



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

HIPASSIA MARCONDES DE MOURA

**CATALISADORES DE GEOMETRIA RESTRITA (CGCs)
INCORPORADOS ÀS PENEIRAS MOLECULARES 2D E 3D**

**CAMPINAS
2018**

HIPASSIA MARCONDES DE MOURA

**CATALISADORES DE GEOMETRIA RESTRITA (CGCs)
INCORPORADOS ÀS PENEIRAS MOLECULARES 2D E 3D**

**Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de
Química da Universidade Estadual de
Campinas como parte dos requisitos exigidos
para a obtenção do título de Doutora em
Ciências.**

Orientador (a): Profa. Dra. Heloise de Oliveira Pastore

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA
PELA ALUNA HIPASSIA MARCONDES DE MOURA, E ORIENTADA PELA
PROFA. DRA. HELOISE DE OLIVEIRA PASTORE.**

CAMPINAS

2018

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CNPq, 140737/2013-8; CAPES, 7266/15-4
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2432-6748>

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Camila Barleta Fullin - CRB 8462

M865c Moura, Hipassia Marcondes de, 1989-
Catalisadores de Geometria Restrita (CGCs) incorporados às peneiras moleculares 2D e 3D / Hipassia Marcondes de Moura. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Heloise de Oliveira Pastore.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Catalisadores de geometria restrita. 2. Peneiras moleculares. 3. Polietileno. 4. Polipropileno. 5. Catálise heterogênea. I. Pastore, Heloise de Oliveira, 1962-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Constrained Geometry Catalysts supported onto 2D and 3D molecular sieves

Palavras-chave em inglês:

Constrained geometry catalysts

Molecular sieves

Polyethylene

Polypropylene

Heterogeneous catalysis

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Doutora em Ciências

Banca examinadora:

Heloise de Oliveira Pastore [Orientador]

Michèle Oberson de Souza

Elisabete Frollini

Maria Isabel Felisberti

Pedro Paulo Corbi

Data de defesa: 23-02-2018

Programa de Pós-Graduação: Química

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Heloise de Oliveira Pastore (Presidente)

Profa. Dra. Michèle Oberson de Souza (IQ – UFRGS)

Profa. Dra. Elisabete Frollini (IQ – USP/São Carlos)

Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti (IQ – Unicamp)

Prof. Dr. Pedro Paulo Corbi (IQ – Unicamp)

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica da aluna.

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pela aluna **HIPASSIA MARCONDES DE MOURA**, aprovada pela Comissão Julgadora em 23 de fevereiro de 2018.

EPÍGRAFE

“You always learn more from an experiment that goes wrong than you do from an experiment that goes right”.

Harold Kroto (Nobel em Química, 1996)

DEDICATÓRIA

*A todos os meus excelentes professores que são
os verdadeiros heróis desta história.*

AGRADECIMENTOS

Reconhecer adequadamente todos os que contribuíram para a produção desta tese é, sem dúvida, bastante desafiador. Certamente, estarei em dívida com muitas pessoas pelo apoio, assistência, conselhos e encorajamentos que tornaram esse período de aperfeiçoamento bastante frutífero.

Início agradecendo à Lolly. Ela me proporcionou uma oportunidade única de aprendizado ao me receber em seu grupo em 2009 ainda como aluna de iniciação científica, fornecendo um excelente ambiente de pesquisa para o restante da minha carreira. Essa experiência facilmente me convenceu a frequentar a pós-graduação. Após esses nove anos de amadurecimento é chegada a minha hora de espalhar a semente que foi cultivada por ela, sempre regada pelo seu entusiasmo. Seu método de administração assim como sua dedicação à pesquisa e ensino certamente estão gravados em mim. Obrigada por incentivar minhas ideias e dar plena liberdade para executá-las. Obrigada por sempre ter um tempo para mim, pelos conselhos, pelas inúmeras portas que abriu, pelas vezes que brigou por mim. Obrigada por me permitir ser parte da sua história e do GPM3.

Não posso deixar de agradecer aos membros de GPM3 que também fazem a história deste grupo. Agradeço à Érica com quem aprendi muitas técnicas e também sobre eu mesma. Ao meu amigo Gabs, sempre doce e acolhedor. Ao Guilherme por salvar meu computador inúmeras vezes quando “clico e não vai”. Agradeço também ao Fábio por tudo que me ensinou a respeito da RMN, ao Ramon, ao Rômulo, ao Victor e ao Heitor pelo companheirismo e café nosso de cada dia adoçado com muitas risadas. Aos companheiros da velha guarda que deixaram seus registros em nossas histórias, em particular à Dr Aline C. Ouros pelas dicas sobre o preparo de catalisadores e por ter encarado os trabalhos de polimerização *in-situ* no grupo. Sem vocês os dias teriam sido mais cinzentos e as discussões científicas menos frutíferas.

A Lolly me apresentou a diversos colegas de profissão, a primeira delas é a Dra Chiara Bisio da Università del Piemonte Orientale Amedeo Avogadro (Alessandria/Itália) que me recebeu calorosamente no grupo do Prof. Leonardo Marchese, onde aprendi muito sobre análises espectroscópicas *in-situ*. Me considero muito afortunada por ter sido orientada pela Chiara. Outro orientador querido é o Dr. Stephen Miller com quem tive o prazer de realizar parte desta tese de doutoramento. Faço aqui um agradecimento a ele pelo acolhimento em seu grupo (The Miller Unit) e

pelos ensinamentos no preparo dos catalisadores metalocênicos homogêneos. Obrigada por me mostrar o mundo dos polímeros. Minha experiência de pesquisa como membro do grupo do Miller não poderia ter sido mais rica. Aos membros do TMU, minha gratidão por terem sido tão acolhedores durante minha estadia na UF. Steven, Alex Pemba, Gabe, Khaled, Mayra, Ha, Florian, Olivie, PengXu e Amhr, obrigada por compartilharem a cultura e experiência de vida de vocês: meu estágio não poderia ter sido mais intercontinental. Grande parte do conhecimento técnico e científico sobre polímeros aprendi com a Nicole e por isso ela merece um agradecimento à parte. Poucas são as amigas que levamos para a vida toda e indubitavelmente Nicole é uma delas. Palavras não são suficientes para agradecer a paciência que teve comigo, todo o suporte no laboratório e no dia-a-dia para que me sentisse confortável e adaptada a nova vida. Obrigada por me mostrar o '*american way of life*', pelas infundáveis conversas e por compartilhar grandes aventuras pela Flórida e no laboratório. Longas horas no trabalho podem parecer apenas minutos quando se tem uma companhia como a dela, ainda mais se ao final do dia completamos com uma boa taça de San Sebastian.

Agradeço à Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) e ao Instituto de Química pela formação sólida e de qualidade proporcionada. A qualidade dos resultados obtidos nesta tese se deve ao parque tecnológico instrumental que a Unicamp dispõe assim como sua equipe de técnicos qualificados. Em especial, agradeço aos técnicos Gustavo, Anderson, Fabi, Raquel, Claudia, Renata, Daniel e Hugo pelas medidas realizadas e orientações quanto ao uso dos equipamentos. Agradeço também aos técnicos das oficinas, em especial ao Sr Marcos e Claudio da vidraria pelas várias ampolas confeccionadas e inúmeras vidrarias consertadas prontamente. Agradeço à Laura Caetano Escobar da Silva, Prof^a Maria do Carmo e ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia em Materiais Complexos Funcionais (Inomat/INCT) pelas imagens de transmissão eletrônica (TEM). Agradeço a Dra Rubia Figueiredo Gouveia pela imagem de microtomografia realizada no LNNano/CNPEM. Agradeço gentilmente o Prof. Carlos Roque pelas discussões sobre os mecanismos de reações, o Prof. Claudio Tormena pela paciência e ajuda com o espectrômetro de ressonância independentemente do horário e ao Prof. Bertran pelos conselhos químicos e profissionais desde meu primeiro laboratório de química geral na graduação.

Agradeço aos órgãos de fomento CNPq e CAPES pelas bolsas concedidas e que viabilizaram minha permanência na Unicamp e na University of Florida, respectivamente. Do ensino básico à pós-graduação sempre fui financiada pelo sistema público de ensino e pesquisa que proporcionaram além do ensino e estágios no exterior, diversas oportunidades de participação em eventos científicos nacionais e internacionais. Agradeço também aos investimentos privados que também mantêm os equipamentos do grupo que foram intensamente utilizados neste trabalho, entre eles a Produtos Químicos Guaçu e a Petrobrás.

Agradeço aos membros da banca Prof^a Michèle, Prof^a Elisabete, Prof^a Bel Felisberti e Prof^o Corbi pelas sugestões e pelo tempo dedicado à leitura deste trabalho. Com muito carinho agradeço também a Bel, a Janaína e a Isabela da Comissão de Pós-Graduação do IQ por organizarem a burocracia da minha vida acadêmica.

Sou eternamente grata à minha família pelo inquestionável suporte dado, especialmente aos meus avós, pais e irmão por sempre investirem em minha carreira profissional, por incentivarem a buscar respostas para o desconhecido com minhas próprias pernas. Sem eles, eu não teria chegado tão longe. Tal apoio incondicional só reencontrei no Daniel. Entre todos os amigos que tive o privilégio de conhecer, o Daniel tem sido o meu melhor amigo e companheiro durante esta caminhada. Agradeço-o pela paciência e parceria; por sempre me incentivar a buscar meu melhor e por me encorajar a enfrentar meus monstros. Obrigada por sempre abraçarem minhas ideias e serem meu porto-seguro.

Agradeço também aos grandes amigos que conquistei e fizeram dessa jornada um pouco mais leve. Meire, Rosi, Lila, Marcos e Gilmar são como uma família, sempre carinhosos e presentes. Aos meus amigos Shima, Thaís e Lucas pela companhia nessa jornada desde a graduação para toda a vida. Ao Ricardo e ao Renan pela amizade de longa data, por serem inspiradores e, claro, por todo suporte durante minha estadia em Gainesville. Aos amigos da síntese orgânica, aos amigos que fiz em Gainesville e aos demais externos ao IQ, agradeço por todos os momentos de descontração. A aqueles que mesmo longe estão sempre na torcida - como a Mariana, a D. Irani e suas famílias - e aos demais amigos que não poderia enumerar aqui, mas deixaram suas marcas neste capítulo da minha vida, meu muito obrigada.

RESUMO

Os plásticos produzidos em maiores quantidades são o polietileno e o polipropileno e suas sínteses envolvem o uso de catalisadores do tipo metalloceno. Suportar estes catalisadores em estruturas inorgânicas permite que o sistema seja empregado em reatores industriais. Neste trabalho, as diferentes estratégias de preparo de catalisadores de geometria restrita (CGCs) sobre a superfície de sólidos mostrou que a interação ligantes-superfície é um ponto-chave no preparo, refletindo na atividade de polimerização de olefinas: i) a imobilização de fluorenilsilano à peneira molecular *Mobil Corporation of Matter -41* (MCM-41) gerou um sistema cujo centro metálico está bloqueado em uma conformação *face-down* com a superfície, impedindo o acesso dos monômeros e, por isso, não apresentou atividade. ii) Foram preparados complexos de zircônio em três tipos de suportes modificados com aminopropiltriétoxissilano. A presença do grupo aminopropil como espaçador entre o suporte e o metalloceno proporciona flexibilidade suficiente para dobrar em direção à superfície e predispõe o centro metálico a interagir com o suporte. Este efeito é mais evidente quando a natureza do suporte é de poros de dimensões fixas (MCM-41 e MCM-48). Estes catalisadores suportados exibiram atividade para a polimerização de etileno, resultando em polietileno (PE) lineares com temperaturas de fusão de típicas. iii) Também foi realizada a construção de um complexo metalocênico covalentemente ligado à superfície do suporte, mas o procedimento *multi-step* levou à lixiviação de grupos orgânicos da superfície durante a preparação do catalisador. iv) Catalisadores de polimerização de olefinas homogêneos foram, então, suportados em sólidos lamelares e mesoporosos e apresentaram atividades significativas, produzindo PE com graus de ramificações controláveis e polipropileno (PP) com temperatura de fusão similar ao PP homogêneo. O preparo de sistemas catalíticos para polimerização de olefinas mostrou que suportar o cocatalisador metilaluminoxano (MAO), além de aumentar a acidez do suporte, gera sítios mais estáveis para polimerização de olefinas quando o suporte apresenta Al estrutural. A metilação de grupos –OH da superfície dos sólidos levou à diminuição das reações de desativação, com isso, a sítios catalíticos mais estáveis. Quando [Al]-magadiita é utilizada como suporte para os catalisadores de polimerização de olefinas, as atividades permaneceram constantes com menores razões MAO/Zr ao passo que suportes pura-sílica levaram a um rápido decaimento de atividade e necessitam de maior quantidade de cocatalisador.

ABSTRACT

Polyethylene and polypropylene are the largest plastic commodities and their syntheses involve the use of metallocene type catalysts. Supporting these catalysts in inorganic structures allows the system to be employed in industrial reactors. Having this context in mind, multiple synthetic strategies were performed in order to tether a zirconium-based catalyst to the 2D and 3D molecular sieves for olefin polymerization. The different strategies showed that the ligands-surface interaction is a key point during their preparation, reflecting on the activity of polymerization of olefins: i) the anchoring of fluorene silane to the mesoporous *Mobil Corporation of Matter -41* (MCM-41) generates a system where the metal center is locked on a face-down conformation with the surface, hindering the access of the monomer and, no polymer can be synthesized. ii) Another zirconocene system was prepared on the surface of three different types of aminopropyl-modified supports. The presence of a spacer between the support and the metallocene is still flexible enough to bend and predisposes the metal center to interact with the support surface. This effect is more evident when the nature of the support is of fixed pore dimensions. These supported catalysts exhibited activity for ethylene polymerization, resulting in linear PEs. iii) In order to retain a metallocene assembled as in a homogeneous environment, a multi-step reaction was investigated but it led to the leaching of the organic moieties from the surface during catalyst preparation. iv) The best catalytic performance was achieved when homogeneous catalysts were reacted with the surface of 2D and 3D structures. The branching content in PE chain can be tailored when the catalyst is in the presence of the supports. The crystallinity, molar mass (M_w) and tacticity of the polypropylene (PP) are influenced by the presence of the support. The preparation of catalytic systems for polymerization of olefins has shown that supporting the cocatalyst methylaluminumoxane (MAO) or its precursor trimethylaluminum (TMA) generates more stable sites for polymerization of olefins when the support presents framework aluminum. When MAO reacted with silica surfaces both CH_3 and OCH_3 were observed on the surfaces. Complete covering exclusively with methoxy groups occurred only on the surface of [Al]-magadiite probably because of the increased acidity of the support. It means that structural Al plays an important role on catalyst and cocatalyst stability: the activities remained constant with lower MAO/Zr ratios whereas pure-silica supports led to a rapid decay of activity and require larger amounts of cocatalyst.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Produção global de plásticos (em milhões de toneladas) de acordo com o setor de uso industrial de 1950 à 2015..... 25
- Figura 2.** Produção global (em milhões de toneladas) de polímeros de 1950 a 2015. HDPE= polietileno de alta densidade, LDPE= polietileno de baixa densidade, PP= polipropileno, PS= poliestireno, PVC= policloreto de vinila, PUR= poliuretano, PP&A= poliftalamida..... 26
- Figura 3.** Exemplos de cadeias poliméricas ramificadas. 28
- Figura 4.** Estereoquímica do polipropileno e seus respectivos perfis de ressonância magnética nuclear de ^{13}C : PP sindiotático (s-PP), isotático (i-PP) e atático (a-PP).. 31
- Figura 5.** Estruturas dos catalisadores metallocênicos. M= metal (Ti, Zr, Hf), X= haleto (Cl), Z= $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 34
- Figura 6.** Etapa de iniciação da polimerização. 35
- Figura 7.** Mecanismo Cossee-Arlman para polimerização de olefinas com catalisador Z/N heterogêneo. Uma caixa representa um orbital aberto e P representa a cadeia de polímero. 36
- Figura 8.** Mecanismos de terminação da cadeia polimérica. A) β -eliminação de hidrogênio. B) β -transferência de hidrogênio para monômero. C) transferência da cadeia para alumínio..... 37
- Figura 9.** Representação de um catalisador do tipo CGC. 38
- Figura 10.** Mecanismo de β -eliminação de H, dissociação, polimerização e reinserção do macromonômero por CGC..... 39
- Figura 11.** CGC Oct-amido (A) e a estrutura do seu cristal (B). 39
- Figura 12.** Polimerização sindioespecífica utilizando um catalisador de Ewen (M= Zr, Hf. P= polímero)..... 40
- Figura 13.** Modelos das faces enantiotópicas do complexo catalítico. Os átomos de carbono dos grupos metil da ponte de isopropil da estrutura foram omitidos. De acordo com o mecanismo de polimerização em cadeia, as situações (a) e (b), com os centros quirais R e S no átomo de metal, respectivamente, alternam regularmente durante a propagação da cadeia, o que explica a seletividade sindiotática do catalisador..... 41
- Figura 14.** Exemplo de RMN de ^{13}C de PP atático e notação da taticidade de polipropileno. As representações de taticidade são mostradas onde a linha horizontal

é um segmento da cadeia principal do polímero e as linhas verticais representam a configuração das metilas.	42
Figura 15. Alguns modelos de estruturas do MAO.	44
Figura 16. A) MEV da magdiita e B) Representação de um sítio ácido de Bronsted com hidroxila em ponte ($\equiv\text{Si}(\text{OH})\text{Al}\equiv$).	47
Figura 17. Representação da n-alkil-AIPO-kanemita.	48
Figura 18. Representação esquemática do arranjo dos suportes MCM-41 (A) e MCM-48 (B).	48
Figura 19. Síntese do catalisador 1@MCM-41 . R= OH, OEt, O-Si \equiv	53
Figura 20. Síntese de C ₂₉ H ₃₇ Br.	54
Figura 21. Síntese de 2@Magadiita , 2@MCM-48 (linha sólida) e 3@MCM-41 (linha pontilhada). R=OH, OEt, O-Si \equiv	55
Figura 22. Síntese de 4@Magadiita . R=OH, OEt, O-Si \equiv	56
Figura 23. Ancoramento do catalisador homogêneo 5	56
Figura 24. Difratogramas de raios X da a) MCM-41, b) MCM-41 pós modificação com fluorenosilano (FI-MCM-41) e c) após inserção de ZrCl ₄ (1@MCM-41).	60
Figura 25. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ dos catalisadores preparados a partir da MCM-41.	61
Figura 26. Espectros de RMN de ²⁹ Si HPDEC/MAS da a) MCM-41, b) fluoreno-MCM-41 e c) catalisador final 1@MCM-41	62
Figura 27. Espectros de RMN de ¹³ C CP/MAS do catalisador 1@MCM-41	63
Figura 28. A) Espectros UV-Vis da MCM-41 modificada com fluoreno antes (a) e após (b) reação com ZrCl ₄ . B) Configurações <i>face-down</i> e <i>face-up</i> do catalisador 1@MCM-41 . Apenas o centro aromático é mostrado para melhor visualização.	64
Figura 29. Difratogramas de raios X de CTA-magadiita (a), NH ₂ -magadiita (b), FI-NH ₂ -magadiita (c) e 2@magadiita (d).	66
Figura 30. Espectros de RMN de ²⁹ Si HPDEC/MAS da CTA-magadiita (a), NH ₂ -magadiita (b), FI-NH ₂ -magadiita (c) e 2@magadiita (d).	67
Figura 31. Espectros de RMN de ¹³ C de CTA-magadiita (a), NH ₂ -magadiita (b), FI-NH ₂ -magadiita (c) e 1@magadiita (d). *Grupos CH ₂ e CH ₃ do solvente utilizado, éter dietílico (66 e 16 ppm).	68
Figura 32. Possíveis espécies presentes no catalisador 2@Magadiita	69

Figura 33. Difrátogramas de raios X da MCM-48 (a), NH ₂ -MCM-48 (b), FI-NH-MCM-48 (c) e 2@MCM-48 (d).....	69
Figura 34. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ da MCM-48 e 2@MCM-48.	70
Figura 35. Espectros de RMN de ²⁹ Si de MCM-48 (a), NH ₂ -MCM-48 (b), FI-NH-MCM-48 (c) e 2@MCM-48 (d).....	71
Figura 36. Espectros de RMN de ¹³ C de (a) NH ₂ -MCM-48, (b) FI-NH-MCM-48 e (c) 2@MCM-48. *Grupos CH ₂ e CH ₃ do solvente utilizado, éter dietílico (66 e 16 ppm).72	72
Figura 37. Difrátogramas de raios X da MCM-41 (a), NH ₂ -MCM-41 (b), Oct-NH-MCM-41 (c) e 3@MCM-41 (d).....	73
Figura 38. Espectros de RMN de ²⁹ Si HPDEC/MAS da MCM-41 (a), NH ₂ -MCM-41 (b), Oct-NH-MCM-41 (c) e 3@MCM-41 (d).....	74
Figura 39. Espectros de RMN de ¹³ C CP/MAS da (a) NH ₂ -MCM-41, (b) Oct-NH-MCM-41 e (c) 3@MCM-41.	75
Figura 40. A) Espectros na região do UV-Vis de 2@magadiita, 2@MCM-48 e 3@MCM-41. B) Representação esquemática da interação da parte orgânica do catalisador com a superfície do suporte.	76
Figura 41. A) Termograma de fusão do PE sintetizado por 2@magadiita na ausência (a) e presença (b) de 1-octeno e por 2@MCM-48 na ausência (c) e presença (d) de 1-octeno. B) Espectros de RMN de ¹³ C à 100 °C do PE sintetizado por 2@magadiita na ausência (a) e na presença (b) de 1-octeno.....	79
Figura 42. Difrátogramas de raios X de a) CTA-magadiita, b) fenil-CTA-magadiita, c) benzofenona-CTA-magadiita, d) difenilfulveno-CTA-magadiita, e) Ph ₂ C(C ₅ H ₅)(C ₁₃ H ₉)-CTA-magadiita e f) catalisador 4@magadiita. O gráfico à direita é uma ampliação entre 1,5 - 20 °2θ para melhor visualização.....	80
Figura 43. Espectros de RMN de A) ²⁹ Si HPDEC e B) ¹³ C CP/MAS da a) CTA-magadiita, b) fenil-CTA-magadiita, c) benzofenona-CTA-magadiita, d) difenilfulveno-CTA-magadiita, e) Ph ₂ C(C ₅ H ₅)(C ₁₃ H ₉)-CTA-magadiita e f) catalisador 4@magadiita. *grupos etóxi (OCH ₂ CH ₃).....	81
Figura 44. Espectros UV-Vis de a) Ph ₂ C(C ₅ H ₅)(C ₁₃ H ₉)-magadiita e b) catalisador 4@magadiita (antes e após adição de ZrCl ₄ , respectivamente). R=OH, OEt, O-Si≡.82	82
Figura 45. Difrátogramas de raios X da A) magadiita e B) n-alkyl-AIPO-kan antes (a) e após (b) adição do catalisador Oct-amido.	84
Figura 46. Espectros na região do UV-Vis do catalisador 5 homogêneo em CHCl ₃ (a), 5@magadiita (b) e 5@n-alkyl-AIPO-kan (c).	85

Figura 47. Espectros de RMN de ^{13}C dos polímeros produzidos pelo catalisador 5 homogêneo (a), 5@magadiita (b) e 5@n-alkyl-AIPO-kan (c).....	88
Figura 48. Imagens de microscopia do PE produzido por 5 homogêneo (A e B), por 5@magadiita (C e D) e por 5@n-alkyl-AIPO-kan (E e F). As imagens B, D e F são aproximações das imagens A, C e E, respectivamente.	89
Figura 49. A polimerização de propileno com MAO e I, II e III fornece polipropileno sindiotático, hemiisotático e isotático, respectivamente.	95
Figura 50. Catalisadores $\text{Ph}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{ZrCl}_2$ (6) e $\text{Ph}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_{29}\text{H}_{36})\text{ZrCl}_2$ (7).	96
Figura 51. Ancoramento dos catalisadores homogêneos 6 e 7	98
Figura 52. Difrátogramas de raios X dos suportes antes e após reação com 6 e 7 . *Picos referentes a ZrO_2 formado devido a exposição ao ar durante a análise.	102
Figura 53. Difrátogramas de raios X da magadiita antes (a) e depois do ancoramento de 6 (b) e 7 (c). *Picos referentes a ZrO_2 formado devido a exposição ao ar durante a análise. ¹³⁷ A curva em azul refere-se ao catalisador 6 não suportado.....	103
Figura 54. Espectros UV-Vis do catalisador 7 ancorado às diferentes superfícies. A) 7@suportes amorfos , B) 7@suportes lamelares e C) 7@suportes mesoporosos ..	104
Figura 55. A) Curvas termogravimétricas e B) primeira derivada (DTG) do catalisador 7 : a) homogêneo, b) 7@SiO₂ , c) 7@Al₂O₃ , d) 7@AIPO-kan , e) 7@Magadiita , f) 7@[Al]-maga16,4 , g) 7@MCM-41 e h) 7@MCM-48 . Medidas realizadas sob atmosfera de oxigênio.....	105
Figura 56. A) Curvas termogravimétricas e B) primeira derivada (DTG) do composto de PP produzido pelo catalisador 7 : a) homogêneo, b) 7@SiO₂ , c) 7@Al₂O₃ , d) 7@AIPO-kan , e) 7@Magadiita , f) 7@[Al]-maga16,4 , g) 7@MCM-41 e h) 7@MCM-48 . Medidas realizadas sob atmosfera de nitrogênio.	109
Figura 57. Curvas de DSC (inferior: resfriamento, superior: segundo aquecimento) do PP formado por 6 (A) e 7 (B) homogêneos e suportados.	110
Figura 58. Análise dinâmico-mecânico dos compósitos de PP sintetizado por 6 (MAO/Zr= 2000). Região 1: transição γ , estado vítreo. Região 2: transição β , estado vítreo. Região 3: transição vítrea. Região 4: rearranjos de polímeros nos domínios cristalinos e através da interface amorfa/cristalina. Região 5: estado de borracha.	112
Figura 59. Difrátogramas de raios X dos compósitos de PP produzidos por 7@[Al]-magadiita com diferentes razões MAO/Zr.	114

Figura 60. Micrografias de transmissão (TEM) do compósito de PP produzido por 7@Magadiita com razão MAO/Zr=2000.	115
Figura 61. Espectros de RMN de ¹³ C dos PPs produzidos pelos catalisadores 6 e 7 homogêneos e suportados às diferentes superfícies.	117
Figura 62. Difratoograma de raios X da A) MCM-41 antes (a) e após (b) reação com MAO e B) MCM-48 antes (a) e após (b) reação MAO.....	123
Figura 63. Espectros de RMN de ²⁹ Si HPDEC de A) MCM-41 e B) MCM-48 antes (a) e após (b) reação com MAO. Os espectros deconvoluídos encontram-se no Anexo 6.	124
Figura 64. Espectros de RMN de ²⁷ Al HPDEC/MAS do MAO puro (a), MAO@MCM-41 (b), MAO@MCM-48 (c), e MAO@Magadiita (d). Os espectros deconvoluídos encontram-se no Anexo 6.....	125
Figura 65. A) Difratoograma de raios X e B) Espectros de RMN de ²⁹ Si da magadiita (a) e MAO@magadiita (b).....	127
Figura 66. Difratoogramas de raios X da [Al]-magadiita antes (a) e após (b) reação com MAO e da H-magadiita (c).	128
Figura 67. A) Espectros de RMN de ²⁷ Al do MAO puro (a), da [Al]-magadiita (b) e do MAO@[Al]-magadiita (c). B) Espectros de RMN de ²⁹ Si da [Al]-magadiita (a) e do MAO@[Al]-magadiita (b). Os espectros deconvoluídos encontram-se no Anexo 6.	129
Figura 68. Representação de uma das possíveis espécies formadas na superfície da sílica relatada por Maciel <i>et al.</i> ¹⁵²	129
Figura 69. Comparação dos espectros de RMN de ²⁹ Si usando as técnicas CPMAS e HPDEC do sólido MAO@[Al]-magadiita.	130
Figura 70. Difratoogramas de raios X da 43dod,57but-AIPO-kan antes (a) e após (b) reação com MAO. A curva c representa o difratograma de uma amostra contendo apenas n-dodecilamônio no espaço interlamelar (100dod-AIPO-kan).	131
Figura 71. A) Espectros de RMN de ³¹ P do suporte 43dod,57but-AIPO-kan antes (b) e após (c) reação com MAO. B) Espectros de RMN de ²⁷ Al do MAO puro (a), do suporte 43dod,57but-AIPO-kan (b) e do MAO@43dod,57but-AIPO-kan (c). *sidebands. ...	132
Figura 72. Espectros de RMN de ¹³ C do MAO puro (a), MAO@MCM-41 (b), MAO@MCM-48 (c) e MAO@magadiita (d).	133
Figura 73. Representação de algumas espécies formadas na reação entre MAO e a superfície dos suportes pura-sílica.	134

Figura 74. Espectros de RMN de ^{13}C do MAO puro (a) e MAO@[Al]-magadiita (b). M=Si ou Al.	135
Figura 75. Espectros de RMN de ^{13}C do MAO puro (a), do suporte 43dod,57but-AIPO-kan (b) e MAO@43dod,57but-AIPO-kan (c). (D= dodecilamônio e B=butilamônio).135	
Figura 76. Remoção de grupos n-alquilamônio do espaço interlamelar do suporte 43dod,57but-AIPO-kan.	136
Figura 77. Proposta de reações nas superfícies dos sólidos tratados com MAO (I-IV). A reação de MAO e [Al]-magadiita (V) também leva à formação de metano e à ligação de MAO ao sólido lamelar, que pode então passar pelas reações I-IV.....	137
Figura 78. Interações da superfície do suporte com compostos alquilalumínio.	138
Figura 79. Imobilização de metaloceno (a) e sítio de multi-coordenação do MAO (b) na superfície dos suportes.....	139
Figura 80. Possível mecanismo de reação do metaloceno com a superfície da [Al]-magadiita na presença de MAO. R= $-\text{CH}_3$	139
Figura 81. A) Curvas de DSC (segundo aquecimento) e B) Primeira derivada das curvas termogravimétricas (DTG) do PE sintetizado pelo catalisador 5 com MAO puro (a), com MAO@magadiita (b), com MAO@MCM-41 (c), com MAO@MCM-48 (d) e com MAO@43dod,57but-AIPO-kan (e).	142
Figura 82. Micrografias de transmissão eletrônica (TEM) do PE sintetizado por 5 na presença de MAO@MCM-41.	143
Figura 83. Difratogramas de raios X de PE sintetizado por 5 na presença de: MAO puro (a), MAO@magadiita (b), MAO@MCM-41 (c), MAO@MCM-48 (d), e MAO@43dod,57but-AIPO-kan (e).	144
Figura 84. Resultados da polimerização de etileno empregando o catalisador 7 homogêneo e suportado. As reações foram realizadas com 80 psi de etileno, 25 mL de tolueno, à 60 °C por 10 min com quantidades variáveis de MAO (entre 1000 e 50 equivalentes em mol).....	146
Figura 85. PE sintetizado com 7 @[Al]-maga16.4 na presença de MAO e/ou TMA. As reações foram realizadas com 80 psi de etileno, 25 mL de tolueno, à 60 °C por 10 min. *Linhas apenas para orientação.	147
Figura 86. Metaloceno imobilizado na superfície da [Al]-magadiita.....	148
Figura 87. A) Curvas de DSC (segundo aquecimento) e B) Difratogramas de raios X dos compósitos sintetizados por 7 homogêneo (a), 7 @magadiita (b), 7 @[Al]-magadiita (c) e 7 @43dod,57but-AIPO-kan.	149

Figura 88. Micrografias de transmissão do compósito de PE sintetizado por 7@magadiita. As setas indicam o suporte esfoliado..... 150

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades e aplicações de poliolefinas.	27
Tabela 2. Catalisadores empregados na polimerização de propileno	33
Tabela 3. Parâmetros obtidos das isotermas de N ₂ dos catalisadores construídos na superfície da MCM-41 e MCM-48.	61
Tabela 4. Análise elementar dos catalisadores construídos sobre a superfície dos suportes.	65
Tabela 5. Resultados das polimerizações utilizando os catalisadores 1@MCM-41, 2@Magadiita, 2@MCM-48 e 3@MCM-41.	78
Tabela 6. Polimerização de etileno empregando o catalisador 5.	86
Tabela 7. Quantificação dos catalisadores 6 e 7 sobre as diferentes superfícies.	100
Tabela 8. Análise do conteúdo da fase orgânica do catalisador 7 suportado.	106
Tabela 9. Resultados da polimerização de propileno com 7.	107
Tabela 10. Densidade específica dos compósitos de PP obtidos por 6 e 7 suportados.....	114
Tabela 11. Razão $(Q^3 + Q^2)/Q_{total}$ dos sítios ²⁹ Si dos suportes.	124
Tabela 12. Espécies de ²⁷ Al tetra-, penta- e hexacoordenadas presentes nos suportes após reação com MAO.	125
Tabela 13. Razão OCH ₃ /CH ₃ dos suportes após reação com MAO.	134
Tabela 14. Polimerizações de etileno com o catalisador 5 e MAO suportado.	140
Tabela 15. Resultados da polimerização de etileno com o catalisador 7.	148

LISTA DE ABREVIACOES

BET: Método Brunauer, Emmet, and Teller

BJH: Método Barrett-Joyner-Halenda

but: ons n-butilamônio; dod: ons n-dodecilamônio

CGC: Constrained Geometry Catalyst

Cp: ciclopentadienil

CTA: on cetiltrimetilamnio

DRX: Difraco de raios X

FRX: Fluorescência de raios X

HDPE: Polietileno de alta densidade

LDPE: Polietileno de baixa densidade

LMCT: bandas de transferência de carga dos ligantes para o metal

MAO: Metilaluminoxano

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

M_w : Massa molar ponderal média

PE: Polietileno

PDI: ndice de polidispersidade

PP: Polipropileno

RMN: Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

Tc: Temperatura de cristalizao

TEM: Microscopia Eletrônica de Transmissão

T_M : Temperatura de fusão

T_g : Transio vítrea

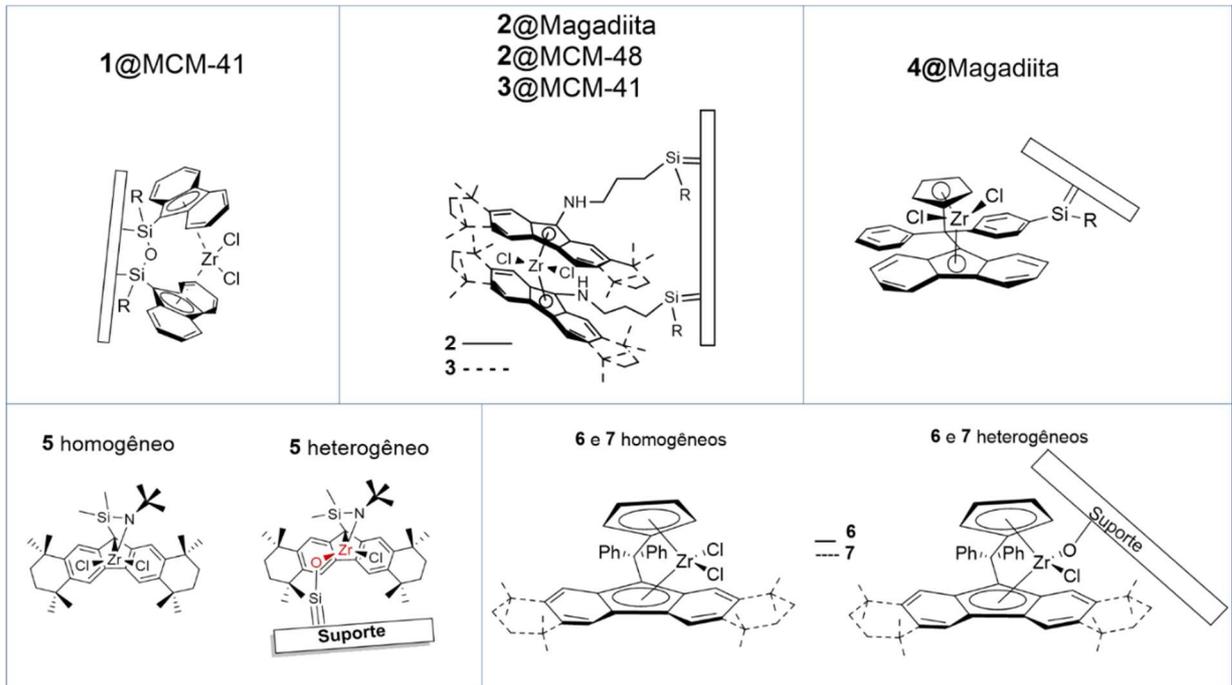
TG: Análise termogravimétrica

TMA: Trimetilalumínio

UV-vis: Espectroscopia na região do UV-visível

ZN: Ziegler-Natta

LISTA DE ABREVIÇÕES (cont.)



SUMÁRIO

CAPÍTULOS

1	INTRODUÇÃO	24
1.1	Poliiolefinas	24
1.1.1	Polietileno	28
1.1.2	Polipropileno	30
1.2	Catalisadores para polimerização de olefinas.....	31
1.2.1	Catalisadores metallocenos	34
1.2.2	Mecanismos de reação de polimerização de olefinas com catalisadores Z/N	34
1.2.3	Catalisadores de Geometria Restrita (CGC).....	37
1.2.4	Mecanismo de inserção com controle estereoquímico	40
1.3	Cocatalisadores de alquilalumínio	42
1.4	Compósitos Poliméricos	44
1.4.1	Peneiras Moleculares 2D e 3D	45
1.4.1.1	Materiais Lamelares	46
1.4.1.1.1	Magadiita e [Al]-magadiita	46
1.4.1.1.2	<i>n</i> -alquil-AIPO-kanemita	47
1.4.1.2	Materiais Mesoporosos	48
1.5	Objetivos	50
2	CATALISADORES CONSTRUÍDOS SOBRE OS SUPORTES	51
2.1	Contextualização	51
2.2	Preparo dos catalisadores construídos sobre os suportes	52
2.2.1	Síntese dos suportes.....	52
2.2.2	Síntese de 1@MCM-41	53
2.2.3	Catalisador 2@Magadiita, 2@MCM-48 e 3@MCM-41	54
2.2.4	Catalisador 4@Magadiita	55
2.3	Reações de Polimerização de etileno	56
2.4	Caracterizações	57
2.5	Resultados e Discussão	59
2.6	Conclusões Parciais	92

3	ANCORAMENTO DOS CATALISADORES HOMOGÊNEOS	94
3.1	Contextualização	94
3.2	Preparo dos catalisadores homogêneos imobilizados em suportes 2D e 3D	97
3.3	Reações de polimerização de propileno	98
3.4	Caracterizações	98
3.5	Resultados e Discussão	101
3.6	Conclusões Parciais	118
4	COCATALISADORES DE ALQUILALUMÍNIO	119
4.1	Contextualização	119
4.2	Preparo de MAO suportado às peneiras moleculares	120
4.3	Reações de polimerização de etileno	121
4.4	Caracterizações	121
4.5	Resultados e Discussão	122
4.6	Conclusões Parciais	150
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	152
5.1	Conclusões	152
5.2	Perspectivas futuras	154
	REFERÊNCIAS	156
	ANEXOS	165
	Anexo 1	165
	Anexo 2	166
	Anexo 3	167
	Anexo 4	168
	Anexo 5	169
	Anexo 6	170
	Anexo 7	173

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

1.1 Poliolefinas

As poliolefinas são polímeros termoplásticos formados pela polimerização de olefinas (do francês *oléfi*ant, “que produz óleo”)^{1,2} tais como propileno, etileno, isoprenos e butenos que são comumente obtidos a partir de fontes naturais de carbono, como petróleo bruto e gás. As poliolefinas contêm apenas átomos de carbono e hidrogênio unidos com ou sem ramificações na cadeia polimérica. Uma das estratégias para encadeamento das α -olefinas é o uso de catalisadores organometálicos que são abordados neste trabalho.

Os primeiros traços de poliolefinas foram relatados no final do século 19 tendo o polietileno como um subproduto formado durante a decomposição térmica do diazometano; anos mais tarde ele foi identificado como um polímero.³ De fato, polietileno foi a primeira poliolefina produzida em 1933 pela *Imperial Chemical Company* (ICI) a partir de etileno puro em condições de altas pressões e temperaturas.⁴ Eric Fawcett e Reginald Gibson tentavam condensar etileno com benzaldeído a uma pressão e temperatura muito altas (142 MPa e 170 °C), obtendo apenas uma pequena quantidade de um resíduo que concluíram ser polietileno. Em 1939, a ICI iniciou a produção comercial de polietileno de alta pressão (“HPPE”) e o produto foi usado para isolar cabos durante a Segunda Guerra Mundial.

Avanços significativos na produção de poliolefinas permitiram que a síntese do polietileno atingisse os patamares atuais. Entre eles incluem: a descoberta

na década de 1950 por Hogan e Banks nos EUA e Ziegler na Alemanha dos catalisadores de metal de transição que produzem polietileno linear; o desenvolvimento dos processos em fase gasosa e catalisadores suportados no final da década de 1960 e 1970, respectivamente; a descoberta de Kaminsky sobre os compostos de alquilalumínio como catalisadores e a comercialização de catalisadores metalocênicos do tipo *single-site* na década de 1990.⁵

Embora os primeiros plásticos sintéticos, como a baquelita, apareçam no início do século 20, o crescimento rápido no uso de plásticos se deu a partir da II Guerra Mundial. A partir de então, especialmente após a descoberta dos catalisadores Ziegler-Natta (ZN) na década de 1950 – que tornaram a produção de poliolefinas mais fáceis, mais baratas, com melhor qualidade e controle de massa molar (M_w média) – as poliolefinas tem sido empregada em diferentes contextos do mundo moderno. A Figura 1 ilustra a produção global de plásticos de acordo com o setor de uso industrial. O maior mercado de plásticos é o de embalagem, uma aplicação cujo crescimento foi acelerado por uma mudança global no uso de recipientes descartáveis.

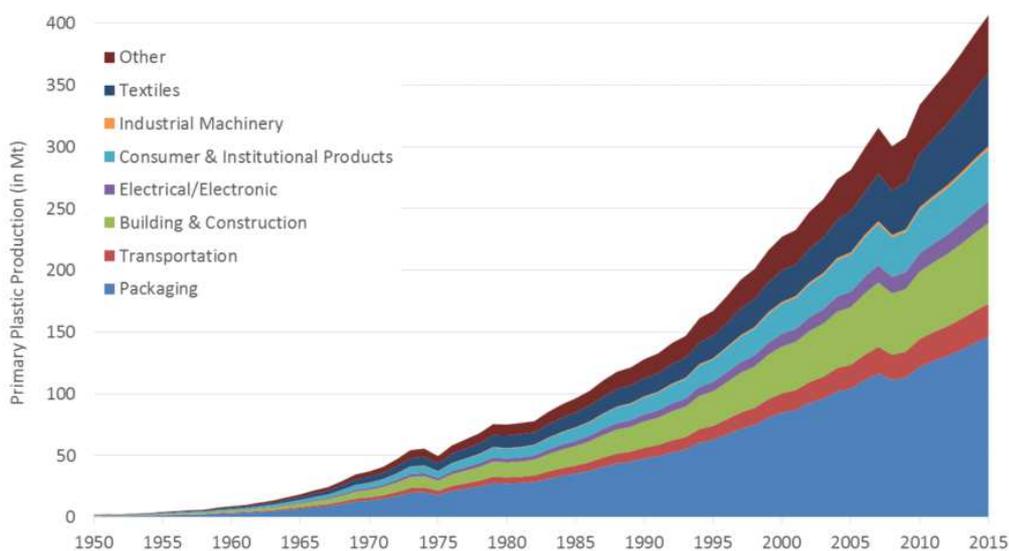


Figura 1. Produção global de plásticos (em milhões de toneladas) de acordo com o setor de uso industrial de 1950 à 2015.⁶

A Figura 2 apresenta os dados mais recentes sobre a produção global de polímeros de 1950 a 2015 por tipo de polímero. Polipropileno (PP) e polietileno (HDPE, LDPE, LLDPE) lideram a produção de plásticos em escala global.

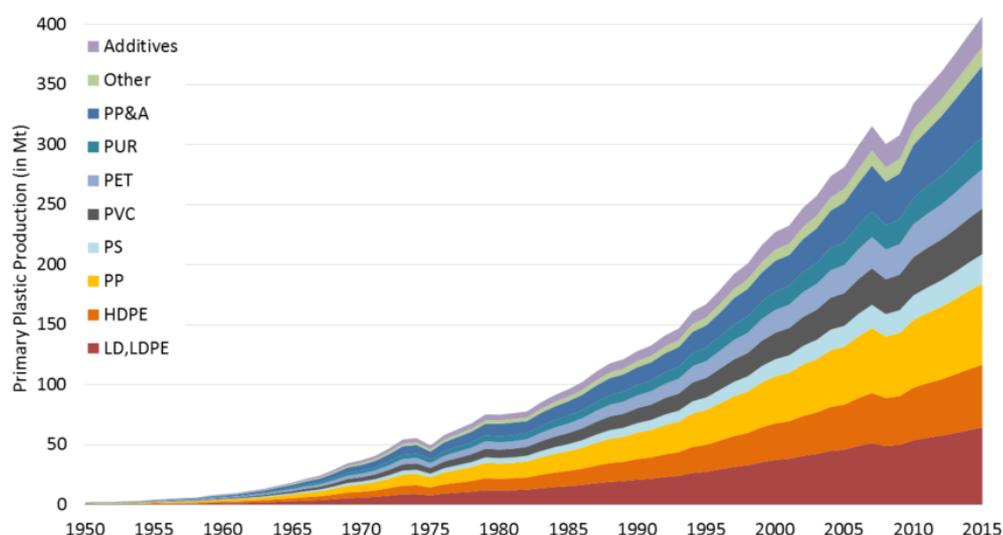


Figura 2. Produção global (em milhões de toneladas) de polímeros de 1950 a 2015.⁶ HDPE= polietileno de alta densidade, LDPE= polietileno de baixa densidade, PP= polipropileno, PS= poliestireno, PVC= policloreto de vinila, PUR= poliuretana, PP&A= poliftalamida.

A Tabela 1 compara as propriedades de algumas destas poliolefinas, tais como suas temperaturas de fusão, densidades e aplicações. As poliolefinas mais comuns são o polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) e polipropileno (PP). As novas classes de poliolefinas incluem polietileno de ultra baixa densidade (ULDPE), polietileno de ultra alta massa molecular (UHMWPE) e uma classe de elastômeros feitos de copolímeros de etileno e propileno. Embora estes últimos constituam uma porcentagem pequena das poliolefinas produzidas na indústria, eles são usados para aplicações importantes como é o caso do UHMWPE, usado para muitas aplicações biomédicas.⁶⁻⁹

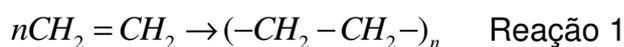
Tabela 1. Propriedades e aplicações de poliolefinas.⁷⁻⁹

Polímero	Densidade (g/mL)	T_M (°C)	M_w (g/mol)	T_g (°C)	Ramificações*	Exemplos de aplicações
ULDPE (Ultra Low Density PolyEthylene) Poliétileno de Ultra Baixa Densidade	0,86-0,90	80-85	-	-45	~70	Filme plástico para embalagem de alimentos
LLDPE (Linear Low Density PolyEthylene) Poliétileno Linear de Baixa Densidade	0,91-0,94	99-108	50.000-200.000	-110	~2-7	Embalagens
LDPE (Low Density PolyEthylene) Poliétileno de Baixa Densidade	0,92-0,94	100-129	<50.000	-110 à -120	20-60	Garrafas flexíveis
HPDE (High Density PolyEthylene) Poliétileno de Alta Densidade	0,94-0,97	125-135	50.000-250.000	-110	1-20	Garrafas, tubos e filmes
UHMWPE (Ultra-High Molecular Weight PolyEthylene) Poliétileno de Ultra Alta Massa Molecular	0,93-0,94	125-138	2-6·10 ⁶	-160	0 (exceto quando copolimerizado com outro monômero)	Implante ortopédico e aplicações biomédicas
PP (PolyPropylene) Polipropileno	0,89-0,92	147-170	220.000-700.000	-35 à 26	-	Cordas, carpetes, autopeças
EPM (Copolímero Etileno-Propileno)	0,86-0,99	93-110	-	-55	-	Para-choque de carros
EPDM (Copolímero Etileno-Propileno-Dieno)	0,86-0,87	-	300.000-500.000	-45 à -60	-	Mangueiras

T_M= Temperatura de fusão; M_w= Massa Molar Média; T_g= Temperatura de transição vítrea. *por 1.000 átomos de carbono.

1.1.1 Polietileno (PE)

O etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), a olefina mais simples, pode ser polimerizado através da ação de iniciadores e catalisadores (Reação 1). Na Reação 1, o subscrito n corresponde ao grau de polimerização e é superior a 1000 para a maioria dos polietilenos comercialmente disponíveis. Os iniciadores mais comuns são os peróxidos orgânicos e são eficazes porque geram radicais livres que polimerizam etileno através de uma reação em cadeia. Catalisadores contendo metais de transição (como os Ziegler-Natta e Phillips) também são amplamente empregados na indústria e produzem polietileno com propriedades diferentes e moduláveis.



As condições para a polimerização afetam tanto a composição do polietileno como sua microestrutura e suas propriedades. O PE é categorizado pela sua densidade, que é determinada pela ramificação do polímero. Constituído de uma cadeia linear de átomos de carbono saturado, o conteúdo de ramificação do PE influencia significativamente em sua cristalinidade e, conseqüentemente, suas propriedades. A Figura 3 mostra os diferentes tipos de ramificação que podem ocorrer nas cadeias de PE.

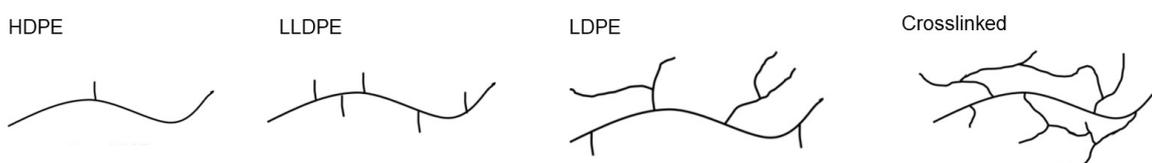


Figura 3. Exemplos de cadeias poliméricas ramificadas.

HDPE tem cadeias lineares com pouca ou nenhuma ramificação, o que o torna mais cristalino. Além de possuir maior a cristalinidade, a fusão do HDPE pode ocorrer em temperatura mais alta, ou seja, o material é resistente a altas temperaturas, possui alta resistência à tensão; além de possuir baixa densidade em comparação com metais e outros materiais. Este polímero pode ser utilizado para a confecção de brinquedos, tubulações, tampas para garrafas e potes, caixas d'água, entre outros.

Muitas vezes, o conteúdo de ramificação do PE é tão baixo que o produto de plástico final se torna quebradiço. Para compensar isso, adicionam-se α -olefinas como co-monômeros, tais como 1-hexeno ou 1-octeno, para introduzir ramificações e tornar o HDPE menos frágil e mais durável.¹⁰ Um aumento no teor de ramificações reduz a cristalinidade e é acompanhado por variação significativa das características mecânicas. Polímeros como o LDPE tem um alto conteúdo de ramificações assim como a possibilidade de ligações cruzadas dessas cadeias (*crosslinked*). Isso faz do LDPE um plástico mais flexível que pode ser usado para obtenção de garrafas flexíveis (embalagens de shampoo, por exemplo) e sacolas plásticas. A adição de co-monômeros à síntese desse polímero permite aumentar a massa molecular do polímero bem como o índice de polidispersão (PDI).

Industrialmente, a síntese do LDPE ocorre via polimerização por radicais livres. Apenas alguns catalisadores do tipo Z/N produzem LDPE. O uso destes catalisadores pode funcionar em condições mais brandas, em vez das altas temperaturas e pressões usualmente empregadas, reduziria muito a energia e os custos na síntese desses plásticos. Além disso, os catalisadores Z/N têm mais controle sobre o teor de ramificações da cadeia polimérica do PE e sobre a massa molecular em comparação com os materiais obtidos pela polimerização por radicais livres.¹¹

O LLDPE, por sua vez, apresenta ramificações de cadeia curta que melhoram suas propriedades e se comporta de forma semelhante ao LDPE. As cadeias curtas também aumentam a resistência à perfuração do polímero LLDPE, e é por isso que esse polímero é usado em sacos plásticos resistentes como aqueles que contém areia para gatos, pedras ou cascalho. A tentativa de síntese do LDPE a partir dos catalisadores Z/N resultou na descoberta do LLDPE; a adição de α -olefinas como co-monômeros às polimerizações de PE levou ao aumento das ramificações e também reduziram a massa molecular. Isso resultou em um material com alta resistência à perfuração (devido às cadeias de ramificação curta). No entanto, o LLDPE ainda não conseguiu substituir o LDPE no mercado devido às propriedades mecânicas do LDPE proporcionadas pelas ramificações longas das cadeias.

Além disso, alguns catalisadores de metal de transição contendo níquel e paládio são conhecidos por produzir polietileno hiper-ramificado (estrutura "*crosslinked*" na Fig. 3). Os polímeros produzidos têm um grau muito maior de ramificação e podem ter múltiplos pontos de ramificação ao longo dos ramos

individuais. Devido a este elevado número de ramificações, os materiais produzidos a partir destes catalisadores são geralmente graxas.¹²

Por fim, uma maneira de produzir LDPE a partir de catalisadores metalocênicos é usando um catalisador de geometria restrita (do inglês *Constrained Geometry Catalyst*, CGC). Esta é uma nova categoria de catalisadores que pode produzir polietileno com elevado teor de ramificações a partir de etileno puro e será discutido em detalhes nas próximas seções.

1.1.2 Polipropileno (PP)

O polipropileno é um polímero termoplástico obtido a partir do monômero propileno (ou propeno). A primeira amostra de polipropileno sólido foi feita em 11 de março de 1954 por Paolo Chini e teve sua estrutura cristalina investigada por Paolo Corradini.¹³ O polipropileno possui como ramificações grupos metil (-CH₃) alternados regularmente, correspondentes à estereoquímica. O arranjo das metilas ao longo da cadeia do PP é chamado de taticidade e pode ser dividida em sindiotática, atática ou isotática. A Figura 4 mostra os diferentes tipos de taticidade. O PP atático tem uma orientação estereoquímica aleatória que torna o polímero amorfo. O PP sindiotático tem estereoquímica alternada das metilas e o PP isotático tem a mesma estereoquímica ao longo da cadeia do polímero. A taticidade do PP é controlada pelo processo de polimerização como veremos adiante. Sua determinação pode ser feita por análise de RMN de ¹³C, que pode diferenciar as diferentes sequências de unidades repetitivas através das diferenças nos desvios químicos de núcleos similares em ambientes ligeiramente diferentes.

É possível influenciar a estereoespecificidade do polipropileno pela escolha adequada do catalisador, podendo produzir polipropileno isotático ou sindiotático ou uma combinação destes. A maioria do polipropileno comercialmente disponível é feita com catalisadores de cloreto de titânio, que produzem principalmente polipropileno isotático. Por outro lado, o uso de catalisadores metalocênicos oferece um nível de controle estereoespecífico muito maior. Estes catalisadores utilizam a geometria dos grupos orgânicos ao redor do centro metálico para controlar a inserção dos monômeros como veremos adiante. Estes catalisadores também produzem polímeros com maiores Mw do que os catalisadores tradicionais, o que pode melhorar ainda mais as propriedades. Polipropileno sindiotático preparado por catalisadores metalocênicos

apresentam propriedades elétricas, térmicas e mecânicas muito superiores em comparação ao polipropileno isotático, polipropileno atático ou polietileno.

