



# **Polietilenos de ultra elevado peso molecular (UHMWPE) para aplicações biomédicas**

**Ana Sofia da Silva Teixeira Carlos**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

**Engenharia Química**

Orientador: Prof.<sup>a</sup> Maria do Rosário Gomes Ribeiro

Orientador Externo: Dr.<sup>a</sup> Maria Luísa Cerrada

**Júri**

Presidente: Prof. José Manuel Félix Madeira Lopes

Orientador: Prof.<sup>a</sup> Maria do Rosário Gomes Ribeiro

Vogais: Dr. Auguste Rodrigues Fernandes

**Novembro de 2014**



# Agradecimentos

Em primeiro lugar começo por agradecer à Professora Maria Rosário Ribeiro e à Doutora Maria Luísa Cerrada pela orientação, dedicação, disponibilidade, preocupação e rigor exigido durante todo este período e, sobretudo, pela confiança depositada em mim ao longo deste estágio que representa uma mais-valia para a minha experiência profissional.

Ao ICTP (Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros), instituição de referência na investigação em polímeros em Madrid, por me ter recebido e cedido os equipamentos fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Gostaria também de expressar o meu sincero agradecimento pela excelente recepção, ajuda, incentivo, conhecimentos transmitidos, disponibilidade na realização dos ensaios e, sobretudo, pela boa disposição e bom ambiente de trabalho que me proporcionaram os meus colegas do Laboratório: Ana Elisa Ferreira e Margarida Mateus e ainda a todos os restantes colegas do ICTP.

Por último, um especial agradecimento aos meus pais, Dulce e Pedro e à minha irmã Beatriz, por terem acreditado sempre em mim, pelo apoio incondicional, pela confiança, pela compreensão e pelas oportunidades que me proporcionaram, incluindo a minha estadia em Madrid. Sem eles não seria a pessoa que sou.

# Resumo

Neste trabalho foi estudada a polimerização de etileno utilizando os complexos metallocénicos  $Cp_2ZrCl_2$  e  $(nButilCp)_2HfCl_2$  suportados em sílica mesoporosa, do tipo SBA-15, por dois métodos distintos. Analisou-se o efeito da presença do suporte e dos métodos de heterogeneização dos metallocenos, impregnação directa de catalisador sobre o suporte pré-tratado com o cocatalisador de organoalumínio e impregnação do catalisador pré-activado sobre o suporte, na actividade catalítica.

Os sistemas suportados desenvolvidos, metalloceno/MAO/SBA-15, foram utilizados para a preparação de nanocompósitos de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM), por polimerização *in situ*. Estes nanocompósitos sintetizados apresentam uma matriz de polietileno formada no interior dos poros das partículas de SBA-15 e foram devidamente caracterizados, com o intuito de conhecer as suas propriedades, através do uso das técnicas de calorimetria diferencial de varrimento, difracção de Raios-X, análise termogravimétrica, microdureza e testes de tracção.

Os resultados revelam que a metodologia usada na preparação do catalisador suportado influencia a actividade catalítica, bem como as características dos nanocompósitos obtidos. Verificou-se que a impregnação em SBA-15 pré-tratado com MAO era cataliticamente mais vantajosa, uma vez que conduzia a actividades catalíticas de polimerização de etileno mais elevadas. Em termos das características finais dos nanocompósitos, o sistema baseado no  $Cp_2ZrCl_2/MAO$  deu origem a materiais mais cristalinos, duros e capazes de sofrer uma menor deformação.

**Palavras-chave:** nanocompósitos poliméricos, polietileno UHMWPE, metalloceno e polimerização *in situ*.

# Abstract

In this study the polymerization of ethylene was studied, using the metallocenes  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  and  $(n\text{ButilCp})_2\text{HfCl}_2$  supported in mesoporous silica SBA-15 type, by two different methods.

The effect of the presence of the support and of metallocene heterogenization methods used, direct impregnation of catalyst on the support pretreated with the organoaluminum cocatalyst and impregnation of the pre-activated catalyst on the support, on the catalytic activity was analysed.

The supported systems developed were used to prepare nanocomposites of ultra-high molecular weight polyethylene, (UHMWPE) by *in situ* polymerization. These nanocomposites comprise a matrix of polyethylene formed inside the pores of SBA-15 particles and were characterized in order to evaluate their properties through several techniques such as: differential scanning calorimetry, X-ray diffraction, termogravimetric analysis, hardness and stress-strain tests.

The results indicate that the methodology used in preparing the supported catalyst influences catalytic activity, as well as the characteristics of the nanocomposites. It has been found that the impregnation SBA-15 treated with MAO was more advantageous since it leads to higher catalytic activities for ethylene polymerization. In terms of the final characteristics of the nanocomposites based on the  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  system gave rise to more crystalline, hard and able to suffer less deformation materials.

**Keywords:** polymer nanocomposites, UHMWPE polyethylene, metallocene and *in situ* polymerization.



# Índice

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>2</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>3</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>4</b>
<b>ÍNDICE</b> .....	<b>6</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>8</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	<b>10</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS</b> .....	<b>11</b>
<b>1. INTRODUÇÃO GERAL</b> .....	<b>12</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E ENQUADRAMENTO</b> .....	<b>14</b>
2.1 POLIETILENO.....	14
2.2 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	17
2.3 CATALISADORES ORGANOMETÁLICOS PARA A POLIMERIZAÇÃO DE A-OLEFINAS.....	20
2.4 SUPORTES, MÉTODOS DE IMOBILIZAÇÃO E ESPÉCIES ACTIVAS.....	24
<b>3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO</b> .....	<b>28</b>
3.1 <i>Preparações gerais</i> .....	28
3.2 <i>Experimental</i> .....	29
3.3 <i>Técnicas de caracterização</i> .....	32
3.3.1 <i>Preparação dos filmes de nanocompósitos</i> .....	32
<b>4. SÍNTESE DOS NANOCOMPÓSITOS POR POLIMERIZAÇÃO <i>IN-SITU</i> DE ETILENO</b> .....	<b>38</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA SÍLICA MESOPOROSA, SBA-15.....	39
4.2 ESTUDO DO COMPORTAMENTO EM POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO DOS COMPLEXOS $CP_2ZrCl_2$ E $(NBUTIL)_2HFCL_2$ SUPORTADO EM SBA-15.....	40
4.3 CONCLUSÕES.....	46
<b>5. CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS</b> .....	<b>48</b>
5.1 ESTUDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	48
5.1.1 <i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i> .....	48
5.1.2 <i>Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)</i> .....	51
5.2 ESTUDO DA ESTRUTURA CRISTALINA.....	58
5.2.1 <i>Difracção de Raios-X</i> .....	58
5.3 ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	61

5.3.1 <i>Indentação (I)</i> .....	62
5.3.2 <i>Ensaio de tensão-deformação</i> .....	65
5.4 CONCLUSÕES.....	71
<b>6. CONCLUSÕES GERAIS</b> .....	<b>74</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>76</b>

# Índice de Figuras

<i>Figura 1 – Estrutura representativa da cadeia de polietileno.</i> .....	14
<i>Figura 2 – Representação das ramificações nos vários tipos de polietileno, adaptado de [3].</i> .....	14
<i>Figura 3 – Exemplo de uma prótese de joelho em polietileno com implantes artificiais metálicos. [23]....</i>	17
<i>Figura 4 – Esquema de diferentes tipos de compósitos poliméricos.</i> .....	18
<i>Figura 5 – Representação da estrutura do metaloceno <math>Cp_2ZrCl_2</math> e <math>(nButilCp)_2HfCl_2</math>.</i> .....	20
<i>Figura 6 – Comparação entre a distribuição de peso molecular de polietileno produzido por catalisadores Ziegler-Natta e metalocénicos. [3].....</i>	21
<i>Figura 7 - Algumas propostas para a estrutura da MAO. [9] .....</i>	22
<i>Figura 8 – Formação da espécie activa nos sistemas <math>Cp_2ZrCl_2/MAO</math>. [9].....</i>	23
<i>Figura 9 – Representação da estrutura da sílica mesoporosa, SBA-15.....</i>	25
<i>Figura 10 – A imobilização do metaloceno através de uma ligação <math>\mu</math>-oxo com um hidroxilo isolado (a). Espécie activa formada após a activação com a MAO (b). Para tornar mais simples a representação esquemática da MAO, a sua estrutura volumosa foi representada por um círculo. [adaptado de 10].....</i>	25
<i>Figura 11 – Sítio activo formado com o suporte tratado previamente com MAO. Para tornar mais simples a representação esquemática da MAO, a sua estrutura volumosa foi representada por um círculo. [adaptado de 10].....</i>	26
<i>Figura 12 – Fotografia do reactor utilizado para a polimerização de etileno. ....</i>	31
<i>Figura 13 – Gráfico representativo das condições de preparação dos filmes de nanocompósitos. ....</i>	33
<i>Figura 14 – Representação de uma proveta antes e depois do ensaio de tracção, amostra ASC-SBA-01 .....</i>	36
<i>Figura 15 – Microfotografias de SEM e TEM, respectivamente obtidas para a sílica mesoporosa SBA-15. ....</i>	39
<i>Figura 16 - Actividades de polimerização para o sistema <math>Cp_2ZrCl_2/MAO</math> homogéneo e suportado em SBA-15 segundo distintas metodologias. ....</i>	42
<i>Figura 17 - Actividades de polimerização para o sistema <math>(nButilCp)_2HfCl_2/MAO</math> homogéneo e suportado em SBA-15 segundo distintas metodologias.....</i>	42
<i>Figura 18 - Perfis cinéticos obtidos para as polimerizações de etileno com <math>Cp_2ZrCl_2/MAO</math> e <math>(nButilCp)_2HfCl_2/MAO</math> com suporte pré-tratado com MAO (SBA-MAO), para as duas razões Al/Mt. ....</i>	45
<i>Figura 19 - Perfis cinéticos obtidos para as polimerizações de etileno com <math>Cp_2ZrCl_2/MAO</math> e <math>(nButilCp)_2HfCl_2/MAO</math> por impregnação directa do catalisador, para as duas razões Al/Mt. ....</i>	45
<i>Figura 20 – Decomposição das amostras em estudo para atmosfera inerte e oxidante para os dois catalisadores.....</i>	50
<i>Figura 21 – Ensaio de DSC, aquecimento, arrefecimento e segundo aquecimento para o nanocompósito ASC-SBA-010 realizado a <math>10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}</math>.....</i>	52

Figura 22 – Gráficos resumo de frações cristalinas ( $f_c^{NORM}$ ) e temperaturas de fusão ( $T_m$ ) para a primeira fusão (F10), obtidas em DSC. ....	55
Figura 23 – Termogramas DSC para o primeiro processo de fusão dos nanocompósitos em estudo. ....	57
Figura 24 – Esquema resumo de normalização dos difractogramas de RX da estrutura mesoporosa SBA-15 e um exemplar de nanocompósito. ....	59
Figura 25 – Difractogramas RX para os nanocompósitos obtidos pelo sistema $Cp_2ZrCl_2/MAO$ . ....	60
Figura 26 - Difractogramas RX para os nanocompósitos obtidos pelo sistema $(nButilCp)_2HfCl_2/MAO$ . ....	61
Figura 27 – Valores do módulo de microdureza para o sistema $(nButilCp)_2HfCl_2/MAO$ das amostras de referência e dos nanocompósitos. ....	62
Figura 28 - Valores de microdureza para o sistema $(nButilCp)_2HfCl_2/MAO$ das amostras de referência e dos nanocompósitos. ....	63
Figura 29 - Valores do módulo de microdureza para o sistema $Cp_2ZrCl_2/MAO$ das amostras de referência e dos nanocompósitos. ....	63
Figura 30 - Valores de microdureza para o sistema $Cp_2ZrCl_2/MAO$ das amostras de referência e dos nanocompósitos. ....	64
Figura 31 - Resultados dos ensaios de tensão-deformação a 25 °C, com uma velocidade de estiramento de 1mm/min, para os nanocompósitos em estudo. ....	67
Figura 32 - Termogramas de DSC normalização com o conteúdo de SBA-15 para a primeira fusão dos nanocompósitos em estudo no ensaio de tensão-deformação. ....	67
Figura 33 - Resultados dos ensaios de tensão-deformação a 90 °C, com uma velocidade de estiramento de 1mm/min, para os nanocompósitos em estudo. Incorporou-se também as curvas para os ensaios a 25 °C. ....	69
Figura 34 - Termogramas de DSC normalização com o conteúdo de SBA-15 para a primeira fusão dos nanocompósitos em estudo no ensaio de tensão-deformação. ....	70

# Índice de Tabelas

<i>Tabela 1 – Tabela resumo de algumas propriedades dos polietilenos. [3].....</i>	<i>16</i>
<i>Tabela 2 – Comparação entre os sistemas catalíticos convencionais (Ziegler-Natta) e os metallocénicos [3].....</i>	<i>21</i>
<i>Tabela 3 – Principais suportes utilizados na heterogeneização do sistema catalítico. [12] .....</i>	<i>24</i>
<i>Tabela 4 - Comparação dos métodos de heterogeneização de metallocenos. Condições de polimerização: T=60°C, p<sub>eteno</sub>=1bar, tempo=1h, solvente=tolueno. [Adaptado de 10].....</i>	<i>27</i>
<i>Tabela 5 - Parâmetros texturais do SBA-15.....</i>	<i>40</i>
<i>Tabela 6 - Condições usadas e actividades de polimerização do sistema Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO em meio homogéneo e suportado. ....</i>	<i>41</i>
<i>Tabela 7 - Condições usadas e actividade de polimerização do sistema Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO em meio homogéneo e suportado .....</i>	<i>41</i>
<i>Tabela 7 - Condições experimentais e actividades relatadas na literatura para polimerizações de etileno utilizando Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> suportado. ....</i>	<i>44</i>
<i>Tabela 9 – Resultados de TGA para os nanocompósitos em estudo. ....</i>	<i>49</i>
<i>Tabela 10 – Resumo das características fornecidas pelo DSC. Os valores de entalpia dos para os diferentes processos são os obtidos directamente das curvas calorimétricas, ou seja não estão normalizados ao conteúdo real de polietileno para cada nanocompósito. ....</i>	<i>54</i>
<i>Tabela 11 – Cristalinidade por RX normalizada (f<sub>c</sub><sup>rx</sup><sub>Norm</sub>) em comparação com a cristalinidade calculada por DSC (f<sub>c</sub><sup>DSC</sup><sub>Norm</sub>) para os nanocompósitos em estudo. ....</i>	<i>61</i>
<i>Tabela 12 – Resultados dos ensaios de tensão-deformação a 25<sup>o</sup>C, com uma velocidade de estiramento de 1mm/min, para os nanocompósitos em estudo.....</i>	<i>66</i>
<i>Tabela 13 - Resultados dos ensaios de tensão-deformação a 90<sup>o</sup>C, com uma velocidade de estiramento de 1mm/min, para os nanocompósitos em estudo.....</i>	<i>69</i>

## Lista de abreviaturas

DSC – Calorimetria diferencial de varrimento

DRX – Difraccção de Raios-X

I - Indentação

MAO - Metilaluminoxana

MAXS - Difraccção de Raios-X a médios ângulos

MM – Massa Molar

Mt – Metal de transição

MH – Microdureza

PA – Método de impregnação directa do catalisador no suporte

PE – Polietileno

PEAD – Polietileno de alta densidade

PEUEPM – Polietileno de Ultra Elevado Peso Molecular

SBA-MAO – Método de pré-tratamento do suporte com o cocatalisador de organoalumínio

Sp – Suporte

SEM – microscopia electrónica de varrimento

TEM – microscopia electrónica de transmissão

TGA – Análise termogravimétrica

$T_c$  – Temperatura de cristalização

$T_m$  – Temperatura de primeira fusão

TMA – Trimetilalumínio

WAXS - Difraccção de Raios-X a altos ângulos

# 1. Introdução Geral

A evolução da humanidade, desde os seus primórdios, está intimamente ligada à capacidade do Homem em criar alternativas para garantir a sua sobrevivência e melhorar o seu conforto de vida. Observam-se assim constantes avanços científicos e tecnológicos nas áreas de saúde, comunicação, transporte, alimentação, entre outras de modo a atingir tais objectivos. Grande parte das mudanças ocorridas até os dias de hoje devem-se à disponibilidade de materiais adequados para transformar as ideias em realidade. Neste último século grande parte das mudanças tecnológicas realizadas pelo Homem devem-se ao surgimento dos polímeros como material alternativo. Assim, borrachas sintéticas, plásticos e fibras sintéticas revolucionaram o desenvolvimento dos sectores automotivos, electrónicos, têxteis, medicina e de embalagens.

