

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

***NOVOS SISTEMAS CATALÍTICOS APLICADOS À  
POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS UTILIZANDO  
CATALISADORES DE Ni(II) E Zr(IV)***

MARIA CRISTINA ARAUJO KUHN

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PORTO ALEGRE, JULHO 2006.

## **BANCA EXAMINADORA**

- Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr – Professor da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre, Rio Grande do Sul.
  
- Nara Basso – Professora da Pontifícia Universidade Católica, Instituto de Química, Porto Alegre, Rio Grande do Sul.
  
- Márcia Lacerda Miranda – Braskem Petroquímica S.A., Triunfo, Rio Grande do Sul.
  
- João Henrique Zimnoch dos Santos – Professor da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre, Rio Grande do Sul.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Professor Orientador Osvaldo Casagrande Jr. pela oportunidade, excelente orientação, dedicação e amizade em todos os momentos.

Aos meus pais Aloísio e Vera pelo amor imprescindível. Pelo apoio, dedicação e confiança.

À minha avó Maria por me acolher em sua casa.

À Cândida, Valéria e minha irmã Ana Carolina pela força e carinho.

A todos os colegas do laboratório K-208B, Fernando, Marcelo, Adriana, Andressa, Mariana, Patrícia, Lucilene, Roberta, Ana Helena, Luciano, Jaqueline, Fábio Mota, Elton e Fábio Kunrath pela amizade, ajuda e paciência.

Aos meus amigos incondicionais Daniel, Raquel, Adilson, Edson, Bárbara, Bauer, Pedro, Jackson e Lucas pelo carinho e companhia.

Ao Professor Roberto Fernando de Souza e à Professora Raquel Santos Mauler pelo auxílio e acompanhamento.

Ao CNPq pelo suporte financeiro à pesquisa.

Ao Instituto de Química da UFRGS.

A todas as pessoas e amigos que me acompanharam durante esse período apoiando e contribuindo para o desenvolvimento deste trabalho.

E a quem mora no meu coração.

“O futuro pertence àqueles que acreditam na beleza dos seus sonhos.”

## PRODUÇÃO CIENTÍFICA

### Artigos publicados em revistas internacionais

- Tandem Action of  $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$  and Supported  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  Catalysts for the Production of Linear Low-Density Polyethylene.  
Kuhn, M. C. A.; da Silva, J. L., Casagrande, A. C. A.; Mauler, R. S.; O. L. Casagrande, Jr. *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, 207, 827–835.
- Nickel Complexes Based on Tridentate Pyrazolyl Ligands for Highly Efficient Dimerization of Ethylene to 1-Butene.  
Ajellal, N.; Kuhn, M. C. A.; Boff, A. D. G.; Horner, M.; Thomas, C. M.; Carpentier, J.-F.; Casagrande, O. L., Jr. , *Organometallics*; **2006**; 25(5); 1213-1216.
- Tris(pyrazolyl)borate imido vanadium (V) immobilized on inorganic supports and its use in ethylene polymerization.  
Casagrande, A. C. A.; Tavares, T.; Kuhn, M. C. A.; Casagrande, O. L., Jr.; Dos Santos, J. H. Z. *J. Mol. Catal.*, **2004**, 212(1-2), 267.

### Trabalhos completos publicados em Congressos

- Produção de Polietileno Linear de Baixa Densidade a partir do Eteno utilizando a Combinação de Catalisadores  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2(4\%)$  e  $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ .  
13º Congresso Brasileiro de Catálise e 3º Congresso de Catálise do Mercosul, realizado no período de 11-15 de setembro de **2005**, Foz do Iguaçu, Paraná, Brasil.
- Polimerização do Estireno utilizando  $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$  e  $\text{Tp}^{\text{Ms}*}\text{NiCl}$ .  
M. C. A. Kuhn, J. L. da Silva, A. C. A. Casagrande . Aceito para o XXSICAT – Simpósio Ibero-Americano de Catálise, 17-22 de setembro **2006**, Gramado, Rio Grande do Sul, Brasil.

- Catalisadores de Níquel contendo Ligantes Tridentados Pirazolil aplicados à Dimerização do Etileno a Buteno-1.

Ajellal, N.; Kuhn, M. C. A.; Boff, A. D. G.; Horner, M.; Thomas, C. M.; Carpentier, J.-F.; Casagrande, O. L., Jr. Aceito para o XXSICAT – Simpósio Ibero-Americano de Catálise, 17-22 de setembro **2006**, Gramado, Rio Grande do Sul, Brasil.

## **Patentes**

- Catalisadores de Cr(III) contendo ligantes Tridentados Pirazolil aplicados à Trimerização do Etileno. Patente de Inovação Tecnológica depositada em 03/03/2006 – Empresa: Petrobrás S/A.

Kuhn, M. C. A.; Junges, F.; Boff, A. D. G.; Casagrande, O. L., Jr.; Ferreira, Y. K., Rabello, C. R. K.

## ÍNDICE GERAL

BANCA EXAMINADORA	I
AGRADECIMENTOS	II
PRODUÇÃO CIENTÍFICA	III
ÍNDICE DE FIGURAS	VII
ÍNDICE DE ESQUEMAS	IX
ÍNDICE DE TABELAS	X
ABREVIACÕES	XI
RESUMO	XIII
ABSTRACT	XIV
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO GERAL</b>	<b>1</b>
1.1. SISTEMAS CATALÍTICOS SUPOSTADOS	2
1.2. POLIETILENO	6
1.2.1. Tipos de Polietileno	6
1.2.2. Polietileno Linear de Baixa Densidade	7
1.2.3. A Catálise Tandem	8
1.2.4. Produção de Polietileno Linear de Baixa Densidade através da Catálise Tandem	9
1.3. POLIESTIRENO	18
1.3.1. O Poliestireno	18
1.3.2. Catalisadores de Níquel aplicados à Polimerização do Estireno	19
<b>CAPÍTULO 2. OBJETIVOS</b>	<b>23</b>
2.1. PRODUÇÃO DE POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE	23
2.2. PRODUÇÃO DE POLIESTIRENO	23
<b>CAPÍTULO 3. PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>25</b>
3.1. MATERIAIS	25
3.2. PREPARAÇÃO DO SISTEMA SMAO-4	25
3.3. IMOBILIZAÇÃO DO COMPLEXO $Cp_2ZrCl_2$ NO SUPORTE SMAO-4	25
3.4. REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO	26

3.5. REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO/COPOLIMERIZAÇÃO DO ETILENO	26
3.6. PREPARAÇÃO DE FILMES	27
3.7. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS	27
3.8. CARACTERIZAÇÃO DOS OLIGÔMEROS	27
<b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	29
4.1. PRODUÇÃO DE POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE A PARTIR DO ETILENO ATRAVÉS DA CATÁLISE TANDEM UTILIZANDO OS PRECURSORES $Tp^{Ms}NiCl$ E $Cp_2ZrCl_2$ SUPORTADO	29
4.1.1. Polimerização do etileno utilizando a combinação dos catalisadores $Tp^{Ms}NiCl$ e $Cp_2ZrCl_2/SMAO-4$	29
4.1.2. Propriedades Termo-Mecânicas do Polietileno	36
4.1.3. Polimerização do etileno utilizando a combinação dos catalisadores $Tp^{Ms}NiCl$ e $Cp_2ZrCl_2$ suportado <i>in situ</i> na sílica modificada com MAO	39
4.2. COMPLEXOS DE NÍQUEL COM LIGANTES TRIS(PIRAZOLIL) BORATO APLICADOS A POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO	42
4.2.1. Polimerização do Estireno	42
4.2.2. Estudo da Variação do Tempo de Polimerização	45
4.2.3. Estudo da Variação da Temperatura de Polimerização	47
4.2.4. Estudo da Variação da Concentração de MAO	48
<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES</b>	51
<b>CAPÍTULO 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	52

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estrutura dos sítios Si-OH encontrados na superfície da sílica amorfa	3
<b>Figura 2.</b> Estrutura dos tipos de polietilenos	7
<b>Figura 3.</b> Catalisadores de níquel com ligantes PO	10
<b>Figura 4.</b> Estrutura dos catalisadores $((C_5H_5B-OEt)_2ZrCl_2)$ e $([(\eta^5-C_5Me_4)SiMe_2(\eta^1-NCMe_3)TiCl_3)$	11
<b>Figura 5.</b> Estrutura dos complexos de Ti e Ni ativados com $B(C_6F_5)_3$	12
<b>Figura 6.</b> Estrutura do catalisador de ferro (II) piridinodiamina	13
<b>Figura 7.</b> Estrutura dos catalisadores zirconocenos	14
<b>Figura 8.</b> Estruturas dos catalisadores $Tp^{Ms}NiCl$ e $Cp_2ZrCl_2$	14
<b>Figura 9.</b> Estrutura dos catalisadores Ni(II)-piridil-2,6,-diisopropilfenilimina e $[Ti(\eta^5-C_5(CH_3)_4Si(CH_3)_2 \eta^1-NR)Cl-2(R= Me \text{ ou } t-Bu)$	15
<b>Figura 10.</b> Estrutura do catalisador de ferro $[(2-ArN=C(CH_3))_2C_5H_3N]-FeCl_2$	16
<b>Figura 11.</b> Estruturas dos tipos de poliestireno: isotático, sindiotático e atático	18
<b>Figura 12.</b> Estrutura dos complexos $CpTiX_3$ e $Cp^*TiX_3$	19
<b>Figura 13.</b> Estrutura do catalisador $Ni(acac)_2$ suportado em $SiO_2$	20
<b>Figura 14.</b> Estrutura dos catalisadores Ni- bipy e Ni-phen	21
<b>Figura 15.</b> Estrutura dos compostos de níquel (II) bis-( $\beta$ -quetoamina)	22
<b>Figura 16.</b> Estrutura dos complexos $Tp^{Ms}NiCl$ (2) e $Cp_2ZrCl_2$ (1) suportado em $SiO_2$ modificada com MAO	23
<b>Figura 17.</b> Estrutura dos catalisadores $Tp^{Ms}NiCl$ (2) e $Tp^{Ms*}NiCl$ (3)	24
<b>Figura 18.</b> Estrutura dos complexos $Tp^{Ms}NiCl$ (2) e $Cp_2ZrCl_2$ (1) suportado em $SiO_2$ modificada com MAO	30
<b>Figura 19.</b> Curvas de DSC dos polímeros obtidos variando $x_{Ni}$ . Reações de polimerização realizadas a $0^\circ C$ , $[Al]/[M] = 200$ , e usando MAO como ativador	33
<b>Figura 20.</b> Micrografias MEV: (a) $Cp_2ZrCl_2(1)/SMAO-4$ (1500 x); (b) polietileno produzido por $Cp_2ZrCl_2(1)/SMAO-4$ e $Tp^{Ms}NiCl$ (2) ( $x_{Ni} = 0.50$ , 1500 x) a $0^\circ C$	34
<b>Figura 21.</b> Curvas de DSC dos polímeros obtidos variando a temperatura de	35

polimerização. Reações de polimerização realizadas com  $x_{Ni} = 0.50$ ,  
[Al]/[M] = 200, e utilizando MAO como ativador

<b>Figura 22.</b> Curvas do módulo de armazenamento ( $E'$ ) <i>versus</i> temperatura dos polímeros obtidos utilizando catalisadores <b>2</b> e <b>1</b> /SMAO-4	37
<b>Figura 23.</b> Curvas da tangente de perda ( $\tan \delta$ ) <i>versus</i> temperatura dos polímeros obtidos utilizando os catalisadores <b>2</b> e <b>1</b> /SMAO-4	38
<b>Figura 24.</b> Curvas de DSC dos polietilenos obtidos utilizando a combinação dos catalisadores <b>1</b> e <b>2</b> suportados <i>in situ</i> sobre SMAO-4	41
<b>Figura 25.</b> Estruturas dos complexos $Tp^{Ms}NiCl$ ( <b>2</b> ) e $Tp^{Ms*}NiCl$ ( <b>3</b> )	42
<b>Figura 26.</b> Curva de DSC do poliestireno obtido utilizando o sistema <b>2</b> /MAO, a 30°C, 60 minutos e Al/Ni = 500.	44
<b>Figura 27.</b> Influência do tempo de polimerização na atividade catalítica de <b>2</b> /MAO	46
<b>Figura 28.</b> Influência da temperatura sobre a atividade catalítica de <b>2</b> /MAO	48
<b>Figura 29.</b> Influência da Al/Ni na atividade catalítica de <b>2</b> /MAO	49

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1.</b> Tratamento da sílica com metilaluminoxano (MAO)	4
<b>Esquema 2.</b> PELBD obtido por um catalisador e dois monômeros	8
<b>Esquema 3.</b> Esquema genérico da catálise Tandem	8
<b>Esquema 4.</b> Produção de PELBD utilizando o sistema Tandem com catalisador de ferro e ansa-zirconocenos	13
<b>Esquema 5.</b> Mecanismo catalítico Tandem plausível para produção de copolímero a partir do etileno usando a combinação de <b>1</b> e <b>2</b>	31
<b>Esquema 6.</b> Competição entre tolueno e estireno frente à coordenação ao centro metálico.	43
<b>Esquema 7.</b> Proposta de mecanismo de polimerização do estireno utilizando o sistema catalítico homogêneo <b>2</b> /MAO	45

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Propriedades estruturais e térmicas do poliestireno atático, isotático e sindiotático	19
<b>Tabela 2.</b> Resultados da copolimerização do etileno utilizando <b>2</b> e <b>1</b> /SMAO-4	32
<b>Tabela 3.</b> Resultados da copolimerização do etileno utilizando <b>2</b> e <b>1</b> /SMAO-4	34
<b>Tabela 4.</b> Efeito da temperatura da oligomerização do etileno utilizando <b>2</b>	36
<b>Tabela 5.</b> Resultados da copolimerização de etileno utilizando a combinação dos catalisadores $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ ( <b>2</b> ) e $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ( <b>1</b> ) suportados <i>in situ</i> na SMAO-4.	40
<b>Tabela 6.</b> Polimerizações do Estireno utilizando os sistemas catalíticos <b>2</b> /MAO e <b>3</b> /MAO	43
<b>Tabela 7.</b> Polimerizações do Estireno utilizando <b>2</b> /MAO, variando o tempo reacional	46
<b>Tabela 8.</b> Polimerizações do Estireno utilizando <b>2</b> /MAO, variando a temperatura reacional	47
<b>Tabela 9.</b> Polimerizações do estireno utilizando <b>2</b> /MAO variando razão Al/Ni	48

## ABREVIACÕES

CGC = “Constrained Geometry Catalysts”

Cp\* = pentametilciclopentadienila

Cp = ciclopentadienila

DSC = “Calorimetria Diferencial por Varredura”

Et = etila

GPC = “Gel Permeation Chromatography”

Ind = indenila

M = metal

MAO = metilaluminoxano

Me = metila

SEM = “Scanning Electron Microscopy”

MMAO = metilaluminoxano modificado

Mn = peso molecular numérico médio

Mw = peso molecular ponderal médio

Mw/Mn = distribuição do peso molecular, polidispersividade

PE = polietileno

PEAD = polietileno a alta densidade

PEBD = polietileno de baixa densidade

PELBD = polietileno linear de baixa densidade

PEUAPM = polietileno de ultra alto peso molecular

PEUBD = polietileno de ultra baixa densidade

PS = poliestireno

iPS = poliestireno isotático

sPS = poliestireno sindiotático

t-Bu = terc- butila

TMA = trimetialumnio

TiBA = triisobutilalumnio

Tm = ponto de fusão

Tp = tris(pirazolil)borato

Tp<sup>Ms</sup> = hidridotris(3-mesitil-pirazolil)<sub>3</sub>borato

Tp<sup>Ms\*</sup> = hidridotris(3-mesitil-pirazolil)<sub>2</sub>(5-mesitil-pirazo-1-il)borato

X = haleto

x = fração molar

ZN = Ziegler- Natta

χ = percentual de cristalinidade

## RESUMO

Polietilenos linear de baixa densidade (PELDB) com diferentes propriedades foram produzidas a partir do etileno, sem a adição de  $\alpha$ -olefinas como comonômeros, utilizando a combinação dos precursores catalíticos  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$  (4%) e  $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$  ( $\text{Tp}^{\text{Ms}}$  = hidridotris(3-mesitilpirazol-1-il), através da variação da fração molar de níquel ( $x_{\text{Ni}}$ ). Sob ativação com metilaluminoxano (MAO), o sistema catalítico binário apresentou atividades variando de 12,3 a 309,1 kg de PE ( $\text{mol}[\text{M}].\text{atm.h}^{-1}$ ). As propriedades dos polímeros são influenciadas pela  $x_{\text{Ni}}$ , assim como pela temperatura de polimerização, produzindo copolímeros com temperatura de fusão ( $T_m$ ) entre 118 e 135°C. Os resultados de GPC mostram que o peso molecular médio ( $M_w$ ) dos polímeros é sensível à  $x_{\text{Ni}}$ . Em todos os casos estudados, as curvas de GPC apresentaram uma distribuição de peso molecular (MWD) monomodal, com o peso molecular médio variando de 30000 a 507000  $\text{g.mol}^{-1}$ . Estudos utilizando a análise térmica, dinâmica e mecânica (DMTA) mostram que a formação de diferentes materiais poliméricos é associada ao grau de ramificações, onde a cristalinidade destes varia de acordo com a  $x_{\text{Ni}}$  e a temperatura usada na reação de polimerização.

Em um segundo momento, amostras de poliestireno foram obtidas utilizando os precursores de níquel  $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$  (**2**) e  $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{NiCl}$  (**3**) ativados com metilaluminoxano (MAO). Verificou-se que a atividade do sistema  $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$  (**2**)/MAO é influenciada pela variação da temperatura, do tempo de polimerização e da concentração do cocatalisador. O aumento da temperatura proporciona um aumento na atividade catalítica, variando de 185,2 a 0°C até 1304,3 kg de PE ( $\text{mol}[\text{M}].\text{atm.h}^{-1}$ ) a 60°C. Frente à variação da razão  $[\text{Al}]/[\text{Ni}]$ , o sistema **2**/MAO apresenta um máximo na atividade catalítica quando  $[\text{Al}]/[\text{Ni}]=1000$  a 30°C. Os resultados de GPC mostram que o peso molecular médio ( $M_w$ ) dos polímeros não é alterado frente à variação do tempo reacional tão pouco da concentração do cocatalisador, apresentando-se entre 44-56  $\text{g.mol}^{-1}$ . Frente à variação da temperatura, o peso molecular médio dos polímeros é sensível variando de 16-80  $\text{g.mol}^{-1}$ . Em todos os casos estudados, as curvas de GPC apresentam uma distribuição de peso molecular (MWD) monomodal em torno de 2,0.

## ABSTRACT

Linear low-density polyethylene (LLDPE) samples with different properties were prepared from ethylene, without the addition of an  $\alpha$ -olefin co-monomer, using a combination of the catalyst precursors  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{SiO}_2$  (4%) and  $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$  ( $\text{Tp}^{\text{Ms}}$  = hydridotris(3-mesitylpyrazol-1-yl)) by varying the nickel loading mole fraction ( $x_{\text{Ni}}$ ). Upon activation with methylaluminoxane (MAO), this binary catalytic system showed activities varying from 12.3 to 309.1 kg of PE  $\cdot (\text{mol}[\text{M}] \cdot \text{atm} \cdot \text{h})^{-1}$ . The properties of the polymeric materials are influenced by  $x_{\text{Ni}}$  as well as by the temperature of polymerization, affording the copolymers with a melting point ( $T_m$ ) between 118 and 135°C. The GPC results show that the molecular weight (Mw) of the polymers is sensitive to the  $x_{\text{Ni}}$ . In all of the cases studied, the GPC curves displayed monomodal molecular weight distributions (MWDs) with the average molecular weight varying from 30 000 to 507 000  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Studies using dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) show that the formation of different polymeric materials is associated with the branching content, with the stiffness varying according to the  $x_{\text{Ni}}$  and the temperature used in the polymerization reaction.

In a second moment, polystyrene samples are obtained using the nickel catalyst precursors  $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$  (**2**) and  $\text{Tp}^{\text{Ms}*}\text{NiCl}$  (**3**) activated with methylaluminoxane (MAO). The activity of catalytic system  $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$  (**2**)/MAO is influenced by varying of temperature, polymerization reaction time and cocatalyst concentration. The temperature increase afford a catalytic activity increase, varying from 185,2 at 0°C to 1304,3 kg of PE  $(\text{mol}[\text{M}] \cdot \text{atm} \cdot \text{h})^{-1}$  at 60°C. In front of varying of reason  $[\text{Al}]/[\text{Ni}]$ , the system **2**/MAO shows the best catalytic activity when the  $[\text{Al}]/[\text{Ni}]=1000$  at 30°C. The results of GPC show that molecular weight (Mw) of the polymers isn't sensitive at polymerization reaction time not even of cocatalyst concentration, presenting between 44-56  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Whit temperature varyng the average molecular weight (Mw) of the polymers is sensitive varyng from 16 to 80  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . In all of the cases, the GPC curves displayed monomodal molecular weight distributions (MWD) around 2,0.