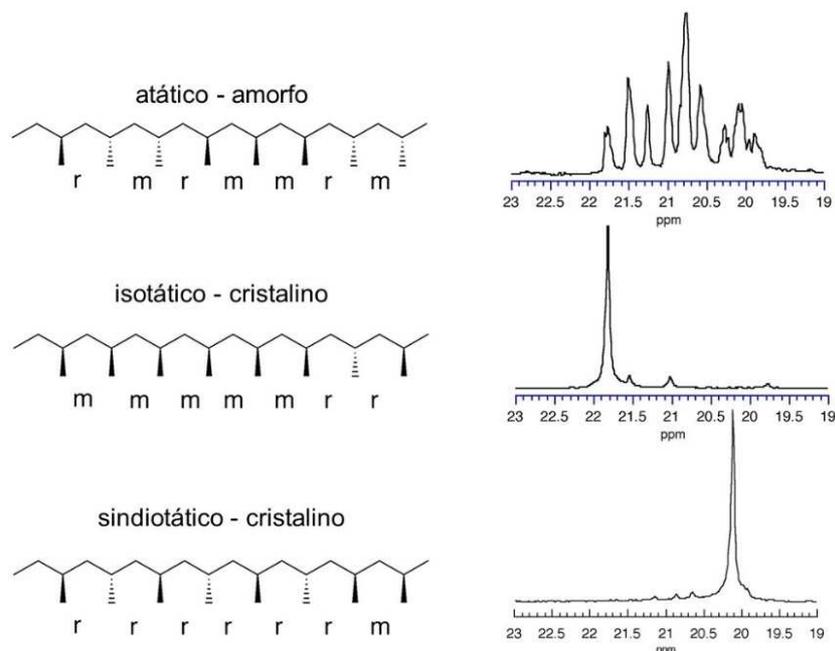


Figura 4. Estereoquímica do polipropileno e seus respectivos perfis de ressonância magnética nuclear de ^{13}C : PP sindiotático (s-PP), isotático (i-PP) e atático (a-PP).

1.2 Catalisadores de polimerização de olefinas.

A preparação de poliolefinas pode envolver compostos de diferentes naturezas desde óxidos metálicos (como os catalisadores de Phillips) até os compostos de coordenação (como os metallocênicos e do tipo *single-site*), por exemplo. Por exemplo, o catalisador de Phillips, que consiste essencialmente em $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$ e $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, foi descoberto na última metade de 1951 por J. Paul Hogan e Robert L. Banks. Embora o catalisador Phillips seja normalmente empregado para fabricar HDPE, ele também é capaz de polimerizar outras olefinas, incluindo propileno. Cronologicamente, Hogan e Banks descobriram o catalisador enquanto trabalhavam com propileno. No entanto, este tipo de catalisador não fornece nenhum nível de estereoregulação das metilas no PP.¹⁴

As descobertas de novos tipos de catalisadores para polimerização de olefinas ocorreram quase simultaneamente e independentemente em vários laboratórios nos EUA e na Europa. Os trabalhos de Giulio Natta sobre o preparo de

poliolefinas iniciaram-se em 1952 como consequência dos trabalhos de Karl Ziegler que descreveram a síntese de polietileno utilizando uma mistura de compostos de metal de transição, especialmente cloreto de titânio, e compostos de alquilalumínio como trimetilalumínio (TMA).¹⁵ Natta, por sua vez, usando o mesmo sistema de Ziegler, preparou e caracterizou polipropileno isotático, imprimindo, pela primeira vez, estereoregularidade ao polipropileno. A polimerização de olefinas catalisadas pelos compostos Ziegler-Natta (ZN) requer menores pressões e temperaturas, o que fez deste sistema um grande marco na área de polímeros, digno do prêmio Nobel recebido em 1963.^{16,17} Desde a descoberta de Ziegler e Natta, novas gerações de catalisadores com maiores atividades e estereoespecificidades moduláveis vêm surgindo, produzindo poliolefinas desde HDPE (*high density polyethylene*) a LLDPE (*linear low density polyethylene*), PP de elevadas temperaturas de fusão (T_M), borrachas de etileno-propileno e outros copolímeros eteno/propeno-dieno.

A Tabela 2 resume as principais gerações de catalisadores utilizados para polimerização de olefinas. A baixa atividade do cloreto de titânio foi atribuída ao fato de que apenas uma pequena fração de átomos de titânio, aqueles localizados na superfície dos cristalitos do catalisador, estão disponíveis como potenciais sítios ativos. Os esforços para aumentar a área superficial do catalisador levaram a Solvay¹⁸ a desenvolver um catalisador para síntese de polipropileno obtido através da redução de $TiCl_4$ com $AlEt_2Cl$ e subseqüentes tratamentos com compostos doadores de elétrons. Com relação ao $TiCl_3$ da primeira geração, esta segunda geração de catalisadores é caracterizada por maior área superficial e maior isotaticidade do PP produzido. Devido ao aumento da isotaticidade, a remoção da fração de polímero amorfo não era mais necessária. Por outro lado, a produtividade não era alta o suficiente.

Com a descoberta de Montedison¹⁹ sobre o uso de $MgCl_2$ como suporte para os compostos de titânio, desenvolveu-se uma nova família de sistemas catalíticos do tipo Ziegler-Natta. Como no caso do catalisador da Solvay, o uso de cloreto de magnésio foi baseado no pressuposto de que um suporte de área superficial elevada poderia melhorar a eficiência do catalisador porque um grande número de átomos de Ti da superfície estaria disponível para polimerização. Estes catalisadores eram muito ativos tanto para produção de polietileno como de polipropileno, mas não eram suficientemente iso-específicos. O principal avanço no campo foi a descoberta da capacidade estereoreguladora dos compostos doadores de elétrons como, por

exemplo, os alquilftalatos, benzoatos, silanos e 1,3-diéteres, que além de melhorar a atividade do catalisador, controla a isoespecificidade e propriedades do polímero como M_w .

Tabela 2. Catalisadores empregados na polimerização de propileno.^{8,20-23}

Geração (ano)	Catalisador	Atividade (kg polímero/ g catalisador)	Índice Isotático* (%)	M_w/M_n
1 ^a				
(1953)	TiCl ₄ + AlEt ₃	5		
(1954)	δ-TiCl ₃ -0,33AlCl ₃ + AlEt ₂ Cl	2-4	90-94	
2 ^a				
(1968)	δ-TiCl ₃ + AlEt ₂ Cl	10-15	94-97	
(1970)	MgCl ₂ /TiCl ₄ + AlR ₃	15	40	
3 ^a				
(1971)	TiCl ₄ /MgCl ₂ /benzoato + AlR ₃ /benzoato	15-30	95-97	8-10
4 ^a				
(1980)	TiCl ₄ /MgCl ₂ /ftalato + AlR ₃ /silano	40-70	95-99	6,5-8
5 ^a				
(1988)	TiCl ₄ /MgCl ₂ /diéter + AlR ₃	100-130	95-98	5-5,5
	TiCl ₄ /MgCl ₂ /diéter + AlR ₃ /silano	70-100	98-99	4,5-5
6 ^a				
(1990)	Metaloceno (Zr) + MAO	5-9 x 10 ³	90-99	2-6

*Fração de polímero isotático.

Devido à complexidade dos catalisadores sólidos Ziegler-Natta, sistemas homogêneos baseados em compostos de bis-ciclopentadienil do Grupo IV, em particular em complexos de titanoceno solúveis, atraíram um interesse crescente. Eles foram descobertos na década de 1950 pouco depois da aparição dos relatos de Ziegler e Natta sobre os catalisadores sólidos. A descoberta de que os metalocenos dos metais de transição, como Zr e Hf, quando combinados com metilaluminoxano (MAO), podem fornecer polipropileno isotáticos ou sindiotáticos altamente estereoregulados e com rendimentos elevados, despertou um enorme interesse na

indústria e academia. Os sistemas metalocênicos representam a sexta geração de catalisadores para síntese de poliolefinas.

1.2.1 Catalisadores metalocênicos

Catalisadores metalocênicos são catalisadores do tipo *multi-site* - sítios ativos idênticos – e possuem a capacidade de controlar algumas propriedades do polímero como M_w e estereoespecificidade. Industrialmente, polipropileno sindiotático é obtido atualmente usando metalocenos como catalisadores, o que não é possível de se obter com os catalisadores Ziegler-Natta da 1^a-5^a geração.

Metalocenos são compostos organometálicos com um arranjo do tipo *sandwich*, constituídos de um metal de transição (Fe, Ti, Zr, Hf, por exemplo) coordenado entre duas unidades do ânion ciclopentadienila (Cp) ou outros ligantes do tipo. A Figura 5 mostra a estrutura geral para os metalocenos. Estes são considerados catalisadores Ziegler-Natta com base no mecanismo que é mostrado a seguir.

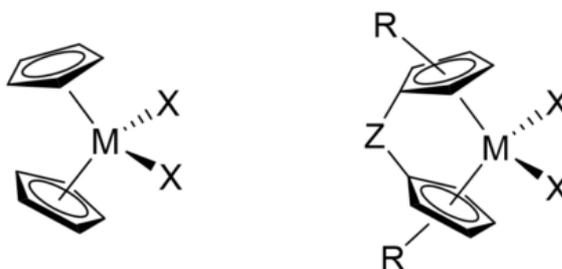


Figura 5. Estruturas dos catalisadores metalocênicos. M= metal (Ti, Zr, Hf), X= haleto (Cl), Z= C(CH₃)₂, Si(CH₃)₂, -CH₂CH₂-.

1.2.2 Mecanismo de reação de polimerização de olefinas com catalisadores Ziegler Natta (ZN).

Existem três etapas para a polimerização de olefinas: iniciação, propagação e terminação. A espécie ativa dos catalisadores Z/N é complexo organometálico insaturado. Para se obter este complexo ativo, um reagente do tipo alquilalumínio abstrai um ligante do centro metálico. Entre os compostos de alquilalumínio mais utilizados estão o trimetilalumínio (TMA) e o metilaluminoxano (MAO). MAO serve para três propósitos: iniciador, cocatalisador e capturador de impurezas. MAO atua como

um cocatalisador porque substitui um ou ambos os cloretos nos centros metálicos por grupos alquil. Em seguida, atua como iniciador porque abstrai o último cloreto ou um grupo alquil, deixando uma espécie monoalquil catiônica. O MAO inicia a polimerização e ajuda a mantê-la ativa. Os papéis do MAO como cocatalisador e como iniciador da polimerização são mostrados na Figura 6. Por último, o MAO atua como um removedor de impurezas do sistema. O catalisador metalocênico é suscetível a desativações na presença de bases de Lewis como água, álcoois e oxigênio, por exemplo, o que leva a necessidade de se empregar moléculas oxifílicas²⁴ como o MAO. Portanto, para obter melhores resultados, é comum uma relação para Al:Zr tipicamente igual à 1000:1.²⁵

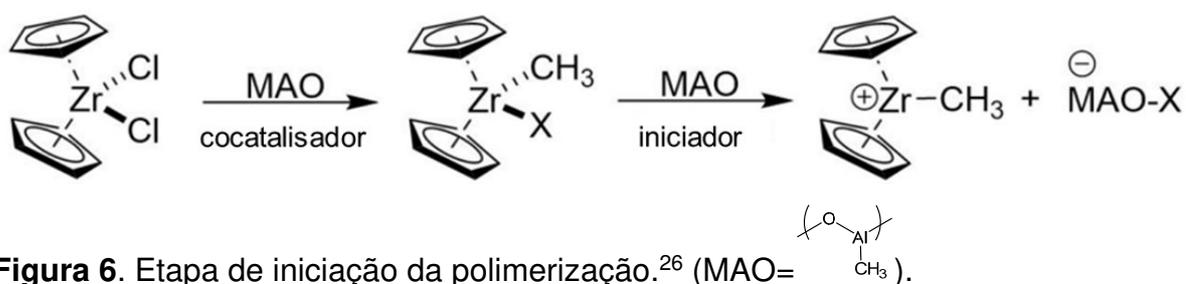


Figura 6. Etapa de iniciação da polimerização.²⁶ (MAO= $\left(\text{---} \text{O} \text{---} \text{Al} \text{---} \text{CH}_3 \right)$).

Uma vez que o complexo catiônico foi formado pela abertura de um orbital, o próximo passo é a propagação da cadeia polimérica. Existem várias propostas para essa etapa do mecanismo desses catalisadores. Uma delas, geralmente empregada para os catalisadores heterogêneos, é o mecanismo Cossee-Arlman^{27,28} (Figura 7). Primeiro, o monômero (por exemplo, etileno) é coordenado com o centro catiônico e ocupa o orbital representado por uma caixa (passo a), então uma inserção desse grupo etileno ocorre com um estado de transição de 4 membros (passo b e c). Finalmente, a cadeia de polímero migra (passo d), permitindo que o orbital aberto esteja no mesmo sítio ativo na superfície. Este ciclo se repete até a terminação da cadeia.^{29,30}

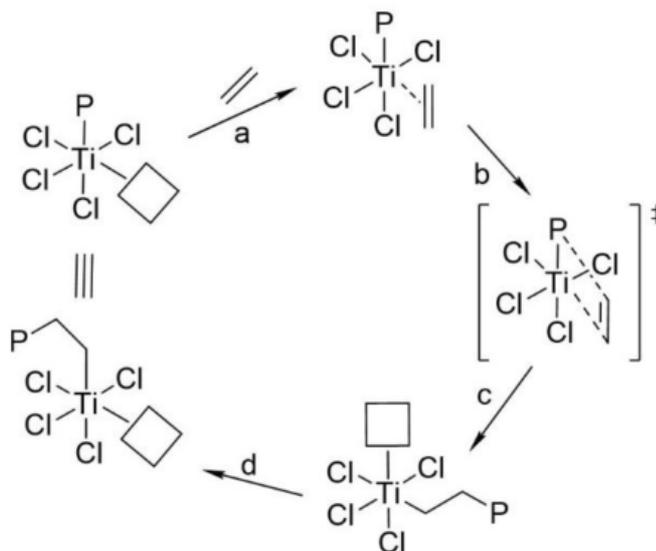


Figura 7. Mecanismo Cossee-Arlman para polimerização de olefinas com catalisador Z/N heterogêneo. Uma caixa representa uma vacância e P representa a cadeia de polímero.

Existem várias maneiras pelas quais a cadeia do polímero pode ser terminada. Entre as possibilidades incluem a β -eliminação de hidrogênio, β -transferência de hidrogênio para o monômero e transferência da cadeia para alumínio. Cada uma delas é mostrada na Figura 8. A β -eliminação de hidrogênio é um passo comum de terminação da cadeia e é essencial para a formação de ramificações no polietileno, um dos polímeros sintetizados nesta tese. O β -hidrogênio da cadeia do polímero é transferido para o centro metálico, o que resulta em uma cadeia α -olefina coordenada ao centro. A extremidade da cadeia da α -olefina pode descoordenar, liberando um sítio no centro metálico que pode ser ocupado por outro monômero de etileno para reiniciar a polimerização (Figura 8A). Na proposta da Figura 8B, β -hidrogênio da cadeia polimérica ligada ao centro metálico é transferido para um monômero coordenado, resultando em outra cadeia de polímero terminada em α -olefina e um centro metálico com um sítio desocupado para continuar a propagação com uma nova cadeia de polímero. Por fim, Figura 8C, a transferência da cadeia polimérica formada para o alumínio acontece quando há baixa pressão de monômero no sistema. Uma vez que o MAO pode conter trialquilalumínio residual, este pode se coordenar à cadeia do polímero por um mecanismo de transferência de cadeia.^{20,15}

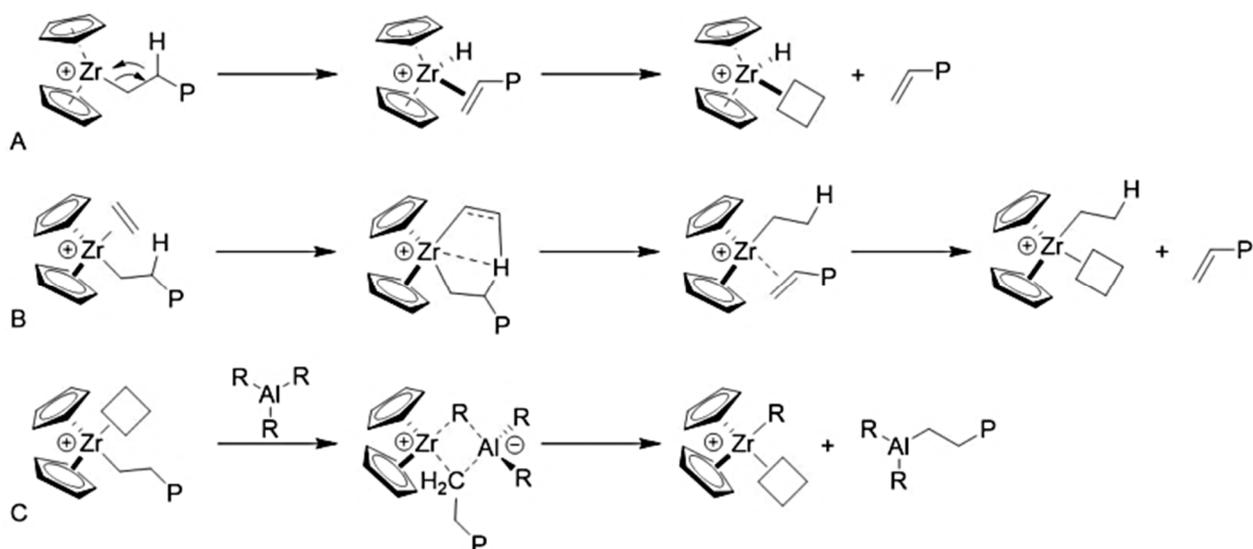


Figura 8. Mecanismos de terminação da cadeia polimérica. A) β -eliminação de hidrogênio. B) β -transferência de hidrogênio para monômero. C) transferência da cadeia para alumínio.

Além disso, a indústria interrompe a polimerização adicionando hidrogênio ao sistema. Esse procedimento permite escolher a massa molecular na faixa em que pode ser facilmente processado. Esse método é uma maneira barata e limpa de finalizar a polimerização.

1.2.3 Catalisadores de Geometria Restrita (CGCs)

No início dos anos 1990, foi descrita uma nova classe de catalisadores conhecida por catalisadores de geometria restrita (do inglês, *Constrained Geometry Catalyst*), onde a estrutura do complexo metalocênico possui um anel aromático (*half sandwich*), que pode ser o ânion ciclopentadienila, ligado ao metal de transição e este a um grupo amino, que por sua vez está ligado a algum substituinte no anel aromático (Figura 9).³¹ Esta configuração restringe as ligações ao centro metálico à uma situação onde a acomodação da olefina é favorecida; esses catalisadores são muito explorados na preparação de LLDPE devido à sua habilidade de incorporar α -olefinas à cadeia principal do PE.

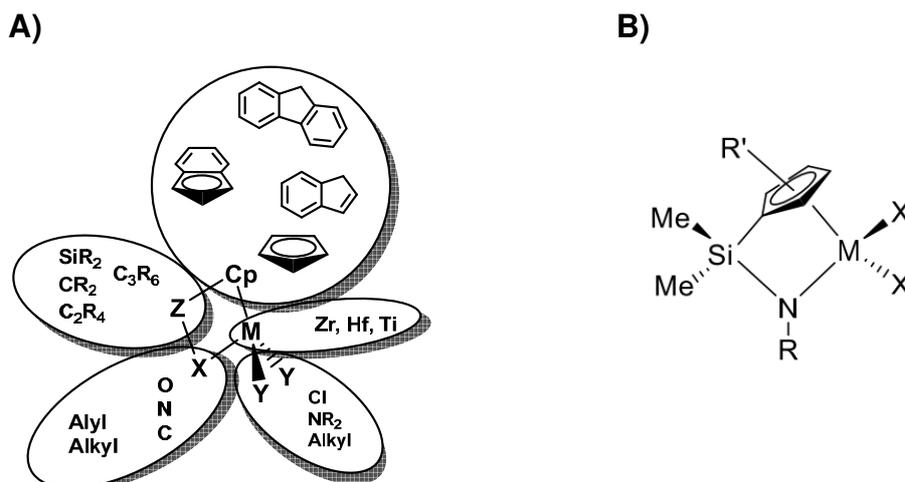


Figura 9. A) Representação de um catalisador do tipo CGC. B) Exemplo de um catalisador CGC.

Esta é uma nova categoria de catalisadores que podem produzir grandes quantidades de ramificações a partir de etileno puro de maneira controlada. Ele faz isso primeiro terminando a cadeia de polímero através de uma β -eliminação de hidrogênio, o que é comum para muitos catalisadores Z/N. O que diferencia os CGCs dos demais é que após a dissociação da olefina, o catalisador pode posteriormente se coordenar com a olefina e reinseri-la na cadeia do polímero como uma nova ramificação (Figura 10). A geometria do sítio ativo é tal que deixa um grande espaço livre que permite as reações de coordenação e inserção dos macromônmeros. A geometria restrita do ligante permite que o centro metálico seja mais aberto e aceite olefinas volumosas, enquanto que outros catalisadores não têm tanto espaço para acomodá-las.

Um exemplo de um CGC é o catalisador Oct-amido (Figura 11A), um dos catalisadores de estudo deste trabalho. Este catalisador foi descrito na literatura pela primeira vez em 2004 pelo grupo de Miller³² e mostrou ter propriedades únicas como uma atividade excepcional em relação a α -olefinas volumosas. O catalisador Oct-amido poder criar ramificações pequenas (etil) e grandes (\geq hexil) sem a necessidade de adição de comônmeros de α -olefina ao polimerizar etileno. Em suma, este catalisador pode fazer LDPE a partir de uma fonte pura de etileno. Não só isso, mas os polímeros possuem grandes quantidades de ramificações longas - mais do que qualquer outro catalisador de metal de transição até o momento (entre 10-50 ramificações por 1000 carbonos).³³ A estrutura do cristal (Figura 11B) fornece uma visão do por que esse catalisador tem maior afinidade por α -olefinas volumosas. A

vista lateral da Figura 11B mostra que há espaço em torno do zircônio para macromônmeros se coordenarem. Este centro metálico amplamente aberto dá ao catalisador a capacidade de produzir ramificações a partir de etileno sozinho.

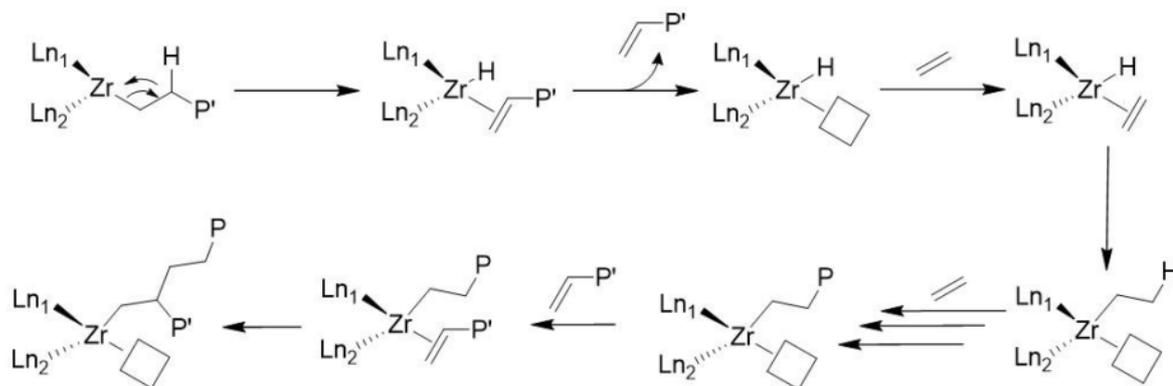


Figura 10. Mecanismo de β -eliminação de H, dissociação, polimerização e reinserção do macromônmero por CGC. L_{n1} e L_{n2} = ligantes como ciclopentadienil.

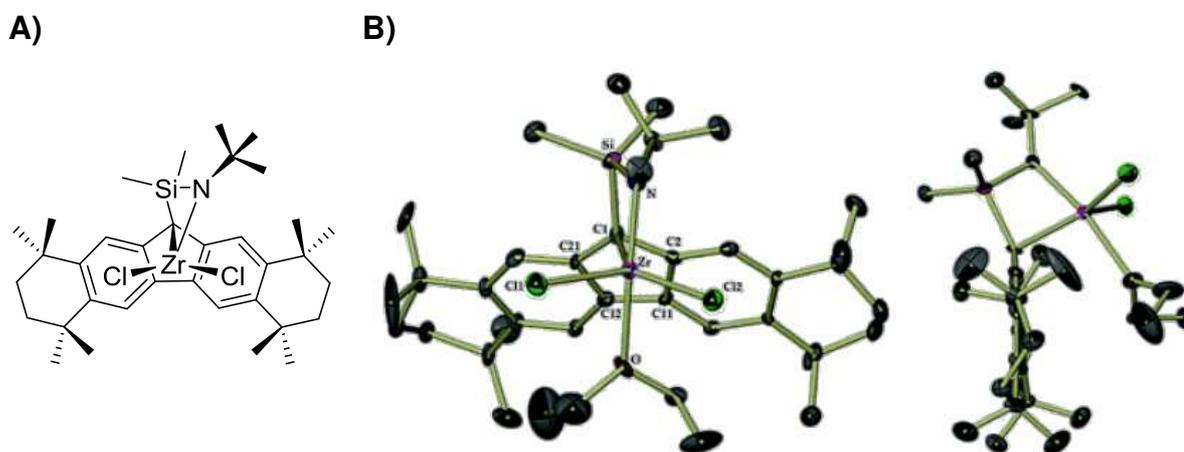


Figura 11. CGC Oct-amido (A) e a estrutura do seu cristal (B).^{32,33}

Miller mostrou que o catalisador Oct-amido também fornece o polipropileno mais sindiotático publicado até hoje ($[rrrr] > 99\%$), o que resultou em altas temperaturas de fusão dos polímeros (valores entre 165 °C e 174 °C).³⁴

O primeiro sistema eficiente para a polimerização de polipropileno sindiotático, foi relatado em 1988 por Ewen empregando-se um catalisador do tipo $Me_2C(C_{13}H_8)(C_5H_4)MCl_2$ ($M = Zr, Hf$; $C_{13}H_8$ = fluorenil) ativado com metilaluminoxano (MAO).^{35,36} Polipropileno perfeitamente sindiotático advém de um mecanismo de

inserção alternado que emprega, de modo regular, enantiofaces opostas durante a sequência de inserção do monômero (Figura 12). No entanto, o catalisador de Ewen é suscetível a erros de inserção, gerando defeitos na sindiotaticidade do PP final.

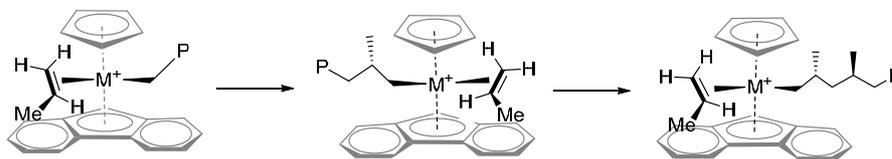


Figura 12. Polimerização sindioespecífica utilizando um catalisador de Ewen (M= Zr, Hf. P= polímero).

Desde então, Ewen³⁷, Razavi^{38,39}, Alt^{40–43}, Bercaw⁴⁴, Herzog⁴⁵, Miller^{46–49}, entre outros, vêm desenvolvendo diferentes sistemas metalocênicos com atividades superiores ao sistema original e polímeros com controle estereoespecífico e massa molecular (M_w) também melhores que o produzido por Ewen³⁵, através da modulação do impedimento estéreo em torno do centro metálico.

1.2.4 Mecanismo de inserção com controle estereoquímico.

Os catalisadores Ziegler-Natta em sistemas heterogêneos como também os complexos de metalocenos utilizados em sistemas homogêneos, as reações de polimerização geralmente ocorrem pela coordenação da olefina a um metal, seguido da inserção da olefina coordenada à cadeia do polímero em crescimento. Para se obter um polímero com configuração altamente sindiotática, o complexo metalocênico precursor deve possuir simetria C_s (simetria de plano, isto é, cortando-se o complexo metalocênico por um plano, tem-se duas metades idênticas) como o catalisador $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_{13}\text{H}_8)(\text{C}_5\text{H}_4)\text{ZrCl}_2$ da Figura 12. Neste caso, o monômero se insere alternadamente com uma face diferente, uma vez que os dois sítios de coordenação são enantiotópicos, isto é, cada inserção de monômero tem que ocorrer num sítio de coordenação oposto ao anterior.^{50,51} A Figura 13 ilustra os complexos formados e suas respectivas enantiofaces.

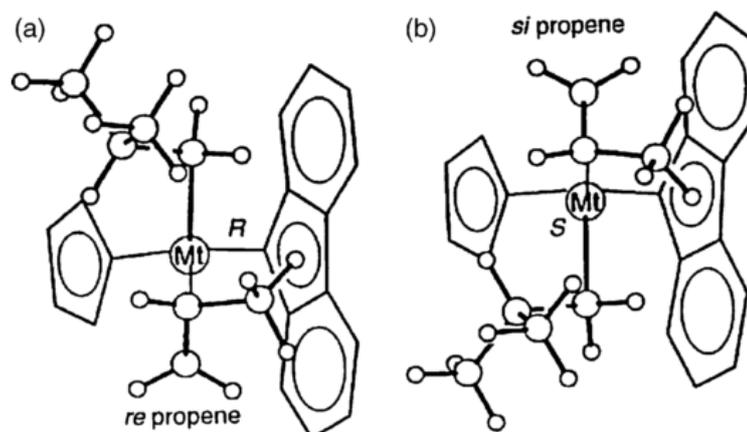


Figura 13. Modelos das faces enantióticas do complexo catalítico. Os átomos de carbono dos grupos metil da ponte de isopropil da estrutura foram omitidos. De acordo com o mecanismo de polimerização em cadeia, as situações (a) e (b), com os centros quirais R e S no átomo de metal, respectivamente, alternam regularmente durante a propagação da cadeia, o que explica a seletividade sindiotática do catalisador. ⁵⁰

Se for realizada uma substituição em um dos ligantes na estrutura do composto metalocênico do exemplo anterior, a simetria C_s é perdida (o complexo passa a possuir, então, simetria C_1 , ou seja, é assimétrico) e a orientação do monômero não é mais controlada em um dos sítios de coordenação. O resultado é a formação de um polímero com configuração hemi-isotática.

Através da seleção apropriada de um complexo metalocênico precursor é possível produzir, por exemplo, polipropileno com diferentes microestruturas (conseqüentemente, com as mais variadas propriedades): cadeias com configurações isotática, sindiotática, atática ou estereoblocos isotáticos, podem ser sintetizadas (Figura 4). O polipropileno atático mostra múltiplos picos na RMN ^{13}C (um exemplo é a Figura 14). Cada pico é identificado pela distribuição das *pentad*. Esta *pentad* representa como os grupos metil vizinhos são orientados. "m" refere-se a uma orientação meso, enquanto "r" refere-se a uma orientação racêmica. Existem também as díades e tríades e todos estes também são mostrados na Figura 14.⁵²

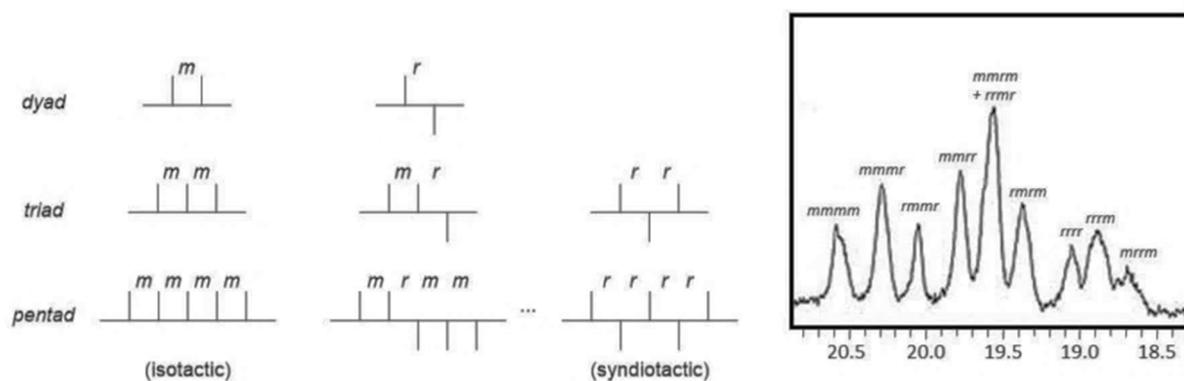


Figura 14. Exemplo de RMN de ^{13}C de PP atático e notação da taticidade de polipropileno. As representações de taticidade são mostradas onde a linha horizontal é um segmento da cadeia principal do polímero e as linhas verticais representam a configuração das metilas.

1.3 Cocatalisadores de alquilalumínio

O primeiro uso de catalisadores metallocênicos para produção de polietileno foi realizado por Breslow, Natta e Pino^{53,54} na tentativa de elucidar alguns mecanismos de polimerização usando os catalisadores de Z/N. Os primeiros metallocenos utilizados para polimerização, cloreto de titanoceno e um alquilalumínio, como o trimetilalumínio (TMA), apresentaram pouca atividade e foram utilizados apenas em estudos científicos. No entanto, a introdução de água no sistema contendo o metalloceno, TMA e etileno aumentaram a taxa de polimerização significativamente e levaram ao desenvolvimento do metilaluminoxano (MAO), produto da hidrólise parcial do trimetilalumínio, como cocatalisador.⁵⁵

Com isso, o grande desenvolvimento neste campo de pesquisa foi a ativação de metallocenos por metilaluminoxano (MAO). Após a descoberta e uso de MAO por Kaminsky⁵⁶, cuja atividade de polimerização atingiu 10 mil vezes mais que os compostos de alumínio mais simples como TMA, MAO passou a desempenhar um papel crucial nas reações de catálise por metallocenos. Apesar de amplamente utilizado na síntese de poliolefinas, a estrutura do MAO, que pode ser descrita como $[-\text{Al}(\text{CH}_3)\text{O}-]_n$ e trimetilalumínio (TMA) residual,⁵⁷ permanece incerta devido ao equilíbrio existente entre os diferentes oligômeros que o constituem, a complexação

entre eles e a existência de espécies não reagidas de TMA. A situação se torna ainda mais obscura quando este é imobilizado em superfícies sólidas.

Vários grupos tentaram desmistificar o MAO para compreender sua estrutura e funções precisas, mas até agora nenhum consenso foi alcançado. Esta mistura altamente complexa e muitas vezes contendo trimetilalumínio parcialmente hidrolisado (Me_3Al , que deve ser considerado como o dímero Me_6Al_2 em solução) revela-se extremamente difícil de entender e prever.²⁶ No entanto, o que se conhece é que para formar o MAO, átomos de alumínio e oxigênio formam uma cadeia e as valências livres do alumínio são saturadas pelos substituintes metil para formar unidades de $[\text{MeAlO}]_n$, onde n varia de 5 a 20.⁵⁸ Além da forma linear, espécies cíclicas podem se agregar em forma de gaiolas e algumas das possíveis estruturas são ilustradas na Figura 15.

Existem basicamente duas formas de se realizar uma catálise heterogênea de um sistema metaloceno/MAO. A primeira é suportar o metaloceno e em seguida reagilo com o MAO e a segunda é suportar o MAO e em seguida reagilo com o complexo metalocênico. Os resultados obtidos dependem da natureza do suporte, da interação suporte-MAO ou suporte-metaloceno e das condições de reação. Ambos os procedimentos foram adotados neste trabalho e investigados de modo a esclarecer alguns aspectos relacionados ao MAO quando na presença de suportes inorgânicos. Ao heterogeneizar o sistema de polimerização gera-se um novo material, os compósitos poliméricos.

Os polímeros produzidos por catalisadores metalocênicos são sistemas em que o metal permanece dentro da matriz polimérica e o catalisador assim como o suporte não são passíveis de reutilização. No entanto, o controle morfológico do polímero, alta densidade e a prevenção de incrustação nas paredes do reator são as principais forças motrizes para imobilização dos catalisadores metalocênicos. Esses sistemas produzem então, um compósito polimérico, que a depender da dimensão da partícula utilizada como suporte, produz um nanocompósito.

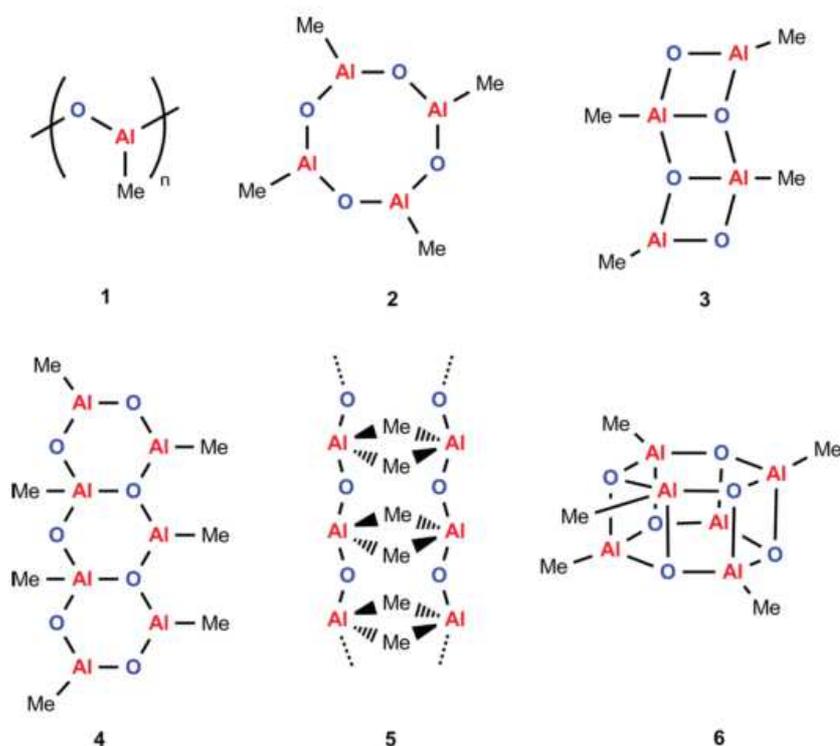


Figura 15. Alguns modelos de estruturas do MAO.²⁶

1.4 Compósitos Poliméricos

Por definição, os nanocompósitos poliméricos geralmente contêm uma ou mais nanopartículas dentro de uma matriz de polímero. Embora estes materiais híbridos tenham sido estudados a partir da década de 1940 com um foco particular na borracha, esta área foi revigorada na década de 1990, quando partículas de argila foram esfoliadas em uma variedade de polímeros com o trabalho pioneiro Toyota que mostraram que menos de 5% em volume de montmorilonita esfoliada no polímero Nylon-6 aumentaram a resistência mecânica por fator de 3.^{59,60} Desde então, inúmeras combinações de polímeros e partículas vem sendo combinadas como, por exemplo, nanocargas inorgânicas e orgânicas, partículas esféricas (sílica, titânia, C₆₀, etc), nanotubos de carbono, argilas, grafeno, nanofios de metais, nanobastões e *quantum-dots* nos mais diferentes polímeros.⁶⁰

O grau de dispersão dos nanocompósitos poliméricos é um fator importante para as propriedades finais do compósito. São três os tipos de compósitos que podem ser preparados: i) microcompósito de fase separada, ii) nanocompósito intercalado, onde as cadeias poliméricas estão intercaladas entre as cadeias lamelares das

nanopartículas e iii) nanocompósito desfolhado, onde as lamelas estão uniformemente dispersas na matriz polimérica.⁶¹ A dispersão das nanopartículas é influenciada pelo método de preparo, sendo o mais eficaz é o de polimerização *in-situ*, onde o crescimento do polímero ocorre entre as cargas. Neste processo, o catalisador pode ser suportado na superfície do material inorgânico e a forma de iniciar a polimerização dependerá do monômero e meio utilizados. Há duas diferentes formas de se realizar produção de nanocompósitos de poliolefinas por polimerização *in-situ*: ancorando o cocatalisador MAO na superfície da nanopartícula, seguido de ancoramento do catalisador a ele, ou ancorando o catalisador diretamente na nanopartícula e adicionando MAO na reação. A adição da olefina inicia o processo de polimerização. Os diferentes métodos de preparo do catalisador sobre o suporte e as estratégias de polimerização serão abordados neste trabalho.

Diferentes suportes para catalisadores metallocênicos podem ser empregados. Cada suporte pode influenciar o processo de polimerização e as propriedades do compósito polimérico produzido, melhorando ou afetando as características do produto final.

1.4.1 Peneiras Moleculares 2D e 3D

O complexo metallocênico imobilizado não é inerte ao suporte, pois a presença da superfície no entorno do metalloceno, a qual desempenha o papel de um ligante volumoso, se reflete em efeitos estéreo de menor ou maior ordem que acabam por influenciar a cinética de reação e as propriedades do polímero de forma positiva ou negativa. A disposição espacial dos poros pode exercer uma grande influência nas propriedades do polímero. Por este motivo, sólidos com porosidade definida são boas sondas para investigar como estes sistemas metallocênicos são afetados numa reação heterogênea. A dimensão da peneira molecular pode ser 2D como os materiais lamelares ou a MCM-41 ou ainda possuir poros conectados, formando uma estrutura 3D. É esperado que esses diferentes ambientes afetem, então, as reações de polimerização de maneiras distintas. É a primeira vez na literatura que tanto os sistemas lamelares (magadiita e n-alquil-AIPO-kanemita) como os materiais mesoporosos (MCM-41 e MCM-48) são empregados como suportes para catalisadores do tipo CGC.

1.4.1.1 Materiais Lamelares

Dentre os suportes empregados para polimerização, destaque é dado às argilas, as quais promovem melhorias significativas nas propriedades mecânicas e térmicas do polímero final. Um desses exemplos é a montmorilonita aplicada na produção de Nylon-6 pela Toyota citado anteriormente.

A formação dos materiais lamelares se dá pelo crescimento de cristais em direções preferenciais originando estruturas 2D organizadas em camadas conhecidas como lamelas, o que confere a esses materiais propriedades físicas e químicas importantes. O espaço gerado entre as lamelas devido ao seu empilhamento é denominado espaço interlamelar e a distância entre a superfície externa de uma lamela e a superfície interna da lamela adjacente é denominada distância interlamelar. É devido a presença desta região interlamelar expansível que diversos grupos podem ser intercalados como os catalisadores metalocênicos. Bons exemplos de suportes lamelares são a magadiita e a n-álquil-AIPO-kanemita.

1.4.1.1.1 Magadiita e [Al]-magadiita

A magadiita, descoberta em 1967 por Eugster⁶² e é um silicato lamelar da família dos ácidos silícicos, cuja estrutura cristalina da lamela ainda não foi determinada, mas a composição da cela unitária pode ser descrita como $\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot 9-10\text{H}_2\text{O}$, onde H_2O compreende tanto os grupos hidroxila estruturais como as moléculas de água no espaço interlamelar. Assim como os demais silicatos lamelares hidratados, a estrutura da magadiita é descrita pela superposição de camadas de silicatos compostas de tetraedros de $[\text{SiO}_4]$ e $[\text{SiO}_3\text{OH}]$ e a presença de grupos $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Na}^+$ e $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ na superfície das lamelas. A Figura 16A ilustra sua morfologia característica do tipo rosácea.

A inserção de alumínio na magadiita ([Al]-magadiita) pode ocasionar dois tipos distintos de acidez, de Lewis e de Brønsted. A maior parte da acidez destes sólidos reside, entretanto, em sua acidez de Brønsted, que se dá pela capacidade de doação de prótons dos sítios. Cada substituição por um átomo de alumínio na rede silícica gera, idealmente, um sítio ácido como o ilustrado na Figura 16B. Esses sólidos são, portanto, excelentes candidatos a suportes para os catalisadores metalocenos devido a acidez modulável que pode ser obtida. Ainda, suas síntese hidrotérmica assim como

as modificações estruturais, texturais e de composição pós-síntese já são bem desenvolvidas.⁶³⁻⁷⁰

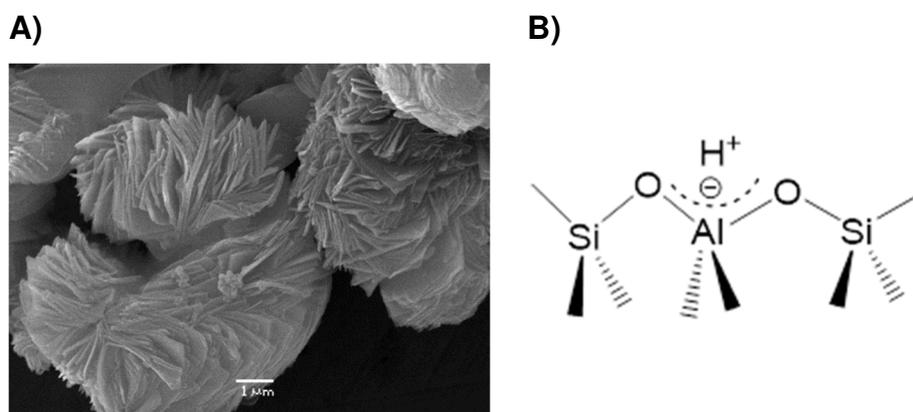


Figura 16. A) MEV da magadiita e B) Representação de um sítio ácido de Bronsted com hidroxila em ponte ($\equiv\text{Si}(\text{OH})\text{Al}\equiv$).

1.4.1.1.2 n-alkil-AIPO-kanemita

Em 1997, Cheng *et al.*⁷¹ relataram a síntese de um material lamelar formado pela alternância de tetraedros de $[\text{AlO}_4]^-$ e $[\text{PO}_4]^+$ contendo cadeias orgânicas no seu espaço interlamelar, evitando assim a necessidade de uma posterior modificação para torná-lo mais hidrofóbico. A estrutura cristalina da lamela deste material é similar à kanemita, da mesma família da magadiita; sendo conhecida por AIPO-kanemita. Sua estrutura cristalina está representada na Figura 17 e pode ser empregada na geração de nanocompósitos com PP, EVA e PS.

Recentemente, o preparo de AIPO-kanemita contendo diferentes grupos alquilamônios revelou que o material pode apresentar distâncias interlamelares diversificadas devido à presença de diferentes quantidades de íons n- butilamônio e n-dodecilamônio.⁷² Isso gera “vazios” no interior do espaço interlamelar onde o catalisador de polimerização pode ser acomodado. De fato, Ouros *et al.*^{73,74} conseguiram obter nanocompósitos de PE e PP utilizando tais suportes. Porém, o efeito que o MAO causa em tais suportes durante a polimerização não está completamente entendido e, por isso, este suporte foi usado no presente trabalho. Ainda, os catalisadores do tipo CGC e aqueles contendo o grupo fluorenil expandido não foram heterogeneizados nestes suportes e podem se revelar materiais interessantes.

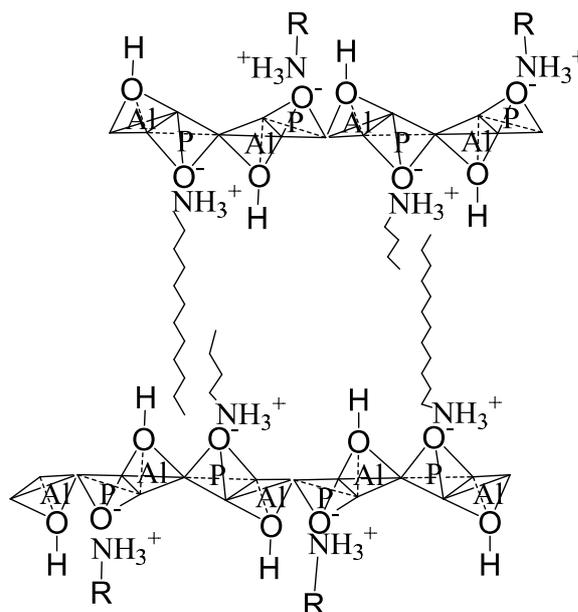


Figura 17. Representação da n-alkil-AIPO-kanemita.

1.4.1.2 Materiais Mesoporosos

Os Materiais Mesoporosos Ordenados (do inglês *Ordered Mesoporous Materials*, OMM) são conhecidos há mais de 25 anos.⁷⁵ e, a partir do momento da sua descoberta, ganharam grande importância tecnológica devido às suas propriedades catalíticas. Entre os OMMs, a família M41S, primeiro sintetizada pela *Mobil Oil Corporation*,^{76,77} ganhou grande parte da atenção. A principal característica deste tipo de materiais é sua matriz hexagonal, de canais mesoporosos paralelos e monodimensionais, e com uma distribuição estreita de tamanho de poro. O tamanho dos poros destes materiais varia na faixa de 1,4 a 10 nm dependendo das condições de síntese, tornando-os extremamente versáteis para diferentes aplicações, como adsorventes, catalisadores ou como suporte de catalisadores.⁷⁸ Entre os membros da família M41S estão a MCM-41 (Figura 18A) e a MCM-48 (Figura 18B).

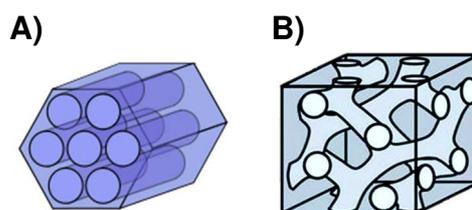


Figura 18. Representação esquemática do arranjo dos suportes MCM-41 (A) e MCM-48 (B).

A MCM-41 possui uma rede de poros ordenada, onde um poro é rodeado por outros seis, característico da MCM-41. Quando se fala de materiais tipo MCM-41, o conceito de cristalinidade não pode ser utilizado, porque suas paredes são de sílica amorfa. São materiais de elevada área superficial e o tamanho dos poros podem ser controlados durante sua síntese pelo uso de direcionadores. Essas duas últimas propriedades tornam esse material um bom suporte para os catalisadores metallocenos.

O sólido MCM-48 pode ser obtido a partir dos mesmos reagentes da MCM-41, variando as condições de reação com temperatura e pressão. No entanto, a MCM-48 possui arranjo cúbico e poros interconectados em sistema tridimensional, o que pode conferir a um complexo metalloceno restrições de acesso ao interior do suporte, que virá a refletir no ambiente de polimerização.

O ambiente que os suportes 2D e 3D oferecem as espécies hospedeiras, que neste trabalho são os catalisadores de polimerização, tem consequências importantes no produto final da polimerização. Seja por interação entre suporte-catalisador ou por fatores estéreo, esses sistemas do tipo CGC são afetados pelo suporte. Até o presente momento, nenhum estudo envolvendo tais classes de catalisadores foram investigados quando na presença dos suportes aqui descritos (MCM-41, MCM-48, Magadiita ou AIPO-kanemita). Compreender tais interações é extremamente importante para viabilizar a produção de olefinas por estes catalisadores.

1.5 Objetivos

Neste trabalho* propõe-se a investigação dos suportes inorgânicos de natureza 2D e 3D e de diferentes composições nas reações de polimerização de olefinas. Tem-se por objetivos desenvolver estratégias de imobilização por ligações covalentes de catalisadores de geometria restrita (CGCs) e aplicar os catalisadores finais na polimerização de olefinas. Compreendida a metodologia mais viável, investigar o efeito da natureza do suporte utilizado no compósito polimérico final. Ainda, elucidar o papel do alumínio como heteroátomo dos suportes e como cocatalisador na polimerização de olefinas. Cada capítulo em seguida tem relação com um dos seguintes objetivos pertinentes à Polimerização Heterogênea:

- i) Qual a influência do método de ancoramento dos catalisadores de poliolefinas à superfície dos suportes?
- ii) Como estruturas amorfas, lamelares de composições diferentes e materiais mesoporosos podem afetar o polímero final? As nanopartículas podem afetar a estabilidade térmica dos polímeros?
- iii) Apesar de amplamente utilizado na síntese de poliolefinas, o comportamento do cocatalisador MAO no meio reacional ainda possui muitos aspectos pouco esclarecidos. Qual seria então o papel do MAO na polimerização heterogênea?

* Encontra-se na última página desta tese (Anexo 7) uma representação esquemática dos sistemas metalocênicos aqui preparados.

CAPÍTULO 2**2. CATALISADORES CONTRUÍDOS SOBRE OS SUPORTES****2.1 Contextualização**

As poliolefinas, como o polipropileno e o polietileno, são os líderes na produção mundial de polímeros.^{6,79} Tais poliolefinas são atualmente produzidas industrialmente por catalisadores metallocênicos. Alguns problemas ainda persistem, como a dificuldade em controlar a morfologia do polímero com catalisadores homogêneos e as grandes quantidades de cocatalisador metilaluminoxano (MAO) necessárias para alcançar a melhor atividade catalítica do sistema.⁸⁰

Um avanço neste campo foi o desenvolvimento de sistemas catalíticos heterogêneos. Embora os sistemas heterogêneos tenham algumas vantagens em relação aos metallocenos homogêneos, a atividade dos sistemas suportados é geralmente menor em comparação com os sistemas homogêneos.⁸¹ No entanto, se forem utilizados catalisadores suportados, nenhum subproduto precisa ser removido e o catalisador deixado na poliolefina final pode atuar como agente de reforço.^{82,83}

O método mais amplamente aplicado para imobilizar catalisadores homogêneos de polimerização de olefinas consiste na ancoragem de metallocenos em suportes de sílica ou em suportes pré-modificados com MAO.⁸⁴ No entanto, a lixiviação do catalisador pode ser uma questão complicada nesses sistemas. Um método plausível para reduzir a lixiviação do catalisador é a ancoragem covalente dos complexos organometálicos no suporte inorgânico.⁸⁵ Muitas estratégias para a ancoragem dos complexos organometálicos através de ligação covalente entre a superfície de suporte e um dos ligantes de um complexo metálico são descritas na

literatura, incluindo zirconocenos, complexos de rutênio e compostos de metais de transição.^{24,85-93}

Em relação aos complexos de zircônio, muitas questões ainda não são razoavelmente avaliadas e explicadas quanto ao ancoramento do metaloceno ao suporte, o que pode limitar seu uso comercial: i) Qual seria o papel do suporte na desativação dos metalocenos durante a reação de imobilização? ii) Qual é o efeito da interação do metaloceno com o suporte? iii) A morfologia do suporte afeta a difusão do co-catalisador e dos monômeros até o sítio ativo? iv) Quais são as consequências dessas interações sobre a atividade catalítica e as propriedades dos compósitos poliméricos finais obtidos?

As respostas à estas questões exigem um estudo sistemático e abrangente que permita uma investigação profunda do metaloceno, do suporte e da interação entre eles. Uma investigação abrangente das influências das estruturas inorgânicas 2D e 3D sobre o desempenho catalítico, bem como sobre as propriedades do complexo de metaloceno, sob o ponto de vista estrutural, é bastante desafiadora. Embora sejam relatados vários estudos sobre a ligação de catalisadores de polimerização de olefinas a suportes inorgânicos como sílica, alumina e materiais mesoporosos, poucos trabalhos relatam a estabilidade dos catalisadores e o efeito do suporte sobre esses catalisadores imobilizados. Existem duas rotas gerais que são empregadas: i) construção dos ligantes orgânicos seguido da adição do centro metálico na superfície do suporte ou ii) reação entre o suporte e o catalisador pré-sintetizado. Neste capítulo, as discussões se concentram na compreensão da primeira estratégia em relação às estruturas inorgânicas 2D e 3D como suporte, bem como as partes orgânicas no sistema catalítico.