O termo *polímero* foi criado pelo famoso químico alemão J. Berzelius em 1832. Berzelius tentou criar um termo para diferenciar moléculas orgânicas que possuíam os mesmos elementos químicos mas não necessariamente as mesmas propriedades químicas, como por exemplo os gases etileno e buteno, assim, o termo polímero foi utilizado para representar as moléculas de buteno como sendo constituídas por muitas (poli) unidades (meros) de etileno.

As primeiras experiências realizadas pelos cientistas do século passado com substâncias poliméricas envolviam polímeros naturais tais como borracha natural, amido, celulose e proteínas. O início da indústria de polímeros ocorreu basicamente com o domínio da tecnologia de vulcanização da borracha natural. [1]

Em 1907 Lord Baekeland patenteou o processo de síntese de um material polimérico sintético, a reacção entre fenol e formaldeído, esta reacção produzia um produto sólido, conhecido popularmente como resina fenólica e comercialmente como resina Bakelite, em homenagem a seu inventor. Desde o fim da Segunda Guerra Mundial, acelerou-se quer a investigação científica quer o desenvolvimento industrial, o campo dos materiais foi revolucionado pelo aparecimento dos polímeros sintéticos. Estes materiais podem ser produzidos de maneira barata, e as suas propriedades podem ser administradas num nível em que muitas delas são superiores às propriedades dos produtos naturais.

As poliolefinas representam mais de 50% do mercado dos termoplásticos e são o resultado directo do trabalho de Ziegler e Natta que desenvolveram catalisadores organometálicos de polimerização que permitiram obter, na década de 50, o polietileno de alta densidade e o polipropileno isotático, entre outros. Desde então tem sido realizado esforços no sentido de desenvolver novos complexos para a produção de poliolefinas nomeadamente metallocenos. No entanto, somente após as pesquisas de Sinn e Kaminsky<sup>1</sup> no final da década de 70, e com a descoberta do papel cocatalítico do metilaluminoxana (MAO), é que se iniciou o grande interesse industrial e académico sobre estes sistemas. [1] Esta descoberta de polimerização de  $\alpha$ -olefinas através de sistemas metalocénicos activados com metilaluminoxana alterou o domínio da catálise de polimerização por coordenação, visto

que o sistema resultante metaloceno/MAO mostrou-se dotado de uma actividade de polimerização extremamente elevada, não atingível com os alquilalumínios, usados como co-catalisadores, até então. Através de um vasto complexo de metais de transição, foram concebidos processos de polimerização, onde se podem transformar monómeros insaturados em polímeros com uma estrutura e propriedades desejadas, para que haja um bom aproveitamento desta tecnologia. No entanto, a utilização destes sistemas a nível industrial exige a heterogeneização do complexo metalocénico num suporte. Óxidos inorgânicos, nomeadamente sílica e alumina, e polímeros orgânicos, fazem parte do leque de suportes usados. Dentro destes, a sílica, devido às suas propriedades texturais, mecânicas e químicas, é um dos suportes mais usados. Em particular, as sílicas mesoporosas do tipo MCM-41 e SBA-15, ao apresentarem estruturas com um sistema de canais regulares e elevada área superficial constituem suportes particularmente interessantes, podendo funcionar como nanoreactores e originar efeitos de confinamento que afectam quer a actividade catalítica quer a morfologia e as propriedades dos polímeros.

O primeiro objectivo desta dissertação é o estudo do comportamento catalítico dos metalocenos  $Cp_2ZrCl_2$  e o  $(n\text{ButilCp})_2HfCl_2$ , immobilizados em sílica mesoporosa do tipo SBA-15, e a análise dos efeitos da presença de suporte e do método de imobilização do metaloceno na actividade do catalisador. O outro objectivo do trabalho é caracterização dos nanocompósitos à base de polietileno e SBA-15 produzidos por polimerização *in situ*, por diferentes técnicas, calorimetria diferencial de varrimento, difracção de Raios-X, análise termogravimétrica, microdureza e testes de tracção, de forma a avaliar as respectivas características estruturais, propriedades térmicas e mecânicas. Pretende-se ainda avaliar o potencial da metodologia usada na preparação deste tipo de nanocompósitos e o seu efeito nas propriedades finais dos materiais obtidos. [1,2]

## 2. Revisão bibliográfica e enquadramento

### 2.1 Polietileno

Os polímeros são compostos químicos de elevada massa molar, constituídos principalmente, por átomos de carbono e de hidrogénio e apresentam uma enorme variedade de utilizações nos campos industriais e comerciais de baixa ou elevada tecnologia.

O polietileno (PE) é um termoplástico abundante, barato, semicristalino, possui uma excelente resistência química e eléctrica, um baixo coeficiente de fricção e uma alta resistência à humidade. Este material está ainda disponível numa larga gama de variedade de tipos e de faixa de propriedades, tais como a densidade, massa molar, distribuição de massa molar e outras.

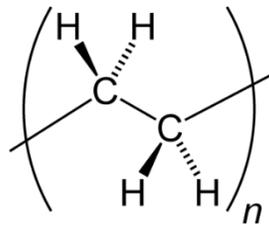


Figura 1 – Estrutura representativa da cadeia de polietileno.

Dependendo do sistema catalítico e das condições reaccionais usadas na polimerização podem gerar-se tipos diferentes de polietilenos, dos quais se destacam: o Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE); o Polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE); o Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD ou ULDPE); Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE) e o Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE). A escolha do catalisador é um factor muito importante pois este é que controla a massa molar e o tipo e a distribuição de ramificações, características estas que irão influenciar a cristalinidade e a densidade e por consequência algumas aplicações destes mesmos polímeros.

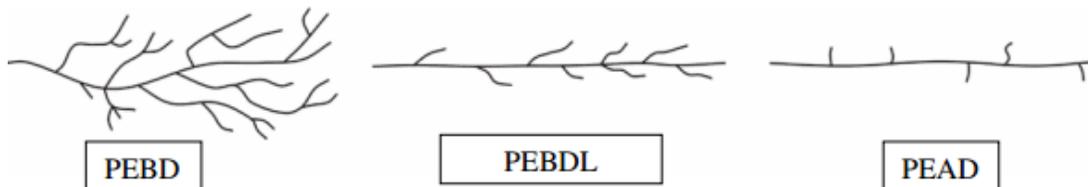


Figura 2 – Representação das ramificações nos vários tipos de polietileno, adaptado de [3].

O PEBD é obtido por polimerização radicalar a uma pressão entre 1000 a 3000 atm e a uma temperatura entre 100 a 300°C. A reacção de polimerização é bastante exotérmica e uma das maiores

dificuldades do processo é a remoção de calor do meio reaccional. Este polímero exhibe uma estrutura bastante ramificada com cadeias laterais extensas e apresenta baixa cristalinidade e desordem cristalina, devido à presença de ramificações curtas e longas ligadas à cadeia principal. É utilizado como filme para embalagens industriais e agrícolas, e para embalagens de produtos farmacêuticos, hospitalares, brinquedos e utilidades domésticas.

O PELBD, é obtido por co-polimerização do etileno com  $\alpha$ -olefinas de cadeia curta (ex: 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno). Consequentemente, apresenta um número significativo de ramificações laterais curtas na cadeia polimérica. Em comparação com o PEBD apresenta maior tração, dureza, rigidez e densidade. No que toca a aplicações este composto apresenta uma elevada capacidade de selagem a quente, sendo muito utilizado em embalagens para vários géneros de primeira necessidade, substituído o PEBD em várias aplicações.

O PEUBD é um dos membros mais recentes da família do polietileno e, tal como o PELBD, é obtido por copolimerização de etileno e  $\alpha$ -olefinas. No entanto, o uso de catalisadores metalocénicos permite a incorporação de teores de comonomero bem mais elevados originando um aumento significativo do número de ramificações. O comprimento das ramificações e o teor de comonomero determinam as propriedades do material gerado. Este polietileno apresenta maior resistência e flexibilidade a baixas temperaturas e melhores propriedades ópticas em relação ao PELBD. Em termos de aplicações é bastante utilizado como resina modificadora para polietileno de alta e baixa densidade e polipropileno, ou seja ao ser adicionado a estes compostos melhora a resistência ao impacto e a flexibilidade desses mesmos materiais. [3]

A principal diferença entre o processo de polimerização de etileno a baixa e a alta pressão está no tipo de catalisador usado. O PEAD resulta da polimerização do etileno em reactores de baixa pressão, processo que lhe confere uma estrutura molecular regular e estável e consequentemente, resultando em produtos finais com características superiores às de outros materiais plásticos. A polimerização é efectuada sob pressões de etileno entre 10 e 15 atm e a uma temperatura que ronda os 20 e os 80°C. Este tipo de polietileno é bastante regular, e apresenta uma cristalinidade mais elevada que os fabricados a altas pressões. Apresenta várias aplicações em comum com o PEBD, porém é mais duro e resistente, o que o faz sobressair em relação aos outros tipos de polietileno e apresenta ainda boas propriedades, nomeadamente melhores resistências a tração e maior rigidez e uma boa relação qualidade-preço.

O PEUAPM é um polietileno de alta densidade que apresenta cadeias extremamente longas, em virtude disso, as interacções moleculares são fortalecidas, permitindo uma transferência do esforço à cadeia polimérica mais eficaz e originando um material muito duro, com uma resistência ao impacto excepcional. Exhibe também uma elevada resistência à fadiga, à abrasão e é muito resistente a uma grande variedade de produtos ácidos, solventes, oxidantes e combustíveis, sendo bastante utilizado em locais corrosivos, como em revestimentos, tubos, bombas, misturadores nas diferentes áreas química, alimentar, celulose e mineração, bem como para aplicações biomédicas. Em relação à estrutura o PEUAPM e o PEAD são muito parecidos, sendo ambos polímeros de cadeia fundamentalmente linear. O

peso molecular do PEAD raramente ultrapassa 500.000, enquanto que, o PEUAPM pode atingir valores de peso molecular em torno de  $3 \times 10^6$ . [3]

Este polietileno apresenta as seguintes características [3]:

- Pó branco e opaco
- Densidade entre 0,93 - 0,94 g/cm<sup>3</sup>
- Temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) que varia entre -100°C e -125°C
- Temperatura de fusão ( $T_m$ ) de 135°C,
- Cristalinidade que ronda os 45%.

A Tabela 1 apresenta uma comparação entre as propriedades do PEUAPM e os outros polietilenos.

**Tabela 1** – Tabela resumo de algumas propriedades dos polietilenos. [3]

Propriedades	Densidades dos PE's			PE ultra elevado peso molecular (PEUEPM)
	Baixa	Média	Alta	
<b>Físicas</b>				
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,910-0,925	0,926-0,940	0,941-0,965	0,928-0,941
Absorção de água 24h	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
<b>Mecânicas</b>				
Resistência à tracção (10 <sup>2</sup> kgf/cm <sup>2</sup> )	0,4-1,4	0,8-2,4	2,1-3,8	2,8-4,2
Alongamento na ruptura (%)	90/800	50/600	20/1000	200/500
Módulo de flexão (10 <sup>4</sup> kgf/cm <sup>2</sup> )	0,06-0,5	0,5-1,0	0,7-1,5	0,7-1,2
Resistência ao impacto (Kg)	Não quebra	-	-	Não quebra
Dureza Rockwell R	10	15	65	67
<b>Térmicas</b>				
Condutividade térmica (10 <sup>-4</sup> cal/s cm <sup>2</sup> °C/cm)	8,0	8,0-10,0	11,0-12,4	11,0
Expansão térmica linear (10 <sup>-5</sup> cm/°C)	20	15	14	15
Temperatura de deflexão (°C)	32-42	42-50	45-55	50
<b>Ópticas</b>				
Índice de refração	1,51	1,52	1,52	-
Transmitância (%)	4-50	40-50	10-50	-

No que respeita a aplicações biomédicas, o PEUAPM é usado para fabricar próteses da anca e do joelho, para substituir as superfícies articulares lesadas e dolorosas do fêmur, da tíbia e da rótula. Estas próteses têm como objectivo restabelecer a forma e o alinhamento da articulação do joelho, devolvendo-lhe a estabilidade e a mobilidade, suprimindo ao máximo a dor. [4]



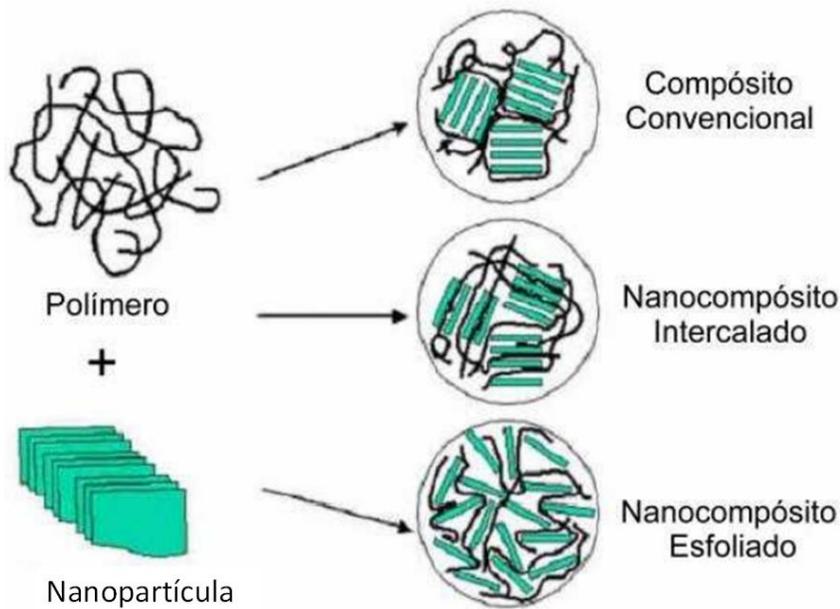
**Figura 3** – Exemplo de uma prótese de joelho em polietileno com implantes artificiais metálicos. [23]

## 2.2 Nanocompósitos poliméricos

Nas últimas décadas foram desenvolvidos materiais compósitos, que combinam diferentes propriedades, de modo a produzir um único material com uma melhor performance. Os compósitos são constituídos por dois ou mais componentes diferentes e em conjunto garantem ao material final melhores propriedades, tais como: elevada rigidez e módulo específico, elevada resistência à corrosão e condutividade térmica, boa fluidez, estabilidade estrutural e fácil moldagem. Na sequência da pesquisa e aperfeiçoamento destes produtos, surgiram os nanocompósitos. Estes materiais são mais leves, com melhores propriedades mecânicas, alta resistência térmica e estabilidade dimensional. Os primeiros estudos destes materiais foram publicados pela primeira vez em 1990, pelo Instituto de Tecnologia da Toyota onde se demonstrou ganhos significativos nas propriedades mecânicas e na resistência térmica de nanocompósitos poliméricos à base da argila Montmorolonita e de Poliamida-6. Esta área da nanotecnologia constitui uma via extremamente interessante e versátil para a obtenção de novos materiais com propriedades melhoradas relativamente aos polímeros e compósitos convencionais. [2, 13]

Os **nanocompósitos poliméricos** são sistemas de duas fases constituídos por uma matriz polimérica reforçada com uma pequena fracção de um composto inorgânico, com dimensões em escala nanométrica, e apresentam grande interesse tecnológico e industrial. Vários tipos de nanopartículas podem ser utilizados na preparação de nanocompósitos de poliolefinas tais como: a argila, a alumina, a sílica, a grafite e os nanotubos de carbono. A presença de pequenas quantidades bem dispersas destes compostos inorgânicos na matriz polimérica possibilita uma melhoria significativa de diferentes características do material como por exemplo, as propriedades mecânicas, eléctricas, de barreira, de resistência à chama, bactericidas, propriedades de membrana, etc. Desta forma é possível alargar o uso deste tipo de materiais a um sem número de aplicações tão distintas como por exemplo: produção de peças mais leves e resistentes ao choque e ao fogo, confecção de películas protectoras para superfícies e pinturas automobilísticas fabrico de embalagens que conservem produtos por períodos mais prolongados, bem como para as aplicações biomédicas anteriormente referidas. [6]

Neste tipo de compósitos as cadeias poliméricas interagem de diferentes formas com a matriz inorgânica, conforme se pode ver na figura 4.



