinidade.

A partir do gráfico de atividade, mostrado na Figura 4.11, é possível verificar que a razão Al/Zr ideal para atingir-se elevadas atividades é próxima de 2000, tanto para o sistema homogêneo quanto para o heterogeneizado.

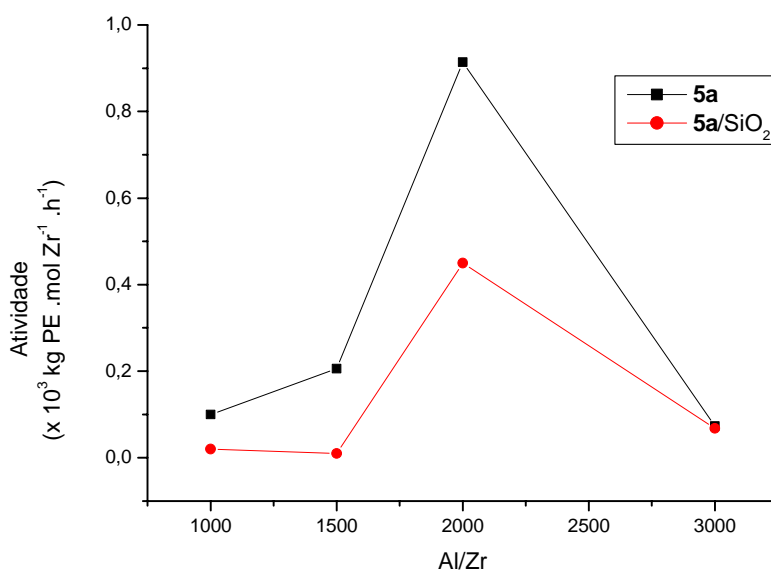


Figura 4.11. Efeito da quantidade de cocatalisador na atividade catalítica para os sistemas catalíticos homogêneos e heterogêneos. Condições de polimerização: 1,6 bar de etileno, 60°C, 30 min.

Cabe lembrar neste ponto, que a cristalinidade de um polímero pode ser conceituada como um arranjo ordenado e uma repetição regular de estruturas atômicas ou moleculares, no espaço. A partir da análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) a entalpia de fusão, correspondente a área do pico endotérmico no segundo ciclo de aquecimento, pode ser calculada e correlacionada ao grau de cristalinidade do polímero (Xc), segundo a equação 4.1.

$$\%Xc = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100\%}} \times 100 \quad \text{eq. 4.1}$$

onde %Xc é o grau de cristalinidade em percentagem, ΔH_f é a entalpia de fusão do polímero obtido através da análise de DSC e $\Delta H_{100\%}$ é a entalpia de fusão para o polietileno de alta densidade (PEAD) 100% cristalino, cujo valor é igual a 293 J/g¹⁴

Como tendência geral, os sistemas homogêneo e heterogêneo (gráficos apresentados na Figura 4.11) têm comportamento muito semelhantes frente as reações de polimerização. Estudos anteriores¹⁵ comprovam que a baixa atividade do sistema suportado pode estar relacionada a reações laterais entre sítios metálicos durante a imobilização do metaloceno, resultando em um menor número de sítios ativos.

Aparentemente, a condição mais indicada para uma elevada atividade é aquela cuja razão molar Al/Zr é de aproximadamente 2000 (Reações 7 e 8 da Tabela 4.3).

Reações de Copolimerização

Foram realizadas alguns testes catalíticos em condições de copolimerização de eteno/1-hexeno. As condições de reação empregadas foram aquelas que proporcionaram maior atividade catalítica nas reações de homopolimerização de eteno, ou seja, pressão 1,6 bar de eteno, temperatura de reação de 60°C, tempo de reação 30 min, razão Al/Zr de 2000.

A Tabela 4.4 mostra os principais resultados obtidos no estudo da reação de copolimerização de eteno/1-hexeno, a temperatura e pressão relativamente baixas. Além disso, algumas propriedades físico-químicas dos polímeros foram avaliadas.

Observa-se um aumento relativo da atividade catalítica do sistema homogêneo com a adição de comonômero no meio reacional (Reações 1 e 3 da tabela 4.4). Porém, a adição relativa de uma grande quantidade de comonômero provoca uma diminuição da atividade catalítica do sistema heterogêneo. Nessas condições a diminuição de atividade pode ser atribuída a dificuldade de acesso do comonômero (1-hexeno) aos sítios ativos de polimerização.

Cabe salientar que a adição de comonômero provoca a formação de ramificações laterais na cadeia principal do polímero. Essas ramificações provocam uma diminuição na cristalinidade do polímero formado, diminuindo sensivelmente os respectivos pontos de fusão e cristalização. Por este motivo nas reações 2 e 3 da Tabela 4.4 não são verificados os valores de T_m e X_c , pois os polímeros obtidos são extremamente amorfos e sua temperatura de fusão não é facilmente detectada.

A Figura 4.12 mostra imagens fotográficas típicas de copolímeros de eteno/1-hexeno (a) e do homopolímero de eteno (b) isolados, nestas condições, após reação. Pode-se verificar que os copolímeros apresentam um aspecto elastomérico, e por conseqüência espera-se obter com baixa cristalinidade e ponto de fusão. O grau de incorporação do comonômero 1-hexeno está sendo avaliado por análises de RMN ¹H a alta temperatura.

Tabela 4.4. Resultados de copolimerização de eteno/1-hexeno para o sistema **5a**/MAO, homogêneo e suportado em condições de baixa temperatura e pressão.

Reação	Sistema	T _m (°C)	X _c	Atividade (x 10 ³ kg PE .mol Zr ⁻¹ .h ⁻¹)
1	5a ^b	106	2,9	6,60
2	5a /SiO ₂ ^b	-	-	0,51
3	5a ^c	-	-	8,38
4	5a /SiO ₂ ^c	128	2,6	0,01

Condições de polimerização: pressão 1,6 bar de eteno, ^b 5 mL de 1-hexeno, ^c 10 mL de 1-hexeno, temperatura 60°C, 150 mL de solvente, tempo de reação 30 min.



Figura 4.12. Imagens fotográficas dos (a) copolímero de eteno/1-hexeno e (b) homopolímero de eteno.

4.4.2. Reações sob Condições Intermediárias de Pressão e Altas Temperaturas

Estas reações foram realizadas, no Instituto de Química da UFRGS, junto ao Laboratório de Catálise Ziegler-Natta, em um reator da Büchiglasuster provido de agitação magnética, acoplado a um banho termostático e um sistema de aquisição de dados que permite monitorar temperatura, pressão e velocidade de agitação do sistema. Este reator é adequado ao estudo de reações de homo- e copolimerização de olefinas a altas temperaturas e pressões.

Somente o precursor catalítico **5a** foi sistematicamente estudado, tanto em meio homogêneo quanto em meio heterogêneo. Foram avaliadas a atividades catalíticas em reações de homopolimerização de eteno e copolimerização eteno/1-hexeno a altas temperaturas e pressão de 5 bar, variando-se a razão molar Al/Zr, sendo MAO o cocatalisador empregado. Além disso, foram avaliadas algumas propriedades físico-químicas do polímero obtido. Os principais resultados estão reunidos na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Resultados de polimerização de eteno para o sistema $\text{Ph}_2(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, homogêneo e suportado, em condições intermediárias de pressão e altas temperaturas.

Reação	Sistema	Al/Zr	T _p (°C)	T _m (°C)	X _c	Atividade (x 10 ³ kg PE .mol Zr ⁻¹ .h ⁻¹)
1	5a	3000	100	132	44	4,16
2	5a /SiO ₂	3000	100	133	43	3,41
3	5a	3000	120	128	50	6,19
4	5a /SiO ₂	3000	120	131	34	3,08
5	5a	2000	120	126	44	5,58
6	5a /SiO ₂	2000	120	130	48	1,31
7	5a	2000	160	125	39	2,25
8	5a /SiO ₂	2000	160	130	12	1,22

Condições de polimerização: 5 bar de etileno, 30 min.

Nas reações a pressões e temperaturas mais elevadas, em geral, observam-se um aumento da atividade catalítica comparado às condições reacionais de baixas temperaturas e pressões, Tabela 4.3. Esse incremento de atividade dá-se, provavelmente, ao aumento das constantes de velocidade de reação e a um aumento da concentração de monômero do meio, devido ao aumento da pressão. O aumento da razão molar Al/Zr de 2000 para 3000, para o sistema homogêneo, não teve efeito significativo na atividade do catalisador (Reações 3 e 5 da Tabela 4.5), porém os polímeros obtidos com razão molar Al/Zr = 3000, apresentaram maiores ponto de fusão e cristalinidade, provavelmente, este fenômeno deve-se a um maior controle da inserção da olefina provocado pelo aumento relativo do contra-íon (**MAOCl₂⁻**).

O aumento da razão molar Al/Zr de 2000 para 3000 sobre o sistema suportado causa efeito mais pronunciado sobre a atividade catalítica (Reações 4 e 6 da Tabela 4.5). O acréscimo da atividade deve estar relacionado a um aumento no número de sítios ativos, anteriormente “dormentes”.

No entanto, verifica-se que com o aumento de temperatura nas reações do sistema heterogeneizado, a influência sob a diminuição da atividade catalítica é menos pronunciada se comparado com o sistema homogêneo. Isso se deve ao ganho de estabilidade térmica do metaloceno suportado, como já mencionado.

