

A VERSATILIDADE DOS COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO NA PRODUÇÃO DE POLIETILENOS: UMA REVISÃO DOS SISTEMAS CATALÍTICOS

Emanoel Igor da Silva Oliveira^a, Fernando Silveira^b, Adelaide Maria Vieira Viveiros^a, Nara R. S. Basso^c, Zênis Novais da Rocha^a e João H. Z. dos Santos^{d,*}

^aInstituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina, 40170-290 Salvador – BA, Brasil

^bBraskem S.A., Centro de Inovação e Tecnologia – Plantas Piloto, PP1, III Pólo Petroquímico, Via Oeste, Lote 05, 95853-000 Triunfo – RS, Brasil

^cFaculdade de Química, Pontifícia Universidade Católica, Av. Ipiranga, 6681, prédio 12A, 90619-900 Porto Alegre – RS, Brasil

^dInstituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970 Porto Alegre – RS, Brasil

Recebido em 02/03/2014; aceito em 16/08/2014; publicado na web em 09/10/2014

THE VERSATILITY OF COORDINATION COMPOUNDS IN POLYETHYLENE PRODUCTION: A REVIEW OF CATALYST SYSTEMS. Taking into account the relevance of polyethylene for modern society and the role of catalysts for the production of this material, in the present work, we carried out a review of the main catalytic systems used in industry and academia. Most systems consist of coordination compounds, whose structural versatility allows the tuning of the characteristics of polyethylene for different applications. The structural aspects and chemical reactivity of such systems are discussed based on the existing literature and experimental data.

Keywords: catalysts; polyethylene; coordination compounds.

INTRODUÇÃO

Poliétilenos, resinas termoplásticas mais simples do grupo das poliolefinas, são materiais de grande importância na sociedade moderna, visto que estão presentes, em grande quantidade e em variadas formas, no cotidiano das pessoas. Embora estes plásticos sejam encontrados majoritariamente na composição de embalagens, garrafas e filmes utilizados nos setores alimentício, farmacêutico e de utilidades, as possibilidades de aplicação dos mesmos alcançam maiores extensões: por exemplo, (i) na medicina, sua natureza biotolerável permite a obtenção de implantes,¹ cateteres² e utilização como preenchimentos anatômicos do corpo na forma de gel;³ (ii) nos cosméticos, microesferas de polietileno auxiliam na esfoliação da pele;⁴ (iii) na engenharia, na forma de fibras e tecidos podem constituir coletes à prova de balas,⁵ fios de alta tenacidade para aplicação em cordas e até mesmo apresentar propriedades óticas de luminescência.⁶ Várias dessas aplicações certamente não seriam imaginadas a algum tempo atrás para um material classificado como *commodity*.

Existem vários tipos de polietilenos - com propriedades físico-químicas bastante peculiares - embora cinco tipos recebam maior destaque na literatura:⁷⁻¹¹ o polietileno de baixa densidade (PEBD, ou em inglês LDPE), o polietileno de alta densidade (PEAD, ou HDPE), o polietileno linear de baixa densidade (PEBDL, ou LLDPE), o polietileno de ultra alta massa molar (PEUAPM, ou UHMWPE) e o polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD, ou ULDPE). Além destes, outros citados na literatura em menor proporção são: o polietileno de média densidade (PEMD, ou MDPE) e o polietileno reticulado ou *cross-linked* (XLPE).⁸⁻¹⁰

A grande diversidade de aplicações dos polietilenos se deve à variedade de propriedades possíveis, as quais dependem, em grande parte, do tipo de catalisador utilizado no processo de polimerização.⁷ Dentre os catalisadores, têm-se sistemas catalíticos que contêm compostos de coordenação na composição, de elevada atividade e seletividade catalítica, aspectos imprescindíveis para viabilizar o

processo de polimerização e obtenção de polímeros com propriedades diferenciadas, levando a uma ampla gama de aplicações.

Até meados do final da década de 30 do século XX, encontram-se registrados na literatura diversos relatos da síntese de polietilenos de baixa massa molar por meio de diferentes processos, mesmo com o desconhecimento da identidade desses materiais.¹² O marco da produção ocorreu em 1933 quando a *Imperial Chemical Industries* (ICI), uma empresa inglesa, produziu acidentalmente o primeiro polietileno de alta massa molar registrado, a partir de uma reação iniciada com radicais livres entre etileno e benzaldeído, conduzida em autoclave a elevada pressão e temperatura.^{12,13} Como a massa molar é responsável por grande parte das propriedades que as macromoléculas podem apresentar, a descoberta de um PEBD de elevada massa molar foi bastante relevante nesse contexto.

A produção de polietilenos foi enormemente impulsionada pela segunda guerra mundial. Todavia, a tecnologia disponível para a produção desse polímero apresentava inúmeros inconvenientes, podendo-se destacar as condições extremas de reação (pressões na faixa de 500-3000 atm). Com isso, na década de 50, a introdução de sistemas catalíticos baseados em compostos inorgânicos (principalmente compostos de coordenação) propiciou a obtenção de um novo tipo de polietileno, o PEAD, obtido a temperaturas (60 a 100 °C) e pressões mais baixas (8 a 30 atm). Tal polietileno possuía maiores resistências mecânica e química que o PEBD ora produzido,^{12,13} o que levou a uma verdadeira revolução na indústria de polímeros.

Desde as primeiras descobertas de sistemas catalíticos ativos em polimerização de etileno e α -olefinas houve um significativo processo evolutivo no que se refere à atividade catalítica, estabilidade, seletividade e controle da estrutura polimérica. A possibilidade de modelagem de catalisadores considerando a influência de aspectos eletrônicos e estruturais tem permitido, desde a revolução dos catalisadores Ziegler-Natta, na década de 50, até os catalisadores não-metalocênicos atuais, a obtenção de polietilenos com estruturas e propriedades diversificadas.

Tendo em vista a relevância dos catalisadores na obtenção de polietilenos, esta revisão tem como objetivo descrever os principais sistemas catalíticos utilizados até hoje na polimerização de etileno,

*e-mail: jhzds@iq.ufrgs.br

bem como novos sistemas promissores, tanto no âmbito industrial quanto acadêmico, destacando os aspectos eletrônicos e estruturais que influenciam as propriedades finais dos polietilenos. Os aspectos citados serão evidenciados por meio de dados empíricos de voltametria cíclica e diferencial de pulso para metalocenos, compostos muito explorados como catalisadores de polimerização.

SISTEMAS CATALÍTICOS

Catalisadores Phillips

A *Phillips Petroleum Company* desenvolveu um processo que operava nas faixas de 30 a 40 atm e 100 a 175 °C, utilizando óxido de cromo suportado em sílica ou alumina, denominado catalisador Phillips.¹²⁻¹⁴ O sistema se baseia principalmente em CrO₃ e alguns compostos de cromo(III). Trata-se de catalisadores muito ativos para produção de PEAD e não necessitam de cocatalisador para ativação, de modo que foram responsáveis por mais de um terço da produção total de polietilenos até o final do século XX.¹⁵

A preparação destes catalisadores envolve a adição de um precursor contendo cromo ao suporte, sendo posteriormente calcinados em atmosfera oxidante – processo que conduz à formação do óxido correspondente – obtendo-se compostos de cromo(VI) que, em contato com o monômero etileno, são reduzidos à espécie cataliticamente ativa.¹⁵ Apesar de muito esforço investigativo, poucos detalhes sobre os aspectos mecanísticos e os centros ativos deste tipo de catalisador são conhecidos, em parte devido à inexistência de modelos homogêneos para o devido estudo.

Apesar da existência de trabalhos com conteúdo significativo acerca destes sistemas,^{16,17} questões como o estado de oxidação e estrutura da espécie ativa, bem como o mecanismo de polimerização, são ainda bastante exploradas ao longo de três décadas de pesquisa, e são complementadas por publicações mais recentes que se utilizam de estudos baseados em densidade funcional.^{18,19} Tais publicações apontam para a heterogeneidade de interações entre cromo e sílica como causa para a geração de diferentes espécies de cromo coordenadas à superfície, sugerindo assim uma explicação para a elevada polidispersão dos polietilenos produzidos por esses sistemas.¹⁹

Outros catalisadores à base de cromo são também usados industrialmente na produção de PEAD,²⁰ como os cromocenos ((C₅H₅)₂Cr/SiO₂) e os catalisadores produzidos pela *Univation*, também baseados em óxidos de cromo suportados em sílica, nos quais pode ser verificado polidispersão intermediária/larga para os polietilenos obtidos, consequência direta da heterogeneidade dos sítios ativos no que se refere à estrutura e reatividade.²¹ Na busca por menores polidispersões – parâmetro que tem influência na resistência mecânica e na viscosidade do polímero no estado fundido – outros catalisadores industriais foram desenvolvidos ao longo do tempo, de modo que ainda se verifica recentes publicações^{18,22-24} sobre esses catalisadores devido a sua importância.