2.2 Preparo dos catalisadores construídos sobre os suportes inorgânicos

2.2.1. Síntese dos suportes inorgânicos.

A síntese de MCM-41⁹⁴, Na-magadiita⁶³ e n-alkil-AIPO-kanemita ($\text{AlPO}_3(\text{OH})_2[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2]_{0.43}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]_{0.57}$)⁷⁴ seguiram procedimentos previamente desenvolvidos pelo nosso grupo assim como CTA-magadiita⁹⁵ (magadiita contendo íons cetiltrimetilamônio, $(\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{N})_{1,28}\text{Na}_{0,72}\text{Si}_{14}\text{O}_{29}$). Para síntese de MCM-48, o procedimento descrito por Castruita *et al.*⁹⁶ foi seguido. Todos os sólidos foram

pré-tratados à 150-200 °C sob vácuo ($\sim 10^{-5}$ mbar) por 12h antes das modificações orgânicas.

2.2.2. Síntese dos complexos de zircônio diretamente sobre os suportes.

Todos os procedimentos sensíveis ao ar foram realizados sob atmosfera de N_2 usando Schlenk e/ou técnicas de glovebox.

2.2.2.1. Síntese de 1@MCM-41.

O catalisador foi preparado através do grafting de 9-fluoreniltrietoxissilano na superfície do suporte mesoporoso MCM-41. O silano foi preparado pela reação de Grignard (Figura 19). Em paralelo, o suporte inorgânico MCM-41 foi suspenso em tolueno e agitado durante 30 min sob N_2 . Em paralelo, preparou-se uma solução do silano em tolueno e adicionou-se à suspensão de suporte e agitou-se sob refluxo durante 72 h. O sólido final foi lavado com tolueno várias vezes e seco sob vácuo à 60 °C durante 12h. Na sequência, éter dietílico (DEE) foi condensado a -78 °C e n-butillítio (1,6 M) foi lentamente gotejado no balão de reação. A mistura foi mantida sob agitação magnética durante 12 h à temperatura ambiente sob N_2 . Depois, removeu-se o solvente por vácuo e adicionou-se tetracloreto de zircônio, seguido da condensação de DEE a -78 °C novamente. A reação foi realizada sob N_2 durante mais 12h à temperatura ambiente. O sólido foi filtrado e lavado com DEE várias vezes. Após a secagem sob vácuo, um pó amarelado foi obtido e recolhido dentro da glovebox e nomeado 1@MCM-41.

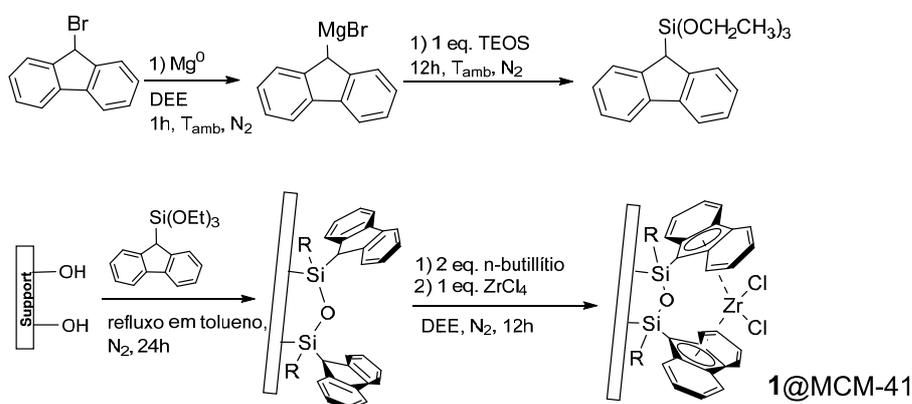


Figura 19. Síntese do catalisador 1@MCM-41. R= OH, OEt, O-Si≡.

2.2.2.2. Síntese de 2@Magadiita, 2@MCM-48 e 3@MCM-41.

Inicialmente, reagiu-se 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol com ácido clorídrico concentrado para obter 2,5-dicloro-2,5-dimetil-hexano. O sólido foi isolado e então adicionado a uma solução de 9-bromofluoreno em nitrometano e, através da alquilação de Friedel-Crafts, 12-bromo-octametiloctahidrodibenzofluoreno ($C_{29}H_{37}Br$) foi obtido (Figura 20).

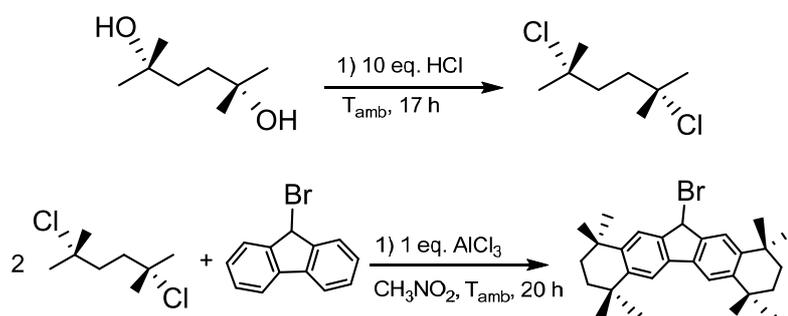


Figura 20. Síntese de $C_{29}H_{37}Br$.

Em seguida, para a preparação dos catalisadores 2 e 3 sobre os suportes, foi realizado o grafting de grupos aminopropil na superfície dos suportes. Uma suspensão do suporte em tolueno (10% m/m) foi agitada sob N_2 durante 30 min. Em paralelo, o silano aminopropiltriétoxissilano (APTS, $Si(OCH_2CH_3)_3(CH_2)_3NH_2$) foi disperso em tolueno seco e a solução foi transferida para a suspensão contendo o suporte MCM-41, MCM-48 ou CTA-magadiita. A reação foi agitada durante 24h sob refluxo. O sólido foi recuperado por filtração e lavado várias vezes com tolueno e seco sob vácuo durante a noite à 60 °C.

Após o *grafting* do aminopropil, uma solução contendo 9-bromofluoreno (Aldrich) ou 12-bromo-octametiloctahidrodibenzofluoreno (Figura 8) em tetrahidrofurano (THF) foi adicionada à suspensão contendo o suporte modificado com aminopropil e o sistema foi mantido sob agitação durante 24 h. Adicionou-se N,N-diisopropiletilamina (DIPEA) para remover o subproduto HBr formado. Depois, o sólido foi recuperado por centrifugação e lavado várias vezes com THF e seco sob vácuo durante 12h à 70 °C. O sólido obtido foi transferido para um sistema *Swivel Frit* e DEE foi condensado a -78 °C seguida da adição lenta de n-butillítio (1,6 M). A mistura foi mantida sob agitação magnética durante 12 h à temperatura ambiente sob N_2 . Depois,

removeu-se o solvente por vácuo e adicionou-se tetracloreto de zircônio, seguido da condensação de DEE a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. A reação foi realizada sob N_2 durante mais 12 h à temperatura ambiente. O sólido foi recolhido após filtração e lavado com DEE. Após secagem sob vácuo, obteve-se um pó amarelado e recolheu-se dentro da glovebox. Os sólidos foram denominados **2@Magadiita**, **2@MCM-48** e **3@MCM-41** (Figura 21).

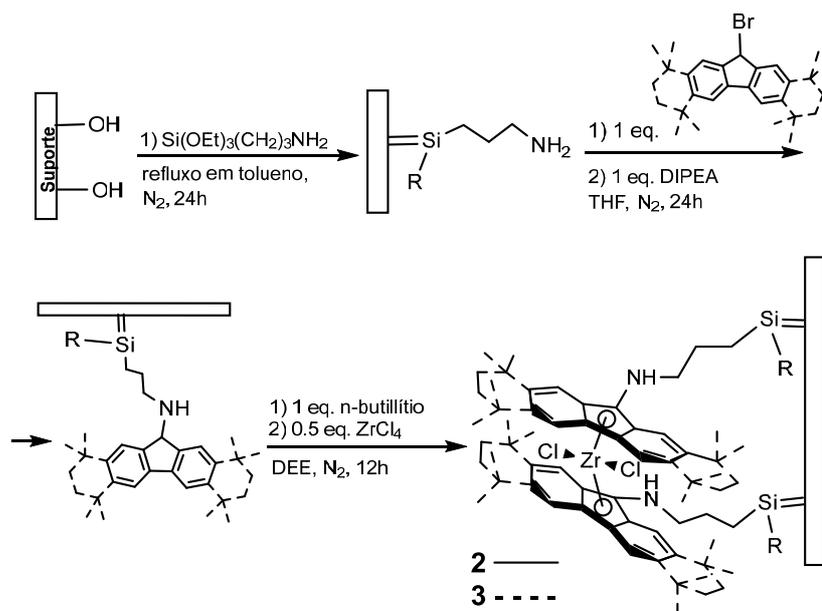


Figura 21. Síntese de **2@Magadiita**, **2@MCM-48** (linha sólida) e **3@MCM-41** (linha pontilhada). $\text{R}=\text{OH}$, OEt , $\text{O-Si}\equiv$.

2.2.2.3. Síntese de **4@magadiita**.

O preparo do catalisador **4@Magadiita** inicia-se com o *grafting* de feniltrietoxissilano à CTA-magadiita na presença de tolueno sob refluxo durante 72 h e atmosfera de N_2 . Em seguida, o sólido foi lavado e a reação de acilação de Friedel-Crafts com cloreto de benzoíla na presença de nitrometano foi realizada à temperatura ambiente por 16 h. O sólido foi lavado com nitrometano e em seguida, foi realizada a reação com ciclopentadienila na presença de metóxido de sódio e etanol sob N_2 durante 48 h à temperatura ambiente. O sólido foi lavado com etanol, seco e em seguida reagido com fluorenillítio (preparado pela reação de fluoreno com n-butillítio (1,6 M)) por mais 48 h à temperatura ambiente. Para a incorporação de Zr, o sólido foi tratado com n-butillítio (1,6 M) em éter dietílico durante 12 h sob N_2 à temperatura ambiente. O solvente foi removido sob vácuo e ZrCl_4 foi adicionado ao sistema e

novamente DEE foi condensado a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. A mistura foi aquecida até temperatura ambiente e agitada por 12 h sob N_2 . O sólido foi lavado com DEE e seco sob vácuo e nomeado **4@Magadiita** (Figura 22).

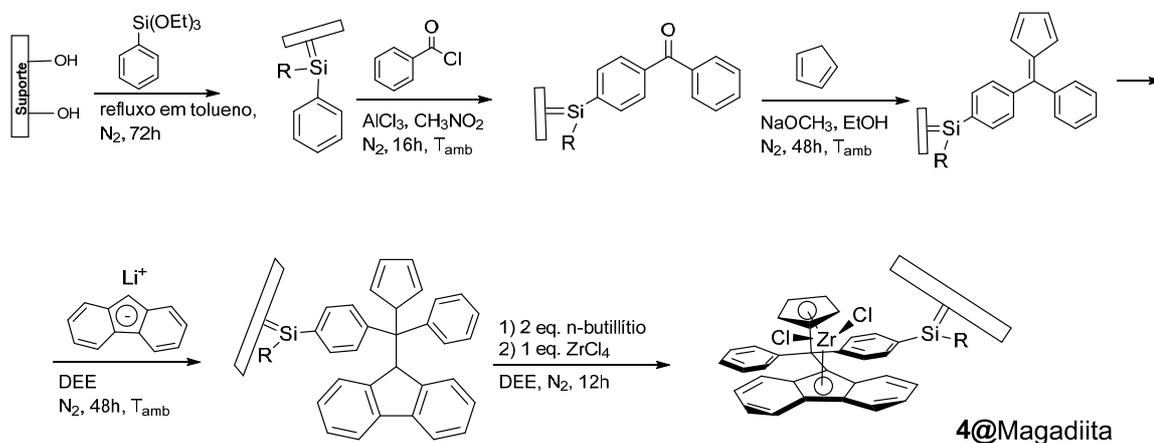


Figura 22. Síntese de **4@Magadiita**. $\text{R}=\text{OH}$, OEt , $\text{O-Si}\equiv$.

O catalisador Oct-amido (**5**), $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_{29}\text{H}_{36})(\text{N}^t\text{Bu})\text{ZrCl}_2$, foi preparado como relatado na literatura por Miller *et al.*³² Para a ancoragem de **5** aos suportes inorgânicos, o suporte previamente tratado juntamente com o catalisador **5** foram adicionados a um sistema Swivel Frit e éter dietílico foi condensado à $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ e em seguida, a mistura foi aquecida até à temperatura ambiente e agitada por 12 h (Figura 23). Ao final, o sólido foi lavado diversas vezes com éter dietílico e seco sob vácuo e nomeado **5@Suporte**.

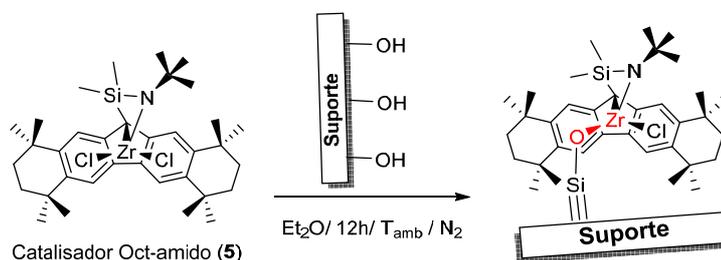


Figura 23. Ancoramento do catalisador em fase homogênea **5**.

2.3 Reações de polimerização de etileno.

As soluções de catalisadores foram preparadas de modo a obter a concentração final de Zr igual a $3,33\text{ }\mu\text{mol/mL}$ para comparação com os sistemas

adotados por Miller *et al.*^{31,45} O cocatalisador utilizado foi metilaluminoxano (MAO) comercial da Aldrich. A solução de MAO em tolueno (30% m/m) foi tratada sob vácuo até secagem para remoção de impurezas e solvente. Assim, o MAO sólido foi empregado nas reações de polimerização na forma sólida.

Um reator do tipo autoclave de vidro de 100 mL (Lab Crest) foi carregado com 1000 equivalentes de metilaluminoxano (MAO). Em seguida, 25 mL de tolueno foi adicionado e o sistema purgado 3 vezes a 5,5 psi de etileno. Essa pressão foi mantida e o sistema foi aquecido a 60 °C. Então, 1,0 mL da solução do catalisador em tolueno foi injetada e a reação foi agitada durante 10 min a 60 °C. A pressão da reação foi aliviada e o polímero foi precipitado com uma solução de HCl em metanol (10% m/m). O PE final foi filtrado e seco a vácuo.

2.4 Caracterizações

As estruturas cristalinas das amostras sintetizadas foram examinadas em um difratômetro Shimadzu XRD-7000, operando com radiação Cu ($K\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$) 40 kV, 30 mA e monocromador de grafite, na região de 1,5 a 55° 2 θ , numa velocidade de 2°/min⁻¹. As fendas utilizadas foram de 0,5 mm, 0,5 mm e 0,3° para divergência, espalhamento e recepção, respectivamente, e as medidas foram realizadas à temperatura ambiente. Ressonância magnética nuclear do estado sólido foi medida em equipamento Bruker Avancell+300. As amostras foram giradas a 10kHz em rotor de zircônia. Mais de 1200 varreduras foram obtidas para núcleo de ²⁹Si HPDEC com tempo de repetição de 60s. Os núcleos de ¹³C foram medidos utilizando a técnica de CPMAS, >1000 varreduras foram acumuladas, usando tempo de espera de 3 s entre pulsos, tempo de aquisição de 45 ms e tempo de contato de 4 s.

Os espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras sólidas foram obtidos em um espectrofotômetro modelo Cary 5000, utilizando uma cela de quartzo. Os espectros foram registrados na faixa de 190 a 800 nm sem diluição da amostra e o sólido precursor do catalisador foi utilizado como branco. Para quantificar a incorporação do Zr aos materiais, os sobrenadantes das reações foram analisados por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis em um espectrofotômetro Varian Cary 500, usando uma cubeta de quartzo. A concentração de Zr no sólido foi calculada pela diferença entre a quantidade de Zr adicionada inicialmente à reação e a quantidade restante na solução após a reação. O conteúdo de zircônio foi confirmado

por fluorescência de raios X (FRX), bem como a quantidade de cloro nos catalisadores finais. Os dados de FRX foram adquiridos em um equipamento Shimadzu XRF-1800.

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ foram obtidas a temperatura criogênica em um equipamento NOVA 4200e (Quantachrome Instruments). As amostras foram aquecidas a 80-100 °C sob vácuo durante 24h antes da medição. As áreas de superfície foram determinadas usando o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e os dados de distribuição de tamanho de poro foram coletados pelo método NLDFT usando poros cilíndricos em sílica para MCM-48 e BJH para MCM-41.

A atividade da produção dos polímeros (em kg/mol_{Zr}·h) foi calculada como: $A = m_{\text{polímero}} \text{ (kg)} / (n_{\text{Zr}} \text{ (mol)} \cdot t \text{ (h)})$; onde $m_{\text{polímero}}$ = massa de polímero obtido, n_{Zr} = número de mols de Zr adicionado no reator, t = tempo de reação. Os polímeros foram caracterizados por análise térmica (TGA) em um equipamento TA Instruments 1000 (University of Florida) e Setaram SETSYS Evolution (Unicamp) da temperatura ambiente até 600 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob nitrogênio. A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos polímeros foi realizada em um equipamento TA Instruments Q600 SDT (University of Florida) e Setaram SETSYS Evo 16/18 (Unicamp) sob nitrogênio a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min de 0 °C a 200 °C por três ciclos. As temperaturas de fusão (T_M) e de cristalização (T_C) foram obtidas dos máximos das curvas do segundo ciclo de aquecimento e resfriamento, respectivamente.

As morfologias das amostras foram examinadas com um microscópio eletrônico de varredura Quanta 250 (FESEM) da FEI Ltd., operando com aceleração de 5 kV. As amostras foram dispersas em uma fita de carbono condutor, seguido de revestimento de Au/Pd (80/20 % m/m) em um instrumento Bal-Tec MD020 (Balzers).

As amostras de RMN de ¹³C das poliolefinas foram preparadas dissolvendo ~25 mg de polímero em 1,0 mL de 1,1,2,2-tetracloroetano-d₂ e analisadas em um equipamento INOVA 500MHz (University of Florida). As condições de análise assim como as atribuições dos picos e cálculos da densidade de ramificações do PE foram realizadas de acordo com procedimentos prévios.^{47,98,99} As massas molares médias dos polímeros (M_w) foram estimadas por difusão de spin utilizando a técnica de RMN de ¹H DOSY a 100 °C em um equipamento Bruker 500+Avance MHz (Unicamp), como descrita por Grubbs *et al.*¹⁰⁰

2.5 Resultados e Discussão

O entendimento da estrutura molecular dos catalisadores suportados é um ponto chave para a compreensão da estabilidade e reatividade do sistema durante as reações de polimerização. Nesse sentido, estudos detalhados sobre materiais inorgânicos, bem como a parte orgânica dos catalisadores suportados, são objetos de grande interesse neste estudo. Utilizando-se de métodos físico-químicos, como a difração de raios X, UV-Vis do estado sólido e espectroscopia de RMN, as propriedades moleculares dos sistemas catalíticos foram estudadas.

2.5.1 As estruturas dos catalisadores.

2.5.1.1 Catalisador 1@MCM-41.

Uma das tentativas de imobilizar um complexo de zircônio na superfície do suporte inorgânico foi feita por ancoragem do silano contendo fluoreno no suporte mesoporoso MCM-41. O difratograma de raios X da MCM-41 (Figura 24, curva a) mostra quatro picos principais abaixo de $10^\circ 2\theta$, atribuídos aos índices de Miller (100), (110), (200) e (210) relacionados à organização hexagonal dos poros. Após a funcionalização da superfície pelo silano (curva b) e formação do catalisador 1@MCM-41 (curva c), há uma diminuição na intensidade desses sinais devido à maior quantidade de conteúdo orgânico no sólido. Esses sinais se tornam menos intensos como resultado do efeito de contraste de espalhamento causado pelo material orgânico no interior dos poros da MCM-41.¹⁰¹ Diversos são os trabalhos na literatura atribuindo a diminuição da intensidade dos sinais de difração de raios X ao efeito de contraste de espalhamento.^{102–107} Como a distribuição de orgânicos nos poros pode ser não homogênea, o contraste de espalhamento pode afetar a difração de raios X da matriz inorgânica de forma diferente, alguns mostrarão paredes mais espessas do que outros, mudando a_0 e criando um conjunto de picos ligeiramente espaçados um do outro em comparação com o suporte não-modificado. O resultado é o alargamento dos sinais no difratograma.

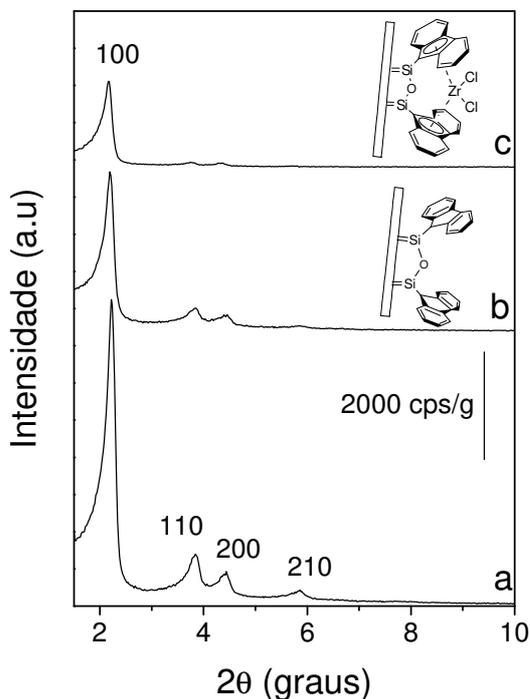


Figura 24. Difrátogramas de raios X da a) MCM-41, b) MCM-41 pós modificação com fluorenosilano (FI-MCM-41) e c) após inserção de $ZrCl_4$ ($1@MCM-41$).

Para confirmar a natureza mesoporosa da MCM-41 antes e depois das modificações orgânicas, as isotermas de adsorção/dessorção de N_2 foram obtidas (Figura 25). O suporte MCM-41 não modificado apresenta isoterma do tipo IV, característica de peneiras moleculares mesoporosas.¹⁰⁸ A área superficial determinada pelo método BET é $1033 \text{ m}^2/\text{g}$ e diâmetro de poros (BJH) de $1,34 \text{ nm}$. A Tabela 3 mostra os parâmetros físicos obtidos a partir das isotermas de N_2 , como a área de superfície BET, o diâmetro dos poros e a espessura da parede antes e após as modificações orgânicas.

Os poros do suporte do catalisador $1@MCM-41$ tornam-se ligeiramente menores como resultado da imobilização do complexo de zircônio. O aumento da espessura da parede de $1,488 \text{ nm}$ para $1,595 \text{ nm}$ indica a incorporação das moléculas dentro dos poros do MCM-41. A distância mais longa molécula de fluoreno é de aproximadamente $9,1 \text{ \AA}$.¹⁰⁹ Os poros do MCM-41, que possui um diâmetro médio de 31 \AA , proporcionariam espaço suficiente para que a molécula orgânica se ligasse à superfície interna dos poros da MCM-41.

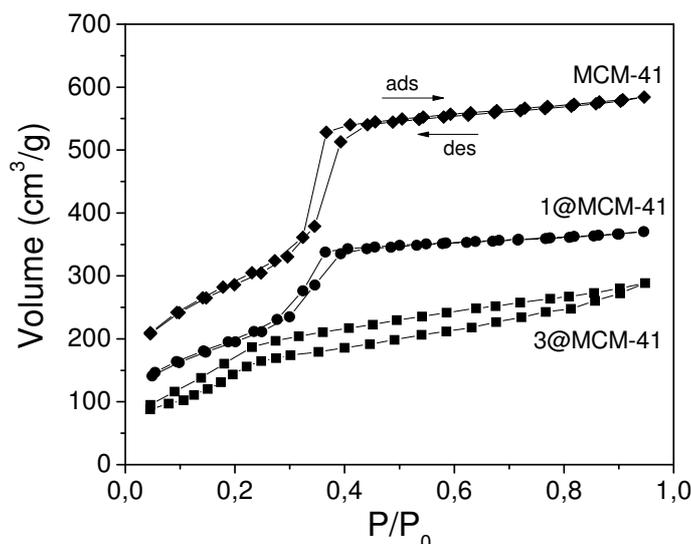
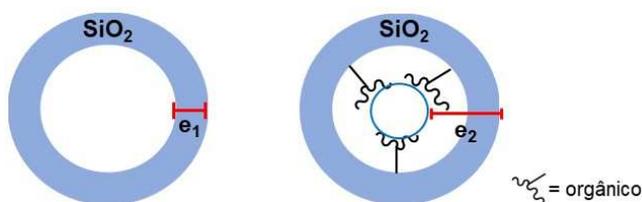


Figura 25. Isothermas de adsorção/dessorção de N₂ dos catalisadores preparados a partir da MCM-41.

Tabela 3. Parâmetros obtidos das isothermas de N₂ dos catalisadores construídos na superfície da MCM-41 e MCM-48.

Catalisador	d (nm)	Área BET (m ² /g)	Volume total de poros (cm ³ /g)	Diâmetro de poros (nm)	Espessura da parede (e)* (nm)
MCM-41	d ₁₀₀ = 4,011	1033	0,863	3,143	1,488
1@MCM-41	d ₁₀₀ = 4,085	953	0,745	3,122	1,595
3@MCM-41	d ₁₀₀ = 4,283	498	0,447	3,110	1,886
MCM-48	d ₂₁₁ = 3,247	1047	0,835	3,775	0,699
2@MCM-48	d ₂₁₁ = 3,247	443	0,299	2,027	1,130

* A espessura de parede pode ser visualizada da seguinte maneira:



e₁ = espessura da parede do suporte

e₂ = espessura da parede após modificação com grupos orgânicos

A espessura da parede pode ser calculada para a MCM-41 como $e = \frac{2 \cdot d_{100}}{\sqrt{3}} - D$, onde D= diâmetro de

poros BJH¹¹⁰ e para a MCM-48 como $e = \frac{a}{\xi_0} - \frac{D}{2}$, onde $a = d_{hkl} \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$, $\xi_0 = 3.0919$ e D= diâmetro

de poros NLDFT.¹¹¹

O espectro de RMN de ^{29}Si HPDEC/MAS da MCM-41 anterior às modificações orgânicas (Figura 26, curva a) mostra um pico atribuído à sítios Q^4 [$\text{Si}(4\text{OSi})$] em -108 ppm e um sinal referente a sítios Q^3 [$\text{Si}(3\text{OSi})(\text{OH})$] observados em -100 ppm. A imobilização do silano na superfície da MCM-41 é confirmada pelo aparecimento de sinais de sítios T na região de -50 e -75 ppm (curva b) que representa 16% dos sítios de Si. Após a reação com ZrCl_4 , curva c, há uma diminuição na relação $\text{Si}_\text{T}/\text{Si}_\text{Q}$ de 16% (curva b) para 7% em $1@\text{MCM-41}$ (curva c), indicando a lixiviação parcial do silano na presença de n-butillítio (empregado para gerar o ânion fluorenil para a formação de $1@\text{MCM-41}$).

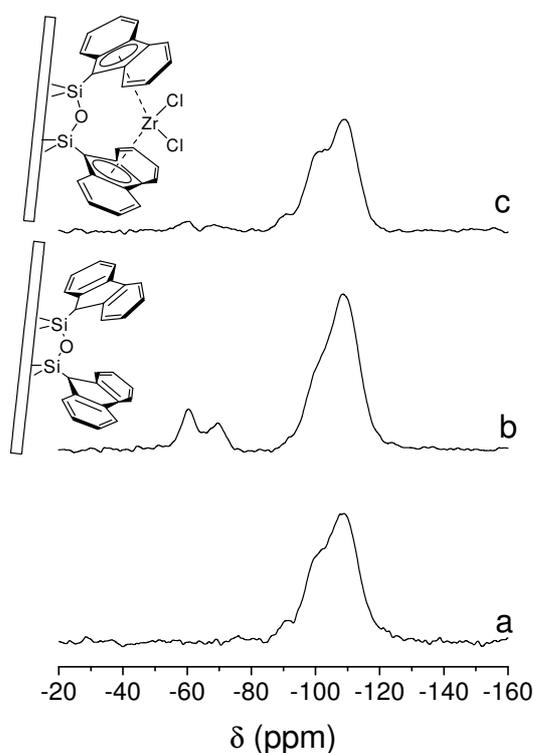


Figura 26. Espectros de RMN de ^{29}Si HPDEC/MAS da a) MCM-41, b) fluoreno-MCM-41 e c) catalisador final $1@\text{MCM-41}$.

A composição da fase orgânica do catalisador $1@\text{MCM-41}$ é confirmada pela RMN de ^{13}C CP/MAS RMN como mostrado na Figura 27. Pode observar-se a presença dos carbonos aromáticos na região de 100-150 ppm, bem como a ligação Si-C em 30 ppm, provando que a parte orgânica do catalisador está ligada à superfície do MCM-41.

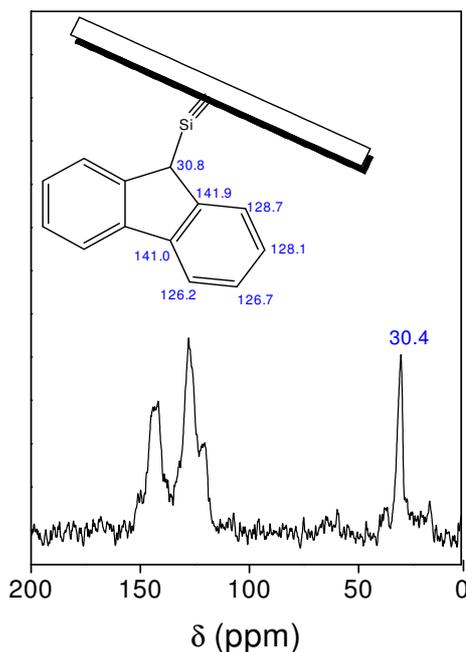


Figura 27. Espectros de RMN de ^{13}C CP/MAS do precursor 1@MCM-41.

Os espectros UV-Vis da MCM-41 modificada com fluoreno antes e após reação com ZrCl_4 estão apresentadas na Figura 28A. Observa-se uma banda com máximo em 288 nm, referente às transições eletrônicas do anel aromático do fluoreno (curva a). Essa mesma banda se desloca para a região entre 300 e 450 nm (com máximo em 320 nm) e se alarga, devido às transições LMCT fluoreno \rightarrow Zr quando na presença de zircônio (curva b), indicativo da formação do complexo 1@MCM-41. Neste mesmo espectro, curva b, uma banda em 224 nm bem definida típica da transferência de carga $\text{O}^{2-}\rightarrow\text{Zr}^{4+}$ é observada. Esta banda é observada se o catalisador (ou parte dele) apresentar uma configuração do tipo *face-down*¹¹² com a superfície como ilustrado na Figura 28B. A atividade do catalisador diminui significativamente, quando comparada a conformação *face-up*, uma vez que o centro metálico se torna irreversivelmente bloqueado numa configuração *face-down*, além da limitação da liberdade conformacional do catalisador na superfície, impedindo a captação do monômero. De fato, quando 1@MCM-41 foi utilizado como catalisador na reação de polimerização de etileno e propileno, nenhuma atividade foi observada.

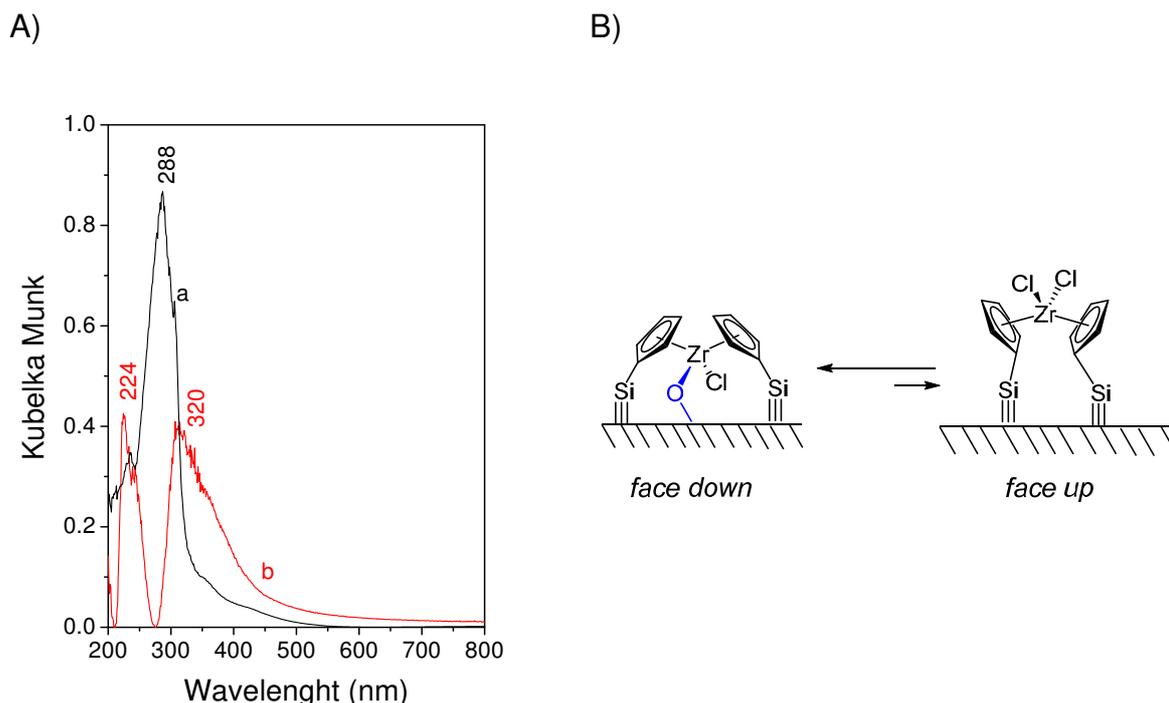


Figura 28. A) Espectros UV-Vis da MCM-41 modificada com fluoreno antes (a) e após (b) reação com $ZrCl_4$. B) Configurações *face-down* e *face-up* do catalisador 1@MCM-41. Apenas o centro aromático é mostrado para melhor visualização.

A Tabela 4 apresenta o conteúdo em números de mols de ligantes fluorenil e zircônio nos sistemas construídos. No caso de 1@MCM-41, a razão molar fluorenil/Zr de 2,9/1,0 indica que, para cada dois grupos fluorenil existe um centro metálico Zr ligado, formando o complexo e cerca de 30% dos grupos fluorenil permanecem como um ligante livre na superfície do suporte. A razão molar Zr/Cl de 1,0/1,1 está de acordo com o complexo de Zr em uma configuração *face-down* com a superfície de suporte, como proposto na Figura 28B e indicado pela UV-Vis. A atividade do catalisador em uma configuração *face-down* pode ser significativamente diminuída quando comparada a configuração *face-up*. Uma vez que o centro metálico se torna irreversivelmente bloqueado numa configuração *face-down*, há a limitação da liberdade conformacional do catalisador na superfície, impedindo a captação do monômero (os testes de polimerização serão discutidos na seção 2.3.2).

Tabela 4. Análise elementar dos catalisadores construídos sobre a superfície dos suportes.

Catalisador	Ligante	N ^a (mmol/g)	Zr ^b (mmol/g)	Cl ^b (mmol/g)	Cl : Zr : N
	Fluorenil ^a (mmol/g)				
1@MCM-41	0,455	-	0,157	0,171	1,1 : 1,0 : 0
2@Magadiita	3,048	3,254	1,023	2,647	3,2 : 1,0 : 2,6
2@MCM-48	3,641	3,852	1,618	1,855	1,2 : 1,0 : 2,4
3@MCM-41	1,395	1,433	0,420	0,699	1,6 : 1,0 : 3,4

^aAnálise elementar (CHNO), ^bFluorescência de raios X (FRX).

2.5.1.2 Catalisador **2@Magadiita**, **2@MCM-48** e **3@MCM-41**.

Devido à versatilidade das reações de *grafting* de grupos funcionais orgânicos, diferentes combinações de sólidos e moléculas orgânicas são estudadas para inúmeras aplicações tecnológicas desde a separação e captura de gases à desenvolvimento de membranas e sensores.^{67,113–117} Uma delas é o preparo de complexos organometálicos suportados como catalisadores de polimerização de olefinas.

Nesta seção é discutida o preparo de materiais estruturados de morfologias 2D e 3D contendo amina primária como ligante entre a superfície do suporte e o complexo metálico. Neste método, o centro metálico estaria distante da superfície por um ligante alquil de três carbonos.

2.5.1.2.1 Catalisador **2@Magadiita**.

A Figura 29 apresenta o difratograma de raios X da magadiita durante as etapas de preparação de **2** sobre sua superfície. A curva a apresenta o difratograma da CTA-magadiita cujo espaçamento basal é de 3,17 nm ($2,78^\circ 2\theta$). A presença de um cation orgânico de cadeia longa como o CTA⁺ (C₁₆H₃₃(CH₃)₃N⁺) é importante no processo de organo-funcionalização, pois permite a expansão do espaço interlamelar e o torna mais organofílico, facilitando a entrada das moléculas orgânicas entre as lamelas do silicato. Após a etapa de funcionalização com aminopropil, o difratograma de raios X

(curva 29b) mostra que os picos na região de 22-30° 2 θ , que já apresentavam efeito turbostrático devido à presença de CTA⁺, sugerem uma diminuição significativa da organização das lamelas, umas em relação às outras. Este efeito se pronuncia após a reação com fluoreno e incorporação de Zr ao complexo construído sobre a superfície da magadiita, curvas c e d, respectivamente. Após a entrada de fluoreno (curva c), há uma diminuição do espaçamento lamelar para 2,67 nm (3,30° 2 θ), ocasionado pelo alinhamento da estrutura aromática planar do fluoreno com a superfície da magadiita. Ao formar o complexo, curva d, observa-se um deslocamento do plano em 2,78° 2 θ para menores ângulos (2,28° 2 θ / 3,87 nm), um aumento de 0,7 nm do espaço interlamelar em relação a CTA-magadiita, reflexo da acomodação do complexo formado.

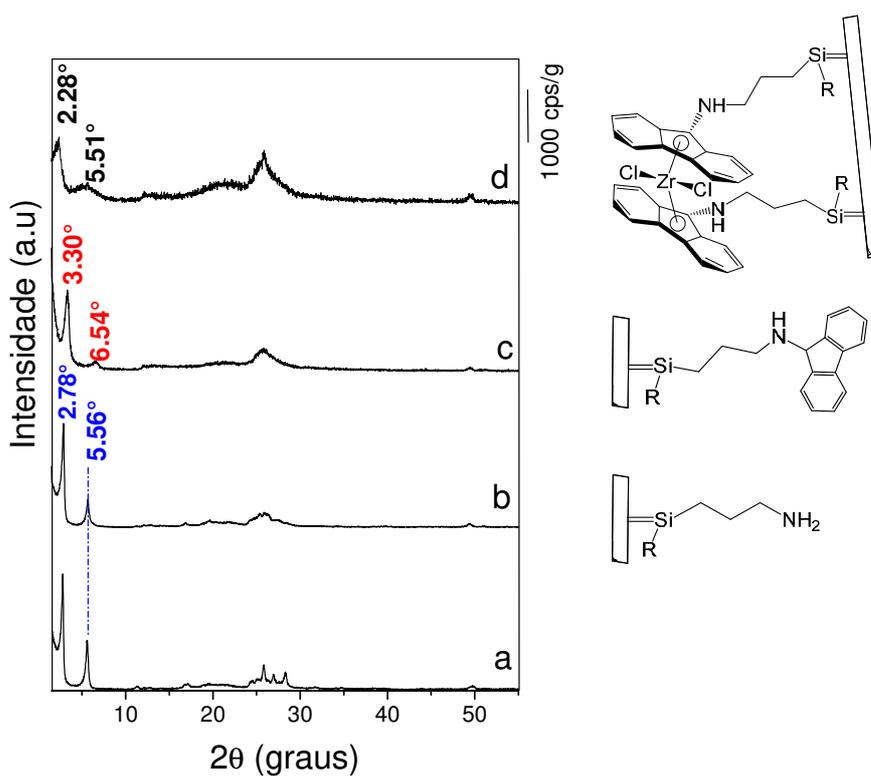


Figura 29. Difratogramas de raios X de CTA-magadiita (a), NH₂-magadiita (b), FI-NH₂-magadiita (c) e 2@magadiita (d).

A funcionalização da superfície da CTA-magadiita é confirmada pela ressonância magnética nuclear (RMN) de ²⁹Si (Figura 30, curva b), onde observam-se sinais referentes aos sítios T² (RSi(OSi)₂OH) e T³ (RSi(OSi)₃) em -59 e -67 ppm,

respectivamente, correspondentes a 16,7% dos sítios (razão Si_T/Si_Q). Além destes sítios, os picos na região de -110 e -90 ppm em todas as curvas, referentes a sítios Q^4 [$\text{Si}(4\text{OSi})$] e Q^3 [$\text{Si}(3\text{OSi})(\text{OH})$], respectivamente, estão presentes em todas as curvas, característicos da magadiita. O catalisador final, **2@magadiita**, apresenta uma menor quantidade de sítios T (curva d) em comparação com o precursor funcionalizado (curva b), razão $\text{Si}_T/\text{Si}_Q = 10,4\%$ indicando que houve hidrólise parcial dos grupos aminopropil da superfície na presença de n-butillítio empregado para a adição de ZrCl_4 . Isto é, esta estratégia de imobilização não impede a lixiviação do complexo metálico.

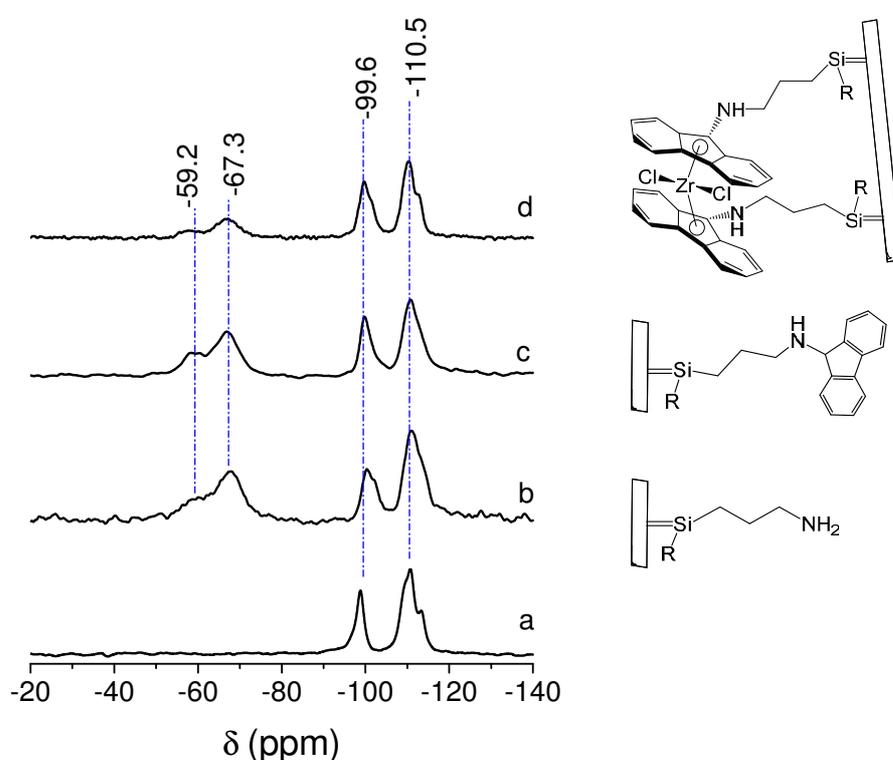


Figura 30. Espectros de RMN de ^{29}Si HPDEC/MAS da CTA-magadiita (a), NH_2 -magadiita (b), FI- NH_2 -magadiita (c) e **2@magadiita** (d).

A composição da fase orgânica dos materiais foi analisada por RMN de ^{13}C e estão apresentados na Figura 31. O espectro de RMN de ^{13}C da CTA-magadiita (curva a) apresenta sinais na região de 10 a 70 ppm característicos da configuração *all-trans* do cátion orgânico CTA^+ que mantém as lamelas separadas. O grupo aminopropil pode ser observado no espectro da curva b, em destaque em azul, juntamente com o CTA^+ . Ao reagir os grupos aminopropil com fluoreno, curva c, observa-se o

aparecimento de um pico em 61,4 ppm, atribuído a ligação NH-fluoreno formada, imobilizando o fluoreno ao sólido, além do surgimento dos picos na região de 90 a 160 ppm do grupo aromático. Após reação com $ZrCl_4$, curva d, o catalisador continua ligado ao sólido indicado pela presença da ligação N-Fluoreno (pico na região de 61 ppm) e do grupo aromático do fluoreno entre 90 e 160 ppm.

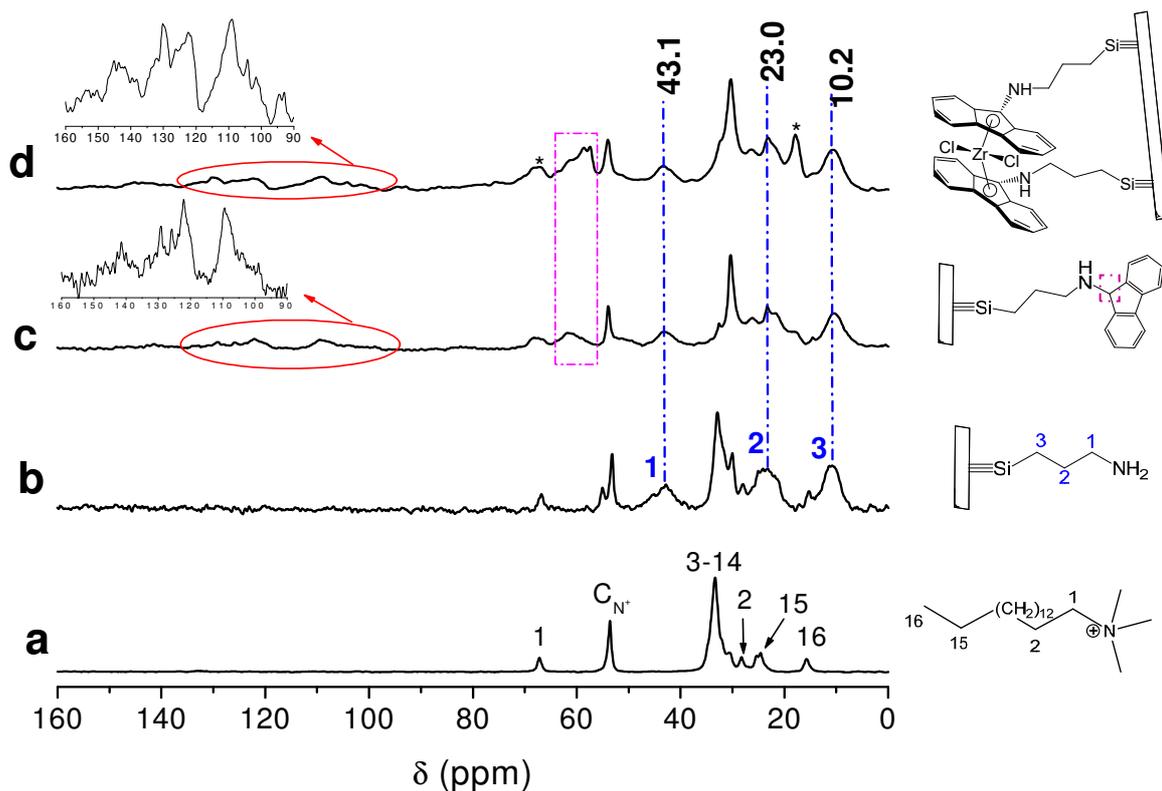


Figura 31. Espectros de RMN de ^{13}C de CTA-magadiita (a), NH_2 -magadiita (b), FI- NH_2 -magadiita (c) e 1@magadiita (d). *Grupos CH_2 e CH_3 do solvente utilizado, éter dietílico (66 e 16 ppm).

A análise elemental de 2@Magadiita na Tabela 4 mostra a relação molar Cl/Zr/N de 3,2/1,0/2,6. Este resultado indica que, além do sistema proposto, cuja relação molar Cl/Zr/N calculada é de 2/1/2 (espécie A, Figura 32), existem algumas espécies que não podem ser negligenciadas como os complexos de tricloreto de zircônio (espécie B, Figura 32), bem como grupos aminopropil livres na superfície do sólido (espécie C, Figura 32).

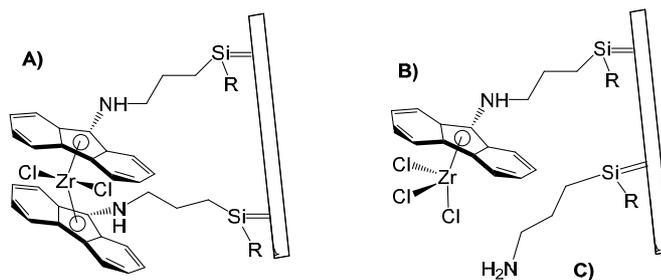


Figura 32. Possíveis espécies presentes no catalisador 2@Magadiita.

2.5.1.2.2 Catalisador 2@MCM-48.

A MCM-48 apresenta um grupo espacial de simetria do tipo Ia3d com uma organização cúbica dos poros. O difratograma típico da MCM-48 (Figura 33, curva a) contém picos relacionados aos índices de Miller (211), (220), (321), (400), (420) e (332). Após modificação com os grupos orgânicos (curvas b-d) observa-se um alargamento dos picos (largura à meia altura do pico 211 aumentou de 0,19° na curva a para 0,22° na curva d), devido a diferenças na distribuição dos poros e paredes e a heterogeneidade na distribuição dos grupos orgânicos pelos canais da MCM-48.

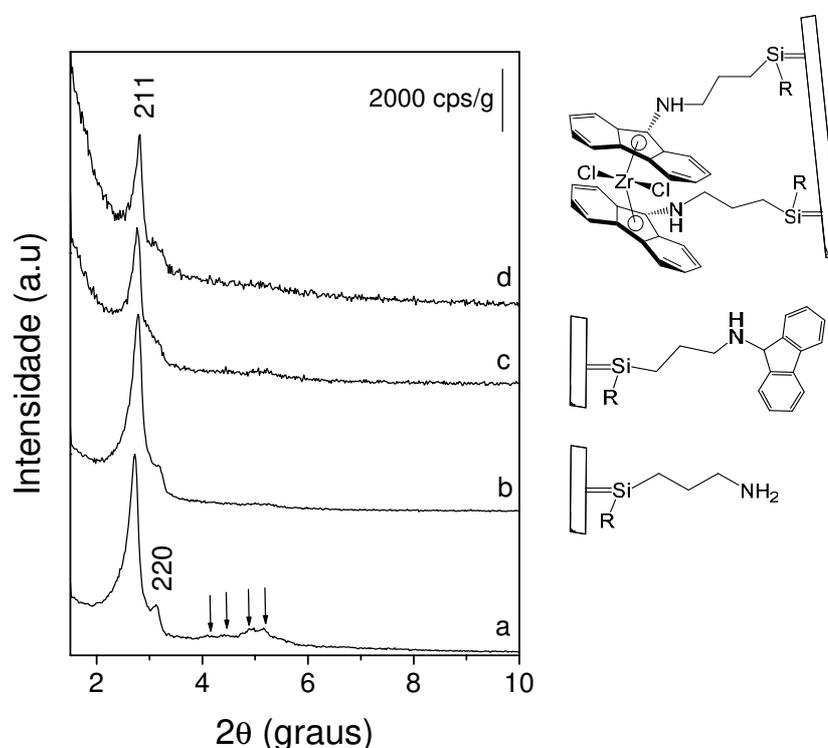


Figura 33. Difratogramas de raios X da MCM-48 (a), NH₂-MCM-48 (b), FI-NH-MCM-48 (c) e 2@MCM-48 (d).

A mesoporosidade do material é confirmada pela adsorção de nitrogênio (Figura 34 e Tabela 3). O volume e o diâmetro dos poros do catalisador 2@MCM-48 são significativamente menores que o MCM-48 não modificada (ver Tabela 3), bem como a área superficial. A redução aproximadamente de 50% em tais propriedades pode ser atribuída ao ancoramento com êxito do catalisador nas superfícies internas do material mesoporoso. Isto é confirmado pela diminuição do volume de poro de adsorção de 0,8 a 0,3 cm³/g e o espessamento da parede de 0,7 nm para 1,1 nm com a construção do complexo orgânico do mesmo modo como ocorreu em 1@MCM-41.

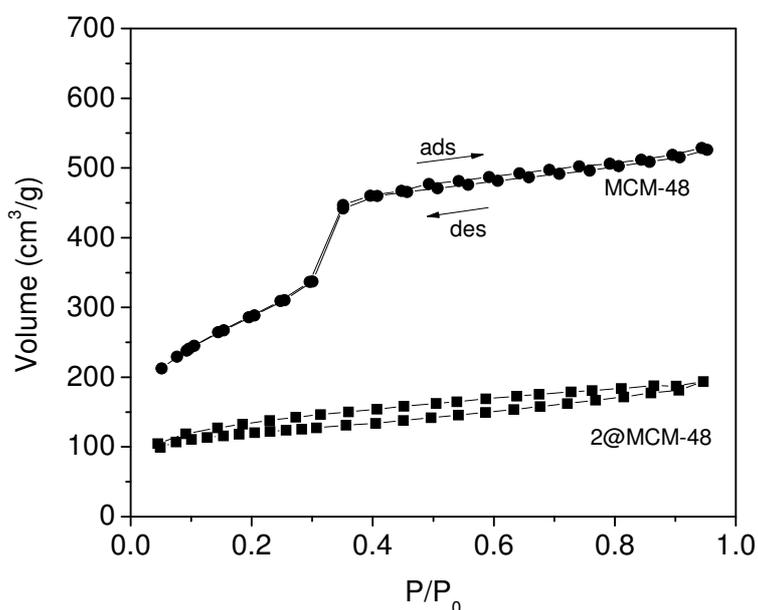


Figura 34. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ da MCM-48 e 2@MCM-48.

A funcionalização da superfície desses materiais é confirmada pela RMN de ²⁹Si (Figura 35), onde observa-se sinais referentes aos sítios T na região de -40 a -70 ppm (curva b). Após inserção de fluoreno seguida da reação com ZrCl₄, há uma diminuição da razão Si_T/Si_Q de 28 % (curva b) para 8 % no catalisador final 2@MCM-48 (curva d), devido à perda de alguns grupos aminopropil da estrutura como ocorreu para 2@magadiita.

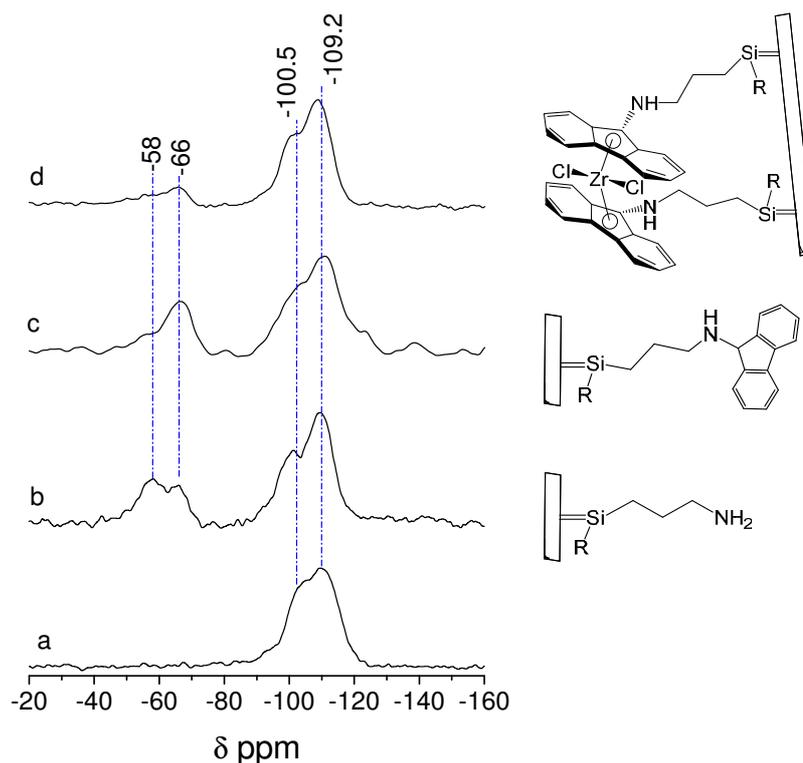


Figura 35. Espectros de RMN de ^{29}Si de MCM-48 (a), NH_2 -MCM-48 (b), FI-NH-MCM-48 (c) e 2@MCM-48 (d).