Reações de Copolimerização

Todo os testes catalíticos na copolimerização de etileno/1-hexeno, foram baseados na razão molar Al/Zr correspondente a 2000, pois quantidades superiores a esta, tornam o processo inviável economicamente para a sua implementação em escala industrial. A Tabela 4.6 mostra os principais resultados obtidos no estudo da copolimerização de eteno/1-hexeno a temperatura e pressão intermediárias, além de algumas propriedades físico-químicas dos polímeros.

Tabela 4.6. Resultados de copolimerização de eteno/1-hexeno para o sistema $\text{Ph}_2(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, homogêneo e suportado, em condições intermediárias de pressão e altas temperaturas.

Reação	Sistema	Al/Zr	T_p (°C)	T_m (°C)	X_c	Atividade ($\times 10^3 \text{ kg PE} \cdot \text{mol Zr}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)
1	5a ^b	2000	120	114	32	6,81
2	5a /SiO ₂ ^b	2000	120	124	24	0,07
3	5a ^c	2000	120	105	4,5	8,33
4	5a /SiO ₂ ^c	2000	120	128	4,9	1,67

Condições de polimerização: pressão 5 bar de eteno, ^b 5 mL de 1-hexeno, ^c 10 mL de 1-hexeno, 300 mL de solvente, tempo de reação 30 min.

Nas condições de reação estudadas, o aumento da quantidade de 1-hexeno provoca um efeito semelhante sobre a atividade catalítica do sistema homogêneo e suportado, assim como nas propriedades físico-químicas do polímero formado, como já observado no sistema de polimerização anterior. Vale ressaltar que se encontra em fase de estudos experimentais por RMN, a determinação do grau de incorporação de 1-hexeno.

4.4.3. Reações a Alta Temperatura e Pressão

Estas reações foram realizadas, no Instituto de Química da UFBA, junto ao Laboratório de Catálise, em um reator Parr equipado com agitação mecânica, um termopar, sistema de medida de pressão e uma válvula de entrada. Este reator é adequado ao estudo de reações de polimerização de olefinas a altas pressões.

Somente o precursor catalítico **5a**, $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$, foi sistematicamente estudado. Foram avaliados a atividade catalítica em reações de homopolimerização de eteno a altas temperaturas e pressões, variando-se a razão molar Zr/B/Al e a temperatura de polimerização. Além disso, foram avaliadas algumas propriedades físico-químicas dos

polímeros obtidos. Foi dado enfoque as reações de polimerização a temperatura de 150°C pois o objetivo é obter resultados de polimerização a condições mais drásticas.

Neste item, o sistema catalítico estudado é um sistema livre de aluminoxanos, neste caso conhecido como ternário, pois são adicionados no meio reacional o precursor catalítico (5a), [PhNHMe₂][B(C₆F₅)₄] (co-ativador) e (*i*-Bu)₃Al (TIBA, cocatalisador). A Tabela 4.7 mostra os principais resultados obtidos no estudo da homopolimerização de eteno a altas temperaturas e pressões, além de algumas propriedades físico-químicas dos polímeros obtidos.

Tabela 4.7. Resultados de polimerização de eteno para o sistema ternário Ph₂(Cp)(Flu)ZrCl₂/ [PhNHMe₂][B(C₆F₅)₄]/ TIBA em condições de alta temperatura e pressão.*

Reação	Zr/B/Al	Tp (°C)	M _w x 10 ³	M _w /M _n	T _m (°C)	X _c	Activity (x 10 ³ kg PE . molZr ⁻¹ . h ⁻¹)
1	1/0/250	150	-	-	132	31	0,44
2	1/2/250	150	54,5	4,0	129	66	3,40
3	1/4/250	150	17,0	2,8	129	67	4,61
4	1/6/250	150	22,1	3,3	128	60	5,72
5	1/6/250	130	12,0	2,9	130	62	13,2
6	1/6/250	170	58,5	35	125	39	1,14
7	1/8/250	150	9,5	2,1	122	19	3,40
8	1/2/500	150	9,3	12	128	79	3,47

*Condições de polimerização: pressão de 20 bar; tempo de reação de 5 min; 50 mL de solvente; 5,6 mg de catalisador.

Inicialmente pode-se verificar que o incremento da quantidade de cocatalisador (Reações 2 e 8 da Tabela 4.7) não provoca um aumento significativo na atividade catalítica do sistema, sugerindo que uma determinada e relativamente pequena quantidade de alquilalumínio é suficiente para alquilar e “limpar” o meio reacional¹⁶. Contudo, o aumento na quantidade de cocatalisador provocou um aumento na massa molecular (M_w), da polidispersidade e cristalinidade do polímero.

Verifica-se também que há uma pequena influência da quantidade de co-ativador presente no meio reacional sobre a atividade catalítica do sistema e este efeito pode ser melhor visualizados a partir do gráfico da Figura 4.13. Aparentemente, a condição mais indicada para uma maior atividade é aquela cuja razão molar Zr/B/Al é de aproximadamente 1/6/250 (Reação 4 da Tabela 4.7). Cabe salientar que a ausência de co-ativador leva a um

forte decréscimo da atividade, visto que não há a formação de espécies cataliticamente ativas catiônicas estáveis nestas condições de reação.

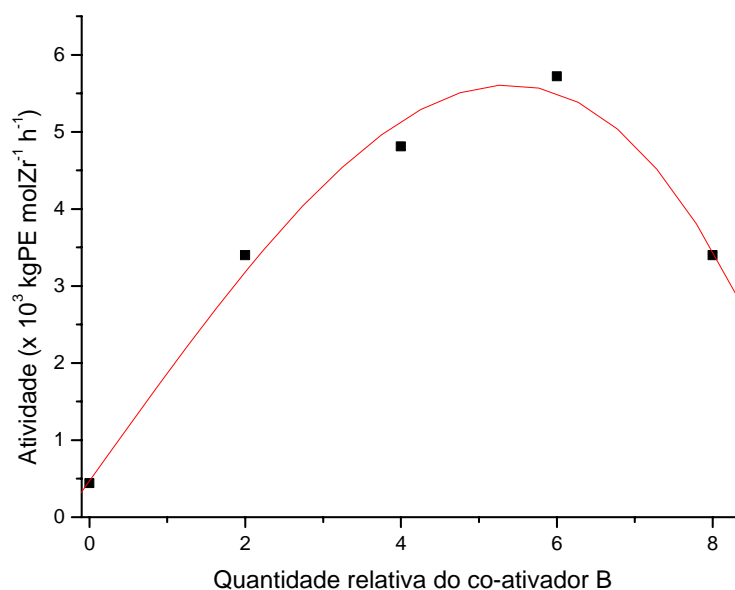


Figura 4.13. Efeito na quantidade de co-ativador no meio reacional. Condições de reação: temperatura de reação= 150°C, pressão= 20 bar, tempo de reação= 5 min.

Contudo, observa-se que diferentes quantidades de co-ativador provoca alterações significativas nas características do polímero obtido, principalmente no que diz respeito à M_w , ver Reações 1, 2, 3, 4 e 7 da Tabela 4.7. Foram realizadas, também, análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV ou SEM em inglês) desses polímeros, mostrando que a presença ou não do co-ativador provoca uma grande alteração no aspecto morfológico do polímero,¹⁷ ver Figura 4.14. O polímero obtido a razão Zr/B/Al = 1/0/250 apresenta-se com características relativamente amorfas, porém nas mesmas condições reacionais e na presença de co-ativador obtém-se um polímero na forma de lamelas.

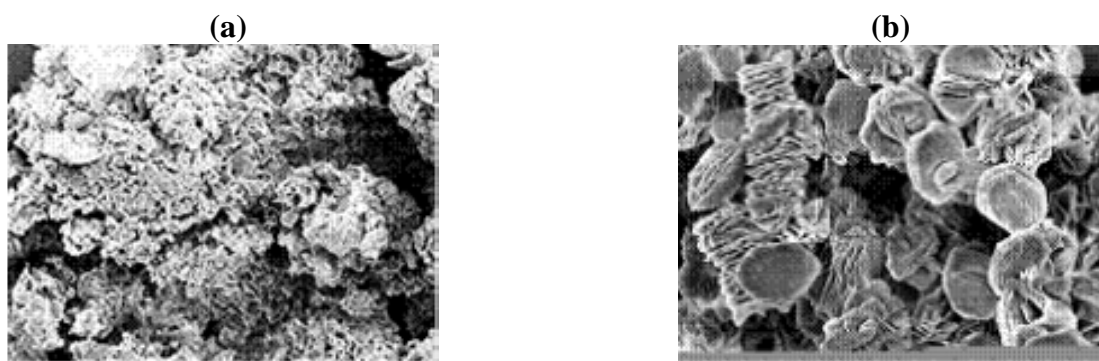


Figura 4.14. Micrografias MEV, aumento de 300x: a) Zr/B/Al = 1/0/250; b) Zr/B/Al = 1/6/250. Condições de reação: temperatura de reação 150 °C, pressão= 20 bar, tempo de reação= 5 min.

A *temperatura da reação* é a variável mais sensível no que diz respeito a atividade catalítica do sistema e nas características do polímero obtido. Yano e colaboradores demonstraram que o sistema ternário $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2/ [\text{PhNHMe}_2.\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/ \text{TIBA}$ tem baixa atividade catalítica a temperaturas de polimerização normalmente empregadas para sistemas metalocênicos, ou seja, entre 40 e 80°C.