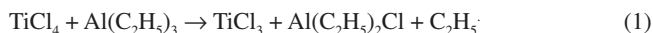
Catalisadores Ziegler-Natta

Na mesma época em que os catalisadores Phillips eram desenvolvidos, outros dois pesquisadores, Karl Ziegler e Giulio Natta, produziram catalisadores bastante ativos, utilizando tetracloreto de titânio reduzido com trietilalumínio, que apresentaram grande importância por possibilitar a polimerização em pressão atmosférica, na faixa de 50 a 75 °C.¹² Tratam-se dos catalisadores industriais de maior sucesso e mais estabelecidos no campo da polimerização de α -olefinas. Karl Ziegler, em 1953, descobriu a aplicação na produção de polietileno e Giulio Natta estendeu as pesquisas de Ziegler para a produção de polipropileno com maior controle de taticidade

– característica estrutural referente à disposição espacial de átomos ou grupos de átomos nas cadeias poliméricas. Por este feito, esses dois pesquisadores ganharam o prêmio Nobel de Química em 1963.²⁵ Esses catalisadores até hoje são bastante investigados, embora o número de publicações tenha diminuído em relação aos catalisadores metalocênicos,²⁶ cuja descrição será feita posteriormente.

Catalisadores Ziegler-Natta são sistemas que apresentam compostos de coordenação em sua composição. Embora um típico sistema Ziegler-Natta utilize o TiCl₄ como precursor catalítico e trietilalumínio (AlEt₃) como cocatalisador, existem variadas combinações que constituem sistemas catalíticos ativos na produção de polietileno linear. De modo geral, esses sistemas são constituídos por compostos de metais de transição dos grupos 4 a 10 – como alcóxidos, haletos, alquilas e arilas – e por compostos alquilmetálicos ou alquihaletos que atuam como cocatalisador – como AlEt₃, Al-iBu₃, AlEt₂Cl, AlEtCl₂ e AlEt₂OR.²⁵ Os metais de transição mais explorados são titânio e vanádio e, em menor extensão, cromo, molibdênio, cobalto, ródio e níquel.²⁵ A eficiência desses catalisadores conduziu ao seu crescente desenvolvimento ao longo do tempo, com modificações em termos de suporte e adição de compostos doadores de elétrons do tipo bases de Lewis. As diferentes características destes permitiram o agrupamento em distintas gerações de catalisadores Ziegler-Natta.^{27,28}

No sistema catalítico Ziegler-Natta de maior importância comercial, o TiCl₄ reage com trietilalumínio (AlEt₃) por meio da reação representada na Equação 1. O tricloreto de titânio produzido é formado por octaedros de TiCl₆ que compartilham átomos de cloro com outros octaedros.



O radical livre formado nessa reação se liga ao Ti(III) do TiCl₃ para formar a espécie cataliticamente ativa (TiCl₃Et).²⁹ O Ti(III) possui um elétron de valência e encontra-se rodeado por átomos de cloro, os quais são mais eletronegativos se comparados ao Ti(III). Assim, o centro de carga positiva no titânio é suficientemente intenso para polarizar a nuvem de elétrons π do etileno e diminuir, portanto, a densidade eletrônica na dupla ligação entre os dois átomos de carbono, enfraquecendo essa ligação. A inserção da molécula de etileno ocorre na ligação entre titânio e o átomo de carbono α , levando à formação de uma molécula maior e deixando o sítio no titânio novamente ativo para que novas moléculas de etileno possam se coordenar e, posteriormente, promover o crescimento da cadeia de polietileno. Portanto, viabiliza-se a propagação das cadeias, como representado no Esquema 1S. A alquilação do TiCl₄ é necessária para tornar o centro metálico menos duro, ou seja, os grupos alquil são doadores de densidade eletrônica e, portanto, a substituição de um átomo de cloro – bastante eletronegativo – por um grupo etil, diminui a deficiência eletrônica do centro metálico, tornando-o menos duro. O reflexo disto é uma ligação química de força suficientemente fraca entre a cadeia polimérica e o centro metálico, permitindo assim a liberação do polímero. Costa et al.,³⁰ discutiram as dificuldades e potenciais soluções na preparação de catalisadores Ziegler-Natta à base de TiCl₃.

Os polietilenos produzidos com os catalisadores Ziegler-Natta apresentam sempre cadeias poliméricas predominantemente lineares, e como consequência são polímeros de alta densidade (pode-se obter também copolímeros).³¹ Isto está intimamente ligado à etapa de crescimento das cadeias – o mecanismo de Cossee-Arlman é o mais aceito – que ocorre sempre a partir do centro metálico (sítio ativo) com a inserção da molécula de etileno ativada na ligação metal-carbono α .³² Diferentemente do processo conduzido com espécies radiculares – que promovem o crescimento de ramificações em diversos pontos das cadeias, conduzindo então à produção de polímeros de baixa densidade, devido ao baixo grau de empacotamento das cadeias

altamente ramificadas – com os catalisadores Ziegler-Natta as cadeias produzidas apresentam poucas ramificações.

Recente trabalho,³³ baseado em algumas revisões sobre o tema - datadas de 1967 a 2008 - mostra que, para esses catalisadores, apenas alguns aspectos gerais sobre os centros ativos e o mecanismo de polimerização são consenso entre pesquisadores: os centros estão posicionados na superfície das partículas do catalisador, e estes contêm íons de titânio; os grupos alquil do cocatalisador formam o início e o final das cadeias poliméricas; a molécula de monômero ativada é inserida na ligação Ti-C da espécie ativa, e os centros ativos são coordenativamente insaturados.

Muitos aspectos acerca do mecanismo de polimerização e da estrutura química da espécie ativa são pouco esclarecidos, mas sabe-se que o tipo de suporte, temperatura de reação, concentração de monômero e de cocatalisador, estado de oxidação inicial das espécies de titânio, reatividade frente ao cocatalisador e ao hidrogênio - etapa de terminação de crescimento de cadeia - e a presença de comonômeros são fatores que afetam a formação das espécies ativas no processo de polimerização. Artigos de revisão recentes abordam vários desses aspectos.^{34,35} Cabe ainda ressaltar que, pelo fato de muitas patentes envolvendo catalisadores Ziegler-Natta terem caducado nos últimos anos, várias empresas e grupos acadêmicos têm se dedicado à pesquisa para adaptação ou desenvolvimento desses sistemas catalíticos.³⁶⁻⁴¹

Catalisadores metalocênicos

Os compostos metalocênicos são organometálicos formados por um íon de um metal de transição (M) dos grupos 4 a 8, coordenado geralmente a dois anéis da base de Lewis Cp, na forma de uma estrutura conhecida como “sanduíche” que se encontra mostrada na Figura 1.

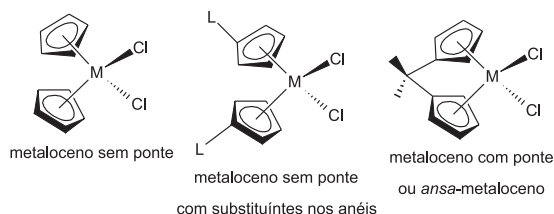


Figura 1. Exemplos de estruturas de metalocenos

Nestes casos, as bases de Lewis são coplanares, possuem a mesma distância em relação ao centro metálico e apresentam a mesma força de ligação com este. Os anéis Cp podem ter substituintes (L) e podem ser substituídos por outros anéis, como o indenil (Ind) ou fluorenil (Flu). Outra forma de composição se refere à presença de uma ponte interligando os anéis, classe denominada de *ansa*-metallocenos.