# 1. INTRODUÇÃO

A polimerização e oligomerização de olefinas representam um dos principais processos industriais movimentando bilhões de dólares por ano em todo o mundo<sup>1</sup>. Neste sentido, os processos catalíticos de polimerização e oligomerização têm apreciado uma aceleração expressiva nas pesquisas nos últimos anos, tanto acadêmicas como industriais, buscando o design de precursores catalíticos de coordenação e/ou organometálicos para a síntese controlada de produtos poliolefinicos<sup>2</sup>.

Na década de 50, os catalisadores Ziegler-Natta deram início à produção industrial de poliolefinas. Estes catalisadores heterogêneos são baseados em cloretos de titânio (III)/alquilalumínio ou cloreto de magnésio/cloreto de titânio (IV)/trietilalumínio<sup>3</sup>. Inúmeros materiais poliméricos são produzidos industrialmente utilizando catalisadores Ziegler-Natta, tais como polietileno linear de alta densidade, polietileno linear de baixa densidade, poliolefinas cristalinas isotáticas como polipropileno, poli(1-buteno) e poli(4-metil-1-penteno), poliestireno cristalino sindiotático, elastômeros de etileno-propileno e borrachas sintéticas baseadas em polibutadieno e polisopreno. Devido à presença de diferentes tipos de sítios ativos, há a formação de polímeros com larga distribuição de peso molecular e incorporação de comonômeros com diferentes composições<sup>4</sup>.

Com o rápido avanço na pesquisa de catalisadores para polimerização de olefinas, foram desenvolvidos os catalisadores metalocênicos. Estes catalisadores, caracterizados por um átomo metálico entre dois anéis ciclopentadienila, produzem poliolefinas com baixa polidispersividade e com uma distribuição mais uniforme dos comonômeros do que os catalisadores Ziegler-Natta. Seguindo contexto histórico, nos anos 90, começa a crescer o interesse pelo desenvolvimento de uma nova geração de catalisadores denominados “não-metalocenos”. Inúmeros ligantes combinados com diferentes metais de transição impulsionaram a descoberta de uma gama de novos catalisadores ativos na polimerização e oligomerização de  $\alpha$ -olefinas.

Atualmente, a pesquisa na área de catalisadores organometálicos busca sistemas catalíticos para produção de materiais com aplicação tecnológica, que sejam ativos, seletivos e economicamente viáveis.

## 1.1. SISTEMAS CATALÍTICOS SUPORTADOS

Os processos de polimerização comerciais que utilizam catalisadores solúveis são poucos, uma vez que nestes processos são produzidos polímeros de baixa cristalinidade, elastômeros e copolímeros de etileno de baixa densidade, os quais são solúveis no meio reacional. Neste sentido busca-se adaptar os catalisadores solúveis às plantas industriais, as quais utilizam basicamente os processos em lama (slurry), com monômero líquido (bulk) e fase-gás, empregando catalisadores Ziegler-Natta ou Phillips heterogêneos. Nestes processos, geralmente os polímeros apresentam alta densidade ou cristalinidade e são insolúveis no meio reacional<sup>5</sup>.

De modo geral, o suporte serve como base para o componente catalítico e deve ser inerte frente ao sistema reacional. As principais funções conferidas ao suporte são:

- produzir maior área exposta para o agente ativo, logo, maior atividade catalítica quando o agente tem pouca área superficial, ou então, produzir igual área e atividade com muito menos material;
- aumentar a estabilidade do catalisador, mantendo os cristais do material ativo longe uns dos outros, evitando a sua sinterização e conseqüente perda de atividade;
- proteger o catalisador de venenos, pois o suporte pode adsorver os venenos que iriam desativar o constituinte ativo<sup>6</sup>.

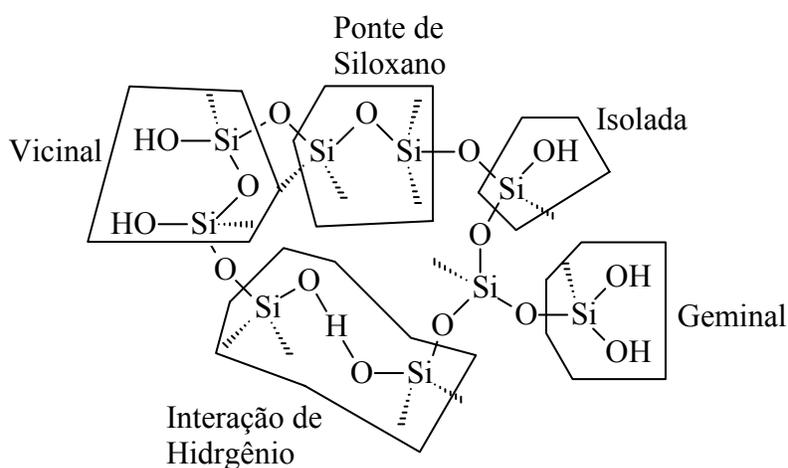
No caso específico de catalisadores de polimerização, quando o complexo é imobilizado sobre um suporte, é possível evitar o processo de “fouling” no reator, ou seja, a formação de finos no reator, e ainda, é possível controlar a morfologia do polímero, uma vez que este tende a adquirir a morfologia do suporte.

Assim, os catalisadores homogêneos de polimerização têm sido suportados utilizando-se diversos métodos e diferentes suporte inorgânicos e orgânicos, buscando sempre que o catalisadores não percam sua performance como complexo homogêneo, enquanto melhoram as características morfológicas dos polímeros.

Os principais suportes inorgânicos utilizados são alumina, zeólitas, sílica, compostos de magnésio ( $MgCl_2$ ), derivados de polisiloxano. Polímeros orgânicos como poliestireno também são utilizados como suporte. Dentre estes, o material mais utilizado como suporte para

catalisadores metalocênico é a sílica, a qual pode possuir diferentes tamanhos de partícula, áreas superficiais e volumes.

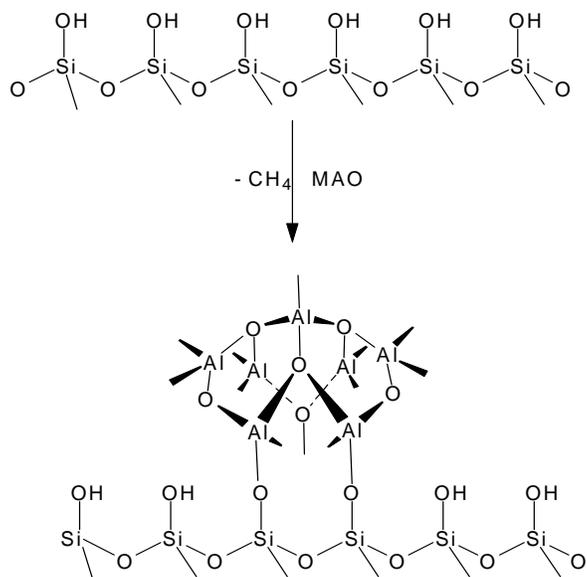
A superfície da sílica contém grupos Si-OH com estruturas e concentrações que variam conforme a temperatura de desidratação. A Figura 1 mostra as diferentes estruturas dos grupos Si-OH encontradas na superfície da sílica<sup>7</sup>. A sílica apresenta grupos Si-OH do tipo geminal quando está hidratada e vicinal, quando desidratada a uma temperatura de até 600°C e isolados quando desidratada a uma temperatura acima de 600°C.



**Figura 1.** Estrutura dos sítios Si-OH encontrados na superfície da sílica amorfa.

Quando o grupo Si-OH reage com um complexo metálico, forma-se a ligação Si-O-M a qual pode ser transformada em um espécie catalítica ativa quando um cocatalisador é adicionado.

Os grupos -OH da superfície da sílica também podem ser removidos pelo tratamento com alquilalúminios como o metilaluminoxano (MAO), por exemplo, ocorrendo, neste caso, a formação de metano (Esquema 1).



**Esquema 1.** Tratamento da sílica com metilaluminoxano (MAO).

Variando a concentração de MAO na superfície da sílica, diferentes suportes podem ser obtidos. Basicamente, três métodos são sugeridos para obter um catalisador suportado sobre uma sílica tratada com MAO:

1. suporte prévio do MAO sobre a sílica, seguido da reação com o complexo metálico;
2. suporte do complexo metálico sobre a sílica, seguido da reação com o MAO;
3. pré-contato do MAO e do complexo metálico solução, seguido da reação com o suporte.

A atividade catalítica dos sistemas heterogêneos é normalmente menor que seus respectivos sistemas homogêneos. Isto pode ser explicado devido a possível formação de sítios inativos formados com a interação do precursor catalítico com o suporte, de sítios que ficam retidos dentro dos poros do suporte e também devido a menor acessibilidade do substrato ao sítio ativo, uma vez que o suporte encobre toda uma face da espécie ativa. Além disso, a heterogenização de catalisadores metallocênicos levam à produção de PEs com uma distribuição de peso molecular (MWD) mais larga que o sistema homogêneo. O alargamento da MWD é resultante, provavelmente, das interações entre o catalisador e o suporte, as quais levam à formação de diferentes caracteres eletrônicos e estéricos nos sítios ativos.

A performance do catalisador  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  foi comparada frente à impregnação direta em sílica e sobre a sílica pré-tradada com MAO. Sistemas suportados com  $\text{SiO}_2$  modificada com MAO

exibiram altas atividades, porém mais baixas que o sistema homogêneo. Contudo, o peso molecular do polietileno obtido com estes sistemas apresentou-se baixo e praticamente idêntico àqueles produzidos por metallocenos homogêneos. Ao contrário, sistemas suportados diretamente na  $\text{SiO}_2$  apresentaram baixa atividade, mas produziram polímeros com alto peso molecular.

Quando um catalisador metalloceno é heterogenizado, uma importante vantagem a ser considerada é a redução considerável da razão molar  $[\text{Al}]/[\text{metal}]$ . Isto porque, em meio homogêneo, é necessário utilizar um excesso de MAO a fim de evitar o processo de desativação bimolecular. Já, ao imobilizar o catalisador, suprime-se qualquer interação entre os sítios de polimerização, sendo possível reduzir a razão molar  $[\text{Al}]/[\text{metal}]$  de 1000-10.000 para 50-300.

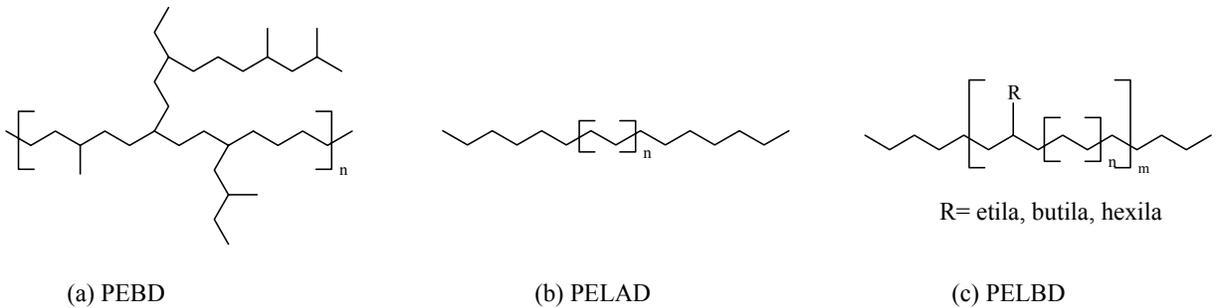
## 1.2. POLIETILENO

### 1.2.1. Tipos de Polietileno

Dentre os materiais poliolefinicos, o polietileno apresenta o maior volume de produção. Os sistemas catalíticos Ziegler-Natta permitiram que o polietileno se transformasse em plásticos “commodity”, isto é, em plásticos produzidos em grandes volumes e com baixos custos<sup>8</sup>.

O polietileno é um termoplástico, parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. O polietileno é classificado quanto à sua densidade e presença de ramificações<sup>9</sup>, podendo ser classificado em cinco tipos<sup>8,9</sup>:

- ***Polietileno de Baixa Densidade*** (PEBD): caracteriza-se por conter longas cadeias ramificadas aleatórias, às vezes tão longas quanto a cadeia principal do polímero. Apresenta tenacidade, alta resistência ao impacto e flexibilidade, boa processabilidade e estabilidade. É produzido por polimerização radicalar, sob condições de 1000-3000 atm e 200-300°C (Figura 2(a)).
- ***Polietileno de Ultra Baixa Densidade*** (PEUBD): são resinas poliolefinicas sintetizadas com catalisadores metallocênicos. Contém ramificações longas obtidas pela incorporação de octeno-1 em reações de copolimerização.
- ***Polietileno de Alta Densidade*** (PEAD): caracteriza-se por possuir cadeias lineares e alta cristalinidade. É rígido, resistente ao calor e possui boa resistência ao impacto. É produzido através da polimerização utilizando catalisadores Ziegler-Natta ou Phillips (Figura 2b).
- ***Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular*** (PEUAPM): caracteriza-se por possuir longas cadeias, sem ramificações e alta densidade. Apresenta boa resistência à abrasão, corrosão, alta dureza e baixo coeficiente de atrito. É produzido utilizando catalisadores do tipo Ziegler-Natta.
- ***Polietileno Linear de Baixa Densidade*** (PELBD): caracteriza-se por possuir ramificações curtas e uniformes ao longo da cadeia polimérica principal. Possui boas propriedades mecânicas e elevada capacidade de selagem a quente para a produção de filmes (Figura 2c).

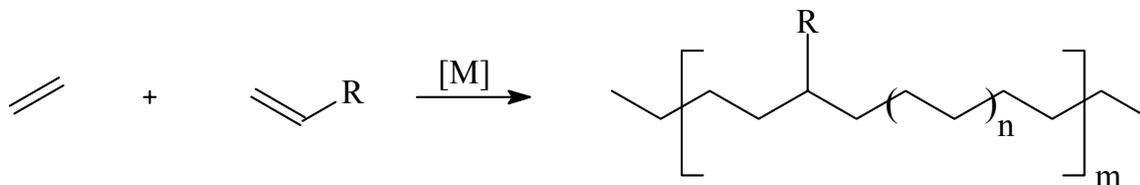


**Figura 2.** Estrutura dos tipos de polietilenos.

### 1.2.2. Polietileno Linear de Baixa Densidade

O PELBD é caracterizado por macromoléculas lineares com ramificações curtas e uniformes (Figura 2c). O PELBD é mais cristalino que o polietileno de baixa densidade (PEBD) e a sua processabilidade é, em geral, mais difícil que do PEBD, devido à maior resistência ao cisalhamento e à maior susceptibilidade à fratura do fundido. No entanto, o PELBD apresenta maior resistência à tração, maior tensão e alongamento na ruptura e, também, maior resistência ao rasgamento que o PEBD. Comparado ao polietileno de alta densidade (PEAD), o PELBD apresenta resistência à tração e dureza mais baixas conforme aumenta o teor de ramificações, exibindo maior resistência ao impacto e ao rasgamento.

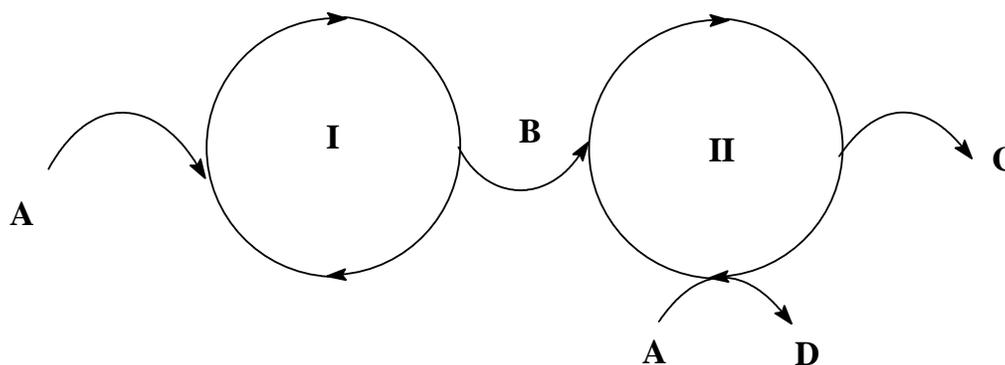
PELBD é tipicamente produzido pela copolimerização do etileno com  $\alpha$ -olefinas, usualmente propeno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno ou misturas deles, utilizando catalisadores de metal de transição. Neste sistema catalítico, utiliza-se um único precursor catalítico o qual polimeriza etileno produzindo a cadeia linear e, ao mesmo tempo, incorpora as  $\alpha$ -olefinas (Esquema 2)<sup>10,11</sup>. Esses copolímeros são produzidos pela Exxon, Phillips Petroleum e Borealis, podendo ser processados para dar origem a filmes muito resistentes os quais têm aplicação no mercado de embalagens. É utilizado, também, em filmes para uso industrial, fraldas descartáveis e absorventes, lonas, brinquedos, artigos farmacêuticos e hospitalares, revestimento de fios e cabos<sup>8,9</sup>.



**Esquema 2.** PELBD obtido por um catalisador e dois monômeros.

### 1.2.3. A Catálise Tandem

A catálise Tandem consiste na ação cooperativa de dois ou mais precursores catalíticos em um único reator para produzir um produto inacessível por só um catalisador. Um diagrama genérico é mostrado no Esquema 3. Neste esquema, o substrato **A** é ativado pelo catalisador **I** produzindo **B**, o qual é transformado pelo catalisador **II**, resultando no produto final **C**. Se ambos os catalisadores reagem com o mesmo substrato **A**, então **A** e **B** serão transformados pelo catalisador **II** resultando no produto final **D**.



**Esquema 3.** Esquema genérico da catálise Tandem.

Combinações mais complexas podem ser realizadas com um sistema Tandem, porém o conceito permanece constante, isto é, o produto produzido pelo primeiro ciclo é utilizado por outro catalisador e assim sucessivamente. Há vários fatores que devem ser considerados para obter sucesso em um sistema catalítico Tandem. A condição mais importante é a compatibilidade entre os catalisadores, isto é, as espécies catalíticas não interferem umas nas outras. Outro fator importante é o equilíbrio entre as reatividades dos sítios ativos, para que o produto de um ciclo não oprima toda a seqüência do sistema. Assim, similarmente, se a atividade de um catalisador

for muito baixa, o catalisador subsequente terá pouco substrato, o que pode resultar em reações paralelas ou desativação do catalisador.

A catálise Tandem tem sido aplicada em diversas áreas da catálise homogênea, como metátese/hidrogenação de olefinas<sup>12</sup>, metátese de abertura/fechamento de anel<sup>13</sup>, metátese de abertura de anel/ciclização transanular<sup>14</sup>, assim como na produção de polietileno linear de baixa densidade (PELBD).

#### **1.2.4. Produção de Polietileno Linear de Baixa Densidade através da Catálise Tandem**

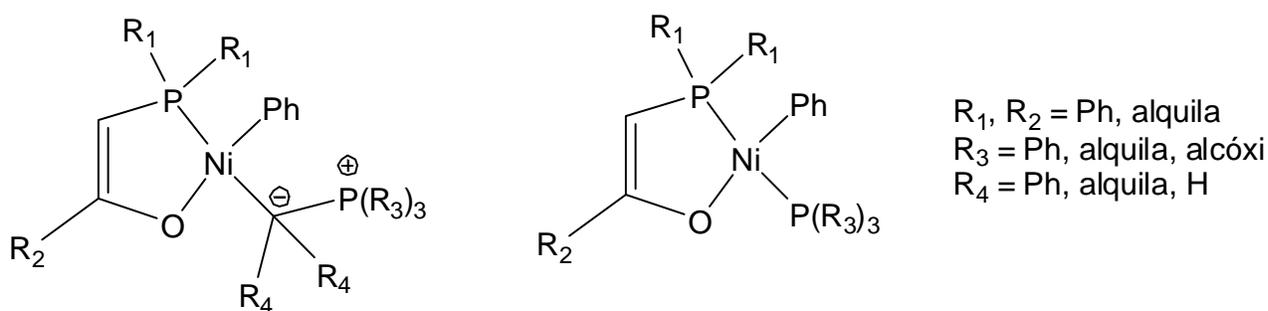
A catálise Tandem tem se mostrado uma rota alternativa e eficiente para a produção de PELBD. Neste sistema, utiliza-se uma única fonte de etileno e dois catalisadores, descartando o uso de um segundo comonômero, o qual apresenta alto custo. O Esquema 4, mostra a ação cooperativa entre os catalisadores para a obtenção de PELBD. Para a obtenção de um sistema catalítico Tandem eficiente para a produção de PELBD é necessário, então, um catalisador que oligomerize seletivamente o etileno a  $\alpha$ -olefinas e um segundo catalisador capaz de polimerizar o etileno e incorporar  $\alpha$ -olefinas na cadeia polimérica.