A Figura 4.15 mostra o gráfico de atividade catalítica *versus* temperatura de reação, construído a partir dos resultados da Tabela 4.1 (Reações 4, 5 e 6). Apesar do sistema apresentar atividade catalítica superior a vários outros sistemas metalocênicos a temperaturas acima de 100°C, observa-se que, a temperaturas muito elevadas, há um decréscimo na atividade. Esta queda da atividade catalítica deve estar relacionada, muito provavelmente, a decomposição das espécies ativas do sistema.

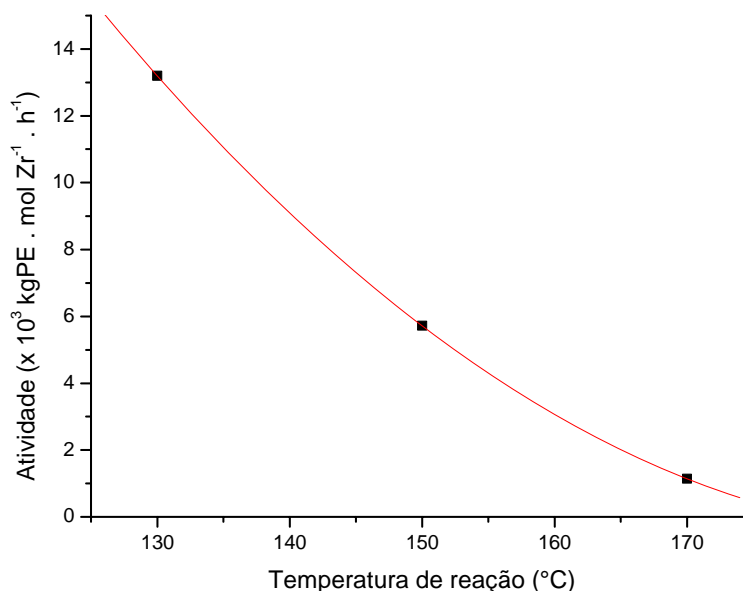


Figura 4.15. Efeito da temperatura de reação na atividade do sistema. Condições de reação: razão molar $\text{Zr/B/Al} = 1/6/ 250$, pressão= 20 bar, tempo de reação= 5 min.

Com relação às propriedades dos respectivos polímeros, verifica-se que a temperatura de polimerização de 170°C, ocorre um acréscimo da massa molecular do polímero e com grande polidispersidade.

A Figura 4.16 mostra as micrografias obtidas por MEV. Verifica-se que o aspecto geral dos polímeros obtidos a temperaturas de 150 e 170°C é diferente. O polímero obtido a temperatura de 150°C apresenta-se sob a forma de lamelas em toda a sua extensão; por outro lado aquele obtido a temperatura de 170°C apresenta-se na forma de lamelas retorcidas ou com características amorfas.

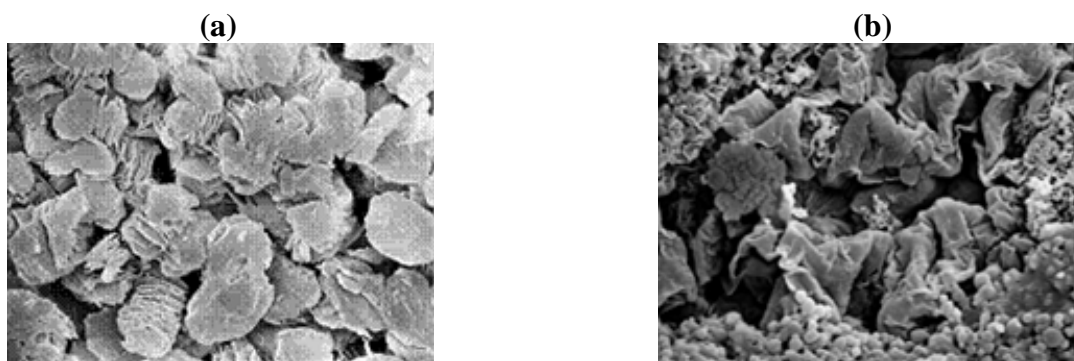


Figura 4.16. Micrografias MEV, aumento de 300x: a) polietileno obtido a temperatura de polimerização de 150°C; b) polietileno obtido a temperatura de polimerização de 170°C. Condições de reação: razão molar Zr/B/Al = 1/6/ 250, pressão= 20 bar, tempo de reação= 5 min.

4.5 REFERÊNCIAS

- ¹ Yano, A.; Sone, M.; Hasegawa, S.; Sato, M.; Akimoto, A. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 933;
- ² Razavi, A.; Atwood, J. L. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 117;
- ³ Meneghetti, M. R.; Forte, M. C.; Dupont, J.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia* **1997**, *7*, 30;
- ⁴ Masters, C. “*Homogeneous Transition –metal Catalysis – a gentle art*”. Chapman and Hall, London, **1981**;
- ⁵ Razavi, A., *C. R. Acad. Sci. Chem. Série IIC*, **2000**, *3*, 615;
- ⁶ Santos, J. H. Z.; Stedile, F. C.; Dupont, J.; Forte, M. C.; Dorneles, S., *Macromol. Chem. Phys.*, **1997**, *198*, 3529;
- ⁷ Haag, M. C.; Dupont, J.; Stedile, F. C.; Santos, J. H. Z.; *J. Mol. Catal A: Chemical* **2003**, *197*, 223;
- ⁸ Santos, J. H. Z.; Stedile, F. C.; Greco, P. P., *J. Mol. Catal A: Chemical* **2003**, *197*, 233;
- ⁹ Santos, J. H. Z.; Krug, C.; Rosa, M. B.; Stedile, F. C.; Dupont, J.; Forte, M. C., *J. Mol. Catal A: Chemical* **1999**, *139*, 199;
- ¹⁰ Vansant, E. F.; Van der Voort, P.; Vrancken, K.C.; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1994**, *93*, 66;
- ¹¹ Gardella, D. A.; Jiang, D. Z.; Eyring, E. M.; *Appl. Spectrosc.*, **1983**, *37*, 131;
- ¹² Leyden, D. E.; Shreedhara, R. S.; Blitz, J. P.; Atwater, J. B., *Microchem. Acta Wien*, **1988**, *2*, 53;
- ¹³ Gorski, D.; Klemm, E.; Fink, P.; Hörhold., *J. Collid Interface Sci.* **1988**, *126*, 445;
- ¹⁴ Wilfong, D. L.; Knight, G. W., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **1990**, *28*, 861;
- ¹⁵ Alt, H. G.; Schertl, P.; Koppl., *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *568*, 263;
- ¹⁶ Gotz, C.; Rau, A.; Luft, G, *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, *287*, 16;
- ¹⁷ Yano, A.; Hasegawa, S.; Yamada, S.; Akimoto, A. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, *148*, 77.

CONCLUSÕES

CONCLUSÕES

No que diz respeito aos complexos e ligantes sintetizados, a modificação do substituinte exerceu influência significativa na obtenção e rendimento desses compostos. As três etapas de reação que levam à formação do precursor catalítico $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$, foram todas obtidas com bons rendimentos e caracterizadas satisfatoriamente por RMN de ^1H e ^{13}C . Em contraste, o complexo $(\text{F-Ph})_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$, até então não teve sua estrutura molecular completamente elucidada, embora tenha apresentado atividade na homopolimerização do eteno.

O ligante $(\text{MeO-Ph})_2\text{C}(\text{CpH})(\text{FluH})$ foi obtido com rendimento consideravelmente baixo e sua purificação até o momento mostrou-se difícil. O ligante $(\text{F-Ph})_2\text{C}(\text{CpH})(\text{FluH})$ foi obtido com rendimento razoável, porém sua estrutura não está totalmente elucidada.

O complexo $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$, sistematicamente estudado em reações de polimerização homogênea e heterogênea, mostrou-se ativo na homo- e copolimerização de eteno. O estudo dos sistemas catalíticos, em presença de MAO como cocatalisador, em condições de baixa temperatura e pressão, mostrou que as maiores atividades foram obtidas na razão molar $\text{Al/Zr} = 2000$. Em condições de temperaturas mais elevadas e sob pressão de 5 bar, as maiores performances foram observadas na razão molar $\text{Al/Zr} = 3000$.

O catalisador $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ foi imobilizado diretamente sobre a sílica, sem e com presença de MAO, e teve sua performance catalítica comprovada, como citado acima. A sua caracterização, na forma imobilizada foi realizada por DRIFTS. Mesmo com o baixo teor de metal fixado na sílica quimicamente modificada com MAO para o sistema $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{SiO}_2/\text{MAO}$, 0,025 % p/p Zr/SiO_2 , determinado por RBS, o sistema foi potencialmente ativo. Porém o sistema $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{SiO}_2$ mostra-se mais promissor, provavelmente devido ao maior teor de metal incorporado. Em geral o processo de imobilização do complexo em sílica leva à obtenção de um sistema catalítico menos ativo, contudo o aumento da temperatura de reação não leva a uma significativa desativação. Isto pode indicar que os sistemas suportados geram sítios ativos com maior estabilidade térmica.

O sistema ternário catalítico $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2 / \text{PhNMe}_2\text{H.B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4 / (\text{i-Bu})_3\text{Al}$, mostrou-se ativo na polimerização de etileno, sob alta temperatura e pressão. A indispensável utilização do co-ativador foi comprovada pela baixa atividade catalítica apresentada pelo

sistema sem sua presença. As variações nas razões Zr/B/Al influenciam fortemente na atividade, bem como nas características do polímero obtido.