No sentido de avaliar a estrutura dos metalocenos e a correlação da mesma -efeitos estéricos e eletrônicos - no desempenho catalítico do sistema, foram medidos para os metalocenos sem ponte⁴² os ângulos de abertura (*bite angle*), os quais correspondem ao ângulo entre os ligantes conhecido como c.g.a (*co-ordination gap aperture*), o ângulo formado entre as bordas dos raios de Van der Waals dos ligantes e o centro metálico. Visto que o c.g.a mede o espaço disponível para a molécula da olefina se aproximar do ácido de Lewis do metaloceno, há uma correlação da natureza da base de Lewis com o referido ângulo de abertura. Para o complexo no qual a base de Lewis se trata do $C_5H_5^-$, $Me(C_5H_5)^-$ ou $tBu(C_5H_5)^-$, tem-se o *bite angle* de 96°, 91° e 81° respectivamente.⁴² Para os *ansa*-metallocenos, o método pelo qual se descreve os parâmetros geométricos utiliza o ângulo entre os planos dos anéis aromáticos.⁴² Para os complexos $[(Me_2Si(Ind)_2)ZrCl_2]$, $[(Me_2C(Cp)_2)ZrCl_2]$ e $[(Et(Ind)_2)ZrCl_2]$, os valores de ângulo entre os planos dos anéis aromáticos são 61,9°, 71,4° e 64,3° respectivamente.⁴³

A natureza do grupo ponte entre os anéis das bases de Lewis reflete no espaço de reação entre o centro metálico e o monômero, e na estabilidade do catalisador. Essas consequências estão relacionadas com a modificação da densidade eletrônica ao redor do metal, a qual é dependente da natureza da base de Lewis. Portanto, os átomos da ponte têm efeito sobre a atividade e propriedades dos polímeros formados - ocorre alteração da cinética das etapas de coordenação e inserção - bem como na afinidade do catalisador pelo monômero. Essa afirmação pode ser ratificada ao se comparar os valores relativos de atividade catalítica, massa molar (M_w) e polidispersão (PDI) dos polímeros, que serão apresentados posteriormente, quando se faz uso dos sistemas catalíticos *ansa*-metallocenos.

Estudos também mostraram a influência dos substituintes no anel Cp na atividade catalítica e nas propriedades dos polímeros, como consequência de efeitos estéricos e eletrônicos.⁴⁴ Pelo fato de serem substituintes doadores de elétrons, ligantes alquil aumentam a densidade eletrônica no anel, e isto resulta em uma menor deficiência de elétrons do centro metálico, portanto em um menor caráter catiônico. Desta forma, a presença de grupos R (alquil) deveria levar a um aumento de atividade, fato que se encontra coerente ao se comparar a atividade do sistema $[Cp_2ZrCl_2]/MAO$ (5750 kg(PE) $mol^{-1}(Zr) h^{-1}$) com $[((CH_3)_2(Cp)_2)ZrCl_2]/MAO$ (9432 kg(PE) $mol^{-1}(Zr) h^{-1}$) e $[(t-Bu(Cp)_2)ZrCl_2]/MAO$ (8773 kg(PE) $mol^{-1}(Zr) h^{-1}$).⁴⁵ No entanto, é necessário pensar que este fato pode ser limitado por fatores estéricos, causado à medida que o substituinte torna-se mais volumoso, cujo reflexo é mais pronunciado ao considerar a natureza do ligante, como exemplo, anéis Cp se comparado aos anéis Ind, e ainda a existência de ponte entre os anéis.

Para os sistemas catalíticos formados de *ansa*-metallocenos, verifica-se que para $[(Me_2Si(Ind)_2)ZrCl_2]$, com ângulo de abertura entre os anéis Ind um pouco menor se comparado ao complexo $[(Et(Ind)_2)ZrCl_2]$, tem-se atividade de 3400 kg(PE) $mol^{-1}(Zr) h^{-1}$, M_w de 260 kg mol^{-1} e PDI de 2,1, enquanto para o complexo análogo com ponte etila tem-se atividade de 3900 kg(PE) $mol^{-1}(Zr) h^{-1}$, M_w de 384 kg mol^{-1} e PDI de 2,3.⁴⁵ Com base nos estudos da natureza dos ligantes na polimerização de olefinas, verificou-se que não é possível relacionar a atividade catalítica somente a fatores eletrônicos.⁴⁵

Outro aspecto relevante dos metalocenos é a imobilização sobre suportes orgânicos, inorgânicos e híbridos, bastante investigada na literatura.²⁶ Esta estratégia, que utiliza diferentes técnicas, tais como a impregnação e o *grafting* (enxerto), visa a adaptação dos metalocenos às plantas industriais que já são projetadas para o uso de catalisadores sólidos. Tal estratégia busca também minimizar algumas desvantagens da catálise homogênea aliando às vantagens da catálise heterogênea, como aumento das estabilidades térmica e mecânica, minimização das reações de desativação bimolecular, proteção dos sítios ativos, controle de processo mais efetivo e réplica morfológica. Em contrapartida, a heterogeneização tende a gerar maior polidispersão e maior consumo energético no processo, uma vez que variações superficiais do suporte podem conduzir à formação de sítios ativos de diferentes estruturas/reatividade, além das condições de processo para catalisadores sólidos serem relativamente mais severas.⁴⁶

Os suportes usados na heterogeneização podem ser quimicamente inertes ou podem interagir com o metaloceno por meio de sítios ácidos ou básicos da superfície, influenciando também através da textura.^{26,47,48} A presença de sítios ácidos na estrutura pode originar sólidos com superfícies complexas e de difícil caracterização das espécies ativas, resultado de múltiplas interações entre suporte, catalisador e cocatalisador.⁴⁹ A sílica é a matriz mais usada para a imobilização de metalocenos,⁵⁰ mas também se utiliza alumina, zeólitas, argilas, zircônia, nanotubos de carbono, entre outros suportes.^{26,51} No caso de sílicas mesoporosas e zeólitas, apesar de propiciarem área específica bastante elevada para a imobilização de sistemas catalíticos, o diâmetro

dos poros exercem limitações de acessibilidade ao catalisador e às moléculas do monômero (propriedade denominada seletividade de forma), resultando em baixa atividade catalítica, embora a proteção das espécies ativas por confinamento possa resultar em aumento de atividade.⁴⁹ A Tabela 1S apresenta uma compilação de estratégias utilizadas nos últimos anos para imobilização de metalocenos.

A enorme diversidade dessa classe de catalisadores pode ser conferida em recente trabalho de revisão,⁵² no qual são apresentados compostos de propriedades singulares devido à possibilidade de existência de outros tipos de aromaticidades, como a “ δ ” e a “ ϕ ” que, consequentemente, promovem alterações eletrônicas em torno do centro metálico. Santos *et al.*⁵³ destacaram que a versatilidade dos complexos metalocênicos é atribuída à vasta possibilidade de modificações em sua estrutura, possibilitando a obtenção de catalisadores com características estéricas, eletrônicas e de simetria bastante distintas. A relação entre essas três condições influencia a atividade catalítica, a massa molar média, a estereoespecificidade e a estereorregularidade do polímero formado.

A Tabela 1 apresenta uma compilação de algumas técnicas que vêm sendo utilizadas na caracterização desses materiais.

Muitos dos avanços no campo de pesquisa de metalocenos suportados deram-se graças à caracterização aprofundada desses sistemas suportados. A caracterização elementar é fundamental para avaliar os teores de metal capazes de serem imobilizados por um dado método, que por sua vez permitem avaliar a atividade catalítica de um dado sistema. A análise textural, usualmente realizada por porosimetria de nitrogênio, permite avaliar o efeito do método de imobilização sobre a área específica, diâmetro e volume de poros do suporte. A análise estrutural fornece informações do entorno do centro catalítico ou da magnitude da interação catalisador-suporte. Essas informações permitem avaliar o caráter catiônico das espécies cataliticamente ativas – parâmetro que pode afetar a atividade do sistema - bem como as características (massa molar e polidispersão) dos polímeros formados. Finalmente, a análise morfológica, realizada essencialmente por técnicas microscópicas, permite avaliar a forma e o tamanho de partícula do catalisador, informações relevantes para o delineamento das condições de processo.

Catalisadores não-metalocênicos

A partir da década de 90, houve um grande aumento no interesse por compostos de coordenação com uma maior variedade de íons metálicos e ligantes em relação aos utilizados nos compostos metalocênicos. Por essa razão, foram denominados compostos pós ou não-metalocênicos. Esse crescimento foi impulsionado pelo enorme

aumento no número de patentes envolvendo metalocenos, levando pesquisadores a explorarem complexos de metais não tradicionalmente utilizados no campo de polimerização de olefinas.^{59,60} Tem-se relatos desses compostos contendo metais dos grupos 3 a 13 em diversas combinações de tipos de ligantes,^{14,61,62} embora os metais dos grupos 4, 8 e 10 sejam os mais explorados. Nesse contexto, pode-se destacar os catalisadores de Brookhart - compostos imínicos de paládio e níquel - e os compostos de geometria tensionada.