Um dos primeiros sistemas catalíticos Tandem para produção de PELBD foi reportado por Beach e Kissin<sup>15</sup>. No sistema estudado, foram utilizados catalisadores tradicionais Ziegler-Natta. Uma mistura de tetraisopropóxido de titânio(IV) [Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>] e trietilalumínio foi utilizada para a produção de 1-buteno enquanto quatro catalisadores, responsáveis pelo processo de copolimerização, foram testados para formar o par do sistema Tandem:  $\delta$ -TiCl<sub>3</sub>.0,33AlCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>/MgCl<sub>2</sub> suportado em PE, TiCl<sub>4</sub>/MgCl<sub>2</sub> suportado em anisato de etila e oxiclreto de vanádio (VOCl<sub>3</sub>). Os quatro catalisadores foram ativos na copolimerização do etileno e 1-buteno. No entanto, estas combinações Tandem não se mostraram totalmente compatíveis, uma vez que a atividade total do sistema decresce à medida que se aumenta a quantidade do catalisador de oligomerização, devido a uma menor velocidade de inserção do 1-buteno pelo catalisador de copolimerização.

Um sistema Tandem diferenciado foi patenteado pela Philips Petroleum, no qual um composto de cromo, como trióxido de cromo (CrO<sub>3</sub>), foi suportado sobre um óxido inorgânico (usualmente sílica), calcinado e reduzido para agir como um componente de polimerização<sup>16</sup>.

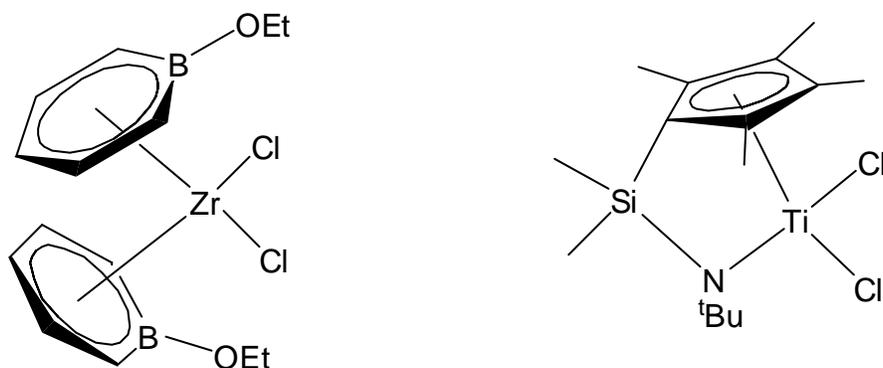
Quantidades pequenas de triálquilalumínio ou haleto de alquilalumínio foram então adicionadas para ajustar a atividade da polimerização. Por adição subestequiométrica de pirrol ou derivados, a reatividade de alguns sítios de cromo foi modificada para gerar um componente de oligomerização. Assim, os oligômeros de etileno são copolimerizados com etileno pelos sítios de cromo não modificados. Neste sistema, a quantidade de ramificações dos polímeros pode ser ajustada pela mudança na razão molar [cromo]/[pirrol].

Em um trabalho realizado por Starzewski e colaboradores da Bayer, foi demonstrado que complexos quelados de níquel com ligantes de fósforo e oxigênio, oligomerizam etileno a  $\alpha$ -olefinas de moderado peso molecular (Figura 3)<sup>17</sup>. Estes oligômeros foram copolimerizados com etileno utilizando um catalisador de cromo(II)/sílica. Com altas concentrações de níquel não se obteve copolímero, sugerindo que os centros de cromo foram bloqueados pelas espécies de níquel. No entanto, quando o catalisador de Cr(II) é utilizado em excesso, pode ser obtido polietileno com longas cadeias ramificadas.



**Figura 3.** Catalisadores de níquel com ligantes PO.

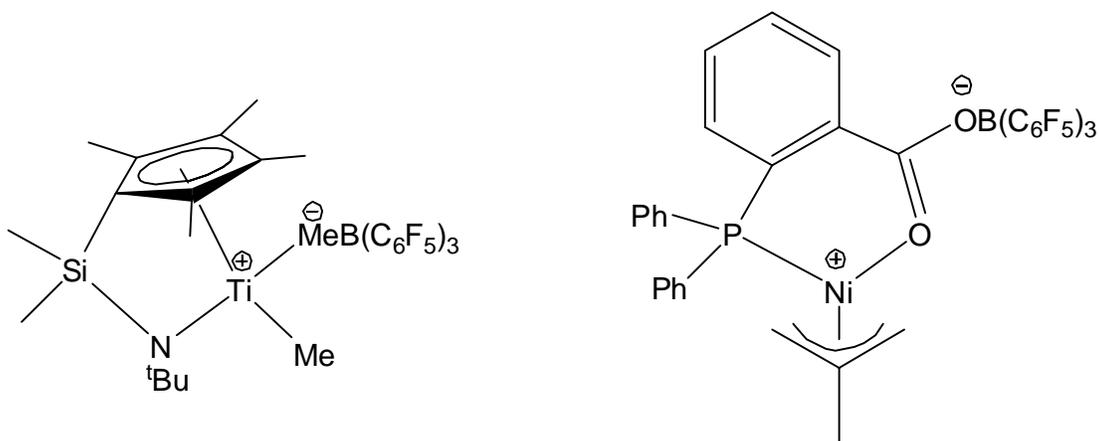
Pesquisas realizadas pela Dow<sup>18</sup> e Exxon<sup>19</sup> demonstraram que catalisadores do tipo “constrained geometry” (CGC), são capazes de produzir PELBD por copolimerização de  $\alpha$ -olefinas e etileno. Posteriormente, estudos realizados por Shapiro e col. mostraram que a combinação de  $[(C_5H_5B-OEt)_2ZrCl_2]$  e  $[(\eta^5-C_5Me_4)SiMe_2(\eta^1-NCMe_3)TiCl_3]$  (Figura 4) na presença de MAO produzem PELBD<sup>20</sup>. Em geral, à medida que se aumenta a quantidade do precursor de zircônio, o ponto de fusão (Tm) do polímero resultante diminui devido ao aumento de ramificações no polímero e da maior desordem na microestrutura deste.



**Figura 4.** Estrutura dos catalisadores  $((C_5H_5B-OEt)_2ZrCl_2)$  e  $([(\eta^5-C_5Me_4)SiMe_2(\eta^1-NCMe_3)TiCl_3)$ .

Mais tarde, Sperber e Kaminsky<sup>21</sup> também estudaram a produção de polietileno com longas cadeias ramificadas através da catálise Tandem utilizando dois catalisadores “single-site”. No sistema avaliado, o precursor  $([(\eta^5-C_5Me_4)SiMe_2(\eta^1-NCMe_3)TiCl_3)$  foi utilizado para copolimerizar o eteno às  $\alpha$ -olefinas enquanto o metalloceno  $[Me_2C(Cp)_2]ZrCl_2$  gerava as  $\alpha$ -olefinas no meio reacional.

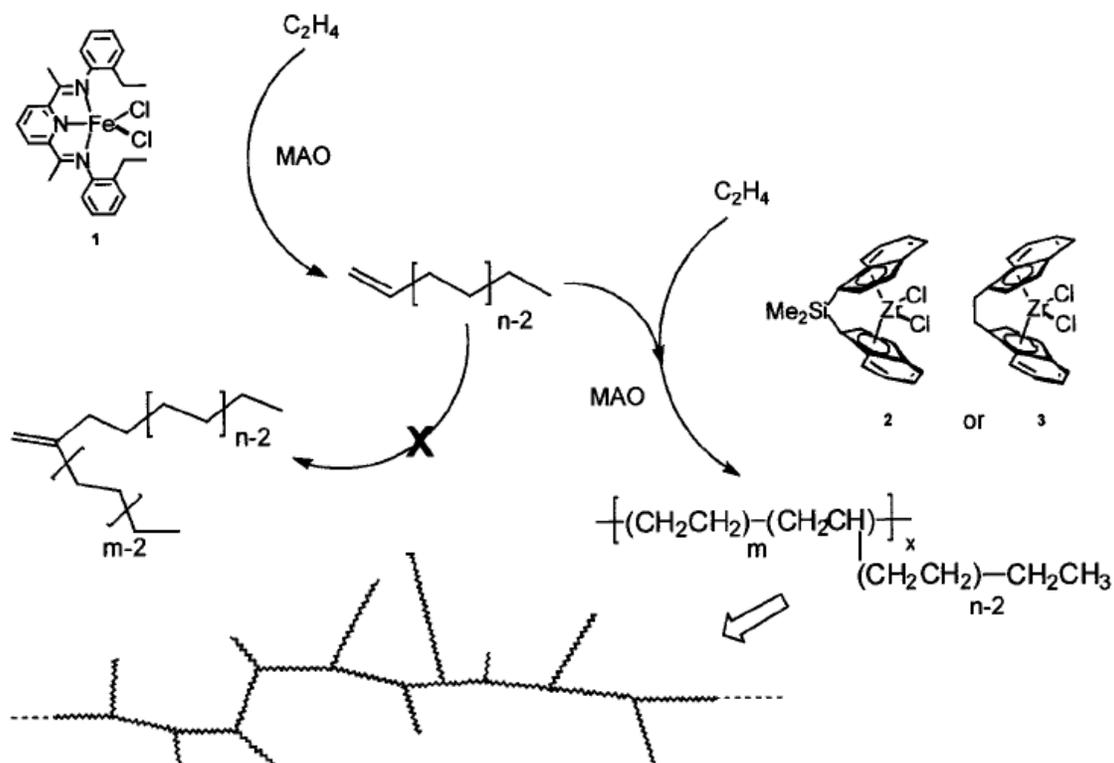
Bazan e Komon reportaram um sistema Tandem de catalisadores “single-site” utilizando ativadores boro-fluorados ao invés de alquilalumínios<sup>22</sup>. A adição de  $B(C_6F_5)_3$  ao complexo  $([(\eta^5-C_5Me_4)SiMe_2(\eta^1-NCMe_3)TiMe_2)$  gera o complexo  $\{[(\eta^5-C_5Me_4)SiMe_2(\eta^1-NCMe_3)]TiMe\} \{MeB(C_6F_5)_3\}$ , que é capaz de copolimerizar etileno com  $\alpha$ -olefinas. Da mesma forma, o complexo  $[(C_6H_5)_2PC_6H_4C(O)O-\kappa^2P,O]Ni(\eta^3-CH_2CMeCH_2)$ , quando ativado com  $B(C_6F_5)_3$ , gera  $[(C_6H_5)_2PC_6H_4C(OB(C_6F_5)_3)O-\kappa^2P,O]Ni(\eta^3-CH_2CMeCH_2)$ , cuja espécie é ativa na oligomerização do etileno (Figura 5).



**Figura 5.** Estrutura dos complexos de Ti e Ni ativados com  $B(C_6F_5)_3$ .

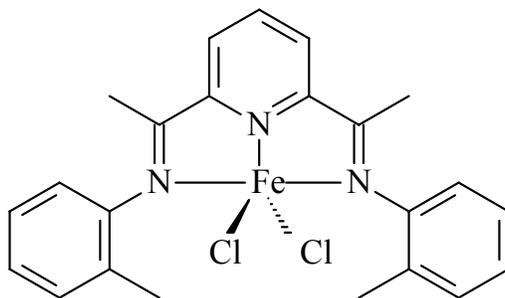
Sob condições otimizadas para ambos os catalisadores trabalharem com atividades similares, este sistema Tandem produz polímero ramificado de alto peso molecular. Quando uma baixa razão molar  $[Ni]/[Ti]$  foi utilizada, obteve-se PELBD somente com ramificações etila, resultante da formação exclusiva de 1-buteno pela espécie de níquel. Já com altas concentrações de níquel, 1-hexeno também é incorporado ao polímero, resultando em pequenas quantidades de ramificações butila. A baixas concentrações do catalisador de níquel, a distribuição do peso molecular é bimodal. À medida que se aumenta a concentração de níquel, a contribuição da fração de alto peso molecular decresce, obtendo-se uma curva monomodal. Estas características sugerem que o produto majoritário corresponde ao polímero ramificado.

Em 2001, Quijada e col. publicaram um estudo utilizando combinações envolvendo um catalisador de ferro e ansa-zirconocenos (Esquema 6)<sup>23</sup>. Mostrou-se, neste estudo, que é possível incorporar as olefinas- $\alpha$  produzidas pelo catalisador de ferro na cadeia polimérica produzida pelo zirconoceno. Observou-se, no entanto, que ocorre a formação de um produto heterogêneo quando utilizado o metalloceno  $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$ , o que pode ser associado à incorporação incompleta das  $\alpha$ -olefinas produzidas pelo catalisador de Fe, isto é, esse sistema não está em equilíbrio, quesito importante para a efetividade da catálise Tandem. O estudo desses sistemas mostrou também que as propriedades dos polímeros são afetadas pela razão utilizada entre os catalisadores, ou seja, ocorre um aumento no número de ramificações do polímero com o aumento da razão molar  $[Fe]/[Zr]$ .



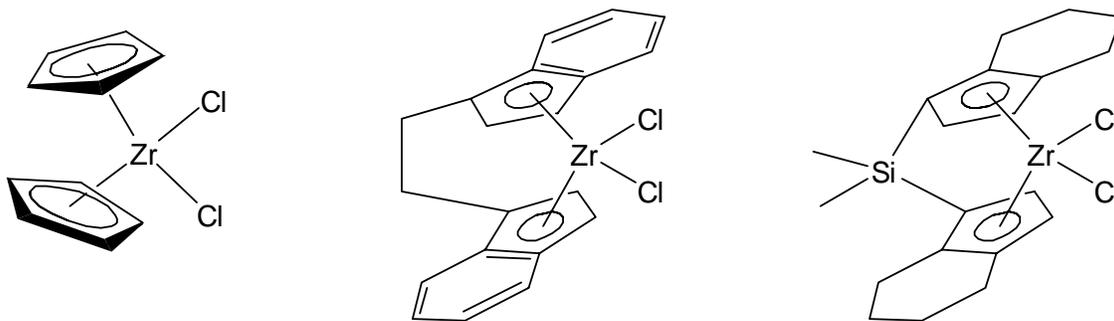
**Esquema 4.** Produção de PELBD utilizando o sistema Tandem com catalisador de ferro e ansa-zirconocenos.

Uma patente de Du Pont também descreve um sistema Tandem para a produção de PELBD<sup>24</sup> utilizando um catalisador de ferro com ligante tridentado piridinodiamina em combinação com metilaluminoxano modificado (MMAO) para produção dos oligômeros (Figura 6).



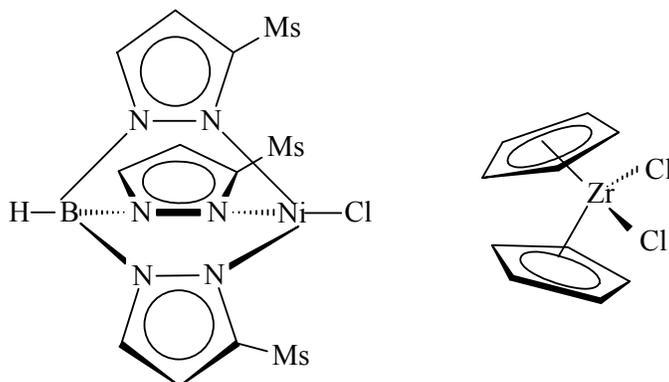
**Figura 6.** Estrutura do catalisador de ferro (II) piridinodiamina.

Neste estudo, uma série de catalisadores metallocenos e não-metallocenos foi testada em combinação com o catalisador de ferro. Desta forma, ansa-zirconocenos incorporando grupos ciclopentadienila e indenila bem como aqueles contendo ligantes fluorenila ao ligante produziram polímeros ramificados (Figura 7).



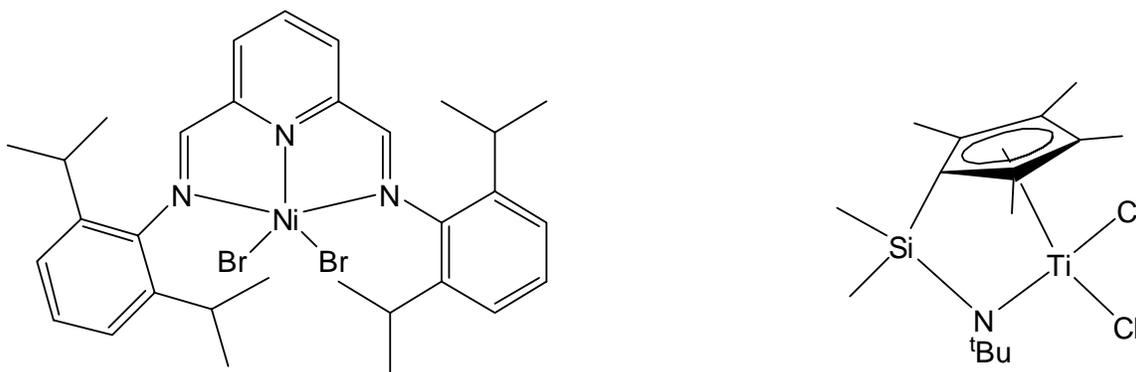
**Figura 7.** Estrutura dos catalisadores zirconocenos.

Em 2003, Furlan e col. mostraram que é possível produzir diferentes tipos de polietileno ramificado utilizando a combinação dos precursores catalíticos  $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$  ( $\text{Tp}^{\text{Ms}} = (\text{Tp} = \text{hidridotris}(3,5\text{-dimetil-pirazolil})\text{borato})$ ) e  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (Figura 8) na presença de MAO/TMA (TMA= trimetilalumínio) como cocatalisador. Nesse sistema, o precursor catalítico  $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$  é responsável pela produção de  $\alpha$ -olefinas seletivamente buteno-1 enquanto  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  produz a cadeia polimérica e incorpora as  $\alpha$ -olefinas. As reações de copolimerização realizadas, variando a fração molar dos precursores catalíticos, mostraram que as atividades e as propriedades dos polímeros são sensíveis a esse parâmetro. Os polietilenos obtidos variam desde polietileno linear de alta densidade até polietileno linear de baixa densidade, com diferentes quantidades de incorporação de buteno-1 e hexeno-1<sup>25</sup>.



**Figura 8.** Estruturas dos catalisadores  $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$  e  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ .

Musikabhumma e col. reportaram a produção de PE ramificados utilizando um sistema composto por um catalisador de titânio pré-ativado com metilaluminoxano  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2 \eta^1\text{-NR})\text{Cl}_2\text{-2}(\text{R}=\text{Me ou t-Bu})$  suportado em sílica modificada com piridiletilsilano (PySTiNMe e (PySTiNBu)-t-Bu) e um catalisador homogêneo de níquel com ligante piridil-2,6,-diisopropilfenilimina (PyminNiBr<sub>2</sub>) ativado com MAO modificado (MMAO) (Figura 9)<sup>26</sup>. A polimerização de etileno utilizando somente o catalisador de níquel produz uma mistura de oligômeros com ramificações metilas, com uma razão 1:7 de 1- e 2-olefinas. A combinação deste catalisador de níquel com o catalisador de titânio Py STiNtBu produziu polietilenos com ramificações longas, enquanto a combinação com o catalisador pPySTiNMe produz polietilenos com baixo peso molecular e possuem somente ramificações metila. A distribuição de peso molecular para ambos os sistemas apresentou-se larga.

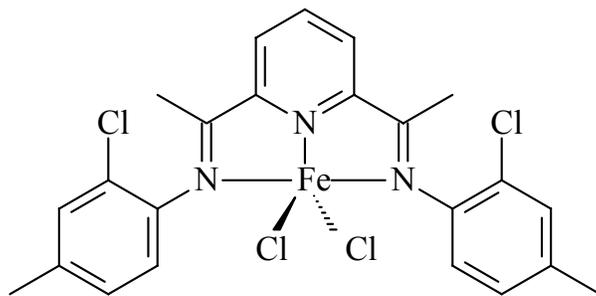


**Figura 9.** Estrutura dos catalisadores Ni(II)-piridil-2,6,-diisopropilfenilimina e  $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2 \eta^1\text{-NR})\text{Cl}_2\text{-2}(\text{R}=\text{Me ou t-Bu})$ .

Outro sistema Tandem heterogêneo para produção de PELBD foi relatado por Zhu e col.<sup>27</sup> utilizando a combinação de  $\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{AlEt}_3$ , capaz de produzir  $\alpha$ -olefinas (predominantemente buteno-1), com  $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  (Figura 6) suportado em  $\text{SiO}_2$  (MAO/ $\text{SiO}_2$ / $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ ), o qual copolimeriza etileno e 1-buteno. Neste sistema, observou-se um acréscimo na atividade catalítica com o aumento na quantidade de  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$  no reator e uma variação do peso molecular (Mw), do ponto de fusão (Tm) e da cristalinidade dos polímeros com quantidade de  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ . A distribuição do peso molecular dos polímeros apresentou-se estreita, característica dos polímeros produzidos pelos catalisadores metallocenos.