O espectro de RMN de ^{13}C de cada etapa de formação do catalisador 2@MCM-48 está apresentada na Figura 36. A curva a do material funcionalizado com grupos aminopropil apresenta os picos característicos da molécula de aminopropiltrióxido de silano imobilizada em 10,3, 22, 3 e 43,2 ppm. Após reação com fluoreno, curva b, o sólido apresenta picos na região de 100 a 160 referentes aos átomos de ^{13}C do sistema aromático do fluoreno e há o surgimento de um pico na região de 61 ppm referente a ligação do grupo -NH ao fluoreno (curva b), confirmando a imobilização do fluoreno à superfície da sílica mesoporosa. Após formação do catalisador 1@MCM-48, curva c, o perfil se mantém.

A razão molar Cl/Zr/N de 2@MCM-48 é 1,2/1,0/2,4. Este sistema é ligeiramente diferente do proposto para 2@Magadiite: embora ambos os catalisadores possam exibir grupos aminopropil livres como a espécie C na Figura 32, enquanto o catalisador 2@Magadiite apresenta possíveis compostos de tricloreto de zircônio, o catalisador 2@MCM-48 apresenta espécies de monocloreto de zircônio.

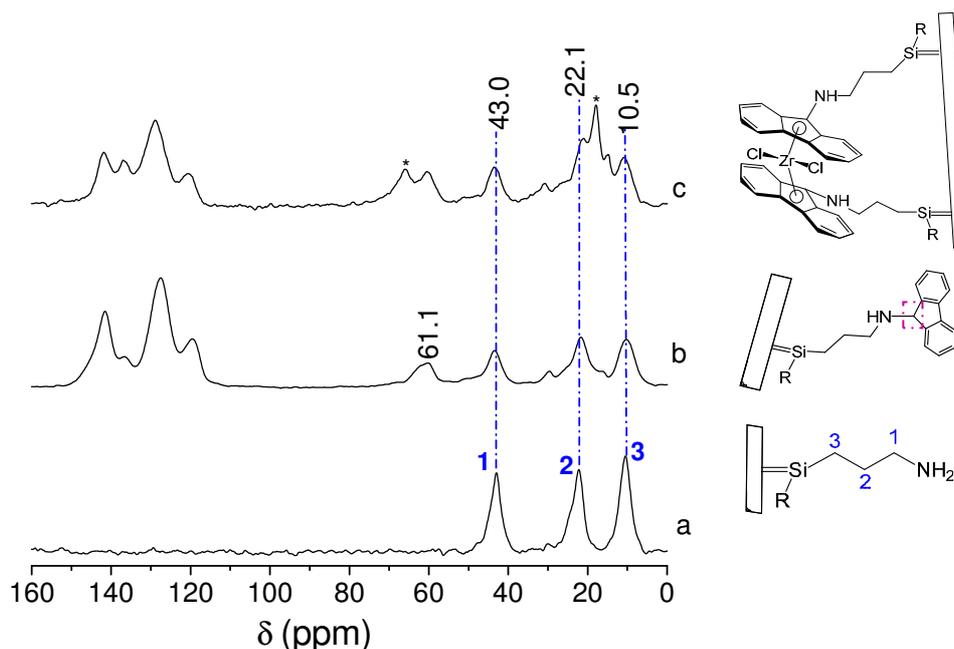


Figura 36. Espectros de RMN de ^{13}C de (a) $\text{NH}_2\text{-MCM-48}$, (b) FI-NH-MCM-48 e (c) $2@\text{MCM-48}$. *Grupos CH_2 e CH_3 do solvente utilizado, éter dietílico (66 e 16 ppm).

2.5.1.2.3 Catalisador $3@\text{MCM-41}$.

O tamanho do ligante também foi investigado. Fluoreno estericamente expandido (Oct-Fluoreno) também foi ligado à superfície da MCM-41 modificada com aminopropil e o comportamento do catalisador nas reações de polimerizações de olefinas foram investigados. O catalisador $3@\text{MCM-41}$ foi sintetizado como relatado para $2@\text{magadiita}$ e $2@\text{MCM-48}$, utilizando derivado de Oct-Fluoreno em vez de fluoreno.

A Figura 37 mostra o difratograma de raios X da MCM-41 antes (curva a) e após modificação com aminopropil ($\text{NH}_2\text{-MCM-41}$, curva b) seguida da inserção de Oct-fluoreno (Oct-NH-MCM-41, curva c) e complexação de Zr ao metaloceno final ancorado (curva d). O difratograma típico da MCM-41 (curva a) apresenta três picos de difração referentes aos planos de difração (100), (110) e (200), característicos da estrutura mesoporosa monodimensional que, no catalisador final $3@\text{MCM-41}$ são alargados como resultado do efeito de contraste de espalhamento já discutidas no sistema $1@\text{MCM-41}$.

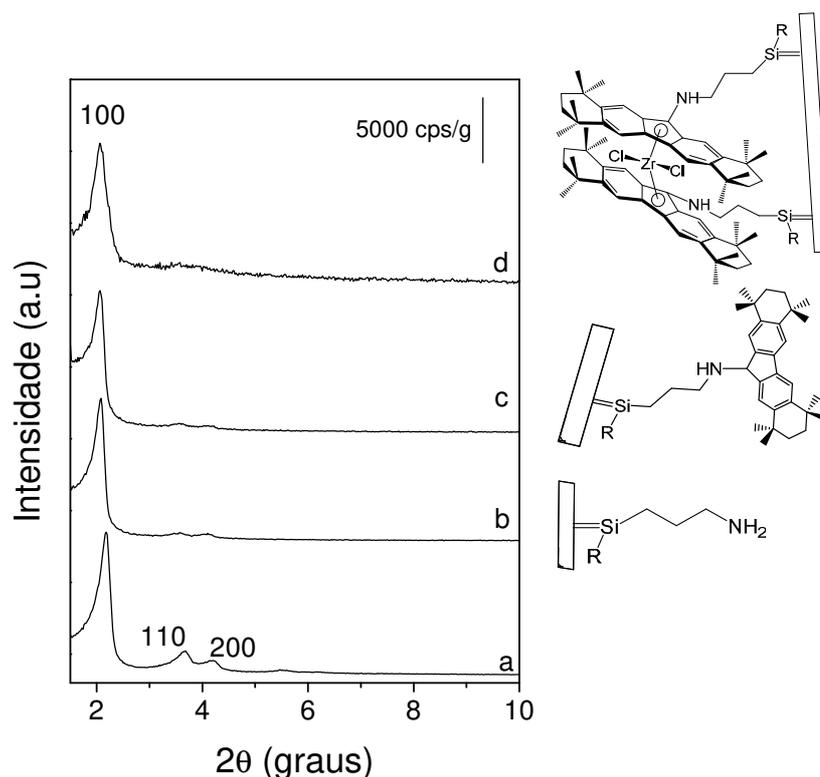


Figura 37. Difratoogramas de raios X da MCM-41 (a), NH₂-MCM-41 (b), Oct-NH-MCM-41 (c) e 3@MCM-41 (d).

O primeiro passo para a construção do catalisador é o *grafting* do silano à superfície da MCM-41 como descrita anteriormente. Este foi confirmado pela RMN de ²⁹Si HPDEC/MAS, Figura 38. Após a etapa de ancoramento do grupo aminopropil, curva b, há o aparecimento de sinais referentes aos sítios T³ (RSi(OSi)₃) em -67 ppm, confirmando a incorporação do ligante aminopropilsilano à estrutura inorgânica. Ao reagir com Oct-fluoreno (curva c) e ZrCl₄ (curva d), há o aparecimento de sítios T² (RSi(OSi)₂OH) em -58 ppm.

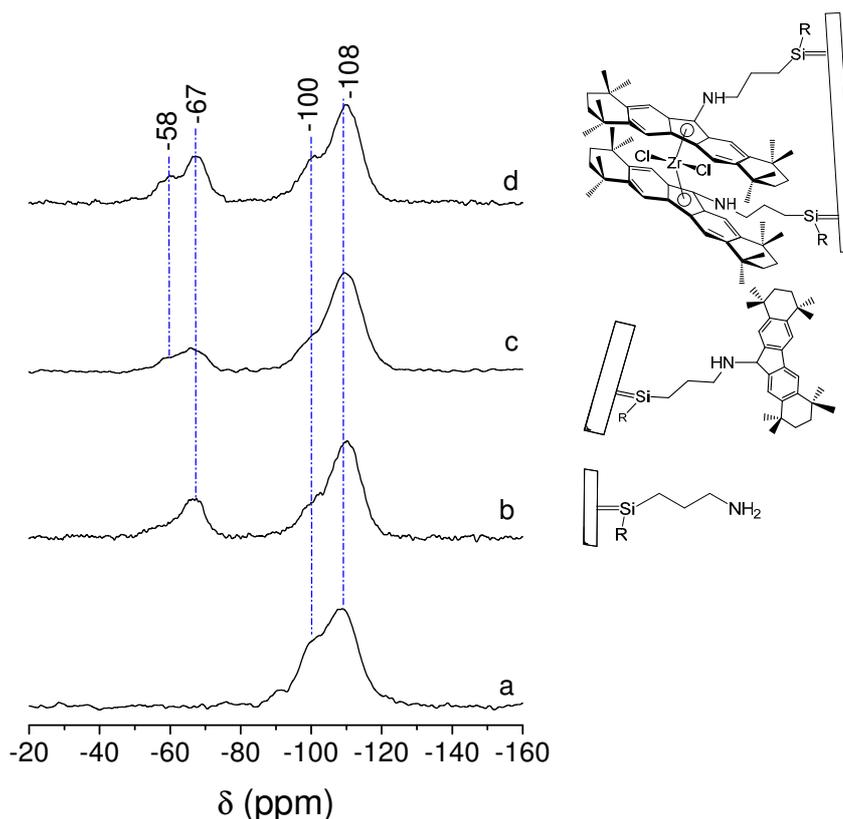


Figura 38. Espectros de RMN de ^{29}Si HPDEC/MAS da MCM-41 (a), NH_2 -MCM-41 (b), Oct-NH-MCM-41 (c) e 3@MCM-41 (d).

As moléculas orgânicas foram investigadas por espectroscopia de RMN ^{13}C CP/MAS e apresentam um comportamento semelhante ao descrito para os catalisadores 2@Magadiita ou 2@MCM-48 e podem ser vistos na Figura 39. O catalisador está ligado à superfície da MCM-41 devido à presença do sinal em 60 ppm no espectro de RMN de ^{13}C . O teor de grupos Oct-fluorenil foi determinado como 1,395 mmol/g (Tabela 4). Além disso, o catalisador 3@MCM-41 apresenta uma razão molar Cl/Zr/N de 1,6/1,0/3,4, o que significa que, como observado para 2@MCM-48, grupos aminopropil livres e espécies monocloradas de zircônio também podem estar presentes no sólido. Tais espécies estão possivelmente ligadas nas cavidades internas do suporte MCM-41 conforme os dados de adsorção/dessorção de N_2 evidenciam. A diminuição significativa da área superficial de 1033 m^2/g para 498 m^2/g pode ser atribuída ao ancoramento do catalisador na superfície da MCM-41. O espessamento da parede de 1,5 nm para 1,9 nm indica que o catalisador foi construído na parte interna do suporte. Há espaço suficiente para o catalisador ser construído

dentro do poro: o comprimento máximo que o catalisador **3** pode ter é de 13,5 Å,¹⁰⁹ enquanto o MCM-41 possui 31,4 Å de diâmetro de poro (Tabela 3).

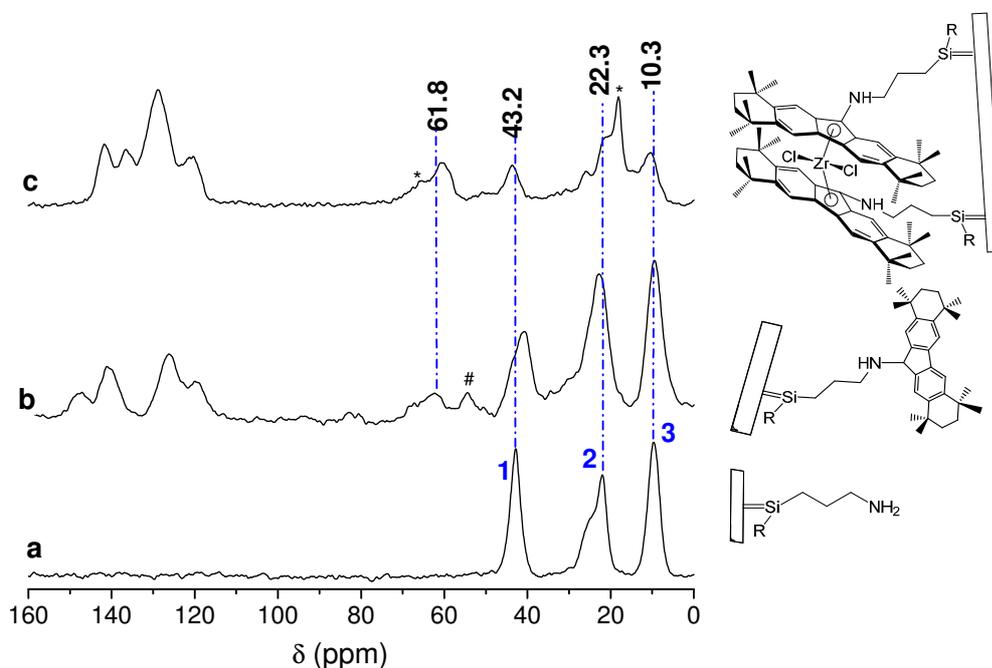


Figura 39. Espectros de RMN de ^{13}C CP/MAS da (a) $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$, (b) Oct-NH-MCM-41 e (c) 3@MCM-41 .

Os catalisadores **2@magadiita**, **2@MCM-48** e **3@MCM-41** foram preparados utilizando o grupo aminopropil como ponte para sua imobilização à superfície dos suportes. Os picos de ^{13}C do grupo aminopropil apresentam ressonâncias estreitas, reflexo da alta flexibilidade ou liberdade de movimento da unidade molecular. Após inserção de fluoreno ou Oct-fluoreno, a parte $-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ do sistema teve os picos característicos alargados, especialmente para os picos atribuídos a C1 e C2 do grupo aminopropil (Figuras 31, 36 e 39). Após reação com fluoreno e Oct-fluoreno em **2@MCM-48** e **3@MCM-41**, respectivamente, ocorre a diminuição do grau de mobilidade da cadeia do aminopropil. No caso de **2@magadiita**, este efeito é menos evidente devido à flexibilidade do espaço interlamelar e à presença de CTA^+ neste espaço. Ainda, o pico na região de 61 ppm, atribuído à ligação $-\text{NH-Fluoreno}$, é bastante larga, indicando a participação de diferentes conformações e possíveis interações da parte orgânica com a superfície do suporte. Essas interações com a superfície afetam diretamente a atividade catalítica do centro metálico durante a polimerização de olefinas e podem ser entendidas através da espectroscopia UV-Vis.

2.5.1.3 Catalisadores 2@Magadiita, 2@MCM-48 e 3@MCM-41 do ponto de vista da espectroscopia UV-Vis.

Observando-se os espectros UV-Vis dos catalisadores discutidos, Figura 40A, a presença da banda entre 270 e 320 nm, pode ser atribuída às interações π do anel aromático do fluoreno com o par de elétrons do grupo NH a que está ligado¹¹⁸, além de uma banda em 431 nm devido a interação do ânion fluorenil com o metal Zr, presentes em todos os sólidos, atribuídas a transferência de carga ligante-metal (LMCT) fluoreno \rightarrow Zr⁴⁺.

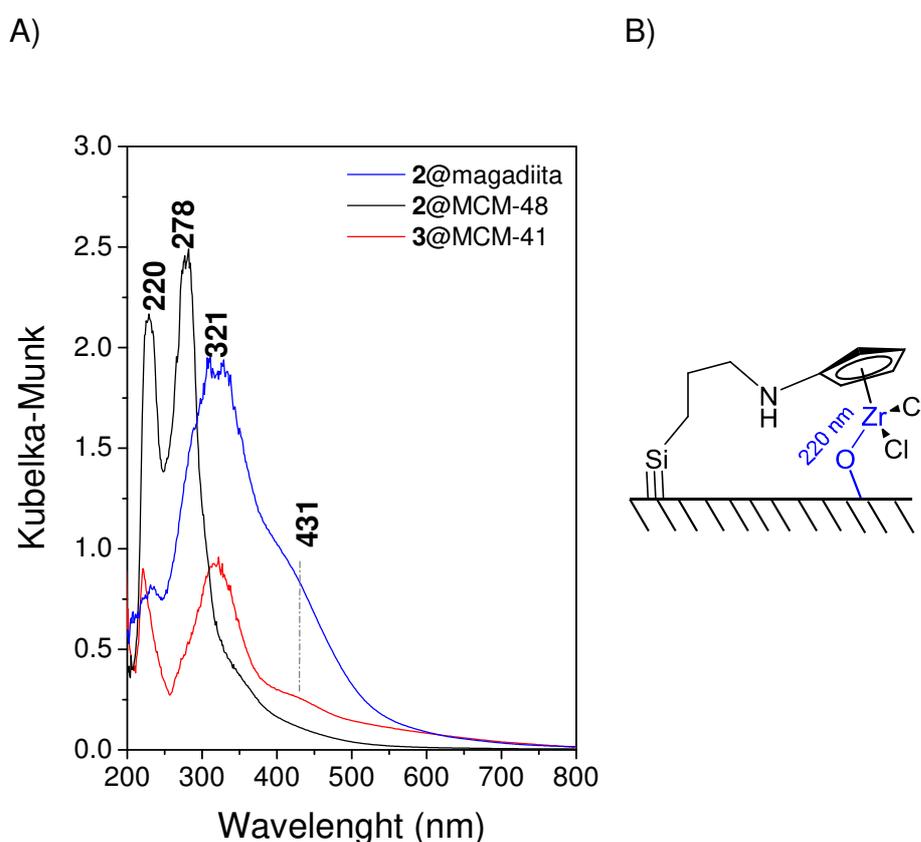


Figura 40. A) Espectros na região do UV-Vis de 2@magadiita, 2@MCM-48 e 3@MCM-41. B) Representação esquemática da interação da parte orgânica do catalisador com a superfície do suporte.

Observa-se ainda para os sólidos 2@MCM-48 e 3@MCM-41 uma banda intensa na região de 220 nm, atribuída à transferência de carga $O^{2-} \rightarrow Zr^{4+}$ em uma configuração tetraédrica.^{119,120} Para que essa transferência de carga ocorra, a parte orgânica do catalisador deve interagir com a superfície do suporte como ilustrado na Figura 40B e a relação molar de Cl/Zr é esperada para ser inferior a 2/1 como observado para o conjunto de catalisador mostrado aqui (Tabela 3). Essa nova conformação ocorre mais intensamente nos sólidos mesoporosos, cujos arranjos de poros são restritos e confinam o catalisador; para o catalisador em que o suporte é a magadiita, que possui espaços interlamelares expansíveis, esse efeito é pouco pronunciado. Esse confinamento tem efeito importante na produção de poliolefinas e é discutido a seguir.

2.5.2 Polimerizações com os catalisadores construídos sobre a superfície dos suportes.

Os catalisadores 1@MCM-41, 2@Magadiita, 2@MCM-48 e 3@MCM-41 foram utilizados para a polimerização de etileno e propileno e estão resumidos na Tabela 5. O catalisador 1@MCM-41 não funcionou sob quaisquer das condições empregadas tanto para as polimerizações de etileno e propileno. Conforme visto pela UV-Vis, Figura 28A, o centro do metal interage com os grupos superficiais do suporte em uma possível configuração *face-down*. A atividade do catalisador diminui significativamente, quando comparada a conformação *face-up*, uma vez que o centro metálico se torna irreversivelmente bloqueado numa configuração *face-down*, além da limitação da liberdade conformacional do catalisador na superfície, impedindo a captação do monômero. A configuração *face-up* é a desejada nestes casos, pois garante a acessibilidade ao centro metálico pelos monômeros durante a polimerização.

O que foi encontrado no presente trabalho, seguindo a estratégia proposta para 1@MCM-41, é que a restrição do complexo metálico na superfície do suporte é um fator crucial na atividade catalítica. Quando uma cadeia alquil é adicionada entre o suporte e o centro metálico como nos catalisadores 2@Magadiita, 2@MCM-48 e 3@MCM-41, o cenário muda um pouco. Estes três catalisadores apresentaram atividade na polimerização de etileno e foram inativos na preparação de polipropileno (Tabela 5). Outras condições foram testadas e não houve formação de polipropileno.

Tabela 5. Resultados das polimerizações utilizando os catalisadores 1@MCM-41, 2@Magadiita, 2@MCM-48 e 3@MCM-41.

Catalisadores	Monômero	Atividade (kg/ mol_{Zr}·h)	T_M (°C)	T_C (°C)	T_{max} decomposição (°C)
1@MCM-41	Propileno	0	-	-	-
1@MCM-41	Etileno	0	-	-	-
2@Magadiita	Propileno	14	-	-	-
2@Magadiita	Etileno	656	135	120	394
2@Magadiita	Etileno*	595	125	118	457
2@MCM-48	Propileno	0	-	-	-
2@MCM-48	Etileno	353	130	117	398
2@MCM-48	Etileno*	301	131	113	458
3@MCM-41	Propileno	0	-	-	-
3@MCM-41	Etileno	30	133	118	396

Zr= 3,33 µmol. Etileno: 5,5 bar, 60 °C, 10 min. PP: 30 mL de propileno, T_{amb}, 30 min. MAO/Zr= 1000.

*2,5 mmol de 1-octeno foram adicionados ao reator.

Os resultados provenientes das reações de polimerização de etileno (Tabela 5, quarta, sétima e décima linhas) mostram um pico de fusão no intervalo de 130-135 °C (Figura 41A), sugerindo a formação de HDPE (Polietileno de alta densidade), cuja T_M típica ocorre entre 133 e 138 °C.⁷² A polimerização de etileno produziu PE linear, como observado pelo pico único em 30 ppm no espectro de RMN ¹³C (Figura 41B, curva a), mostrando o papel do suporte como um fator limitante na inserção de ramificações mesmo que sejam pequenas como um grupo metil no caso do propileno. Para induzir a formação de ramificações na cadeia do polietileno, adicionou-se 1-octeno à síntese de PE usando 2@magadiita e 2@MCM-48 como catalisadores (quinta e oitava linhas da Tabela 5, respectivamente). O que se observa é um aumento na temperatura máxima de decomposição (de 394-398 °C para 457-458 °C). Este aumento pode ser atribuído a decomposição dos macromônmeros formados pelo 1-octeno, cujo evento de propagação da degradação ocorre entre 450-520 °C.^{121,122} No entanto, não houve aumento no grau de ramificação do PE como observado pela presença de um único pico a 30 ppm no espectro de RMN ¹³C (Figura 41B, curva b).

A presença de um grupo aminopropil como espaçador entre a superfície do suporte e o centro metálico do complexo reduziu as interações do centro metálico com

a superfície e polietileno foi sintetizado. No entanto, ainda existe a flexibilidade da cadeia que permite a interação direta de alguns sítios ativos com a superfície como proposto na Figura 40B, de modo que o acesso dos monômeros a alguns sítios ativos está restrito e o catalisador de polimerização não pode atingir seu desempenho máximo.

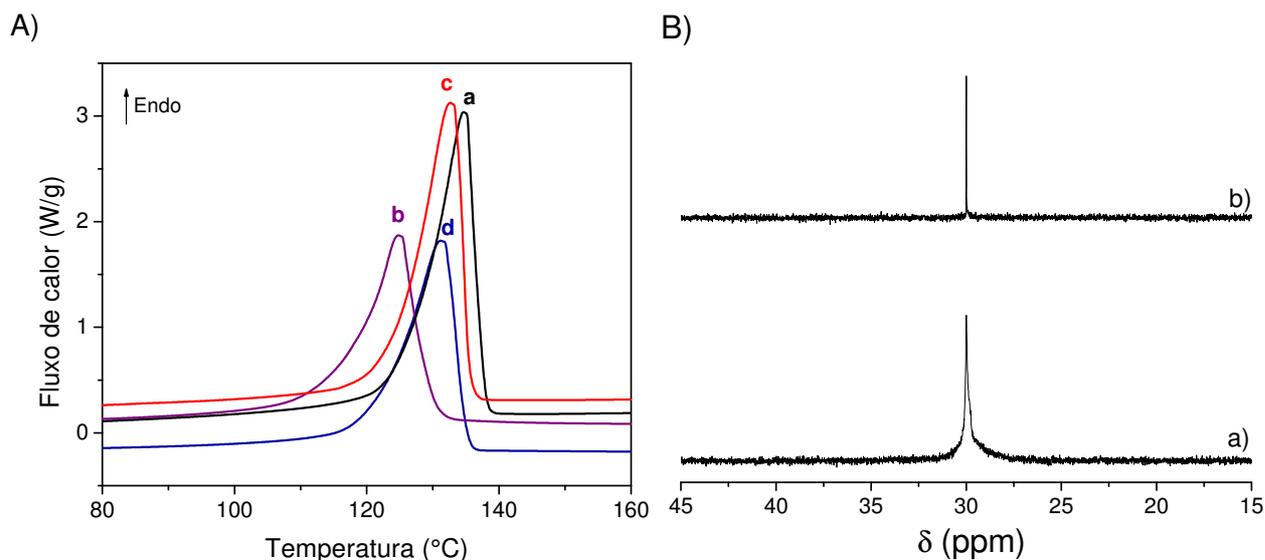


Figura 41. A) Termograma de fusão do PE sintetizado por 2@magadiita na ausência (a) e presença (b) de 1-octeno e por 2@MCM-48 na ausência (c) e presença (d) de 1-octeno. B) Espectros de RMN de ^{13}C à 100 °C do PE sintetizado por 2@magadiita na ausência (a) e na presença (b) de 1-octeno.

2.5.3 Catalisador 4@magadiita.

Outra estratégia de imobilização de catalisadores de polimerização foi a construção *multi step* de um sistema similar a um homogêneo. Primeiramente, a CTA-magadiita (Figura 42, curva a) foi funcionalizada com trietoxifenilsilano (fenil-CTA-magadiita), curva b. Em seguida, através de uma acilação de Friedel Crafts, obtém-se a molécula de benzofenona imobilizada no suporte (benzofenona-CTA-magadiita), curva c. Após condensação do aromático ciclopentadienila ao sistema, obtém-se o grupo difenilfulveno ancorado ao suporte (difenilfulveno-CTA-magadiita), curva d. Na sequência, a reação com fluoreno leva a formação de um ligante similar ao de Ewen, porém ligado a magadiita (ligante Ewen-CTA-magadiita), curva e. O catalisador final 4@magadiita é obtido após a entrada de ZrCl_4 ao sistema, curva f. Observa-se que é

na etapa de formação de difenilfulveno-CTA-magadiita (curva d) que a distância interlamelar característica aumenta de 3,17 nm para 3,82 nm, acomodando o ligante. Ao adicionar fluoreno e Zr, curvas e-f, as interações entre os anéis aromáticos forçam o sistema a aproximar as lamelas e o espaço lamelar reduz para 2,68 nm.

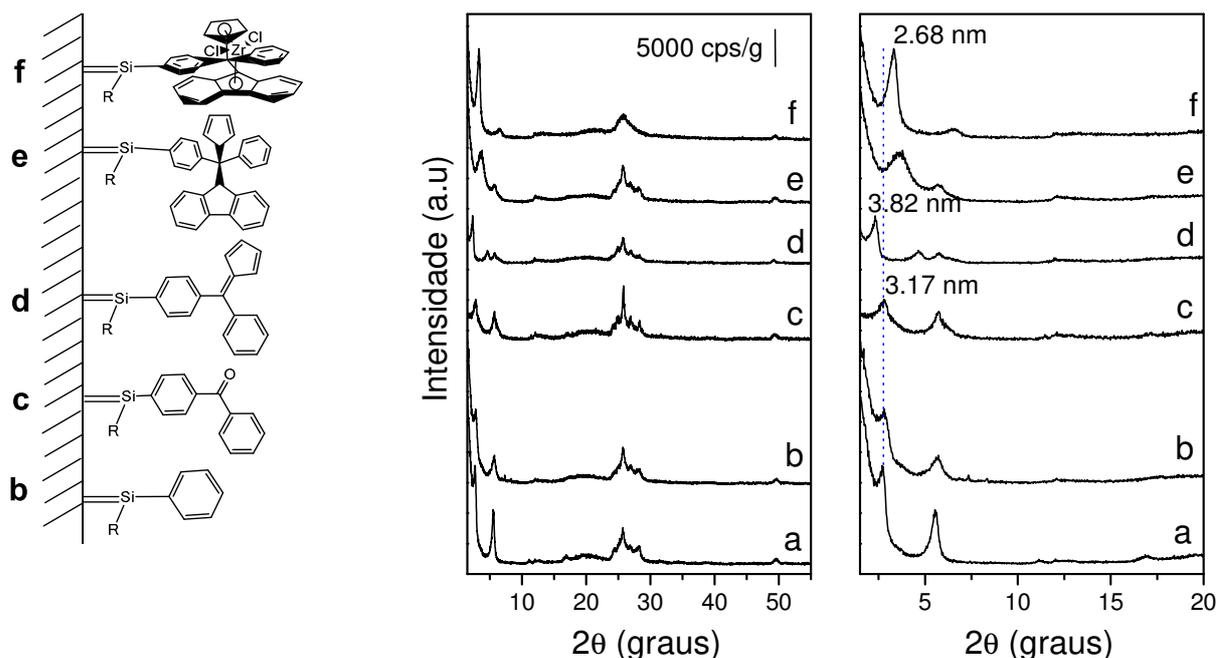
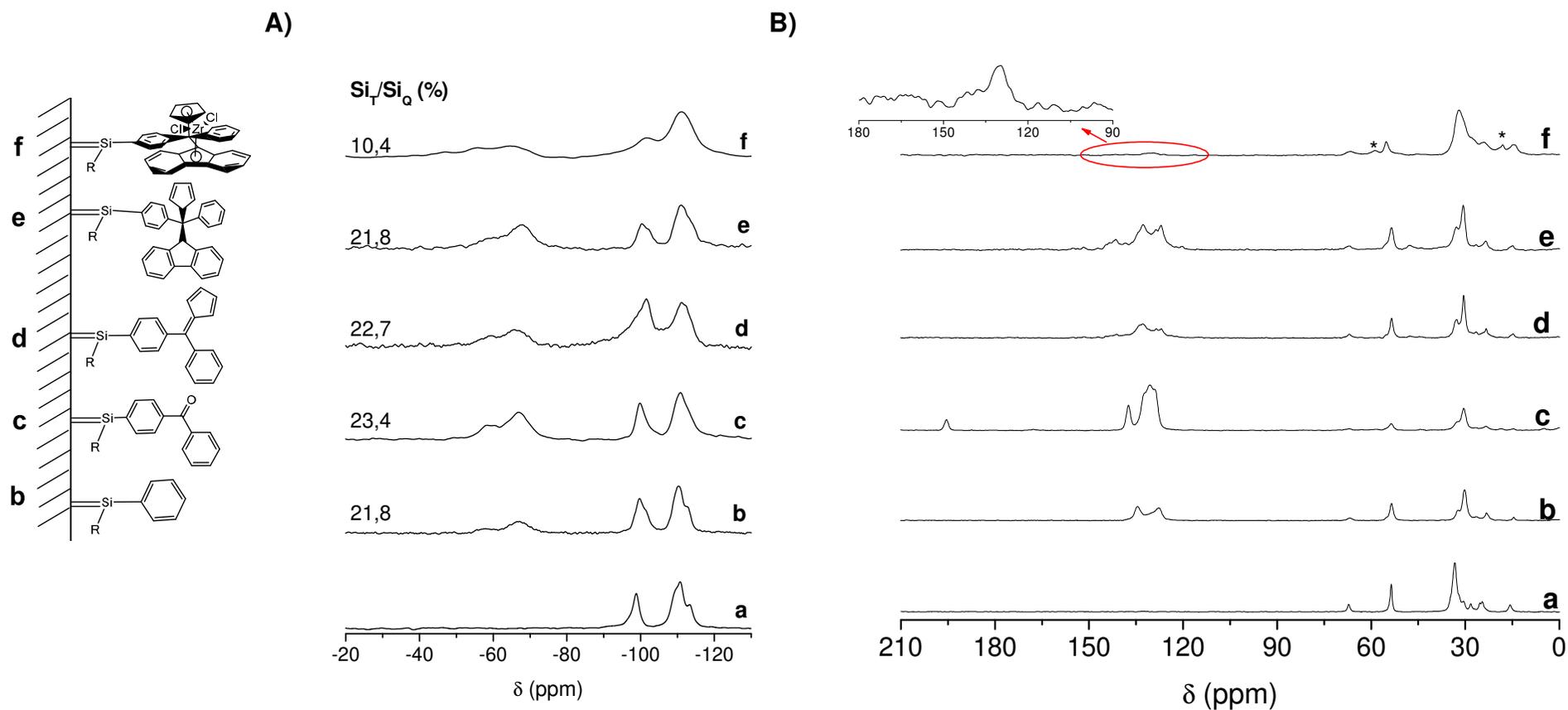


Figura 42. Difratomogramas de raios X de a) CTA-magadiita, b) fenil-CTA-magadiita, c) benzofenona-CTA-magadiita, d) difenilfulveno-CTA-magadiita, e) Ph₂C(C₅H₅)(C₁₃H₉)-CTA-magadiita e f) catalisador 4@magadiita. O gráfico à direita é uma ampliação entre 1,5 - 20 °2θ para melhor visualização.

A RMN de ²⁹Si (Figura 43A) mostra que houve diminuição dos sítios T de 22 para 10% após a adição de ZrCl₄, curva f, formando o catalisador 4@magadiita. Ainda, observa-se o aparecimento de grupos etóxi nas regiões de 18 e 58 ppm no espectro de RMN de ¹³C (Figura 43B) resultantes de uma hidrólise parcial do silano na presença de n-butilíto (pKa= 50) empregado para a adição de ZrCl₄.



De fato, o espectro de UV-Vis (Figura 44) mostra que após reação de adição de Zr, há diminuição bastante significativa das espécies orgânicas aromáticas que absorvem na região do UV-Vis, indicando que houve, de fato, lixiviação do catalisador do suporte. O catalisador 4@magadiita não apresentou atividade na polimerização de etileno e nem de propileno. Diversas condições reacionais foram testadas, porém nenhum polímero foi obtido. A solução final, após adição de metanol acidificado, foi rotoevaporada na tentativa de precipitar algum material polimérico, mas sem sucesso, provando que o complexo metalocênico é sensível as condições reacionais e acabou sendo removido da estrutura quando a metodologia *multi-step* foi utilizada.

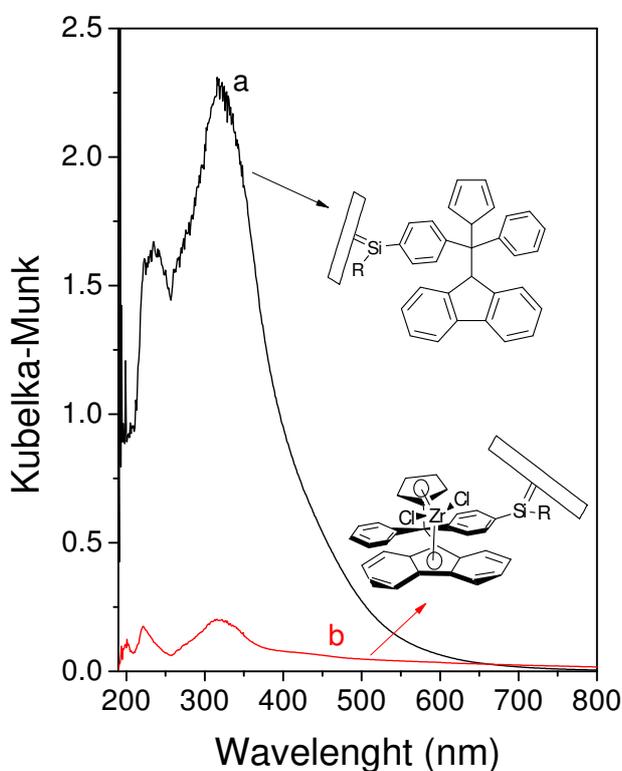


Figura 44. Espectros UV-Vis de a) $\text{Ph}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_{13}\text{H}_9)$ -magadiita e b) catalisador 4@magadiita (antes e após adição de ZrCl_4 , respectivamente). $\text{R}=\text{OH}$, OEt , $\text{O-Si}\equiv$.

2.5.4 Catalisador 5 suportado em materiais lamelares.

Os resultados até aqui apresentados apontam para a influência do suporte nos processos de polimerização catalisados pelos complexos de zircônio: a presença do suporte possui um papel de um ligante volumoso para o metaloceno, refletindo em

efeitos estéreos e eletrônicos. No final, o suporte influencia o mecanismo de reação e o tipo de polímero produzido. Os catalisadores construídos mais distantes da superfície tiveram baixa atividade na produção de PE devido à formação de uma espécie mais estável proveniente da interação com a superfície. Os catalisadores construídos muito próximos da superfície não tiveram atividade na produção de olefinas. Dois fatores estão relacionados: i) o centro metálico pode estar bloqueado em uma configuração onde a interação com a superfície do suporte é significativa ou ii) o sistema é suscetível às condições reativas e acaba sendo lixiviado da estrutura. As interações Zr-O são difíceis de eliminar nesses sistemas e estão presentes nas estratégias apresentadas neste capítulo. Ainda, uma boa estratégia de imobilização dos catalisadores deve reduzir o efeito de lixiviação das espécies ativas do suporte assim como preservar as características importantes do catalisador como a atividade, por exemplo.

Nesse sentido, para preparar um catalisador metalocênico heterogêneo eficiente, a abordagem de deposição direta do catalisador foi levada em consideração neste trabalho. Este método pode ser muito conveniente para a imobilização de metaloceno. Num processo típico, o suporte e uma solução do metaloceno são colocadas em contato sob atmosfera inerte. O complexo metalocênico reage com os grupos hidroxila da superfície do suporte e se liga à superfície através de uma ligação Zr-O-Si (reação de suporte do catalisador **5**). Um bom desempenho do catalisador pode ser alcançado com esta estratégia.^{73,123}

Assim, nesta seção é discutido o comportamento do catalisador $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_{29}\text{H}_{36})(\text{N}^t\text{Bu})\text{ZrCl}_2$ (**5**, Oct-amido) após reagir com diferentes suportes lamelares. A Fig. 45A e B exibem os difratogramas de raios X dos suportes lamelares magadiita e n-alkil-AIPO-kan, respectivamente, antes e depois da ancoragem do catalisador Oct-amido. A magadiita, curva a da Figura 45A, apresenta estrutura cristalina evidenciada pelos picos finos e bem definidos na região de $5,74^\circ$ (1,54 nm), $11,46^\circ$ (0,77 nm) e $17,12^\circ$ (0,52 nm) correspondentes aos planos de difração (001), (002) e (003), respectivamente. Além disso, os sinais entre 23° e 30° 2θ indicam a natureza cristalina das lamelas. Após reação de adição do catalisador, curva b, observa-se que o arranjo lamelar do material foi mantido e não há esfoliação quanto ao empilhamento das lamelas como observado abaixo de 5° 2θ .

O perfil de difração da n-alkil-AIPO-kan, por sua vez, curva a da Figura 45B, apresenta picos finos e característicos em $3,2^\circ$ 2θ (2,72 nm), $6,4^\circ$ 2θ (1,37 nm) e $9,7^\circ$

2θ (0,91 nm) que correspondem aos planos (001), (002) e (003), respectivamente. Após a reação com o catalisador Oct-amido (curva b da Figura 45), observa-se o alargamento desses picos, ocasionado pela acomodação da nova espécie orgânica na região interlamelar.

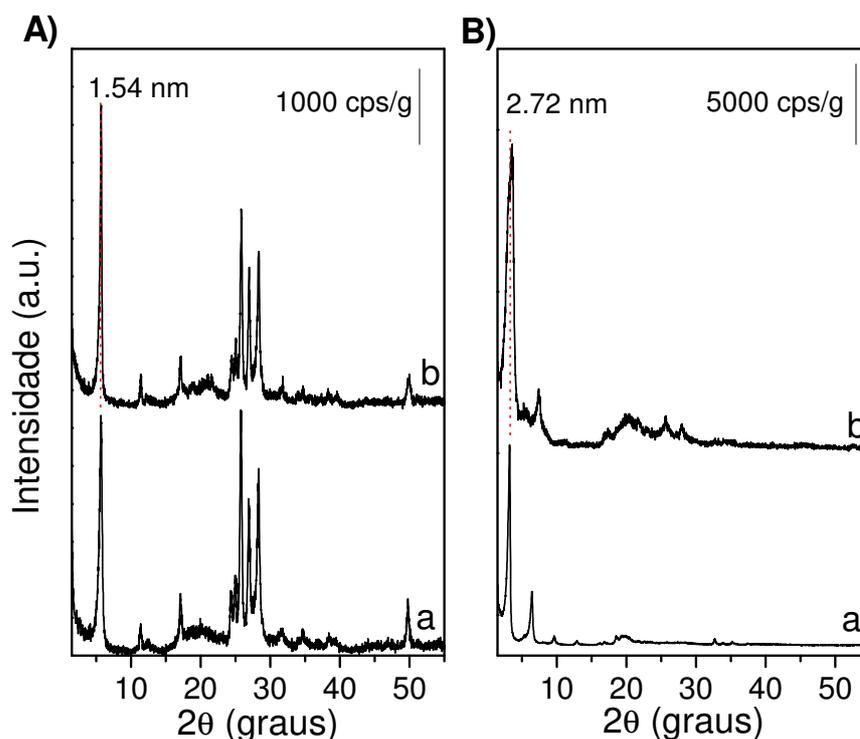


Figura 45. Difratoogramas de raios X da A) magadiita e B) n-alkil-AIPO-kan antes (a) e após (b) adição do catalisador Oct-amido.

A confirmação de que o catalisador Oct-amido (**5**) está ligado à superfície de suporte, foi feita pela espectroscopia na região do UV-Vis de estado sólido (Figura 46). O espectro do catalisador **5** homogêneo (curva a) apresenta uma banda intensa com máximo em 275 nm e outra de menor intensidade na região de 310 nm. Os espectros do catalisador suportado em magadiita e n-alkil-AIPO-kan, curvas b e c respectivamente, apresentam um claro deslocamento batocrômico das bandas LMCT. Neste caso, as bandas aparecem na região de 320 até 540 nm. Esse deslocamento significa menor energia necessária para transferência de carga na transição eletrônica do anel aromático para o Zr, indicando um aumento na deficiência eletrônica do metal ao se formar a ligação Zr-O-suporte.^{119,124,125}

A presença de uma banda em 220 nm após a reação com os suportes, mostra que a ligação Zr-O foi formada, indica que o catalisador está ligado à superfície da magadiita e da n-alkil-AIPO-kan. A banda de absorção nesta região foi relatada para silicas mesoporosas contendo zircônio ¹²⁵⁻¹²⁸ e geralmente é atribuída à transferência de carga ligante-metal (LMCT) de um O²⁻ para um íon Zr⁴⁺ em uma configuração tetraédrica.

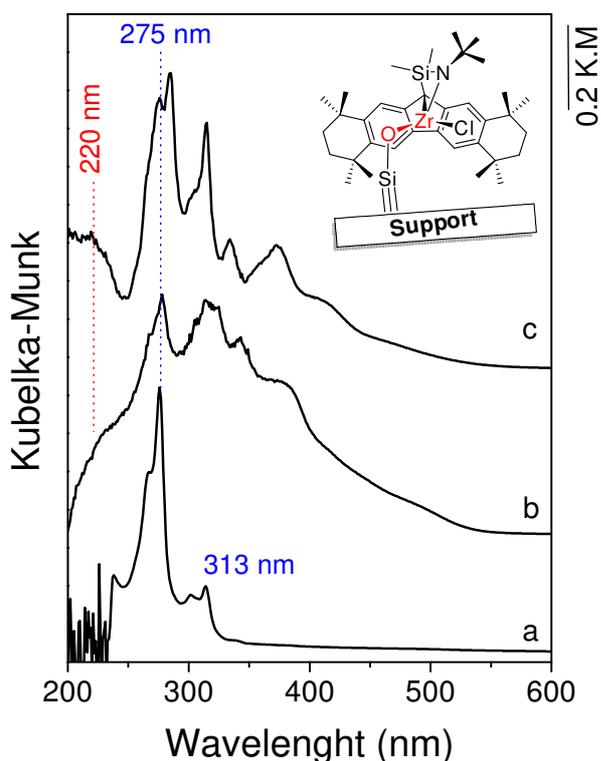


Figura 46. Espectros na região do UV-Vis do catalisador **5** homogêneo em CHCl₃ (a), **5**@magadiita (b) e **5**@n-alkyl-AIPO-kan (c).

Uma vez que o catalisador **5** foi ancorado nos suportes, prosseguiu-se com as reações de polimerização de etileno. Os resultados referentes aos polímeros feitos por **5**, **5**@n-alkyl-AIPO-kan e **5**@magadiita estão mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Polimerização de etileno empregando o catalisador **5**.

Catalisador	Atividade (kg _{PE} /mol Zr·h)	T _M (°C)	M _w ^b (g/mol)	Ramificações ^c		
				N _E	N _L	N _T
5 Homogêneo	2.120	112	1.048	6,3	39,5	45,8
5@Magadiita	599	135	20.036	0	0	0
5@Magadiita ^a (+ 1,6 mmol de 1-octeno)	340	122	-	0	0	0
5@Magadiita ^a (+ 3,2 mmol de 1-octeno)	40	125	-	0	0	0
5@n-alkyl-AIPO-kan	750	134	-	0	0	0

Condições: As polimerizações foram realizadas a 5,5 bar de etileno, 60 °C durante 10 min, com 25 mL de tolueno, 3,3 μmol de Zr e 1000 equivalentes de MAO. ^a Copolimerização feitas nas mesmas condições, com a adição de 1-octeno ao reator juntamente com o solvente.

^b Estimado por RMN de ¹H utilizando a técnica DOSY.

^c Número de grupos etil (N_E), grupos ≥ n-hexil (N_L) e ramificações totais (N_T) por 1000 carbonos.

A concentração de Zr em 5@magadiita e 5@n-alkyl-AIPO-kan foi determinada igual à 0,0455 e 0,0555 mmol de Zr/g de sólido. Foi calculado pela diferença entre a quantidade de catalisador adicionado e a quantidade de catalisador remanescente em solução após a reação, usando espectroscopia UV-Vis.

A polimerização de etileno utilizando o catalisador **5** homogêneo, nas condições empregadas, têm uma atividade de cerca de 2.000 kg de PE/mol_{Zr}·h) e resulta em PE cuja temperatura de fusão é de 112 °C. A produção de ramificações na cadeia principal do PE é uma das características mais importantes deste catalisador: ele é capaz de produzir PE altamente ramificado e de baixo M_w (~1.000 g/mol) a partir de uma fonte de etileno puro, sem a adição de comonômeros. Pode-se observar que os catalisadores suportados apresentaram atividades mais baixas em comparação com o catalisador em fase homogênea, possivelmente devido ao impedimento estereo causado pelas lamelas, dificultando a difusão do monômero até o sítio catalítico e, como consequência, bem como alguma desativação bimolecular da interação catalisador-suporte.

As temperaturas de fusão dos polímeros preparados pelos catalisadores suportados aumentaram para 134-135 °C. Isto é devido a uma ausência de qualquer ramificação na cadeia polimérica como observado pela RMN de ¹³C (Figura 47). Este resultado é bastante surpreendente. Este catalisador, uma vez ativado pelo

cocatalisador MAO, mesmo contido entre as lamelas do suporte é capaz de mudar radicalmente o mecanismo e forçar a produção de PE linear apenas. Além disso, observa-se o aumento da M_w para ~ 20.000 g/mol. A M_w do polímero determina as propriedades dos polímeros, portanto, para aplicações estruturais como embalagens e tubulações por exemplo, o polímero deve ter uma massa molecular muito maior do que 10.000 g/mol.^{7,8} No entanto, para filmes finos ou graxas por exemplo, o polímero ou oligômero de baixa M_w é adequado como no caso onde o PE é sintetizado por **5** em fase homogênea.

Ao suportar o catalisador **5** em suportes inorgânicos, duas situações podem ocorrer: i) o sítio ativo torna-se estericamente impedido e não aceita mais α -olefinas volumosas geradas *in-situ* para produzir ramificação ou ii) o suporte afeta o mecanismo pelo qual o catalisador faz a reação de β -eliminação de H. Para ajudar a elucidar se o suporte está afetando a etapa de β -eliminação de H do mecanismo ou se o suporte está dificultando o acesso ao sítio ativo e impedindo que as α -olefinas geradas *in-situ* sejam inseridas na cadeia polimérica, foi realizada a copolimerização de etileno e 1-octeno. Se o comonômero se inserir como uma ramificação hexil, então o suporte está influenciando como o catalisador faz os macromonômeros *in-situ*. No entanto, se apenas polietileno linear for produzido, o sítio ativo está impedido estericamente pelo suporte. Os ensaios de polimerização com 1-octeno são mostrados na Tabela 6. Nenhuma ramificação é observada quando 1-octeno é adicionado à reação. Isso indica, então, que o suporte está dificultando o acesso do comonômero ao sítio ativo, impedindo que quaisquer α -olefinas, *in-situ* ou *ex-situ* (1-octeno), na cadeia polimérica do PE.

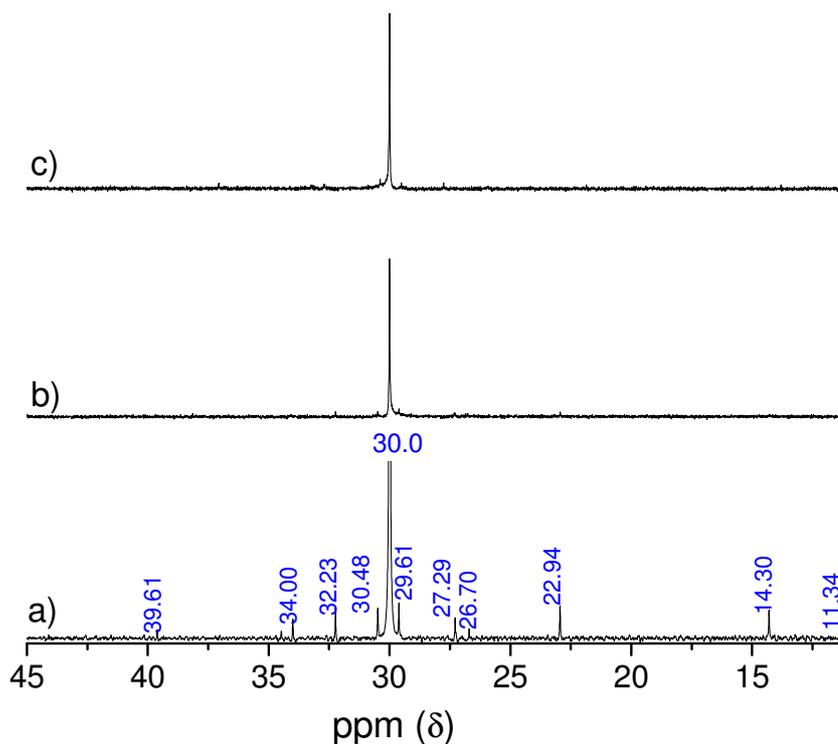


Figura 47. Espectros de RMN de ^{13}C dos polímeros produzidos pelo catalisador **5** homogêneo (a), **5@magadiita** (b) e **5@n-alkyl-AIPO-kan** (c).

As imagens de microscopia dos polímeros produzidos por **5**, **5@magadiita** e **5@n-alkyl-AIPO-kan** são mostradas na Figura 48. O PE sintetizado pelo catalisador em fase homogênea (Figuras 48A e B) apresenta morfologia do tipo escamas. Os polímeros se formam de maneira bastante diferente quando comparados ao PE produzido a partir do catalisador suportado. O PE produzido por **5@magadiita** (Figura 48C e D) e **5@n-alkyl-AIPO-kan** (Figura 48E e F) apresentam uma superfície plana com vários defeitos. Uma visão mais próxima da imagem mostra um pedaço de placa do suporte magadiita (Figura 48D) enquanto que o PE obtido a partir de **5@n-alkyl-AIPO-kan** mostra uma superfície mais defeituosa. Essas imagens mostram que os suportes influenciam significativamente a maneira como o polímero se forma durante a polimerização.

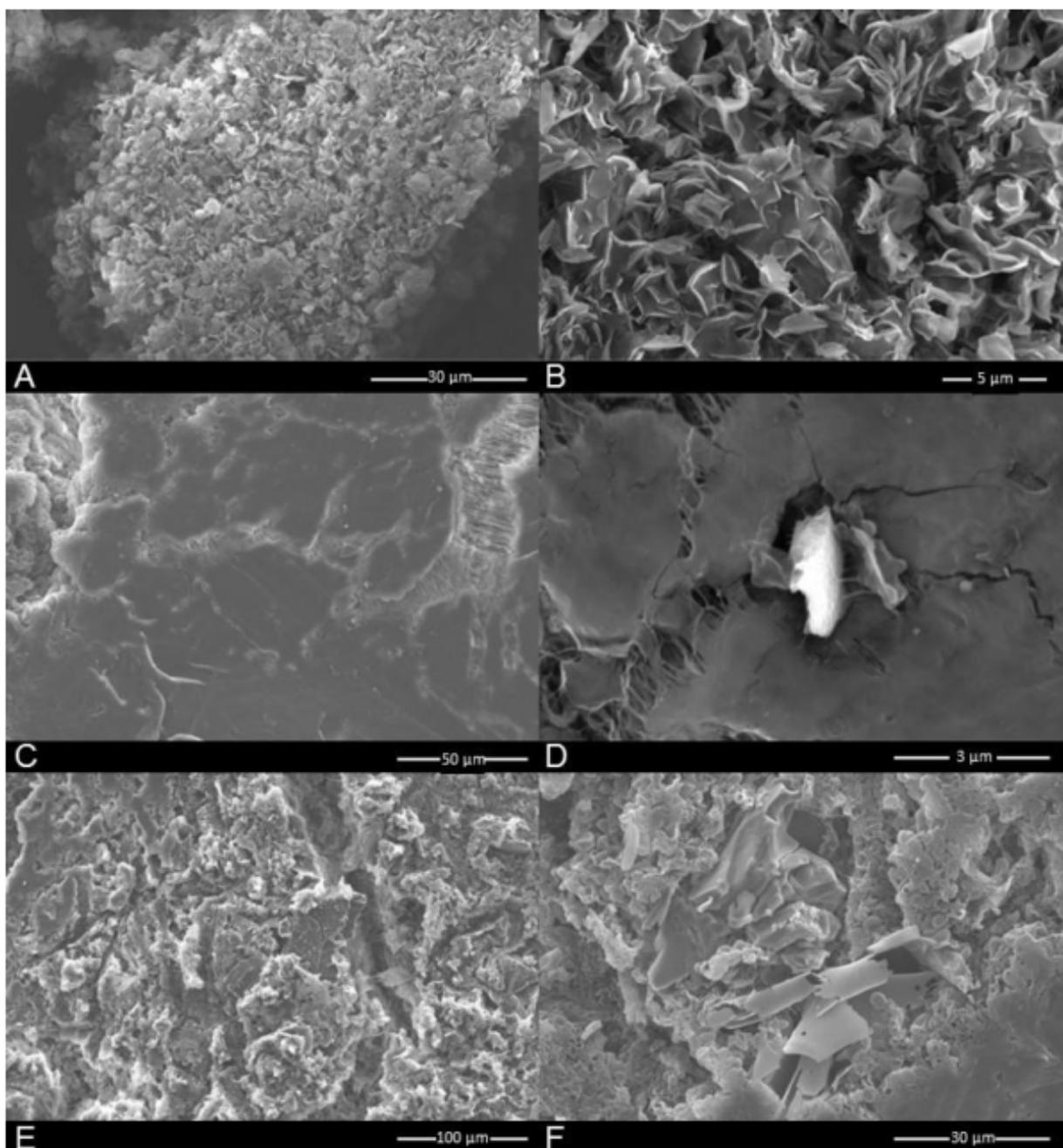


Figura 48. Imagens de microscopia do PE produzido por 5 homogêneo (A e B), por 5@magadiita (C e D) e por 5@n-alkyl-AlPO-kan (E e F). As imagens B, D e F são aproximações das imagens A, C e E, respectivamente. Imagens dos polímeros como obtidos, depositados diretamente sobre a fita de carbono.