**Figura 4** – Esquema de diferentes tipos de compósitos poliméricos.

Nos compósitos convencionais as partículas apresentam dimensão micrométrica e actuam como uma carga do polímero. No nanocompósito intercalado as cadeias do polímero encontram-se intercaladas na fase inorgânica, sem promover a desagregação estrutural. No caso dos nanocompósitos esfoliados, as nanopartículas estão completamente dispersas na matriz polimérica, produzindo uma maior superfície de contacto com pouca quantidade do material inorgânico. [15,19]

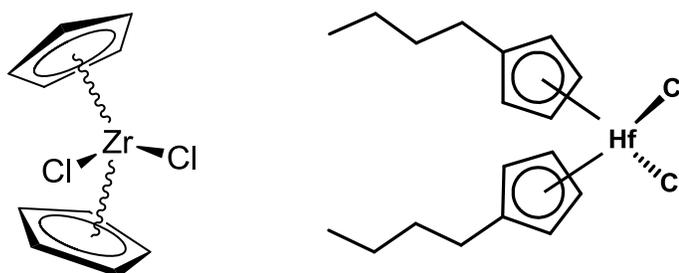
Actualmente existem vários métodos disponíveis para a preparação de nanocompósitos poliméricos, entre os quais destacamos: a polimerização *in situ*, a mistura por dissolução e a mistura por fusão. No primeiro deles, **polimerização *in situ***, a carga, constituída por partículas de dimensão nanométrica, o catalisador e o monómero são colocados directamente no reactor de polimerização. A matriz polimérica é formada na presença destas nanopartículas, que nalguns casos têm também a função de suporte do catalisador de polimerização. A utilização deste método de preparação de nanocompósitos favorece a dispersão das nanopartículas na matriz polimérica, sendo por isso uma via muito promissora para a preparação deste tipo de materiais. A mistura por dissolução consiste na dissolução do polímero e na dispersão da carga em solventes, separadamente. Em seguida, misturam-se os dois componentes, e as cadeias poliméricas intercalam-se no material poroso, por último o solvente é eliminado por evaporação e obtém-se o nanocompósito. Neste processo o solvente a utilizar deve ser capaz de solubilizar o polímero e de ter uma boa interacção com a nanocarga para promover a sua desagregação, de modo a que se obtenha uma boa dispersão da carga na matriz polimérica. Na mistura por fusão, o polímero é fundido e misturado mecanicamente à nanopartícula. Muitas vezes adiciona-se um terceiro componente para promover uma melhor compatibilidade entre o polímero e o material poroso. [13]

Nesta dissertação, a técnica usada para a preparação dos nanocompósitos intercalados foi a polimerização *in situ*, Na metodologia usada a carga tem também a função de suporte do catalisador de polimerização. Foi escolhida esta técnica, uma vez que possibilita uma distribuição mais uniforme do reforço inorgânico na matriz orgânica o que se torna fundamental quando se deseja preparar materiais mais homogéneos e de alta qualidade.

## 2.3 Catalisadores organometálicos para a polimerização de $\alpha$ -olefinas

Os catalisadores Ziegler-Natta foram descobertos em 1953, por Karl Ziegler, na Alemanha, quando investigava a polimerização de etileno na presença de compostos de metais de transição e compostos alquil-alumínio. Ziegler demonstrou que o polietileno de alta densidade podia ser obtido facilmente a baixas pressões e temperaturas na presença destes compostos. Em 1954, Giulio Natta, na Itália refere a capacidade do mesmo tipo de catalisador em produzir polímeros isotáticos de  $\alpha$ -olefinas. Os catalisadores Ziegler-Natta são constituídos essencialmente por dois componentes o catalisador, derivado de um metal de transição dos grupos IV a VIII e um cocatalisador, composto organometálico, geralmente alquilalumínio. No início da década de 1980, com a descoberta do papel cocatalítico da metilaluminoxana por Sinn e Kaminsky, demonstrou-se que os metallocenos aliados a estes cocatalisadores originam um sistema precursor de catalisadores de polimerização de  $\alpha$ -olefinas de veras poderoso. [2,9,10]

O termo **metalloceno**, refere-se a um composto organometálico de coordenação formado por um metal de transição dos grupos IV a VIII da tabela periódica, geralmente o Zircónio, Titânio e o Háfio, acoplado a pelo menos um anel aromático, do tipo ciclopentadienilo, Cp. A coordenação deste ligante ao centro metálico envolve todos os cinco átomos de carbono, num arranjo designado por  $\eta^5$  (penta-hapto), como se pode observar na figura 5. Os ligandos ciclopentadienilo podem apresentar diferentes grupos substituintes, nomeadamente alquilos e arilos, que alteram o ambiente estereoquímico e electrónico em redor do anel o que permite um ajuste na actividade do catalisador que se irá reflectir na na estrutura dos polímeros resultantes. [7, 11]



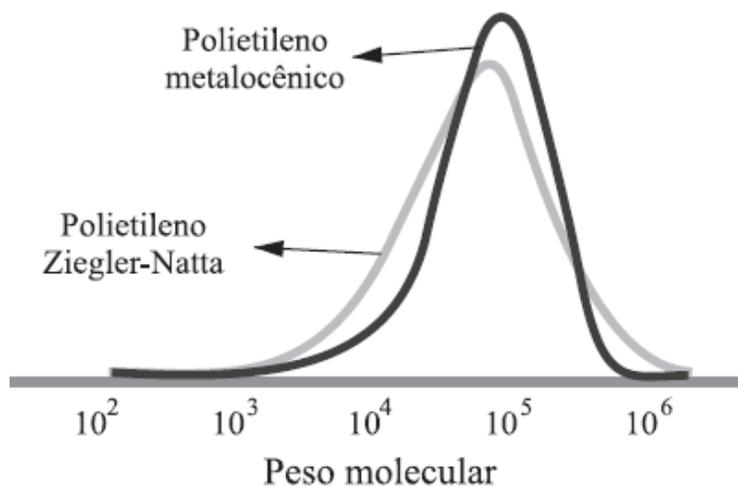
**Figura 5** – Representação da estrutura do metalloceno Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> e (nButilCp)<sub>2</sub>HfCl<sub>2</sub>.

Em comparação com os catalisadores Ziegler-Natta, os metallocenos oferecem algumas vantagens significativas, como o facto de serem mais eficientes, ou seja, mais activos e mais específicos e de produzirem polímeros com características especiais, como se pode observar na tabela 2.

**Tabela 2** – Comparação entre os sistemas catalíticos convencionais (Ziegler-Natta) e os metallocénicos [3]

Características	Ziegler-Natta	Metallocenos
Sítios Activos	Diferentes	Idênticos
Sistema catalítico	Heterogéneo	Homogéneo ou suportado
Cocatalisador	Alquiloalumínio	MAO
Distribuição de peso molecular	Larga	Estreita
Distribuição de comonómero	Não uniforme	Uniforme

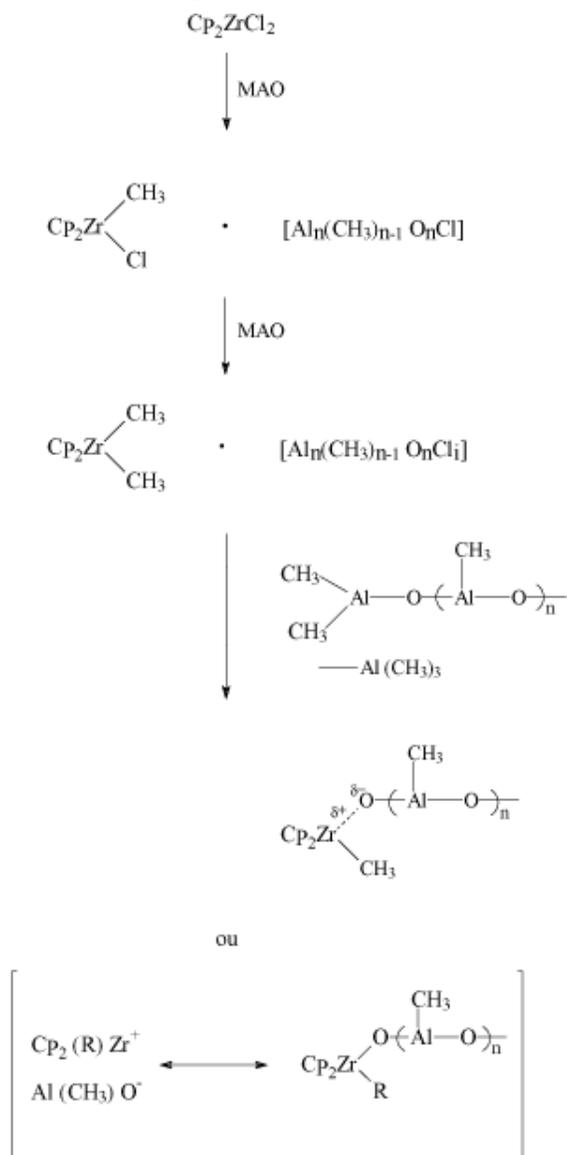
A supremacia dos metallocenos está ainda associada à sua capacidade de controlo da microestrutura do polímero obtido, da distribuição de massa molar (figura 6) e da incorporação do comonómero, nomeadamente no que diz respeito, ao teor de comonómero e à distribuição de composições.



**Figura 6** – Comparação entre a distribuição de peso molecular de polietileno produzido por catalisadores Ziegler-Natta e metallocénicos. [3]



Para que a formação do centro activo seja eficaz tem que se utilizar uma razão cocatalizador Al/Mt elevada, normalmente utilizando valores a partir de 400. O valor óptimo desta razão depende do metaloceno a utilizar e da actividade que se pretende alcançar, que deve ser elevada mas ao mesmo tempo que não provoque uma queda no peso molecular do polímero obtido. [18] Na figura 8 pode-se observar o mecanismo proposto para a formação do centro activo no sistema Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/ MAO.



**Figura 8** – Formação da espécie activa nos sistemas Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/ MAO. [9]

## 2.4 Suportes, métodos de imobilização e espécies activas

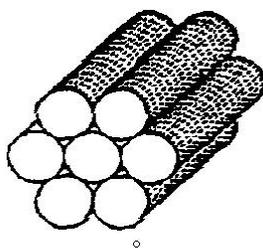
O facto de os catalisadores metalocénicos serem sistemas homogéneos faz com que apresentem alguns inconvenientes que limitam o seu emprego nos processos de produção industrial de poliolefinas. A necessidade de grandes quantidades de solvente, o facto da morfologia do polímero produzido não ser controlada, bem como o fenómeno de acumulação de partículas (*fouling*) na parede do reactor são alguns dos principais inconvenientes que devem ser evitados. Para tal, é necessário proceder à heterogeneização dos catalisadores em suportes apropriados. A heterogeneização do sistema catalítico (catalisador/cocatalisador) pode ser realizada numa grande variedade de suportes. O sucesso do uso de um determinado material como suporte depende das interacções entre este e o complexo imobilizado e das características do próprio suporte. Existe um conjunto de parâmetros tais como o tamanho e forma da partícula do suporte e as suas propriedades texturais e morfológicas (arranjo espacial e dimensão dos poros) que devem ser respeitados. [11]. Os diferentes tipos de materiais que têm sido usados como suportes são apresentados na tabela 3.

**Tabela 3** – Principais suportes utilizados na heterogeneização do sistema catalítico. [12]

Suportes	
Óxidos inorgânicos	Sílicas, aluminas e aluminossilicatos, zeólitos e similares
Sais inorgânicos	MgCl <sub>2</sub> , MgF <sub>2</sub> , CaF <sub>2</sub> , AlF <sub>3</sub>
Minerais argilosos	Montmorillonite, hectorite, mica, boemite, esmectites
Polímeros	Poliestirenos, poliolefinas, polisiloxanos
Outros	Ciclodextrina, amido, MgCO <sub>3</sub> , CaCo <sub>3</sub>

Os suportes mais utilizados para a polimerização de  $\alpha$ -olefinas são os óxidos inorgânicos e dentro destes as sílicas têm grande relevância, visto que estes materiais são estáveis e inertes nas condições de polimerização e apresentam elevadas porosidades, áreas superficiais, baixo custo, uma preparação e caracterização fáceis e podem ser ainda adquiridos numa grande variedade de morfologias e tamanhos de partícula.

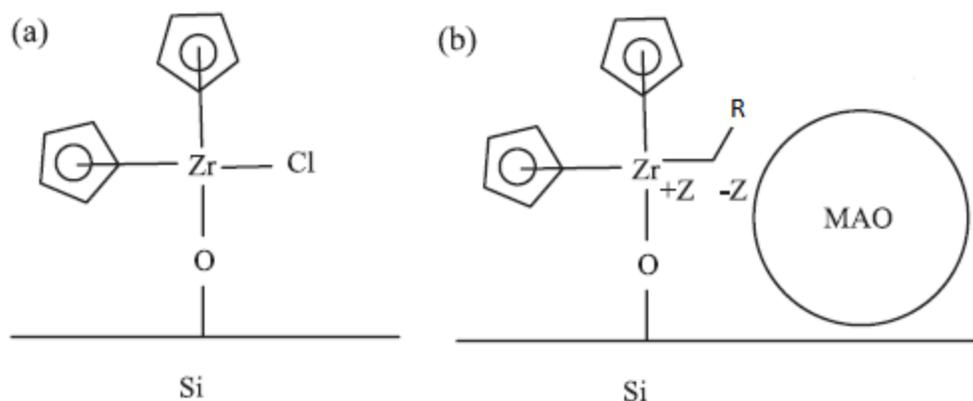
Neste trabalho utilizou-se uma sílica mesoporosa, do tipo SBA-15 (figura 9). Esta sílica apresenta uma estrutura hexagonal porosa ordenada, com canais rectos e uniformes o que irá facilitar a imobilização de metalocenos, dando origem a uma distribuição mais homogénea deste na superfície, e melhorar a acessibilidade durante a activação pela MAO e posterior inserção do monómero. Observa-se também um efeito de estabilização dos centros activos formados por parte do suporte. [25]



**Figura 9** – Representação da estrutura da sílica mesoporosa, SBA-15.

No que diz respeito aos métodos de imobilização existem três estratégias principais, a *impregnação directa* de catalisador sobre o suporte, o *pré-tratamento* do suporte com o cocatalisador e a *ancoragem covalente*. Os primeiros dois métodos são os mais utilizados. Aqui um dos componentes do sistema catalítico é posto em contacto com o suporte por *impregnação* a partir de uma solução. O outro componente pode ser aplicado pelo mesmo processo no material resultante logo em seguida, ou pode ser adicionado separadamente no meio reaccional da polimerização, o que pode ser uma desvantagem, pois poderá originar a lixiviação do complexo organometálico. [11,18]

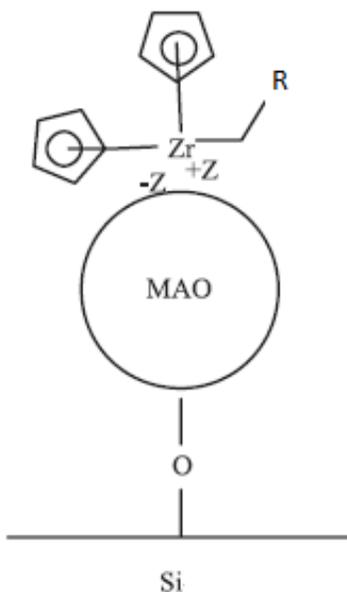
Na primeira metodologia procede-se à *impregnação directa* de catalisador sobre o suporte, sendo o cocatalisador posteriormente adicionado ao meio reaccional. A imobilização ocorre através de uma reacção com os grupos hidroxilos da superfície da sílica mesoporosa (através de uma ligação  $\mu$ -oxo, formada a partir da libertação de cloretos ou de hidrogénio do metaloceno). A figura 10 mostra um exemplo do sítio activo formado pela espécie metalocénica catiónica imobilizada por um grupo hidroxilo isolado e estabilizado pelo contra-íão formado pelo MAO. [11, 12]



**Figura 10** – A imobilização do metaloceno através de uma ligação  $\mu$ -oxo com um hidroxilo isolado (a). Espécie activa formada após a activação com a MAO (b). Para tornar mais simples a representação esquemática da MAO, a sua estrutura volumosa foi representada por um círculo. [adaptado de 10]

Uma variante desta metodologia, usada neste trabalho, consiste em pré-activar o metaloceno, através de um pré-contacto com o cocatalisador e seguidamente, impregnar o suporte com a solução daí resultante. Este método tem como vantagem reduzir o número de passos da preparação do catalisador suportado, bem como os volumes de solvente usado. Paralelamente o processo de activação do metaloceno em solução poderá aumentar o número de centros activos e originar catalisadores com actividades elevadas, normalmente superiores às obtidas quando a impregnação é feita directamente com o catalisador.