Em termos de perspectivas, existem algumas caracterizações e testes reacionais que deverão ser realizados objetivando elucidar e ampliar a aplicabilidade desses sistemas catalíticos. Isto será objeto de próximos trabalhos que deverão ser conduzidos nessa linha de pesquisa, no Grupo de Catálise e Reatividade Molecular.

ANEXOS

PRINCÍPIOS TEÓRICOS DAS TÉCNICAS ANALÍTICAS

Espectroscopia Infravermelho-Visível (IV-Vis)¹

A chamada radiação infravermelha (IV) corresponde à parte do espectro situada entre as regiões do visível e das microondas, Figura 1. A porção de maior utilidade para análises de compostos orgânicos, levando em consideração que o número de onda é $1/\lambda$, está situada entre 4000 e 400 cm^{-1} .

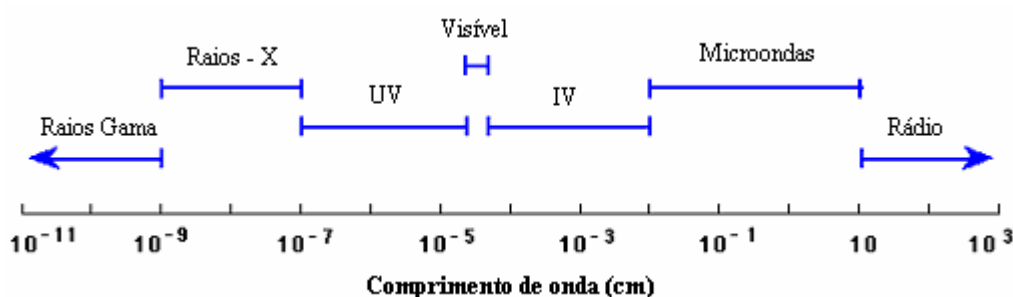
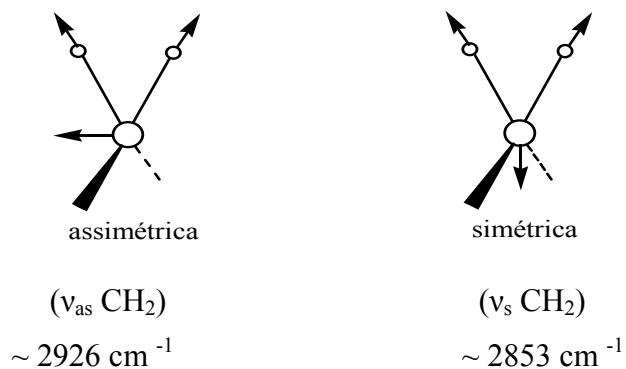


Figura 1: Espectro eletromagnético.

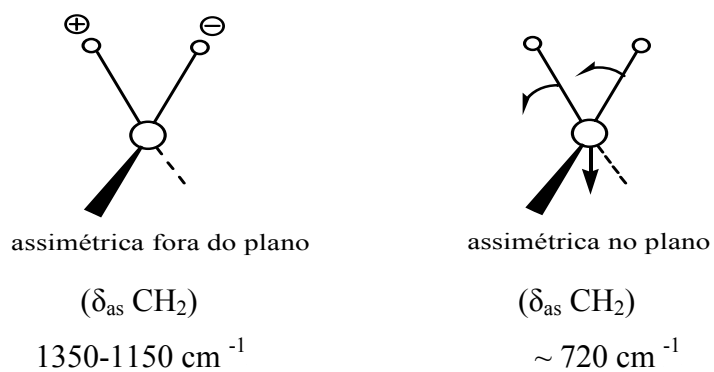
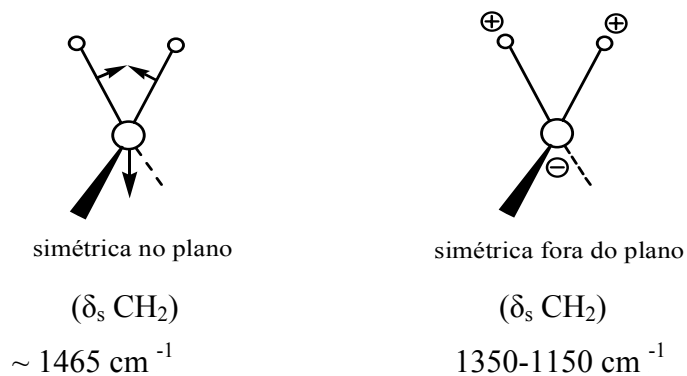
Do ponto de vista teórico, a radiação no infravermelho menor do que aproximadamente 100 cm^{-1} , quando absorvida por uma molécula orgânica converte-se em energia de rotação molecular. O processo de absorção é quantizado e, em consequência, o espectro de rotação das moléculas consiste em uma série de linhas.

A radiação infravermelha na faixa aproximada de 10000 a 100 cm^{-1} quando absorvida, converte-se em energia de vibração molecular. Figura 2. O processo é também quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas ao invés de linhas, porque a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis de energia rotacional. As linhas se sobrepõem dando lugar às bandas. São estas bandas de vibração-rotação, particularmente as que ocorrem entre 4000 e 400 cm^{-1} , que utilizaremos na interpretação dos espectros.

¹ Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 5ª edição. Editora Guanabara Koogan S.A. 1991;



Vibrações de Estiramento



Vibrações de deformação angular

Figura 2: Modos vibracionais para um grupo CH_2 (+ e – indicam movimento perpendicular ao plano da página)

As posições das bandas no espectro de infravermelho serão apresentadas aqui em número de ondas (ν), cuja unidade é o centímetro inverso (cm^{-1}) em função das suas intensidades em transmitância, absorvância ou refletância.

Espectroscopia Infravermelha com Transformada de Fourier por Refletância Difusa (DRIFTS)^{2,3}

Esta técnica foi desenvolvida e aplicada para examinar absorção superficial de um dado volume de amostra. Quando a radiação infravermelha interage com a superfície de uma amostra sólida, parte da radiação é parcialmente refletida e outra parcialmente transmitida, quando ocorre o fenômeno de reflexão dois tipos de radiação podem ocorrer. Reflexão difusa e especular. A componente especular, é a radiação refletida ou refratada diretamente da superfície e que não é absorvida. A reflexão difusa é a radiação que penetra na amostra e dele emerge. O acessório para DRIFTS é projetado para minimizar a componente especular e maximizar a componente difusa.

As posições das bandas no espectro serão representadas em número de onda (ν), cuja unidade é o centímetro inverso (cm^{-1}) em função da sua intensidade em absorvância (u.a).

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é basicamente uma outra forma de absorção de energia semelhante à espectrometria de infravermelho. Sob condições apropriadas em um campo magnético uma amostra pode absorver radiação eletromagnética na região de rádio frequência (rf), em uma frequência governada pelas características estruturais da amostra $< 10^8$ Hz. Como os núcleos possuem carga. Em alguns casos essa carga pode girar em torno do eixo nuclear gerando um dipolo magnético nuclear (μ) ao longo do eixo, Figura 3.

² Maulhardt, H.; Kunath, D. *Talanta*, **1982**, 29,237;

³ Walls, J. M.; Smith, R. *Surface Science Techniques*. Oxford: Pergamon, 1994, 57;

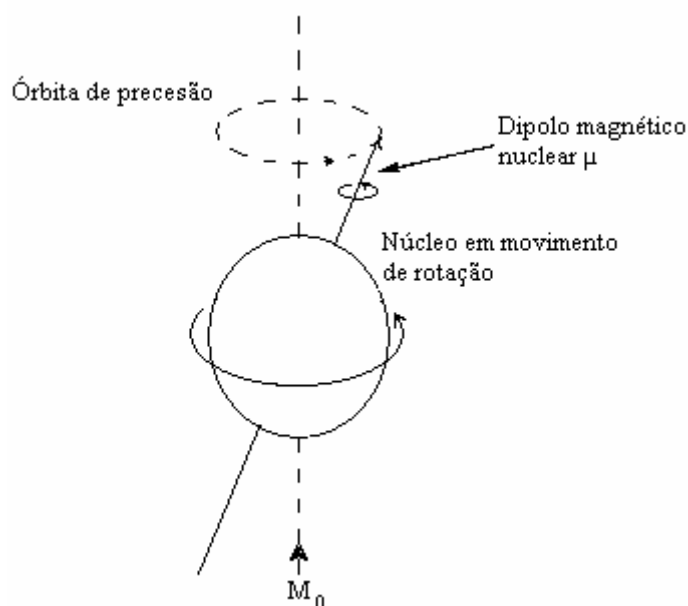


Figura 3: Movimento de precessão sob a ação de um campo magnético externo M_0 .

O momento angular da carga em movimento pode ser descrito em termos de “número de spin” I , que pode assumir valores de 0, $\frac{1}{2}$, 1, $\frac{3}{2}$ etc. Porém, apenas os núcleos de isótopos de número de spin, I , que possuem distribuição de carga uniforme sofrerão influência do campo magnético aplicado (M_0). Como os núcleos de ^1H e ^{13}C possuem essas propriedades, ou seja, $I = \frac{1}{2}$, são os amplamente mais utilizados na identificação e caracterização de moléculas. Embora outros núcleos como, por exemplo, ^{17}O , ^{27}Al ($I = 5/2$) e ^{29}Si ($I = 1/2$) também possuam tais características.