2.5.5 As estruturas 2D e 3D e as estratégias de imobilização de catalisadores de polimerização de olefinas.

O que diferencia os zirconocenos de outros catalisadores é que a unidade de zirconoceno é capaz de realizar reações seletivas de formação de ligação carbono-carbono devido à sua capacidade de estabilizar alcinos e alcenos.¹²⁹ Transformar esses catalisadores em sistemas heterogêneos associa os benefícios da catálise heterogênea, como a reciclabilidade, com o controle fornecido pelo catalisador do tipo *single-site* do sistema homogêneo. Existem muitas estratégias propostas para gerar catalisadores heterogêneos, não só para zirconocenos, mas para complexos metálicos como o catalisador de rutênio de Grubbs⁸⁹, o catalisador RuCl_3 ancorado em sílica funcionalizada para oxidação de álcoois benzílicos¹³⁰, catalisadores de W, Mo, Re e complexos organometálicos de Ru¹³¹ entre outros. A formação de ligações covalentes entre a superfície do suporte e os complexos metálicos é um desafio. Nos complexos de zirconoceno bem como para outros complexos organometálicos, a imobilização pode ser alcançada pela reação do complexo previamente preparado com o suporte ou através da ancoragem do complexo através de ligações covalentes entre a superfície de suporte e um dos ligantes do complexo.^{24,85-93} As imobilizações através de interações não covalentes, como as iônicas ou fisissorção, por exemplo, são menos comuns devido ao maior grau de lixiviação.

No caso dos zirconocenos, quando aplicado para a polimerização, independentemente do tipo de ancoragem utilizada, os complexos, bem como o metal zircônio, ficam retidos na cadeia final do polímero. Assim, se o catalisador não se desativar e for suficientemente estável nas condições de reação, a escolha do suporte pode permitir a formação de compósitos poliméricos interessantes.

A presença do suporte próximo ao metaloceno desempenha o papel de um ligante volumoso, causando efeitos estéreos e eletrônicos de menor ou maior ordem, que acabam influenciando o acesso dos monômeros ao sítio ativo assim como as propriedades do compósito final. O modo como o catalisador é construído sobre o suporte inorgânico influencia na atividade do mesmo como visto neste Capítulo. O catalisador construído próximo à superfície do suporte mesoporoso, como 1@MCM-41, empregando a estratégia de *grafting* do fluorenilsilano, não teve atividade na produção de olefinas. Uma das razões é que o sistema pode adquirir configurações do tipo *face-down* ou *face-up* com a superfície devido à proximidade com a superfície.

Uma opção para reduzir tais configurações é sintetizar o complexo metálico afastado da superfície usando um grupo orgânico como espaçador. De fato, quando esta estratégia é empregada (como na síntese do catalisador 2@MCM-48), o sistema foi ativo para a polimerização de etileno (350 kg de PE/mol_{Zr}·h). No entanto, um complexo orgânico mais volumoso como o catalisador 3@MCM-41 pode dificultar o acesso dos monômeros nos poros do suporte onde os sítios ativos estão e, portanto, a atividade é reduzida.

Além do efeito de impedimento estérico, os poros restritos do suporte forçam o centro metálico do complexo a interagir com o grupo -OH da superfície do suporte, ao custo da flexibilidade da cadeia orgânica do grupo aminopropil. As proporções molares Cl/Zr das amostras 2@MCM-41 e 3@MCM-41 são 1,2/1,0 e 1,6/1,0, respectivamente, o que evidencia o efeito de confinamento e possível ligação de algumas espécies de zircônio com a superfície. Em uma situação ideal, onde não ocorre nenhuma interação com a superfície, a proporção deveria ser 2/1. As espécies de zircônio monocloradas encontradas para esses catalisadores indicam que o centro de metal interage com os grupos -OH da superfície do suporte. Isso não é inesperado uma vez que o complexo foi construído no interior dos poros dos sólidos mesoporosos como os dados das isotermas de N₂ mostram pelo espessamento de suas paredes após a construção dos catalisadores.

Se a região interna do suporte onde o catalisador é construído pode ser expandida, como no caso do suporte lamelar magadiita, a flexibilidade da cadeia orgânica do aminopropil, e consequente interação do centro metálico com a superfície, não é tão extensa e a performance do catalisador pode ser melhorada. Isto é o que acontece quando 2 é construído na superfície da magadiita. A performance catalítica de 2@magadiita na síntese de polietileno quase duplicou em comparação com o mesmo complexo de zircônio 2@MCM-48.

Estes resultados indicam que para que a polimerização ocorra no catalisador em fase heterogênea, os monômeros devem penetrar na estrutura e acessar os centros metálicos. Assim, a porosidade da estrutura sólida deve auxiliar a reação de polimerização, se houver espaço suficiente para fazê-lo. Nos casos aqui estudados, os sólidos mesoporosos MCM-41 e MCM-48 causam restrição das cadeias orgânicas dentro dos poros, na maioria dos casos, levando ao bloqueio dos complexos de zircônio na superfície. Os ambientes mais flexíveis, como o dos suportes lamelares, possibilitam desenvolver sistemas catalíticos controláveis: o catalisador Oct-amido (5)

foi suportado em dois suportes lamelares (magadiita e n-alkil-AIPO-kan) e produziu PE linear, completamente diferente do que ocorre quando o mesmo catalisador é empregado em sistema homogêneo. Estes resultados de polimerização utilizando Oct-amido (5) suportado abrem precedentes para o controle do grau de ramificação na cadeia do PE usando catalisadores heterogêneos.

2.6 Conclusões Parciais

Diferentes estratégias de imobilização de complexos de zircônio foram investigadas e os catalisadores heterogêneos sintetizados foram testados na polimerização de olefinas. As estruturas 2D e 3D foram funcionalizados com amina primária e utilizadas como suportes para catalisadores de polimerização; o grupo aminopropil foi utilizado como ponte entre a superfície do suporte e o complexo de zircônio. Outras estratégias testadas foram o *grafting* do fluoreno como forma de construção direta na superfície da MCM-41. A ancoragem direta de catalisadores homogêneos também foi realizada.

A partir dos resultados de polimerização de etileno utilizando metilaluminoxano como cocatalisador, alguns aspectos principais devem ser destacados quando os catalisadores são imobilizados. A ligação covalente do complexo deve ser feita distante do centro metálico para que a coordenação e inserção de olefinas ocorra. Devido à presença de uma cadeia flexível, o centro metálico pode interagir com os grupos silanóis da superfície inorgânica (confirmado por UV-Vis dos sólidos finais) e o acesso dos monômeros de etileno e/ou macromonômeros ao centro Zr^{4+} é dificultada, levando a atividades mais baixas e a produção de PE pobre em ramificação. De fato, a atividade de 2@magadiita (656 kg PE/mol Zr ·h), cujos espaços interlamelares são expansíveis, são expressivamente superiores à atividade de 2@MCM-48 (353 kg PE/mol Zr ·h) e ao catalisador 3@MCM-41 (30 kg PE/mol Zr ·h) onde os catalisadores estão restritos nos poros. Nos três casos, os catalisadores produziram HDPE com temperaturas de fusão na faixa de 130-135 °C.

Construir o catalisador muito próximo à superfície é desafiador. O *grafting* de fluoreno diretamente na superfície do suporte levou o catalisador 1@MCM-41 a adquirir uma configuração *face-down* indesejada com a superfície. Uma vez que o centro do metal se encontra nesta configuração, sua liberdade conformacional é restrita, impedindo a coordenação do monômero e não pode ser obtido nenhum

polímero nesse caso. Ainda, o catalisador deve ser quimicamente estável e não ser lixiviado durante seu preparo ou uso catalítico, como aconteceu com o catalisador 4@magadiita, visto por RMN e UV-Vis, imediatamente após a adição de Zr.

Suportar o catalisador Oct-amido (**5**) sobre suportes inorgânicos afeta o sítio ativo e muda a forma como o catalisador polimeriza etileno e propileno. Uma vez que o catalisador foi suportado nos suportes lamelares magadiita e n-alkil-AIPO-kan, o sítio ativo ficou estericamente impedido e o catalisador não pode mais incorporar as α -olefinas produzidas *in-situ* na cadeia polimérica do PE. Isto foi demonstrado tanto pelo aumento das temperaturas de fusão quanto pela falta de sinais atribuídos às ramificações no espectro de RMN de carbono.

Compreendida as diferentes metodologias, a de reação do suporte com o catalisador metalocênico previamente sintetizado (como a realizada com o catalisador **5**) é a mais viável e, portanto, foi investigado o efeito da natureza do suporte nas características e propriedades do compósito polimérico final. Assim, o preparo de nanocompósitos de PE e PP também foram investigados outros catalisadores homogêneos suportados assim como o uso de cocatalisadores de alquilalumínio suportados que serão abordados nos Capítulos 3 e 4, respectivamente.

CAPÍTULO 3**3. ANCORAMENTO DOS COMPLEXOS ORGANOMETÁLICOS****3.1 Contextualização**

Do ponto de vista técnico, os processos industriais de polimerização em lama (*slurry*) exigem que o catalisador ou cocatalisador sejam heterogeneizados em um suporte como a sílica ou alumina, por exemplo. Quase 90% de todas as poliolefinas são feitas de catalisadores heterogêneos.¹⁶ Entre os fatores que tornam esses catalisadores interessantes para a síntese em grande escala de poliolefinas é que eles podem produzir polímeros com PDIs maiores, o que torna os polímeros mais fáceis de processar, por exemplo. Os polímeros de menor massa molecular atuam como plastificantes para os materiais de maior massa molecular e isso facilita o processamento do polímero como a extrusão.²⁰ Além disso, os catalisadores heterogêneos evitam o entupimento do reator. Quando os catalisadores homogêneos são usados em reatores industriais de HDPE, o produto de polímero se incrusta nas paredes dos reatores e sua remoção é difícil.¹³²

Por outro lado, os catalisadores homogêneos, como os metallocenos, são mais fáceis de estudar, também podem produzir melhores propriedades mecânicas porque fabricam polímeros com PDIs estreitos e têm melhor controle sobre a estereoquímica do polímero.^{29,132,133} Em relação ao controle estereoquímico do polímero, a polimerização de propileno por metallocenos é um processo fascinante que vem sendo explorado para preparar polipropilenos com diferentes taticidades.^{134,135} O design do sistema metalocênico com relação aos ligantes em torno do centro metálico leva a polipropilenos atáticos, isotáticos, sindiotáticos, hemiisotáticos assim como a

combinação de blocos isotáticos-atáticos. Por exemplo, **I**/MAO (Figura 49) é seletivo para a síntese de polipropileno sindiotático; **II**/MAO é seletivo para a síntese de polipropileno hemisotático e **III**/MAO é seletivo para a síntese de polipropileno isotático. Uma característica comum dos polímeros que **I**, **II** e **III** produzem é que os estereocentros têm a mesma estereoquímica relativa (indicada por grupos metil em **negrito**).^{37,38,45,47,136,137} Ou seja, a estereoseletividade para a inserção de monômeros é controlada pelos ligantes do metaloceno, pequenas variações nestes grupos são capazes de produzir PP completamente diferentes.

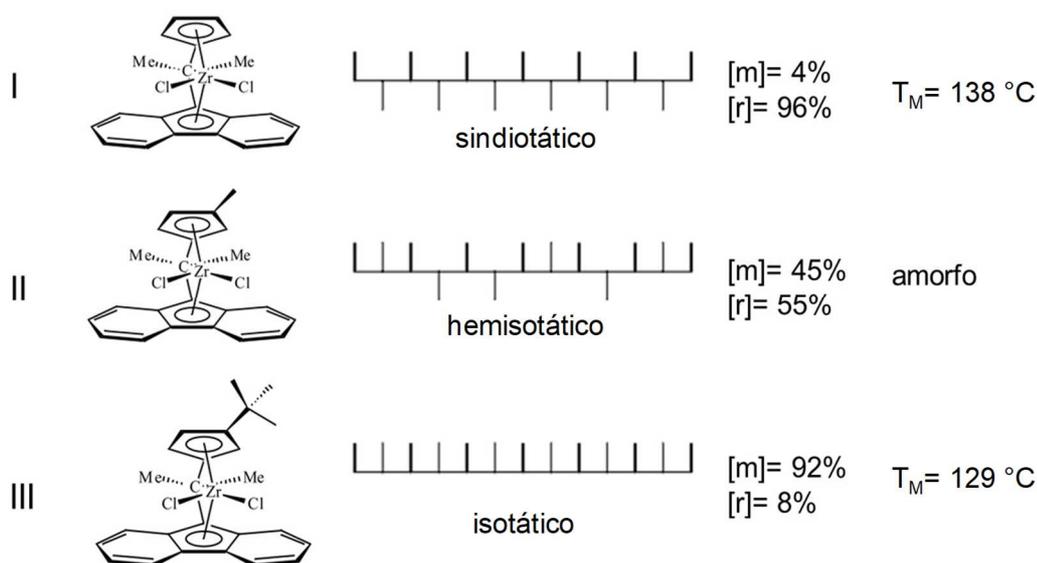


Figura 49. A polimerização de propileno com MAO e **I**, **II** e **III** fornece polipropileno sindiotático, hemisotático e isotático, respectivamente. [m]= grupos metil com orientação meso e [r]= grupos metil com orientação racêmica (Ver seção 1.2.4).

Muitos sistemas análogos têm sido desenvolvidos com propriedades melhoradas no que diz respeito à sindioseletividade, à atividade, a massa molecular e à temperatura de fusão do polímero. Recentemente, Miller e colaboradores^{31,47,99} vem desenvolvendo catalisadores estereoseletivos para polimerização de propileno, controlando a "aleatoriedade" dos estereocentros através da modificação da estrutura do grupo fluorenil do catalisador **6** (Figura 50). Variando os substituintes no grupo ciclopentadienil ou no grupo fluorenil, a estereoseletividade do sítio ativo pode ser modulada. Em particular, a modificação do impedimento estéreo no ligante fluorenil, como no catalisador **7** (Figura 50), proporciona polipropilenos altamente sindiotáticos ([r] > 99%) e maiores temperaturas de fusão (153-154°C).

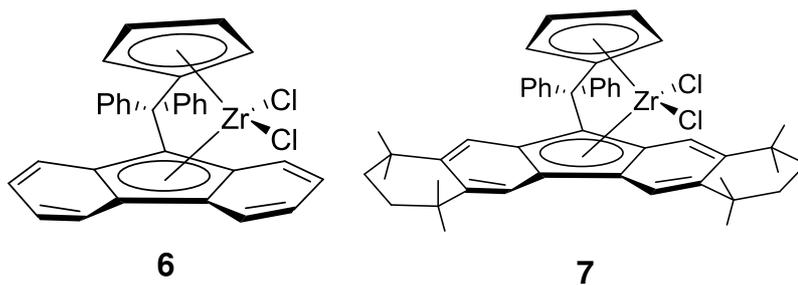


Figura 50. Catalisadores $\text{Ph}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{ZrCl}_2$ (**6**) e $\text{Ph}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_{29}\text{H}_{36})\text{ZrCl}_2$ (**7**).

Além da modificação dos substituintes, o ancoramento desses catalisadores a um suporte inorgânico pode gerar um novo ambiente químico para polimerização, podendo esse suporte atuar como um substituinte e afetar o controle estereoquímico do polímero. No Capítulo 2 ficou demonstrado que quando o metalloceno **5** está suportado (Figura 23), as reações de polimerização ocorrem em um ambiente confinado diferente daquele na ausência do suporte. Isso exige que o ambiente ao redor do metalloceno imobilizado disponha de interações eletrônicas e de fatores estéreis que possam afetar a atividade catalítica e conferir as propriedades controláveis ao polímero obtido.

A última estratégia empregada no Capítulo 2, a reação direta do catalisador previamente sintetizado com os suportes lamelares, mostrou-se interessante, resultando em sistemas ativos para polimerização de olefinas. O desempenho do metalloceno imobilizado, tanto em termos de atividade quanto de propriedades, pode ser igual ou distinto daquele encontrado no processo de polimerização com o catalisador análogo homogêneo. Ainda, os catalisadores do tipo **6** e **7** são muito investigados na polimerização homogênea. No entanto, poucos são os trabalhos que investigam o comportamento destes sistemas quando imobilizados em suportes mesoporosos ou lamelares. Frente a isso, neste capítulo propõe-se a investigação dos suportes de natureza 2D e 3D e de diferentes composições nas reações de polimerização de propileno empregando os catalisadores **6** e **7** suportados.

3.2 Preparo dos catalisadores homogêneos imobilizados em suportes 2D e 3D.

3.2.1 Síntese dos suportes inorgânicos 2D e 3D.

A síntese de MCM-41⁹⁴, Na-magadiita⁶³, [Al]-magadiita¹³⁸ e n-alkil-AIPO-kanemita $(\text{AlPO}_3(\text{OH})_2[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2]_{0.43}[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]_{0.57})^{74}$ seguiram procedimentos previamente desenvolvidos pelo nosso grupo. Para síntese de MCM-48, o procedimento descrito por Castruita *et al.*⁹⁶ foi seguido. Todos os sólidos foram pré-tratados à 150-200 °C sob vácuo ($\sim 10^{-5}$ mbar) por 12h antes das modificações orgânicas. A concentração de cada espécie alquilamônio presente no espaço interlamelar da n-alkil-AIPO-kan foi determinada por análise elementar de carbono e nitrogênio com base nas seguintes considerações:

$$x\left(\frac{C}{N}\right)_{\text{but}} + y\left(\frac{C}{N}\right)_{\text{dod}} = \left(\frac{C}{N}\right)_{\text{CHN}} \quad \text{Equação 1}$$

$$x + y = 1 \quad \text{Equação 2}$$

3.2.2 Preparo dos catalisadores 6 e 7.

Os catalisadores homogêneos $\text{Ph}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{ZrCl}_2$ (**6**) e $\text{Ph}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_{29}\text{H}_{36})\text{ZrCl}_2$ (**7**) foram preparados previamente como descrito por Miller *et al.*⁴⁷ sem modificações no procedimento. A reação de ancoramento dos catalisadores aos suportes inorgânicos foi realizado como ilustrado na Figura 51. Os suportes, previamente tratados, foram transferidos para um sistema Swivel Fritz e uma quantidade desejada de catalisador foi adicionado (na razão molar Zr/2Si ou Zr/Al_{AIPO} igual a 0,30). Em seguida, éter dietílico foi condensado a -78 °C e a reação mantida sob agitação durante 12h à temperatura ambiente sob N₂. O sólido final foi obtido após inversão do sistema Swivel Fritz para filtração e lavagem com éter dietílico, seguido de secagem a vácuo. O catalisador final foi nomeado 6@(nome do suporte) ou 7@(nome do suporte) e armazenados no interior da glovebox.

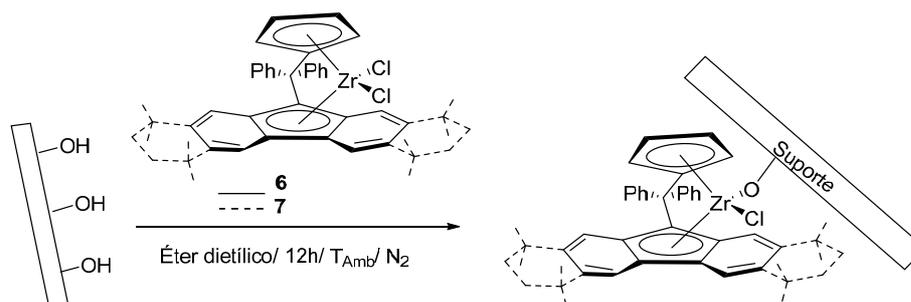


Figura 51. Ancoramento dos catalisadores homogêneos **6** e **7**.

3.3 Reações de polimerização de polipropileno.

Os procedimentos de polimerização empregados foram previamente estabelecidos e otimizados no grupo do Prof. Miller.^{31,45}

As soluções dos catalisadores foram preparadas de modo a obter a concentração final de Zr igual a 3,33 $\mu\text{mol/mL}$. O cocatalisador utilizado foi metilaluminoxano (MAO) comercial da Aldrich. A solução de MAO em tolueno (30% m/m) foi tratada sob vácuo para remoção de impurezas e solvente. Assim, o MAO sólido foi empregado nas reações de polimerização.

A um reator do tipo autoclave de vidro de 100 mL (Lab Crest) foi adicionado MAO (tipicamente, 1000 equivalentes MAO/Zr) e 3,0 mL de tolueno. Em seguida, mantendo a pressão em 9 bar, o reator foi purgado com propileno 3 vezes e, em seguida, 30 mL de propileno foram condensados a 0 °C. Após condensar o volume desejado de propileno, a mangueira do gás foi desconectada do reator. Então, 1,0 mL da suspensão do catalisador em tolueno foi injetada e a reação foi agitada por 10 min a temperatura ambiente (20-23 °C). Em seguida, após ventilação do reator, o polímero foi precipitado com uma solução de HCl em metanol (10% m/m). O PP final foi filtrado e seco a vácuo.

3.4 Caracterizações

As caracterizações foram realizadas como descritas no Capítulo 2. Neste Capítulo em particular, para quantificar a incorporação do Zr aos materiais, os sobrenadantes das reações foram analisados por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis em um espectrofotômetro Varian Cary 500, usando uma cubeta de quartzo. A concentração de zirconoceno remanescente no sólido foi calculada por

diferença em relação à concentração da solução inicial. Os resultados estão organizados na Tabela 7. Para a determinação do ϵ , uma curva de calibração de absorção versus concentração de cada catalisador em fase homogênea foi realizada e encontra-se no Anexo 1.

A morfologia dos compósitos foi investigada em um microscópio eletrônico de transmissão Libra 120 (ZEISS) equipado com um filtro OMEGA, com uma tensão de aceleração de 80 kV. As seções ultrafinas (60 nm) foram cortadas a -135 °C usando uma faca de diamante em um ultracut-cryomicrotome EM-FC6 (Leica). As imagens foram gravadas usando uma câmera CCD Olympus 14 bits com resolução de 1736 x 1032.

As medidas de densidade específica dos compósitos poliméricos foram realizadas em um picnômetro de hélio UltraPyc 1200e à temperatura ambiente. A análise dinâmico-mecânico (DMA) dos compósitos poliméricos foi realizada em equipamento Seiko DMS6100 com frequência de 1 Hz e um corpo de prova de dimensões 3,0x6,5x0,30 mm preparado por fusão do polímero à 120°C e sob pressão de 1 ton.

Tabela 7. Quantificação dos catalisadores **6** e **7** sobre as diferentes superfícies.

Suporte	$\text{Ph}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{ZrCl}_2$ (6)			$\text{Ph}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_{29}\text{H}_{36})\text{ZrCl}_2$ (7)		
	mmol de 6/ g sólido	g de 6/ g sólido	massa de catalisador injetado* (mg)	mmol de 7/ g de sólido	g de 7/ g sólido	massa de catalisador injetado* (mg)
SiO ₂	0,180	0,110	19,0	0,164	0,137	20,2
Al ₂ O ₃	0,185	0,113	18,0	0,147	0,123	22,8
AlPO-kan	0,125	0,077	30,2	0,149	0,124	22,4
[Al]-magadiita (Si/Al=16,4)	0,095	0,058	35,2	0,088	0,733	38,2
[Al]-magadiita (Si/Al=29,5)	-	-	-	0,166	0,138	20,0
Na-magadiita	0,151	0,093	22,0	0,150	0,125	22,0
MCM-41	0,139	0,085	23,9	0,100	0,083	33,8
MCM-48	0,136	0,083	24,8	0,083	0,069	40,6

*Quantidade de catalisador em fase heterogênea para se obter [Zr]= 3,33 μmol de Zr em cada reação de polimerização.

3.5 Resultados e Discussão

3.5.1 Integridade dos suportes e catalisadores após a etapa de ancoramento.

Após a reação de imobilização dos catalisadores **6** e **7**, os catalisadores heterogêneos finais foram caracterizados por DRX para avaliação da integridade dos suportes conforme mostra a Figura 52. Pode-se observar que após a incorporação dos catalisadores **6** e **7** aos suportes, suas estruturas inorgânicas foram mantidas em todos os casos.

Observa-se, no entanto, que o catalisador **6** ao ser imobilizado entre as lamelas da magadiita gera uma nova organização de espaçamento 1,33 nm, como indicada pelo pico em $6,54^\circ 2\theta$ (Figura 53, curva b). Este arranjo está relacionado ao possível empilhamento das moléculas do catalisador **6** em uma direção preferencial devido às interações entre os grupos fluoreno.

A confirmação de que o catalisador foi ligado à superfície e as interações suporte-catalisador foram analisadas por espectroscopia de absorção na região do UV-visível. As medidas foram realizadas utilizando-se os suportes precursores como branco, de modo que as bandas observadas são correspondentes exclusivamente ao metalloceno suportado. Os espectros de **7** suportados nos diferentes sólidos estão mostrados na Figura 54A-C.

O espectro de **7** homogêneo em CHCl_3 apresenta duas bandas principais, uma em 240 nm e outra em ~ 275 nm, além de um ombro de baixa intensidade e largo entre 300-380 nm, correspondentes as transferências de carga dos ligantes para o metal (LMCT). Os espectros de **7** suportado nos diferentes sólidos apresentam ainda um deslocamento batocrômico das bandas LMCT para a região de 315-350 nm além do largo ombro até 490 nm. Esse deslocamento é resultado da deficiência eletrônica do centro metálico, indicando a formação da ligação Zr-O-suporte pela abstração de um ou dois átomos de Cl do metalloceno. Ainda, a nova banda de absorção que surge entre 220-230 nm é atribuída à LMCT de O^{2-} para Zr^{4+} em uma configuração tetraédrica.^{119,139,124} Os espectros de **6** estão no Anexo 2 e apresentam o mesmo comportamento.

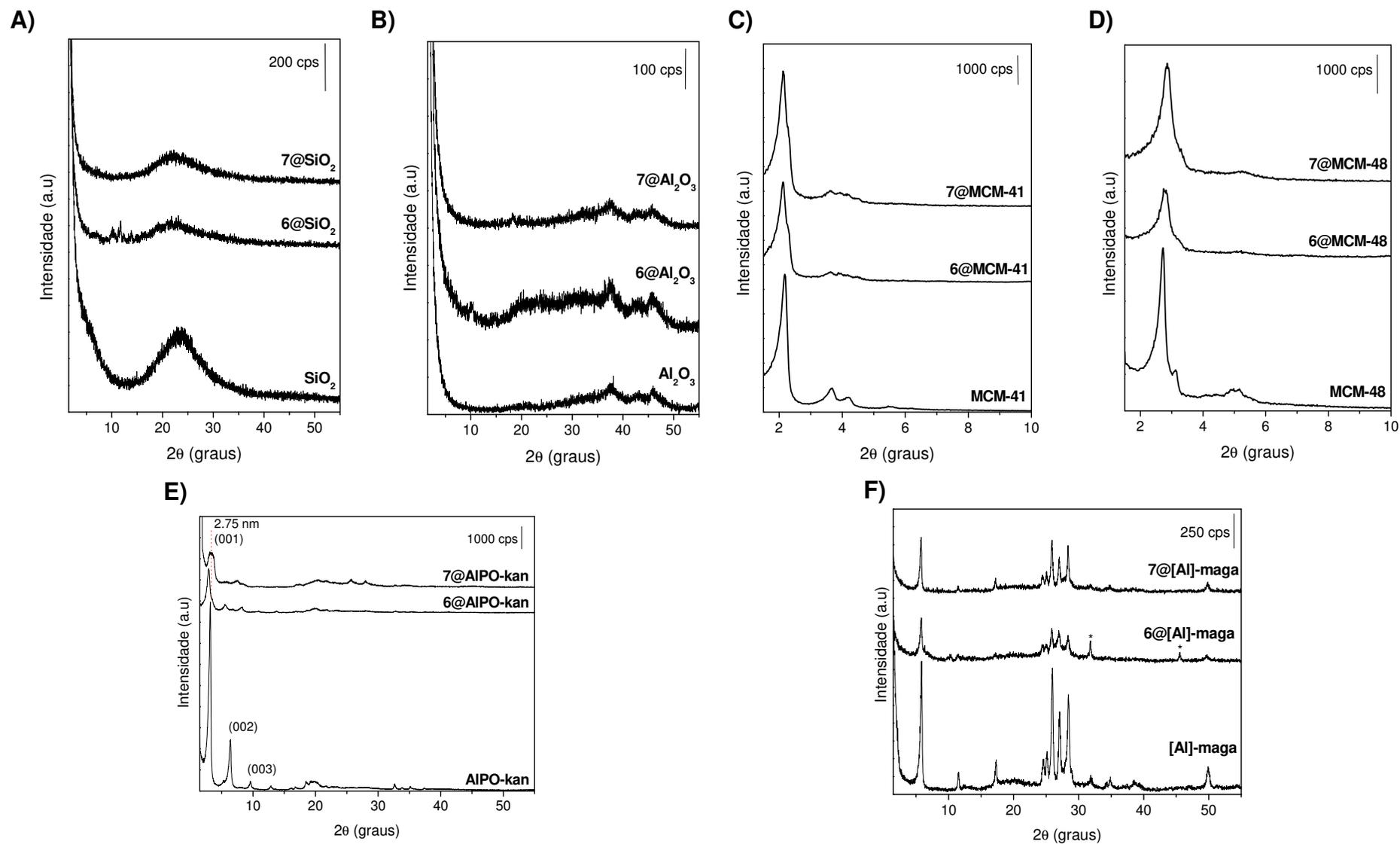


Figura 52. Difratomogramas de raios X dos suportes antes e após reação com **6** e **7**. *Picos referentes a ZrO_2 formado devido a exposição ao ar durante a análise.

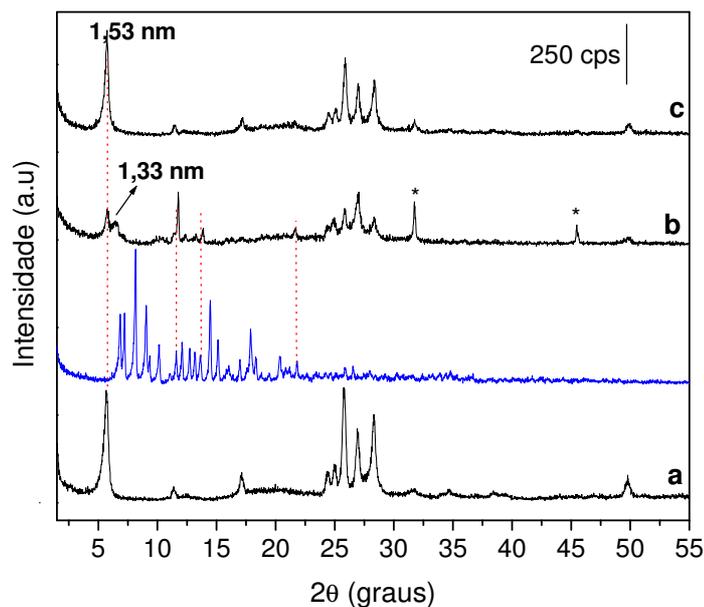


Figura 53. Difratogramas de raios X da magadiita antes (a) e depois do ancoramento de **6** (b) e **7** (c). *Picos referentes a ZrO_2 formado devido a exposição ao ar durante a análise.¹⁴⁰ A curva em azul refere-se ao catalisador **6** não suportado.

A análise termogravimétrica dos suportes ancorados também foi realizada e os gráficos mostrados na Figura 55 ilustram o comportamento do catalisador **7**. Os termogramas do catalisador **6** estão no Anexo 3 e as mesmas explicações se aplicam. Observa-se que o catalisador em fase homogênea **7** (curva a) inicia sua degradação em 260 °C e a faixa de degradação se estende até 770 °C. Ao imobilizar o catalisador **7**, ocorrem basicamente dois estágios de perda de massa: i) observa-se que a faixa de degradação de **7** reduz para 270 – 650 °C, indicando que o suporte tem um efeito pró-degradante para o catalisador **7** e ii) observa-se uma segunda perda de massa abaixo de 200 °C referente à água dos suportes. Na Tabela 8 estão compilados os valores obtidos pela análise térmica dos conteúdos da fase orgânica. Os valores estão próximos aos obtidos pela técnica de UV (descrita na Tabela 7).

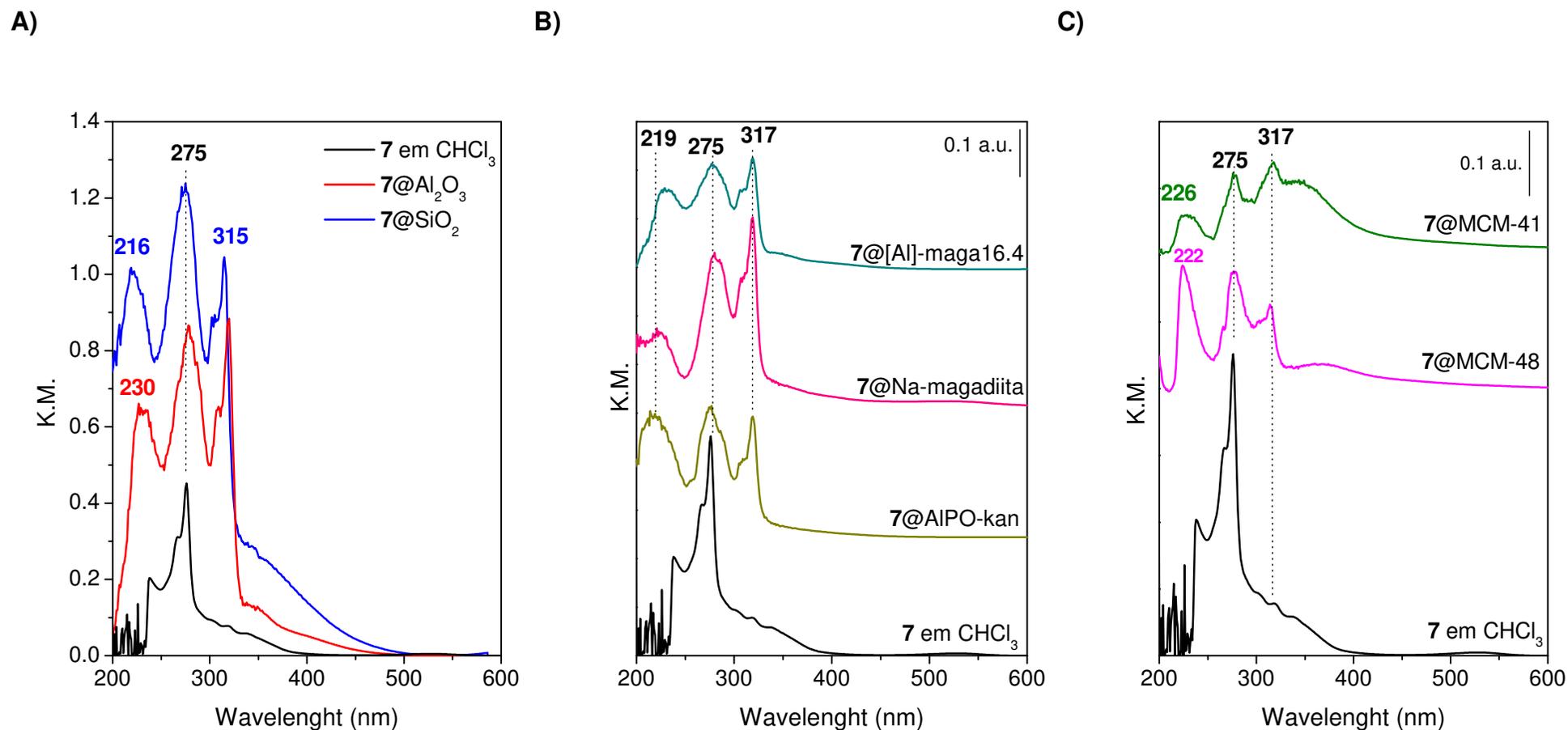
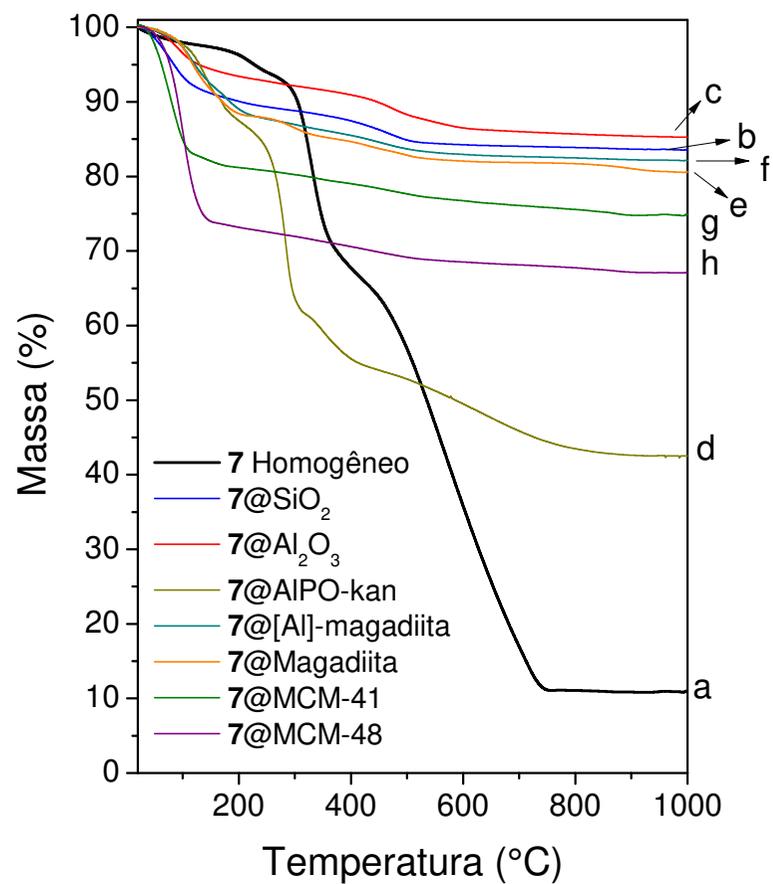


Figura 54. Espectros UV-Vis do catalisador **7** ancorado às diferentes superfícies. A) **7**@suportes amorfos, B) **7**@suportes lamelares e C) **7**@suportes mesoporosos.

A)



B)

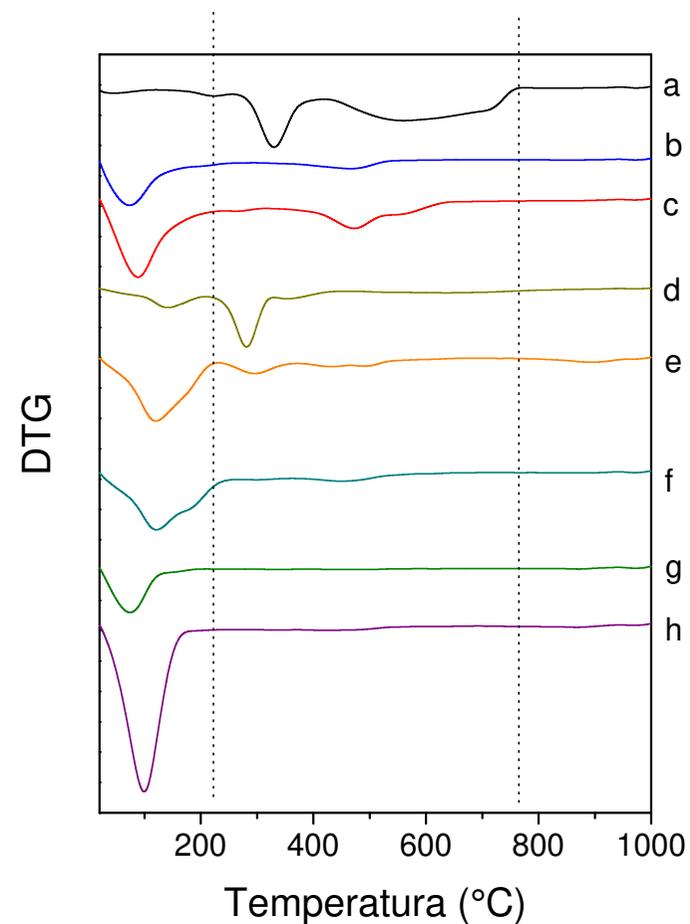


Figura 55. A) Curvas termogravimétricas e B) primeira derivada (DTG) do catalisador 7: a) homogêneo, b) 7@SiO₂, c) 7@Al₂O₃, d) 7@AIPO-kan, e) 7@Magadiita, f) 7@[Al]-maga16,4, g) 7@MCM-41 e h) 7@MCM-48. Medidas realizadas sob atmosfera de oxigênio.

Tabela 8. Análise do conteúdo da fase orgânica dos catalisadores **6** e **7** suportados.

Suporte	Catalisador	6		7	
		% UV	% TGA	% UV	% TGA
	SiO ₂	11,0	16,5	13,7	16,4
	Al ₂ O ₃	11,3	12,9	12,3	14,9
	n-alkil-AIPO-kan	7,7	10,7*	12,4	13,7*
	[Al]-magadiita (Si/Al=16,4)	5,8	7,2	7,33	17,9
	Na-magadiita	9,3	13,7	12,5	19,3
	MCM-41	8,5	7,7	8,3	10,8
	MCM-48	8,3	10,2	6,9	9,3

% UV retirada da Tabela 7. *A contribuição dos grupos n-alkilamônio presentes no suporte n-alkil-AIPO-kan anterior à imobilização de **6** ou **7** foram descontados. Ou seja, o valor apresentado se refere apenas a presença de **6** ou **7**.

3.5.2 Polimerização de propileno utilizando **6** e **7** imobilizados em suportes 2D e 3D.

Os resultados da síntese dos compósitos de polipropileno utilizando **6** e **7** suportados, em presença de MAO, estão organizados na Tabela 9. De modo geral, os sistemas heterogêneos apresentaram atividades catalíticas menores que o sistema homogêneo correspondente, devido ao impedimento estérico ao acesso dos monômeros causado nas espécies ativas em presença dos suportes. Uma possível explicação é também o confinamento causado pelos suportes: a difusão do monômero para o interior dos poros dos suportes ou região interlamelar é afetada e diminui a atividade do sistema. Observa-se que a atividade de produção de PP por **6**@magadiita e **7**@[Al]-magadiita, cujos espaços interlamelares são expansíveis, são comparáveis aos respectivos sistemas homogêneos.

As massas molares (M_w) foram estimadas por uma técnica de difusão conhecida por DOSY (do inglês *diffusion-ordered NMR spectroscopy*),¹⁰⁰ que relaciona os deslocamentos químicos das ressonâncias de RMN de uma determinada espécie molecular (no caso ¹H) com o coeficiente de difusão translacional dessa espécie (que são relacionados as massas molares). É feita uma curva de calibração com polímeros padrões cujos M_w são conhecidos e, então, estima-se o valor de M_w do PP desconhecido a partir do valor do seu coeficiente de difusão (detalhes são mostrados no Anexo 4).

Tabela 9. Resultados da polimerização de propileno com 7.

	Suporte	Atividade (kg PP/mol_{Zr}·h)	% residual à 600°C	T_{início} da degradação (°C)	T_{max} derivada (°C)	T_M (°C)	T_C (°C)	ΔH (J/g)	Cristalini- dade* (%)	M_w (g/mol)
6@	Homogêneo	2154	1,2	433	475	145	96	25,31	13	604,263
	SiO ₂	283	31,1	409	464	144	100	23,55	12	525,430
	Al ₂ O ₃	467	15,6	427	452	147	106	14,07	7	580,130
	n-alquil-AlPO-kan	267	3,1	432	478	145	100	23,56	12	448,500
	[Al]-maga16.4	366	9,4	418	465	146	102	29,04	15	519,135
	Na-magadiita	1548	15,4	421	464	144	104	19,46	10	458,930
	MCM-41	376	13,5	402	440	145	99	20,96	11	377,310
	MCM-48	638	22,7	391	436	142	98	13,91	7	471,060
7@	Homogêneo	1870	0,7	438	469	152	101	26,54	14	614,890
	SiO ₂	141	24,6	353	414	147	106	19,81	10	416,505
	Al ₂ O ₃	988	15,1	409	450	151	103	20,14	10	415,425
	n-alquil-AlPO-kan	573	7,7	418	469	149	106	24,07	12	528,570
	[Al]-maga16.4	1282	7,8	426	466	148	104	26,11	13	505,820
	Na-magadiita	661	4,2	426	460	151	107	31,32	16	567,780
	MCM-41	1085	3,9	386	432	145	102	24,36	12	203,390
	MCM-48	838	3,9	435	470	149	104	19,15	10	150,700

Condições de polimerização: 30 mL de propileno, r.t., 10 min, MAO/Zr= 2000. * Cristalinidade do compósito: % = $(\Delta H_{(PP)}/\Delta H_{(PP)padr\tilde{a}o}) = 196,6 \text{ J/g}) * 100$.¹⁴¹

As temperaturas de fusão para tais polímeros podem ser tão altas quanto 167 °C e as massas molares (M_w) são tão altos quanto 370.000 g/mol.^{34, 142, 141} Os valores de M_w obtidos por DOSY dos PPs sintetizados pelos catalisadores homogêneos se correlacionam muito bem com os valores obtidos por Miller, que utilizou a técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC). Todos os sistemas heterogêneos produziram PP com menores massas molares (M_w) do que o sistema homogêneo análogo. A presença dos sólidos como cargas dispersas na matriz polimérica favorece a configuração necessária para ocorrência de terminação da cadeia por β -eliminação de H, portanto, menores cadeias e menores M_w . Os sistemas contendo MCM-41 e MCM-48 apresentam os menores valores de M_w corroborando esta hipótese dado a restrição de poros que estes sólidos confinam a cadeia polimérica.

3.5.2.1 Propriedades térmicas dos compósitos de PP sintetizados por 6 e 7 suportados.

A análise térmica dos compósitos de PP obtidos por **6** e **7** heterogêneos possibilitam compreender as características dos compósitos sintetizados. A Figura 56 apresenta as curvas termogravimétricas e a primeira derivada dos compósitos obtidos por **7** suportado nos diferentes sólidos. Os gráficos referentes ao catalisador **6** encontram-se no Anexo 5. Observa-se que a quantidade de material remanescente à 600 °C (ou seja, o suporte inorgânico) varia entre 3-30 % nos compósitos obtidos com o catalisador **6** suportado e entre 4-25 % nos compósitos preparados com o catalisador **7** suportado. Os sistemas suportados em SiO₂ são os que possuem as maiores quantidades de material inorgânico no compósito produzido; isso é reflexo da baixa atividade destes sistemas. A maior quantidade de resíduo nos nanocompósitos leva a um aumento no número de sítios catalíticos, o que pode resultar em uma diminuição da estabilidade térmica desses materiais.

A degradação do PP puro ocorre com pico máximo da DTG entre 469-475 °C. Os compósitos de PP possuem perfis de degradação muito semelhantes, em geral com uma ligeira diminuição na temperatura de degradação (variação de até 54 °C menor) dependendo do suporte utilizado, sendo mais expressivo para os suportes amorfos ou mesoporosos, indicando que a presença do suporte na matriz polimérica está afetando a estabilidade térmica do compósito. O interessante é que enquanto o

PP sem a presença e cargas inicia a sua degradação térmica entre 433-438 °C, os compósitos de PP iniciam a degradação em uma temperatura até 85 °C menor.

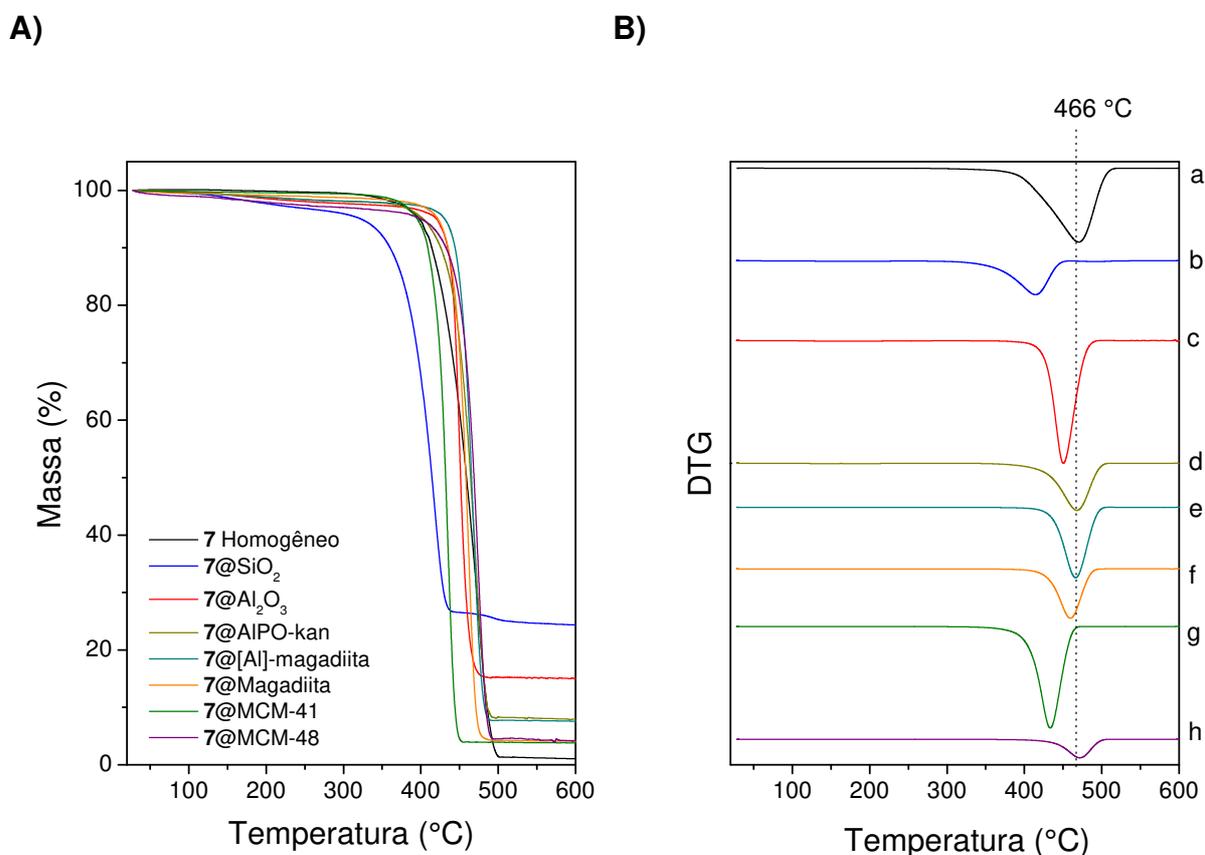


Figura 56. A) Curvas termogravimétricas e B) primeira derivada (DTG) do compósito de PP produzido pelo catalisador **7**: a) homogêneo, b) **7**@SiO₂, c) **7**@Al₂O₃, d) **7**@AlPO-kan, e) **7**@Magadiita, f) **7**@[Al]-maga16,4, g) **7**@MCM-41 e h) **7**@MCM-48. Medidas realizadas sob atmosfera de nitrogênio.

A diminuição da temperatura de início de degradação (Tabela 9) indica que os suportes atuam como pró-degradantes dos compósitos devido, provavelmente, à presença dos metais remanescentes da polimerização, como o Zr ou Al do MAO, imobilizados nos suportes. O efeito pró-degradante é mais evidente justamente onde os sistemas possuem uma maior quantidade de resíduo (sistemas contendo **6**@SiO₂, **6**@MCM-41, **6**@MCM-48, **7**@SiO₂ e **7**@Al₂O₃). Quando a concentração de suporte inorgânico é maior que 5%, a temperatura inicial de degradação do compósito pode diminuir.¹⁴³ O suporte como carga no polímero tem dois efeitos adversos na estabilidade térmica dos compósitos: o efeito de barreira que pode melhorar a estabilidade térmica e o efeito pró-degradante que encoraja o processo de

degradação. Ao adicionar uma pequena quantidade de nanomaterial à matriz polimérica, os suportes podem estar bem dispersos e, portanto, um efeito de barreira ocorre (mais expressivo em materiais lamelares). No entanto, com o aumento da concentração da nanocarga, o efeito pro-degradante se sobressai, de modo que a estabilidade térmica dos compósitos diminui.¹⁴⁴

A análise térmica por DSC (Figura 57), permite obter informações a respeito das transições térmicas dos compósitos de PP produzidos pelo sistema suportado ao se comparar com o PP puro (produzido pelo sistema homogêneo). Os dados obtidos pela análise se encontram na Tabela 9.

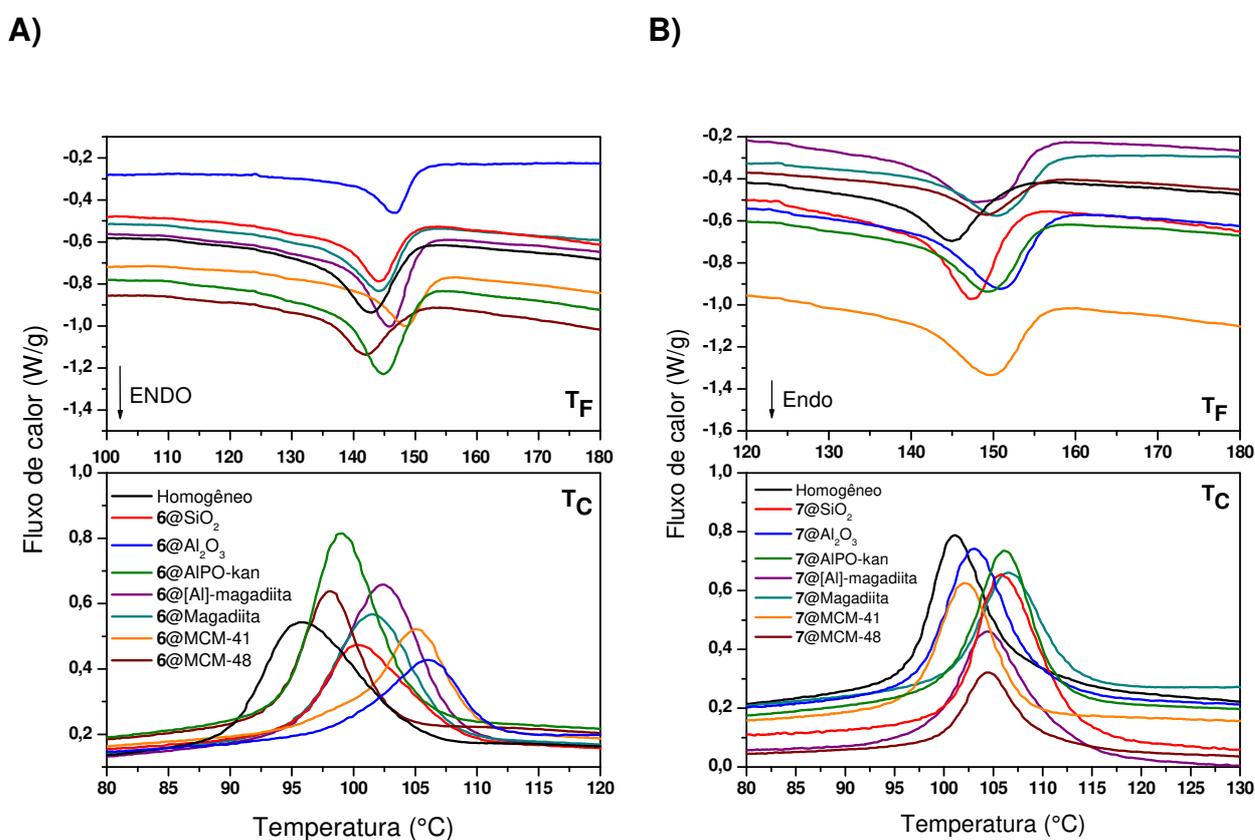


Figura 57. Curvas de DSC (inferior: resfriamento, superior: segundo aquecimento) do PP formado por **6** (A) e **7** (B) homogêneos e suportados.