Na segunda estratégia é feito o *pré-tratamento do suporte*, por exemplo, com o cocatalisador de organoalumínio antes da impregnação com o catalisador. Neste método, o metaloceno é imobilizado sobre a superfície de forma indirecta, ou seja, existe a MAO serve de intermediário para imobilização no suporte e funciona como agente de modificação da superfície inorgânica. Como a espécie activa formada permanece imobilizada sobre uma camada de MAO, a imobilização do metaloceno dá-se apenas por interacções entre este e a MAO, e não por ligações  $\mu$ -oxo. Mas esta interacção pode não ser forte o suficiente, e os catalisadores heterogeneizados por este método tendem a lixiviar a espécie activa para o meio reaccional durante a polimerização. Os catalisadores suportados por esta técnica são normalmente mais activos. [10,18]



**Figura 11** – Sítio activo formado com o suporte tratado previamente com MAO. Para tornar mais simples a representação esquemática da MAO, a sua estrutura volumosa foi representada por um círculo. [adaptado de 10]

Por último, a técnica de *ancoragem covalente ou ancoragem química*, é bastante complexa e consiste no aproveitamento dos grupos reactivos do suporte para formar ligações entre este e um dos componentes do sistema catalítico através de um grupo funcional pendente, introduzindo para este fim. Este processo origina catalisadores resistentes à lixiviação, mas por outro lado apresentam baixa

actividade e baixos rendimentos. Em comparação com as impregnações, é uma técnica mais complexa, visto que a preparação de compostos organometálicos ancorados na superfície do suporte tem que ser feita em vários passos, uma vez que as ligações que formam a ancoragem são feitas uma de cada vez. [10, 12, 18]

Na tabela 4 podemos ver uma comparação dos três métodos de heterogeneização de metalocenos apresentados anteriormente em relação à quantidade de MAO necessária, actividade catalítica e possibilidade de lixiviação.

**Tabela 4** - Comparação dos métodos de heterogeneização de metalocenos. Condições de polimerização: T=60°C,  $P_{\text{eteno}}=1\text{bar}$ , tempo=1h, solvente=tolueno. [Adaptado de 10]

<b>Estratégia</b>	<b>Carácter da ligação Mt-Sp</b>	<b>Activação</b>	<b>Ordem da actividade catalítica (kg<sub>PE</sub>/mol<sub>Mt</sub>.h)</b>	<b>Possibilidade de lixiviação</b>
Directa Sp+Mt	Covalente	MAO (Al/Mt 1000-2000)	10 <sup>3</sup>	Baixa
Indirecta em suporte pré-tratado: Sp+MAO+Mt	Iónica	MAO (Al/Mt 70-500)	10 <sup>3</sup>	Alta
Ancoragem	Covalente	MAO (Al/Mt > 3000)	10 <sup>3</sup>	Baixa

Tendo em consideração os diversos aspectos mencionados ao longo desta introdução, a preparação dos nanocompósitos de polietileno será feita recorrendo à técnica de polimerização *in-situ* de etileno catalisada por sistemas metalocénicos suportados em SBA-15, o qual funciona aqui também como material de reforço da matriz polimérica.

Para este estudo seleccionaram-se dois catalisadores: o  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  e o  $(n\text{ButilCp})_2\text{HfCl}_2$ . O primeiro é usado como sistema de referência e a escolha do segundo deve-se à sua capacidade de produzir polietileno de peso molecular mais elevado [18, 25, 26, 27, 28]. Relativamente á imobilizações dos catalisadores, os dois processos de imobilização escolhidos foram: (i) *impregnação directa (nomeadamente a variante correspondente à impregnação directa com o catalisador pré-activado)* e (ii) *pré-tratamento do suporte com MAO*.

Nas secções seguintes apresentam-se os resultados obtidos e que permitirão avaliar a eficiência das metodologias testadas em termos de actividade de polimerização e de propriedades dos materiais obtidos.

### 3. Procedimento Experimental e Técnicas de Caracterização

Neste capítulo explicam-se os todos procedimentos realizados e que incluem: a preparação de catalisadores suportados, os testes de polimerização e as técnicas de caracterização dos nanocompósitos poliméricos preparados.

#### 3.1 Preparações gerais

Todas as manipulações foram realizadas sob atmosfera inerte de azoto, utilizando a técnica padronizada de Schlenk. O azoto (N45 Air Liquide) foi purificado por passagem por colunas de peneiros moleculares 13X e 4A.

O solvente, tolueno, foi seco com peneiros moleculares 4A e 13X (Aldrich) e posteriormente purificado por destilação sob atmosfera inerte de azoto na presença de sódio (5 g/L) e de benzofenona (1 g/L) antes de ser usado.

A quantidade de catalisadores e cocatalisador a empregar foram escolhidas de acordo com os métodos experimentais anteriormente desenvolvidos. Os catalisadores suportados foram usados na forma de suspensão com um peso de sólido, e teores de Zr e Hf, bem como volume de tolueno conhecidos. Todos os procedimentos feitos para o catalisador  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  foram também realizados de igual modo para o  $(n\text{ButilCp})_2\text{HfCl}_2$ .

O material mesoporoso foi seco a 300°C com uma velocidade de aquecimento de 5°C/min, permanecendo durante duas horas em ar reconstituído e uma hora em atmosfera inerte. Após arrefecimento, o SBA-15 seco é transferido para um Schlenk inertizado para ser posteriormente utilizado nas impregnações.

## 3.2 Experimental

### 3.2.1 Preparação do catalisador suportado

#### i) Impregnação do suporte com o catalisador pré-activado (PA)

Num schlenk inertizado, adicionou-se 1,9 mL de uma solução de  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (98%, Aldrich) em tolueno  $1,7 \times 10^{-3}$  M pré-activada com MAO (7% peso Al, Akzo) (Al/Zr=150) a uma suspensão de 150 mg de SBA-15 em 5 mL de tolueno. A suspensão obtida é colocada sob agitação durante 1h30, com protecção da luz ambiente. Após este período, o sobrenadante da suspensão é testado, através do teste do sobrenadante, ver secção *Teste do sobrenadante*, para verificar se a imobilização do composto organometálico no sólido foi completa. Caso esta não se verifique, é repetida a preparação de uma nova suspensão, utilizando uma menor quantidade de solução de  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ .

#### ii) Pré-tratamento do suporte com MAO (SBA-MAO)

Num schlenk inertizado é pesado 1 grama de suporte. Junta-se 25 mL de tolueno e agita-se até dispersão completa do sólido. Adiciona-se, em seguida, 1,3 mL de MAO e a suspensão daí resultante é colocada em agitação durante 16 horas. Após este período, o sólido é lavado 3 vezes com porções de sensivelmente 20 mL de tolueno fresco, e seco em vácuo, até eliminação do solvente. Este procedimento de pré-tratamento com MAO conduz a um teor de 3,0 mmol Al/g sólido. Após secagem, adiciona-se 1,5 mL da solução de  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$   $1,7 \times 10^{-3}$  M em tolueno, de modo a proceder à impregnação do suporte pré-tratado. A suspensão obtida é colocada sob agitação durante 5 min com protecção da luz ambiente. Novamente recorre-se ao teste do sobrenadante para confirmar a imobilização do metaloceno.

### 3.2.2 Teste do sobrenadante

Neste teste, a suspensão de catalisador é deixada em repouso para que se depositem os sólidos no fundo do recipiente. Com uma seringa introduz-se um dado volume de líquido sobrenadante no reactor de polimerização (volume equivalente a uma dose de 2  $\mu\text{mol}$  de Zr), o qual já contém solvente saturado com etileno, e a mesma quantidade de MAO utilizada nos ensaios de polimerização. Se ocorrer formação de um quantidade significativa de polímero no intervalo de tempo de um ensaio de polimerização, conclui-se que o solvente ainda continha metaloceno livre e a sua impregnação não foi completa, devendo a suspensão ser rejeitada. Deve-se então proceder à preparação de uma nova suspensão, reduzindo o teor de Zr no sólido, e testar de novo o líquido sobrenadante até que não se observe formação de polímero.

### 3.2.3 Polimerizações

As reacções de polimerização foram efectuadas no Instituto Superior Técnico. O reactor de vidro com um volume de 250 mL e equipado com um agitador magnético, e fechado com um septo e uma cápsula. O recipiente de vidro é seco em estufa a 75°C, montado ainda quente e arrefecido em vácuo para que possa ser posteriormente utilizado. Este reactor é conectado a uma rede de gases/vácuo através de uma agulha inserida através do septo, e todas as soluções e suspensões são injectadas através de seringas também neste septo. Todo este sistema é colocado num banho de água a 25°C, sob agitação proporcionado por uma placa Ika RCT Basic, regulada para 1200 rpm.

O consumo de etileno é regulado através de dois caudalímetros, com capacidades de 5,0 L STP/min (Hasting Instruments HFC-202) e 0,5 L STP/min (Alicat Scientific 16 Series). A pressão de etileno é medida através uma sonda que se encontra ligada a um manómetro digital (Air Liquid M2500), e a temperatura do banho é medida com uma sonda PT100. Os caudais, a pressão e a temperatura são registados e gravados num computador com equipamento e aplicações de aquisição de dados (placa de aquisição ComputerBoards CIO-DAS08/Jr-A0 controlada por uma aplicação Labtech DataLab).



**Figura 12** – Fotografia do reactor utilizado para a polimerização de etileno.

O reactor fechado é purgado com cinco ciclos de vácuo/azoto, antes de ser aquecido, sob vácuo, com uma pistola de ar quente a cerca de 200°C. Depois de arrefecido introduz-se tolueno destilado, de forma a se obter um total de 50 mL ao iniciar a polimerização. A atmosfera e o solvente são saturados com etileno a 1,2 bar (Air Liquide, purificado através de colunas com peneiros moleculares 4A e 13X), com a realização de cinco ciclos rápidos entre vácuo/etileno.

A reacção de polimerização é interrompida por adição de cerca de 20 mL de metanol acidificado com ácido clorídrico, aquando da produção de um grama, ou meio grama de polímero. Este é posteriormente filtrado e lavado com metanol por duas vezes durante várias horas, seco e pesado.

a) Polimerizações com o catalisador em fase homogénea

Num schlenk inertizado, prepara-se uma solução de cerca de 4 mg de  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (98% Aldrich) em tolueno, 8 mL. No reactor inertizado com o tolueno saturado em etileno é injectada uma quantidade de 0,41 mL de MAO (7% em Al, Akzo), para se obter uma razão de Al/Zr cerca de 500. A polimerização é posteriormente iniciada com a injeção do catalisador no reactor de polimerização.

b) Polimerizações com catalisador suportado

Após a saturação de solvente com o monómero, são injectados no reactor volumes adequados de, primeiro, solução de MAO e, em seguida, suspensão de catalisador previamente agitada. Um ensaio típico requer a quantidade de 2  $\mu\text{mol}$  de  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ , necessitando de uma injeção prévia de 0,2 a 2 ml de solução de MAO (7% em Al, Akzo), conforme se pretenda uma razão Al/Zr igual a 500 ou 5000.

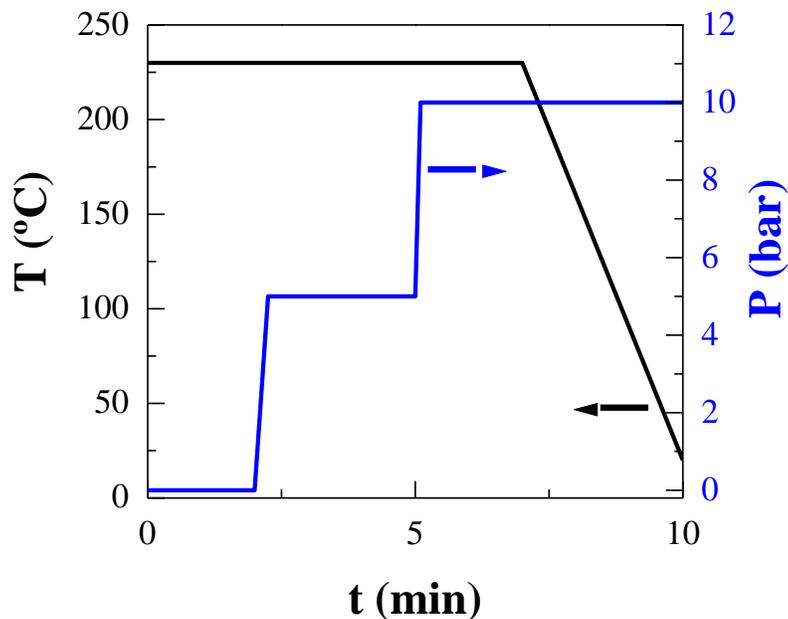
### 3.3 Técnicas de caracterização

Procedeu-se à caracterização dos nanocompósitos sintetizados por polimerização *in situ* através de diversos métodos. As amostras de polietileno foram analisadas no Instituto de Ciência y Tecnologia de Polímeros pertencente ao Conselho Superior de Investigações Científicas (ICTP-CSIC) em Madrid, apenas as medidas de indentação foram feitas na Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales da Universidade Politécnica de Madrid (ETSII-UPM), Espanha. Referem-se seguidamente as técnicas de caracterização usadas nesta tese.

#### 3.3.1 Preparação dos filmes de nanocompósitos

Todos os filmes de nanocompósitos foram preparados a 230 °C. Começou-se por fazer um pré-filme na prensa Collin 200x200. Colocou-se 200 mg de amostra em contacto com a placa a 230 °C, sem pressão durante 3 min e consecutivamente arrefeceu-se a 10 bar durante outros 3 min, aplicando-se um rápido arrefecimento com água fria após a fusão na prensa. Feitos todos os 12 pré-filmes preparados em teflon, numa nova prensa automatizada, Collin P-200-P, colocou-se o pré-filme em contacto com a placa a 230 °C, sem pressão durante 30 seg, de seguida programou-se a prensa para que esta fecha-se as placas e estivesse durante sem pressão 2 min, em seguida durante 3 min a 5 bar, continuamente durante

2 min a 10 bar e por fim arrefecimento durante 3 min a 10 bar com água fria, como mostras o gráfico da figura 14. Os filmes obtidos apresentaram-se normalmente como películas sólidas e flexíveis.



**Figura 13** – Gráfico representativo das condições de preparação dos filmes de nanocompósitos.

### 3.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

Para medir a variação de massa com a temperatura de uma amostra utilizou-se o equipamento Q500 da TA Instruments. A análise realizou-se numa atmosfera controlada de ar e azoto, a taxa de aquecimento foi de 10 °C/min, e os estudos foram realizados a temperaturas de 30 a 800°C. Estes ensaios permitem acompanhar a evolução do processo de decomposição, bem como conhecer o conteúdo de SBA-15 nos diferentes nanocompósitos.

### 3.3.3 Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

Foram preparadas previamente cápsulas de alumínio (3 – 5 mg) das amostras de polietileno. O protocolo utilizado para todas as amostras foi o seguinte: aquecimento de -40 a 190 °C, seguido de um arrefecimento de 190 a -40 °C, e por último um aquecimento de -40 a 190 °C, com uma velocidade para

os diferentes ciclos de 10 °C/min. O calorímetro utilizado foi o Q100 da TA Instruments. Calculou-se as entalpias de todos os processos de fusão e cristalização, bem como as suas fracções de cristalinidade correspondentes, considerando um valor de 290 J/g [24] para entalpia de fusão de polietileno 100% cristalino. Após normalização para a quantidade de polímero presente, determinaram-se as fracções de cristalinidade normalizadas. Estimaram-se também as temperaturas de primeira fusão e de cristalização,  $T_m$  e  $T_c$ , respectivamente.

### 3.3.4 Difraccção de Raios-X (DRX)

As análises dos nanocompósitos através de difracção de Raios-X foram realizadas a médios (MAXS) e a altos ângulos (WAXS). As amostras foram registadas no modo de reflexção utilizando um difractómetro Bruker D8 Advance, fornecido por um detector PSD Vantec (da Bruker, Madison, Wisconsin). Utilizou-se uma radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,1542$  nm), operando a 40 kV e 40 mA. A óptica do feixe paralelo foi ajustada pelo espelho parabólico Göbel com uma fenda incidente horizontal Soller de  $0,12^\circ$  e um monocromador LiF. O equipamento foi calibrado com vários padrões. Empregou-se um modo de varrimento para o detector, estes varrimentos de difracção foram recolhidos com um alcance de  $2\theta = 1$  a  $43^\circ$ , com um passo  $2\theta$  de  $0,024^\circ$  e de 0,2 s por passo.

A técnica de difracção de Raios-X permite a determinação das estruturas cristalinas presentes assim como a determinação da cristalinidade da amostra. O cálculo das fracções cristalinas ( $f_c$ ) foi realizada à temperatura ambiente a partir da normalização do perfil WAXS na componente cristalina e amorfa recorrendo a um programa de ajuste. Os valores de cristalinidade foram corrigidos descontando a contribuição da quantidade de sílica mesoporosa presente em cada nanocompósito específico. O erro estimado nas determinações da cristalinidade é de  $\pm 4$  unidades. No caso dos nanocompósitos em estudo, através dos perfis a baixos ângulos, consegue-se visualizar também nestes ensaios a presença das partículas mesoporosas do SBA-15.