As bases de Lewis α -diimínicas (1,4-diazabutadieno), constituintes dos primeiros catalisadores de Brookhart *et al.*,⁶³ ao se coordenarem ao centro metálico, Pd(II) ou Ni(II), formam um quelato. Assim, os pesquisadores modularam sistemas de formulação [(diimínicos)MR₂] (R= metil ou Br) os quais, na presença de cocatalisador, resultam em uma espécie química catiônica ativa na reação de polimerização de etileno. Destaca-se a possibilidade da existência de substituintes volumosos na base de Lewis, o que resulta em sistemas catalíticos adequados para a produção de polímeros de alta massa molar.

Tem-se ainda a estrutura desenvolvida pela *Dow Chemical* e lançada comercialmente em 1992, chamada de “Tecnologia de sistema de catalisador com geometria tensionada” ou, originalmente no inglês, *Constrained Geometry Catalyst* (CGC). Este metaloceno tinha uma estrutura diferente da estrutura convencional até então conhecida (com o centro metálico entre os anéis aromáticos). A nova estrutura apresentava o centro metálico ligado a um único anel Cp e a um grupo amina. Os dois ligantes, por sua vez, ligados por uma ponte de silício (Figura 1S). Este catalisador conduziu à obtenção de polietilenos com elevado grau de incorporação de comonômero e estreita distribuição do mesmo ao longo da cadeia polimérica. Os polímeros também apresentavam ramificações de cadeia longa, conhecidas como *Long Chain Branching* (LCB) úteis para melhorar o processamento.⁶⁴

O número de publicações para os catalisadores não-metalocênicos tem aumentado significativamente nos últimos anos e provém principalmente de pesquisas acadêmicas. Recentemente, complexos de vanádio com estruturas bem definidas têm sido explorados em polimerização de olefinas – dentre elas o etileno - por diversos grupos de pesquisa.⁶⁵ Catalisadores de titânio, contendo o ligante Tris(pirazolil)borato, de formulação [(TP^{Ms*})TiCl₃](TP^{Ms*}=HB(3-mesitylpyrazolyl)2(5-mesitypyrazolyl)) e [(TP^{Ms})TiCl₃](TP^{Ms}=HB(3-mesitylpyrazolyl)₃), têm demonstrado altas atividades na polimerização de etileno.⁶⁶ Uma investigação espectroscópica visando a elucidação da estrutura eletrônica da espécie cataliticamente ativa - formada na mistura com cocatalisador MAO - foi explorada.^{66,67} Complexos análogos, com o ácido de Lewis vanádio, também foram investigados.⁶⁷

Tabela 1. Técnicas de caracterização empregadas na análise de metalocenos suportados

Sistema	Tipo de caracterização				
	Elementar	Textural	Estrutural	Morfológica	Referências
Cp ₂ XCl ₂ /MAO/Y (X=Zr, Ti ou Hf) (Y= SiO ₂ , SiO ₂ -TiO ₂ , SiO ₂ -WO ₃ , SiO ₂ -ZrO ₂ , MCM-41, Al ₂ O ₃ , crisotila, zeólitas)	RBS	SAXS, Adsorção de N ₂	FTIR, UV-DRS, DPV, XRD, XPS, WAXS	SEM, TEM	47, 48, 54, 55, 56
X ₂ ZrCl ₂ /MAO/Y (X=nBuCp, iBuCp ou tBuCp) (Y=SiO ₂ , SiO ₂ -ZrO ₂ , MCM-41, Al ₂ O ₃ , crisotila, zeólitas, SBA-15, ZSM-5, MCM-41)	RBS, ICP-OES	SAXS, Adsorção de N ₂	FTIR, EXAFS, MS, XRD, NMR, TPD, UV-VIS,	SEM, TEM, AFM,	54, 55, 56, 57
X ₂ ZrCl ₂ /MAO/Y (X=EtInd ou Et(IndH ₄)) (Y=SiO ₂ ou SiO ₂ -Ga)	RBS	SAXS, Adsorção de N ₂	NMR, XRD, TPD,	SEM, TEM	54, 58

RBS: *Rutherford Backscattering Spectroscopy* / ICP-OES: *Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry* / SAXS: *Small-Angle X-ray Scattering* / FTIR: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* / UV-VIS: *Ultraviolet-Visible Spectroscopy* / UV-DRS: *Ultraviolet-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy* / DPV: *Differential Pulse Voltammetry* / XRD: *X-Ray Diffractometry* / XPS: *X-Ray Photoelectron Spectroscopy* / WAXS: *Wide-Angle X-Ray Scattering* / EXAFS: *Extended X-Ray Absorption Fine Structure* / MS: *Mass Spectrometry* / NMR: *Nuclear Magnetic Resonance* / TPD: *Temperature Programmed Desorption* / SEM: *Scanning Electron Microscopy* / TEM: *Transmission Electron Microscopy* / AFM: *Atomic Force Microscopy*.

As características dos polietilenos produzidos por catalisadores não-metalocênicos são muito variáveis, uma vez que dependem dos diversos tipos de combinações metal-ligantes. Muitos deles são projetados por meio de analogia isolobal de metalocenos cuja eficiência já é conhecida.⁶⁸ Vários desses sistemas mostram-se bastante promissores, principalmente aqueles que não necessitam da atuação de cocatalisador para formação da espécie cataliticamente ativa. São catalisadores que geram estreita polidispersão, tais como os metalocenos, pois apresentam sítio único.

Para exemplificação dessa classe de catalisadores, pode ser tomado como base um complexo de Fe(II) com formulação [(*bis*-iminopiridina)FeCl₂] (Figura 2S) e complexos análogos de cobalto(II),⁶⁹ ativos em polimerização de etileno. Trata-se de compostos de estabilidade considerável, cuja síntese apresenta um baixo custo relativo e fácil manipulação, se comparada aos metalocenos.^{70,71} Pode-se ainda exemplificar, como sistemas catalíticos não-metalocênicos, complexos contendo ácidos de Lewis do grupo IV, Zr e Ti, coordenados com ligantes como alcóxidos, diiminas, diamidas, amidatos, etc.. Sobota *et al.*⁷² sintetizaram e avaliaram a atividade catalítica do complexo diclorobis(3-hidroxi-2-metil-pirona)Ti(IV) na polimerização de etileno, mostrando que este ligante pode ser usado como uma boa alternativa ao anel Cp. Basso *et al.*⁷³ exploraram o sistema diclorobis(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)M(IV), no qual (M=Ti e Zr) (Figura 3S), em condições homogêneas, que apresentaram atividade catalítica de moderada a alta. Além disto, tem-se os estudos de Fim,⁵⁹ nos quais se avaliou a atividade catalítica dos complexos de Zr(IV) e Ti(IV) coordenados à base de Lewis do tipo 2-etil-3-hidroxi-4-pirona (Figura 3S). Recentemente, Gheno *et al.*⁷⁴ relataram o desempenho catalítico de complexos de Ti e Zr(IV) coordenados a flavonas, na polimerização de etileno, como diclorobis(3-hidroxi-4-flavonotitanio(IV) e diclorobishidroxi-4-flavonozircônio(IV)). Cabe destacar que o complexo contendo o centro metálico Fe(II) coordenado ao ligante tridentado *bis*-imínico, citado anteriormente, se encontra coordenativamente insaturado, o que permite a coordenação ao monômero etileno e sua ativação, resultando na reação de polimerização. Nos complexos de Ti(IV) e Zr(IV) com os ligantes bidentados alcóxidos, o elevado estado de oxidação dos ácidos de Lewis conduzem a uma polarização da ligação dupla entre os átomos de carbono do monômero, tornando-o ativo para polimerizar, conforme será ilustrado para os sistemas metalocênicos. É importante informar que, em todos os casos, foi necessário o uso de um cocatalisador para formação da espécie ativa.

A combinação de catalisadores também tem sido objeto de estudos na reação de polimerização de etileno, os quais resultam em produtos com propriedades que agregam características dos catalisadores individuais.⁷⁵ Blendas de polietileno ramificado/PEAD foram preparadas usando uma combinação de catalisadores de níquel e vanádio de formulação [(α -diimina)NiCl₂] (α -diimina = 1,4bis(2,6-diisopropilfenila)-acenafeteno) e [VCl₂NBu](TPMS*).]

Como a modelagem de catalisadores para a produção de poliolefinas tem sido amplamente explorada desde o advento dos catalisadores Ziegler-Natta, diante da apresentação prévia de cada sistema, pode-se verificar que diferentes compostos de coordenação têm sido explorados. No sentido de exemplificar a importância da avaliação da densidade eletrônica ao redor do centro metálico e os efeitos estéricos, esta revisão foca um maior detalhamento para os metalocenos.