Pode-se observar que a presença dos vários suportes, independentemente de sua natureza, causou sutis variações na temperatura de fusão dos PP (T_M). Porém, a temperatura em que se inicia a cristalização (T_C) aumentou de 96 °C para até 106 °C

quando **6** é utilizado e de 101°C para até 107 °C quando **7** é empregado.[†] Ainda, as cristalinidades dos compósitos de PP preparados neste trabalho são menores que a do PP puro. Estas diferenças ocorrem, pois, as partículas inorgânicas dificultam a organização das cadeias poliméricas no resfriamento e, portanto, diminuem a concentração de fase cristalina do material. Um exemplo desse efeito são os sistemas **6@MCM-41**, **6@MCM-48** e **7@MCM-48** que produzem os PP menos cristalinos. Os canais da MCM-41 ou poros da MCM-48 podem bloquear a organização das cadeias de PP e produzir PP amorfo em seus interiores, diminuindo desta forma a cristalinidade do PP final.

A cristalização é um processo no qual o polímero fundido é resfriado abaixo de sua temperatura de fusão de forma que a ordem cristalina começa a se estabelecer. A cristalização ocorre em dois estágios: nucleação e crescimento do cristal. A nucleação é um processo no qual as cadeias emaranhadas do polímero se orientam em uma conformação adequada, se alinhando em um padrão tridimensional (núcleo). Durante o crescimento do cristal, as cadeias do polímero se orientam de acordo com o núcleo e se depositam sobre ele. Tendo esses aspectos em mente, quando na presença de cargas inorgânicas, a nucleação heterogênea ocorre, pois uma partícula estranha está presente no polímero fundido e reduz a barreira de energia para a nucleação.⁸ Essas partículas nucleantes aumentam a temperatura de cristalização e também aumentam o número de núcleos no polímero e, por consequência, diminuem o tamanho dos esferulitos, que se formam simultaneamente. Isso implica na qualidade do polímero produzido: aumenta o grau de cristalinidade do polímero, o que pode levar a melhorias nas propriedades como dureza, óticas e resistência mecânica.¹⁴⁵

3.5.2.2 Propriedades dos compósitos de PP sintetizados por 6 e 7 suportados.

As propriedades dinâmico-mecânicas dos compósitos foram realizadas. Os nanocompósitos tendem a apresentar valor de E' (modulo de armazenamento de energia) próximos ao do PP puro (Figura 58) desde baixas temperaturas (<-90 °C) até a temperatura ambiente, em torno de 25 °C.

[†] Variações a partir de 2 °C podem ser atribuídas à presença de nanocargas no compósito. ^{169,72}

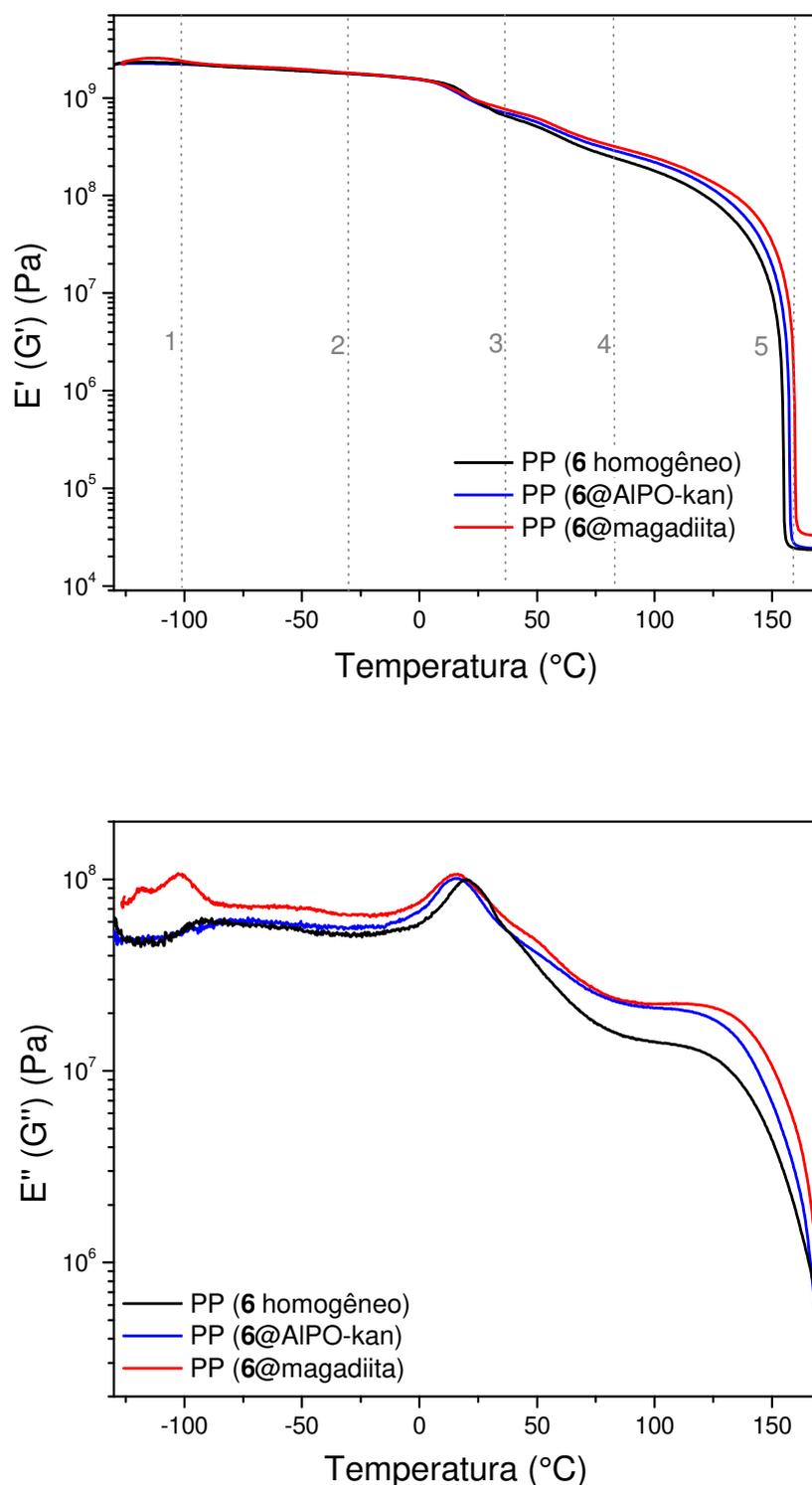


Figura 58. Análise dinâmico-mecânica dos compósitos de PP sintetizado por 6 (MAO/Zr= 2000). Região 1: transição γ , estado vítreo. Região 2: transição β , estado vítreo. Região 3: transição vítrea. Região 4: rearranjos de polímeros nos domínios cristalinos e através da interface amorfa/cristalina. Região 5: fusão do polímero.¹⁴⁶

A pequena variação no valor de E' (de 2,25 para $2,57 \cdot 10^9$ Pa, ~15%, para PP/7@magadiita) pode indicar um aumento da rigidez da matriz polimérica, ou seja, as lâminas de magadiita tendem a tornar o polipropileno mais rígido. Como consequência, o módulo de perda (E''), que está relacionado com a dissipação viscosa, tende a ser maior nos compósitos. A T_g do polímero obtido pelo sistema homogêneo ocorre em 19,3 °C enquanto que a dos compósitos em 15,0 °C. Apesar da carga utilizada não ocasionar mudanças significativas na cristalinidade do polímero (como visto na Tabela 9), as cargas afetam as relaxações secundárias do polímero como indicado pela variação nas curvas E'' acima de 75°C. Os resultados obtidos por esta técnica não são conclusivos a respeito do efeito do suporte das propriedades mecânicas do compósito final.

A questão da dispersão das nanocargas na matriz polimérica pode ser especulada pela difração de raios X dos compósitos de PP (Figura 59). Observa-se que não há presença do pico referente ao empilhamento das lamelas de magadiita em 1,53 nm utilizando-se razão MAO/Zr entre 2000 e 250. Apenas picos referentes ao PP são observados, indicando que o processo de polimerização de fato causa afastamento das lamelas até o desfolhamento do sólido. Os compósitos de PP produzidos com razões MAO/Zr entre 100 e 50 não foram capazes de desordenar as lamelas da magadiita como pode-se observar pela presença de picos nos difratogramas de raios X na região entre 25-30° 2θ e ~3° 2θ , característicos do suporte ainda organizado.

Fez-se ainda, o estudo morfológico do compósito PP/7@[Al]-magadiita por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), com objetivo de avaliar a forma com que o suporte se dispersa na matriz de PP (Figura 60). Pode-se confirmar a formação de um microcompósito, pois não houve extensa desagregação do suporte como pode ser observado pela presença de aglomerados de magadiita no compósito de PP. Apesar da formação de um microcompósito, as medidas dinâmico-mecânico não foram afetadas pela dispersão heterogênea das cargas.

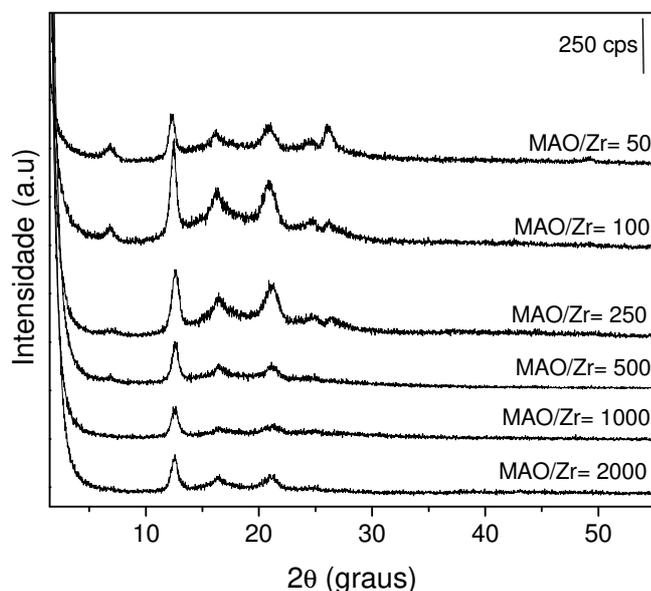


Figura 59. Difractogramas de raios X dos compósitos de PP produzidos por 7@[Al]-magadiita com diferentes razões MAO/Zr.

A densidade específica dos compósitos realizada em um picnômetro de He aumentou de 0,910-0,911 g/cm³ para 0,922-0,998 g/cm³ (Tabela 10) devido à presença dos sólidos 2D e 3D nas matrizes poliméricas.

Tabela 10. Densidade específica dos compósitos de PP obtidos por 6 e 7 suportados.

	$\text{Ph}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_{13}\text{H}_8)\text{ZrCl}_2$ (6)	$\text{Ph}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_{29}\text{H}_{36})\text{ZrCl}_2$ (7)
Suporte	Densidade (g/cm³)	Densidade (g/cm³)
Homogêneo	0,910 ± 0,001	0,911 ± 0,002
SiO ₂	0,959 ± 0,001	0,949 ± 0,004
Al ₂ O ₃	0,981 ± 0,003	0,934 ± 0,001
AIPO-kan	0,987 ± 0,007	0,922 ± 0,005
[Al]-magadiita (Si/Al=16,4)	0,998 ± 0,002	0,938 ± 0,002
Na-Magadiita	0,966 ± 0,003	0,930 ± 0,006
MCM-41	0,980 ± 0,002	0,979 ± 0,002
MCM-48	0,987 ± 0,004	0,926 ± 0,003

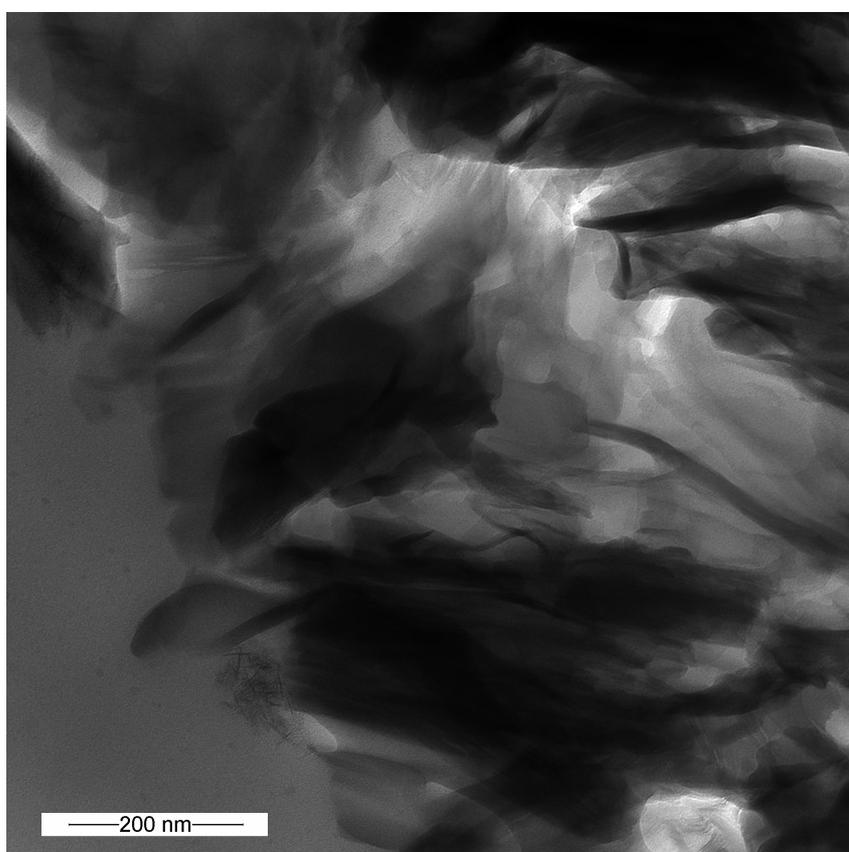
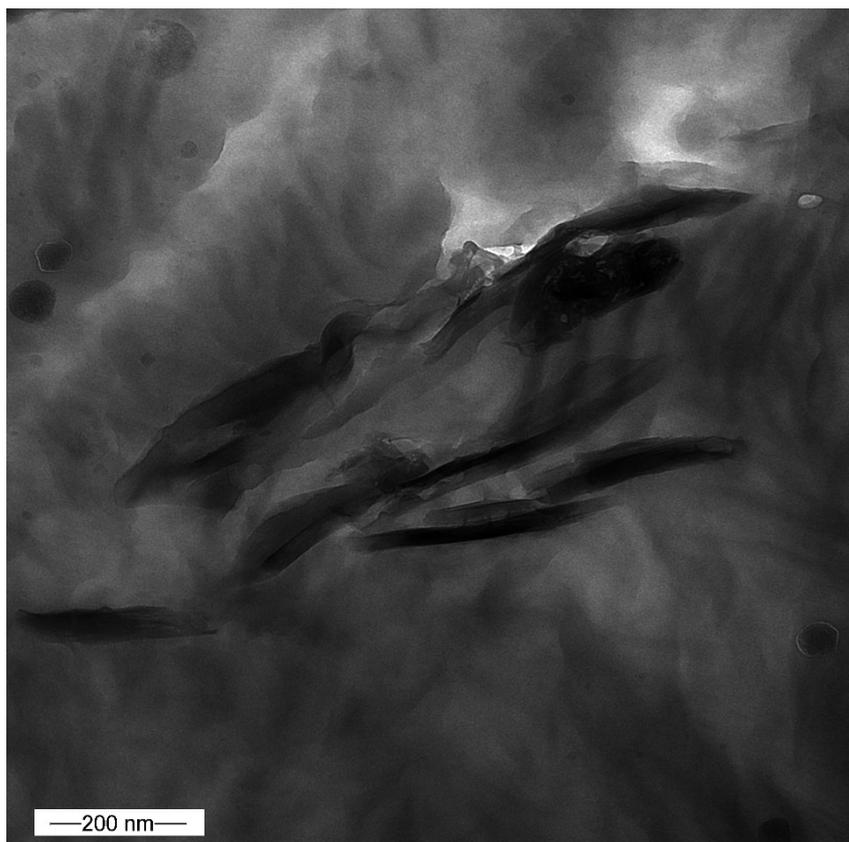


Figura 60. Micrografias de transmissão (TEM) do compósito de PP produzido por 7@Magadiita com razão MAO/Zr=2000.

3.5.2.3 A microestrutura dos PPs sintetizados por **6** e **7** suportados.

Avaliou-se por fim, a taticidade dos polipropilenos preparados em presença dos suportes. A análise por DRX dos PP preparados já mostram a preparação de PP sindiotático como esperado para esses tipos de catalisadores, porém o efeito do suporte na taticidade dos PPs produzidos pode ser analisada por RMN de ^{13}C (Figura 61).

Normalmente, os catalisadores **6** e **7** produzem polipropileno altamente sindiotático. Isto significa que a estereoquímica das cadeias laterais CH_3 estão perfeitamente alternadas. Esse tipo de taticidade aparece como um único pico na RMN de ^{13}C . Qualquer irregularidade na taticidade do polímero aparece como múltiplos picos (como visto no Capítulo 1). Os polímeros produzidos por **7** em condições heterogêneas apresentam $[\text{rrrr}] >98\%$, ou seja, permanecem sindiotáticos independentemente do suporte empregado.

Por outro lado, o PP produzido por **6**, também sindiotático, apresenta menor quantidade de defeitos quando o catalisador é suportado. Ou seja, os defeitos na pentade rrrr que são causados por epimerização¹⁴⁷ (isomerização sem inserção de monômero) podem ser reduzidos quando o centro metálico encontra-se restrito pelos suportes. O ancoramento de **6** a um suporte inorgânico gera um novo ambiente químico para polimerização, sendo esse suporte um substituinte com o mesmo efeito que o ligante Oct-H ($\text{C}_{29}\text{H}_{36}$) causa em **7**.

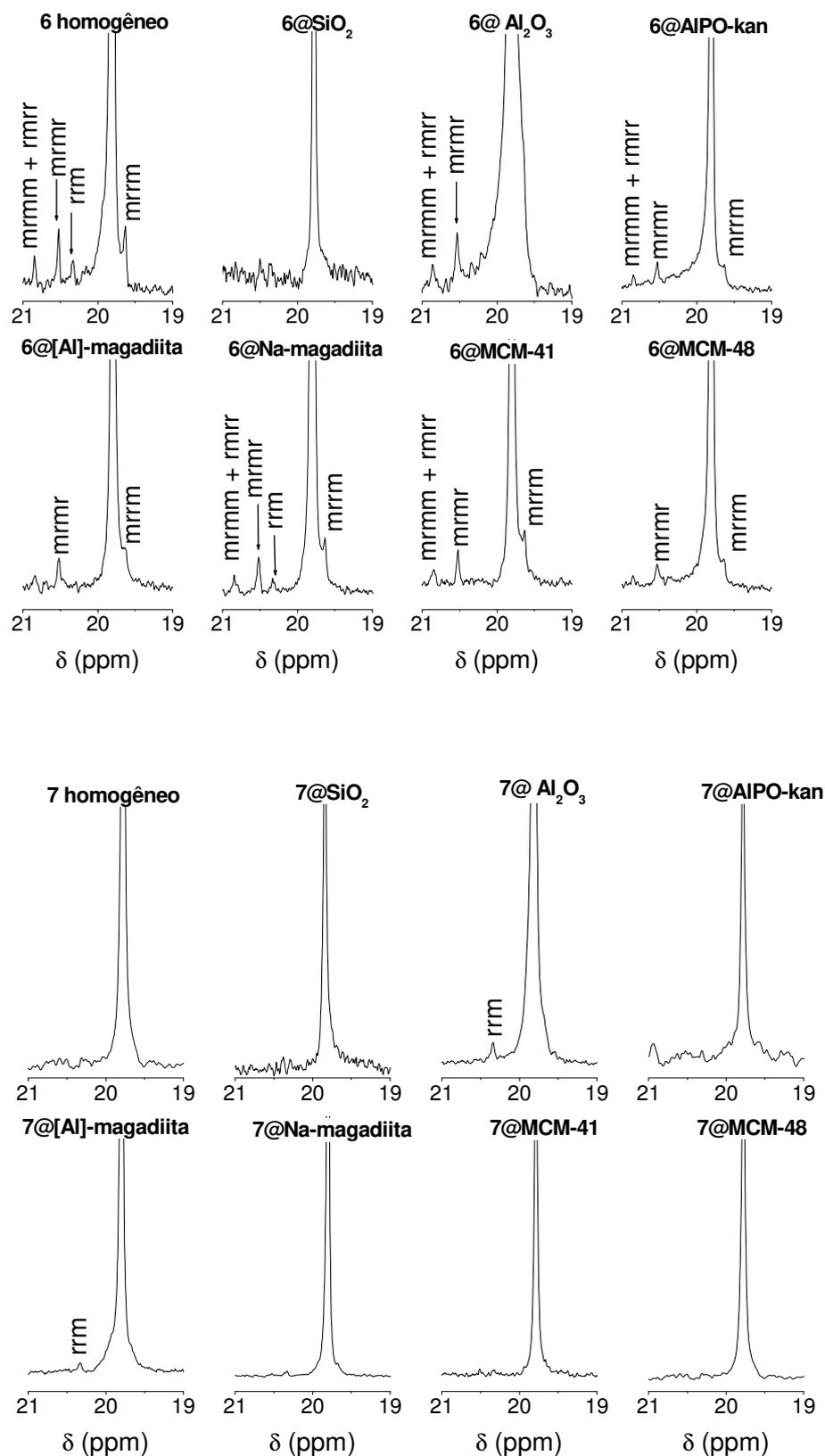


Figura 61. Espectros de RMN de ¹³C dos PPs produzidos pelos catalisadores 6 e 7 homogêneos e suportados às diferentes superfícies.

3.6 Conclusões parciais

É a primeira vez que os catalisadores **6** e **7** foram suportados em sólidos 2D ou 3D e apresentaram atividade significativas, produzindo PP com temperatura de fusão e cristalinidades similares ao PP homogêneo, apesar das maiores temperaturas de cristalização. Todos os sistemas heterogêneos produziram PP com menores massas molares (M_w) do que o sistema homogêneo análogo, pois a presença dos sólidos como cargas dispersas na matriz polimérica favorece a configuração necessária para ocorrência de terminação da cadeia por β -eliminação de H, portanto, menores cadeias e menores M_w .

A maior quantidade de resíduo nos nanocompósitos leva a um aumento no número de sítios catalíticos, o que pode resultar em uma diminuição da estabilidade térmica desses materiais. Os compósitos de PP possuem perfis de degradação muito semelhantes, em geral com uma ligeira diminuição na temperatura de degradação (variação de até 54 °C menor) dependendo do suporte utilizado, sendo mais expressivo para os suportes amorfos ou mesoporosos, indicando que a presença do suporte na matriz polimérica pode afetar a estabilidade térmica do compósito. Foi observado para o conjunto de polimerizações realizadas que o suporte inorgânico atua como um agente pro-degradante para o compósito devido à sua concentração elevada na matriz polimérica. Isso é provada pela temperatura inicial de degradação do PP até 85 °C menor para os compósitos do que para o PP puro (sem suporte).

Apesar de não ter ocorrido a formação de um nanocompósito com significativas propriedades mecânicas melhoradas, como visto pela DMA, os suportes exercem uma influência local no centro metálico responsável pela polimerização. O ancoramento do catalisador **6** a um suporte inorgânico reduziu o número na microestrutura do PP sintetizado; esse efeito é o que o ligante Oct-H ($C_{29}H_{36}$) causa no catalisador **7**. Isso prova que o suporte afeta a simetria do centro catalítico, pois atua como um ligante volumoso, causando efeitos estéreo e eletrônicos ao redor do centro metálico.

CAPÍTULO 4**4. COCATALISADORES de ALQUILALUMÍNIO SUPORTADOS****4.1 Contextualização**

O uso de compostos de alquilalumínio, incluindo trialquilalumínio e cloretos de alquilalumínio, na polimerização de olefinas é um importante componente na coordenação das espécies olefinas na polimerização usando catalisadores Ziegler-Natta tanto heterogênea como homogênea. Uma importante classe de compostos de alquilalumínio são o alquilaluminóxanos, compostos oligoméricos constituídos de subunidades (-Al(R)-O-). O composto mais utilizado é o metilaluminóxano [-Al(CH₃)-O-]_n (MAO, n≈5-20), preparado pela hidrólise de Al(CH₃)₃. Este composto proporciona altas atividades de polimerização de etileno e propileno quando combinado com os catalisadores metalocênicos. Um ponto de atenção no preparo de tais poliolefinas, é que grandes quantidades de MAO são empregadas.

Desde a descoberta e uso do MAO por Kaminsky⁵⁶, este composto de alquilaluminóxano exerce um papel fundamental na síntese de poliolefinas. Apesar das vantagens em se empregar catalisadores metalocênicos homogêneos, como alta atividade e controle estereoquímico, também existem alguns problemas críticos que dificultam as aplicações comerciais, tais como as instabilidades dos processos em fase lama ou gás e as grandes quantidades de alquilaluminóxano que são necessárias.¹⁴⁸ Para superar estes problemas, a sílica, a alumina, o cloreto de magnésio ou as argilas são geralmente empregadas para homogeneizar o catalisador homogêneo e permitir que sejam aplicadas em escala industrial. Os catalisadores metalocênicos suportados podem ser preparados por várias metodologias como

discutidas anteriormente. Os métodos comumente empregados são baseados na imobilização direta de metaloceno nos óxidos inorgânicos. As interações dos catalisadores com a superfície do suporte podem ser evitadas pelo pré-tratamento do suporte com o cocatalisador anteriormente à fixação de metaloceno.¹⁴⁹

Algumas sugestões foram relatadas na literatura para a preparação de sílica modificada com MAO usando quimisorção de MAO ou preparação *in situ*, por exemplo, fazendo reagir trimetilaluminio (TMA) com sílica.¹⁵⁰ Outras abordagens envolvem reações de sílica modificada com organosilanos¹⁵¹, a utilização de polímeros¹⁵² bem como uso de xerogéis híbridos inorgânicos e orgânicos.^{149,153,154} Cada uma dessas estratégias permite alcançar diferentes desempenhos do catalisador e produz poliolefinas com diferentes propriedades.

A natureza do sítio ativo para polimerização utilizando metaloceno/MAO não é totalmente compreendida especialmente quando ele é suportado em uma superfície de sílica. Ainda hoje, a estrutura exata de MAO durante a polimerização não é totalmente conhecida porque existem equilíbrios entre os oligômeros $[-Al(CH_3)O-]_n$, bem como a complexação entre si e com TMA que não reagiu. O que sabe é que uma das suas funções é a alquilação do complexo metalocênico quando se é utilizado um dicloreto e a formação de um par iônico para a inicialização da polimerização.

Tendo em mente este contexto, o presente trabalho propõe-se compreender alguns aspectos que o MAO causa nos suportes inorgânicos quando os catalisadores do tipo zirconoceno estericamente expandidos são utilizados para a síntese de poliolefina. Além disso, foi investigado o efeito dos suportes lamelares contendo alumínio estrutural sobre o comportamento catalítico do sistema usando quantidades reduzidas de MAO:Zr.

4.2 Preparo de MAO suportado às peneiras moleculares.

4.2.1 Síntese dos suportes.

A síntese de MCM-41⁹⁴, Na-magadiita⁶³, [Al]-magadiita¹³⁸ e n-alkil-AlPO-kanemita $(AlPO_3(OH)_2[CH_3(CH_2)_{11}NH_2]_{0.43}[CH_3(CH_2)_3NH_2]_{0.57})^{74}$ seguiram procedimentos previamente desenvolvidos pelo nosso grupo. Para síntese de MCM-48, o procedimento descrito por Castruita *et al.*⁹⁶ foi seguido. Todos os sólidos foram

pré-tratados à 150-200 °C sob vácuo ($\sim 10^{-5}$ mbar) por 12h antes das modificações orgânicas.

4.2.2 Preparo do MAO suportado.

Inicialmente, 50 mg de suporte foram secos sob vácuo a 150 °C durante 12 h e depois dispersos em 25,0 mL de tolueno seco e 0,2 g de MAO sólido foi adicionado à suspensão. A mistura reacional foi tratada em ultrassom (60 W) durante 30 min à temperatura ambiente e, em seguida, o solvente foi removido sob vácuo. A razão suporte/MAO foi de 1:6.⁷³ A quantidade de MAO no sólido final equivale a $3,0 \times 10^{-3}$ mol de Al/g de sólido. O sólido final foi isolado, mantido no interior da glovebox e nomeado MAO@(nome do suporte).

4.3 Reações de polimerizações

Um segundo reator, preparado sob as mesmas condições descritas em 4.2.2 porém ainda contendo o solvente, foi preparado e utilizado para polimerização de etileno como segue: foram adicionados 80 psi de etileno e a polimerização de etileno começou após a injeção de 1,0 mL da suspensão do catalisador **5** $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{C}_{29}\text{H}_{36})(\text{N-}^t\text{Bu})\text{ZrCl}_2$ (3,33 $\mu\text{mol/mL}$ em tolueno) por 10 min à 60 °C. A reação foi interrompida por ventilação e os polímeros obtidos por precipitação com aproximadamente 200 mL de HCl aquoso (10% m/m em MeOH), filtrados e secos à vácuo.

Os demais procedimentos de polimerização utilizando o catalisador **7** suportado seguem o procedimento descrito no Capítulo 4.

4.4 Caracterizações

As caracterizações foram realizadas como descritas no Capítulo 3. Neste Capítulo em particular, os espectros de RMN de ^{27}Al foram adquiridos utilizando a técnica HPDEC. A amostra foi girada a 15 kHz, aplicando pulsos de 1.5 μs de duração ($\pi/12$) e 2 s de tempo de espera. As deconvoluções foram obtidas utilizando o software PeakFit. A morfologia dos compósitos foi investigada em um microscópio eletrônico de transmissão Libra 120 (ZEISS) equipado com um filtro OMEGA, com uma tensão de aceleração de 80 kV. As seções ultrafinas (60 nm) foram cortadas a -135 °C usando

uma faca de diamante em um ultracut-cryomicrotome EM-FC6 (Leica). As imagens foram gravadas usando uma câmera CCD Olympus 14 bits com resolução de 1736 x 1032.

4.5 Resultados e Discussão

Este capítulo discute os produtos da reação de MAO com as superfícies dos suportes inorgânicos empregados para polimerização como sólidos lamelares e mesoporosos. Focou-se na compreensão das espécies formadas na superfície do suporte após a reação com MAO, especialmente quando o alumínio já é um dos átomos da estrutura e seu papel na síntese de poliolefinas.

4.5.1 A ordem à longa distância e conectividade dos sólidos modificados pelo MAO.

A organização à longa distância e a conectividade estrutural dos sólidos pura-sílica (magadiita, MCM-41 e MCM-48) e dos materiais lamelares contendo alumínio estrutural (n-alkil-AIPO-kan e [Al]-magadiita) após terem reagido com MAO (antes da reação de polimerização) foram analisados por difração de raios X de pó e técnicas de RMN, respectivamente.

4.5.1.1 A reação de MAO e sólidos mesoporosos pura-sílica.

Os padrões de difração de raios X da MCM-41, mostrados na Figura 62A, curva a, apresentam um conjunto de picos na região abaixo de $10^\circ 2\theta$, característica das estruturas mesoporosas arranjadas hexagonalmente (planos 100, 110, 200 e 210) já discutidas no Capítulo 2.

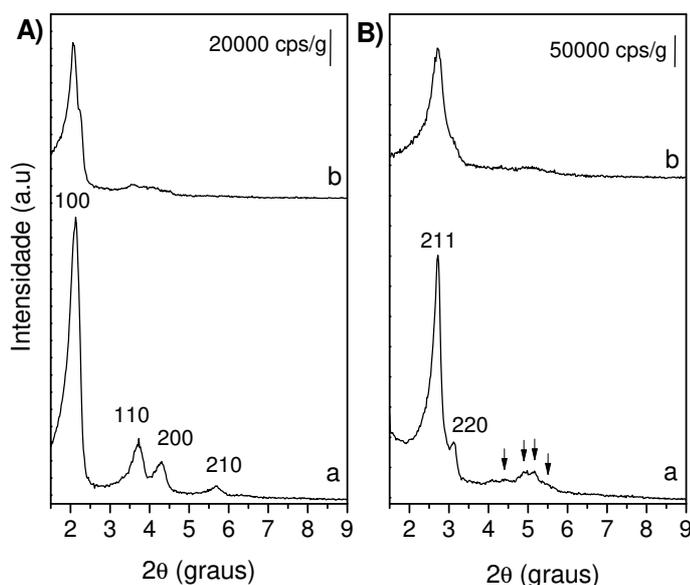


Figura 62. Difratoograma de raios X da A) MCM-41 antes (a) e após (b) reação com MAO e B) MCM-48 antes (a) e após (b) reação MAO.

O sólido MCM-41 apresentou picos de difração bem definidos, que no produto MAO@MCM-41 (Figura 62A, curva b) são alargados como resultado da inserção do composto de alquilalumínio. Essas difrações se tornam menos intensas como resultado do efeito de contraste de espalhamento causado pelo composto alquilalumínio no interior dos poros da MCM-41.¹⁰¹⁻¹⁰⁷ Um comportamento semelhante pode ser observado para MCM-48: após a reação com MAO, sólido MAO@MCM-48, os picos de difrações (Figura 62B, curva b) são menos intensos e mal resolvidos em comparação com o material de partida.

Os espectros de RMN de ²⁹Si dos suportes e do produto da reação entre o suporte e o MAO são mostrados na Figura 63. Os sólidos MCM-41 e MCM-48 não tratados, curvas a nas Figuras 63A e B, respectivamente, contêm três sinais alargados em -90, -101 e -107 ppm, que são atribuídos a sítios Q² (Si(OH)₂(SiO)₂), Q³ (Si(OH)(SiO)₃) e Q⁴ (Si(SiO₄)), respectivamente. O espectro dos suportes após a reação com MAO, curvas b nas Figuras 63A e B exibem os mesmos sinais alargados. Um pequeno aumento na área total dos sítios Q³ e Q² pode ser observado em MAO@MCM-41 e MAO@MCM-48 (Tabela 11). Estes defeitos podem ser o resultado da sonicação do suporte na presença de MAO que provavelmente quebra algumas

ligações Si-O-Si locais na estrutura, gerando fragmentos de SiO^- na superfície que acabam sendo contrabalanceados por espécies AlMe_2^+ .¹⁵⁵

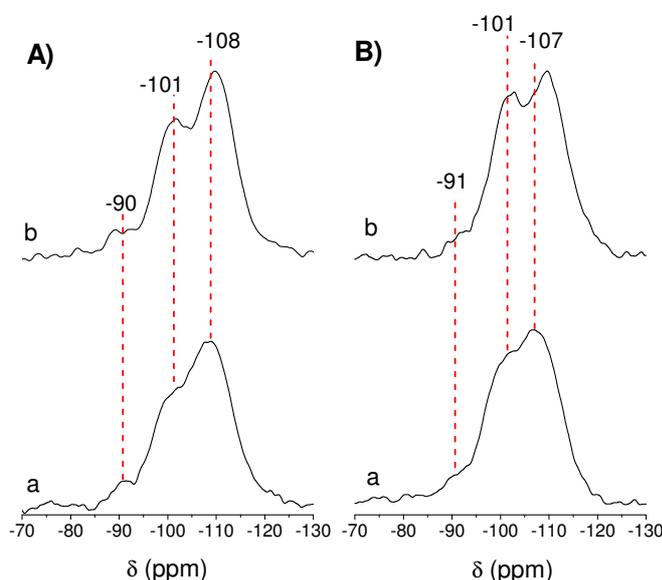


Figura 63. Espectros de RMN de ^{29}Si HPDEC de A) MCM-41 e B) MCM-48 antes (a) e após (b) reação com MAO. Os espectros deconvoluídos encontram-se no Anexo 6.

Tabela 11. Razão $(\text{Q}^3 + \text{Q}^2)/\text{Q}_{\text{total}}$ dos sítios ^{29}Si dos suportes.

Suporte	$(\text{Q}^3 + \text{Q}^2)/\text{Q}_{\text{total}}$ (%)
MCM-41	36,0
MAO@MCM-41	36,9
MCM-48	40,3
MAO@MCM-48	42,0
Magadiita	33,3
MAO@Magadiita	40,0
[Al]-magadiita	51,8
MAO@[Al]-magadiita	58,6

A reação do MAO com as superfícies dos sólidos também pode ser descrita pela espectroscopia de RMN dos núcleos de ^{27}Al . O MAO sólido é constituído principalmente por sítios de alumínio hexa- e penta-coordenados (Figura 64, curva a). Três ressonâncias alargadas e mal resolvidas estão presentes nas regiões de 60, 32 e 4 ppm que são atribuídos aos sítios de ^{27}Al tetra-, penta- e hexacoordenados, respectivamente.

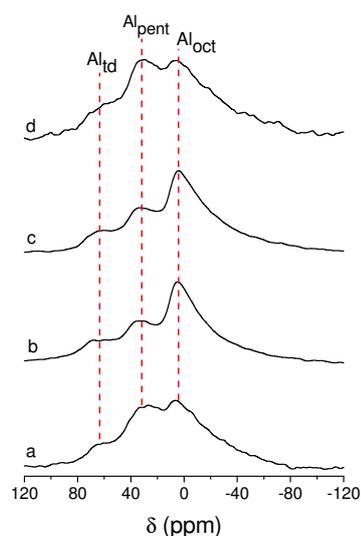


Figura 64. Espectros de RMN de ^{27}Al HPDEC/MAS do MAO puro (a), MAO@MCM-41 (b), MAO@MCM-48 (c), e MAO@Magadiita (d). Os espectros deconvoluídos encontram-se no Anexo 6.

Os espectros de RMN de ^{27}Al dos produtos de reação entre MAO e os suportes também estão apresentados na Figura 64, curvas b-d. Quando ancorados nos sólidos mesoporosos (Figura 64, curvas b e c para MCM-41 e MCM-48, respectivamente), a quantidade de sítios pentacoordenados em ~ 32 ppm diminui, enquanto as espécies associadas aos sítios tetra- e octaédricos em 54 e 4 ppm, respectivamente, estão presentes em maiores quantidades (Tabela 12).

Tabela 12. Espécies de ^{27}Al tetra-, penta- e hexacoordenadas presentes nos suportes após reação com MAO.

	$^{27}\text{Al}_{\text{TD}}$ (%)	$^{27}\text{Al}_{\text{PENT}}$ (%)	$^{27}\text{Al}_{\text{OCT}}$ (%)	Razão OCH_3/CH_3
MAO puro	6,9	33,3	59,9	1:7
MAO@MCM-41	11,0	21,3	67,7	1:3
MAO@MCM-48	8,2	19,8	72,0	1:3
MAO@Magadiita	8,1	33,3	58,7	1:4
[Al]-Magadiita	45,8	-	54,1	-
MAO@[Al]-Magadiita	32,3	9,9	57,8	1:0
43dod,57but-AlPO-kan	70,8	-	29,2	-

MAO@43dod,57but-AIPO-kan	30,9	12,5	56,6	1:4
--------------------------	------	------	------	-----

4.5.1.2 A reação de MAO e os suportes lamelares: MAO@magadiita.

As difrações características da magadiita (Figura 65A, curva a) em $5,74^\circ$ (1,54 nm) e $11,46^\circ$ (0,77 nm) correspondentes aos planos (001) e (002), respectivamente, estão presentes no difratograma da MAO@magadiita (Figura 65A, curva b). Isso confirma que o empilhamento das lamelas foi mantido, indicando que o tratamento com MAO sob US não foi agressivo o suficiente para separar as lamelas do suporte. Além disso, a adição de MAO não causa uma extensa amorfização da estrutura, uma vez que ainda podem ser observados picos entre 23 e 30° 2θ , atribuídos à natureza cristalina da lamela.

A Figura 65B compara os espectros de RMN de ^{29}Si da magadiita antes e depois da reação com MAO. A magadiita não tratada, curva a da Figura 65B, exibe o padrão típico: uma ressonância atribuída a Q^3 em -99 ppm e dois picos na região Q^4 em -112 e -109 ppm. Observou-se que a área dos sítios Q^3 aumentou cerca de 7% em relação aos sítios Q^4 (Tabela 11) após a reação com MAO. Este efeito foi observado para o MAO suportado em sólidos mesoporosos pura-sílica (Seção 4.3.1.1). Os espectros de RMN ^{29}Si de MAO@magadiita (Figura 65B, curva b) contêm um sinal em -105 ppm correspondente a sítios $[(3\text{OSi})(1\text{OAl})]$ como ocorre no sólido $[\text{Al}]$ -magadiita não modificado (discutido a seguir). Este deslocamento químico de ^{29}Si também é coerente com a situação onde o grupo silanol ($\equiv\text{SiOH}$) está em uma ligação do tipo oxo-alumínio. Embora este pico não esteja bem descrito na literatura, ele foi estimado por Maciel *et. al.*¹⁵⁶ em -104 ppm. Isso indica que a reação dos grupos SiOH na superfície de magadiita com MAO gera espécies do tipo $\equiv\text{SiO-Al}(\text{MAO})$ que imitam a inserção de alumínio na estrutura da magadiita.^{63,64} Nesta situação, um átomo de ^{27}Al está rodeado por unidades SiO_4 e possui um deslocamento químico de um sítio tetraédrico em aproximadamente 56 ppm. Este efeito está de acordo com o aumento das espécies tetracoordenadas de ^{27}Al no espectro de RMN de ^{27}Al da MAO@magadiita (curva d da Figura 64 e Tabela 12).

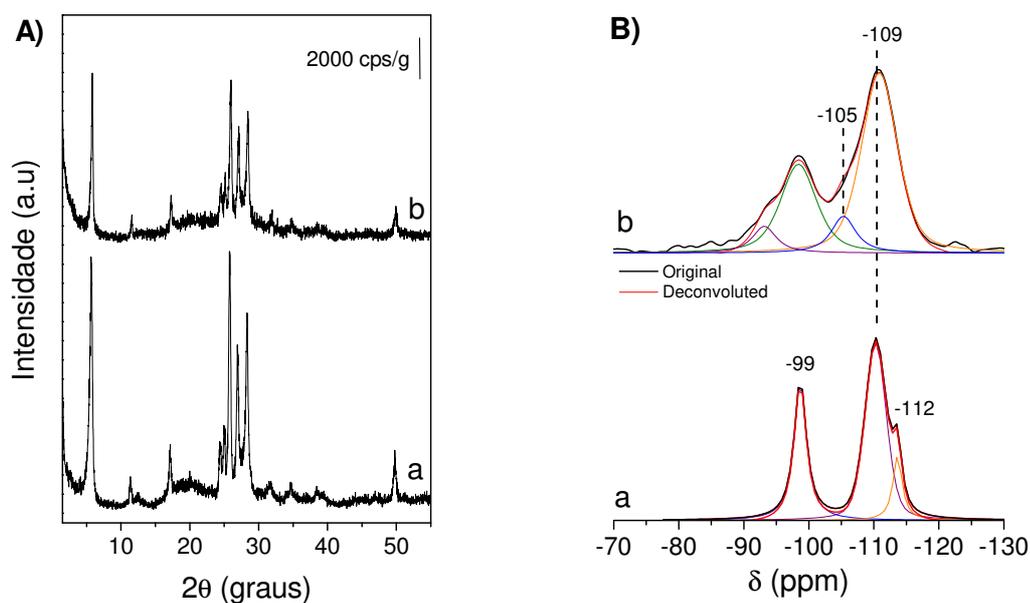


Figura 65. A) Difratograma de raios X e B) Espectros de RMN de ^{29}Si da magadiita (a) e MAO@magadiita (b).

Em conjunto, esses resultados revelam que a estrutura e a conectividade local dos suportes pura-sílica pura (mesoporosos ou lamelares) são preservadas apesar de algum grau de desordem superficial causada pela acomodação do MAO na superfície dos sólidos. Os grupos silanóis superficiais são os sítios ativos nestes catalisadores heterogêneos estudados. A acidez de um dado sítio silanol pode ser modificada pela composição do material. Os suportes pura-sílica contêm exclusivamente grupos SiOH que são responsáveis pela sua fraca acidez de Brønsted. Isso levanta questões sobre como a força da acidez dos suportes participa na ativação do MAO suportado. Por este motivo, também foi investigada a reação de MAO com suportes contendo grupos POH e AlOH. Alguns mecanismos de ativação podem ser propostos utilizando a acidez de Brønsted e Lewis do suporte e do MAO.

4.5.1.2.1 A reação de MAO e os suportes lamelares: MAO@[Al]-magadiita.

A difração de raios X foi realizada para avaliar o efeito da reação do MAO no empilhamento das lamelas da [Al]-magadiita (Figura 66). O difratograma de raios X da Na-[Al]-magadiita antes da reação é exibido na curva a e possui o perfil de difração

típico esperado para as estruturas de magadiita sódica. Ao reagir [Al]-magadiita com MAO, observa-se que o MAO desloca o íon sódio do espaço interlamelar e o produto obtido (curva b) tem um perfil semelhante ao da H-magadiita (curva c, plotada para comparação). O espaço interlamelar do sólido MAO@[Al]-magadiita está de acordo com o raio dos grupos metil provenientes do MAO ($Na_{hid}^+ = 0,301 \text{ nm} > \text{Metil} = 0,200 \text{ nm} > H = 0,178 \text{ nm}$).^{157,158}

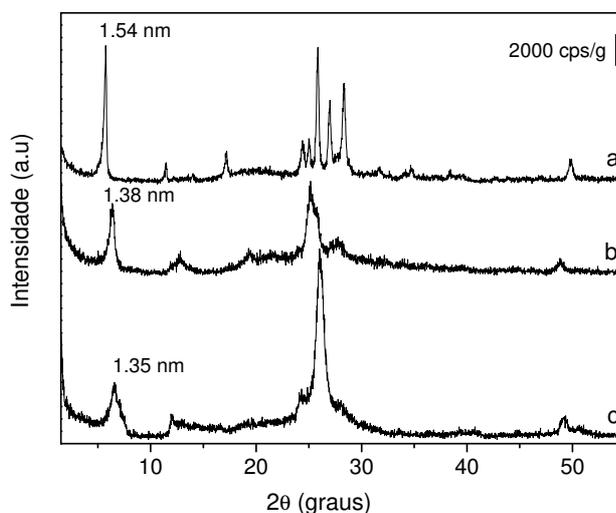


Figura 66. Difratogramas de raios X da [Al]-magadiita antes (a) e após (b) reação com MAO e da H-magadiita (c).

O composto de alquilalumínio MAO não só afeta a ordem à longa distância como visto pela difração de raios X, mas também a conectividade da estrutura. As ressonâncias típicas dos sítios tetra- e octaédricos de ^{27}Al da [Al]-magadiita (Figura 67A, curva b) são alargadas no material após a reação com MAO (curva c) devido à contribuição de diferentes distâncias e ângulos de ligação das espécies presentes no MAO. A deconvolução do espectro indica que a relação $\text{Al}_{\text{TD}}/\text{Al}_{\text{OCT}}$ diminuiu de 0,85 em [Al]-magadiita para 0,56 em MAO@[Al]-magadiita devido à contribuição significativa das espécies octaédricas do MAO, bem como ao aparecimento de espécies pentacoordenadas (Tabela 12).

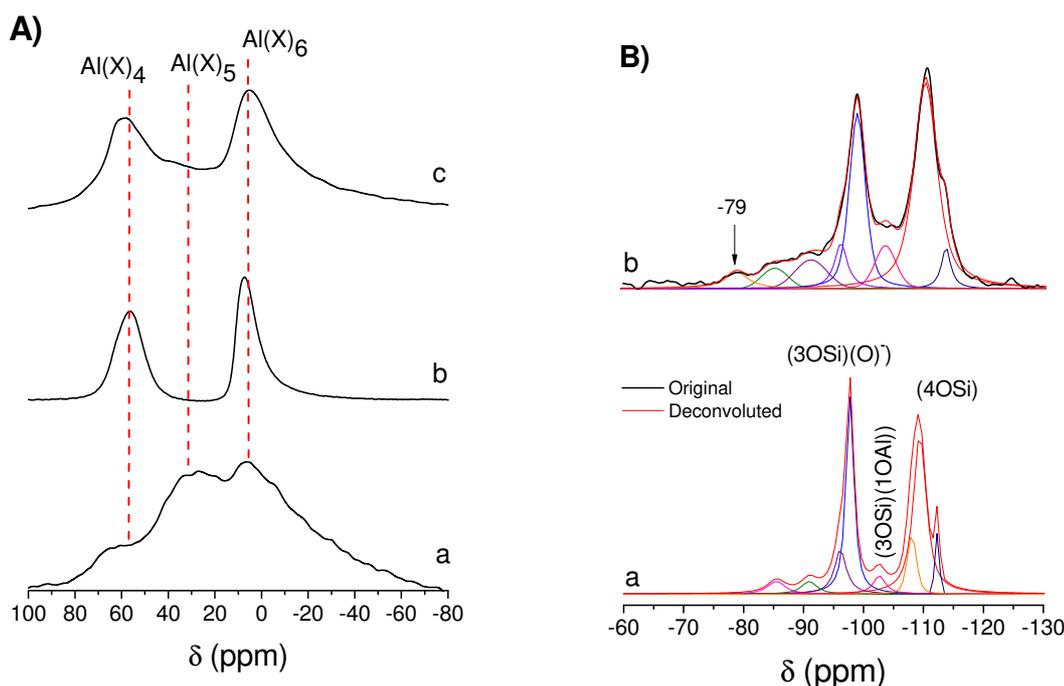


Figura 67. A) Espectros de RMN de ^{27}Al do MAO puro (a), da [Al]-magadiita (b) e do MAO@[Al]-magadiita (c). B) Espectros de RMN de ^{29}Si da [Al]-magadiita (a) e do MAO@[Al]-magadiita (b). Os espectros deconvoluídos encontram-se no Anexo 6.

Os espectros de RMN de ^{29}Si do MAO@[Al]-magadiita exibidos na Figura 67B, curva b, apresentam uma maior população de espécies (3OSi)(10Al) em -104 ppm do que o sólido inicial (Figura 67B, curva a), indicando a incorporação de alumínio do MAO à superfície. Antes da reação com MAO, as espécies Q^3 e Q^2 representam 51,8% dos sítios totais de ^{29}Si e após a adição de MAO, tais espécies aumentam para 58,6%. O aumento dos sítios Q^3 e Q^2 na região de -92 e -84 ppm pode ser entendido como resultado da quebra de algumas ligações Si-O-Si ou Si-O-Al localizadas. Além disso, um pico aparece a -79 ppm e pode ser atribuído à ligação Si-Al como Maciel *et al.*¹⁵⁶ previram (Figura 68) ou então ao aparecimento de sítios (1OSi)(3O⁻).

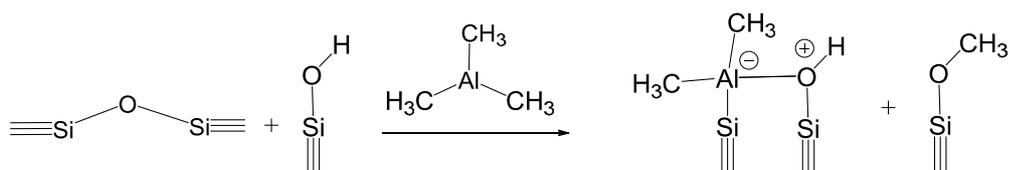


Figura 68. Representação de uma das possíveis espécies formadas na superfície da sílica relatada por Maciel *et al.*¹⁵⁶

Para decidir entre essas duas possibilidades, obteve-se um espectro de RMN de ^{29}Si utilizando a técnica CP/MAS que é mostrado na Figura 69.

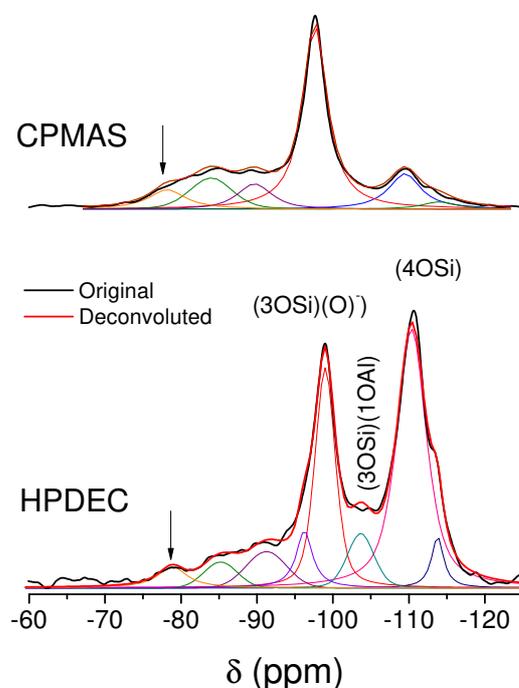


Figura 69. Comparação dos espectros de RMN de ^{29}Si usando as técnicas CPMAS e HPDEC do sólido MAO@[Al]-magadiita.

Se a ressonância na região de -79 ppm for referente aos defeitos do tipo silanóis, então, ela é fortemente afetada pela técnica de polarização cruzada e um aumento da intensidade do sinal deve ser observado. No entanto, o que se vê é que a ressonância em -79 ppm não tem alteração na intensidade ou forma, indicando que esta espécie não contém silanol ligado a ela, corroborando com a hipótese da formação das espécies Si-Al relacionadas na Figura 68.