### 3.3.5 Indentação

Os ensaios de indentação foram realizados a temperatura ambiente num analisador Shimadzu (modelo DUH211S) equipado com um indentador triangular em diamante tipo Berkovich. O protocolo experimental consiste em:

- a) Aplicação de uma carga de 10 mN, com uma velocidade de 1,46 mN/s, que permite estimar a resistência que o material exhibe ao ser indentado;
- b) Esta carga é mantida durante 5 s, para que proporcione informação sobre a capacidade de fluência do material;
- c) Descarga do material para a mesma velocidade que foi aplicada durante a carga. Permite obter informação da resposta elástica instantânea, o módulo de elasticidade, e da resposta elástica retardada com o tempo;
- d) Registro adicional durante 5 s depois de se alcançar a carga mínima (0,1 mN).

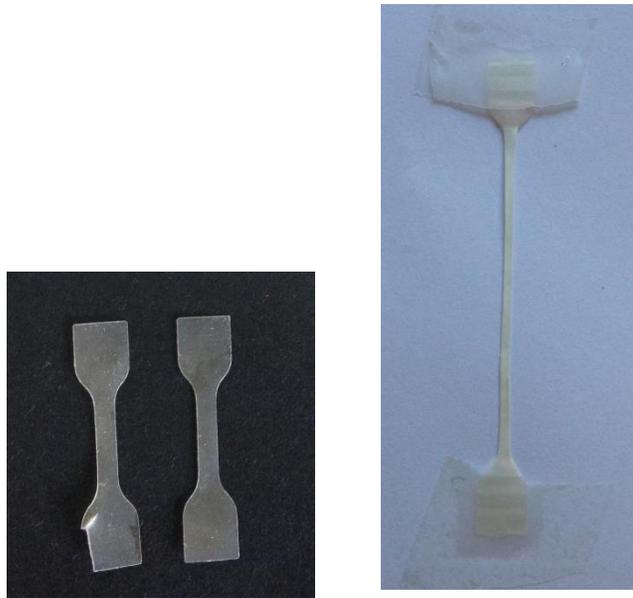
### 3.3.6 Ensaios de tensão-deformação

Os ensaios de tensão-deformação realizaram-se a duas temperaturas distintas, a 25 °C, num dinamómetro Instron, modelo 3366, com uma carga de 100N e a 90 °C, num dinamómetro Minimat, com uma célula de carga de 20N. Em ambos os casos as provetas obtiveram-se a partir de filmes com um comprimento 10 mm, cortados com um troquel numa prensa Wallace, modelo C71509.

Nos ensaios registou-se uma deformação que alcançou os 34 mm, logo o comprimento final obtido foi de 44 mm. A velocidade de estiramento aplicada para ambas as temperaturas foi de 1 mm/min, de modo a que cada ensaio durasse 2000 s.

Na figura 15 pode visualizar-se o aspecto da proveta antes e depois do teste. A partir de estes ensaios pode-se determinar o módulo de Young, ou módulo de elasticidade, a tensão e a deformação no ponto de fluência e a resistência à tracção, ou seja obter informações sobre a deformabilidade dos diferentes materiais.

Para estes ensaios foram apenas escolhidas 5 amostras representativas de métodos de imobilização e catalisadores diferentes, nomeadamente ASC-SBA-007, ASC-SBA-010, ASC-SBA-025, ASC-SBA-027 e ASC-SBA-029.



**Figura 14** – Representação de uma proveta antes e depois do ensaio de tracção, amostra ASC-SBA-01



## 4. Síntese dos nanocompósitos por polimerização *in situ* de etileno

A polimerização *in situ* de etileno catalisada por sistemas metalocénicos suportados foi usada para a obtenção de nanocompósitos de polietileno tendo como objectivo principal a posterior caracterização e avaliação de propriedades destes materiais e sua correlação com as condições de síntese usadas, bem como identificação da metodologia mais eficiente.

Neste capítulo faz-se um breve estudo comparativo do comportamento em polimerização de etileno, de vários sistemas catalíticos suportados em SBA-15, preparados a partir de dois metalocenos diferentes ( $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  e  $(n\text{-ButilCp})_2\text{HfCl}_2$  e duas metodologias de preparação distintas.

Como já referido, a selecção do SBA-15 como suporte foi efectuada tendo em conta as suas características químicas e texturais que lhe permitem através do efeito de confinamento da espécie activa no interior dos seus poros, regular a sua activação e potenciar a sua estabilidade bem como privilegiar características especiais aos polímeros produzidos [18]. Já a selecção dos complexos metalocénicos a usar foi efectuada tendo em mente as gamas de massa molar pretendidas. O catalisador de Zircónio origina polietilenos com massa molar,  $M_n$ , na gama de 200 a 300 000, e serve aqui essencialmente como sistema de referência, enquanto que o de Hf permite a obtenção de valores de  $M_n$  bem mais elevados, até 600 000 ou superior.

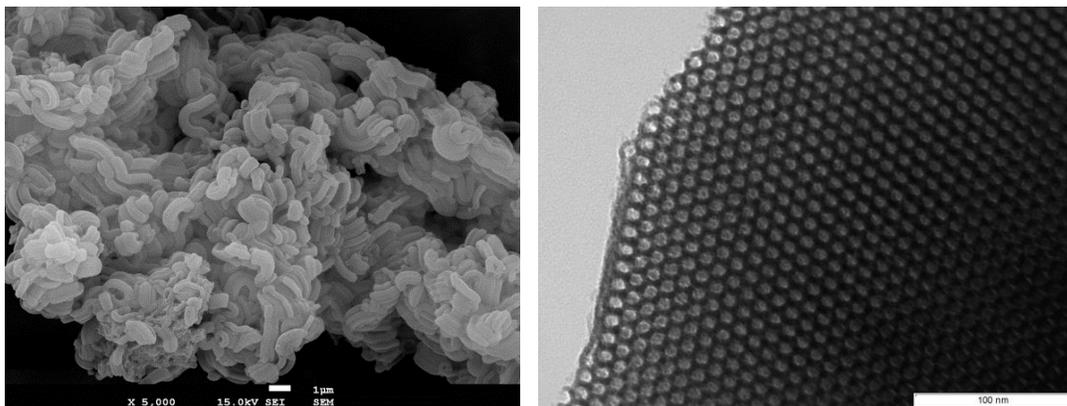
Os resultados apresentados neste capítulo, englobam ensaios de polimerização bem como de caracterização da sílica mesoporosa usada na preparação dos nanocompósitos. A análise destes resultados irá permitir determinar o efeito do suporte, do método de imobilização e da razão Al/Mt na actividade catalítica, bem como avaliar a adequação da técnica de polimerização *in situ* para a preparação de nanocompósitos e identificar a metodologia mais adequada.

#### 4.1 Caracterização da sílica mesoporosa, SBA-15

O SBA-15 é o componente inorgânico nanométrico usado neste estudo para a síntese dos nanocompósitos e tem aqui um duplo papel, como suporte e como agente de reforço da matriz polimérica. Como referido anteriormente na preparação deste tipo de materiais factores relacionados com a força de interacção entre a matriz polimérica e as nanopartículas, designadamente, o seu tamanho, agregação, dispersão e compatibilidade com a matriz são determinante das propriedades finais do nanocompósito gerado e devem ser cuidadosamente controladas.

Seguidamente apresentam-se os resultados da caracterização morfológica e textural das nanopartículas de SBA-15 utilizadas na síntese dos nanocompósitos.

A morfologia da sílica mesoporosa, SBA-15, foi analisada por microscopia electrónica. Na Figura 12 mostram-se as microfotografias obtidas por SEM e TEM.



**Figura 15** – Microfotografias de SEM e TEM, respectivamente obtidas para a sílica mesoporosa SBA-15.

A microfotografia de SEM revela agregados compostos por partículas com formas relativamente regulares e alongadas. A microfotografia por TEM confirma que esta sílica mesoporosa possui uma estrutura em canais regular com poros de dimensão nanométrica.

Na tabela 5 são apresentados os parâmetros texturais do SBA-15 nomeadamente, volume poroso ( $V_p$ ), área superficial ( $S_{BET}$ ), área externa ( $A_{ext}$ ) e diâmetro de poro  $D_p$ .

Tabela 5 - Parâmetros texturais do SBA-15.

Suporte	$S_{BET}$ ( $m^2g^{-1}$ )	$V_p$ ( $cm^3g^{-1}$ )	$A_{ext}$ ( $m^2g^{-1}$ )	$D_p$ (Å)
SBA-15	743	1,12	87	70

Estes parâmetros foram calculados a partir de ensaios de adsorção de azoto e estão de acordo com os valores referidos na literatura para materiais deste tipo.

#### 4.2 Estudo do comportamento em polimerização de etileno dos complexos $Cp_2ZrCl_2$ e $(nButil)_2HfCl_2$ suportado em SBA-15

Como já referido, os métodos utilizados neste trabalho para a heterogeneização dos complexos metalocénicos  $Cp_2ZrCl_2$  e  $(n\text{-Butil}Cp)_2HfCl_2$  incluem: (i) impregnação directa do catalisador pré-activado com MAO sobre o suporte (PA), e ii) pré-tratamento do suporte com o cocatalisador de organoalumínio seguido pela heterogeneização do catalisador (SBA-MAO). No que diz respeito ao método de pré-tratamento do suporte com MAO, e de forma evitar o bloqueio dos poros do SBA-15, a quantidade de Al usada foi de 3 mmol /g suporte.

Os catalisadores preparados segundo estes métodos, foram testados na homopolimerização do etileno tendo sido usados dois valores para a razão Al/Mt, um baixo, 500, de forma a limitar algum possível efeito de lixiviação do catalisador no suporte durante a polimerização, e outro alto 5000, de forma a potenciar actividades mais elevadas. A descrição detalhada dos procedimentos usados para a preparação dos catalisadores e para os testes de polimerização encontra-se na secção *Experimental*. Todos estes procedimentos envolvem a manipulação de compostos sensíveis a traços de oxigénio e de água, exigindo a purificação de solventes e reagentes e inertização do material de vidro.

As condições usadas na polimerização *in situ* do etileno em presença dos catalisadores suportados, à base de Zr e Hf, bem como os valores de actividades e as massas de polímero obtido para as duas metodologias avaliadas, encontram-se resumidas respectivamente nas tabelas 6 e 7.

$\Delta H_m$  ,  $\Delta H_c$

**Tabela 6** - Condições usadas e actividades de polimerização do sistema  $Cp_2ZrCl_2/MAO$  em meio homogéneo e suportado.

Amostra	Metodologia	n cat (μmol)	Al/Mt	Tempo (min)	Actividade (kg PE/mol Mt.h) <sup>a)</sup>	m SBA-15	m polímero (g)
Zr-HOM-007	Cat.	1,4	500	11,	8010	-	2,16
Zr-HOM-012	Homogéneo	1,4	5000	5	8850	-	1,16
ASC-SBA-005	Cat. Sup. (SBA-MAO)	0,85	520	59	1420	100	1,01
ASC-SBA-007		0,85	5200	45		100	1,06
ASC-SBA-008		0,83	5300	53		100	1
ASC-SBA-011	Cat. Sup. (PA)	0,87	510	309	80	102	0,81
ASC-SBA-010		0,86	5160	80	740	102	0,96

a) Actividades calculadas a partir da massa de polímero obtida e subtraindo a massa de SBA-15.

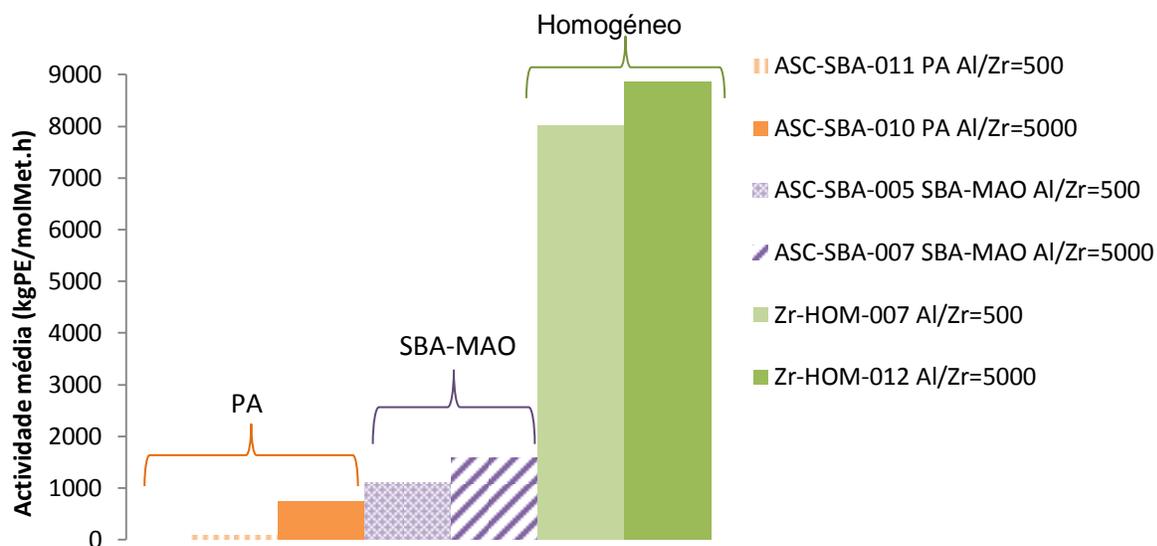
Os valores de actividade dos sistemas homogéneos de referência  $Cp_2ZrCl_2$  e  $(nButilCp)_2HfCl_2$ , foram obtidos em estudos anteriores efectuados no mesmo laboratório. [28]

**Tabela 7** - Condições usadas e actividade de polimerização do sistema  $Cp_2ZrCl_2/MAO$  em meio homogéneo e suportado

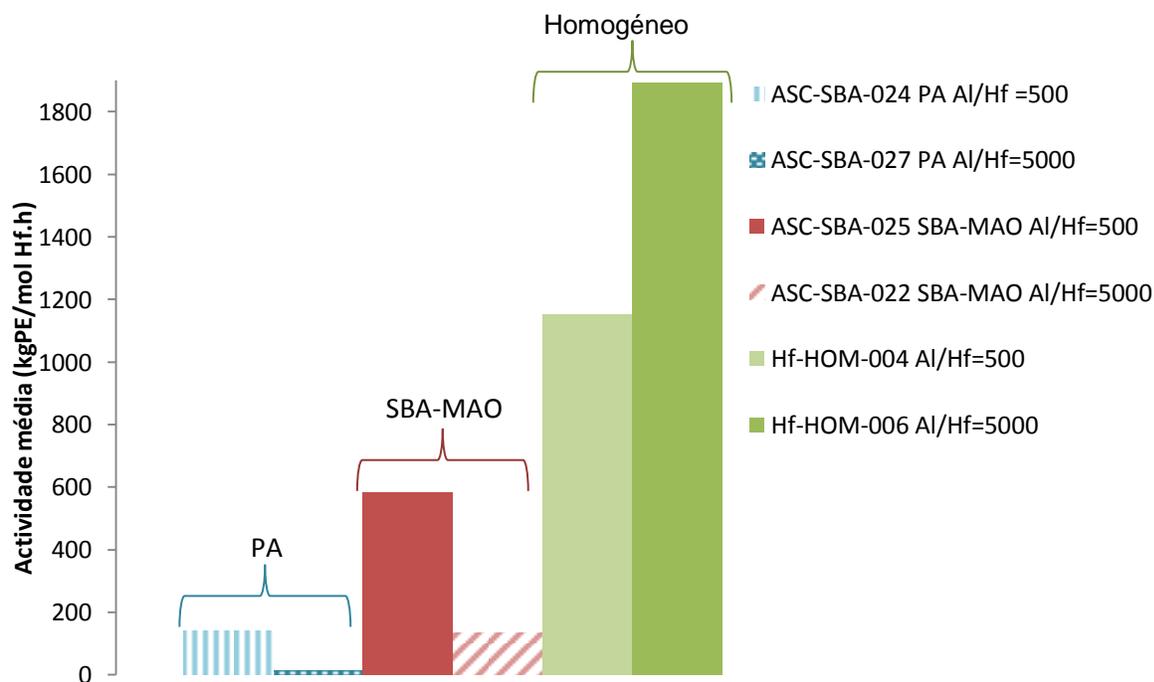
Amostra	Metodologia	n cat (μmol)	Al/Mt	Tempo (min)	Actividade (kg PE/mol Mt.h) <sup>a)</sup>	m SBA-15	m polímero (g)
Hf-HOM-004	Cat.	1,9	500	23	1150	-	1,08
Hf-HOM-006	Homogéneo	1,9	5000	37	1890	-	2,09
ASC-SBA-025	Cat. Sup. SBA-MAO	1,7	510	56	390	97	1,06
ASC-SBA-028		1,7	520	68		101	0,58
ASC-SBA-022		1,7	5100	169	84	98	1,11
ASC-SBA-023		1,7	5100	189		101	0,72
ASC-SBA-024	Cat. Sup. PA	1,7	510	154	150	100	1,08
ASC-SBA-026		1,7	510	79		102	0,61
ASC-SBA-027		1,7	5070	352	20	96	1,1
ASC-SBA-029		1,7	5000	196		102	0,72

a) Actividades calculadas a partir da massa de polímero obtida e subtraindo a massa de SBA-15

Para maior facilidade de comparação, as actividades de polimerização destes catalisadores (à base de Zr e Hf) preparados por distintas metodologias e para diferentes condições experimentais são ainda apresentadas nas figuras 16 e 17.