Uma importante técnica eletroanalítica que permite o acompanhamento do processo catalítico com metalocenos, em reações de polimerização, é a voltametria cíclica (VC) e diferencial de pulso (VDP), cujo princípio envolve a determinação da corrente elétrica desenvolvida em um sistema em função de um potencial aplicado. Com ela, pode-se propor a formação da espécie cataliticamente ativa, a interação química entre cocatalisador e metaloceno, os processos de oxirredução característicos destes compostos, o consumo do monômero, o tempo

de meia-vida da espécie ativa, dentre outras determinações. Portanto, o entendimento da versatilidade destes compostos de coordenação para obtenção de polietilenos pode ser fundamentado fazendo-se uso de técnicas eletroquímicas e espectroscópicas.^{45,76} A seguir, alguns resultados de VC e VDP serão apresentados e discutidos.

UM ESTUDO DOS EFEITOS ELETRÔNICOS E ESTÉRICOS DE METALOCENOS NA PRODUÇÃO DE POLIETILENOS

Dentre os sistemas metalocênicos estudados e utilizados na reação de polimerização de etileno, os sistemas zirconoceno/cocatalisador certamente são os mais importantes, devido às maiores estabilidades e atividades catalíticas verificadas. Alguns pesquisadores sugeriram que a interação entre o cocatalisador MAO e o metaloceno levaria à alquilação do metaloceno, gerando a espécie ativa em polimerização.⁷⁷ Os primeiros indícios desta interação foram obtidos por meio de estudos de espectroscopia na região do infravermelho,⁷⁸ nos quais se observou uma alteração nas frequências de estiramento relativas às ligações Al-O e Al-C quando os dois componentes (MAO e metaloceno) foram postos em contato. A interação foi ainda evidenciada por meio de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹H, cujos dados levaram à sugestão de que o metaloceno [Cp₂ZrCl₂] é monoalquilado pelo grupo CH₃Al presente no MAO, formando um complexo catiônico.⁷⁹

Embora a estrutura do sítio ativo até hoje não se encontre totalmente elucidada, algumas propostas foram sugeridas,^{25,80} como por exemplo, a de que o MAO atua como base de Lewis e pode, portanto, coordenar-se ao centro metálico por meio dos átomos de oxigênio, conforme indicado na Figura 4S. Há várias propostas para a formação do centro ativo e todas envolvem a interação do complexo com o cocatalisador - neste caso metaloceno e MAO - que resulta em uma espécie química catiônica, que é a espécie cataliticamente ativa para a coordenação do monômero etileno. A espécie cataliticamente ativa [Cp₂ZrCH₃]⁺ coordena-se ao etileno por meio de uma reação ácido-base de Lewis, e o íon metálico, por estar em alto estado de oxidação (IV), não possui densidade eletrônica em seus orbitais "d" que possa ser retrodoada à olefina, refletindo em uma força de ligação relativamente fraca, o que torna pequena a energia de ativação para a inserção da olefina.

O mecanismo de propagação das cadeias poliméricas nos catalisadores Ziegler-Natta convencionais (mecanismo de Cossee-Arlman) é também aplicável a sistemas metalocênicos.²⁵ Tem-se que, neste caso, a espécie química ativa se trata do complexo catiônico [Cp₂MCH₃]⁺, cujo centro metálico se coordena à olefina conforme o Esquema 2S.

Várias reações podem levar à terminação das cadeias do polímero, separando-as do centro metálico.²⁵ Dentre essas, têm-se (esquema 3S): a eliminação de hidrogênio (a), a transferência de cadeia para o hidrogênio (b), a transferência de cadeia para o monômero (c) e a transferência de cadeia para o MAO (d). A transferência de cadeia para o monômero ocorre quando a eliminação de hidrogênio β e a inserção da olefina no centro ativo ocorrem, simultaneamente, sem formação de ligação M-H. A transferência de cadeia para o MAO se dá quando a cadeia em crescimento recebe um grupo metila do MAO, formando a ligação M-CH₃ e uma cadeia polimérica contendo Al.

Estudos mostraram que o tipo de centro metálico (Tabela 2) influencia a atividade catalítica do sistema metaloceno/MAO e reflete nas propriedades do polímero obtido.⁴⁵

A reação entre a espécie cataliticamente ativa e a olefina se trata de uma reação ácido-base de Lewis, na qual o fluxo eletrônico se dá da olefina para o centro metálico. Em consequência da interação metal-C (monômero), a densidade eletrônica em C=C é alterada, o que favorece a etapa de inserção do monômero na cadeia polimérica,

Tabela 2. Atividade catalítica, massa molar (M_w) e polidispersão (PDI) dos polímeros obtidos com sistemas $[Cp_2MCl_2]$ ($M=Ti, Zr$ ou Hf), na polimerização de etileno

Metaloceno	Atividade/ (kg(PE) mol ⁻¹ (M) h ⁻¹)	M_w / (kg mol ⁻¹)	PDI
$[Cp_2ZrCl_2]$	5750	290	2,2
$[Cp_2TiCl_2]$	1600	137	1,8
$[Cp_2HfCl_2]$	189	495	2,8

$[M] = 10^{-5}$ mol L⁻¹; $[Al/M]=1000$; $T = 60^\circ C$; $P=1$ atm; Solvente: tolueno.

destacando-se ainda que as ligações metal-L (L= as demais bases de Lewis coordenadas ao metal) também são alteradas. Estudos também mostraram a influência de substituintes no anel Cp sobre a atividade catalítica e as propriedades dos polímeros obtidos – mostrados na Tabela 3 – como consequência de efeitos estéricos e eletrônicos.⁴⁵

Tabela 3. Atividade catalítica, massa molar (M_w) e polidispersão (PDI) dos polímeros obtidos com sistemas homogêneos na reação de polimerização de etileno

Metaloceno	M_w /(kg mol ⁻¹)	PDI	Atividade/ (kg(PE) mol ⁻¹ (Zr) h ⁻¹)
$[(MeCp)_2ZrCl_2]$	132	2,1	9432
$[(iBuCp)_2ZrCl_2]$	56	2,3	8773
$[(nBuCp)_2ZrCl_2]$	229	2,2	7917
$[(nBuCp)_2ZrCl_2]$	270	2,3	7340
$[Cp_2ZrCl_2]$	290	2,2	5750

$[Zr] = 10^{-5}$ mol L⁻¹; $[Al/Zr] = 1000$; $T = 60^\circ C$; $V = 0,15$ L tolueno; $t = 30$ min; $P = 1$ atm etileno.

De acordo com a Tabela 3, os sistemas sem ponte apresentaram a seguinte ordem de atividade: $[(MeCp)_2ZrCl_2] > [(t-buCp)_2ZrCl_2] > [(i-buCp)_2ZrCl_2] > [(n-buCp)_2ZrCl_2] > [Cp_2ZrCl_2]$. Pelo fato de serem doadores de elétrons, a presença de grupos alquil no anel Cp faz aumentar a densidade eletrônica do centro metálico, resultando em uma menor deficiência eletrônica, e, portanto, em um menor caráter catiônico. Desta forma, a presença de grupos R (alquil) deve levar a um aumento de atividade, fato que se encontra coerente ao se comparar a atividade do sistema $[Cp_2ZrCl_2]/MAO$ (5750 kg(PE) mol⁻¹(Zr) h⁻¹) com $[((CH_3)_2Cp)_2ZrCl_2]/MAO$ (9432 kg(PE) mol⁻¹(Zr) h⁻¹). No entanto, é necessário considerar que os efeitos eletrônicos podem ser limitados por fatores estéricos à medida que o volume do substituinte aumenta. O reflexo é ainda mais pronunciado ao considerar a natureza do ligante, como por exemplo, anéis Cp, se comparados aos anéis Ind, e ainda a existência de ligante ponte entre os anéis. Para os sistemas em que o substituinte é o butil, apesar das pequenas diferenças entre as atividades, a maior capacidade de doação de densidade eletrônica do carbono terciário (*t*-butil) torna o sistema $[(t-buCp)_2ZrCl_2]$ mais ativo que seus isômeros análogos $[(i-buCp)_2ZrCl_2]$ e $[(n-buCp)_2ZrCl_2]$.^{45,81}

Na literatura tem-se o estudo da reação de polimerização de etileno nos quais os catalisadores são metallocenos com ponte, tais como complexos em que os anéis Ind são interligados por uma ponte.⁴⁵ As características dos polímeros obtidos por alguns destes *ansa*-metallocenos, bem como a atividade catalítica na reação de polimerização do etileno, são apresentadas na Tabela 4.