O espectro de RMN é um registro gráfico das frequências dos picos expressas em ppm (δ) contra suas intensidades.

Espectrometria de Massas (EM)^{1,4}

Na técnica de ionização por impacto de elétrons (IE), mais comumente usada, utiliza-se um feixe de alta energia gerado pela lâmpada de tungstênio ou de filamento de rênio da ordem de 70 eV para bombardear as amostras previamente vaporizadas, o resultado do impacto dos elétrons é dado como um espectro de íons separados na base da razão massa/carga (m/z). O evento mais simples que pode ocorrer em fase gasosa é a remoção de

⁴ Allinger, N. L.; Cava, M. P.; Jongh, D. C.; Johnson, C. R.; Lebel, N. A.; Stevens, C. L. *Organic Chemistry*. 1976, Worth Publishers, Inc. New York, New York;

um único elétron pelo feixe, com formação do íon molecular, um cátion radical ($M^{\bullet+}$). Figura 4.

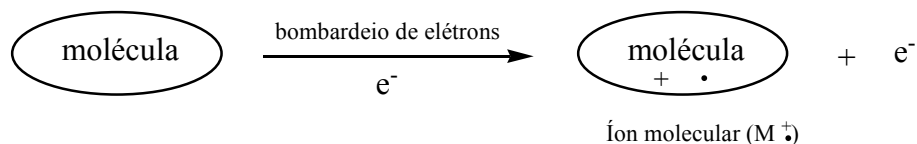


Figura 4: Representação esquemática da formação do íon molecular

A maior parte desses íons desintegra-se em $10^{-10} - 10^{-3}$ s, dando no caso mais simples, um fragmento carregado positivamente e um radical. Assim, forma-se um certo número de fragmentos iônicos que podem ser posteriormente decompostos em fragmentos menores.

Os espectros são um registro gráfico da razão massa-carga (m/z) em função das intensidades relativas.

Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio X (EDX)⁵

A primeira necessidade da microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma fonte de iluminação, para isto é necessário um filamento, geralmente de tungstênio (W), o qual quando aquecido emite feixe de elétrons, que opera em uma faixa de tensões de aceleração de 0,5 a 30 kV. A interação desse feixe de elétrons de alta energia com a superfície da amostra poderá ocorrer à ionização dos átomos pelo arrancamento de elétrons das camadas internas, ocasionando o decaimento do estado de ionização, emissão de elétrons Auger e raios-x, o resultado é um espectro de distribuição de energias característico de cada elemento químico.

Na espectroscopia de energia dispersiva de raio-x, fótons com energias correspondentes ao espectro de raio-x atingem o detector de EDX quase que simultaneamente, possibilitando analisar todos os comprimentos de onda também de modo simultâneo. A Tabela 1, descreve as principais características da EDX.

⁵ Cullity, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*, 3ª ed., 1967, cap 3, pag 78; Goldstein, J. I.; Romis, A.D.; Newbure, D.E. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*; 2ª ed., 1994, cap. 2, pag 21; cap.5, pag. 292.

Tabela 1: Principais características da EDX

Propriedades	
Elementos detectáveis	$Z > 11$
Concentração mínima em ppm	1000
Volume mínimo	10^8 nm
Massa mínima	10^{-18} g
Resolução	150 eV
Precisão Quantitativa relativa	1- 10 %

Como será visto o MEV formar imagens essencialmente tridimensionais com grande profundidade de foco e efeito plástico.

Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)^{6,7,8}

A calorimetria de varredura diferencial é uma técnica de análise térmica que registra o fluxo de calor em função da temperatura e que permite realizar estudos cinéticos bem como a determinação de temperaturas características como a temperatura de fusão, cristalização, transição vítrea ou a temperatura de Curie. Permite ainda determinar parâmetros como o grau de cristalinidade de um polímero. Outras aplicações são por ex., a determinação de diagramas de equilíbrio, o calor de reação, o grau de pureza de um elemento, a quantificação de componentes, o estudo da estabilidade térmica ou de reações de oxidação/redução, etc.

O princípio de funcionamento, baseia-se em a amostra e a referência serem aquecidas simultaneamente através de dois fornos independentes, procurando-se manter um diferencial de temperatura nulo entre ambas. Assim, quando ocorrem reações ou transformações endotérmicas ou exotérmicas durante o aquecimento, torna-se necessário fornecer ou retirar energia a um dos fornos, registrando-se o fluxo de calor em função da temperatura, Figura 5.

⁶ Adisson, E.; Ribeiro, M.; Deffieux, A.; Fontanille, M. *Polymer*, **1992**, 33, 4337;

⁷ Wesley Wm. Wendlandt “*Thermal Analysis*” 3th Ed. John Wiley & Sons Inc., 1986;

⁸ Sibilis, J. P. “*A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis*” 2nd Ed. VCH Publishers, Inc., 1996;

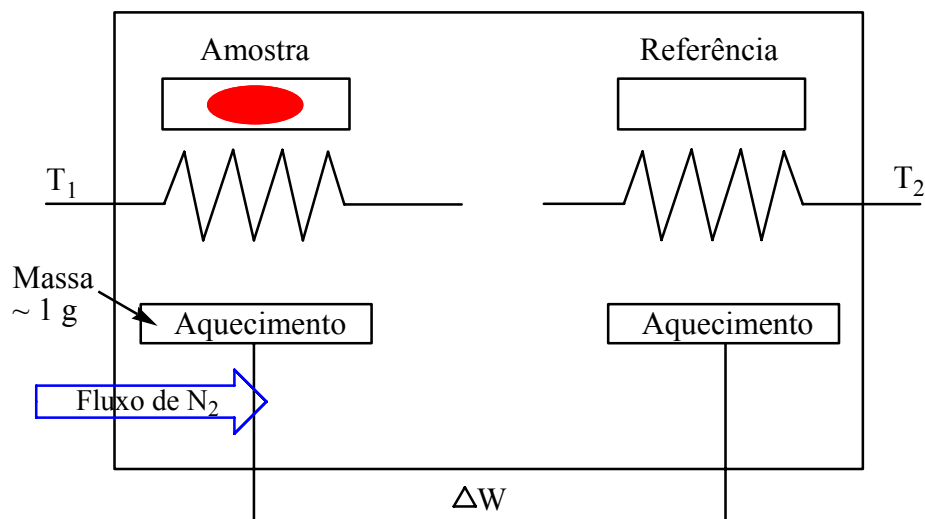


Figura 5: Representação esquemática da célula de DSC.

A Calorimetria de Varredura Diferencial foi aplicada baseando-se no princípio de que cadeias poliméricas com diferente grau de incorporação do monômero cristalizam-se (separam) a diferentes temperaturas. No presente trabalho foi utilizada para determinar parâmetros como o ponto de fusão (T_m) e o grau de cristalinidade dos polímeros (X_c).

Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS)^{9,3}

A técnica consiste em bombardear a superfície da amostra com feixe de íons monoenergético de alta energia da ordem de 100 keV a MeV e medir a energia retroespalhada. Para isso geralmente utiliza-se partículas ${}^4_2\text{He}$ (He). Quando o feixe incidente interage com a superfície da amostra, vários fenômenos ocorrem como ilustrado na Figura 6.

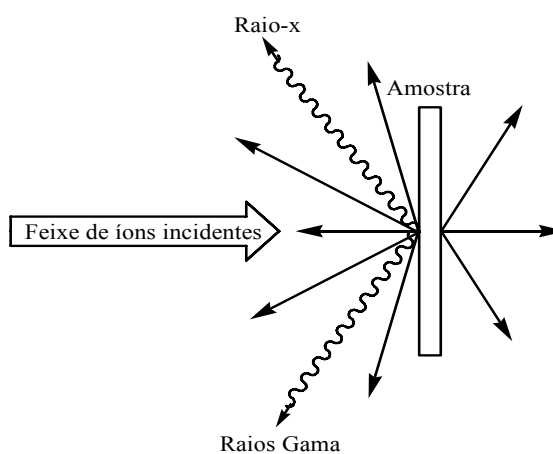


Figura 6: Interação de partículas ${}^4_2\alpha$ com a superfície da amostra

⁹ Chu, W. K.; Mayer, J. W.; Nicolet, M. A. *Backscattering Spectroscopy*. Academic Press, New York (1978);

Como observado o feixe incidente pode tomar várias trajetórias distintas. Partes dos feixes retroespalhados são coletados por dois detectores posicionados a um ângulo θ de 170° em relação ao feixe incidente como ilustrado na Figura 7. A nível de melhoramento da estatística do experimento, um detector adicional é disposto para aumentar o número de contagens, ou seja, número de partículas retroespalhada que “chegaram” ao detector.

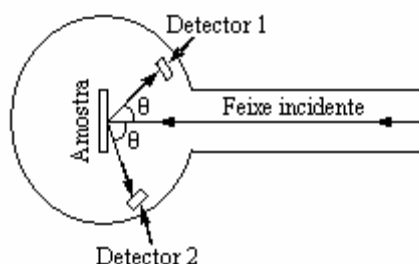


Figura 7: Posicionamento dos detectores de RBS

O espectro de RBS é um registro gráfico do número de contagens em função da energia (keV). O experimento foi utilizado para determinar o teor de Zircônio (Zr) grafitado sobre a sílica e sílica/MAO.