**Figura 16** - Actividades de polimerização para o sistema  $Cp_2ZrCl_2/MAO$  homogéneo e suportado em SBA-15 segundo distintas metodologias.



**Figura 17** - Actividades de polimerização para o sistema  $(nButilCp)_2HfCl_2/MAO$  homogéneo e suportado em SBA-15 segundo distintas metodologias.

A análise das tabelas 6 e 7 e dos gráficos 16 e 17 mostra, como esperado, que as actividades mais elevadas são obtidas com o catalisador em fase homogénea. A heterogeneização do metalloceno na superfície do SBA-15 conduz a valores de actividade significativamente inferiores.

Comparando as duas metodologias de imobilização verifica-se que as actividades mais elevadas são obtidas quando se utiliza o pré-tratamento com a MAO. Neste caso, a espécie activa não se forma directamente sobre a superfície do suporte mas, sim sobre a camada de MAO intermediária resultante. Assim é possível reduzir a formação de espécies inactivas que ocorrem normalmente no método de impregnação directa, (provenientes por exemplo, da eliminação de ligandos cloro com átomos de hidrogénio dos grupos silanóis vicinais do suporte ou da reacção bimolecular entre centros activos vizinhos), e consequentemente obter maiores actividades. Recentemente, Covarrubias *et al* [20] estudaram o comportamento em polimerização de etileno do sistema  $(nBuCp)_2ZrCl_2/MAO$  suportado em SBA tendo observado também a superioridade do método de pré-tratamento do suporte com MAO, relativamente ao de impregnação directa, em termos de actividade.

Observa-se também um efeito da razão Al/Mt na actividade catalítica que é distinto para cada um dos metais de transição em estudo. Para os sistemas à base de Zr verifica-se, na gama de Al/Zr estudada, um aumento da actividade com esta razão. Já para os sistemas de Hf esse tipo de comportamento só é observado para o catalisador em fase homogénea. Uma possível explicação prende-se com a conhecida redução do valor de Al/Zr necessário para atingir a actividade máxima quando se imobiliza o catalisador no suporte. Assim no caso dos catalisadores de Hf suportados o máximo de actividade deverá agora encontrar-se para valores de Al/Hf entre 500 a 5000.

De notar ainda que a redução de actividades entre o sistema homogéneo e o heterogéneo é mais forte para o sistema  $Cp_2ZrCl_2/MAO$  do que para o congénere à base de Hf.

O catalisador  $(nBuCp)_2ZrCl_2$  não é muitas vezes utilizado na polimerizações de etileno e existem muito poucos dados na literatura comparáveis ao caso em estudo, assim sendo apenas se conseguiu comparar para o sistema  $Cp_2ZrCl_2/MAO$ .

Para efeitos comparativos, na tabela 7 apresentam-se valores de actividades de polimerização de etileno para o sistema  $Cp_2ZrCl_2$  suportado em SBA-15 pré-tratado com MAO, relatadas na literatura.

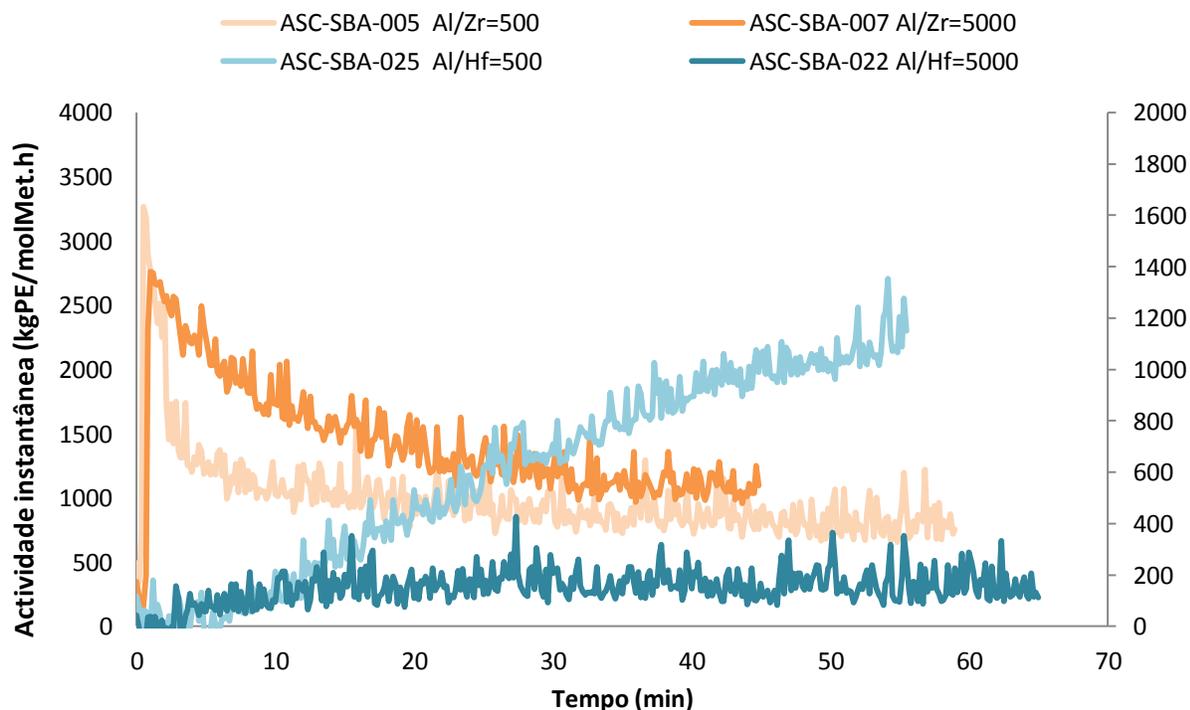
**Tabela 8** - Condições experimentais e actividades relatadas na literatura para polimerizações de etileno utilizando  $Cp_2ZrCl_2$  suportado.

<b>Suporte Método</b>	<b>Razão Al/Mt</b>	<b>T (°C)</b>	<b>P (bar)</b>	<b>Tempo (min)</b>	<b>Actividade (Kg<sub>PE</sub>/mol h atm)</b>	<b>Referência</b>
SBA-15 Pré-tratado com MAO	2000	50	1	--	860	Dong <i>et al</i> , 2005 [21]
SBA-15 Pré-tratado com MAO	2000	30	1	30	330	Dong <i>et al</i> , 2005 [28]
	2000	50	1	30	530	
	2000	70	1	30	900	

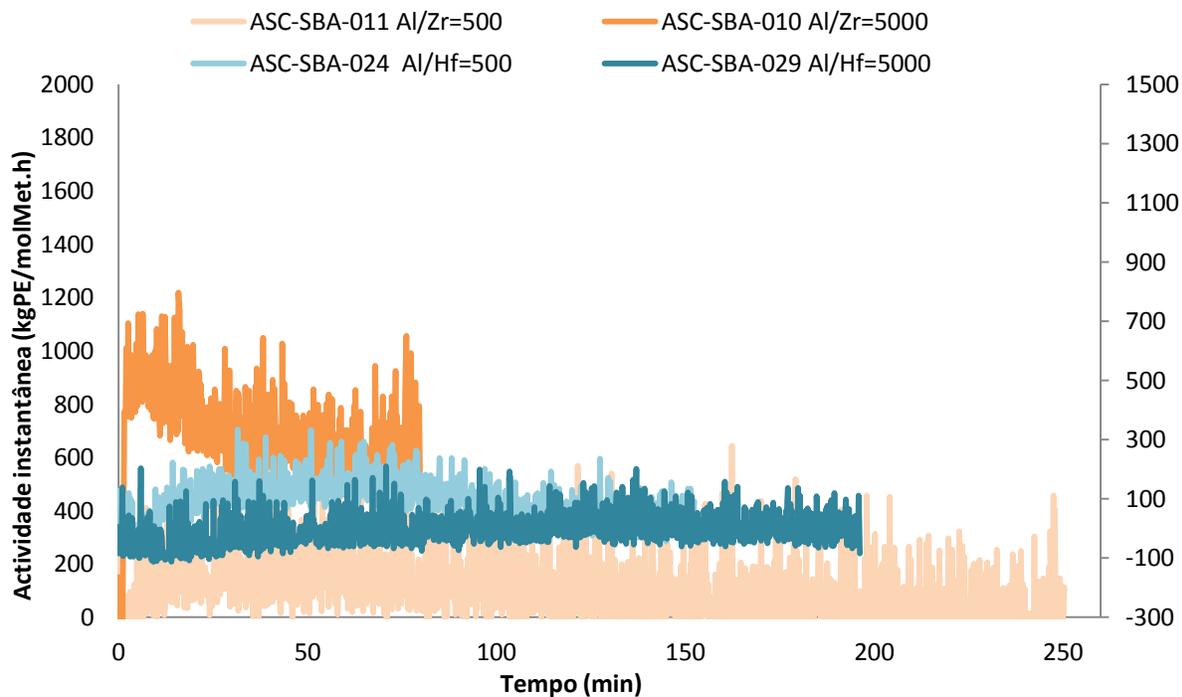
Embora a comparação de valores seja dificultada pela diferentes condições usadas nos vários estudos, pode-se constatar que os valores encontrados apresentados nesta dissertação são de forma geral superiores aos indicados na literatura. Em relação às actividades do catalisador  $(nBuCp)_2ZrCl_2$  não foi possível efectuar esta comparação, uma vez que este sistema tem sido pouco estudado na literatura, e não se encontraram valores de actividade para este catalisador suportado

As figuras 17 e 18 comparam os perfis cinéticos (actividade instantânea em função do tempo) obtidos em ensaios de polimerização de etileno com os sistemas  $Cp_2ZrCl_2/MAO$  e  $(nBuCp)_2HfCl_2/MAO$  suportados em SBA-15.

Para cada uma das metodologias (PA, Figura 17 e SBA-MAO, Figura 18) comparam-se os perfis obtidos com os catalisadores à base de Hf e de Zr a cada uma das razões Al/Mt.



**Figura 18** - Perfis cinéticos obtidos para as polimerizações de etileno com  $Cp_2ZrCl_2/MAO$  e  $(nButilCp)_2HfCl_2/MAO$  com suporte pré-tratado com MAO (SBA-MAO), para as duas razões Al/Mt.



**Figura 19** - Perfis cinéticos obtidos para as polimerizações de etileno com  $Cp_2ZrCl_2/MAO$  e  $(nButilCp)_2HfCl_2/MAO$  por impregnação directa do catalisador, para as duas razões Al/Mt.

De uma forma geral o comportamento observado é semelhante para as duas metodologias. A análise dos gráficos mostra que o sistema  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  apresenta uma subida da actividade repentina até atingir o seu valor máximo, o que sugere um rápido processo de formação das espécies activas. Segue-se um período de perda gradual de actividade, muito provavelmente associado a um processo de desactivação destas espécies. Com o aumento da razão Al/Zr este decaimento torna-se mais lento, o que está em concordância com o papel normalmente atribuído à MAO na estabilização das espécies activas.

Pelo contrário, o sistema  $(n\text{ButilCp})_2\text{HfCl}_2/\text{MAO}$  exhibe um perfil ascendente. Inicialmente apresenta um período de aumento gradual da actividade correspondente a uma etapa de formação de espécies activas mais lenta que no sistema anterior, seguido de estabilização e sem se observar decaimento posterior, o que sugere uma maior estabilidade das espécies activas formadas no caso dos catalisadores de Hf.

### 4.3 Conclusões

Os resultados apresentados demonstram que o tipo de metal de transição, a metodologia de impregnação e as condições operatórias da reacção de polimerização determinam os níveis de actividade atingidos.

Em meio homogéneo o sistema  $(n\text{ButilCp})_2\text{HfCl}_2/\text{MAO}$  usado para obter PE de elevada massa molar apresenta níveis de actividade muito inferiores ao sistema de referência  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ . No entanto a heterogeneização deste último provoca uma maior queda de actividade que a observada no sistema  $(n\text{ButilCp})_2\text{HfCl}_2/\text{MAO}$ . Assim entre os sistemas suportados a diferença de actividades é atenuada. Os perfis de actividade obtidos sugerem ainda que no caso do Hf os centros activos são formados mais lentamente mas apresentam maior estabilidade que no caso de Zr.

A actividade catalítica pode ser aumentada através da optimização da razão Al/Mt, o valor óptimo depende de sistema para sistema. No caso em estudo as melhores actividades para o sistema  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  são obtidas para uma razão Al/Mt de 5000, enquanto que para o sistema  $(n\text{ButilCp})_2\text{HfCl}_2/\text{MAO}$  as melhores actividades ocorrem para uma razão Al/Mt de 500.

No que se refere à metodologia de impregnação o pré-tratamento do suporte com MAO conduz aos maiores valores de actividade.

No capítulo seguinte iremos analisar o efeito destes vários parâmetros nas propriedades dos materiais obtidos.



## 5. Caracterização dos Nanocompósitos

Neste capítulo são analisadas e estudadas as estruturas e as propriedades térmicas e mecânicas dos materiais preparados por imobilização dos metallocenos  $Cp_2ZrCl_2$  e  $(n\text{ButilCp})_2HfCl_2$  em SBA-15. Esta sílica mesoporosa tem um duplo papel, pois funciona como suporte do catalisador e como nanocarga. Os resultados obtidos irão permitir avaliar a adequabilidade da técnica de polimerização *in situ* para a preparação de nanocompósitos.

A discussão dos resultados inicia-se com os resultados obtidos através dos ensaios de termogravimetria, uma vez que a quantificação da cristalinidade, estimada por DSC e por Raios-X, requer o conhecimento do conteúdo de SBA-15 em cada nanocompósito para se proceder a normalização do conteúdo real de cada polímero.

### 5.1 Estudo das propriedades térmicas

Os nanocompósitos obtidos com os dois tipos de catalisadores suportados foram analisados por TGA e DSC, para se avaliarem os efeitos da composição do suporte e do método de impregnação de preparação sobre o seu comportamento térmico. O estudo das propriedades térmicas destes materiais proporciona ainda informação adicional sobre a sua estrutura, pois permite determinar a entalpia de fusão e de cristalização assim como as respectivas temperaturas ( $T_m$  e  $T_c$ ) a que estes processos ocorrem.

#### 5.1.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A técnica de termogravimetria fornece informação sobre o conteúdo de SBA-15 existente em cada um dos nanocompósitos, através dos processos de degradação que ocorrem para as duas atmosferas analisadas, a inerte e a oxidante, como indicado anteriormente.

A tabela 9 apresenta os resultados obtidos, em relação ao conteúdo de SBA-15, para os materiais em estudo. Inicialmente, para algumas amostras não foram encontrados resultados concordantes, assim sendo realizaram-se repetições de modo obter uma informação mais confiável.