4.5.1.2.2 A reação de MAO e os suportes lamelares: MAO@n-alkil-AIPO-kan.

A estrutura dos produtos após a reação do suporte 43dod, 57but-AIPO-kan com MAO foi analisada por difração de raios X que confirmam a natureza lamelar do suporte (Figura 70). O pico principal em 2,72 nm ($3,23^\circ 2\theta$ na Figura 70, curva a) atribuído ao empilhamento das lamelas no material de partida foi ligeiramente

deslocado para $2,90^\circ$, bem como os picos em $5,43^\circ$ (1,63 nm) e $8,10^\circ$ 2θ (1,09 nm) após a reação com MAO (Figura 70, curva b). É importante notar que o sólido não foi esfoliado como já aconteceu em investigações anteriores.⁷³ Pelo contrário, o produto da reação tem um perfil semelhante ao sólido n-dodecilamônio-AIPO-kan (compare com a curva c da 100dod-AIPO-kan), indicando que parte da n-butilamina foi eliminada para que o MAO fosse acomodado no espaço interlamelar. Este efeito foi relatado anteriormente por Ouros *et al.*⁷³

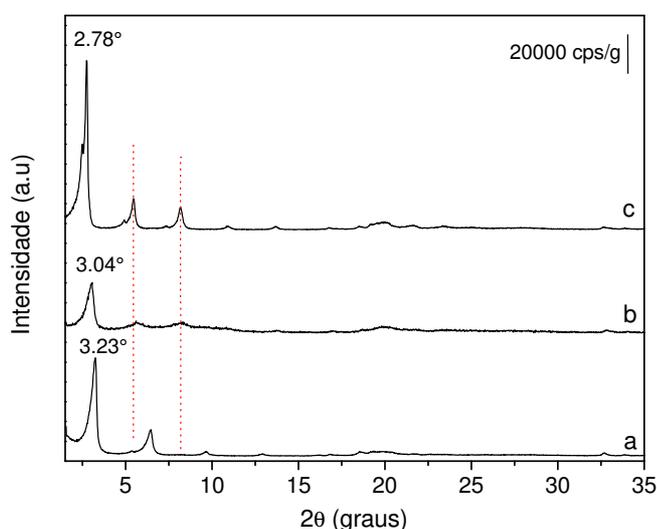


Figura 70. Difratomogramas de raios X da 43dod,57but-AIPO-kan antes (a) e após (b) reação com MAO. A curva c representa o difratograma de uma amostra contendo apenas n-dodecilamônio no espaço interlamelar (100dod-AIPO-kan).

A conectividade estrutural do suporte 43dod,57but-AIPO-kan foi avaliada por RMN. O núcleo de ^{31}P (Figura 71A) parece não ser afetado pela reação com MAO como indicado pela presença de um único pico em -3 ppm atribuído à espécie -OP(OAl)₃ espécies¹⁵⁹, sugerindo que os sítios onde a reação com MAO ocorre são os grupos Al-OH. O espectro de RMN de ^{27}Al do suporte não-tratado 43dod,57but-AIPO-kan apresenta principalmente ^{27}Al tetraédricos em 50 ppm (Figura 71B, curva b). A adição de MAO provoca o aparecimento de sítios penta- e hexacoordenados (curva c).

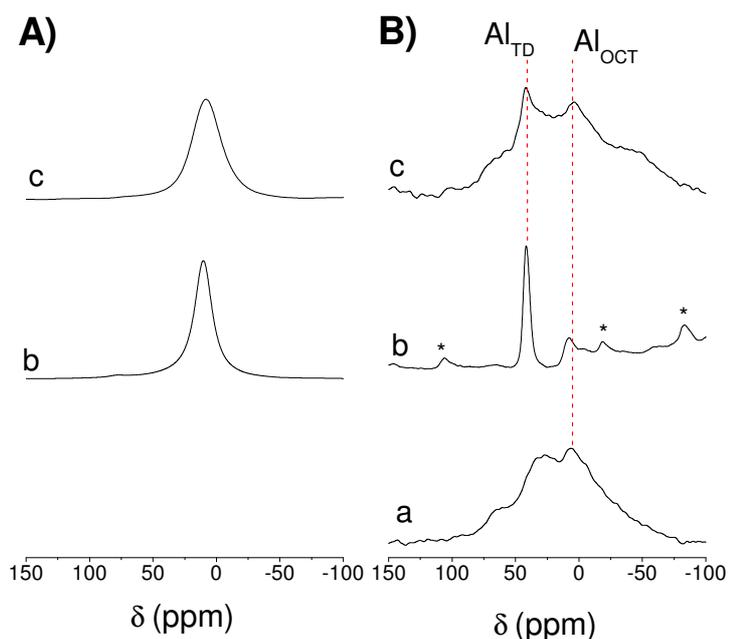


Figura 71. A) Espectros de RMN de ^{31}P do suporte 43dod,57but-AIPO-kan antes (b) e após (c) reação com MAO. B) Espectros de RMN de ^{27}Al do MAO puro (a), do suporte 43dod,57but-AIPO-kan (b) e do MAO@43dod,57but-AIPO-kan (c). *bandas laterais de rotação.

4.5.2 As espécies orgânicas nos sólidos modificados com MAO.

Após investigação da estrutura inorgânica dos suportes, as espécies orgânicas nestes sólidos modificados com MAO foram estudadas por RMN de ^{13}C .

4.5.2.1 As espécies orgânicas nos sólidos pura-sílica modificados com MAO.

A Figura 72 mostra os espectros de RMN de ^{13}C do MAO puro (curva a) e dos sólidos MAO@MCM-41 (b), MAO@MCM-48 (c) e MAO@magadiita (d). Dois sinais principais são exibidos nestes espectros, um centrado em -9 ppm referentes aos grupos metil e outro pico centrado em 52 ppm atribuído aos grupos metoxi, ambos típicos do MAO sólido puro.¹⁵³ Como esses sinais são bastante largos, nos espectros dos sólidos modificados com MAO as ressonâncias das diferentes espécies $-\text{CH}_3$ podem estar sobrepostas em 0, -3, -7 e -12 ppm atribuídos às espécies $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $=\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, $\equiv\text{SiCH}_3$ e $-\text{Al}(\text{CH}_3)_n$, respectivamente. Além disso, há contribuições de espécies $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$ calculadas em 49 ppm e $=\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ em 54 ppm.¹⁶⁰

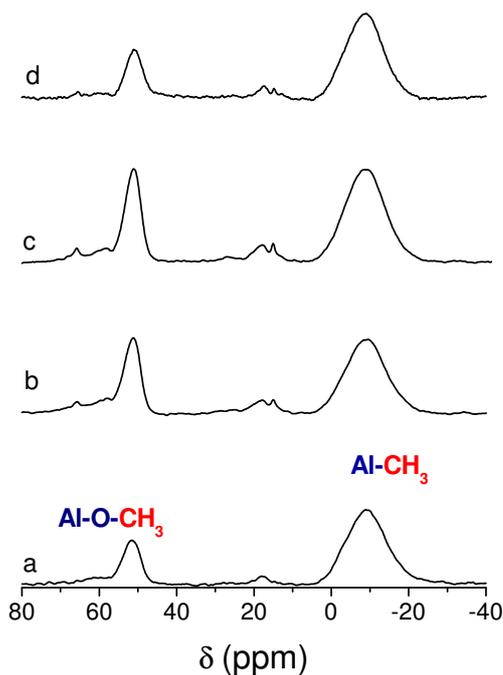


Figura 72. Espectros de RMN de ^{13}C do MAO puro (a), MAO@MCM-41 (b), MAO@MCM-48 (c) e MAO@magadiita (d).

A relação $\text{OCH}_3:\text{CH}_3$ (Tabela 13) no MAO sólido puro é 1:7 e após a ancoragem na superfície dos sólidos pura-sílica, essa razão passa a ser 1:3 nos sólidos mesoporosos MAO@MCM-41 e MAO@MCM-48 e 1:4 no MAO@magadiita. Esta alteração sugere que, durante a reação sob ultrassom, as espécies $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ do MAO são transferidas para a superfície do suporte como Si-O-CH_3 . Ou seja, o MAO quebra porções da estrutura Si-O-Si e cria um conjunto complexo de funcionalidades na superfície (Figura 73), incluindo $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, além de grupos metoxi ligados à superfície dos suportes e alguns defeitos do tipo silanóis como vistos na RMN. No final deste processo, a superfície do suporte está revestida por grupos metil, provavelmente aumentando o caráter hidrofóbico da superfície.

Tabela 13. Razão OCH₃/CH₃ dos suportes após reação com MAO.

Suporte	Razão OCH ₃ /CH ₃
MAO puro	1:7
MAO@MCM-41	1:3
MAO@MCM-48	1:3
MAO@Magadiita	1:4
MAO@[Al]-Magadiita	1:0
MAO@43dod,57but-AIPO-kan	1:4

Valores calculados pela razão entre as áreas dos sinais de RMN de ¹³C.

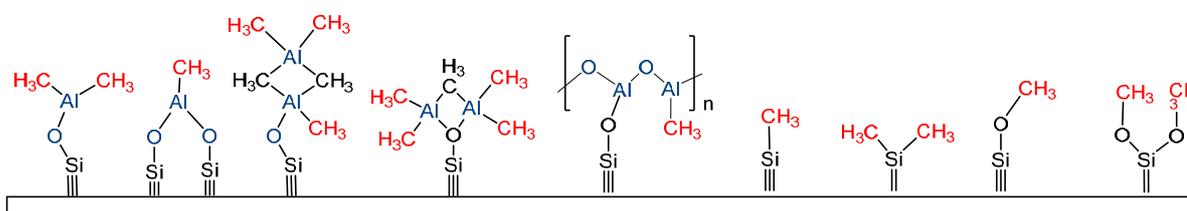


Figura 73. Representação de algumas espécies formadas na reação entre MAO e a superfície dos suportes pura-sílica.^{24,149,155,156}

4.5.2.2 As espécies orgânicas nos sólidos contendo alumínio estrutural modificados com MAO.

A transferência de grupos metil para os suportes pura-sílica é conhecida na literatura.^{26,153,160,161} O mecanismo que descreve como a superfície pode ser modificada com grupos metoxi, no entanto, ainda não é muito claro. Outro aspecto importante é que uma vez que a ligação Si-Al pode ser formada na superfície do sólido (Figura 68), os grupos metil devem ser realocados no sistema. A RMN de ¹³C ajuda a elucidar o comportamento das espécies orgânicas do MAO@[Al]-magadiita (Figura 74, curva b). Pode-se observar um comportamento inédito nestes sólidos: ocorre uma transferência de grupos metil para os sítios M-OH (M= Si ou Al) da superfície da [Al]-magadiita. Apenas um único sinal fino em aproximadamente 50 ppm é visto no produto final, indicando que a superfície da [Al]-magadiita está totalmente coberta por grupos -OCH₃. Quando o MAO reagiu com superfícies dos sólidos pura-sílica, tanto as espécies -CH₃ quanto -OCH₃ foram observados nas superfícies. O completo recobrimento da superfície com apenas grupos -OCH₃ ocorreu apenas na superfície da [Al]-magadiita, provavelmente devido ao aumento da acidez do suporte.

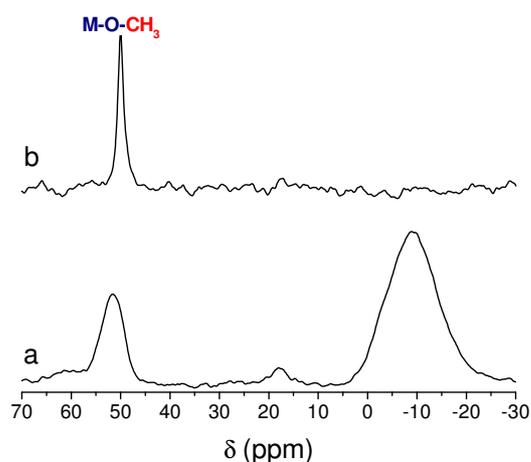


Figura 74. Espectros de RMN de ^{13}C do MAO puro (a) e MAO@[Al]-magadiita (b). M=Si ou Al.

Nos casos em que o espaço interlamelar do suporte já contém grupos orgânicos como dodecilamônio ou butilamônio, o MAO reage com a superfície do suporte e também com os grupos alquilamônio. Assim, a superfície não é extensivamente coberta por $-\text{OCH}_3$ como acontece com a [Al]-magadiita. A Figura 75 exibe o espectro de RMN de ^{13}C do MAO (curva a), do suporte 43dod, 57but-AIPO-kan (curva b) e o produto da reação entre ambos (curva c).

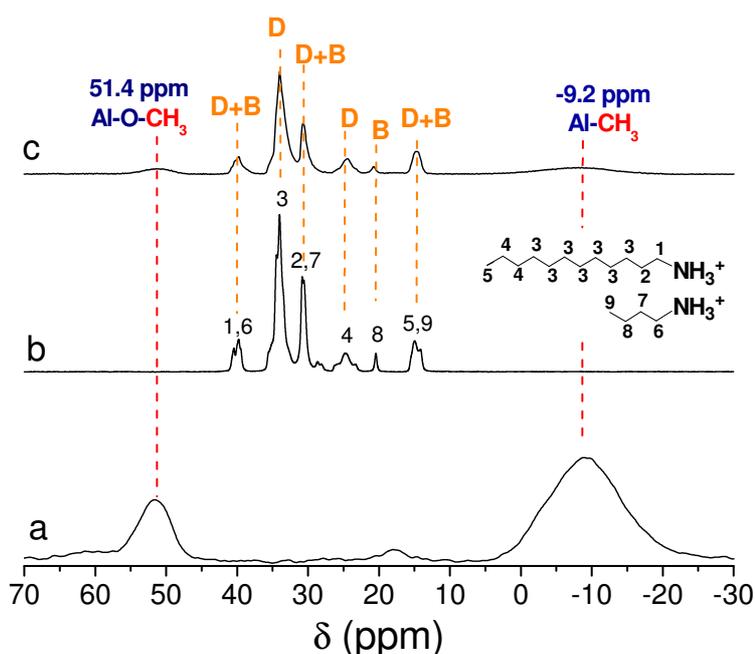


Figura 75. Espectros de RMN de ^{13}C do MAO puro (a), do suporte 43dod,57but-AIPO-kan (b) e MAO@43dod,57but-AIPO-kan (c). (D= dodecilamônio e B=butilamônio).

Considerando os picos atribuídos unicamente a n-dodecilamônio em 34 ppm (pico 3) e ao n-butilamônio em 20 ppm (pico 8), obtém-se a área relativa (A_{DOD}/A_{BUT}) antes e após a reação com MAO. A fração molar de ambos os sais foram determinados e observa-se que a razão A_{DOD}/A_{BUT} diminuiu de 0,43/0,57 para 0,43/0,18, indicando remoção de grupos n-butilamina. A Figura 76 descreve um mecanismo proposto para a remoção de n-alquilamônio pelo MAO. Simultaneamente, a razão $OCH_3:CH_3$ nos sólido MAO@43dod,57but-AIPO-kan muda de 1:7 para 1:4, indicando a eliminação parcial de grupos metil como metano e a funcionalização do sólido com MAO.



Figura 76. Remoção de grupos n-alquilamônio do espaço interlamelar do suporte 43dod,57but-AIPO-kan.

4.5.3 Efeitos do MAO na superfície dos suportes.

Na tentativa de racionalizar os efeitos do MAO nos suportes, especialmente aqueles que contêm alumínio em suas estruturas, os sólidos contendo MAO suportados foram profundamente analisados através das técnicas de RMN e DRX, como vistas até o momento. Os sólidos ácidos investigados aqui contêm acidez de Brønsted e Lewis e, de fato, são bem conhecidos por sua acidez de Brønsted. Assim, com base nos resultados da reação do MAO e dos sólidos aqui investigados, um mecanismo pode ser elaborado como o mostrado na Figura 77.

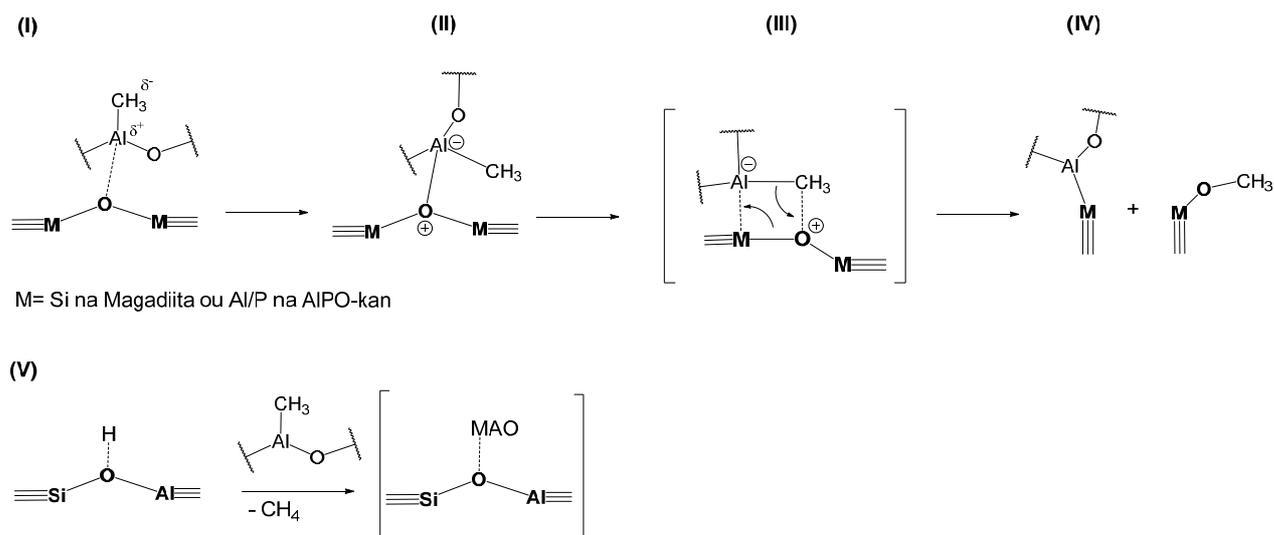


Figura 77. Proposta de reações nas superfícies dos sólidos tratados com MAO (I-IV). A reação de MAO e [Al]-magadiita (V) também leva à formação de metano e à ligação de MAO ao sólido lamelar, que pode então passar pelas reações I-IV.

Para a formação das espécies $-OCH_3$, o primeiro passo é a coordenação do MAO ao siloxano da estrutura, formando um aduto ácido-base de Lewis ($\equiv M_2O:---Al(CH_3)_2$, estrutura I, Figura 77). Ao se coordenar com o oxigênio do siloxano, o alumínio adquire uma carga formal negativa (estrutura II, Figura 77). Isso confere às metilas ligadas a ele um caráter mais nucleofílico, uma vez que interações hiperconjugativas do tipo $\sigma_{CH} \rightarrow p_{Al}$ deixam de existir (estrutura 1 na Figura 78), causando um alongamento das ligações Al-C (estrutura 2 na Figura 78), de forma a enfraquecê-la e, portanto, deixar a carga negativa mais dispersa sobre os átomos mais eletronegativos do que o alumínio, no caso os carbonos. Ocorre então um acoplamento cruzado do tipo transmetalção (estrutura III, Figura 77) e a metila pode migrar. Dessa forma, a metila ligada ao alumínio coordenado ao siloxano pode atacar a espécie de oxigênio com densidade de carga positiva, gerando um éster metílico siloxano (estrutura IV, Figura 77). A ligação Si-O se rompe e o Si se liga ao Al, levando à liberação do éster metílico siloxano e de uma espécie neutra contendo uma ligação Al-Si. Esta espécie (mostrada na Figura 68) foi observada por Low *et al.*,¹⁶² Staley e Kinney¹⁶³ e Maciel *et al.*^{156,161}

Esse efeito é mais extenso no caso da [Al]-magadiita. A reação com MAO pode levar à abstração do H ácido com geração de CH_4 e ao MAO ancorado à superfície como produtos (estrutura V, Figura 77), que por sua vez, pode então sofrer as reações I-IV. Como a razão Si/Al neste suporte é aproximadamente 16, isso significa que a

cada 16 átomos de Si, há um H ácido para que o MAO reaja: tal fenômeno pode ocorrer com maior frequência do que nos suportes que não contém H ácido.

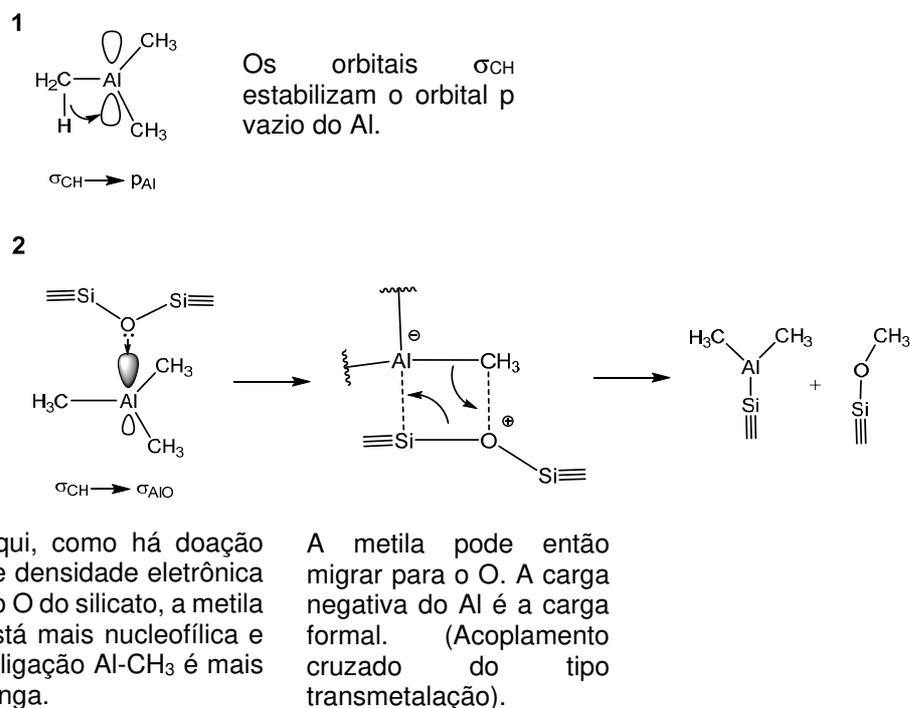


Figura 78. Interações da superfície do suporte com compostos alquilalumínio.

Quando um metaloceno é adicionado ao reator de polimerização contendo estes sólidos modificados com MAO, diferentes situações podem ocorrer. Duas possíveis situações estão representadas na Figura 79.¹⁴⁸ Em uma delas, o metaloceno é ancorado através da formação de ligações do tipo μ -oxo com o grupo hidroxila do suporte (Figura 79a)¹⁶⁴ e isso pode tornar o metaloceno mais vulnerável à desativação. A outra situação, na presença de MAO, quando as espécies iônicas do metaloceno são formadas, elas são estabilizadas por complexos formados pelo MAO com a superfície do suporte (Figura 79b).¹⁶⁵ Esta última espécie pode estabilizar o centro metálico durante a polimerização.

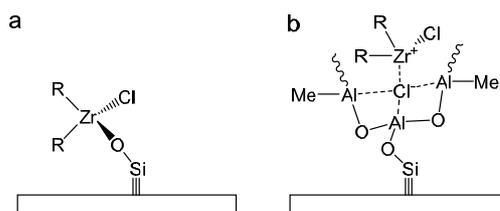


Figura 79. Imobilização de metaloceno (a) e sítio de multi-coordenação do MAO (b) na superfície dos suportes.¹⁶⁵

Os resultados apresentados neste Capítulo mostram que o suporte [Al]-magadiita tratado com MAO teve seus sítios de Brønsted removidos após contato com o cocatalisador. Neste caso, o sítio de Brønsted na superfície do sólido pode reagir com o composto de alquilalumínio para formar um sítio de Lewis, que depois passa a ativar o metaloceno por abstração de um ligante do metaloceno (Figura 80).¹⁶⁶ Uma vez que as superfícies dos suportes são alquiladas pelo cocatalisador, quando um metaloceno é adicionado à reação, este está protegido contra possíveis envenenamentos pela superfície, o que confere maior estabilidade ao centro metálico. Como consequência, são obtidas boas atividades, uma vez que a formação das espécies oxo-Zr é minimizada. Tais resultados sugerem a relação intrínseca das superfícies do suporte com o MAO para polimerização de olefinas e são exploradas na próxima seção.

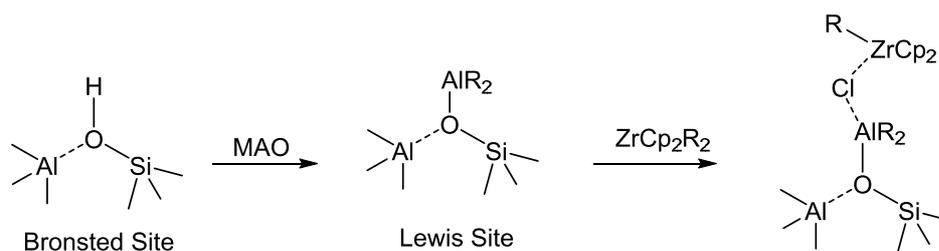


Figura 80. Possível mecanismo de reação do metaloceno com a superfície da [Al]-magadiita na presença de MAO. R= -CH₃.

4.5.4 Polimerização de etileno utilizando MAO suportado.

Os sistemas heterogêneos de MAO suportado aqui investigados foram aplicados como cocatalisadores na polimerização de etileno, utilizando um Catalisador de Geometria Restrita (CGC) homogêneo Oct-amido (**5**, (CH₃)₂Si(C₂₉H₃₆)(N-

^tBu)ZrCl₂) sem a adição extra de MAO ao reator. Os resultados estão organizados na Tabela 14.

No conjunto de reações aqui estudadas, o MAO suportado foi ativo como cocatalisador e polimerizou etileno com boas atividades, sob a influência do suporte e comparáveis ao sistema homogêneo. O sistema contendo MAO@magadiita apresentou o melhor desempenho. Este resultado pode ser explicado em termos da capacidade da magadiita e, em princípio, de qualquer material lamelar, para acomodar moléculas orgânicas no espaço interlamelar, ou seja, catalisador **5** e MAO estão ambos localizados dentro da galeria magadiita e, portanto, os monômeros de etileno polimerizam dentro do nanoespaço confinado, causando a esfoliação dos sólidos (explicado em detalhes posteriormente). A prova vem da temperatura de fusão do PE sintetizado neste sistema ($T_M = 129$ °C) que é tão alta quanto o HDPE linear (entre 133-138)⁷; apenas um único pico pode ser observado em sua curva de DSC (Figura 56, curva b) e nenhuma ramificação é observada pela RMN ¹³C.

Tabela 14. Polimerizações de etileno com o catalisador **5** e MAO suportado.

Sistema	Atividade (kg PE/mol _{Zr} ·h)	T _M (°C)	M _w (g/mol)	Ramificações ^a		
				N _E	N _L	N _T
5/MAO (sem suporte)	2.120	112	1.048	6,3	39,5	45,8
5/MAO@Magadiita	1.854	129	222.561	0	0	0
5/MAO@MCM-41	1.661	113/ 127	122.118	6,3	9,9	16,2
5/MAO@MCM-48	1.552	114/ 128	-	7,5	11,0	18,6
5/MAO@43dod,57but-AIPO-kan	1.588	112/ 122	-	9,2	34,0	43,2

Condições: 80 psi de etileno, 60 °C, 10 min, 1000 equivalentes de MAO e 25 mL de tolueno. M_w estimado por RMN de ¹H utilizando a técnica 2D DOSY. ^a Número de ramificações etil (N_E), ≥ n-hexil (N_L) e total (N_T) por 1000 carbonos observados por RMN de ¹³C.

Em contrapartida, quando MAO@43dod,57but-AIPO-kan é empregado em conjunto com o catalisador **5** na polimerização de etileno, o sistema produz 1.588 kg de PE /mol_{Zr}·h, com comportamento térmico bimodal (duas principais T_M a 112° e 122 °C na Figura 56, curva e). Um efeito de impedimento estéreo pode explicar este resultado: embora as lamelas da n-alquil-AIPO-kan sejam expansíveis como a magadiita, o suporte n-alquil-AIPO-kan possui íons alquilamônio no espaço

interlamelar que dificultam a acomodação do catalisador **5** e do monômero etileno, além do MAO, no espaço interlamelar. Isso força o sistema a polimerizar parcialmente fora do espaço confinado de entre as lamelas. O PE que cresce no espaço interlamelar está confinado e não pode incorporar tantas ramificações como o PE polimerizado fora do espaço restrito e, como resultado, é observado a mistura de PE linear e ramificados.

Os mesmos argumentos de impedimento estérico podem ser aplicados a suportes cujos poros são rígidos. Os sistemas contendo MAO@MCM-41 e MAO@MCM-48 também produziram uma mistura de PE linear e ramificado, indicado pela presença de duas T_M diferentes (Figura 81A, curvas c e d). Existe uma correlação direta entre as temperaturas de fusão observadas na Figura 81A, curvas c e d, e o conteúdo de ramificação dos polímeros (Tabela 14). O número de ramificações feito pelo catalisador **5** na presença de MCM-41 ou MCM-48 não é tão alto quanto para o sistema homogêneo e contém menos ramos \geq n-hexil. Os sistemas que contêm MAO suportado em sólidos mesoporosos, cujas paredes e poros são rígidos e restritos, não podem acomodar todo o MAO adicionado e parte do cocatalisador pode se ligar à superfície externa do suporte. Quando o catalisador **5** é adicionado à reação, pode não ter espaço suficiente para se ancorar dentro dos poros da MCM-41 ou MCM-48 que já estão entupidos com MAO. Assim, os monômeros que conseguem acessar o interior dos poros irão polimerizar e dificilmente irão incorporar ramificações à sua cadeia neste ambiente. As moléculas de **5** que não acessam o interior dos poros do suporte são pouco influenciadas pela presença do suporte, atuando como no sistema homogêneo, produzindo um PE ramificado. Como resultado, PE linear é observado na mistura como indicado pela T_M de 127-128 °C, bem como PE ramificado observado em 113-114 °C. Além disso, o M_w (122k g/mol) de PE feito por **5** e MAO@MCM-41 está entre os valores obtidos para PE linear (222k g/mol) e PE ramificado (1048 g/mol).

A primeira derivada das curvas termogravimétricas (DTG) dos compósitos de PE endossa a hipótese da formação de PE bimodal (Figura 81B). Quando a polimerização ocorre em dois ambientes diferentes, duas principais perdas de massa podem ser observadas: uma entre 200-350 °C provavelmente atribuído à degradação de ramificações curtas enquanto o segundo pico acima de 400 °C é principalmente devido à decomposição da estrutura reticulada da cadeia principal.¹⁶⁷

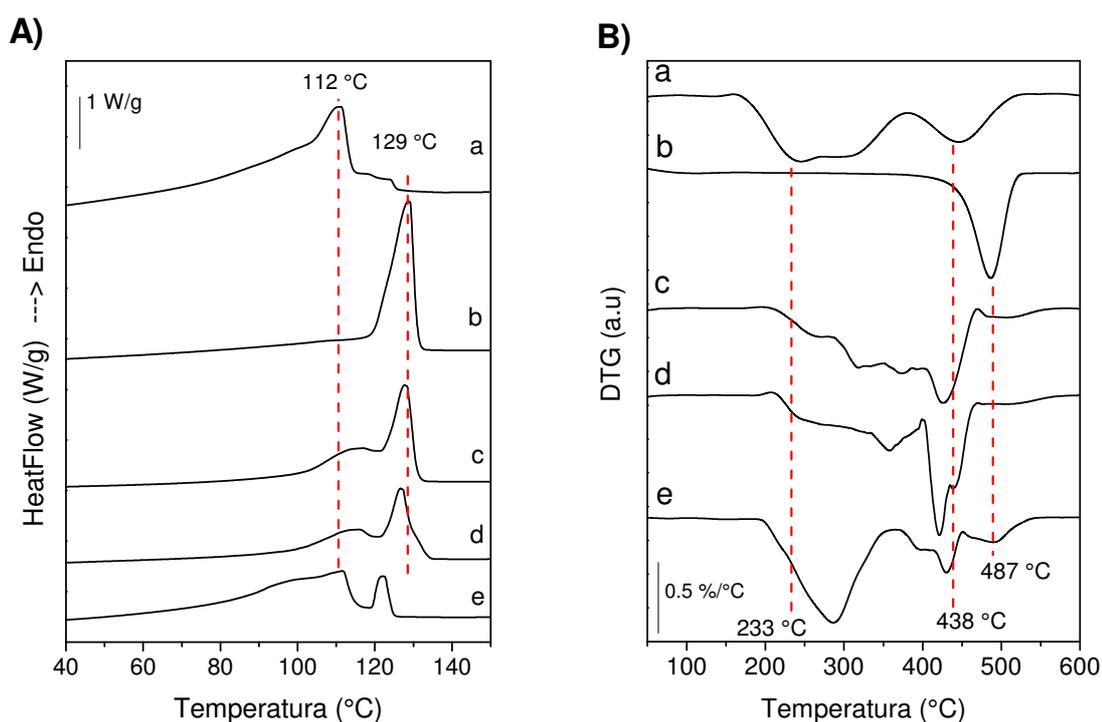


Figura 81. A) Curvas de DSC (segundo aquecimento) e B) Primeira derivada das curvas termogravimétricas (DTG) do PE sintetizado pelo catalisador **5** com MAO puro (a), com MAO@magadiita (b), com MAO@MCM-41 (c), com MAO@MCM-48 (d) e com MAO@43dod,57but-AIPO-kan (e).

As micrografias de transmissão na Figura 82 também validam a hipótese de formação de PE bimodal. O contraste mais escuro correlaciona-se com a maior densidade ou áreas cristalinas e o mais claro se correlaciona com áreas amorfas. Em comparação com o PE linear (HDPE), o maior teor de ramificação no LDPE evita a sua cristalização e resulta em menor densidade ou cristalinidade.¹⁶⁸

Duas regiões principais do polímero podem ser vistas na Figura 82: uma que contém PE com algum grau de organização (Figura 82A) e uma segunda com regiões de morfologia amorfa (Figura 82B), indicando seu caráter bimodal. Os aglomerados de MCM-41 não rompidos (não-explodidos) podem ser observados na Figura 82C como indicado pela seta 1. Algumas regiões entre fragmentos de MCM-41 podem ser atribuídas ao crescimento de polímero entre os canais MCM-41 (seta 2).

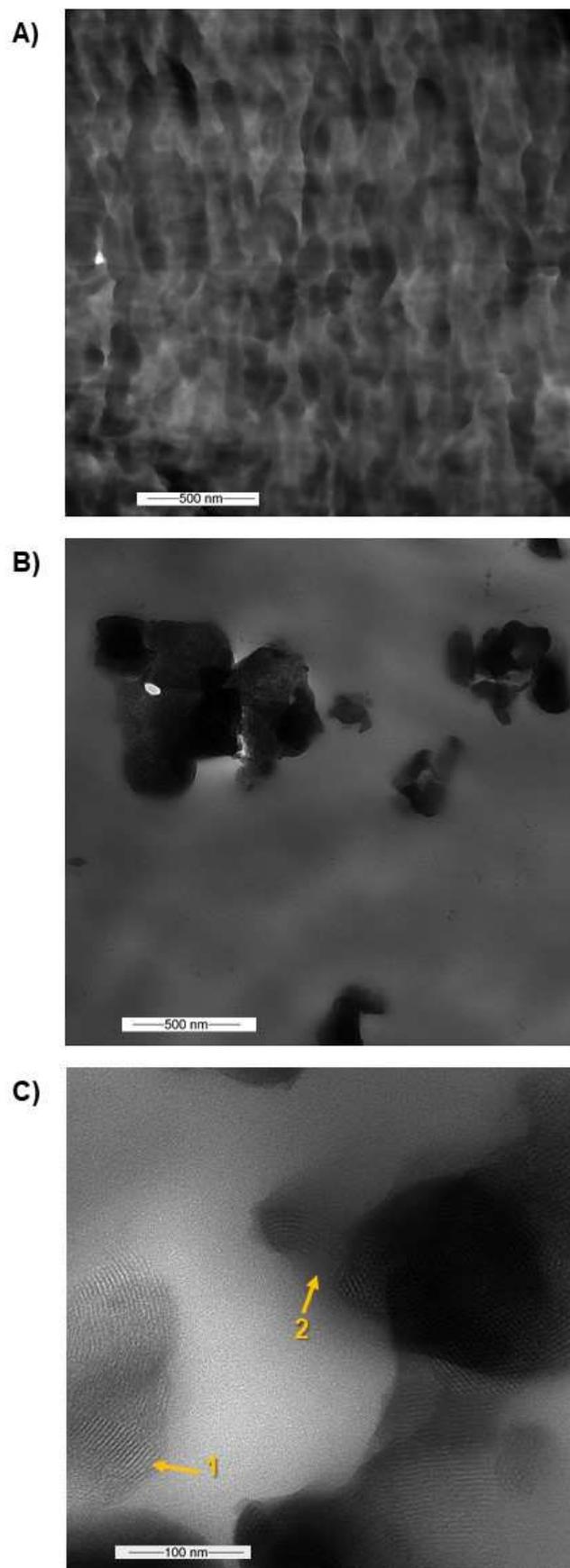


Figura 82. Micrografias de transmissão eletrônica (TEM) do PE sintetizado por **5** na presença de MAO@MCM-41.

Os materiais lamelares como a magadiita se mostraram bons suportes para o catalisador **5**, uma vez que o sistema catalítico produzido a partir deles resultou na melhor atividade entre os sólidos preparados nesta seção. Além disso, a ausência do pico de empilhamento da magadiita em torno de $5^\circ 2\theta$, no difratograma de raios X (Figura 58, curva b) sugere um bom grau de dispersão das lamelas e a formação de um nanocompósito. A ausência de polímeros ramificados quando o cocatalisador é suportado indica que o catalisador e o MAO estão confinados entre as lamelas do suporte e o espaço restrito altera o mecanismo de produção de ramificações, como foi discutido no Capítulo 2 quando **5** foi imobilizado diretamente na superfície da magadiita e a adição de 1-octeno não induziu a formação de ramificações.

Do mesmo modo, as difrações de raios X do suporte 43dod,57but-AIPO-kan não são observadas no difratograma do compósito de PE preparado por **5** e MAO@43dod,57but-AIPO-kan (Figura 83, curva e), indicando que as lamelas não estão organizadas como antes e que ocorreu a formação de um nanocompósitos.

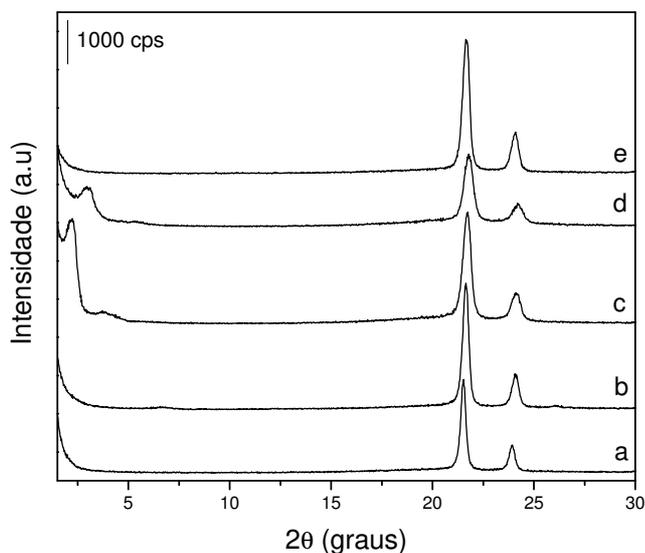


Figura 83. Difratogramas de raios X de PE sintetizado por **5** na presença de: MAO puro (a), MAO@magadiita (b), MAO@MCM-41 (c), MAO@MCM-48 (d), e MAO@43dod,57but-AIPO-kan (e).

Além disso, o sistema MAO@MCM-41 possui a segunda maior atividade entre os sistemas suportados com o benefício de produzir polímeros ramificados. No entanto, em conjunto, a presença de partículas MCM-41 não explodidas na

micrografia TEM (Figura 84) e a presença de pico MCM-41 em $2^\circ 2\theta$ na Figura 83, curva c, confirma a formação de microcompósito. O controle sobre a estrutura do suporte permite gerar diferentes tipos de polímeros pelo catalisador **5** quando MAO suportado é empregado.

4.5.5 Atividade do catalisador em função da razão MAO/Zr na presença de sólidos lamelares contendo Al estrutural.

Investigando a parte sólida da reação do MAO com os suportes é possível entender os processos que ocorrem na superfície dos sólidos. É possível polimerizar etileno com controle das suas propriedades finais em função do tipo de suporte utilizado. Ainda, o catalisador **5** perde a sua capacidade de incorporar ramificações na cadeia principal do PE quando na presença de materiais lamelares como a magadiita.

A fim de investigar o efeito do alumínio estrutural dos suportes lamelares nas reações de polimerização, a questão da ramificação foi eliminada usando um catalisador que produz apenas PE linear, independentemente das condições homogêneas ou heterogêneas empregadas. A partir deste ponto, empregou-se os suportes 43dod,57but-AIPO-kan e [Al]-magadiita (Si/Al= 16,4 e 29,5) como suportes para o catalisador $\text{Ph}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_{29}\text{H}_{36})\text{ZrCl}_2$ (**7**) e diferentes razões molares MAO/Zr foram investigadas na polimerização de etileno. Neste último conjunto de reações de polimerização, foi empregado o catalisador **7** suportado nos sólidos como descrito no Capítulo 4 e foi variada a quantidade de MAO adicionada ao reator.

A Figura 84 apresenta as atividades de polimerização do catalisador **7** suportado na presença de diferentes razões MAO/Zr. Os catalisadores heterogêneos, em geral, têm uma atividade catalítica inferior ao sistema homogêneo análogo. Isso é causado pelo impedimento estereo experimentado pelas espécies ativas do metaloceno quando imobilizados. Os catalisadores preparados com **7** suportado na magadiita/[Al]-magadiita são altamente ativos sob as condições experimentais testadas.

Observa-se que o catalisador imobilizado nos suportes pura-sílica (magadiita, MCM-41 e MCM-48) levam a um rápido decaimento da atividade. Um efeito surpreendente ocorre quando os sólidos contendo alumínio estrutural ([Al]-magadiita e n-alkil-AIPO-kan) são empregados como suportes: a atividade permanece

constante à medida que a concentração de MAO é diminuída na reação. Este efeito é evidente na [Al]-magadiita mesmo em razões Si/Al mais altas (isto é, menor concentração de Al) no suporte. Isso significa que o alumínio na estrutura da [Al]-magadiita influencia significativamente a estabilidade do catalisador **7** devido ao extenso recobrimento da superfície por grupos $-OCH_3$ que o MAO fornece quando em contato com o suporte e/ou pelos sítios ácidos de Lewis extras incorporados à superfície, o que induz a coordenação das espécies catiônicas de polimerização à superfície da [Al]-magadiita.

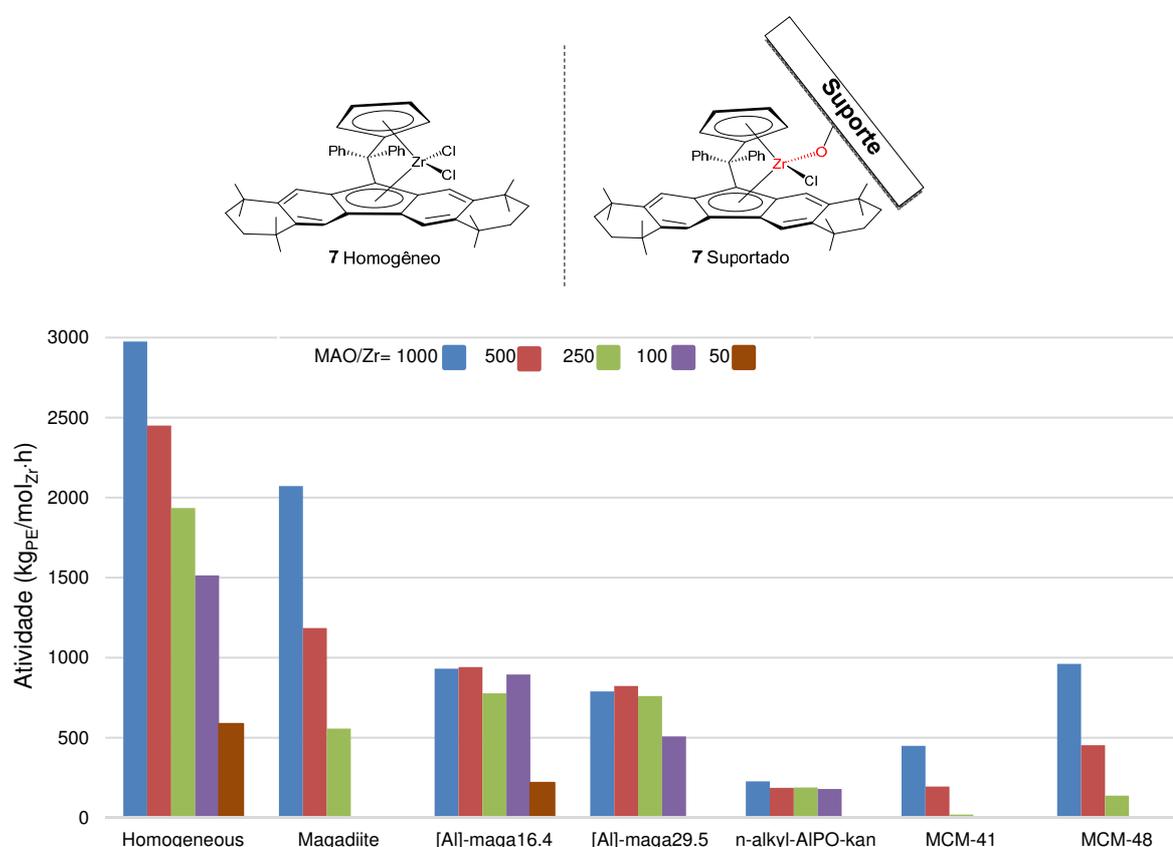


Figura 84. Resultados da polimerização de etileno empregando o catalisador **7** homogêneo e suportado. As reações foram realizadas com 80 psi de etileno, 25 mL de tolueno, à 60 °C por 10 min com quantidades variáveis de MAO (entre 1000 e 50 equivalentes em mol).

A respeito da acidez na superfície da [Al]-magadiita, mesmo quando há a substituição parcial de MAO por trimetilalumínio (TMA), a atividade do sistema é mantida alta e constante na presença de [Al]-magadiita (Figura 85). Quando TMA reage com a superfície do suporte contendo Al, há a formação *in-situ* de MAO na

superfície do suporte. Ao modificar os suportes com MAO, as espécies iônicas dos metallocenos adicionados à reação podem ser imobilizadas e estabilizadas em um sítio de multi-coordenação como mostrado na Figura 79b. Ou seja, o tratamento com pequenas quantidades de espécies alquilalumínio pode gerar um centro ácido de Lewis local que interage com os grupos SiO(H)Al se o suporte já possui alguma acidez. Como consequência, obtém-se sítios ainda mais ácidos, implicando em espécies responsáveis pela polimerização ainda mais ativas e estáveis. Assim, nas condições aqui investigadas, com quantidades inferiores a 0,5 mmol de cocatalisador (Figura 85) é possível obter polímeros com atividades expressivas quando se utiliza [Al]-magadiita como suporte de imobilização. Isso significa que é necessário apenas uma pequena quantidade de cocatalisador para a terminação da cadeia do polímero durante a polimerização. Estes resultados evidenciam o papel simultâneo do aluminossilicato como suporte e cocatalisador, reduzindo o impacto ambiental e de custo de produção de poliolefinas causado pelo uso de grandes quantidades de MAO.

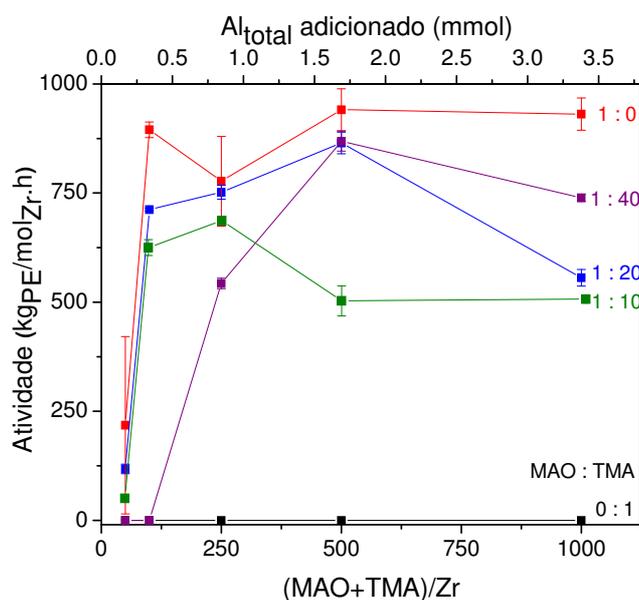


Figura 85. PE sintetizado com 7@[Al]-maga16.4 na presença de MAO e/ou TMA. As reações foram realizadas com 80 psi de etileno, 25 mL de tolueno, à 60 °C por 10 min. *Linhas apenas para orientação.

Ao suportar 7 em magadiita pura-sílica, acredita-se que o catalisador seja ancorado através da formação de uma ligação de tipo oxo com um grupo hidroxila da superfície do suporte como representado na estrutura a da Figura 79. Isso explica

porque o catalisador 7@magadiita não conseguiu manter constante a atividade de polimerização de etileno. Em contrapartida, a atividade do catalisador suportado em [Al]-magadiita, cuja superfície é coberta por grupos metil, é mais estável. Ainda, por possuir sítios ácidos de Lewis, uma transferência de ligante do metaloceno R_2ZrCl_2 para a superfície pode ocorrer na [Al]-magadiita como ilustrado na Figura 86 e estabilizar o centro metálico.

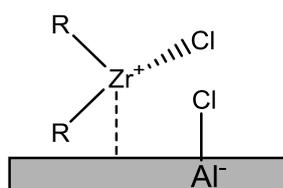


Figura 86. Metaloceno imobilizado na superfície da [Al]-magadiita.

4.5.5.1 Os compósitos de PE preparados com 7 suportado em sólidos lamelares.

Os efeitos dos suportes 2D nos compósitos finais sintetizados por 7 suportado também foram investigados. Esta é a primeira vez que o catalisador 7 é ancorado na superfície de magadiita ou [Al]-magadiita bem como 43dod,57but-AIPO-kan e utilizado na síntese de polietileno. Além das boas atividades mostradas na Figura 84, observa-se um aumento nas temperaturas de fusão e cristalização dos compósitos de PE de 131 °C para 134-136 °C na T_M e de 114 °C para 118 °C na T_c (Tabela 15 e Figura 87). Todos os PE produzidos são lineares (HDPE) e o M_w é semelhante ao PE feito pelo catalisador em fase homogênea.

Tabela 15. Resultados da polimerização de etileno com o catalisador 7.

Catalisador	Atividade (kg PE/mol _{Zr} ·h)	T_M (°C)	T_c (°C)	M_w (g/mol)
7 homogêneo	2.975	131	114	21.903
7@43dod,57but-AIPO-kan	227	134	117	-
7@Magadiita	2.072	135	118	19.760
7@[Al]-Magadiita16.4	931	136	118	-

Condições: 80 psi de etileno, 60 °C, 10 min, 1000 equivalentes de MAO e 25 mL de tolueno. M_w estimado por RMN de 1H utilizando a técnica 2D DOSY.

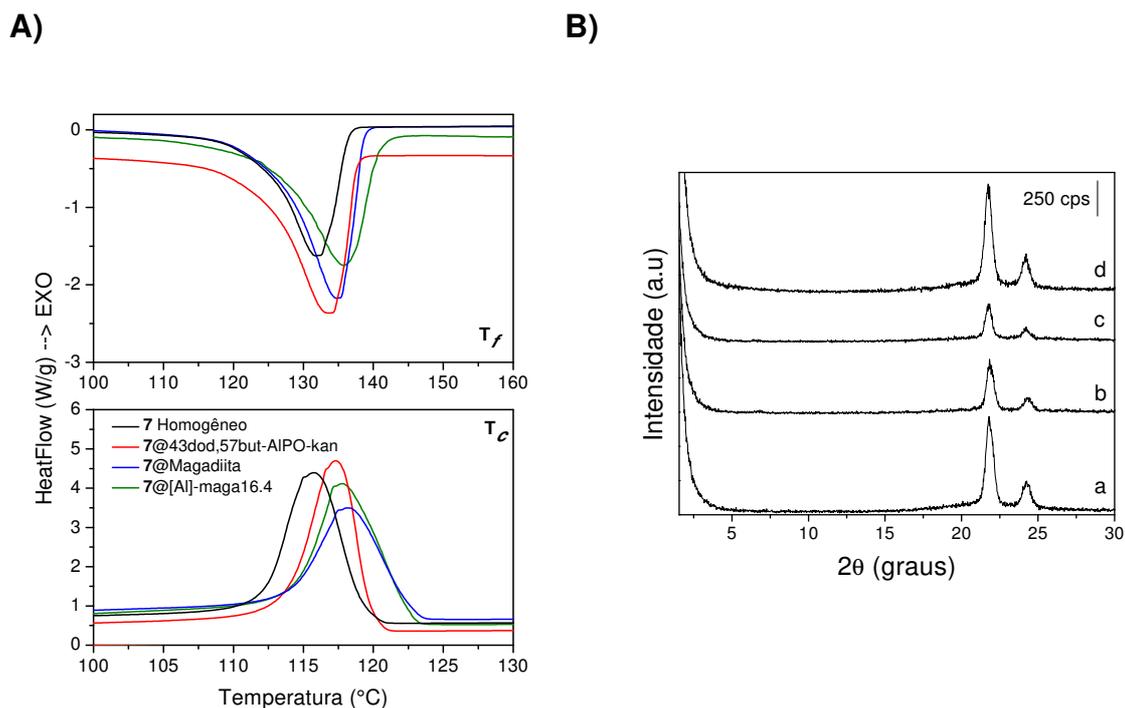


Figura 87. A) Curvas de DSC (segundo aquecimento) e B) Difratomogramas de raios X dos compósitos sintetizados por **7** homogêneo (a), **7@magadiita** (b), **7@[Al]-magadiita** (c) e **7@43dod,57but-AIPO-kan**.

As propriedades físico-químicas e mecânicas dos compósitos estão relacionadas à dispersão das cargas na matriz polimérica. O estudo morfológico e a avaliação do grau de esfoliação foram medidos por difração de raios X e microscopia TEM. A Figura 87B mostra os padrões de difração de raios X obtidos dos nanocompósitos de polietileno com os suportes 2D 43dod,57but-AIPO-kan e magadiitas. Em todas essas curvas, o pico de difração correspondente ao empilhamento das lamelas (abaixo de 5° 2θ) está ausente em cada compósito, indicando que as lamelas foram esfoliadas na matriz polimérica pela polimerização de etileno. Essas observações se confirmam pelas imagens de TEM (Figura 88); o processo de polimerização causou a separação das camadas e a formação de nanocompósitos *in-situ*.