Em 2004, Zhang e col. ampliaram o estudo do sistema Tandem utilizando o catalisador de ferro  $\{[(2\text{-ArN}=\text{C}(\text{CH}_3))_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2\}$  [Ar = 2,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], e o zirconoceno *rac*-Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> suportado em montmorilonita (MMT)<sup>28</sup>. Novamente, uma série de polímeros com diferentes graus de ramificação foram obtidos somente pelo ajuste da razão entre os catalisadores de Fe/Zr. Com o aumento da razão Fe/Zr, as densidades e pontos de fusão dos polímeros decrescem devido ao aumento do grau de ramificação e aumento do peso molecular. Quando a razão molar [Fe]/[Zr] é aumentada, a atividade do sistema diminui a pressão atmosférica e aumenta a 0,7MPa de pressão de etileno. Análises de microscopia eletrônica de varredura (SEM) mostraram que a morfologia do polietileno ramificado produzido pelo catalisador suportado em MMT é melhor que o produzido pelo sistema homogêneo.

Posteriormente, Zhang e col. reportaram um sistema catalítico Tandem composto do catalisador de ferro  $[(2\text{-ArN}=\text{C}(\text{CH}_3))_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{-FeCl}_2$  (Ar=2-Cl-4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) (Figura 10) em associação com um catalisador Ziegler TiCl<sub>4</sub>/MgCl<sub>2</sub>, ativados com MAO, para produção de polietileno ramificado<sup>29</sup>. Uma série de polietilenos ramificados com diferentes propriedades foi preparada pelo ajuste da temperatura de reação, razão molar [Fe]/[Ti] e pela quantidade de MAO utilizada. Observou-se que a alteração da concentração de oligômeros no sistema reacional, através da mudança das condições reacionais, proporcionou a produção de polímeros com diferentes graus de ramificação, assim como diferentes propriedades térmicas e pesos moleculares. Os produtos obtidos a baixas razões molares [Fe]/[Ti] exibiram melhor morfologia que aqueles obtidos a maiores razões de Fe/Ti.



**Figura 10.** Estrutura do catalisador de ferro  $[(2\text{-ArN}=\text{C}(\text{CH}_3))_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{-FeCl}_2$

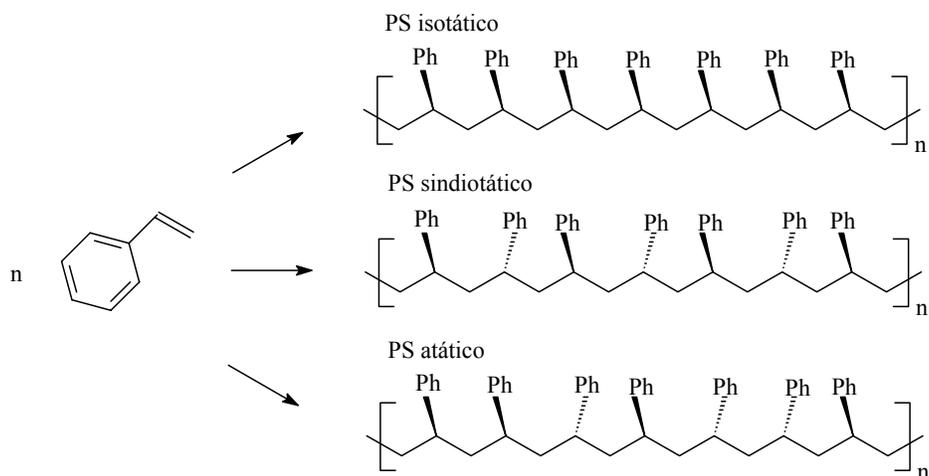
Recentemente, Kaminsky e col. reportaram um sistema Tandem utilizando uma combinação de catalisadores de cobalto e titânio<sup>30</sup>. Uma variedade de PE ramificados, desde PEs

lineares de baixa densidade semicristalinos até PEs de baixa densidade completamente amorfos e borrachas de PE, foram obtidos somente a partir do etileno. Foram avaliados os catalisadores de oligomerização de cobalto(II) (NCoCl<sub>2</sub>)-Co-BT ({6-(benzo-tiofen-2-il)-2-(imina)piridil}CoCl<sub>2</sub>), (NCoCl<sub>2</sub>)-Co-ET ({6-(4-etiltiofen-2-il)-2(imina)piridil }CoCl<sub>2</sub>) e (NCoCl<sub>2</sub>)-Co-Ph ({6-(fenil)-2-(imina)piridil}CoCl<sub>2</sub>) em combinação com o catalisador de copolimerização de titânio [ $\eta^5$ -C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(t-BuN)]TiCl<sub>2</sub>. Nestes sistemas, foi possível observar que o grau de ramificações na cadeia polimérica pode ser controlado pela variação da fração molar entre os catalisadores e que a atividade do sistema sofre o efeito positivo do comonômero.

## 1.3. POLIESTIRENO

### 1.3.1. O Poliestireno

Desde a descoberta dos sistemas catalíticos Ziegler-Natta, muitos estudos têm buscado a polimerização estereoespecífica de olefinas. O controle da arquitetura molecular dos polímeros, isto é, a estereoregularidade, é importante para o desenvolvimento de novos polímeros assim como o controle das propriedades destes. O poliestireno isotático (iPS) foi produzido por Natta utilizando sistemas baseados em cloretos de titânio e derivados de organoalumínio<sup>31</sup>. O iPS (Figura 11) é um polímero semi-cristalino com um alto ponto de fusão, 240°C (Tabela 1), mas que apresenta uma velocidade de cristalização muito baixa, o que o torna difícil de ser moldado, não possuindo, conseqüentemente, aplicação industrial<sup>32</sup>. Poliestireno sindiotático (sPS) (Figura 1) foi originalmente sintetizado em 1985 por Ishihara e col., usando sistemas catalíticos homogêneos baseados em complexos de titânio e metilaluminoxano (MAO)<sup>33</sup>. O ponto de fusão do sPS é 270°C e sua velocidade de cristalização é muito maior que do iPS (Tabela 1). A baixa constante dielétrica, o alto módulo de elasticidade e a excelente resistência à água, fazem do sPS um material promissor para vários materiais aplicáveis em diversas áreas, como embalagens de alimentos, produtos médicos, brinquedos, materiais isolantes, materiais de construção, produtos eletrônicos, materiais ópticos.

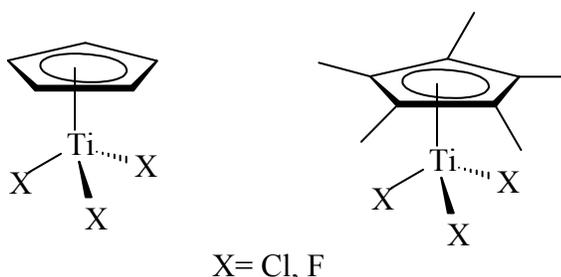


**Figura 11.** Estruturas dos tipos de poliestireno: isotático, sindiotático e atático.

**Tabela 1.** Propriedades estruturais e térmicas do poliestireno atático, isotático e sindiotático.

	PS atático	PS isotático	PS sindiotático
Velocidade de Cristalização	ausente	Baixa	Alta
Tg (°C)	100	99	100
Tm (°C)	ausente	240	270

Inúmeros sistemas utilizando complexos de metal de transição do grupo IV combinados com MAO ou derivados de pentafluofenil boratos têm sido reportados como ativos na síntese de sPS. Os sistemas catalíticos mais eficazes reportados são à base de compostos de monociclopentadienilo de titânio,  $CpTiX_3/MAO$  ou  $Cp^*TiX_3/MAO$  ( $X=Cl, F$ ) (Figura 12). Com o sistema  $CpTiF_3/MAO$ , atinge-se atividades de 3000 kg PS/(mol Ti.h) e peso molecular de 169000.



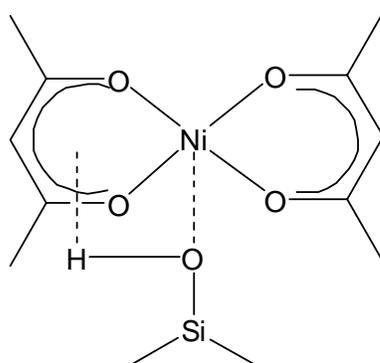
**Figura 12.** Estrutura dos complexos  $CpTiX_3$  e  $Cp^*TiX_3$ .

Nos últimos anos, a utilização de complexos homogêneos baseados em outros metais de transição, como tálio, cromo, zircônio<sup>34</sup>, cobalto, nióbio<sup>35</sup>, paládio<sup>36</sup> e níquel tem sido estudada. Em particular, vários complexos organometálicos de níquel têm sido reportados como ativos na polimerização do estireno.

### 1.3.2. Catalisadores de Níquel aplicados à Polimerização do Estireno

Catalisadores baseados em níquel com ligantes acetilacetonatos (acac) combinados com MAO,  $[Ni(acac)_2/MAO]$ , produzem poliestireno isotático com baixo peso molecular, sob condições específicas de polimerização<sup>31,37</sup>. Sobre esse sistema, foi constatado que a presença de

triisobutilalumínio (TIBA) ou de trimetilalumínio (TMA) residual no MAO tem influência sobre a atividade catalítica e estereoespecificidade dos polímeros obtidos, assim como a presença de bases de Lewis, tais como aminas e fosfinas, podem aumentar tanto o peso molecular quanto a isotaticidade do poliestireno<sup>38</sup>. Estudos deste catalisador em meio heterogêneo mostraram que o sistema Ni(acac)<sub>2</sub> suportado em SiO<sub>2</sub>/MAO possui atividade superior ao correspondente sistema homogêneo. É sugerido que os processos de desativação bimolecular observados no sistema catalítico em meio homogêneo são inibidos pelo efeito de isolamento dos sítios ativos no sistema catalítico suportado. Também, a interação do níquel com o oxigênio na superfície da sílica pode levar à estabilidade do sítio catiônico na presença do alquilalumínio (Figura 13).



**Figura 13.** Estrutura do catalisador Ni(acac)<sub>2</sub> suportado em SiO<sub>2</sub>.

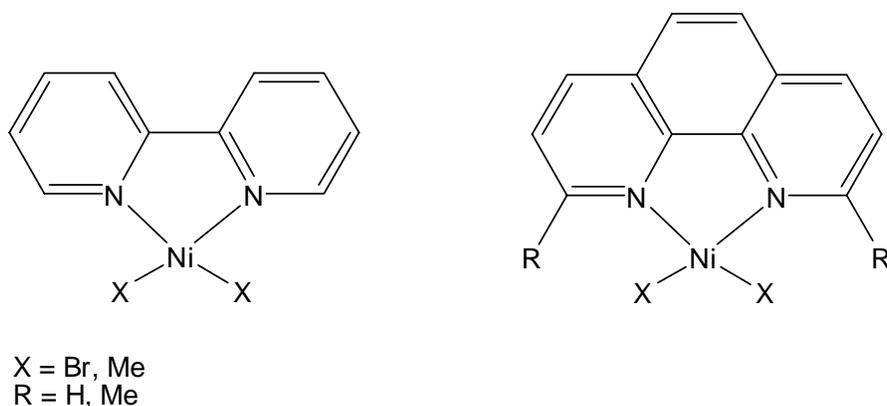
O complexo catiônico  $[(\eta^3\text{-metalila})(\eta^4\text{-cicloocta-1,5-dienila})\text{Ni}(\text{II})]$  hexafluorofosfato foi reportado com ativo na polimerização do estireno, produzindo iPS de baixo peso molecular sem a adição de ácido de Lewis ou outro cocatalisador. Estudos com esse complexo mostraram que o uso de solventes com diferente polaridade e a modificação dos ligantes associados à adição de fosfinas afetam a atividade catalítica, o peso molecular e a microtaticidade do polímero<sup>39</sup>.

Carlini e col. reportaram o estudo da polimerização do estireno utilizando sistemas baseados em complexos de níquel com ligantes  $\alpha$ -nitroacetatos tais como bis( $\alpha$ -nitroacetofenonato)níquel(II), [Ni(naph)<sub>2</sub>] e bis(hexafluoroacetilacetato) níquel(II), [Ni(hfacac)<sub>2</sub>] combinados com MAO. Os sistemas [Ni(naph)<sub>2</sub>]/MAO e [Ni(hfacac)<sub>2</sub>]/MAO mostraram-se mais ativos que o sistema [Ni(acac)<sub>2</sub>]/MAO e os polímeros obtidos apresentaram maior peso molecular médio. Estes sistemas mostraram-se sensíveis à variação da temperatura, à presença de ligantes fosfinas e ao tipo de cocatalisador empregado. Ao remover TMA do MAO,

obteve-se um aumento do peso molecular dos polímeros e um acréscimo na quantidade de iPS (acima de 70%). Quando testados frente à copolimerização do estireno com etileno, os sistemas mostraram-se ativos, no entanto produtos de oligomerização foram obtidos predominantemente.

Catalisadores de níquel com ligantes organofosforados, tais como  $[\text{NiCl}_2((\text{EtO})_3\text{P})_2]$ ,  $[\text{NiCl}_2(\text{Et}_3\text{P})_2]$ ,  $[\text{NiCl}_2(\text{Cy}_3\text{P})_2]$ ,  $[\text{NiCl}_2(\text{iPr}_3\text{P})_2]$ ,  $[\text{NiCl}_2(\text{Ph}_2\text{MeP})_2]$  e  $(\text{Ph}_2\text{P})_2\text{NiCl}_2$ ,  $[\text{Fe}(\text{CpPPH}_2)_2]\text{NiCl}_2$  (EtO = etóxido; Et = etila; Cy= ciclohexila; iPr = isopropila, Ph = fenila) combinados com MAO foram avaliados frente à polimerização do estireno. No entanto, apresentaram baixa conversão e peso molecular médio baixo.

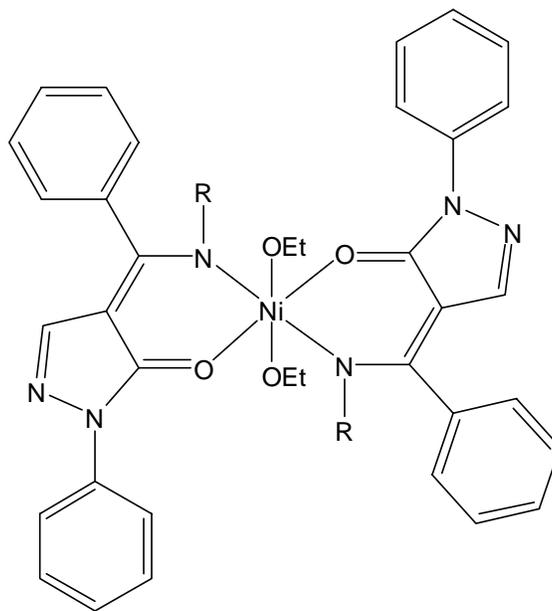
Bialek e col. reportaram a síntese de complexos de níquel(II) tais como  $[\text{NiMe}_2(\text{bipy})]$ ,  $[\text{NiBr}_2(\text{bipy})]$  (bipy = 2,2'-bipiridina),  $[\text{NiBr}_2(\text{phen})]$  (phen = orto-fenantrolina), e  $[\text{NiBr}_2(\text{Me}_2\text{-phen})]$  ( $\text{Me}_2\text{-phen}$  = 2,9-dimetila-1,10-fenantrolina) e sua aplicação na polimerização do estireno (Figura 14). Esses catalisadores mostraram-se ativos quando combinados com  $[\text{NHMe}_2\text{-Ph}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]/\text{AlMe}_3$ , produzindo PS de alto peso molecular<sup>40</sup>.



**Figura 14.** Estrutura dos catalisadores Ni- bipy e Ni-phen.

Recentemente, Bao e col. reportaram a síntese e aplicação na polimerização do estireno de complexos de níquel com ligantes bis( $\beta$ -quetoamina) (Figura 15)<sup>41</sup>. Foi relatado que os efeitos estéricos e eletrônicos influenciaram a atividade catalítica que chegou a  $2,10 \times 10^5$  g polímero/mol Ni.h. A variação dos parâmetros reacionais, razão molar  $[\text{Al}]/[\text{Ni}]$ , temperatura e tempo reacional afetou tanto a atividade quanto o peso molecular dos polímeros obtidos. Estes apresentaram distribuição de peso molecular (MwD) moderados e polidispersividade (Mw/Mn) estreita, indicando a presença de uma única espécie ativa no processo de polimerização. Obtiveram-se frações de PS isotático, sindiotático e atático, mas a quantidade relativa de PS atático é muito

maior que as outras frações, indicando que o poliestireno obtido por essa série de catalisadores de níquel é atático, rico de frações sindiotáticas.



R = fenila, o-cloro-fenila, naftila

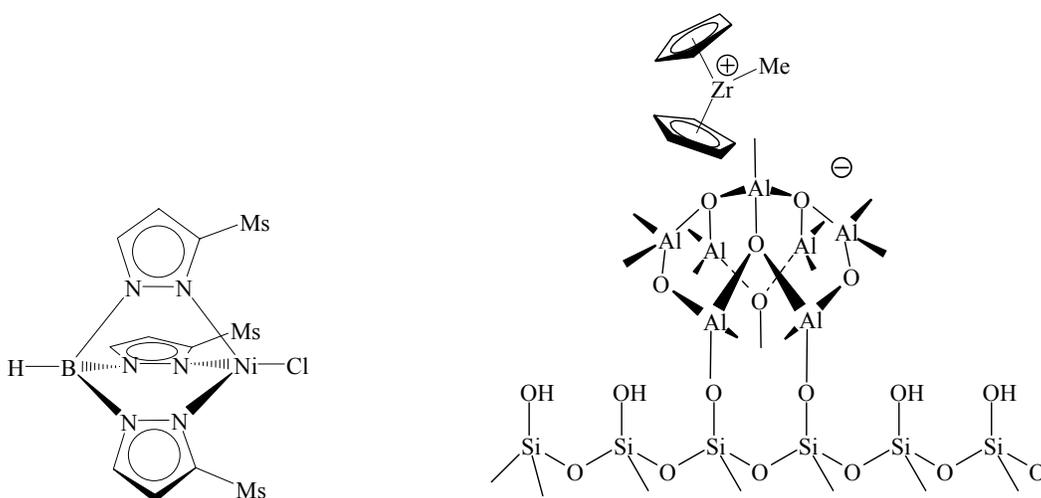
**Figura 15.** Estrutura dos compostos de níquel (II) bis-( $\beta$ -quetoamina).

## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem os seguintes objetivos quanto à:

### 2.1. PRODUÇÃO DE POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE (PELBD)

- Estudar as reações de copolimerização via catálise Tandem utilizando a combinação de  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ (1)/SMAO-4 e  $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ (2) a fim de obter PELBD (Figura 16);
- Investigar a influência da fração molar dos precursores catalíticos e da temperatura reacional na atividade catalítica e nas propriedades dos polímeros;
- Investigar a influência da heterogenização *in situ* de ambos os precursores catalíticos na atividade e propriedade dos polímeros.

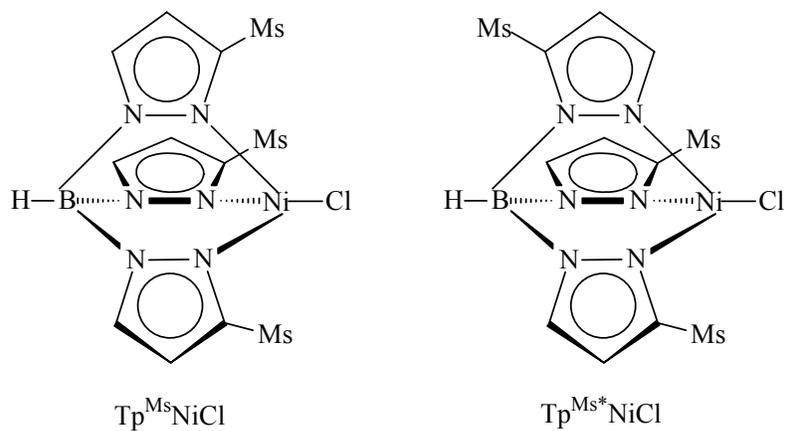


**Figura 16.** Estrutura dos complexos  $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$  (2) e  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (1) suportado em  $\text{SiO}_2$  modificada com MAO.

### 2.2. PRODUÇÃO DE POLIESTIRENO

- Estudar as reações de polimerização do estireno utilizando os precursores catalíticos de níquel  $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ (2) e  $\text{Tp}^{\text{Ms}*}\text{NiCl}$  (3)(Figura 17);

- Investigar a influência da temperatura, do tempo de polimerização e da razão molar [Al]/[Ni] na atividade catalítica e propriedade dos polímeros.