Para os sistemas catalíticos à base dos complexos $[(Et(Ind)_2)ZrCl_2]$ e $[(Et(IndH_4)_2)ZrCl_2]$, o aspecto estrutural dos mesmos é semelhante, embora apresentem uma pequena diferença no ângulo entre os anéis Ind. Os dados ilustrados na Tabela 4 indicam um valor de massa molar

Tabela 4. Atividade catalítica, massa molar (M_w) e polidispersão (PDI) dos polímeros obtidos com *ansa*-metallocenos na reação de polimerização de etileno

<i>Ansa</i> -metalloceno	M_w / (kg mol ⁻¹)	PDI	Atividade/ (kg(PE) mol ⁻¹ (Zr) h ⁻¹)
$[(Et(IndH_4)_2)ZrCl_2]$	232	2.7	4200
$[(Et(Ind)_2)ZrCl_2]$	384	2.3	3900
$[(Me_2Si(Ind)_2)ZrCl_2]$	260	2.1	3400

$[Zr] = 10^{-5}$ M; $[Al/Zr] = 1000$; $T = 60^\circ C$; $V = 0,15$ L tolueno; $t = 30$ min; $P = 1$ atm etileno.

menor para o sistema no qual o ligante Ind se encontra protonado, se comparado ao não protonado, resultado este que pode ser justificado pela saturação dos anéis da base de Lewis. A protonação do anel Ind pode resultar em um aumento da densidade eletrônica ao ácido de Lewis (Zr(IV)), influenciando possivelmente nas etapas de transferência ou terminação de cadeia, e assim, em um menor valor de massa molar do polímero.⁴⁵ Para o sistema catalítico contendo $[(Me_2Si(Ind)_2)ZrCl_2]$, com ângulo de abertura ligeiramente maior entre os anéis Ind se comparado aos sistemas análogos $[(Et(Ind)_2)ZrCl_2]$ e $[(Et(IndH_4)_2)ZrCl_2]$,⁴³ obteve-se polímeros com massa molar intermediária. De modo similar aos metallocenos com o anel Cp, tem-se a produção de polímeros com estreita distribuição de massa molar (PDI 2,1-2,7). Com base nos estudos da natureza dos ligantes na polimerização de olefinas, verificou-se que não é possível relacionar a atividade catalítica somente a fatores eletrônicos.

A doação eletrônica causada pelos ligantes sobre o centro metálico dos catalisadores metallocênicos pode ser avaliada, sob um aspecto quantitativo, por meio de métodos eletroquímicos, como a voltametria cíclica e diferencial de pulso.⁴⁵ Alguns trabalhos utilizando a voltametria cíclica na caracterização de metallocenos são encontrados na literatura: Brintzinger investigou alguns *ansa*-metallocenos pela referida técnica,⁸² enquanto Loukova e Strelets relataram correlações lineares entre os *gaps* eletroquímicos,^{83,84} sendo este valor a diferença entre o potencial catódico relativo ao processo $Zr^{IV/III}$ e a oxidação do ligante, além das energias de absorção de transferência de carga ligante-metal (TCLM) para os complexos diclorobisciclopentadienila de Ti(IV), Zr(IV) e Hf(IV). As espécies catalíticas resultantes da interação $[MeSi(Cp)_2ZrCl_2]$ e $[Cp_2ZrCl_2]$, formadas com a adição de MAO ou trimetilalumínio (TMA) como cocatalisadores, também foram investigadas por meio do uso da voltametria cíclica.⁸⁵ Langmaier *et al.*⁸⁶ estudaram alguns metallocenos e estimaram o reflexo do número de substituintes dos anéis e sua influência sobre o potencial de redução. No entanto, estes trabalhos não se aprofundam no estudo da influência da densidade eletrônica no centro metálico sobre a atividade catalítica, nem sobre as propriedades dos polímeros obtidos.

Silveira *et al.*⁸⁷ estudaram por meio de voltametria a influência dos ligantes nos processos redox centrados no centro metálico, para alguns zirconocenos, no sentido de investigar a relação entre o *gap* eletroquímico das espécies de zirconocenos individuais e combinados, com as suas atividades catalíticas, bem como com as características dos polímeros gerados. A seguir são apresentados alguns dados empíricos resultantes dos trabalhos de Silveira *et al.*^{45,86,88}

A Figura 2 apresenta os voltamogramas para dois diferentes metallocenos, um em varredura na faixa de potencial negativo e outro na faixa de potencial positivo, a fim de cobrir uma maior faixa possível e identificar os processos redox importantes. No voltamograma superior, verificam-se sinais anódicos correspondentes aos sinais catódicos, fato que indica a reversibilidade dos processos redox que ocorrem com os metallocenos. No mesmo gráfico, verificam-se os sinais catódicos de redução com os respectivos valores, cujo perfil

é semelhante para os demais metallocenos, modificando-se apenas os valores relativos. Já o voltamograma inferior apresenta um sinal anódico em destaque, que é atribuído à oxidação do ligante Cp. A determinação desses potenciais relativos permite determinar o valor do *gap* eletroquímico, valor que reflete a diferença energética entre os orbitais HOMO e LUMO do metalloceno e que apresenta correlação com a atividade catalítica. A atribuição dos sinais catódicos foi efetuada com base nos conhecimentos a respeito do processo de eletrodo destes complexos.

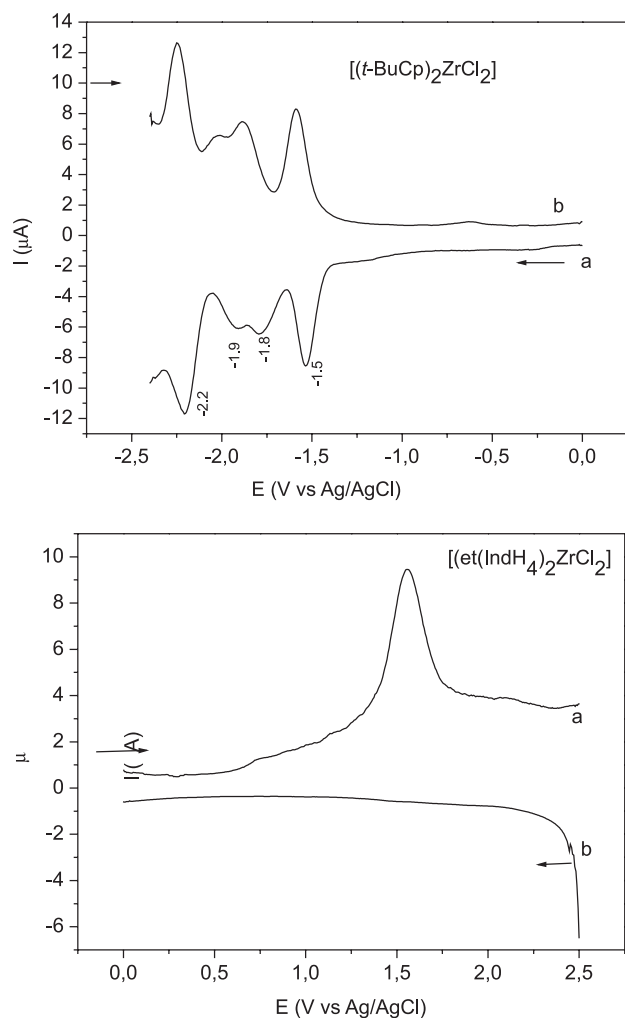


Figura 2. Voltamogramas diferenciais de pulso de soluções de concentração $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ dos complexos $[(t\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2]$ e $[\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2]$, em solução de acetonitrila. $v=100 \text{ mV s}^{-1}$. (a) Varredura catódica; (b) Varredura anódica. (Adaptado da referência 45)

Para os sistemas metallocênicos com formulações $[(\text{RCp})_2\text{ZrCl}_2]$ e $[(\text{RInd})_2\text{ZrCl}_2]$, verificam-se correlações lineares entre atividade catalítica e *gap* eletroquímico, ilustrando a importante possibilidade de aplicação da voltametria para o entendimento do desempenho catalítico, sendo que os dados da referida correlação encontram-se na Figura 3. Verifica-se que, para a série da curva superior, um menor *gap* reflete em uma maior atividade catalítica, e que este fato é acompanhado de uma mudança nos substituintes dos anéis ligantes para grupos mais doadores de densidade eletrônica. Um menor *gap* significa uma maior facilidade em transferência de elétrons, já que há aumento de densidade eletrônica ao redor do centro metálico por efeito doador dos ligantes, fato que também aumenta a velocidade de coordenação do etileno ao centro metálico da espécie ativa,

aumentando a atividade catalítica. Já o efeito verificado para a série ilustrada na curva inferior é inverso: o que provoca um aumento de atividade catalítica é o aumento no valor do *gap* eletroquímico, e isto é acompanhado pela modificação dos tipos de ligante ponte. Este fato sugere que a ponte deve atuar no sistema não só do ponto de vista estérico, mas também eletronicamente sobre o centro metálico, verificando-se então este tipo de comportamento na atividade catalítica.