Detalhes de como proceder ao cálculo do teor de Zr fixado sobre a sílica, a partir de um espectro de RBS, está descrito a seguir.

Inicialmente é construído um gráfico total, Figura 8, para ter uma visão global dos elementos presentes na amostra, e outros dois, expandidos nas regiões de interesse, Figura 9.

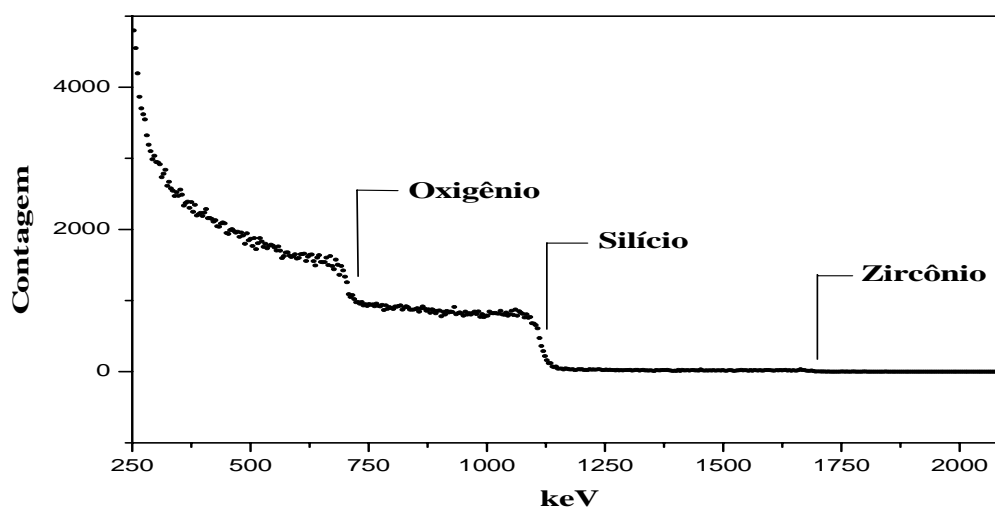


Figura 8: espectro de RBS para o sistema $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2/\text{SiO}_2$.

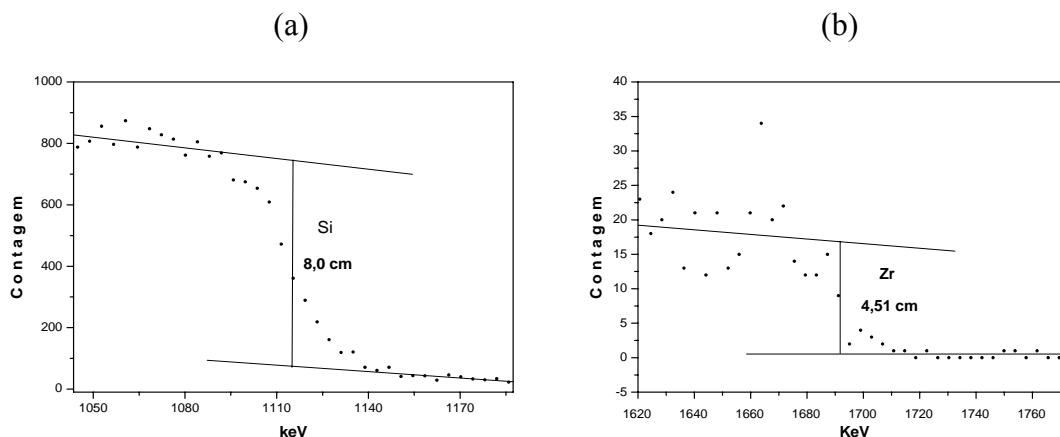


Figura 9: área de interesse expandida: (a) átomo de Silício, (b) átomo de Zircônio.

A saber: 732 keV (O), 1138 keV (Si) e 1683 keV (Zr), correspondem às energias características desses elementos.

A concentração de um dado elemento na amostra é proporcional ao número de contagens. Uma vez conhecido o canal de energia onde se localiza os elementos de interesse, devem-se medir a altura que separa o platô superior do inferior, como mostrado na Figura 9 (a) e (b), para os elementos silício e zircônio. Passa a melhor reta pelos platôs superior e inferior, toma-se o ponto de inflexão e traça uma reta vertical que corta a reta superior e inferior, já traçadas. Determina-se o intervalo entre os respectivos platôs, que é proporcional a concentração do elemento na amostra.

Os valores de altura obtidos para silício e zircônio são utilizados na equações 1 e 2, cujo resultado final corresponde ao teor do metal sobre a sílica.

$$\% \frac{\text{Zr}}{\text{Si}} = \frac{\Delta h(\text{Zr})}{\Delta h(\text{Si})} \times \frac{\Delta c(\text{Zr})}{\Delta c(\text{Si})} \times \frac{d\sigma}{d\Omega} \times 100 \quad \text{eq. 1}$$

$$\% \frac{\text{Zr}}{\text{SiO}_2} = \% \frac{\text{Zr}}{\text{Si}} \times \frac{M_{\text{Zr}}}{M_{\text{SiO}_2}} \quad \text{eq. 2}$$

onde:

$\Delta h(\text{Zr})$: altura do degrau no canal de energia do zircônio

$\Delta h(\text{Si})$: altura do degrau no canal de energia do silício

$\Delta c(\text{Zr})$: variação do número de contagens no canal de energia do zircônio

$\Delta c(\text{Si})$: variação do número de contagens no canal de energia do silício.

M_{Zr} : massa molecular do zircônio

M_{SiO_2} : massa molecular da sílica

$d\sigma/d\Omega$: seção de choque

A constante de choque de interesse corresponde a $11818 \cdot 10^{-5}$ Si/Zr. Finalmente de posse desses dados, calcula-se o teor de zircônio fixado sobre a sílica, por exemplo.

$$\% \frac{\text{Zr}}{\text{Si}} = \frac{4,51}{8,0} \times \frac{16,5}{752} \times 0,11818 \times 100$$

$$\% \frac{\text{Zr}}{\text{SiO}_2} = 0,145 \times \frac{91,2}{60,08}$$

$$\% \frac{\text{Zr}}{\text{SiO}_2} = 0,22 \%$$

STANDARD 1H OBSERVE

Pulse Sequence: s2pu1

Solvent: CDCl3

Ambient temperature

INOVA-300 "Inova300"