**Figura 17.** Estrutura dos catalisadores  $Tp^{Ms}NiCl$  (2) e  $Tp^{Ms^*}NiCl$  (3).

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. MATERIAIS

Todas as manipulações foram realizadas utilizando técnicas de Schlenk. A vidraria utilizada foi deixada em uma estufa a 120°C por 12 h e resfriadas sob vácuo. Tolueno e hexano foram refluxados sob sódio/benzofenona e armazenados em ampolas em atmosfera de argônio. Estireno (ACROS) foi seco com CaH<sub>2</sub>, destilado sob pressão reduzida e armazenado em atmosfera de argônio. Metilaluminoxano (MAO) (Witco, 5,21 % em peso total de Al em tolueno, com aproximadamente 20% de TMA) foi utilizado como recebido. Etileno (White Martins grau polímero) e argônio foram secos com uma coluna BTS (BASF) e ativados com uma peneira molecular (3 Å) antes do uso. Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (**1**) e NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O foram comprados da Aldrich e usados como recebidos. Sílica Grace 948 (255 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) foi ativada sob vácuo (P < 10<sup>-4</sup> mbar) por 16 horas a 100°C. O suporte foi resfriado à temperatura ambiente sob vácuo dinâmico e armazenado sob atmosfera de argônio. Os precursores catalíticos Tp<sup>Ms</sup>NiCl (**2**) e Tp<sup>Ms\*</sup>NiCl (**3**) foram sintetizados conforme descrito na literatura<sup>42</sup>.

#### 3.2. PREPARAÇÃO DO SISTEMA SMAO-4<sup>43</sup>

A uma suspensão em tolueno de 1g de SiO<sub>2</sub> 948 pré-tratada adicionou-se MAO na concentração de 4,0% em peso de Al/g de SiO<sub>2</sub>, à temperatura ambiente. A mistura permaneceu sob agitação durante 3h e, posteriormente, o solvente foi evaporado sob vácuo.

#### 3.3. IMOBILIZAÇÃO DO COMPLEXO Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>(**1**) NO SUPORTE SMAO-4<sup>43</sup>

O complexo (**1**) foi imobilizado sobre o suporte inorgânico MAO/SiO<sub>2</sub> (4 % de Al em peso/g de SiO<sub>2</sub>) (SMAO-4). A uma suspensão do suporte em tolueno foi adicionada lentamente e sob agitação uma solução do precursor catalítico correspondente a 0,5 % em peso de Zr/g de suporte em tolueno. A reação permaneceu sob agitação durante 1h a 80°C. Decorrido o tempo, o solvente foi evaporado e o produto seco sob vácuo.

### 3.4. REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO

As polimerizações do estireno em meio homogêneo foram realizadas sob atmosfera de argônio em um Schlenk (100mL), utilizando agitação magnética e um banho para aquecimento e resfriamento. Os reagentes foram adicionados na seguinte ordem: estireno, MAO e catalisador em solução de tolueno. Decorrido o tempo de polimerização, as reações foram interrompidas pela adição de uma solução de etanol/HCl 1%. Os polímeros foram lavados com etanol e secos a 60°C.

### 3.5. REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO/COPOLIMERIZAÇÃO DO ETILENO

As reações de polimerização e copolimerização do etileno foram realizadas em um reator Fisher-Porter (100 mL) equipado com uma barra de agitação magnética e uma camisa com banho externo para aquecimento e resfriamento. Sob atmosfera de etileno, as quantidades apropriadas de tolueno e MAO foram adicionadas. Após o sistema alcançar o equilíbrio térmico, o(s) precursor(es) catalítico(s) (**1** e/ou **2**) foi/foram adicionado(s) em uma solução de tolueno. O volume da mistura reacional foi de 50 ml para todas as polimerizações. A pressão (3 atm) foi mantida constante com um fluxo contínuo de eteno.

Para as reações de polimerização com impregnação do catalisador no suporte *in situ*, após o equilíbrio térmico do sistema ter sido alcançado, uma solução em tolueno do precursor catalítico **1** correspondente a 0,10% em massa em relação ao suporte foi adicionada ao sistema. Esta suspensão ficou sob agitação por 30 minutos e a reação de polimerização foi iniciada com a adição de MAO externo. Para as reações de polimerização utilizando a combinação de precursores catalíticos, o procedimento geral adotado foi uma reação de pré-contato inicial entre **1** e SMAO-4 durante 30 minutos e, então, o precursor catalítico **2** foi adicionado, seguindo-se mais 30 minutos de reação de pré-contato. Todas as reações de polimerização foram realizadas utilizando uma quantidade dos precursores catalíticos **1** e **2** correspondente a 0.10 wt.% M/suporte ( $M = [Ni] + [Zr]$ ). As reações de polimerização foram iniciadas pela adição de MAO externo no reator. Todas as reações de polimerização foram interrompidas pela adição de etanol/HCl 1% e os polímeros foram lavados com água e etanol e secos a 60°C.

### **3.6. PREPARAÇÃO DE FILMES DE POLIETILENO**

Os filmes de polietileno foram preparados em uma prensa Carver série Monarch, modelo 3710 ASTM. Os polímeros foram pré-aquecidos por 5 minutos a 160°C entre as chapas sem pressão e, então, foram pressionados durante um minuto a 400 kg.cm<sup>-2</sup> e por 3 min a 1,5 ton.cm<sup>-2</sup> na mesma temperatura. Decorrido este tempo, a pressão foi aliviada e os filmes foram resfriados até a temperatura ambiente. Os filmes tinham espessura de 0,15 mm ± 0,02.

### **3.7. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS**

As propriedades térmicas dos polímeros foram determinadas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), utilizando um aparelho Thermal Analysis Instruments DSC-2010. Para as análises de PE, utilizou-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min, realizando-se dois ciclos de 40 até 180°C. Para as análises de PS os ciclos foram de 40-280°C. Somente a curva do segundo ciclo foi considerada.

O peso molecular (Mw) e a distribuição de peso molecular (Mw/Mn) dos polímeros foram determinados por cromatografia de permeação em gel, utilizando um cromatógrafo Waters 150CV equipado com 3 colunas Styragel a 140°C, utilizando triclorobenzeno como solvente.

As Análises Térmica Dinâmico-Mecânico (DMTA) foram realizadas em um instrumento MK II DMTA Polymer Laboratories operando em modo de tensão. As dimensões da amostra foram de 0,15 x 7,0 x 12 mm. As medidas foram realizadas a 1 Hz. A temperatura foi elevada de -150 a 150 °C, com uma velocidade de 2°C/min. As Microscopias Eletrônicas de Varredura (SEM) dos sistemas suportados e dos polímeros foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 5800.

### **3.8. CARACTERIZAÇÃO DOS OLIGÔMEROS**

Os produtos de oligomerização foram analisados por Cromatografia Gasosa (CG) em um equipamento Varian Star 3400 CX, equipado com um detector de ionização em chama, coluna capilar Petrocol DH (metil silicone, 100m comprimento, 0,25 mmDI, filme de 0,5 µM). As

temperaturas do injetor e do detector foram fixadas em 250°C. A temperatura inicial da coluna foi de 36°C, permanecendo por 30 minutos nesta temperatura, e depois foi aquecida até 250°C com uma taxa de aquecimento de 5°C por minuto. Os produtos foram quantificados utilizando o método de padrão interno, utilizando cicloexano como padrão.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

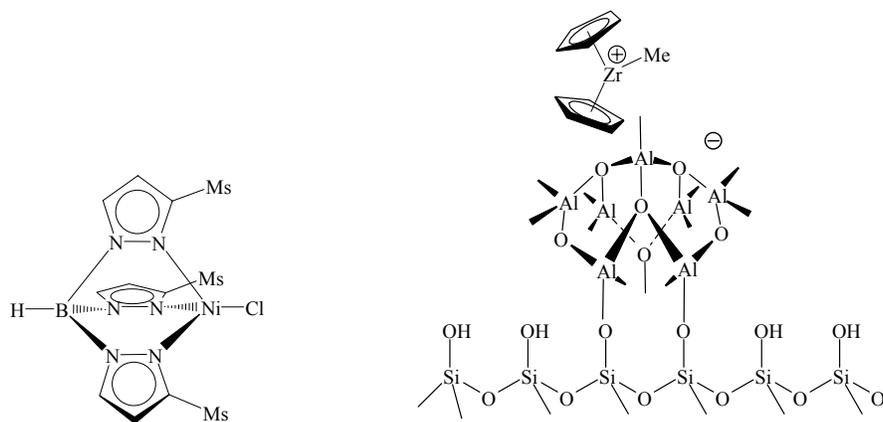
### 4.1. PRODUÇÃO DE POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE A PARTIR DO ETILENO ATRAVÉS DA CATÁLISE TANDEM UTILIZANDO OS PRECURSORES $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ E $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ SUPORTADO

A produção de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) representa um dos principais segmentos da indústria de PE<sup>44</sup>. Tipicamente, o PELBD é produzido pela copolimerização do etileno com  $\alpha$ -olefinas, como 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, utilizando catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos e metalocênicos<sup>45</sup>. Devido ao alto custo das  $\alpha$ -olefinas, vários estudos têm se voltado para a produção de PELBD utilizando uma combinação de catalisadores através da catálise Tandem<sup>10-31</sup>. Estudos de Furlan e col., mostraram que é possível produzir PELBD através da combinação dos catalisadores em meio homogêneo  $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$  (**2**) e  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ (**1**). As propriedades dos polímeros obtidos com esse sistema mostraram-se sensíveis a variação fração molar de níquel ( $x_{\text{Ni}}$ ). Uma vez que a aplicação industrial dos sistemas catalíticos exige a heterogenização dos catalisadores, segue-se aqui o estudo da produção de PELBD utilizando a combinação dos catalisadores  $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$  (**2**) e  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ (**1**) suportado em sílica modificada com MAO (SMAO-4).

#### 4.1.1. Polimerização do etileno utilizando a combinação dos catalisadores $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ (**1**)/SMAO-4 e $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ (**2**)

As reações de oligo- e copolimerização do etileno foram realizadas utilizando o sistema catalítico binário composto por  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ (**1**)/SMAO-4 e  $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$  (**2**) (Figura 18) em tolueno na faixa de temperatura de 0-60°C e na presença de metilaluminoxano (MAO) como cocatalisador.

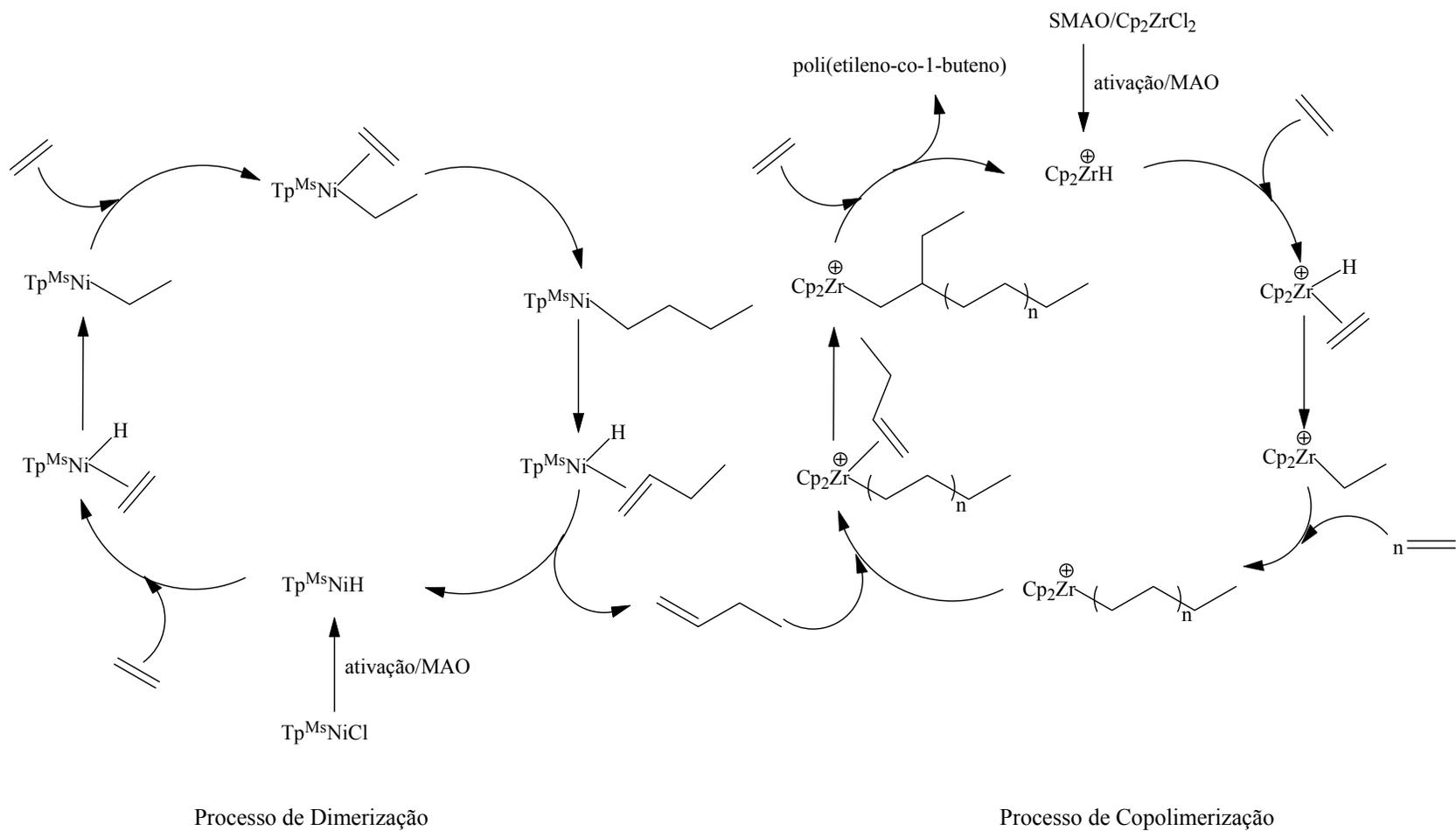
A Tabela 2 mostra os resultados das reações de copolimerização variando a fração molar de níquel ( $x_{\text{Ni}}$ ). Em similaridade com o encontrado para o sistema em meio homogêneo<sup>25</sup>, assume-se que este processo catalítico Tandem é composto por dois ciclos catalíticos complementares onde **2** promove a produção de  $\alpha$ -olefinas (1-buteno, 1-hexeno) via eliminação de  $\beta$ -hidrogênio e **1** determina a inserção das  $\alpha$ -olefinas na cadeia de polietileno em crescimento (P), vide Esquema 5.



**Figura 18.** Estrutura dos complexos  $Tp^{Ms}NiCl$  (**2**) e  $Cp_2ZrCl_2$  (**1**) suportado em  $SiO_2$  modificada com MAO.

As reações de oligo- e polimerização utilizando **1** e/ou **2** foram inicialmente realizadas a  $0^\circ C$  a fim de estabelecer uma comparação com os resultados obtidos em meio homogêneo ( Tabela 2). A reação de polimerização utilizando exclusivamente o precursor catalítico **1**/SMAO-4 ( $x_{Ni} = 0.00$ ) produz polietileno linear de alta densidade (PE) apresentando uma temperatura de fusão ( $T_m$ ) de  $135^\circ C$  e cristalinidade em torno de 31%. Como esperado, o catalisador suportado apresentou uma atividade menor (12,3 kg of PE/mol[Zr]·h·atm) que a obtida para o sistema equivalente em meio homogêneo (200 kg of PE/mol[Zr]·h·atm)<sup>25</sup>. A menor atividade do sistema heterogêneo pode ser explicada devido a uma menor quantidade de centros de Zr potencialmente ativos sobre o suporte. O precursor catalítico **2** quando ativado com MAO apresenta altas seletividades para butenos e hexenos (dímeros 69 %; 1-buteno: 44,9%; trímeros 31 %; 1-hexeno: 26,8%) com frequências de rotação (FR) de até  $3,3 \times 10^3 \text{ h}^{-142}$ .

A atividade catalítica não se mostrou sensível à variação da fração molar de níquel como observado para o sistema utilizando o metalloceno em meio homogêneo. Neste caso, as atividades obtidas foram praticamente constantes na faixa de  $x_{Ni} = 0,00-0,50$  (entradas 1-3), enquanto que para o sistema homogêneo observou-se um aumento significativo na atividade com aumento de  $x_{Ni}$ . Quando utilizada uma maior concentração de níquel ( $x_{Ni} = 0,80$ ), não foi observada a formação de polímero. Este comportamento do sistema catalítico pode ser associado às condições de polimerização não favoráveis para o catalisador metalloceno, o qual apresenta melhores performances catalíticas a temperaturas de polimerização mais altas e usando altas razões de Al/M.<sup>46</sup>



**Esquema 5.** Mecanismo catalítico Tandem proposto para produção de copolímero a partir do etileno usando a combinação de **1** e **2**.

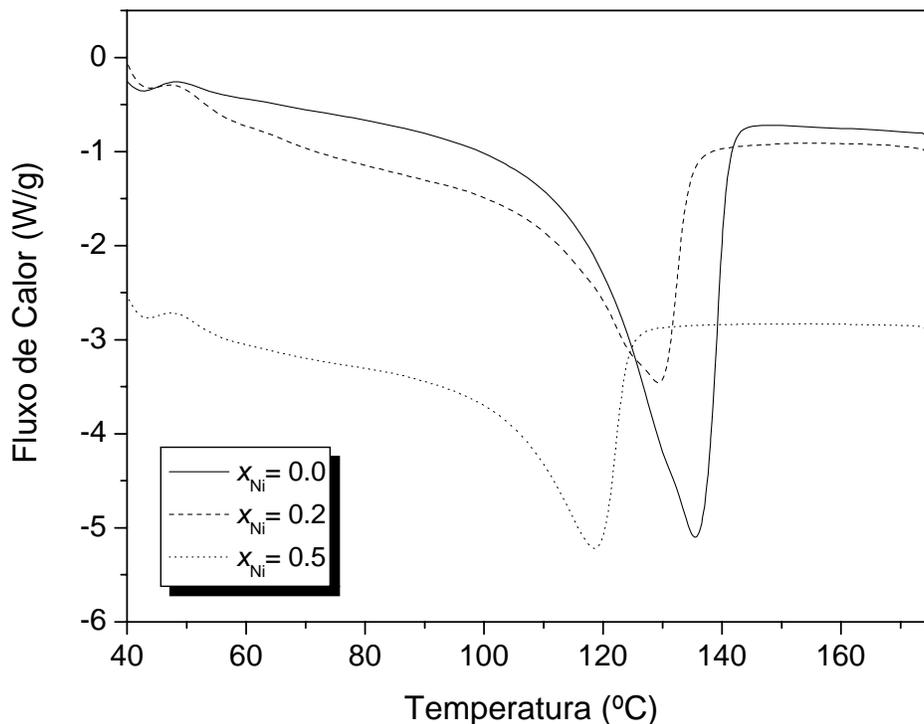
**Tabela 2.** Resultados da copolimerização do etileno utilizando **1**/SMAO-4 e **2**.<sup>a</sup>

Entrada	$x_{Ni}$ <sup>b</sup>	Polímero (g)	Atividade <sup>c</sup>	$T_m$ (°C)	$X_c$ (%)	$M_w$ <sup>d</sup> (x 10 <sup>-3</sup> )	$M_w/M_n$
<b>1</b>	0,00	0,37	12,3	135	27	nd <sup>e</sup>	-
<b>2</b>	0,20	0,31	13,0	124	21	507	2,0
<b>3</b>	0,50	0,21	13,6	118	17	299	1,9

<sup>a</sup> Condições de polimerização : reator Fischer Porter (100 mL), [M] = 10 μmols, tolueno = 60 mL, Tempo de polimerização = 1 h; MAO como cocatalisador externo, [Al]/[M] = 200,  $P_{C_2H_4}$  = 3,0 atm; <sup>b</sup>  $x_{Ni}$  é definido como a fração molar de níquel calculada por  $[Ni]/([Ni] + [Zr])$ ; <sup>c</sup> kg de PE/mol[Zr]·h·atm; <sup>d</sup> Distribuição do peso molecular médio determinado por GPC, utilizando curva de calibração com padrões de poliestireno e polietileno; <sup>e</sup> polímero insolúvel em triclorobenzeno.

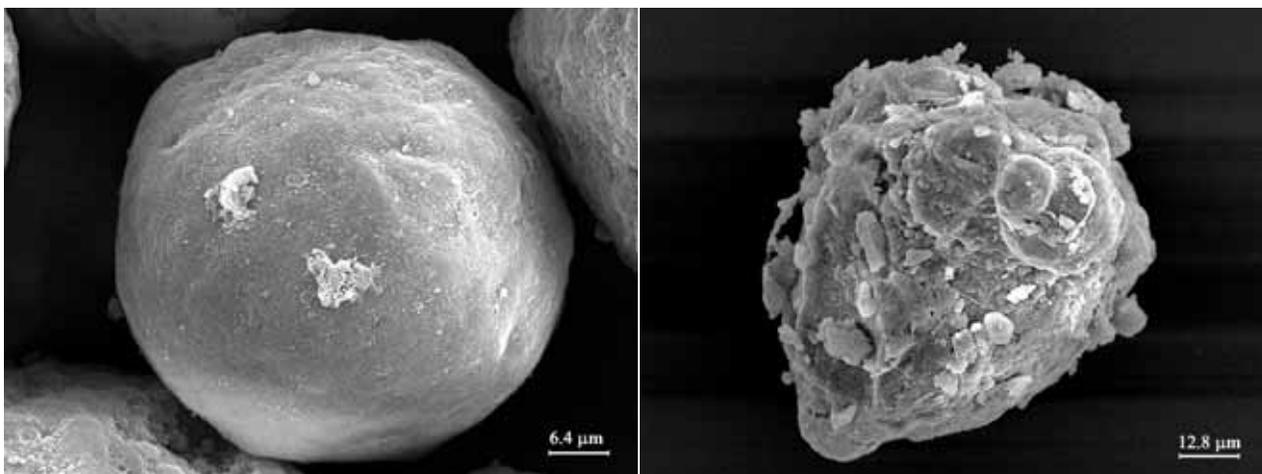
Quanto às propriedades dos copolímeros obtidos, observa-se que o aumento da  $x_{Ni}$  leva a um decréscimo na cristalinidade ( $X_c$ ). Mesmo uma pequena porcentagem de níquel no meio ( $x_{Ni} = 0,20$ ) causa uma redução na cristalinidade, a qual pode ser observada comparando o homopolímero de etileno com o copolímero obtido (entrada 1 e 2). Um comportamento similar é observado com o ponto de fusão ( $T_m$ ) dos copolímeros. Com o aumento da  $x_{Ni}$ , a diminuição da cristalinidade causa uma redução na temperatura de fusão do material (Figura 19).