**Tabela 9** – Resultados de TGA para os nanocompósitos em estudo.

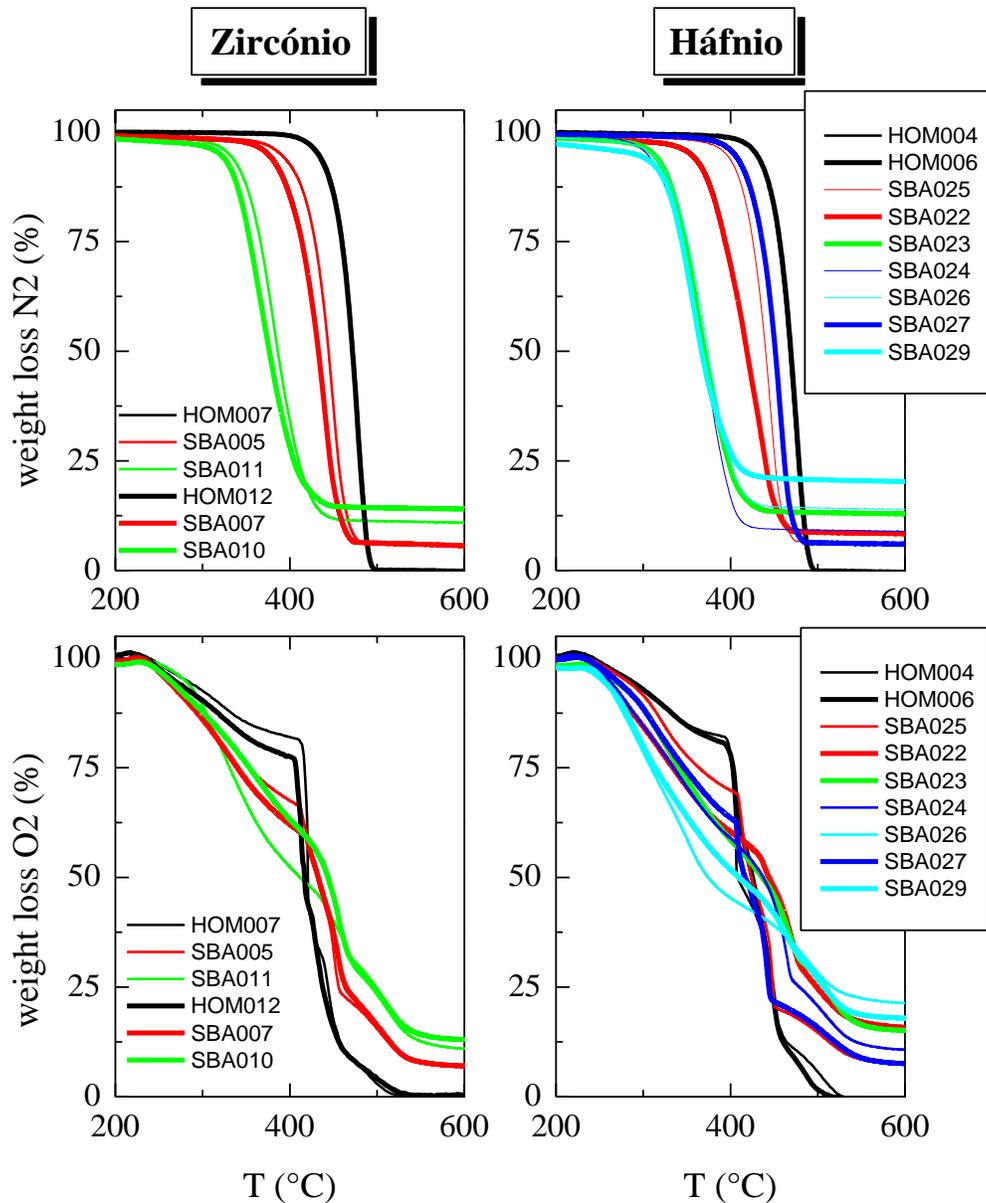
Amostra			% SBA-15 TEÓRICO	O <sub>2</sub> (% m/m)	N <sub>2</sub> (% m/m)	O <sub>2</sub> (% m/m)	N <sub>2</sub> (% m/m)	Conteúdo SBA-15 final (% m/m)
<b>Zircônio</b>	<b>Método</b>	<b>Al/Mt</b>				Repetições		
ASC-SBA-005	SBA-MAO	500	9,9	6,4	5,7			6,0
ASC-SBA-007	SBA-MAO	5000	9,4	7,1	5,3			6,2
ASC-SBA-011	PA	500	12,7	10,9	10,9			10,9
ASC-SBA-010	PA	5000	10,6	13,1	13,7			13,4
<b>Háfnio</b>								
ASC-SBA-025	SBA-MAO	500	9,1	7,4	6,0			6,7
ASC-SBA-028	SBA-MAO	500	17,5	11,6	12,2			11,9
ASC-SBA-022	SBA-MAO	5000	8,8	16,0	11,6	10,7	8,4	10,2
ASC-SBA-023	SBA-MAO	5000	14,0	15,0	12,8			13,9
ASC-SBA-024	PA	500	9,3	10,3	9,1			9,7
ASC-SBA-026	PA	500	16,7	21,7	18,0	7,4	14,0	17,9
ASC-SBA-027	PA	5000	8,7	7,8	5,7			6,7
ASC-SBA-029	PA	5000	14,1	5,7	12,2	17,9	20,2	14,0

A quantidade de SBA-15 para os nanocompósitos sintetizados com uma razão Al/Mt de 500, independentemente do metal de transição do catalisador e do método de imobilização usado, é sempre menor do que o valor para o conteúdo teórico esperado. Para a razão Al/Mt de 5000 já não se verifica nenhuma tendência.

Na figura 20 encontram-se as curvas de termogravimetria para as duas atmosferas dos nanocompósitos para os dois sistemas, bem como os correspondentes homopolímeros. O processo de degradação em atmosfera inerte ocorre numa única fase. Para os nanocompósitos que possuem um elevado teor de SBA-15, observa-se uma pequena etapa de degradação a baixas temperaturas. Em meio oxidante, o mecanismo é muito mais complexo e ocorre em várias etapas, isto acontece devido à presença de oxigênio no ar, que favorece a formação de espécies intermediárias distintas para cada gás utilizado.

No processo de decomposição em atmosfera inerte pode visualizar-se que as amostras sintetizadas com zircônio são dependentes do conteúdo de SBA-15. Observa-se também que os homopolímeros são os materiais mais estáveis desde o início até ao final da degradação, seguido dos nanocompósitos ASC-SBA-005 e ASC-SBA-007, referidos no gráfico como SBA007 e SBA005, respectivamente, por razões de espaço, os seus conteúdos encontram-se em redor de 6 % em peso de SBA-15. Por último, os híbridos ASC-SBA-011 e ASC-SBA-010, denominados como SBA011 e SBA010,

respectivamente. Esta característica evidencia o efeito de que o SBA-15 actua como promotor de reacções de decomposição, tal como descrito na literatura [13, 14, 20]. Outra variável existente entre estes nanocompósitos para além da diferença no conteúdo de SBA-15, é o método de impregnação utilizado. Verificou-se também que, para estas condições experimentais, a razão A/Zr de 500 conduz a nanocompósitos ligeiramente mais estáveis que os produzidos para uma razão de 5000. É de notar que não se observaram variações significativas destes nanocompósitos para as amostras de referência.



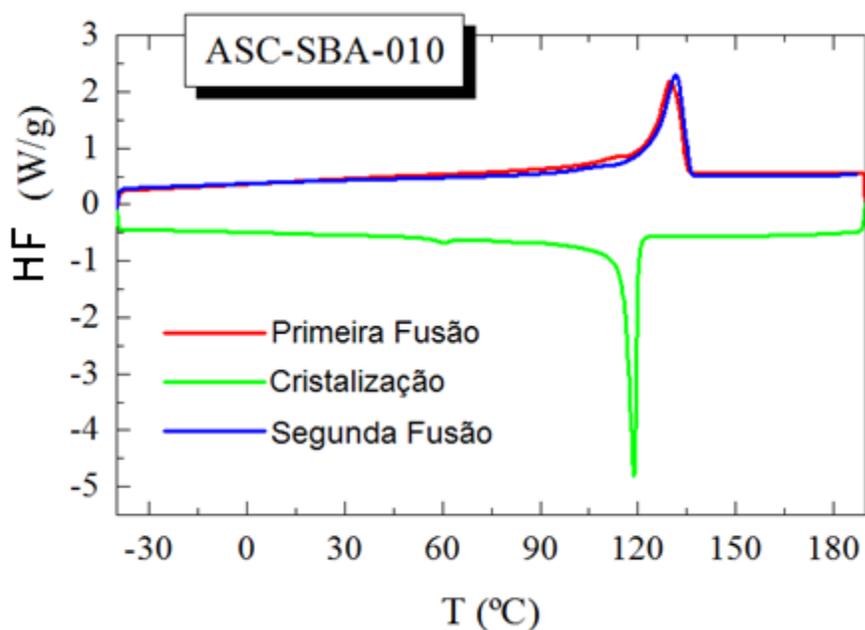
**Figura 20** – Decomposição das amostras em estudo para atmosfera inerte e oxidante para os dois catalisadores.

No processo de decomposição para atmosfera oxidante, as amostras sintetizadas com o catalisador de zircónio degradam a temperaturas significativamente inferiores do que para atmosfera inerte. Visualiza-se que os homopolímeros são mais estáveis no primeiro mecanismo de decomposição, enquanto que para o segundo processo a perda de massa é bastante considerável. Para os nanocompósitos com baixo conteúdo de SBA-15 e para as amostras homogéneas, para a razão Al/Zr de 500 observa-se que o material estabilizada mais rapidamente do que para a razão de 5000. Esta tendência não se verifica para os híbridos com um conteúdo de sílica mesoporosa superior, mas também é de ter em conta que existe entre eles uma variação no método de impregnação.

Para os materiais preparados com o catalisador de háfnio, para a atmosfera inerte, verifica-se novamente que o teor de SBA-15 é o parâmetro principal em relação à estabilidade, assim as amostras homogéneas são as mais estáveis. O híbrido ASC-SBA-025, obtido através do método SBA-MAO com uma razão Al/Hf de 500 é mais estável que as amostras ASC-SBA-022 e ASC-SBA-023 com uma razão de 5000. Os nanocompósitos, preparados com o método PA, degradam simultaneamente, excepto a amostra ASC-SBA-027 que é mais estável devido ao seu menor conteúdo em SBA-15. Para a atmosfera oxidante verifica-se que os nanocompósitos se correlacionam correctamente com os conteúdos de SBA-15 para as diferentes amostras. Observa-se novamente um mecanismo de várias etapas, sendo os homopolímeros os materiais cujo primeiro estado de decomposição tem lugar a maiores temperaturas apresentando uma menor perda de massa. Verifica-se também, em relação aos nanocompósitos, para esta mesma atmosfera, o maior conteúdo de SBA-15 dá origem a uma degradação mais acentuada na primeira etapa de decomposição.

### **5.1.2 Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)**

A figura 21 representa, como exemplo, os resultados encontrados para o híbrido ASC-SBA-010 durante o ensaio de DSC. Como já se referido anteriormente, realizou-se primeiro um ensaio de aquecimento (curva vermelha no gráfico) que fornece informação sobre as transições existentes nas amostras processadas em forma de filme. Depois de o material já estar fundido, efectua-se um arrefecimento (curva verde) a uma velocidade de 10 °C/min, velocidade esta que é menor do que a aplicada no processo idêntico na prensa, estima-se que esta ronde os 80 °C/min. Por último o segundo processo de aquecimento (curva azul) das entidades geradas no arrefecimento controlado.



**Figura 21** – Ensaio de DSC, aquecimento, arrefecimento e segundo aquecimento para o nanocompósito ASC-SBA-010 realizado a 10 °C/min.

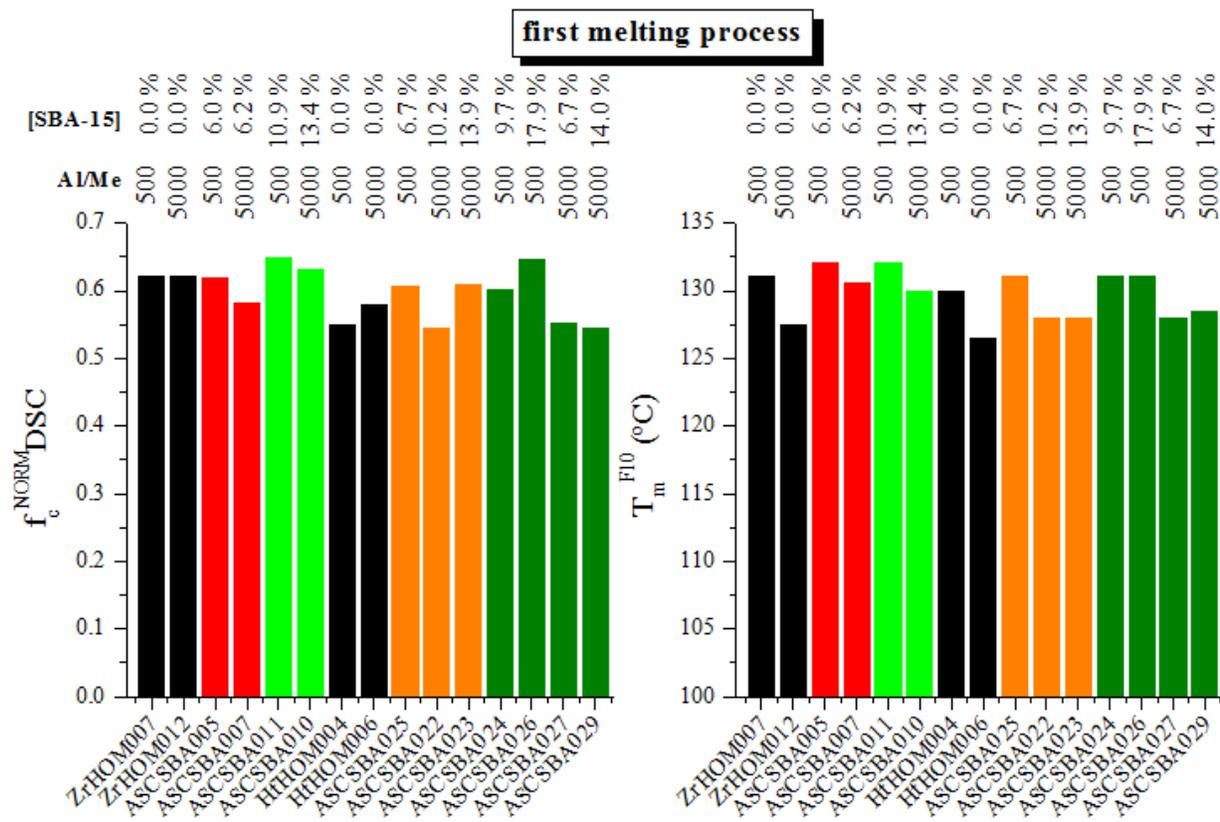
Os ciclos de aquecimento mostram um processo endotérmico principal, cujo máximo se encontra em torno dos 130 °C sobreposto com um pico de muito menor intensidade localizada em torno dos 110 °C. Esta saliência é mais evidente no primeiro aquecimento do que no segundo. A maior banda está associada à fusão de cristais regulares de polietileno, enquanto que a saliência localizada a temperaturas mais baixas é atribuída às cadeias de cristais de PE que se encontram no interior dos tubos de SBA-15. Estes últimos cristais são menores que os das cadeias de polietileno exteriores, e assim sendo fundem a temperaturas inferiores como resultado do fenómeno de confinamento, uma vez que o seu crescimento é restringido ao tamanho dos ditos canais. O volume poroso e o maior diâmetro de poros desta sílica mesoporosa em relação à MCM-41, faz com que estes cristais sejam de maior tamanho que os gerados por MCM-41 e fundam a temperaturas entre 30 a 40 °C mais elevadas. [13]

No ciclo de arrefecimento são também observados dois processos, neste caso visualiza-se um pico exotérmico principal em torno de 119 °C e outro de pequena intensidade. Este último poderá estar relacionado com a formação de pequenos cristais no interior dos canais da sílica mesoporosa. Estas características para o nanocompósito ASC-SBA-010 são comuns a todas as amostras, excepto para os homopolímeros. Estes não apresentam o pico de menor intensidade, uma vez que não contêm SBA-15 para que possam crescer pequenos cristais que fundam a temperaturas mais baixas que o máximo de fusão.

A tabela 10 apresenta um resumo das temperaturas de fusão e cristalização, entalpias e fração cristalina obtidas em experiências de DSC para as amostras referência e para os nanocompósitos. Para uma melhor compreensão da discussão de resultados, recorda-se também os conteúdos de SBA-15 estimados a partir dos ensaios de TGA. A Figura 22 apresenta os valores normalizados de cristalinidade e de temperaturas fusão para o primeiro ciclo de aquecimento para os nanocompósitos e seus respectivos homopolímeros de referência. Estes gráficos não apresentam os resultados para a amostra ASC-SBA-028, uma vez que esta apresentava valores relativamente baixos e não concordantes com os restantes.

**Tabela 10** – Resumo das características fornecidas pelo DSC. Os valores de entalpia dos para os diferentes processos são os obtidos directamente das curvas calorimétricas, ou seja não estão normalizados ao conteúdo real de polietileno para cada nanocompósito.