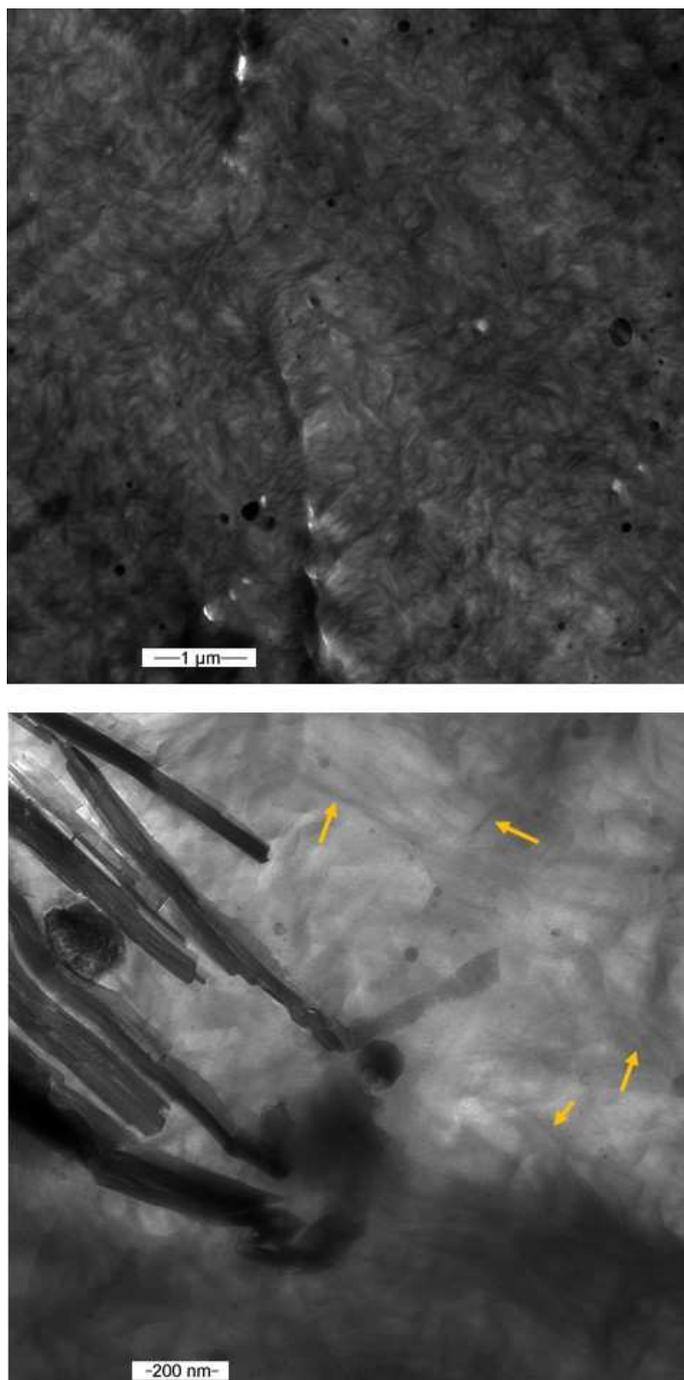


Figura 88. Micrografias de transmissão do compósito de PE sintetizado por 7@magadiita. As setas indicam o suporte esfoliado.

4.6 Conclusões Parciais

O estudo da fase sólida dos produtos da reação do cocatalisador MAO com os suportes inorgânicos de diferentes composições e arranjos estruturais permitiram a compreensão de alguns aspectos sobre a polimerização heterogênea. A composição

do suporte e os métodos empregados para a preparação do catalisador afetam as atividades de polimerização e a estabilidade do catalisador. Os metallocenos suportados em suportes sem alumínio são ativos na polimerização de etileno. No entanto, observam-se baixas atividades e rápido decaimento da mesma com relação a concentração de MAO. Quando MAO reage com as superfícies dos sólidos pura-sílica, tanto os grupos $-CH_3$ quanto $-OCH_3$ foram observados nas superfícies.

A cobertura exclusivamente com grupos metoxi ocorreu apenas na superfície de [Al]-magadiita provavelmente devido ao aumento da acidez do suporte. Isso significa que o alumínio estrutural desempenha um papel importante na estabilidade do catalisador e cocatalisador: a alquilação da superfície através da transferência de um grupo metil para um sítio M-OH (M= Si ou Al) na superfície da [Al]-magadiita aumenta a hidrofobicidade da superfície. A acidez intrínseca da [Al]-magadiita auxilia na transferência do grupo metil da espécie $Al(CH_3)$ presente no MAO em M-O- CH_3 na superfície do suporte (M= Si ou Al). Uma vez que a superfície é revestida por grupos metil, a espécie catiônica do metalloceno responsável pela polimerização de etileno é protegida contra possíveis desativações bimoleculares. Por esta razão, os sistemas contendo [Al]-magadiita ou AlPO-kan, quando empregados como suportes para o catalisador $Ph_2C(C_5H_4)(C_{29}H_{36})ZrCl_2$, mantiveram a atividade constante com menores quantidades de MAO, enquanto os suportes pura-sílica levaram a uma rápida queda na atividade. Esses resultados indicam que a [Al]-magadiita é um bom candidato para suportar metallocenos, pois atua como um cocatalisador na polimerização de olefinas, reduzindo a quantidade de MAO, o custo de preparo de tais polímeros assim como torna o processo de preparo mais seguro.

Quando empregados como suporte para catalisadores, os sólidos 2D como a magadiita e a [Al]-magadiita se revelaram nanocargas interessantes na preparação de nanocompósitos de polietileno por um catalisador de geometria restrita (5) e um catalisador de metalloceno estericamente expandido (7). Adicionalmente, suportar o MAO antes da adição do catalisador resultou em atividades mais elevadas e permitiu o controle da quantidade de ramificações no compósito de PE final. Neste caso, a dimensionalidade da peneira molecular ou material lamelar empregados pode ser crucial no ambiente onde a cadeia de polímero cresce: os sólidos mesoporosos devido aos poros de dimensões restritas ou a n-alquil-AlPO-kan por impedimento estéreo dos seus grupos orgânicos podem produzir compósitos bimodais de polietileno (linear e ramificado).

CAPÍTULO 5

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 Conclusões

Neste trabalho, os sólidos magadiita, [Al]-magadiita, n-alkil-AIPO-kan e os mesoporosos MCM-41 e MCM-48 foram utilizados como suportes de diferentes metallocenos de geometria restrita para posterior uso como catalisador em fase heterogênea em reações de polimerização de olefinas. Para que os complexos metálicos responsáveis pela polimerização fossem imobilizados em tais superfícies, diferentes estratégias de preparo dos catalisadores sobre a superfície de sólidos foram utilizadas. Os suportes mostraram que não são espectadores inertes ao sistema de polimerização. Dominar as interações metal-suporte, ligante-suporte, polímero-suporte assim como os efeitos eletrônicos e estéreos do suporte possibilitam modular a atividade dos sistemas catalíticos e o tipo de polímero formado ao final do processo.

Os diferentes métodos de ancoramento dos catalisadores abordados no Capítulo 2 mostram que driblar a interação ligantes-superfície é fundamental na ativação do sistema para polimerização de olefinas. Sistemas cujos centros metálicos conseguem se dobrar em uma conformação de menor energia são vítimas da baixa atividade e/ou desativação assim como aqueles sistemas construídos muito próximos às superfícies. Este efeito ficou muito claro quando os suportes empregados possuem poros de dimensões fixas, que predispõem os ligantes a interagir com a superfície do espaço confinado.

Compreender tais fenômenos na interface metalloceno-suporte permite desenvolver estratégias inteligente e mais viáveis para se criar um sistema de polimerização. Usar as interações ligante-superfície ao favor de criar sistemas mais

estáveis (que não sejam lixiviados do suporte ou percam suas configurações ativas, por exemplo) e moduláveis são de grande interesse. Preparar o catalisador de interesse previamente e, então reagí-lo com os suportes se mostrou efetivo tanto para polimerização de etileno como para polimerização de propileno. Uma grande vantagem oferecida pelo uso desse método é a possibilidade de modular as características finais do polímero. Mesmo que o catalisador se desancore da superfície do sólido depois de ancorado, ele continua dentro de um espaço confinado e esse ambiente pode afetar o modo como o polímero é sintetizado. Quando catalisadores homogêneos de polimerização de olefinas (5, 6 e 7) foram imobilizados nos diferentes sólidos 2D e 3D, as atividades foram significativas, produzindo PE com graus de ramificações controláveis em função do tipo de espécies presentes previamente no suporte. Estes sistemas heterogêneos também produziram polipropileno (PP) com temperatura de fusão similar ao PP homogêneo, porém nestes casos, a carga inorgânica na matriz polimérica possui um papel de pro-degradante. Um resultado muito interessante é que o suporte diminui os erros de inserção de metila na cadeia principal do PP produzido por 6, provando que o suporte atua também como um ligante.

No processo de ancoramento dos metallocenos a integridade dos suportes foi mantida e a formação de nanocompósitos de PE foi realizada por 7@magadiita, ocorrendo crescimento das cadeias poliméricas entre as lamelas e promovendo a separação das mesmas. Outros sistemas produziram microcompósitos de PP/[Al]-magadiita ou PE/MCM-41.

Destaca-se neste trabalho que o sítio ativo do catalisador Oct-amido (5) pode mudar drasticamente, deixando de produzir PE ramificado para produzir apenas PE linear. Isso é o que acontece com o catalisador ao ancorá-lo em suportes inorgânicos: o sítio ativo fica bloqueado e não permite a inserção de macromônmeros de α -olefinas geradas *in-situ*. No entanto, existem maneiras de contornar isso. Se o co-catalisador MAO é suportado, nem todas as moléculas do catalisador tem acesso ao espaço confinado do suporte; com isso parte da polimerização ocorre fora das regiões de acesso restrito. Assim, algumas ramificações no PE podem ser obtidas. No entanto, as temperaturas de fusão bimodais do polietileno e as imagens de TEM sugerem que existem misturas de polímeros no sistema, uma fase de PE ramificado (LDPE) e outra não ramificadas (HDPE).

O processo de ancoramento do cocatalisador metilaluminoxano apresentou resultados únicos quando se estudou a fase sólida do produto da reação entre o suporte e o MAO. Nas condições de tratamento realizadas, observou-se que ele não foi capaz de desfolhar os suportes lamelares ou desordenar os mesoporosos. Porém, seu efeito na geração de espécies ativas na superfície foi extenso. Preparar o cocatalisador MAO (ou seu precursor trimetilalumínio) suportado, além de aumentar a acidez do suporte, gera sítios mais estáveis para polimerização de olefinas quando o suporte apresenta Al estrutural. Esse efeito acontece porque a metilação de grupos – OH da superfície dos sólidos protege o sistema de reações de desativação, portanto, obtém-se sítios catalíticos mais estáveis. Quando sólidos contendo Al estrutural ([Al]-magadiita e AIPO-kan) são utilizados como suporte para os catalisadores de polimerização de olefinas, as atividades permaneceram constantes com menores quantidades de MAO, enquanto que suportes pura-sílica levam a um rápido decaimento da atividade e necessitam de maior quantidade de cocatalisador. Otimizar este processo pode levar à redução no consumo de solventes e de MAO, refletindo nos custos operacionais de uma planta de polimerização, por exemplo. No Anexo 7 encontra-se uma representação esquemática dos sistemas sintetizados neste trabalho.

5.2 Perspectivas

Certamente, muitos estudos podem derivar deste trabalho. Podem ser destacados: i) utilizar nanosuportes, ou seja, nano-magadiita, nano-MCMs, suportes lamelares previamente deslaminados, etc, como suportes. A redução do tamanho da partícula pode melhorar a dispersão pela matriz polimérica e assim aumentar substancialmente as propriedades mecânicas do compósito. ii) construir outros sistemas sobre o suporte já protegido. iii) imobilizar outros catalisadores do tipo CGC nos suportes.

Porque não fazer o caminho inverso? Preparar o suporte *in-situ* enquanto a matriz polimérica é formada. Trabalhos recentes relatam a polimerização de SiO₂ juntamente com polímero do tipo poliamida em uma única etapa. Ou seja, obtém-se o polímero já reforçado ao abrir o reator.

Embora estudar o comportamento do MAO nas superfícies dos suportes seja muito complexo, estes resultados são muitos motivadores. A necessidade de

catalisadores mais robustos e eficientes está crescendo. Por isso entender como esses novos sistemas são influenciados pelo suporte em que serão possivelmente empregados é um fator que deve nos motivar. Usando o que foi aprendido, no entanto, já pode ajudar a gerar novos catalisadores estáveis como, por exemplo, protegendo a superfície da sílica antes de iniciar as reações de imobilização dos catalisadores.

Com novos catalisadores sendo desenvolvidos e testados todos os dias, é provável que seja descoberto um sistema contendo um suporte protegido de sua capacidade de desativações dos catalisadores, que estabilize o centro metálico, permitindo a produção de poliolefinas com propriedades moduláveis, e que não necessite de grandes quantidades de compostos de alquilalumínio.

REFERÊNCIAS

- 1 T. J. Ouederni and Hutley Mabrouk, in *Polyolefin Compounds and Materials*, eds. M. Al-Ali AlMa'adeed and I. Krupa, Springer Series on Polymer and Composite Materials, 2016, 13–50.
- 2 J. W. Gooch, *Encyclopedic Dictionary of Polymers*, Springer, 2nd edition, 2011.
- 3 D. W. Sauter, M. Taoufik and C. Boisson, *Polymers*, 2017, **9**, 185.
- 4 T. J. Hutley and M. Ouederni, in *Polyolefin Compounds and Materials*, ed. M. A.-A. I. Krupa, Springer Series on Polymer and Composite Materials, 2016, 13–52.
- 5 D. B. Malpass, in *Introduction to Industrial Polyethylene: Properties, Catalysts, Processes*, 2010, pp. 85–97.
- 6 R. Geyer, J. R. Jambeck and K. L. Law, *Sci. Adv.*, 2017, **3**, 25–29.
- 7 J. Brandup and E. H. Immergut, Eds., *Polymer Handbook*, John Wiley & Sons, New York, 2nd edn., 1995.
- 8 D. Geschke, *Physical Properties of Polymers Handbook*, 2007, vol. 199.
- 9 S. M. Kurtz, *UHMWPE Biomater. Handb.*, 2009, **I**, 14–16.
- 10 M. Klapper, D. Joe, S. Nietzel, J. W. Krumpfer and K. Müllen, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 802–819.
- 11 R. Cheng, Z. Liu, L. Zhong, X. He, P. Qiu, M. Terano, M. S. Eisen, S. L. Scott and B. Liu, *Polyolefins: 50 years after Ziegler and Natta I Polyethylene and Polypropylene*, 2013, vol. 257.
- 12 S. D. Ittel, L. K. Johnson and M. Brookhart, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1169–1203.
- 13 P. Corradini, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 2004, **42**, 391–395.
- 14 M. P. McDaniel, *A Review of the Phillips Supported Chromium Catalyst and Its Commercial Use for Ethylene Polymerization*, Elsevier Inc., 1st edn., 2010, vol.

- 53.
- 15 W. Kaminsky, *Polyolefins: 50 years after Ziegler and Natta II Polyolefins by Metallocenes and Other Single-Site Catalysts*, Springer, 2013, vol. 258.
- 16 A. Shamiri, M. H. Chakrabarti, S. Jahan, M. A. Hussain, W. Kaminsky, P. V. Aravind and W. A. Yehye, *Materials (Basel)*., 2014, **7**, 5069–5108.
- 17 D. Feldman, *J. Macromol. Sci. Part A*, 2016, **53**, 651–658.
- 18 J. P. Hermans and P. Henriouille, *Catalytic Complexes*, US Patent 4210738 A, 1980.
- 19 A. Mayr, P. Galli, E. Susa, G. Drusco, and E. Giachetti, *Catalysts for the polymerization of olefins*, US Patent 4298718 A, 1981.
- 20 E. Albizzati, U. Giannini, G. Collina, L. Noristi and L. Resconi, in *Propylene Handbook*, ed. Edward P. Moore Jr, Hanser/Gardner Publications Inc., Cincinnati, 1996, 11–111.
- 21 K. Soga and T. Shiono, *Prog. Polym. Sci.*, 1997, **22**, 1503–1546.
- 22 D. B. Malpass, in *Introduction to Industrial Polyethylene: Properties, Catalysts, Processes*, Scrivener Publishing LLC, 2010, 33–44.
- 23 G. Cecchin, G. Morini and F. Piemontesi, *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.*, 2003, 502–554.
- 24 H. G. Alt, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.*, 1999, 1703–1709.
- 25 W. Kaminsky and M. Fernandes, *Polyolefins J.*, 2015, **2**, 1–16.
- 26 H. S. Zijlstra and S. Harder, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2015, **2015**, 19–43.
- 27 P. Cossee, *J. Catal.*, 1964, **3**, 80–88.
- 28 E. J. Arlman, *J. Catal.*, 1964, **98**, 89–98.
- 29 M. P. Stevens, *Polymer Chemistry: An Introduction*, Oxford University Press, Oxford, 1999.
- 30 A. Motta, I. L. Fragalà and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 16533–16546.
- 31 C. J. Price, P. D. Zeits, J. H. Reibenspies and S. A. Miller, *Organometallics*, 2008, **27**, 3722–3727.
- 32 L. J. Irwin, J. H. Reibenspies and S. A. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 16716–16717.
- 33 E. D. Schwerdtfeger, L. J. Irwin and S. A. Miller, *Macromolecules*, 2008, **41**, 1080–1085.
- 34 L. J. Irwin and S. A. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 9972–9973.

- 35 J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi and J. D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 6255–6256.
- 36 E. P. Giannelis, *Appl. Organomet. Chem.*, 1998, **12**, 675–680.
- 37 J. A. Ewen, *Macromol. Symp.*, 1995, **89**, 181–196.
- 38 A. Razavi, L. Peters and L. Nafpliotis, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 1997, **115**, 129–154.
- 39 A. Razavi and J. L. Atwood, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 7529–7530.
- 40 H. G. Alt and R. Zenk, *J. Organomet. Chem.*, 1996, **526**, 295–301.
- 41 H. G. Alt and R. Zenk, *J. Org. Chem.*, 1996, **518**, 7–15.
- 42 H. G. Alt, *Polyolefins J.*, 2015, **2**, 17–25.
- 43 M. S. Beauvalet, *Desenvolvimento De Processos Para Produção De Nanocompósitos De Polietileno De Alta Densidade Via Polimerização In Situ*, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.
- 44 P. T. Wolczanski and P. J. Chirik, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 1747–1757.
- 45 T. A. Herzog, D. L. Zubris and J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 11988–11989.
- 46 S. A. Miller and J. E. Bercaw, *Organometallics*, 2006, **25**, 3576–3592.
- 47 S. A. Miller and J. E. Bercaw, *Organometallics*, 2004, **23**, 1777–1789.
- 48 E. D. Schwerdtfeger, C. J. Price, J. Chai and S. A. Miller, *Macromolecules*, 2010, **43**, 4838–4842.
- 49 R. T. Martin and S. A. Miller, *Macromol. Symp.*, 2009, **279**, 72–78.
- 50 C. De Rosa and F. Auriemma, *Prog. Polym. Sci.*, 2006, **31**, 145–237.
- 51 M. D. F. V Marques, P. A. C. Junior, M. J. C. Guimarães and F. M. B. Coutinho, *Polímeros Ciência e Tecnol.*, 1998.
- 52 G. Odian, *Principles of Polymerization*, Wiley-Interscience, Hoboken, N.J., 4th edition., 2004.
- 53 D. S. Breslow and N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 5072–5073.
- 54 G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, G. Moraglio, E. Mantica and G. Mazzanti, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 1708–1710.
- 55 P. Pino and R. Mülhaupt, *Angew. Chemie Int. Ed. English*, 1980, **19**, 857–875.
- 56 A. Andresen, H.-G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn and H.-J. Vollmer, *Angew. Chemie Int. Ed. English*, 1976, **15**, 630–632.
- 57 J. L. Atwood, D. C. Hrcncir, R. D. Priester and R. D. Rogers, *Organometallics*,

- 1983, **2**, 1983.
- 58 W. Kaminsky, *Macromolecules*, 2012, **45**, 3289–3297.
- 59 R. Sengupta, S. Chakraborty, S. Bandyopadhyay, S. Dasgupta, R. Mukhopadhyay, K. Auddy and A. S. Deuri, *Engineering*, 2007, **47**, 21–25.
- 60 S. K. Kumar, B. C. Benicewicz, R. A. Vaia and K. I. Winey, *Macromolecules*, 2017, **50**, 714–731.
- 61 A. C. Dos Ouros, M. O. De Souza and H. O. Pastore, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2014, **25**, 2164–2185.
- 62 H. P. Eugster, *Science*, 1967, **157**, 1177–1180.
- 63 G. B. Superti, E. C. Oliveira, H. O. Pastore, A. Bordo, C. Bisio and L. Marchese, *Chem. Mater.* 2007, 2007, **19**, 4300–4315.
- 64 H. M. Moura, F. A. Bonk, R. C. G. Vinhas, R. Landers and H. O. Pastore, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 5428–5438.
- 65 H. M. Moura and H. O. Pastore, *Dalt. Trans.*, 2014, **43**, 10471–10483.
- 66 H. M. Moura, F. A. Bonk and H. O. Pastore, *Eur. J. Miner.*, 2012, **24**, 903–912.
- 67 R. B. Vieira and H. O. Pastore, *Environ. Sci. Technol.*, 2014, **48**, 2472–2480.
- 68 L. P. Da Costa, F. J. Quites, F. A. Sigoli, I. O. Mazali and H. O. Pastore, *J. Nanoparticle Res.*, 2013, **15**, 1810–1824.
- 69 G. L. Paz, E. C. O. Munsignatti and H. O. Pastore, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2016, **422**, 43–50.
- 70 J. M. de S. Silva, G. Paul, J. Bendall, C. Bisio, L. Marchese and H. O. Pastore, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 13434–45.
- 71 S. Cheng, J.-N. Tzeng and B.-Y. Hsu, *Chem. Mater.*, 1997, **9**, 1788–1796.
- 72 A. C. dos Ouros, *Aluminofosfatos Lamelares: Formação De Nanocompósitos Com Poliolefinas Por Polimerização In Situ*, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2015.
- 73 S. Zakrzewska, A. C. Dos Ouros, N. Schramm, D. Jehnichen, L. Häussler, D. Pospiech, B. Voit, U. Schulze and H. O. Pastore, *Eur. Polym. J.*, 2015, **65**, 238–251.
- 74 A. C. dos Ouros, C. Favero, M. O. de Souza, R. F. de Souza and H. O. Pastore, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2016, **422**, 59–68.
- 75 S. Huang, S. Huh, P. Lo, S. Liu and S. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3080–3087.
- 76 C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, *Nature*,

- 1992, **359**, 710–712.
- 77 J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10834–10843.
- 78 A. Berenguer-Murcia and J. Garcia-Martinez, *Stud. Surf.*, 2002, **144**, 83.
- 79 M. Stürzel, S. Mihan and R. Mülhaupt, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 1398–1433.
- 80 M. Jezequel, V. Dufaud, M. J. Ruiz-Garcia, F. Carrillo-Hermosilla, U. Neugebauer, G. P. Niccolai, F. Lefebvre, F. Bayard, J. Corker, S. Fiddy, J. Evans, J. P. Broyer, J. Malinge and J. M. Basset, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 3520–3540.
- 81 J. C. W. Chien, *Top. Catal.*, 1999, **7**, 23–36.
- 82 P. C. Lebaron, Z. Wang and T. J. Pinnavaia, *Appl. Clay Sci.*, 1999, **15**, 11–29.
- 83 J. Liu, W.-J. Boo, A. Clearfield and H.-J. Sue, *Mater. Manuf. Process.*, 2006, **21**, 143–151.
- 84 K. Tangjituabun, B. Jongsomjit and P. Praserthdam, *Catal. Commun.*, 2009, **10**, 1319–1323.
- 85 J. R. Severn, J. C. Chadwick, R. Duchateau and N. Friederichs, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 4073–4147.
- 86 V. Varga, M. Večeřa, R. Gyepes, J. Pinkas, M. Horáček, J. Merna and M. Lamač, *ChemCatChem*, 2017, **9**, 3160–3172.
- 87 J. Pinkas and M. Lamač, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **296**, 45–90.
- 88 V. Varga, M. Horáček, Z. Bastl, J. Merna, I. Císařová, J. Sýkora and J. Pinkas, *Catal. Today*, 2012, **179**, 130–139.
- 89 K. Melis, D. De Vos, P. Jacobs and F. Verpoort, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2001, **169**, 47–56.
- 90 M. Kwanten, B. A. M. Carrière, P. J. Grobet and P. A. Jacobs, *Chem. Commun.*, 2003, 1508.
- 91 M. De Bruyn, M. Limbourg, J. Denayer, G. V. Baron, V. Parvulescu, P. J. Grobet, D. E. De Vos and P. A. Jacobs, *Appl. Catal. A Gen.*, 2003, **254**, 189–201.
- 92 E. I. Iiskola, S. Timonen, T. T. Pakkanen, O. Härkki, P. Lehmus and J. V. Seppälä, *Macromolecules*, 1997, **30**, 2853–2859.
- 93 M. Benaglia, A. Puglisi and F. Cozzi, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 3401–3429.
- 94 H. O. Pastore, M. Munsignatti, D. R. S. Bittencourt and M. M. Rippel, *Microporous Mesoporous Mater.*, 1999, **32**, 211–228.
- 95 H. O. Pastore, M. Munsignatti and A. J. S. Mascarenhas, *Clays Clay Miner.*, 2000,

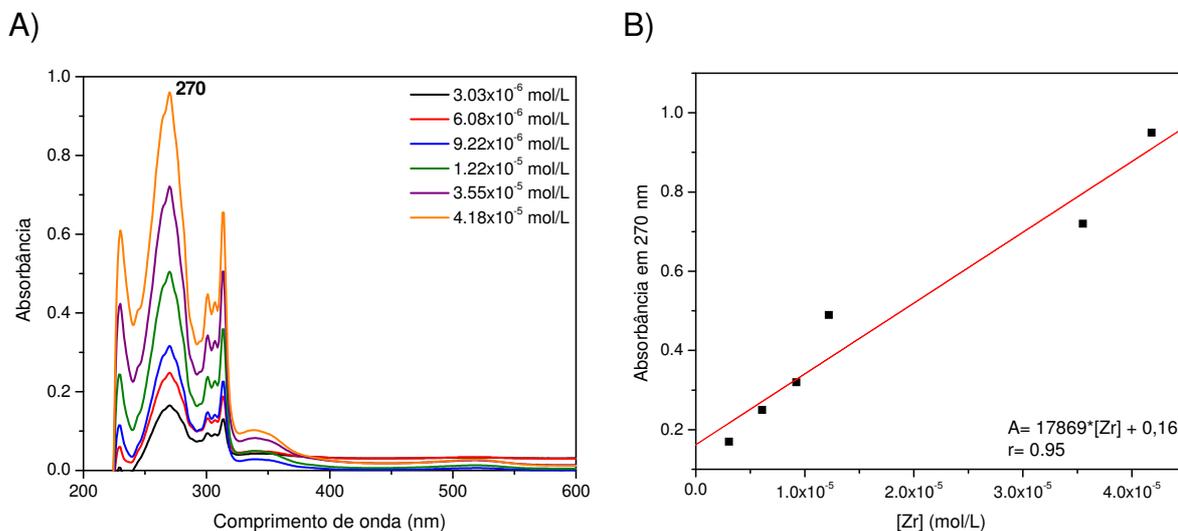
- 48**, 224–229.
- 96 H. I. Meléndez-Ortiz, Y. A. Perera-Mercado, L. A. García-Cerda, J. A. Mercado-Silva and G. Castruita, *Ceram. Int.*, 2014, **40**, 4155–4161.
- 97 S. A. Miller, *Metallocene-Mediated Olefin Polymerization: The Effects of Distal Ligand Perturbations on Polymer Stereochemistry*, PhD Thesis, California Institute of Technology, 2000.
- 98 G. B. Galland, R. F. de Souza, R. S. Mauler and F. F. Nunes, *Macromolecules*, 1999, **32**, 1620–1625.
- 99 L. J. Irwin, J. H. Reibenspies and S. A. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 16716–16717.
- 100 W. Li, H. Chung, C. Daeffler, J. A. Johnson and R. H. Grubbs, *Macromolecules*, 2012, **45**, 9595–9603.
- 101 B. Marler, U. Oberhagemann, S. Vortmann and H. Gies, *Microporous Mater.*, 1996, **6**, 375–383.
- 102 L. Mercier and T. J. Pinnavaia, *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **32**, 2749–2754.
- 103 T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs and G. A. Ozin, *Nature*, 1999, **402**, 867–871.
- 104 T. Kang, Y. Park, K. Choi, J. S. Lee and J. Yi, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 1043–1049.
- 105 J. Sauer, F. Marlow and F. Schüth, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 5579–5584.
- 106 M. H. Lim and A. Stein, *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 3285–3295.
- 107 A. Szegedi, M. Popova, I. Goshev and J. Mihály, *J. Solid State Chem.*, 2011, **184**, 1201–1207.
- 108 S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas and M. Thommes, *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*, Springer, Dordrecht, NE, 2006.
- 109 J. R. Schmidt and W. F. Polik, *WebMO LLC Holland, MI, USA*, 2017, <http://www.webmo.net> (Accessed in 11/21/2017).
- 110 C. Alonso-Moreno, D. Pérez-Quintanilla, D. Polo-Cerón, S. Prashar, I. Sierra, I. del Hierro and M. Fajardo, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2009, **304**, 107–116.
- 111 P. I. Ravikovitch and A. V. Neimark, *Langmuir*, 2000, **16**, 2419–2423.
- 112 X. Cheng, O. W. Lofthus and P. A. Deck, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2004, **212**, 121–126.

- 113 B. Sun, G. Zhou and H. Zhang, *Prog. Solid State Chem.*, 2016, **44**, 1–19.
- 114 Y. Ide, S. Iwasaki and M. Ogawa, *Langmuir*, 2011, **27**, 2522–2527.
- 115 K. Isoda, K. Kuroda and M. Ogawa, *Chem Mater*, 2000, **12**, 1702–1707.
- 116 Y. Liu, G. Zhao, W. Zhu, J. Wang, G. Liu, W. Zhang and M. Jia, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2010, **21**, 2254–2261.
- 117 G. Chen, H. Kim, J. Shim and J. Yoon, *Macromolecules*, 2005, **38**, 3738–3744.
- 118 M. Yadavi, A. Badiei, G. Ziarani and A. Abbasi, *Chem. Pap.*, 2013, **67**, 751–758.
- 119 A. Ramanathan, B. Subramaniam, R. Maheswari and U. Hanefeld, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2013, **167**, 207–212.
- 120 E. Fernández López, V. Sánchez Escribano, M. Panizza, M. M. Carnasciali and G. Busca, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 1891–1897.
- 121 A. Kebritchi, M. Nekoomanesh, F. Mohammadi and H. A. Khonakdar, *Iran. Polym. J. (English Ed.)*, 2015, **24**, 267–277.
- 122 N. Horvat and F. T. T. Ng, *Fuel*, 1999, **78**, 459–470.
- 123 A. C. dos Ouros, C. Favero, M. O. de Souza, R. F. de Souza and H. O. Pastore, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2016, **422**, 59–68.
- 124 D. Coevoet, H. Cramail and A. Defsieux, *Macromol. Chem. Phys.*, 1998, **199**, 1451–1457.
- 125 M. S. Morey, G. D. Stucky, S. Schwarz and M. Fröba, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 2037–2041.
- 126 S. Y. Chen, J. F. Lee and S. Cheng, *J. Catal.*, 2010, **270**, 196–205.
- 127 J. El Haskouri, S. Cabrera, C. Guillem, J. Latorre, A. Beltrán, D. Beltrán, M. Dolores Marcos and P. Amorós, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 5015–5022.
- 128 A. Ramanathan, M. Carmen Castro Villalobos, C. Kwakernaak, S. Telalovic and U. Hanefeld, *Chem Eur J*, 2008, **14**, 961–972.
- 129 R. D. Broene and S. L. Buchwald, *Science*, 1993, **261**, 1696–701.
- 130 S. Sahi and S. Paul, *Green Chem. Lett. Rev.*, 2012, **5**, 343–351.
- 131 H. Balcar and J. Čejka, *Coord. Chem. Rev.*, 2013, **257**, 3107–3124.
- 132 J. Zhang and G. X. Jin, *Inorg. Chem. Commun.*, 2006, **9**, 683–686.
- 133 J. Zhang, X. Wang and G.-X. Jin, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, **250**, 95–109.
- 134 G. W. Coates and R. M. Waymouth, *Science*, 1995, **267**, 217–219.
- 135 A. L. McKnight and R. M. Waymouth, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 2587–2598.
- 136 E. P. Bierwagen, J. E. Bercaw and W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 1481–1489.

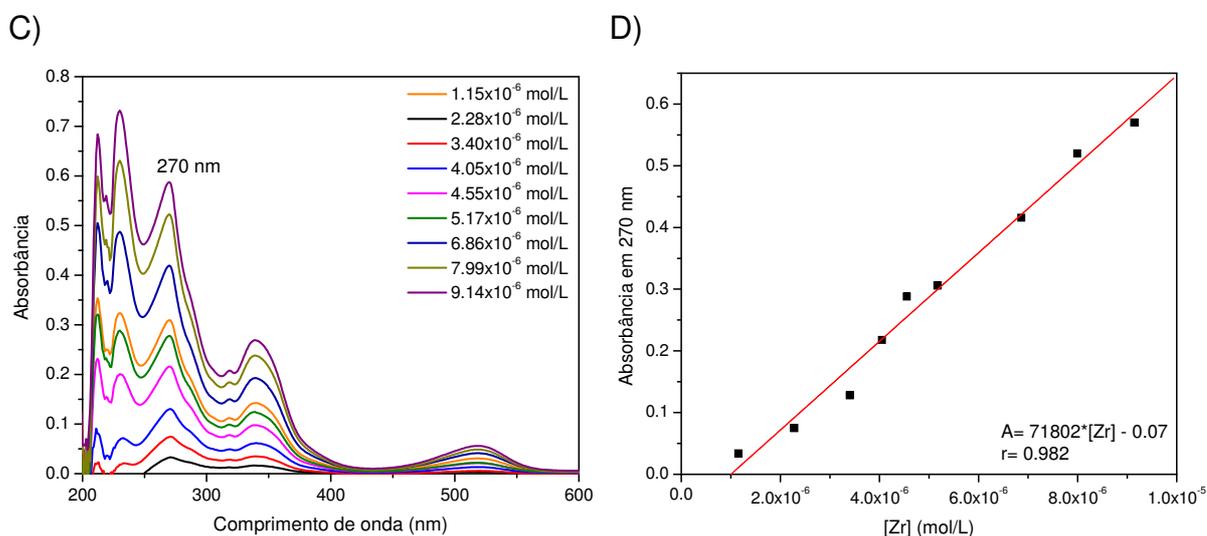
- 137 A. Razavi and J. L. Atwood, *J. Organomet. Chem.*, 1995, **497**, 105–111.
- 138 H. M. Moura, F. A. Bonk, R. C. G. Vinhas and H. O. Pastore, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 5428–5438.
- 139 M. S. Morey, G. D. Stucky, S. Schwarz and M. Fröba, *J. Phys. Chem. B.*, 1999, **103**, 2037–2041.
- 140 M. Jafarpour, E. Rezapour, M. Ghahramaninezhad and A. Rezaeifard, *New J. Chem.*, 2014, **38**, 676.
- 141 S. Haftka and K. Konnecke, *J. Macromol. Sci. - Phys.*, 1991, **30**, 319–334.
- 142 G. W. Coates, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1223–1252.
- 143 S. J. Nikkhah, A. Ramazani, H. Baniasadi and F. Tavakolzadeh, *Mater. Des.*, 2009, **30**, 2309–2315.
- 144 K. Chrissafis and D. Bikiaris, *Thermochim. Acta*, 2011, **523**, 1–24.
- 145 S. Canevarolo, *Ciência dos polímeros*, Artliber, São Paulo, 2004.
- 146 J. M. García-Martínez, J. Taranco, S. Areso and E. P. Collar, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2015, **132**, 42678.
- 147 X. Dong, L. Wang, J. Wang, J. Zhou and T. Sun, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 9100–9104.
- 148 K. S. Lee, C. G. Oh, J. H. Yim and S. K. Ihm, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2000, **159**, 301–308.
- 149 D. Bianchini, F. C. Stedile and J. H. Z. Dos Santos, *Appl. Catal. A Gen.*, 2004, **261**, 57–67.
- 150 N. I. Mäkelä-Vaarne, D. G. Nicholson and A. L. Ramstad, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2003, **200**, 323–332.
- 151 J. H. Z. Dos Santos, P. P. Greco, F. C. Stedile and J. Dupont, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2000, **154**, 103–113.
- 152 J. M. Zhou, N. H. Li, N. Y. Bu, D. T. Lynch and S. E. Wanke, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, **90**, 1319–1330.
- 153 C. Janiak, B. Rieger, R. Voelkel and H. G. Braun, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 1993, **31**, 2959–2968.
- 154 J. H. Z. Dos Santos, H. T. Ban, T. Teranishi, T. Uozumi, T. Sano and K. Soga, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 2000, **158**, 541–557.
- 155 M. E. Z. Velthoen, A. Muñoz-Murillo, A. Bouhmadi, M. Cecius, S. Diefenbach and B. M. Weckhuysen, *Macromolecules*, 2018, **51**, 343–355.
- 156 J. Li, J. A. Diverdi and G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 17093–17101.

- 157 J. K. Badenhoop and F. Weinhold, *J. Chem. Phys.*, 1997, **107**, 5422.
- 158 P. Pauling, *Chem. Eng. News*, 1946, **24**, 1375–1376.
- 159 S. Cheng, J.-N. Tzeng and B.-Y. Hsu, *Chem. Mater.*, 1997, **9**, 1788–1796.
- 160 J. Li, J. A. DiVerdi and G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 17093–17101.
- 161 T. Tao and G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 3118–3126.
- 162 M. J. D. Low, A. G. Severdia and J. Chan, *J. Catal.*, 1981, **69**, 384–391.
- 163 J. B. Kinney and R. H. Staley, *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**, 3735–3740.
- 164 W. C. Finch, R. D. Gillespie, D. Hedden and T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 6221–6232.
- 165 J. C. W. Chien and D. He, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 1991, **29**, 1603–1607.
- 166 M. P. Mcdaniel, M. D. Jensen, K. Jayaratne, K. S. Collins, E. A. Benham, N. D. Mcdaniel, P. K. Das, J. L. Martin, Q. Yang, M. G. Thorn and A. P. Masino, *Metallocene Activation by Solid Acids*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2008.
- 167 J. Gong, R. Niu, N. Tian, X. Chen, X. Wen, J. Liu, Z. Sun, E. Mijowska and T. Tang, *RSC Adv*, 2014, **4**, 33776–33784.
- 168 J. Loos, F. Katzenberg and J. Petermann, *J. Mater. Sci.*, 1997, **2**, 1551–1554.
- 169 A. P. M. S. Thomas, G. Zaikov, S.V. Valsaraj, *Recent Advances in Polymer Nanocomposites: Synthesis and Characterisation*, CRC Press, 2010.

ANEXO 1 – Curvas de calibração para determinação da [Zr] dos catalisadores 6 e 7 remanescentes em solução.

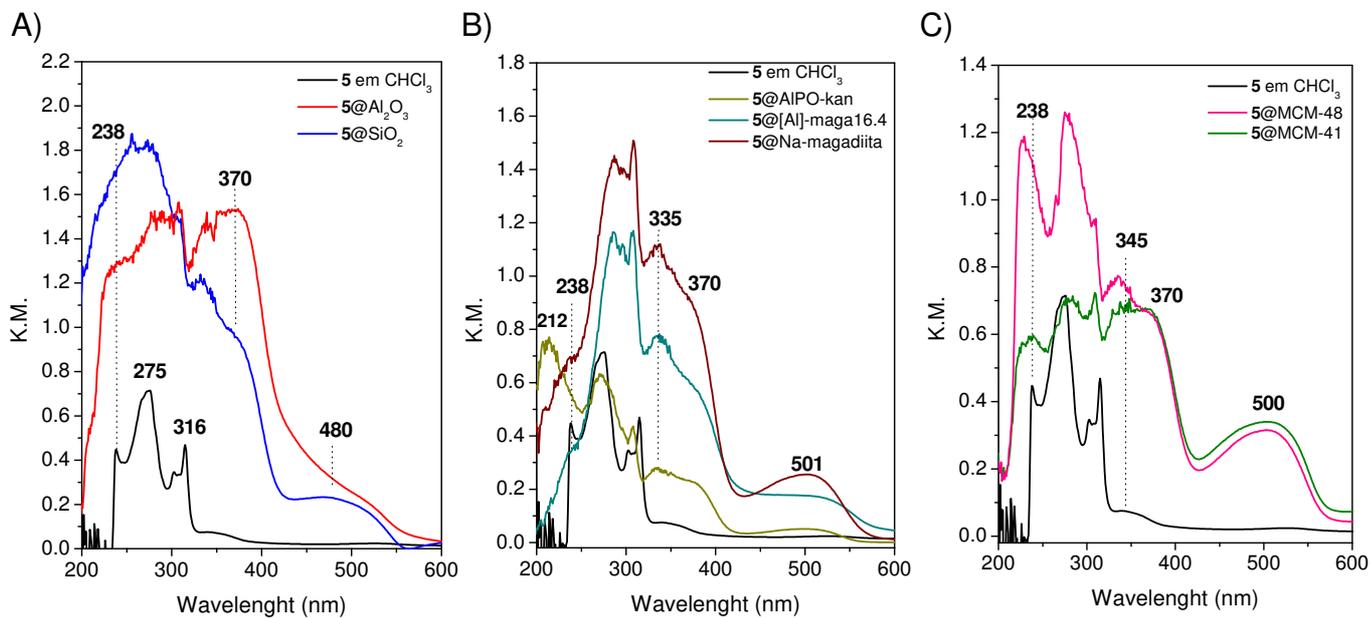


Espectros UV-Vis (A) de soluções de catalisador **6** em CHCl_3 e curva de calibração (B) para determinação das concentrações de **6** presente nos líquidos remanescentes das reações de ancoramento aos suportes.

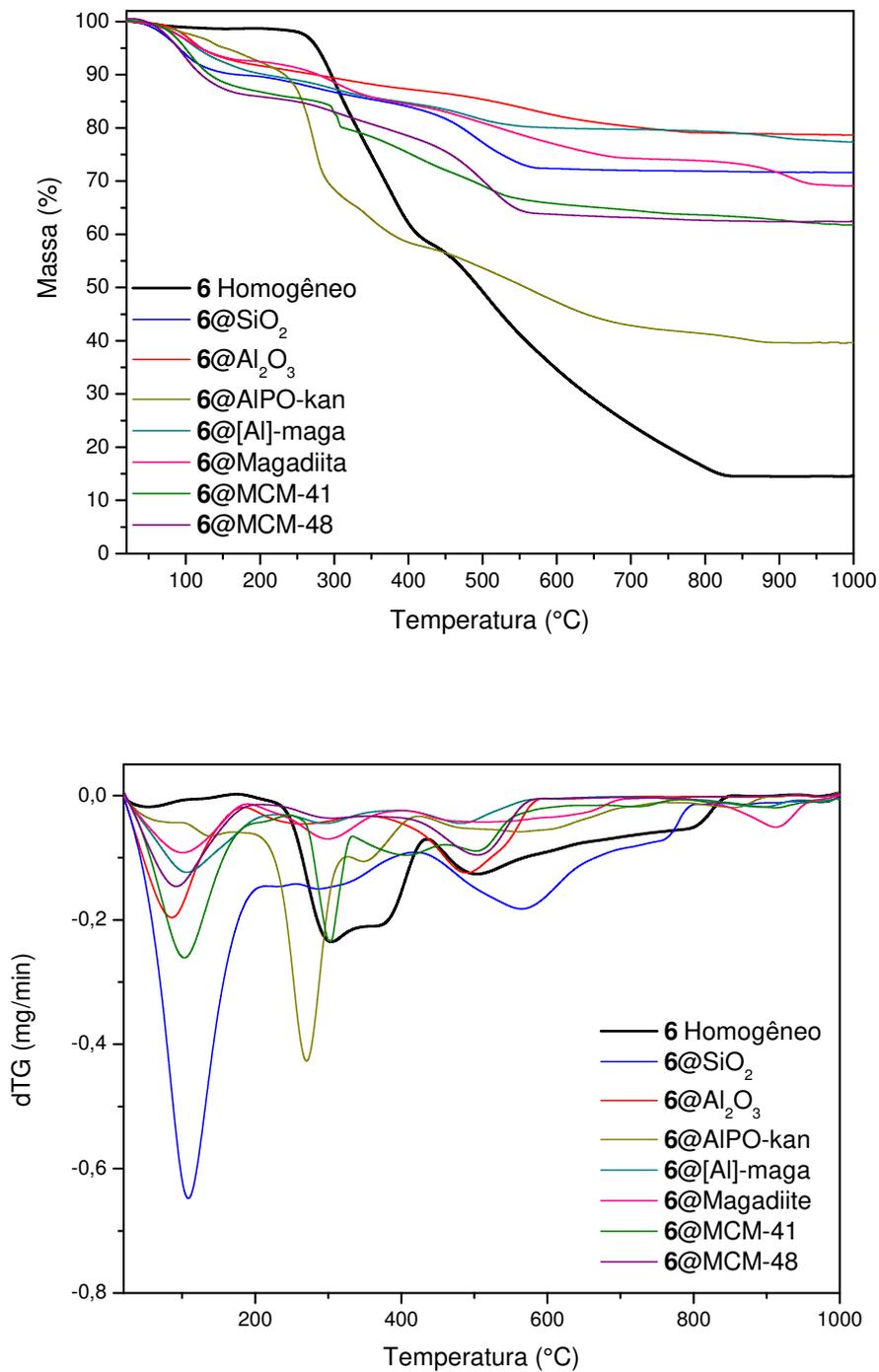


Espectros UV-Vis (C) de soluções de catalisador **7** em CHCl_3 e curva de calibração (D) para determinação das concentrações de **7** presente nos líquidos remanescentes das reações de ancoramento aos suportes.

ANEXO 2 – Espectros UV-Vis do catalisador 6 ancorado às diferentes superfícies.



ANEXO 3 – Curvas termogravimétricas (acima) e primeira derivada (abaixo) do catalisador 6 suportado nos diferentes suportes.

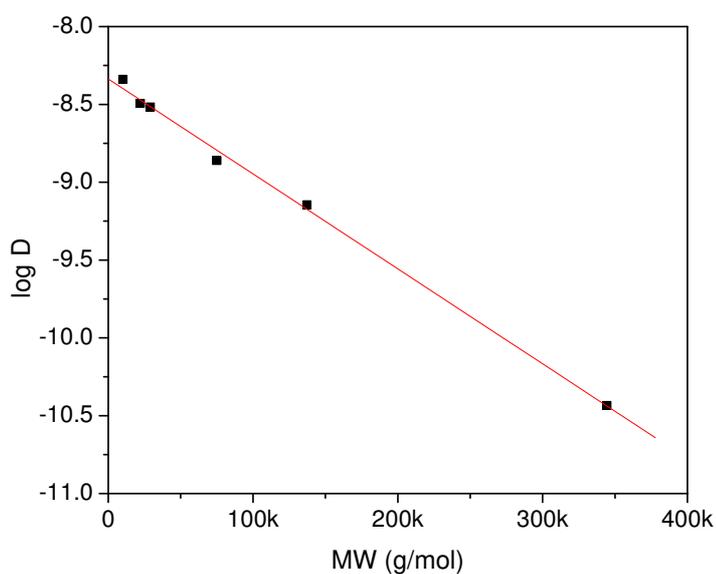


ANEXO 4 – Dados obtidos nos experimentos de DOSY (¹H DOSY NMR) para confecção da curva de calibração.

Valores de coeficientes de difusão obtidos para padrões de PS (poliestireno) DOSY:

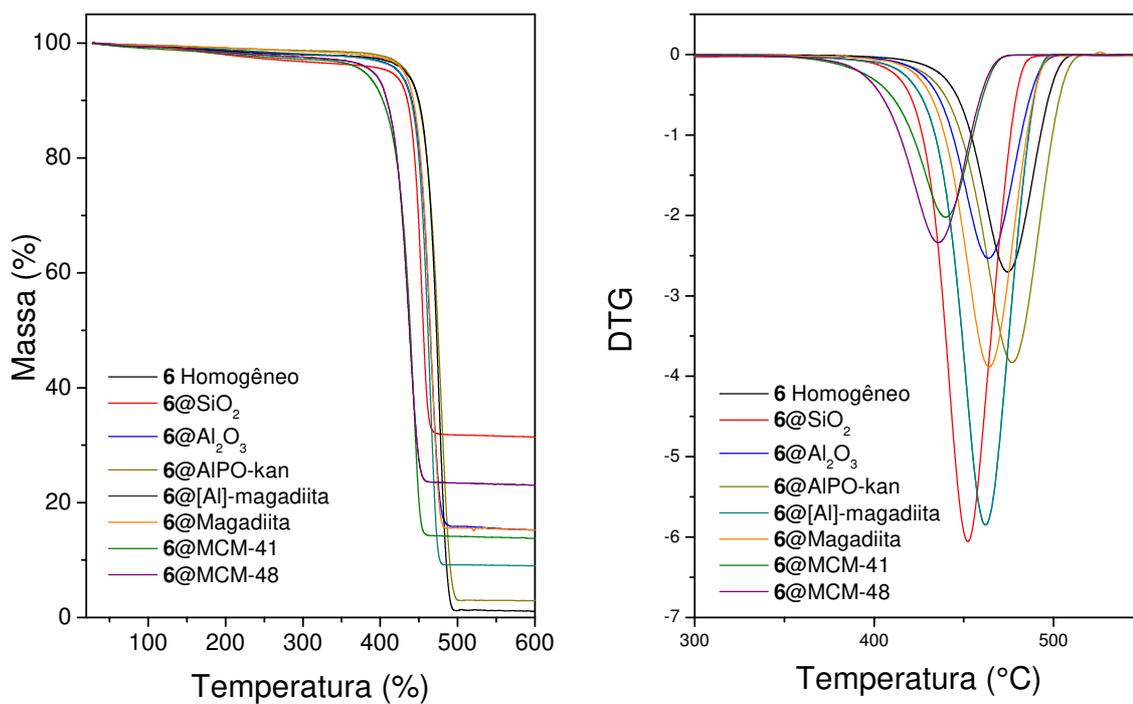
Amostra	M_w (g/mol)	D ($\times 10^{-10}$ m ² /s)
PS1	10,190	45.7799 ± 0.6079
PS2	22,210	32.0605 ± 0.8520
PS3	29,100	30.4059 ± 0.9466
PS4	75,000	13.7742 ± 0.2510
PS5	137,300	7.1653 ± 0.1840
PS6	344,400	0.3676 ± 0.0346

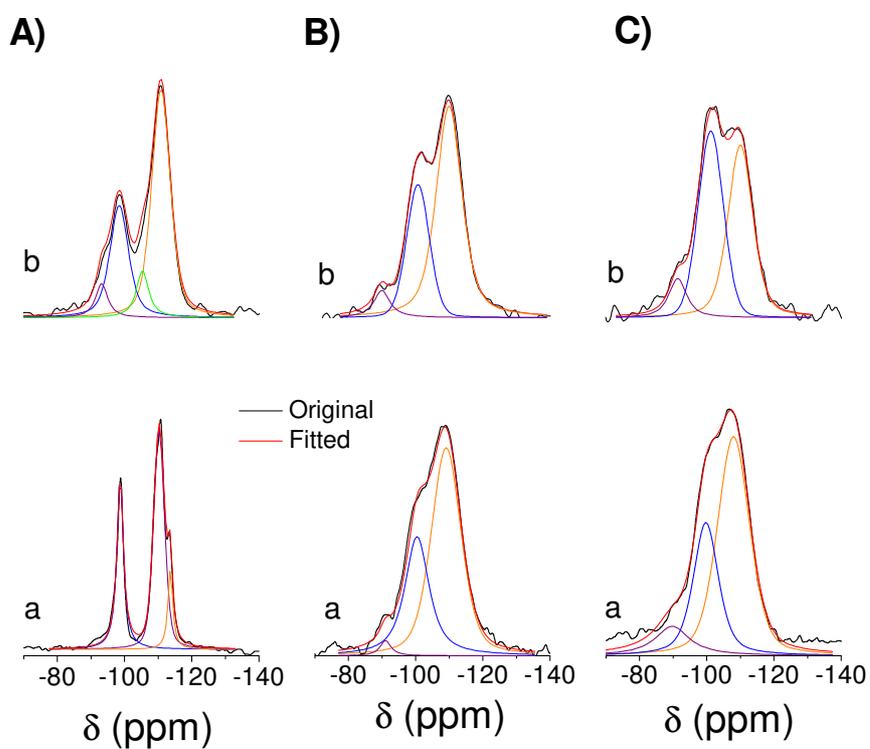
Curva de calibração obtida com PS.



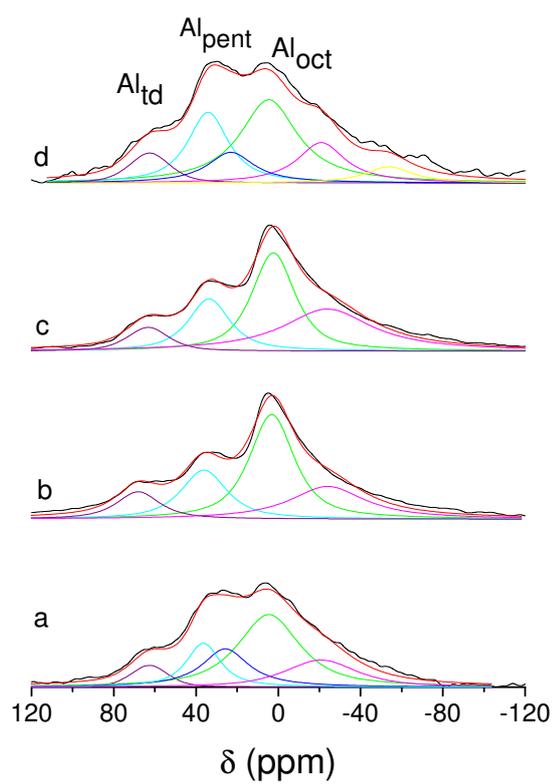
$$\log D = (-6.0999 \times 10^{-6}) * M_w - 8.3366 \quad (R=0.998)$$

ANEXO 5 – Curvas termogravimétricas e primeira derivada dos compósitos de PP preparados com o catalisador 6 suportado nos diferentes suportes.

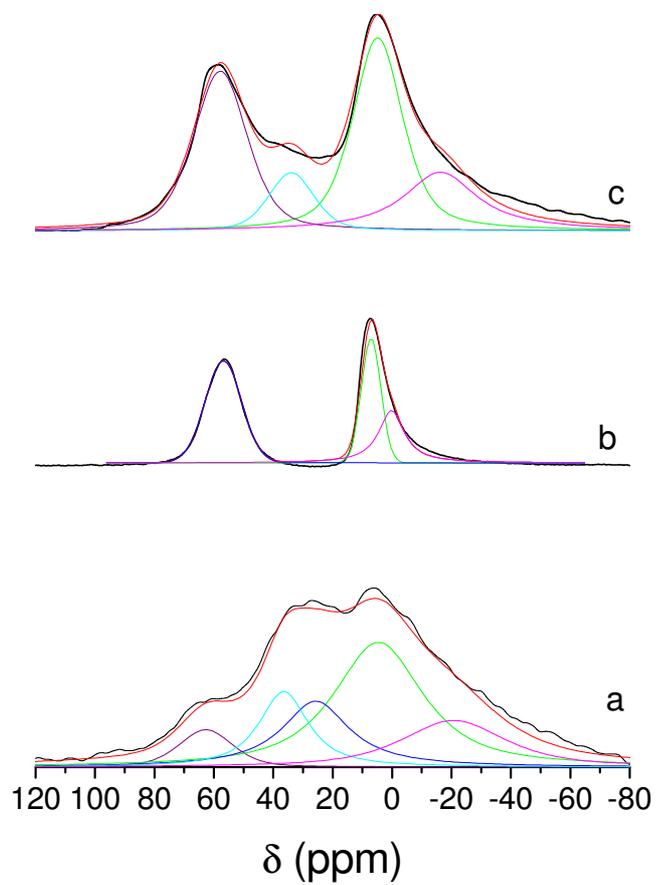


ANEXO 6 – Deconvoluções dos espectros dos sólidos reagidos com MAO.

Deconvolução dos espectros de ^{29}Si NMR de A) magadiita, B) MCM-41, e C) MCM-48 antes (a) e após (b) reação com MAO.



Deconvolução dos espectros de RMN de ^{27}Al do MAO puro (a), MAO@MCM-41 (b), MAO@MCM-48 (c), e MAO@Magadiita (d).



Deconvolução dos espectros de RMN de ^{27}Al do MAO puro (a), [Al]-magadiita (b), e MAO@[Al]-magadiita (c).

Anexo 7 – Resumo dos sistemas catalíticos sintetizados nesta tese