Os resultados de GPC mostram que o peso molecular ( $M_w$ ) dos polímeros é sensível à  $x_{Ni}$ . Em todos os casos, as curvas de GPC apresentam uma distribuição de peso molecular monomodal (MWDs) com polidispersividade em torno de 2,0. O homopolímero obtido por **1**/SMAO-4 (entrada 1,  $x_{Ni} = 0,00$ ) foi insolúvel em triclorobenzeno (TCB) a 140°C. Por outro lado, o uso de  $x_{Ni} = 0,20$  produz um copolímero com  $M_w = 507000$  (entrada 2) o qual é reduzido para 299 000 quando  $x_{Ni} = 0,50$  (entrada 3). O decréscimo no peso molecular do polímero com o aumento de  $x_{Ni}$  no meio reacional, sugere que a incorporação de 1-buteno e 1-hexeno favorece as reações de terminação de cadeia com o comonômero ( $\beta$ -H eliminação), conseqüentemente levando a um decréscimo no peso molecular dos polímeros.



**Figura 19.** Curvas de DSC dos polímeros obtidos variando  $x_{Ni}$ . Reações de polimerização realizadas a  $0^{\circ}C$ ,  $[Al]/[M] = 200$ , e usando MAO como ativador.

As micrografias SEM (Figura 20) mostram a morfologia do precursor catalítico suportado **1**, e do polietileno produzido pela combinação de **2** e **1**/SMAO-4 a  $0^{\circ}C$  utilizando  $x_{Ni} = 0,50$ . Observa-se que a morfologia esférica do catalisador metalloceno suportado em sílica modificada com MAO é replicada no polímero. O tamanho final da partícula de polímero possui  $80 \mu m$  de diâmetro (Figura 20b), maior que o suporte original, o qual tem um diâmetro em torno de  $48 \mu m$  (Figura 20a).



**Figura 20.** Micrografias SEM: (a)  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2(\mathbf{1})/\text{SMAO-4}$  (1500 x); (b) polietileno produzido por  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2(\mathbf{1})/\text{SMAO-4}$  e  $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}(\mathbf{2})$  ( $x_{\text{Ni}} = 0,50$ , 1500 x) a  $0^\circ\text{C}$ .

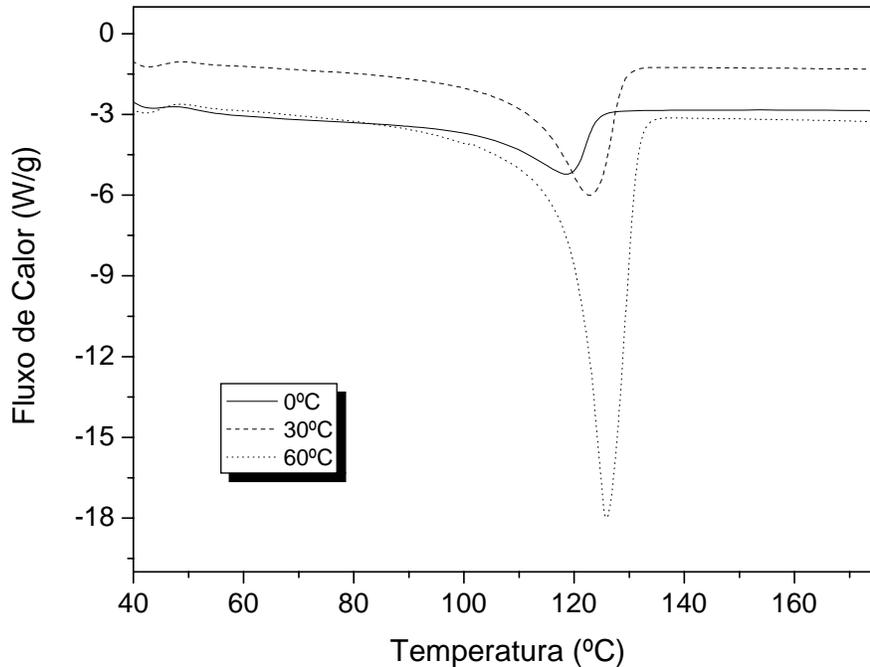
Uma vez que a atividade do zirconoceno suportado ( $\mathbf{1}/\text{SMAO-4}$ ) é muito limitada a  $0^\circ\text{C}$ , realizaram-se reações de copolimerização a temperaturas mais altas mantendo constante a fração molar de níquel. Os resultados estão sumarizados na Tabela 3. Com o aumento da temperatura, a atividade de  $\mathbf{1}/\text{SMAO-4}$  cresce significativamente. A  $60^\circ\text{C}$ , a atividade de  $\mathbf{1}/\text{SMAO-4}$  é 23 vezes maior que a obtido a  $0^\circ\text{C}$ . Este resultado é esperado considerando que a atividade catalítica dos compostos metalocênicos é maior a temperaturas mais elevadas.

**Tabela 3.** Resultados da copolimerização do etileno utilizando  $\mathbf{1}/\text{SMAO-4}$  e  $\mathbf{2}$ .<sup>a</sup>

Entrada	$T_p$ ( $^\circ\text{C}$ )	Tempo (min)	Polímero (g)	Atividade <sup>b</sup>	$T_m$ ( $^\circ\text{C}$ )	$X_c$ (%)	$M_w$ ( $\times 10^{-3}$ )	$M_w/M_n$
<b>3</b>	0	60	0,21	13,6	118	11	299	1,9
<b>4</b>	30	40	0,68	68,8	122	26	94	1,8
<b>5</b>	60	15	1,15	309,1	126	47	30	2,0

<sup>a</sup> Condições de polimerização: reator Fischer Porter (100 mL),  $[\text{M}] = 10 \mu\text{mols}$ ,  $x_{\text{Ni}} = 0,50$ , tolueno = 60 mL,  $[\text{Al}]/[\text{M}] = 200$ ,  $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 3.0 \text{ atm}$ , cocatalisador MAO; <sup>b</sup> kg de PE/mol[Zr]·h·atm; <sup>c</sup> Distribuição do peso molecular determinada por GPC, calibrado com padrões de polietileno e poliestireno.

Os termogramas de DSC (Figura 21) mostram que a  $T_m$  dos copolímeros aumenta com o acréscimo da temperatura de copolimerização. Este comportamento é associado principalmente com a baixa performance do catalisador de níquel a altas temperaturas. Como mostra a Tabela 4, observa-se que a frequência de rotação (FR) de **2** decresce significativamente de 0°C (entrada 8,  $3,32 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ ) para 60°C (entrada 10,  $0,31 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ ). Neste contexto, a produção de PE com baixo teor de ramificações a altas temperaturas de copolimerização é atribuída à baixa quantidade de  $\alpha$ -olefinas produzida por **2** nestas condições de oligomerização.



**Figura 21.** Curvas de DSC dos polímeros obtidos variando a temperatura de polimerização. Reações de polimerização realizadas com  $x_{Ni.} = 0,50$ ,  $[Al]/[M] = 200$ , e utilizando MAO como ativador.

**Tabela 4.** Efeito da temperatura na oligomerização do etileno utilizando **2**.<sup>a</sup>

Entrada	$T$ (°C)	Rendimento (g)	FR <sup>b</sup> $\times 10^{-3}$ (h <sup>-1</sup> )	Seletividade <sup>c</sup> (%)			
				C <sub>4</sub>	$\alpha$ -C <sub>4</sub>	C <sub>6</sub>	$\alpha$ -C <sub>6</sub>
<b>8</b>	0	0,93	3,32	69,0	44,9	31,0	26,8
<b>9</b>	30	0,32	1,14	72,3	54,9	27,7	22,3
<b>10</b>	60	0,09	0,31	63,8	62,2	36,2	13,0

<sup>a</sup> condições reacionais: tolueno 50 mL, [Ni] = 10  $\mu$ mol, 1 h, MAO como cocatalisador, Al/Ni = 200,  $P_{C_2H_4}$  = 3,0 atm; <sup>b</sup> Mol de etileno convertido (mol of Ni)<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> determinado por CG; <sup>c</sup> Seletividade: C<sub>n</sub>, quantidade de olefinas com  $n$  átomos de carbono nos oligômeros;  $\alpha$ -C<sub>4</sub>: quantidade de alquenos terminais na fração C<sub>4</sub>.

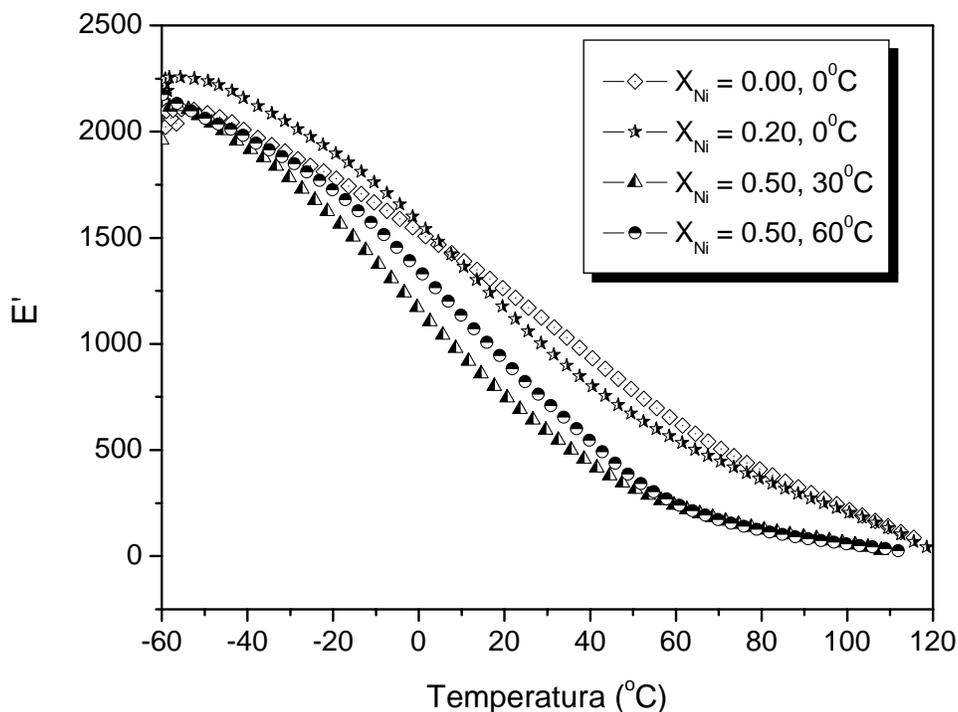
Para os copolímeros produzidos por **1**/SMAO-4 e **2** são observadas polidispersidades estreitas de MWDs ( $M_w/M_n = 2,0$ ). Os resultados de GPC mostram que o peso molecular dos polietilenos decresce com o aumento da temperatura de polimerização. Observa-se que o peso molecular dos polímeros varia de  $M_w = 299\ 000$  g·mol<sup>-1</sup> quando a reação é realizada a 0°C para  $M_w = 47 \times 10^3$  g·mol<sup>-1</sup> quando realizada a 60°C. Neste caso, a diminuição do  $M_w$  com o aumento da temperatura de polimerização é atribuída a um acréscimo na velocidade de eliminação de  $\beta$ -hidrogênio<sup>47</sup>.

#### 4.1.2. Propriedades Termo-Mecânicas dos Polietilenos

As propriedades térmicas, dinâmicas, mecânicas dos copolímeros produzidos a 0, 30 e 60°C variando a  $x_{Ni}$  foram avaliadas por análise térmica, mecânica e dinâmica (DMTA). A dependência do módulo de armazenamento ( $E'$ ) e da tangente de perda ( $\tan \delta$ ) com  $x_{Ni}$  são mostradas nas Figuras 22 e 23.

Em geral, para o polietileno ramificado, o decréscimo da  $T_m$  e da cristalinidade pode ser associado ao aumento nas ramificações da cadeia polimérica<sup>48</sup>. O módulo de armazenamento ( $E'$ ) geralmente diminui com o aumento da incorporação do comonômero na cadeia polimérica e, como mostra a Figura 22, o menor valor de  $E'$  foi encontrado quando  $x_{Ni} = 0,50$  (30 °C) o qual também apresenta a menor  $T_m$  (entrada 4,

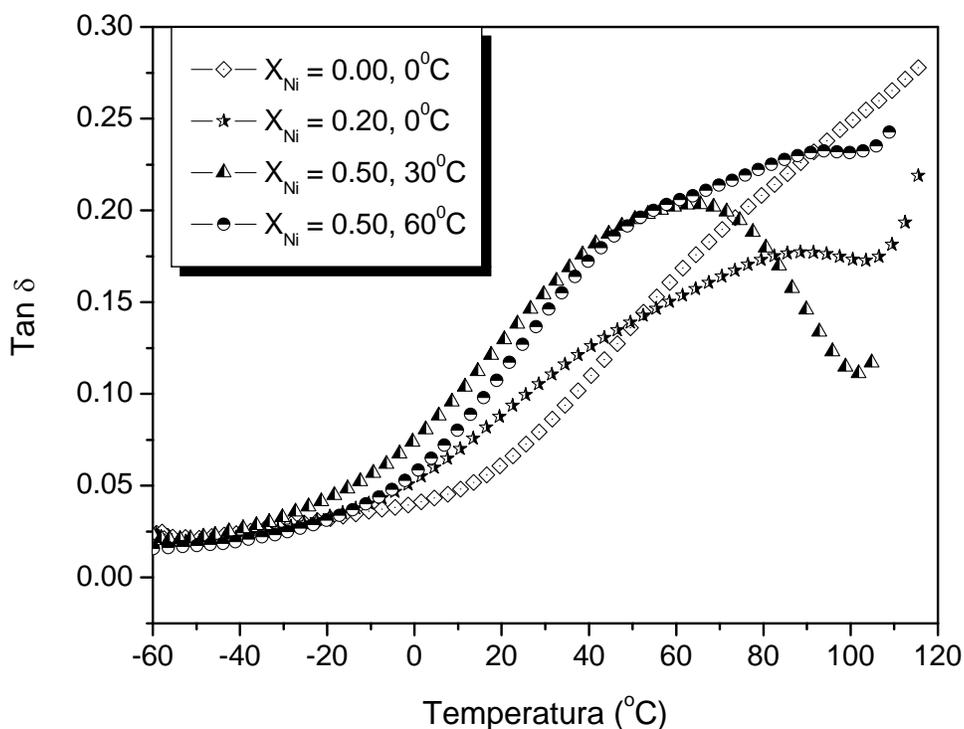
122°C). Isto pode ser notado para os valores similares de  $T_m$  obtidos para os copolímeros produzidos a 0°C (124°C,  $x_{Ni} = 0,20$ ) e 30 °C (122°C,  $x_{Ni} = 0,50$ ), enquanto o maior valor de  $E'$  obtido corresponde ao maior  $M_w$  (507 000  $g \cdot mol^{-1}$ ), comparando com aquele obtido a 30°C (94 000  $g \cdot mol^{-1}$ ).



**Figura 22.** Curvas do módulo de armazenamento ( $E'$ ) *versus* temperatura dos polímeros obtidos utilizando catalisadores **2** e **1**/SMAO-4.

A análise de  $\tan \delta$  dos polietilenos é sensível à estrutura heterogênea do PE, porque as relaxações são influenciadas pela cristalinidade, espessura lamelar e estrutura interfacial. A diferença nas relaxações é observada na Figura 23. A transição  $\alpha$  é observada em todos polímeros semicristalinos e em PEs esta relaxação pode ser dividida em duas,  $\alpha$  e  $\alpha'$ , as quais são relatadas para a fase cristalina<sup>49</sup>. A transição  $\alpha$  é associada aos movimentos dos grupos  $CH_2$  da estrutura cristalina. A transição  $\alpha'$  é observada para temperaturas acima da transição  $\alpha$  e pode existir sozinha quando a estrutura do cristal é lamelar. Para o PE linear, esta transição é justamente abaixo do ponto de fusão como

pode ser visto para  $x_{Ni} = 0.00$ . Para os copolímeros obtidos com  $x_{Ni} = 0,20$  e  $x_{Ni} = 0,50$  ( $60^{\circ}\text{C}$ ), a transição  $\alpha'$  está claramente presente em torno de  $90^{\circ}\text{C}$  indicando a existência de longos segmentos  $\text{CH}_2$  formando a estrutura lamelar. A intensidade é menor quando  $x_{Ni} = 0.20$  cujo polímero também possui a menor cristalinidade (21 %). Para os copolímeros produzidos usando  $x_{Ni} = 0,50$ , aquele produzido a  $30^{\circ}\text{C}$  apresenta somente a transição  $\alpha$ , indicando a presença de muitas ramificações o que é confirmado pelo baixo ponto de fusão e cristalinidade (comparar entradas 4 e 5).



**Figura 23.** Curvas da tangente de perda ( $\tan \delta$ ) *versus* temperatura dos polímeros obtidos utilizando os catalisadores **2** e **1/SMAO-4**.

#### 4.1.3. Polimerização do etileno utilizando a combinação dos catalisadores $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$ (**2**) e $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ (**1**) suportado *in situ* na sílica modificada com MAO

As reações de polimerização utilizando catalisadores suportados demandam tempo, envolvendo etapas de reação e lavagem e, ao final, caracterização do catalisador. Soares e col. propuseram um método alternativo (suporte *in situ*) o qual utiliza um cocatalisador imobilizado no suporte<sup>50</sup>. Esta aproximação consiste na adição direta da solução do catalisador sobre a sílica com MAO-suportado no reator, após pressurização com o monômero. Recentemente, obteve-se sucesso utilizando este método na preparação de blendas de PE envolvendo catalisadores de Ni e Ti<sup>51</sup>. Levando em conta este aspecto, realizou-se um estudo envolvendo **1** e **2** suportado *in situ* sobre sílica modificada com MAO (SMAO-4). As reações de polimerização de etileno *in situ* envolvendo a combinação dos precursores catalíticos **1** e **2** foram realizadas com o pré-contato de **1** com SMAO-4 durante 30 minutos seguido da adição de **2** (vide seção experimental) determinando a formação do sistema catalítico nomeado **2/1/SMAO-4**. Todas as reações de polimerização de etileno foram realizadas com uma quantidade dos precursores catalíticos **2** e **1** correspondente a 0,10 wt.% M/suporte ( $M = [\text{Ni}] + [\text{Zr}]$ ). O percentual 0,10% de metal sobre o suporte foi atribuído a fim de garantir que toda quantidade de ambos catalisadores ficaria impregnado sobre a superfície do suporte. A Tabela 5 mostra os resultados das reações de copolimerização variando a fração molar de níquel ( $x_{\text{Ni}}$ ).