Relax. delay 1.359 sec

Pulse 45.0 degrees

Acq. time 3.641 sec

Width 4499.4 Hz

128 repetitions

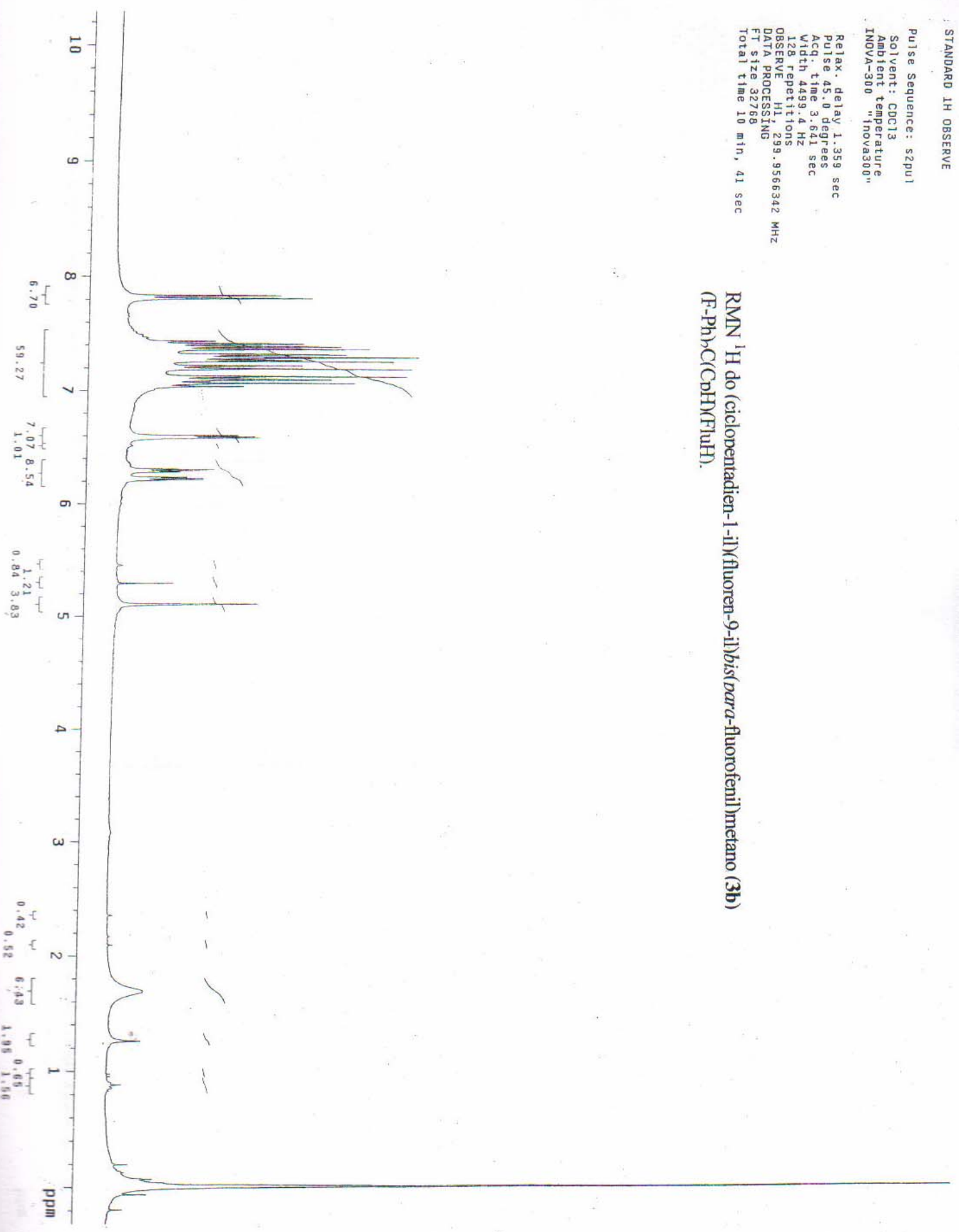
OBSERVE H1, 299.9566342 MHz

DATA PROCESSING

FT size 32768

Total time 10 min, 41 sec

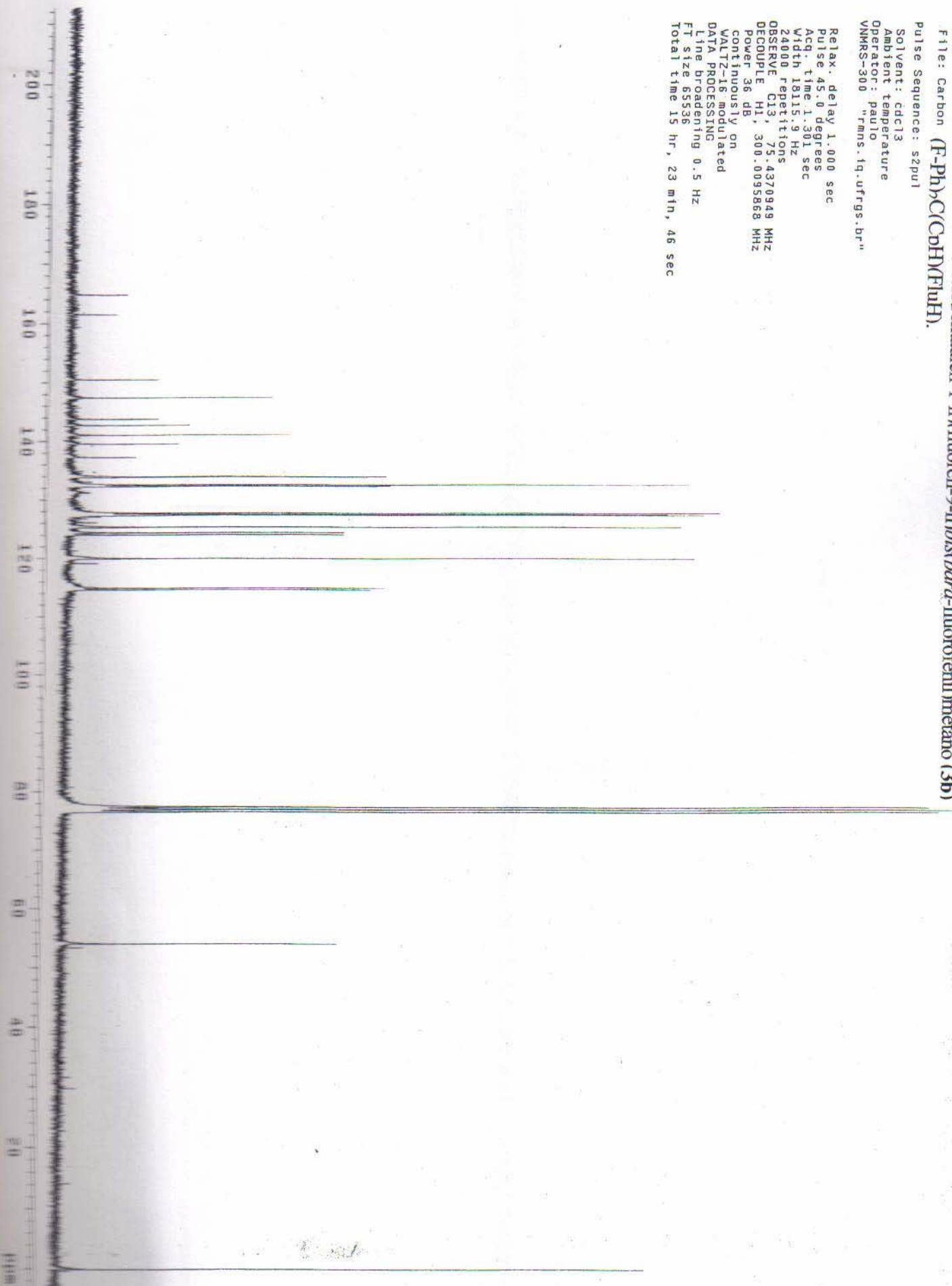
RMN ¹H do (ciclo-pentadien-1-il)(fluoren-9-il)bis(para-fluorofenil)metano (3b)
(F-Ph)₂C(C₅H₅)(FluH).



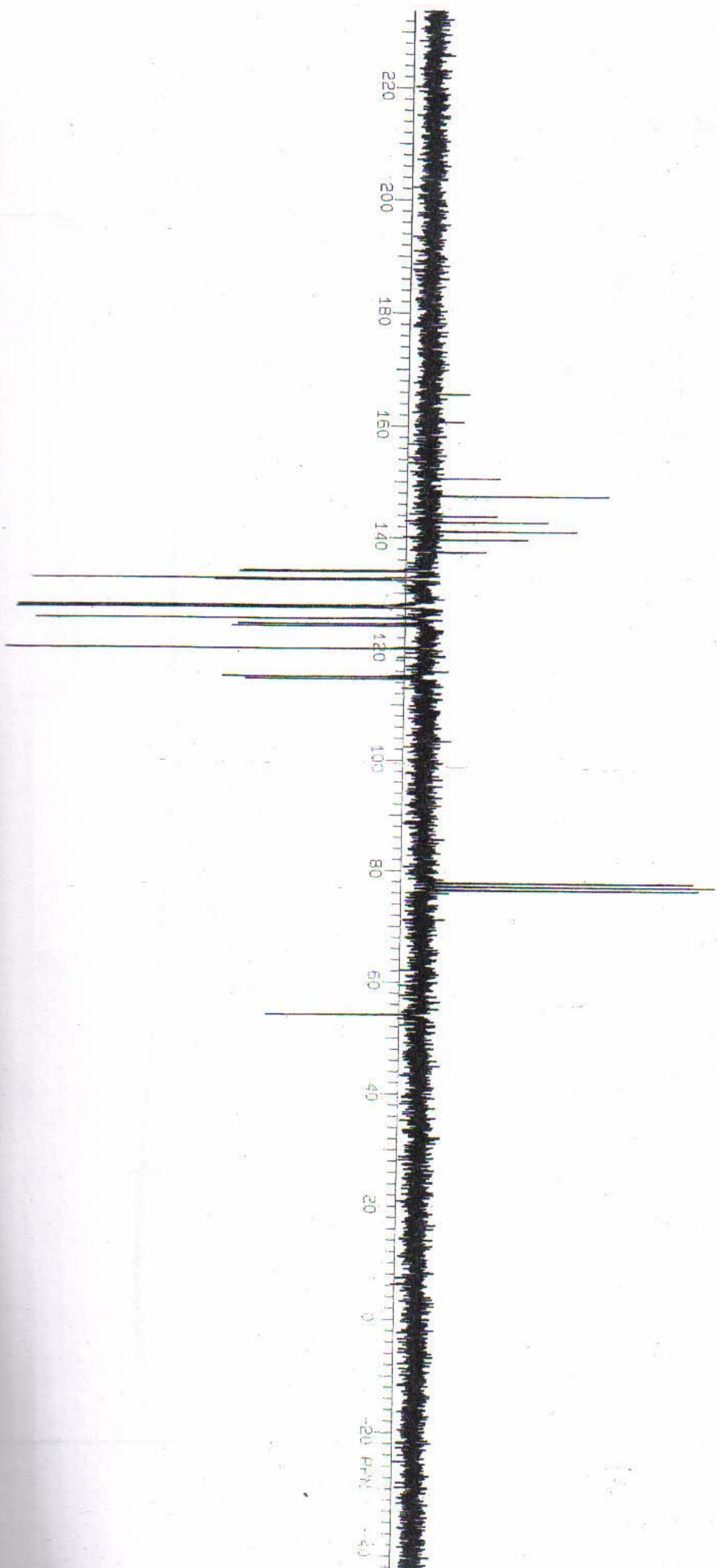
KMIN ¹³C do (ciclopentadien-1-il)fluoren-9-il)bis(2,6-fluorofenil)metano (3b)

File: Carbon (F-Ph)C(CbH)FluH.
Pulse Sequence: s2pu1
Solvent: cdcl3
Ambient temperature
Operator: paulo
VMRS-300 "rms.fq.ufrgs.br"

Relax. delay 1.000 sec
Pulse 45.0 degrees
Acq. time 1.301 sec
Width 18115.9 Hz
24000 repetitions
OBSERVE C13, 75.4370949 MHz
DECOUPLE H1, 300.0095368 MHz
Power 36 dB
continuously on
WALTZ-16 modulated
DATA PROCESSING
Line broadening 0.5 Hz
Ft size 65536
Total time 15 hr, 23 min, 46 sec



RMN ^{13}C (APT) do (ciclopentadien-1-il)fluoren-9-il)bis(*para*-fluorofenil)metano (3b)
(F-Ph)₂C(C₅H₄FluH).