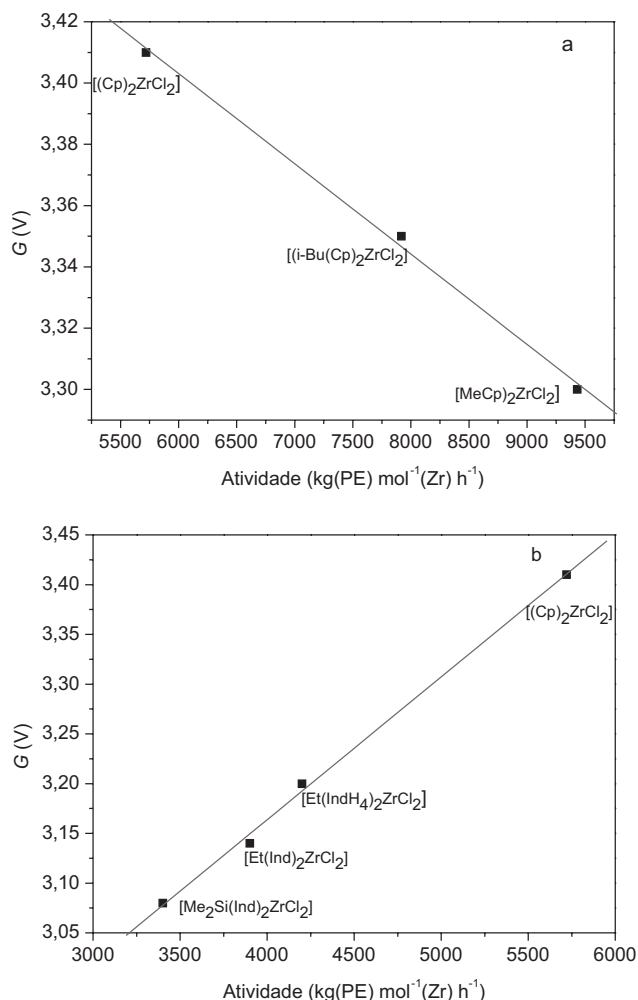


Figura 3. Relação entre o *gap* eletroquímico e a atividade catalítica para as séries de zirconocenos com ligantes substituídos $[(\text{RCp})_2\text{ZrCl}_2]$ (a) e ansa-metallocenos $[(\text{RInd})_2\text{ZrCl}_2]$ (b). (Adaptado da referência 45)

Silveira *et al.*⁴⁵ também avaliaram, por meio das voltametrias diferencial de pulso e cíclica, os processos redox dos sistemas metallocênicos em condições que simulassem a reação de polimerização. Os autores avaliaram que, em atmosfera de etileno, de fato, o mesmo se coordena ao ácido de Lewis Zr(IV) dos sistemas catalíticos.

CONCLUSÃO

Os sistemas catalíticos utilizados industrialmente para a polimerização de etileno evoluíram muito ao longo do tempo, evolução essa que se traduziu em sistemas mais ativos, seguros, estáveis e seletivos, com mecanismos de atuação mais elaborados, que possibilitaram a obtenção de polietilenos com microestruturas controladas e propriedades bem definidas, em condições de processo relativamente brandas. Os catalisadores mais recentes são projetados pensando-se nas

características dos ligantes devido à enorme versatilidade apresentada pelos compostos de coordenação.

A importância de projetar cuidadosamente as referidas características está diretamente relacionada à atividade catalítica e às propriedades finais obtidas nos diferentes tipos de polietilenos. Se por um lado, em termos de atividade, os catalisadores de Ziegler-Natta propiciam alta produtividade, a heterogeneidade dos seus sítios ativos promove a formação de cadeias poliméricas com diferentes massas molares contribuindo para uma elevada polidispersão, aspecto minimizado com o advento dos sistemas metalocênicos portadores de sítio ativo único. Os polietilenos produzidos por esses sistemas apresentam propriedades muito mais regulares e definidas, ou seja, plásticos de maior qualidade.

Os compostos não-metalocênicos mostram-se como uma tendência para o futuro da catálise neste ramo, visto o crescente número de publicações na literatura e a obtenção cada vez maior de compostos promissores no que se refere ao custo, estabilidade e atividade catalítica. Neste sentido, as universidades têm muito ainda a contribuir com as indústrias e, juntas, a contribuir com a sociedade por meio do desenvolvimento de materiais que apresentem melhores desempenhos e qualidade.

MATERIAL SUPLEMENTAR

As Figuras 1S à 4S, os Esquemas 1S à 3S e a Tabela 1S contêm estruturas e informações que proporcionam melhor compreensão de alguns pontos descritos do trabalho. Elas estão disponíveis em <http://quimicanova.sbq.org.br>, em arquivo pdf, com acesso livre.