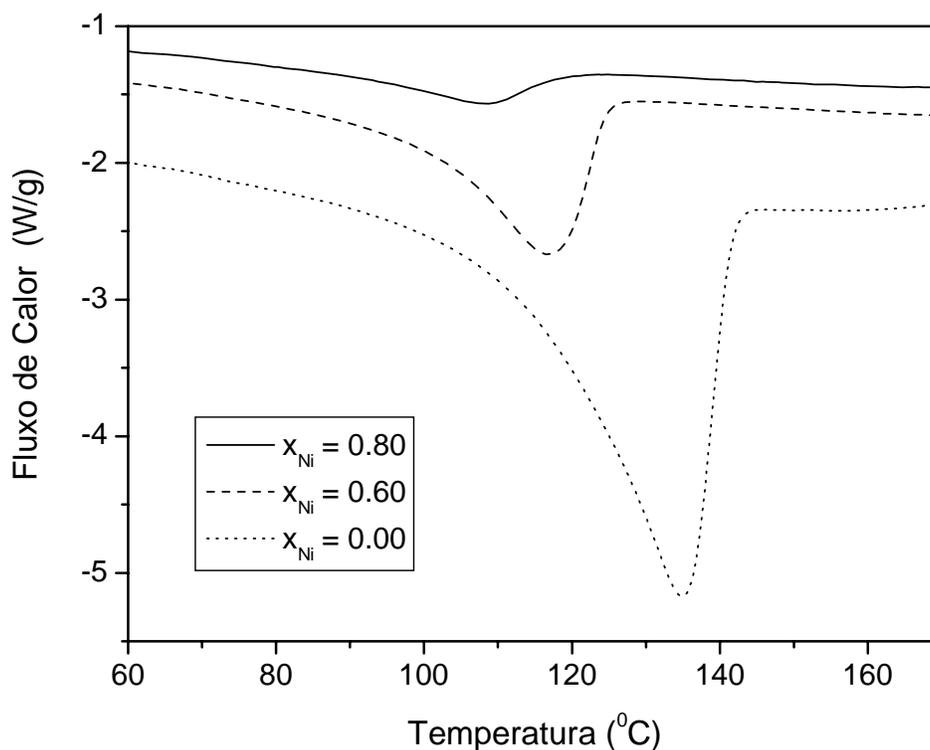
**Tabela 5.** Resultados da copolimerização de etileno utilizando a combinação dos catalisadores  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (**1**) e  $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$  (**2**) suportados *in situ* na SMAO-4.<sup>a</sup>

Entrada	$x_{\text{Ni}}^{\text{b}}$	Polímero (g)	Atividade. <sup>c</sup>	$T_{\text{m}}$ (°C)	$\chi$ (%)	$M_{\text{w}}^{\text{d}}$ ( $10^{-3}$ )	$M_{\text{w}}/M_{\text{n}}$
<b>11</b>	0,00	0,29	19,2	134	24	500	2,0
<b>12</b>	0,60	0,16	27,3	116	9	383	2,2
<b>13</b>	0,80	0,09	30,9	107	2	338	2,2

<sup>a</sup> Condições de polimerização: reator Fischer Porter (100 mL),  $[\text{M}] = 5 \mu\text{mols}$ , tolueno = 60 mL, pré-contato de **1** com SMAO-4 seguido, após 30 min, da adição de **2**, MAO utilizado como cocatalisador externo  $[\text{Al}]/[\text{M}] = 200$ ,  $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 3,0 \text{ atm}$ ,  $T = 15^\circ\text{C}$ , Tempo de polimerização = 1 h; <sup>b</sup>  $x_{\text{Ni}}$  é definida como a fração molar de níquel calculada por  $[\text{Ni}]/([\text{Ni}] + [\text{Zr}])$ ; <sup>c</sup> kg de PE/mol $[\text{Zr}] \cdot \text{h} \cdot \text{atm}$ ; <sup>d</sup> Distribuição média do peso molecular determinada por GPC, calibrado com padrões de poliestireno e polietileno.

A atividade catalítica do sistema mostrou-se sensível à  $x_{\text{Ni}}$ , variando de 19,2 a 30,9 kg de PE/mol $[\text{Zr}] \cdot \text{h} \cdot \text{atm}$ . A atividade na copolimerização é maior que na homopolimerização (comparar entrada 11 com 12-13). Com o aumento da fração molar de níquel no meio reacional, foram encontradas atividades mais altas sugerindo o aparecimento do “efeito positivo do comonômero”, encontrado similarmente por sistemas catalíticos Ziegler-Natta e metallocênicos<sup>52</sup>. Neste caso, o aumento da quantidade de catalisador de níquel promove uma maior produção de 1-buteno e 1-hexeno os quais aumentam a velocidade de consumo do etileno na copolimerização do etileno/1-buteno/1-hexeno. O aumento na velocidade de consumo do eteno ocorre devido à mais fácil acessibilidade deste a espécie catalítica ativa, quando uma cadeia polimérica mais ramificada, isto é, menos empacotada, está em crescimento.

Como esperado, o polietileno produzido utilizando exclusivamente **1** suportado *in situ* sobre SMAO-4 apresenta temperatura de fusão ( $T_{\text{m}}$ ) de 134°C e cristalinidade de 24%. O uso de uma alta  $x_{\text{Ni}}$  como 0.80 (entrada 13) produz um copolímero com  $T_{\text{m}}$  de 107°C, conforme mostra a Figura 24.



**Figura 24.** Curvas de DSC dos polietilenos obtidos utilizando a combinação dos catalisadores **1** e **2** suportados *in situ* sobre SMAO-4.

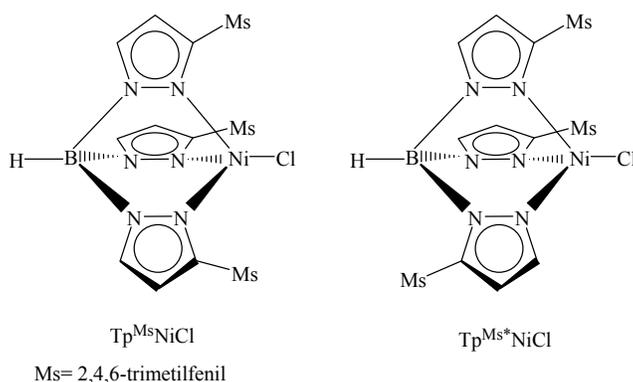
As curvas de GPC dos polímeros produzidos por **2/1/SMAO-4** apresentaram uma distribuição de peso molecular monomodal com polidispersividade em torno de 2,0. Como observado anteriormente, as análises de GPC mostram que o Mw dos polímeros é dependente da fração molar de níquel. O homopolímero produzido por **1** suportado *in situ* sobre SMAO-4 apresenta um peso molecular de 500 000 g·mol<sup>-1</sup> o qual é reduzido pela presença de **2** no meio até um valor mínimo quando  $x_{Ni} = 0,80$  (338 000 g·mol<sup>-1</sup>).

## 4.2. COMPLEXOS DE NÍQUEL COM LIGANTES TRIS(PIRAZOLIL)BORATO APLICADOS À POLIMERIZAÇÃO DO ESTIRENO

Desde a descoberta dos sistemas catalíticos Ziegler-Natta, muitos estudos têm buscado a polimerização estereoespecífica de olefinas. Nos últimos anos, a utilização de complexos homogêneos baseados em diversos metais de transição tem sido estudada e, em particular, vários complexos organometálicos de níquel têm sido reportados como ativos na polimerização do estireno. É conhecido que os complexos de Ni(II) contendo ligantes monoaniônicos estericamente impedidos tris(pirazolil)boratos,  $\text{Tp}^{\text{Ms}}$  = hidrottris(3-mesitil-pirazolil)<sub>3</sub>borato e  $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}$  = hidridotris(3-mesitil-pirazolil)<sub>2</sub>(5-mesitil-pirazolil)borato são altamente ativos na dimerização do etileno. Neste sentido, cabe aqui então um estudo destes catalisadores  $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$  (**2**) e  $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{NiCl}$  (**3**) frente a reações de polimerização do estireno.

### 4.2.1. Polimerização do Estireno

As reações de polimerização do estireno foram realizadas a 30°C, razão molar  $[\text{Al}]/[\text{Ni}] = 500$ , razão molar  $[\text{estireno}]/[\text{Ni}] = 11.000$ , utilizando 1  $\mu\text{mol}$  do precursor catalítico solubilizado em 2mL de tolueno. Os resultados referentes à polimerização do estireno utilizando os catalisadores **2** e **3** (Figura 25) são apresentados na Tabela 6.



**Figura 25.** Estruturas dos complexos  $\text{Tp}^{\text{Ms}}\text{NiCl}$  (**2**) e  $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{NiCl}$  (**3**).

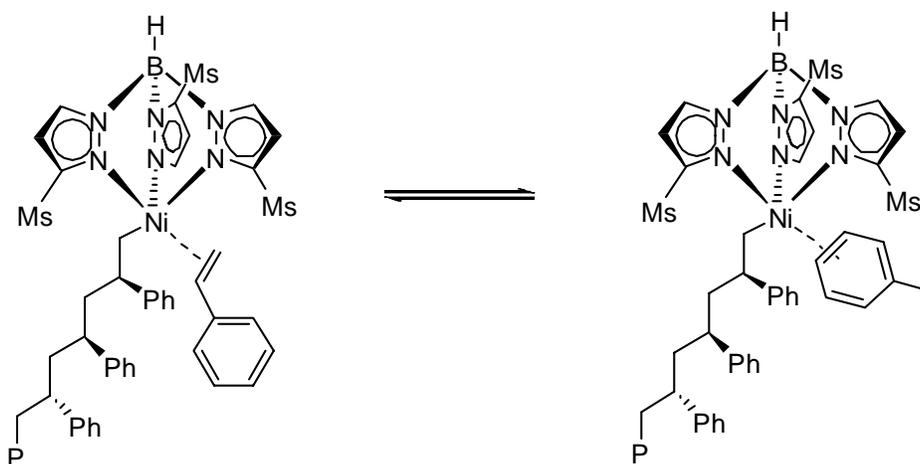
Comparando as entradas 14 e 15, observa-se que a atividade catalítica de **3** (1164,1 kg polímero/mol.h) é 1,6 vezes maior do que de **2** (723,7 kg polímero/mol.h). Isto pode ser explicado pela estrutura espacial assimétrica do  $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{NiCl}$ , o qual tem uma face desimpedida, facilitando o acesso do monômero ao centro metálico (Figura 25).

**Tabela 6.** Polimerizações do Estireno utilizando os sistemas catalíticos **2**/MAO e **3**/MAO<sup>a</sup>.

Entrada	Catalisador	Polímero (g)	Atividade <sup>b</sup>	Conversão <sup>c</sup> (%)	$M_w^e$ ( $\times 10^3$ )	$M_w/M_n$
<b>14</b>	<b>2</b>	0,72	723,7	50,0	44	2,1
<b>15</b>	<b>3</b>	1,16	1164,1	80,5	52	2,0
<b>16</b>	<b>2</b>	0,15	153,0	10,4	48	2,2

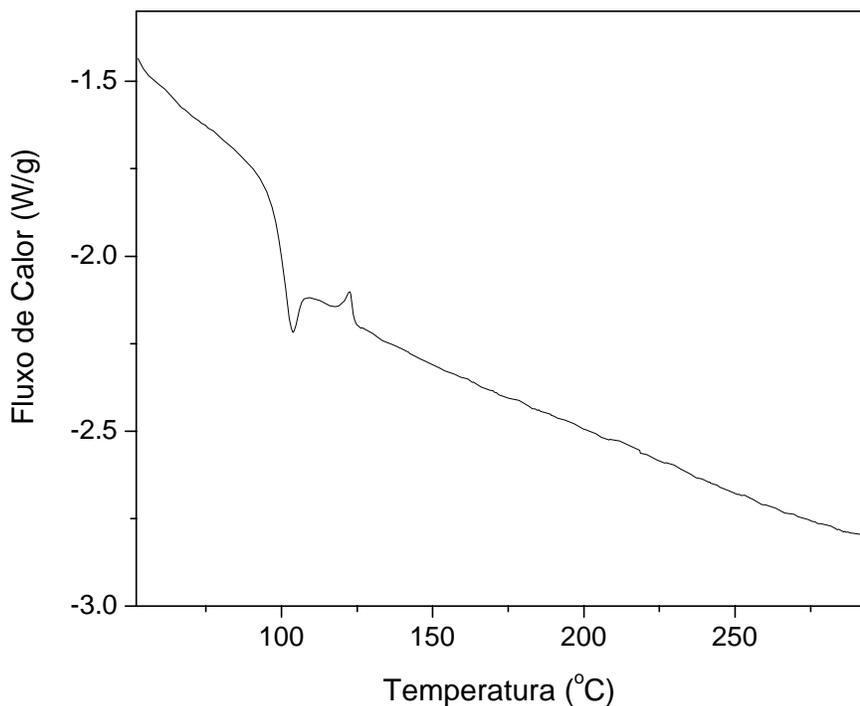
<sup>a</sup>Condições de Polimerização:  $[\text{S}]/[\text{Ni}]=11.000$ , 1mol precursor catalítico de Ni em 2mL tolueno, temperatura=30°, Tempo de reação= 60 minutos, Cocatalisador: MAO,  $[\text{Al}]/[\text{Ni}]=500$ . <sup>b</sup> kg polímero/mol.h; <sup>c</sup> massa polímero obtida/ massa estireno  $\times 100\%$ ; <sup>d</sup> adicionando mais 8 mL de tolueno, <sup>e</sup> g/mol.

Adicionando 10 mL de tolueno à reação (entrada 16), observa-se que a atividade (153,0 kg polímero/mol.h) decai 4,7 comparada à reação contendo somente 2 mL de tolueno (723,7 kg polímero/mol.h, entrada 1), sugerindo uma possível competição entre o tolueno e o estireno frente à coordenação ao centro metálico, conforme mostrado no Esquema 6.



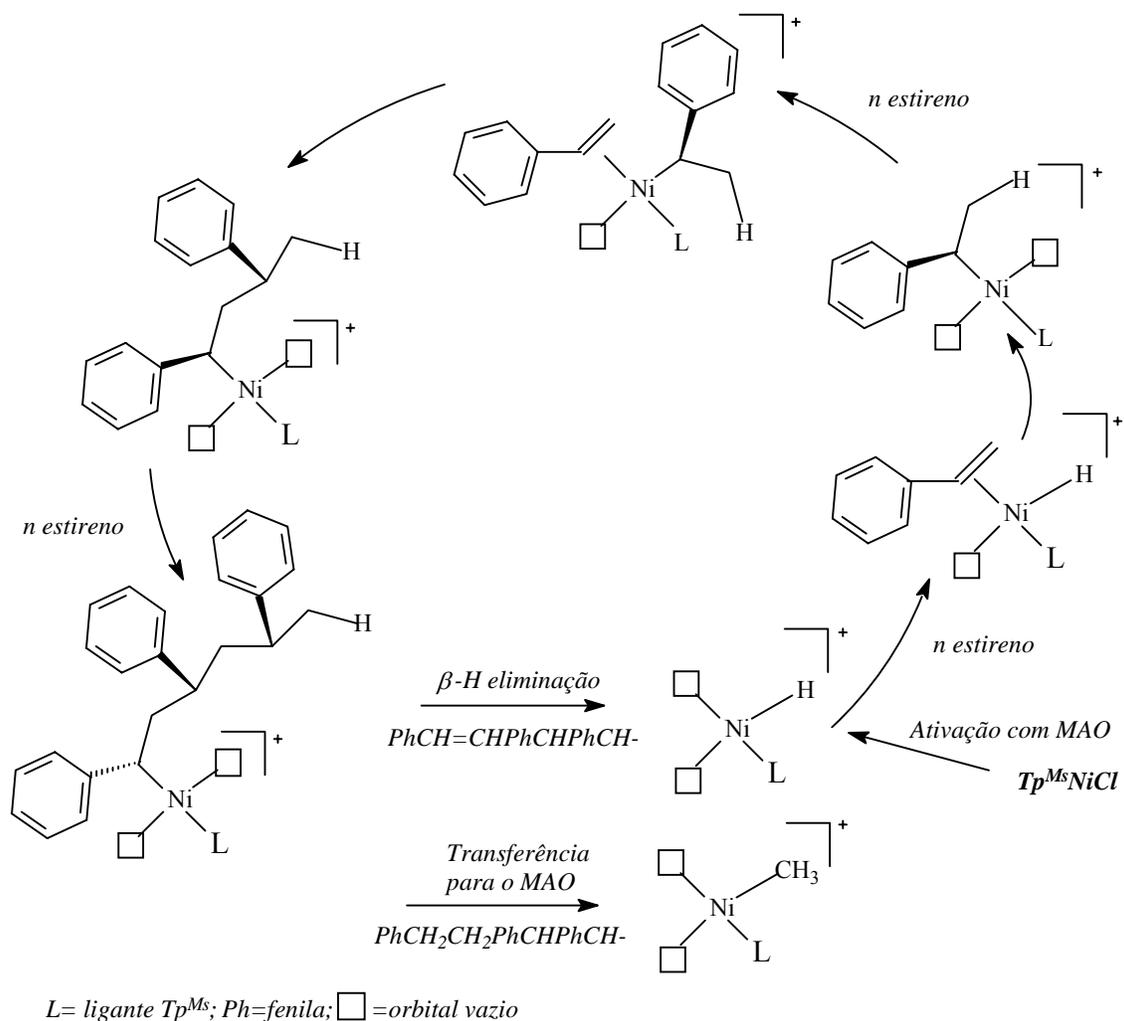
**Esquema 6.** Competição entre tolueno e estireno frente à coordenação ao centro metálico.

As análises de DSC indicaram a ausência de  $T_m$  e de cristalinidade dos polímeros obtidos. Observou-se somente um pico em  $103^\circ\text{C}$  referente à  $T_g$  do poliestireno. A curva de um dos polímeros obtidos é apresentada na Figura 26. Estas características indicam que estes não possuem estereoregularidade, formando poliestireno atático. As análises de GPC mostraram uma polidispersão estreita para ambos os catalisadores (em torno de 2,0) indicando a presença de um único sítio ativo de polimerização.



**Figura 26.** Curva de DSC do poliestireno obtido utilizando o sistema 2/MAO, a  $30^\circ\text{C}$ , 60 minutos e razão molar  $[\text{Al}]/[\text{Ni}] = 500$ .

Ascenso e col. sugeriram um mecanismo genérico para a polimerização do estireno. Este envolve as etapas de coordenação, deslocamento 1,2 e terminação de cadeia por eliminação de  $\beta$ -hidrogênio ou transferência para o alquilalumínio, podendo ser adaptado para o nosso sistema catalítico (Esquema 7).



**Esquema 7.** Proposta de mecanismo de polimerização do estireno utilizando o sistema catalítico homogêneo **2**/MAO.

#### 4.2.2. Estudo da Variação do Tempo de Polimerização

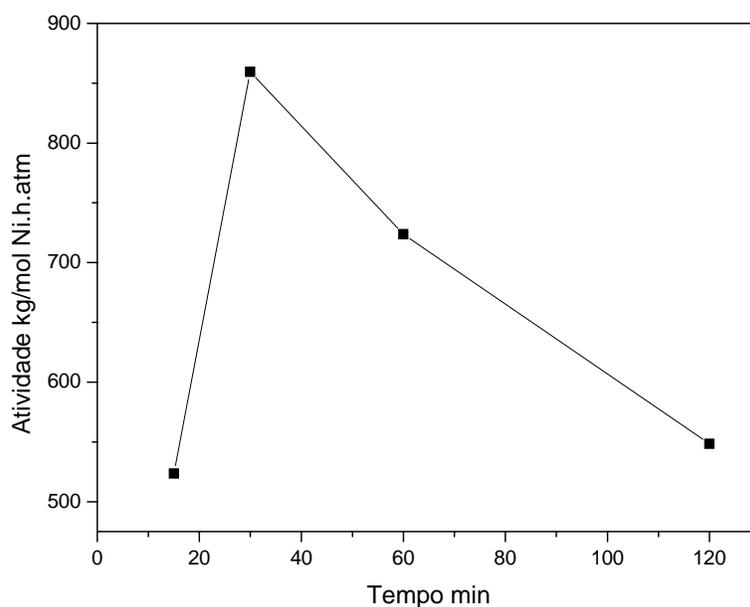
A variação do tempo de polimerização foi avaliada utilizando o sistema **2**/MAO, a 30 °C, razão MAO/Ni = 500 e 11000 equivalentes do estireno. A Tabela 7 mostra o efeito do tempo de polimerização na atividade catalítica e propriedades dos polímeros utilizando o sistema **2**/MAO. Em 30 minutos de reação, obteve-se a maior atividade catalítica do sistema (859,6 kg polímero/molNi.h, entrada 18, Figura 27). Aumentando o tempo de polimerização de 15 minutos (entrada 17) para 30 minutos (entrada 18), ocorre

um aumento na atividade, sugerindo que o catalisador ainda está no seu tempo de indução. Com o aumento do tempo de polimerização para 60 (entrada 14) e 120 minutos (entrada 19), observa-se o decréscimo na atividade (723,7 a 548,4 kg polímero/mol.h), devido à diminuição da concentração de monômero no meio reacional. O comportamento do sistema em função do tempo pode ser melhor visualizado na Figura 27.

**Tabela 7.** Polimerizações do Estireno utilizando **2**/MAO, variando o tempo reacional<sup>a</sup>

Entrada	Tempo (min)	Polímero (g)	Atividade <sup>b</sup>	Conversão <sup>c</sup> (%)	Mw <sup>d</sup> (x 10 <sup>3</sup> )	Mw/Mn
<b>17</b>	15	0,13	523,6	9,0	56	2,3
<b>18</b>	30	0,42	859,6	29,2	52	1,5
<b>14</b>	60	0,72	723,7	50,0	44	2,1
<b>19</b>	120	1,09	548,4	75,7	44	2,1

Condições de Polimerização: [S]/[Ni]=11.000, 1 μmol precursor catalítico de Ni em 2 mL de tolueno, Temperatura=30°, Cocatalisador: MAO, [Al]/[Ni]=500. <sup>b</sup> kg polímero/mol.h; <sup>c</sup> massa polímero obtida/ massa estireno x 100%, <sup>d</sup> g/mol



**Figura 27.** Influência do tempo de polimerização na atividade catalítica de **2**/MAO

O peso molecular médio dos polímeros (Mw) não varia com o tempo de polimerização. Isso mostra que este sistema catalítico não se trata de um sistema “vivo”, pois caso fosse, o tamanho das cadeias deveria aumentar com o aumento do tempo de polimerização.