RMN ^{13}C (APT) do (ciclopentadien-1-il)fluoren-9-il)bis(*para*-fluorofenil)metano (3b)
DATA: 08/08/12 11:00 09:50

TEMPERATURE: 300 K

2.00

POLIETILENO CAT. SUP. (2 ADUEC.)

WT. 3.30 mg

SCAN RATE. 10.00 deg/min

PEAK FROM. 94.18

TO. 139.81

ONSET. 124.25

CAL/GRAM. 27.29

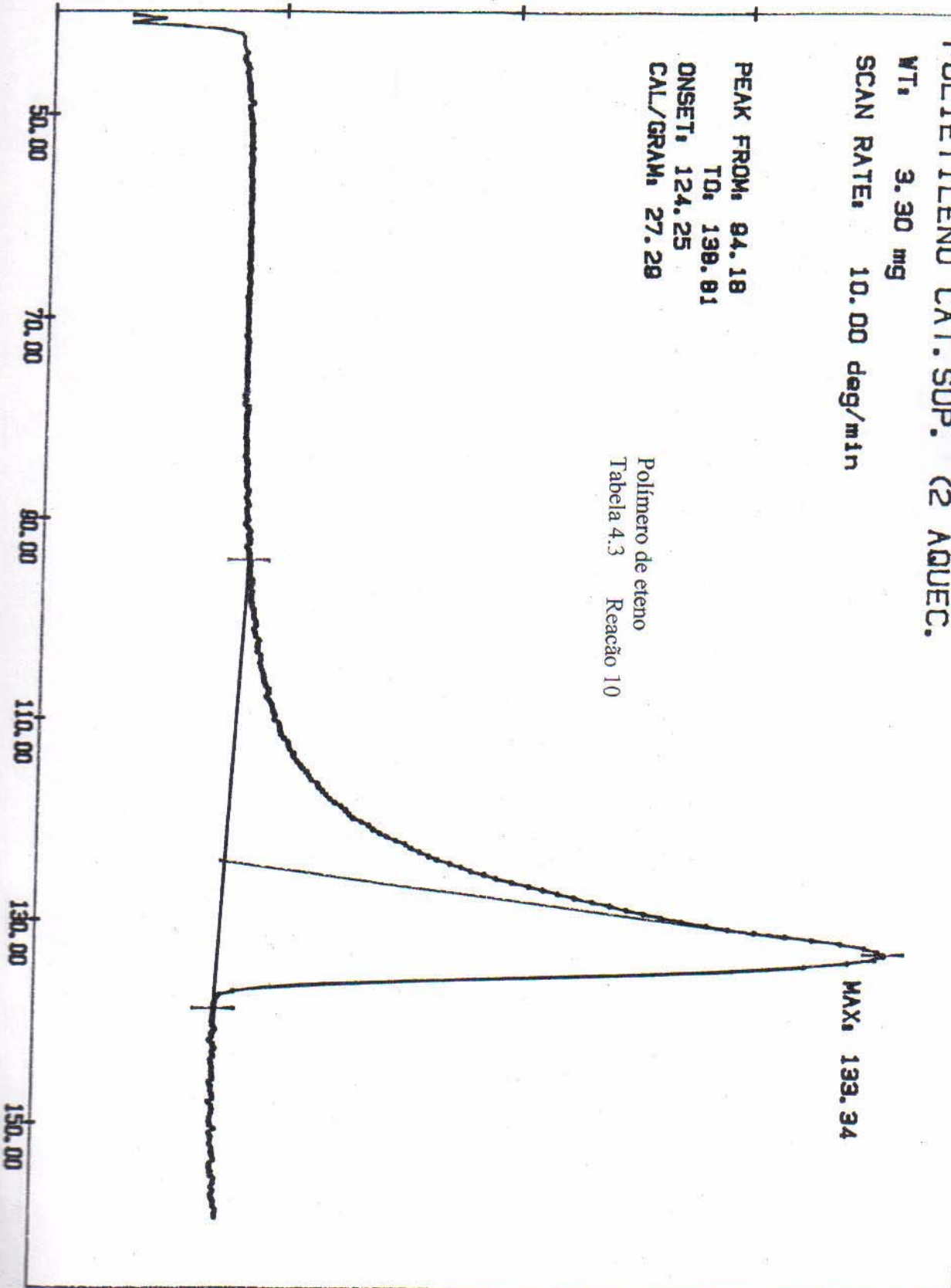
Polimero de eteno
Tabela 4.3 Reação 10

ENDO >

MCAL/SEC

1.00

0.00



PAULO

FILE: GR124.D4

DATE:

06/08/12

TIME:

08.53

TEMPERATURE (C)

DSC

2.00

AMOSTRA 24 (2 ADJEC.)

WT, 4.90 mg

SCAN RATE, 10.00 deg/min

PEAK FROM, 110.80

TO, 134.91

ONSET, 120.89

CAL/DRAW, 3.35

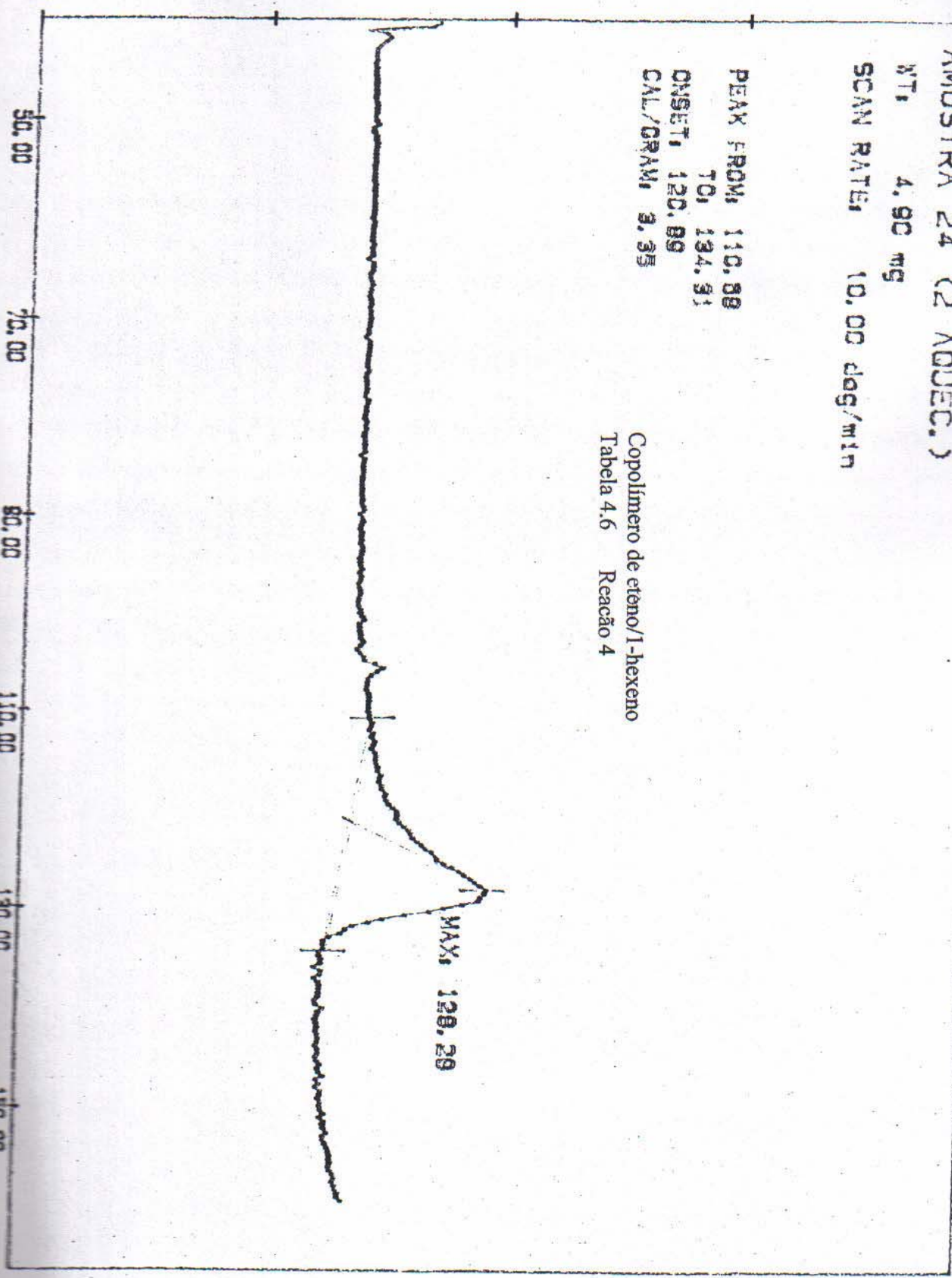
Copolimero de eteno/1-hexeno
Tabela 4.6 Reação 4

ENDO

MCAL/SEC

1.00

0.00



50.00

70.00

90.00

110.00

130.00

150.00

PAULO

FILE: GR227.D4

DATE,

06/10/10

TIME,

09:23

TEMPERATURE (C)

DSC