REFERÊNCIAS

- Richardson, S.; Agni, N. A.; Pasha, Z.; *International Journal of Oral and Maxillofacial Surgery* **2011**, 40, 979.
- Ribeiro, S. M. C. P.; Graziano, K. U.; Alfa, M. M.; Goveia, V. R.; *Braz. J. Cardiovasc. Surg.* **2006**, 21, 334.
- Ferraz, L. C. B.; Schellini, S. A.; Wludarski, S. L.; Padovani, C. R.; *Arq. Bras. Oftalmol.* **2006**, 69, 305.
- Scacheti, L. F.; Matos, N. C.; Mallafati, L.; Navarro, F. F.; *Rev. Cienc. Farm. Basica Apl.* **2011**, 32, 369.
- Liu, S.; Wang, J.; Wang, Y.; Wang, Y.; *Mater. Des.* **2010**, 31, 1711.
- Markiewicz, A.; Fleming, R. J.; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1988**, 21, 349.
- Coutinho, F. M. B.; Mello, I. L.; Maria, L. C. S.; *Revista Polímeros* **2003**, 13, 1.
- Vasile, C.; Pascu, M.; *Em Practical Guide to Polyethylene*; Rapra Technology: UK, 2005, cap. 2.
- Peacock, A. J.; *Em Handbook of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications*; Marcel Dekker: New York, 2000, cap. 1.
- Malpass, D. B.; *Em Introduction to Industrial Polyethylene: Properties, Catalysts, Processes*; Wiley: New Jersey, 2010, cap. 1.
- Kulshreshtha, A. K.; Talapatra, S. *Em Handbook of Polyolefins*; Vasile, C., ed.; 2th ed., Marcel Dekker: 2000, cap. 1.
- Bristol, J. H.; Miles, D. C.; *Tecnologia dos Polímeros*, Polígono S. A.: São Paulo, 1975.
- Shreve, R. N.; Brink, J. J.; *Indústria de processos químicos*, 4th ed., Guanabara Dois: Rio de Janeiro, 1977.
- Ivanchev, S. S.; *Russ. Chem. Rev.* **2007**, 76, 617.
- Theopold, K. H.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1, 15.
- McDaniel, M. P.; *Adv. Catal.* **2010**, 53, 1.
- McDaniel, M. P.; Burwell, Jr.; *J. Catal.* **1975**, 36, 394.
- Tonosaki, K.; Taniike, T.; Terano, M.; *Macromol. Chem. Eng.* **2011**, 5, 332.
- Tonosaki, K.; Taniike, T.; Terano, M.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2011**, 340, 33.
- Weckhuysen, B. M.; Schoonheydt, R. A.; *Catal. Today* **1999**, 51, 215.
- Karol, F. J.; Wagner, B. E.; Levine, I. J.; Goeke, G. L.; Noshay, A.; *Adv. Polyolefins* **1987**, 337.
- Zhang, S.; Dong, Q.; Cheng, R.; He, X.; Wang, Q.; Tang, Y.; Yu, Y.; Xie, K.; Da, J.; Liu, B.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2012**, 358, 10.
- Moreno, J.; Grieken, R. V.; Carrero, A.; Paredes, B.; *Polymer* **2011**, 52, 1891.
- Zecchina, A.; Groppo, E.; *Proc. R. Soc. A* **2012**, 468, 2087.
- Huang, J.; Rempel, G. L.; *Prog. Polym. Sci.* **1995**, 20, 459.
- Fisch, A. G.; Cardoso, N. S. M.; Secchi, A. R.; Santos, J. H. Z.; *Quim. Nova* **2011**, 34, 646.
- Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th ed., John Wiley & Sons: 2007.
- Kaminsky, W.; Sinn, H.; *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 99.
- Soga, K.; Shiono, T.; *Prog. Polym. Sci.* **1997**, 22, 1503.
- Costa, T. H. S.; Costa, M. A. S.; Santa Maria, L. C.; Coutinho, F. M. B.; Pires, N. M. T.; *Quim. Nova* **1997**, 20, 93.
- Xavier, J. L. L.; Coutinho, F. M. B.; *Revista Polímeros* **1995**, 5, 22.
- Shriver, D.; Atkins, P.; *Química inorgânica*, 4th ed., Bookman: Porto Alegre, 2008, cap. 25.
- Kissin, Y. V.; *J. Catal.* **2012**, 292, 188.
- Gahleitner, M.; Resconi, L.; Doshev, P.; *MRS Bull.* **2013**, 38, 229.
- Machado, F.; Pinto, J. C.; *Revista Polímeros* **2011**, 21, 321.
- Wolf, C. R.; Forte, M. M. C.; Santos, J. H. Z.; *Catal. Today* **2005**, 451, 107.
- De lemos, C.; Franceschini, F.; Radtke, C.; Santos, J. H. Z.; Wolf, C. R.; *Appl. Catal., A* **2012**, 69, 423.
- Phiwkluang, W.; Jongsomjit, B.; Praserttham, P.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 130, 1588.
- Song, B. G.; Choi, Y. H.; Ihm, S. K.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 130, 851.
- Chen, B.; Zhang, Q. F.; Zhao, L. P.; Zhang, X. Q.; Zhang, H. X.; *Polym. Bull.* **2013**, 70, 2793.
- Simões, A. L. C.; Pires, N. M. T.; Dias, M. A. P.; Coutinho, F. M. B.; Da Silva Costa, M. A.; *Revista Polímeros* **2013**, 23, 383.
- Möhrling, P. C.; Coville, N. J.; *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 18.
- Wang, B.; *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 242.
- Alt, H. G.; Köppl, A.; *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1205.
- Silveira, F.; Simpício, L. M. T.; Rocha, Z. N.; Santos, J. H. Z.; *Appl. Catal., A* **2008**, 344, 98.
- Hartley, F. R.; Vezey, P. N.; *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, 15, 189.
- Fisch, A. G.; Cardozo, N. S. M.; Secchi, A. R.; Stedile, F. C.; Livotto, P. R.; Sá, D. S.; Rocha, Z. N.; Santos, J. H. D.; *Appl. Catal., A* **2009**, 354, 88.
- Fisch, A. G.; Cardozo, N. S. M.; Secchi, A. R.; Stedile, F. C.; Radtke, C.; Sá, D. S.; Rocha, Z. N.; Santos, J. H. Z.; *Appl. Catal., A* **2009**, 370, 114.
- Campos, J. M.; Lourenço, J. P.; Cramail, H.; Ribeiro, M. R.; *Prog. Polym. Sci.* **2012**, 37, 764.
- Santos, J. H. Z.; Krung, C.; Da Rosa, M.; Stedile, F.; Dupont, J.; Forte, M.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 139, 199.
- Heurtefeu, B.; Bouilhac, C.; Cloutet, E.; Taton, D.; Deffieux, A.; Cramail, H.; *Prog. Polym. Sci.* **2011**, 36, 89.
- Junior, E. M.; *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 2746.
- Santos, J. H. Z.; Fisch, A. G.; Cardozo, N. S. M.; Secchi, A. P.; *Quim. Nova* **2008**, 31, 1199.
- Fisch, A. G.; Cardozo, N. S. M.; Secchi, A. R.; Stedile, F. C.; Da Silveira, N. P.; Santos, J. H. Z.; *J. Non-Cryst. Solids* **2008**, 354, 3973.
- Fernando, S.; Alves, M. C. M.; Stedile, F. C.; Pergherb, S. B.; Rigacci, A.; Santos, J. H. Z.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, 298, 40.
- Fernando, S.; Alves, M. C. M.; Stedile, F. C.; Pergherb, S. B.; Rigacci, A.; Santos, J. H. Z.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, 315, 213.
- Carrero, A.; Van Grieken, R.; Suarez, I.; Paredes, B.; *Polym. Eng. Sci.* **2008**, 48, 606.

58. Wannaborworn, M.; Praserttham, P.; Jongsomjit, B.; *J. Ind. Eng. Chem.* **2012**, *18*, 373.
59. Fim, F. D. C.; Machado, T.; Sá, D. S.; Livotto, P. R.; Rocha, Z. N.; Basso, N. R. D. S.; Galland, G. B.; *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 3830.
60. Budagumpi, S.; Kim, K. H.; Kim, I.; *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2785.
61. Gibson, V. C.; Spitzmesser, S. K.; *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283.
62. Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Wass, D. F.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 428.
63. Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414.
64. Chum, P. S.; Swogger, K. W.; *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 797.
65. Park, M. H.; Park, J. H.; Do, Y.; Lee, M. H.; *Polymer* **2010**, *51*, 4735.
66. Gil, M. P.; Santos, J. H. Z.; Casagrande, O. L.; Simplício, L. M. T.; Rocha, Z. N.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *238*, 96.
67. Casagrande, A. C. A.; Gil, M. P.; Casagrande, O. L.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 1283.
68. Wu, J. Q.; Li, Y. S.; *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2303.
69. Souane, R.; Isel, F.; Peruch, F.; Lutz, P. C. R.; *Chimie* **2002**, *5*, 43.
70. Paulino, I. S.; Schuchardt, U.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *211*, 55.
71. Paulino, I. S.; Schuchardt, U.; *Catal. Commun.* **2004**, *5*, 5.
72. Sobota, P.; Przybylak, K.; Utko, J.; Jerzykiewicz, L. B.; Pombeiro, A. J. L.; Silva, M. F. C. G.; Szczegot, K.; *Chem. Eur. J.* **2001**, *951*, 7.
73. Basso, N. R. S.; Greco, P. P.; Carone, C. L. P.; Livotto, P. R.; Simplício, L. M. T.; Rocha, Z. N.; Galland, G. B.; Santos, J. H. Z.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *267*, 129.
74. Gheno, G.; Basso, N. S.; Ceschi, M. A.; Livotto, P. R.; Nascimento, A. A.; Rocha, Z. N.; Galland, G. B.; *Appl. Catal., A* **2013**, *467*, 439.
75. Furlan, L. G.; Casagrande, O. L.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 1248.
76. Loukova, G. V.; *Phys Lett.* **2002**, *353*, 244.
77. Kaminsky, W.; Steiger, R.; *Polyhedron* **1988**, *7*, 2375.
78. Nekhaeva, L. A.; Bondarenko, G. N.; Rykov, S. V.; Nekhaev, A. I.; Krentsel, B. A.; Marín, V. P.; Vyshinskaya, L. I.; Khrapova, I. M.; Polonskii, A. V.; Korneev, N. N.; *J. Organomet. Chem.* **1991**, *406*, 139.
79. Cam, D.; Giannini, U.; *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 1049.
80. Silanes, I.; Ugalde, J. M.; *Organometallics* **2005**, *24*, 3233.
81. Guimarães, R.; Stedile, F. C.; Santos, J. H. Z.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *206*, 353.
82. Schvemlein, H.; Tritschler, W.; Kiese, H.; Brintzinger, H. H. J.; *Organomet. Chem.* **1985**, *293*, 353.
83. Loukova, G. V.; Strelets, V. J.; *Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 203.
84. Loukova, G. V.; Strelets, V.; *Russ. Chem. Bull.* **2000**, *49*, 1037.
85. Costa, F. G.; Simplício, L. M. T.; Rocha, Z. N.; Brandão, S. T.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *211*, 67.
86. Langmaier, J.; Samec, Z.; Varga, V.; Horáček, M.; Choukroun, R.; Mach, K. J.; *Organomet. Chem.* **1999**, *584*, 323.
87. Silveira, F.; Sá, D. S.; Rocha, Z. N.; Alves, M. C. M.; Santos, J. H. Z.; *X-Ray Spectrom.* **2008**, *37*, 615.
88. Silveira, F.; Sá, D. S.; Rocha, Z. N.; Santos, J. H. Z.; *Macromol. React. Eng.* **2008**, *2*, 253.