#### 4.2.3. Estudo da Variação da Temperatura de Polimerização

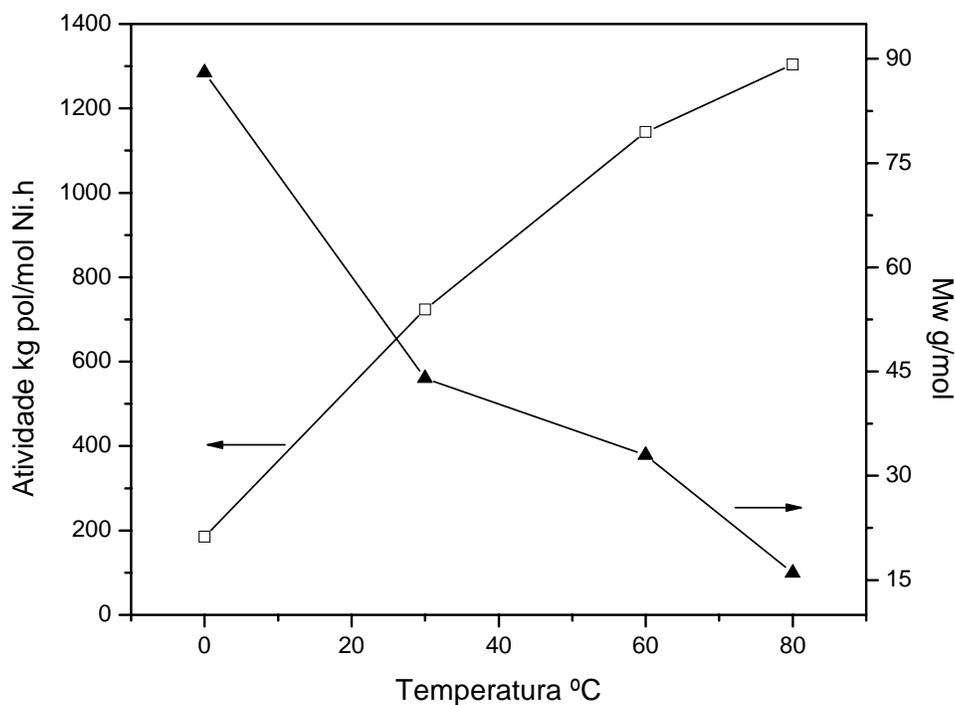
Quando o sistema 2/MAO é testado frente à variação da temperatura (Tabela 8), verifica-se que atividade catalítica sofre um aumento significativo com o acréscimo da temperatura (Figura 28), passando de 185,2 kg polímero/mol.h (entrada 20) a 0°C para 1304,32 kg polímero/mol.h a 80°C (entrada 22).

**Tabela 8.** Polimerizações do Estireno utilizando 2/MAO, variando a temperatura reacional<sup>a</sup>.

Entrada	T (°C)	Polímero (g)	Atividade <sup>b</sup>	Conversão <sup>c</sup> (%)	Mw <sup>d</sup> (x 10 <sup>3</sup> )	Mw/Mn
<b>20</b>	0	0,18	185,2	12,5	88	1,6
<b>14</b>	30	0,72	723,7	50,0	44	2,1
<b>21</b>	60	1,14	1144,0	79,2	33	1,6
<b>22</b>	80	1,30	1304,3	90,3	16	1,9

<sup>a</sup>Condições de Polimerização: [S]/[Ni]=11.000, T = 60 min, 1 μmol precursor catalítico de Ni em 2 mL de tolueno, Cocatalisador: MAO, [Al]/[Ni]=500 . <sup>b</sup> kg polímero/mol.h; <sup>c</sup> massa polímero obtida/ massa estireno x 100%, <sup>d</sup> g/mol

Também, o peso molecular dos polímeros (Mw) é fortemente afetado pela temperatura, passando de 88 x 10<sup>3</sup> g/mol a 0°C (entrada 20) para 16 x 10<sup>3</sup> g/mol a 80°C (entrada 22). O tamanho das cadeias diminui com o aumento da temperatura devido ao aumento da velocidade de terminação de cadeia. As análises de DSC dos polímeros obtidos, mostraram que a variação de temperatura não ocasionou mudanças quanto à taticidade dos polímeros obtidos.



**Figura 28.** Influência da temperatura sobre a atividade catalítica do 2/MAO.

#### 4.2.4. Estudo da Variação da concentração de MAO

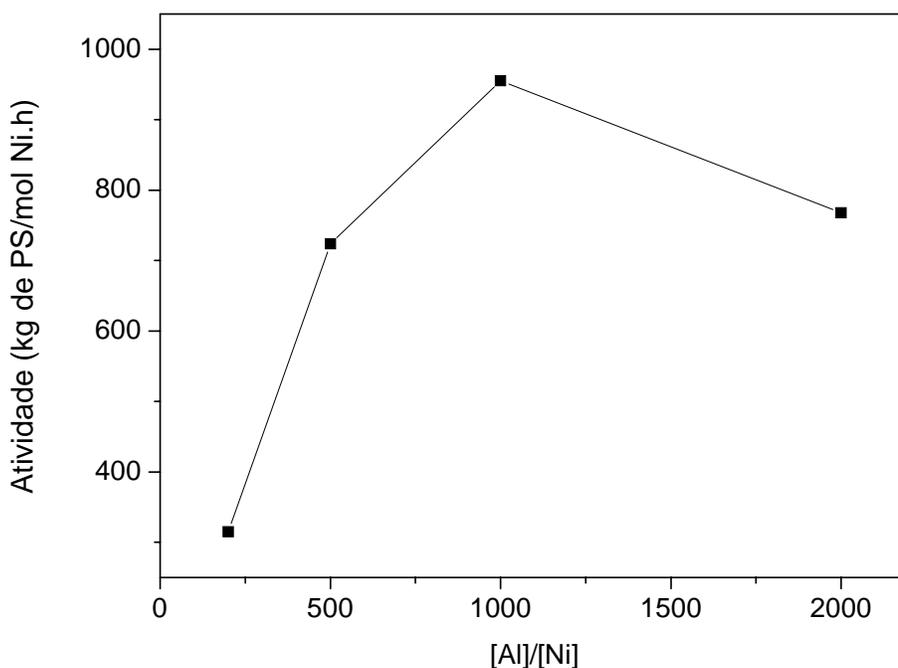
Finalmente, o sistema 2/MAO foi avaliado frente à variação da concentração de MAO. A Tabela 9 mostra a influência da razão molar [Al]/[Ni] na atividade e propriedades dos polímeros.

**Tabela 9.** Polimerizações do estireno utilizando 2/MAO variando razão Al/Ni<sup>a</sup>.

Entrada	Al/Ni	Polímero (g)	Atividade <sup>b</sup>	Conversão <sup>c</sup> (%)	M <sub>w</sub> <sup>d</sup> (x 10 <sup>3</sup> )	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
23	100	-	-	-	-	-
24	200	0,31	315,0	21,5	56	1,7
14	500	0,72	723,7	50,0	44	2,1
25	1000	0,95	955,2	65,9	53	2,0
26	2000	0,76	768,0	52,7	53	2,1

<sup>a</sup>Condições de Polimerização: [S]/[Ni]=11.000, T = 60 min, 1 μmol precursor catalítico de Ni em 2 mL de tolueno, Temperatura=30°, Cocatalisador: MAO. <sup>b</sup> kg polímero/mol.h; <sup>c</sup> massa polímero obtida/ massa estireno x 100%, <sup>d</sup> g/mol

Com uma baixa concentração de MAO (entrada 23), não se obteve polímero. Acredita-se que todo MAO é consumido para eliminar traços de água presentes na reação. A atividade catalítica aumenta com o aumento da razão Al/Ni (Figura 29), alcançando um máximo quando a razão Al/Ni=1000, (955,2 kg polímero/mol.h, entrada 25), voltando a decrescer quando se aumenta a razão para 2000 (768,0 kg polímero/mol.h, entrada 26).



**Figura 29.** Influência da razão molar [Al]/[Ni] na atividade catalítica de 2/MAO.

Esse mesmo comportamento foi observado para sistemas homogêneos baseados em derivados de titânio,  $Ti(OEt)_4/MAO$  e  $CpTiCl_3/MAO$ <sup>53</sup>. O MAO contém trimetilalumínio (TMA) “livre” e “associado” e sua presença pode afetar o comportamento catalítico. Nestes sistemas estudados, observou-se que adição de TMA causa um decréscimo na atividade e que, quando TMA está presente na polimerização, as reações de  $\beta$ -H eliminação são predominantemente responsáveis pela terminação de cadeia. Outra possível razão para este comportamento está relacionada com as reações de equilíbrio entre o MAO e a espécie catiônica ativa. Com o aumento da concentração de

MAO ocorre uma diminuição na distância entre os íons da espécie ativa do metal e do MAO, dificultando a acessibilidade do eteno e/ou do comonômero ao centro metálico.

As análises de GPC mostram que o peso molecular médio dos polímeros ( $M_w$ ) não sofre influência com o aumento da quantidade de MAO, sugerindo que o mecanismo de terminação de cadeia não ocorre por transferência para o alumínio. E, novamente os termogramas de DSC mostraram que a variação da razão Al/Ni não ocasionou mudanças na taticidade dos polímeros.

## 5. CONCLUSÕES

Na primeira parte do trabalho, mostrou-se que o sistema catalítico binário composto **2** e **1**/SMAO-4 é apto para produzir polietileno linear de baixa densidade utilizando somente etileno como monômero. As atividades assim como as propriedades dos polímeros são dependentes da  $x_{Ni}$  e da temperatura de polimerização. Altas frações molares de níquel a baixas temperaturas levam a uma maior incorporação de  $\alpha$ -olefinas na cadeia de polímero. A imobilização de **1** sobre a sílica modificada com MAO determina a formação de copolímeros com menores taxas de incorporação de 1-buteno e 1-hexeno na cadeia polimérica do que comparado aos resultados em meio homogêneo, considerando os pontos de fusão mais altos dos copolímeros observados por DSC. A forma esférica das partículas de PE corresponde à forma do suporte de sílica, mostrando um efeito de replicação de morfologia. Estudos iniciais, envolvendo a polimerização com imobilização de **2** e **1** *in situ* da sílica modificada com MAO, mostraram que este sistema é mais ativo produzindo PELBD com pontos de fusão mais baixos, como 107°C.

Quanto às polimerizações do estireno utilizando o precursor catalítico **2**, observou-se que este sistema é muito ativo e que a atividade é influenciada pela variação dos parâmetros reacionais. As maiores atividades foram encontradas quando o tempo de polimerização foi de 60 minutos a 80°C. O sistema mostrou que uma fração Al/Ni=1000 nas reações a 30°C apresenta o máximo na atividade catalítica nesta temperatura.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 S. D. Ittel, L.K.Johnson, M. Brookhart, *Chem Rew.* **2000**, 100, 169.
- 2 V.C.Gibson, S.K.Spitzmesser, *Chem.Rew.* **2002**, 34
- 3 (a) K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 545. (b) S. V. D. Veen, (Ed.) *Polypropylene and other Polyolefins*, Elsevier, Amsterdam, **1990**. (c) J. Boor Jr., *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*, Academic Press, New York, **1979**.
- 4 P. D.Gavens, M.Bottril, J. W. Kelland and McMeeking. *In Comprehensive Organometallic Chemistry*, eds. G. Wilkinson, F.G.A. Stone and E. W. Abel, Pergamon, Oxford, **1982**. Vol 3, p 475.
- 5 G.G.Hlatky, *Chem.Rew.* **2000**, 100, 1347-1376.
- 6 R.Ciola, *Fundamentos da Catálise* **1981**, 1ªEd. Editora Moderna, 16-17.
- 7 E. Groppo, C. Lamberti, S. Bordiga, G. Spoto, A. Zecchina, *Chem. Rew.* **2005**, 105, 115-183.
- 8 L. A.Oro, E. Sola, *Fundamentos y aplicaciones de la Catálise Homogênea* **2000**, 2ª Ed., p.92.
- 9 F.M.B.Coutinho, I.L.Mello, L.C. de Santa Maria, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **2003**, 13, 1.
- 10 R.F. de Souza, O.L. Casagrande Jr., *Macromol.Rapid.Commun* **2001**, 22,1293.
- 11 Z. J. A. Komon, G.C.Bazan, *Macromol.Rapid.Commun* **2001**, 22, 467.
- 12 M.D.Watson, K.B. Wegener, *Macromolecules* **2000**, 33, 3196.
- 13 (a) G.S. Weatherhead, J.G. Ford, E.J. Alexanian, R.R. Schrock, A.H. Hoveyda, *J.Am.Chem. Soc.* **2000**, 122, 1828; (b) W.J.Zuercher, M.Hashimoto, R.H.Grubbs, *J.Am.Chem.Soc.* **2000**, 118, 6634.
- 14 J.D.White, P.Hrnciar. A.F.T.Yokochi, *J.Am.Chem.Soc.* **1998**, 120, 7359.
- 15 D.L.Beach, Y.V.Kissin, *J.Polym.Chem.Ed.* **1986**, 24, 1069.
- 16 US 5331070 (1994), Phillips Petroleum Company, ivns.: T.M.Pettijohn, W.K.Reagan, S.J.Martin, Chem. Abstr. 056808z.
- 17 K.A.O.Starzewski, J. White, K.H.Reichert, G.Vasilou, "Linear and Branched Polyethylene by New Coordination Catalysts", in "Transition Metals and

---

*Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization*”, W.Kaminsky, H.Sinn, Eds. Springer-Verlag, Berlin 1988, p.349-360.

18 (a) EP0416815 (1991) The Dow Chemical Company, invs.: J.C.Stevens, F.J.Timmers, D.R.Wilson, G.F.Schmidt, P.N.Nickias, R.K.Rosen, G.W.Knight, S.-Y.Lai.

19 (a)US5057475(1991), Exxon Chemical Patents Inc., inv.:J.A.M.Canich, G.F.Licciardi;  
(b) EP0420436 (1991), Exxon Chemical Patents Inc., invs.: J.A.M.Cannich

20 (a) P.J.Shapiro, E.Bunel, W.P.Shaefer, J.E.Bercaw, *Organometallics* **1990**, 9, 867;  
(b)P.J.Shapiro, W.D. Cotter, W.P.Schaefer, J.A. Labinger, J.E.Bercaw, *J. Am.Chem.Soc.* **1994**, 116, 4623.

21 O. Sperber, W. Kaminsky, *Macromolecules* **2003**, 36, 9014-9019.

22 Z.J.A.Komon, X.Bu, G.C.Bazan, *J.Am.Chem.Soc.* **2000**, 122, 1830.

23 R. Quijada, R. Rojas, G. Bazan, Z. J. A. Komon, R. S. Mauler, G. B.Galland, *Macromolecules* **2001**, 34, 2411-2417.

24 WO 50318 (1999), E.I. Du Pont De Nemours and Company, invs.: A.M.Bennett, E.B. Coughlin, J.D.Citron, L.Wang; *Chem. Abstr.* 272334v.

25 L.G. Furlan, F. A. Kunrath, R.S. Mauler, R.F.de Souza, O.L.Casagrande Jr, *J. Mol. Catal.* **2004**, 214, 207.

26 K. Musikabhumma, T.P.Spaniol, J.Okuda, *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **2003**, 41(4), 528-544.

27 B.C. Zhu, C.Y. Guo, Z.Y. Liu, Y.Q. Yin, *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 94 (6), 2451-2455.

28 Z.C.Zhang, C.Y.Guo, N.N. Cui, Y.C.Ke, Y.L.Hu, *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 94(4), 1690-1696.

29 Z. Zhang, Z. Lu, S. Chen, H. Li, X. Zhang, Y. Lu, Y. Hu, *J.Mol. Catal. A: Chem.* 2005, 236, 87.

30 M. Frediani, C.Bianchini, W.Kaminsky, *Kinetics and Catalysis* **2006**, 47(2), 207-212.

31 C. Carlini, A.M.R.Galletti, G. Sbrana, D. Caretti, *Polymer* **2001**, 42, 5069.

32 N.Tomotsu, N. Ishihara, T.H. Newman, M.T. Malanga, *Journal of Molecular Catalysis* **1998**, 128, 167.

33 N. Ishihara, M. Kuramoto, M.Uoi, *Macromolecules*, **1998**, 21, 3356.

- 
- 34 T.Arai, S.Suzuki, T.Ohtsu, *Polym.Prepints* **1998**, 39 (1), 220.
- 35 L. Wu, B. Li, K.Cao, B. Li, *European Polymer Journal*, **2001**, 37, 2105.
- 36 H. Sun, Q.Shen, M. Yang, *European Polymer Journal*, **2002**, 38, 2045.
- 37 G.L. Crossetti, C. Bormioli, A. Ripa, A. Porri, *Macromol Rapid Commun.* **1997**, 18, 8,801.
- 38 L.C.Ferreira Jr., M.A.S. Costa, P.I.C. Guimarães, L.C.de Santa Maria, F.M.B. Coutinho, P.I.C.Guimarães, *Química Nova* **2004**, 27, 6, 925.
- 39 J. Ascenso, A.R. Dias, P.T. Gomes, C.C. Romão, Q-T. Pham, D. Neibecker, I.Tkatchenko, A. Revillon, *Makromol Chem* **1989**, 190, 2773.
- 40 M.Bialek , H. Cramail, A. Deffieux, S. M. Guillaume, *European Polymer Journal* **2005**, 2678.
- 41 F.Bao, R.Ma, X.Lü, G.Gui, Q.Wu, *Appl. Organometal. Chem.* **2006**, 20: 32-38.
- 42 F.A.Kunrath, R. F. de Souza, R. S. Mauler, O. L. Casagrande Jr, *Organometallics* **2003**, 22, 4739.
- 43 J.H.Z. dos Santos, S. Dorneles, F.C. Stedile, J. Dupont, M.C. Forte, I.J.R. Baumvol, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 3529.
- 44 (a) K. Kulshrestha, S. Talapatra, *Handbook of Polyolefins*, C. Vasile, Ed., MarcelDekker, New York **2000**, pp1-70. (b) D. E. James, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* H. F. Marks, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, Eds., Wiley-Interscience, New York **1985**, Vol. 6, pp 429-454.
- 45 (a) A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2587. (b) O. Olabisi, M. Atiqullah, W. Kaminsky, *Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1997**, C37, 519. (c) K. Soga, T. Shiono, *Prog. Polym. Sci.* **1997**, 22, 1503. (d) B. A. Krentsel, Y. V. Kissin, V. I. Kleiner, L. L. Stotskaya, *Polymers and Copolymers of Higher  $\alpha$ -Olefins*, Hanser/Gardner Publications, Inc., Cincinnati 1997, p. 243. (e) R. Quijada, G. B. Galland, R. S. Mauler, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 3091. (f) P. Lehmus, O. Härkki, R. Leino, H. J. G. Luttkhedde, K. H. Näsman, J. V. Seppälä, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 1965. (g) J. Koivumäki, G. Fink, J. V. Seppälä, *Macromolecules* **1994**, 27, 6254.
- 46 G. Helmut, A. Köppl, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1205.
- 47 W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 3907.

- 
- 48 (a) L. C. Simon, R. F. de Souza, J. B. P. Soares, R. S. Mauler, *Polymer* **2001**, 42, 4885. (b) A.G. Simanke, G. B. Galland, L. Freitas, J. H. Z, dos Santos, R. Quijada, R. S. Mauler, *Polymer* **1999**, 40, 5489
- 49 F. J. Stadler, J. Kaschta, H. Münstedt, *Polymer* **2005**, 46, 10311
- 50 (a) K. J. Chu, J. B. P. Soares, A. Penlidis, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201,552; (b) C. L. P. Shan, K. J. Chu, J. B. P. Soares, A. Penlidis, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 2195; (c) K. J. Chu, J. B. P. Soares, A. Penlidis, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 462.
- 51 F. Junges, J. H. Z. dos Santos, R. F. de Souza, O. L. Casagrande Jr., *Macromol. Mater. Eng.* **2005**, 290, 72.
- 52 (a) R. Quijada , R. Rojas, R. S. Mauler, G. B. Galland, R. B. Scipioni, *J Appl Polym Sci* **1997**; 64, 2567. (b) K. Heiland, W. Kaminsky, *Makromol. Chem.* **1992**;193,601. (c) J. C. W. Chien, T. Nozaki, *J. Polym. Sci.* **1993**, 31, 227. (d) N. Herfert, P. Montag, G. Fink, *Makromol. Chem.* **1993**, 194, 3167.
- 53 R. Po, N. Cardi, L. Abis, *Polymer* **1998**, 39, 959.