Amostra			1ª Fusão				Cristalização				2ª fusão				
Zircónio	Método	Al/Mt	$\Delta H$ (J/g)	$T_m$	$f_c$	$f_c^{NORM}$	$\Delta H$ (J/g)	$T_c$	$f_c$	$f_c^{NORM}$	$\Delta H$ (J/g)	T	$f_c$	$f_c^{NORM}$	TGA
<b>Zr-HOM-007</b>	Homog	500	179,8	131,0	0,62	0,62	182,7	118,5	0,63	0,63	182,7	133,0	0,63	0,63	0,0
<b>Zr-HOM-012</b>	Homog	5000	179,4	127,5	0,62	0,62	185,6	117,0	0,64	0,64	185,6	129,5	0,64	0,64	0,0
<b>ASC-SBA-005</b>	SBA-MAO	500	168,9	132,0	0,58	0,62	161,0	119,0	0,56	0,59	161,0	133,0	0,56	0,59	6,0
<b>ASC-SBA-007</b>	SBA-MAO	5000	158,3	130,5	0,55	0,58	145,2	118,5	0,50	0,54	145,2	132,0	0,50	0,54	6,2
<b>ASC-SBA-011</b>	PA	500	167,4	132,0	0,58	0,65	142,7	118,5	0,49	0,56	142,7	133,0	0,49	0,56	10,9
<b>ASC-SBA-010</b>	PA	5000	158,6	130,0	0,55	0,63	142,9	118,5	0,49	0,57	142,9	131,5	0,49	0,57	13,4
<b>Háfnio</b>															
<b>Hf-HOM-004</b>	Homog	500	158,2	130,0	0,55	0,55	165,3	117,0	0,57	0,57	165,3	131,5	0,57	0,57	0,0
<b>Hf-HOM-006</b>	Homog	5000	168,2	126,5	0,58	0,58	173,6	116,5	0,60	0,60	173,6	128,5	0,60	0,60	0,0
<b>ASC-SBA-025</b>	SBA-MAO	500	163,9	131,0	0,57	0,61	155,5	118,0	0,54	0,58	155,5	132,5	0,54	0,58	6,7
<b>ASC-SBA-028</b>	SBA-MAO	500	115,3	131,0	0,40	0,45	103,3	118,5	0,36	0,41	103,3	132,5	0,36	0,41	11,9
<b>ASC-SBA-022</b>	SBA-MAO	5000	141,9	128,0	0,49	0,55	125,6	117,5	0,43	0,48	125,6	129,5	0,43	0,48	10,2
<b>ASC-SBA-023</b>	SBA-MAO	5000	151,7	128,0	0,52	0,61	133,0	117,5	0,46	0,54	133,0	129,5	0,46	0,54	13,9
<b>ASC-SBA-024</b>	PA	500	157,8	131,0	0,54	0,60	139,6	117,5	0,49	0,54	139,6	132,0	0,49	0,54	9,7
<b>ASC-SBA-026</b>	PA	500	154,0	131,0	0,53	0,65	136,3	118,0	0,47	0,55	136,3	132,5	0,47	0,55	17,9
<b>ASC-SBA-027</b>	PA	5000	149,1	128,0	0,51	0,55	139,7	117,5	0,48	0,52	139,7	129,5	0,48	0,52	6,7
<b>ASC-SBA-029</b>	PA	5000	135,7	128,5	0,47	0,54	116,0	117,5	0,40	0,47	116,0	129,5	0,40	0,47	14,0



**Figura 22** – Gráficos resumo de frações cristalinas ( $f_c^{NORM}$ ) e temperaturas de fusão ( $T_m$ ) para a primeira fusão (F10), obtidas em DSC.

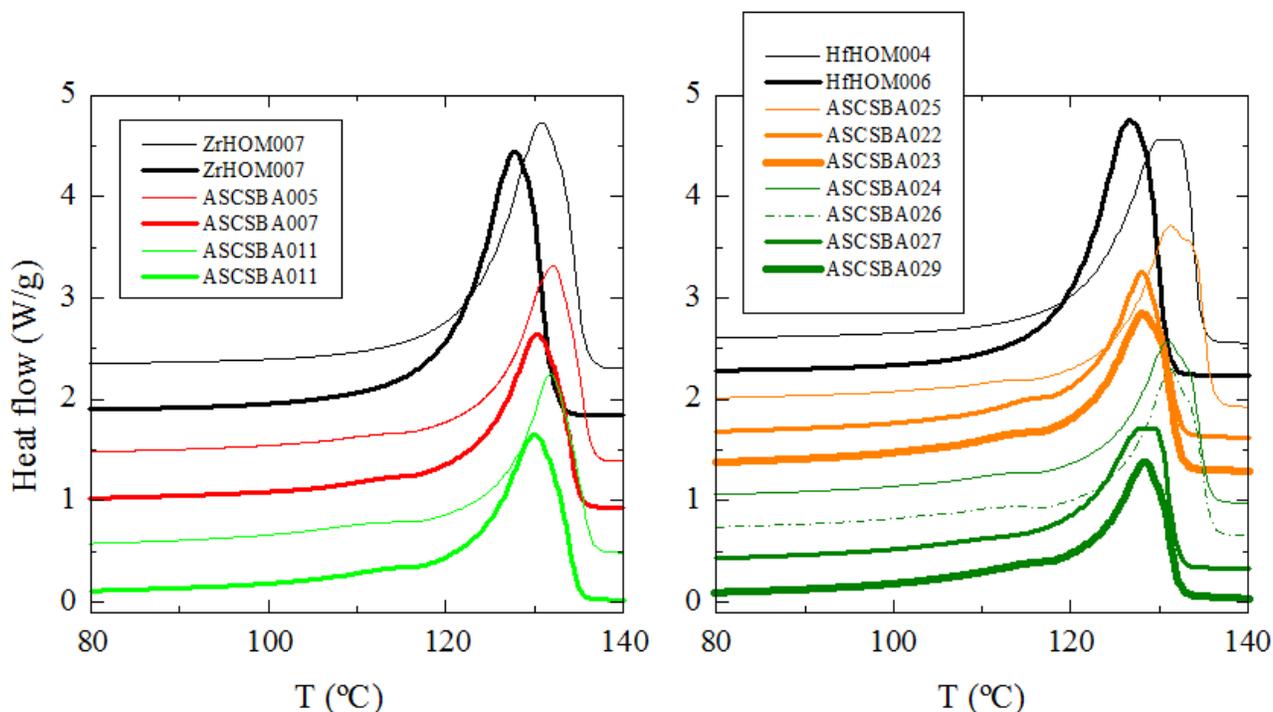
Os resultados mostram uma característica comum para todas as amostras, independentemente do catalisador utilizado e da presença de SBA-15, as amostras com uma razão Al / Mt = 500 exibem  $T_m$  superiores aos observados para as amostras preparadas com uma razão de 5000. A dependência da  $T_c$  com a razão Al / Mt é menor e os materiais obtidos a 5000 apresentam valores inferiores ou iguais aos sintetizados com uma razão de 500.

Para as amostras de Zircônio existe uma relação para a mesma razão Al/Zr e métodos distintos, verifica-se um aumento da fracção cristalina para as amostras de PA. Por comparação com as amostras homogêneas observa-se que as que as temperaturas de primeira fusão aumentam nos nanocompósitos, mas a diferença não é muito significativa, quanto à fracção cristalina normalizada, esta não sofre grande alteração.

Para as amostras de Háfio observa-se de uma forma geral, que os nanocompósitos sintetizados com uma razão Al/Mt de 500 apresentam um aumento da  $f_c^{NORM}$  e da  $T_m$  para a primeira fusão. No entanto, não existe uma relação evidente para a razão de 5000, verifica-se apenas que o teor de SBA-15 e o método de impregnação tem alguma influência.

No caso da cristalização, comparando os dois sistemas com as suas respectivas amostras homogéneas verifica-se um ligeiro aumento da temperatura ( $T_c$ ), ou seja, para os nanocompósitos a cristalização ocorre mais cedo indicando a presença de SBA-15. Infere-se assim que esta sílica mesoporosa está a funcionar como agente nucleante do polietileno envolvente, favorecendo a sua cristalização. Nos nanocompósitos observa-se ainda uma diminuição da cristalinidade, mais acentuada ou não dependendo do conteúdo de SBA-15, quando comparada com a obtida no primeiro processo de fusão. Este facto pode estar relacionado com a formação de cristais no interior dos canais. A formação destes cristais não é feita no curso dos ensaios dinâmicos de DSC, mas estes podem desenvolver-se com o tempo à temperatura ambiente.

A figura Figura 23 – Termogramas DSC para o primeiro processo de fusão dos nanocompósitos em estudo. apresenta os termogramas DSC obtidos para as amostras na primeira fusão. Desta figura deduz-se que a entalpia envolvida no processo de fusão é inversamente dependente do conteúdo de SBA-15, uma vez que existe um aumento desta quando se diminui a área. Esta característica deve-se ao facto do fluxo de calor não ter sido normalizado pela quantidade efectiva de polímero em cada uma das amostras. Nesta figura evidencia-se que as amostras sintetizadas com Háfio apresentam uma certa bimodalidade, ou seja assimetria dos picos endotérmicos de fusão, facto este que indica que a distribuição de tamanhos dos cristais é menos homogénea para estas amostras do que para as preparadas com Zircónio.



**Figura 23** – Termogramas DSC para o primeiro processo de fusão dos nanocompósitos em estudo.

Para os resultados de DSC, infere-se assim que as amostras de Zircónio em geral, exibem maiores valores de  $T_m$ ,  $T_c$  e  $f_c$  em comparação com as amostras de Háfio para os dois métodos de imobilização. Estas características podem atribuir-se à diferença de peso molecular no polímero formado. As amostras Zircónio apresentam consequentemente um maior número de cristais, bem como cristalites de maior tamanho mas com uma distribuição mais uniforme. Para os dois sistemas  $Cp_2ZrCl_2/MAO$  e  $(nbutilCp)_2HfCl_2/MAO$  a razão  $Al/Mt=500$  conduz a maiores  $T_m$  e  $T_c$ . Embora a quantidade de SBA-15 não seja o factor principal que afecta a localização de  $T_m$  e  $f_c$ , a presença desta sílica mesoporosa observa-se no pico largo aproximadamente a 110 °C. A intensidade deste pico aumenta com um aumento do conteúdo de SBA, uma vez que é atribuído às cadeias PE presentes no interior dos canais. A  $f_c$  e a temperatura da segunda fusão diminuem para as amostras com valores mais altos de carga mesoporosa. Isto pode dever-se às cadeias poliméricas presentes nos canais de SBA-15 que sofrem um efeito de confinamento significativo o que faz com que haja um retardamento da cristalização no processo de arrefecimento.

## 5.2 Estudo da estrutura cristalina

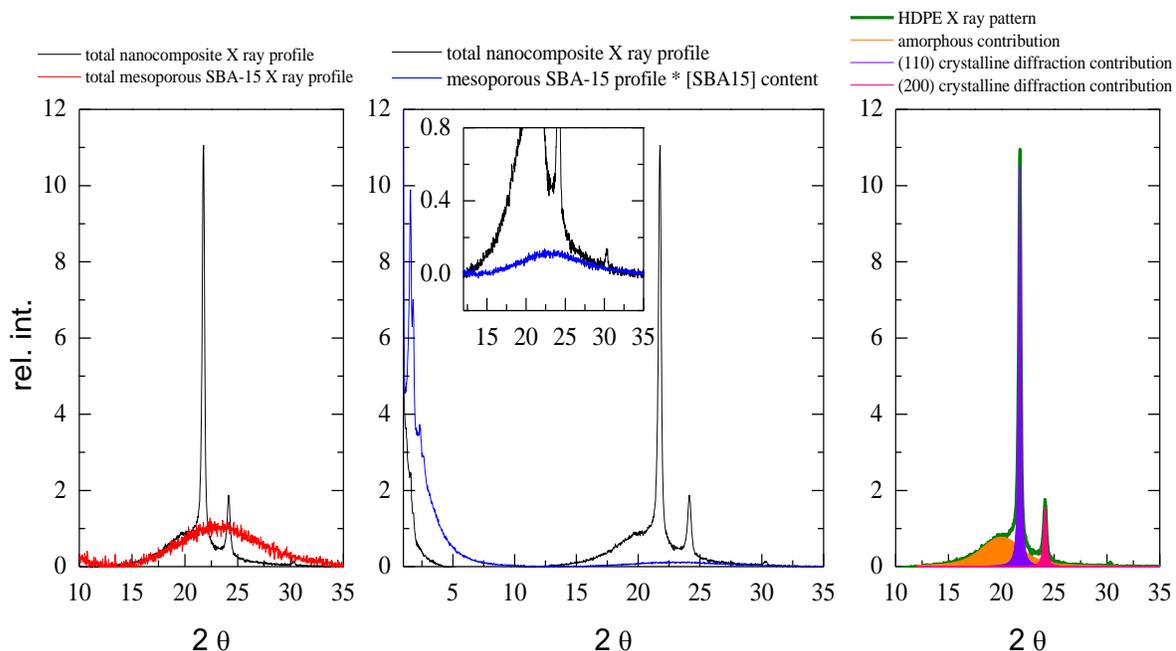
### 5.2.1 Difracção de Raios-X

Esta técnica é bastante útil para a caracterização estrutural de polímeros semicristalinos, tais como o polietileno. Além disso, a incorporação de SBA-15 no nanocompósito também pode ser detectada qualitativamente por difracção de Raios-X devido ao perfil característico que esta sílica mesoporosa apresenta como consequência do ordenamento hexagonal dos seus canais que conformam a sua estrutura mesoporosa.

O polietileno é um polímero semicristalino que em condições normais cristaliza numa célula ortorrômbica. Esta caracteriza-se por apresentar difracções distintas, a 110 e a 200 localizadas a 21 e 23°, respectivamente, a 2 $\theta$  (radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda=0,1542$  nm)). A partir do seu perfil de difracção pode-se deduzir características da sua estrutura cristalina como o tipo de célula, o grau de cristalinidade e a perfeição das cristalites. A percentagem de cristais pode ser determinada através da consideração do modelo das duas fases: amorfa e cristalina. O conhecimento da fase amorfa permite quantificar a contribuição cristalina à temperatura ambiente, no entanto há polímeros que devido à sua elevada capacidade de cristalização nunca conseguem obter um estado amorfo, como o caso do polietileno. Logo a estimativa do seu conteúdo cristalino pode realizar-se por decomposição matemática do seu difractograma na componente amorfa e das distintas difracções. A proporção desta fase cristalina depende assim das características moleculares da cadeia polimérica impostas durante o processo sintético e da história térmica aplicada ao material durante o seu processamento.

Os materiais em estudo apresentam uma complexidade adicional. A SBA-15 possui a largo alcance um ordenamento provocado pela estrutura hexagonal ordenada dos seus canais, e a baixo alcance é um material totalmente amorfo, ou seja apresenta uma auréola isotrópica que coincide com o intervalo angular no perfil de difracção do polietileno. Assim, a correcta determinação da fracção cristalina do polietileno requer a subtracção da contribuição da auréola de SBA-15 do difractograma total. A figura 24 resume o processo. A representação da esquerda mostra o perfil de difracção do nanocompósito e da SBA-15, a auréola amorfa. Este é redimensionado ao peso do conteúdo de SBA-15 existente no híbrido específico (representação central) antes de se proceder à subtracção do difractograma total. Deste modo, dispõem-se do unicamente do perfil de difracção do polietileno (representação da direita) para que em seguida se proceda à decomposição e estimativa do teor de cristalinidade a partir da equação:

$$f_c = \frac{[100 - (\text{área amorfo})]}{100}$$



**Figura 24** – Esquema resumo de normalização dos difractogramas de RX da estrutura mesoporosa SBA-15 e um exemplar de nanocompósito.

As figuras 25 e 26 mostram os perfis de difracção representados pelos diferentes nanocompósitos sintetizados utilizando os dois catalisadores. A tabela 11 contém os resultados dos valores numéricos para a  $f_c^{RX}_{NORM}$ , assim como a comparação destes com os valores obtidos por DSC,  $f_c^{DSC}_{NORM}$ , durante o primeiro processo de fusão. Observa-se, por um lado, a estrutura da sílica porosa hexagonal (a baixos ângulos do difractograma) e que esta mantém a integridade após a polimerização. Por outro lado, a intensidade das difracções cristalinas da célula ortorrômbica são menores nos nanocompósitos com elevados conteúdos de SBA-15, isto sucede, porque os padrões de DRX exibidos nestas figuras são os originais, ou seja, não são os padrões únicos de polietileno.

Observa-se que os valores de  $f_c^{RX}_{NORM}$  para as várias amostras da Tabela 11 são muito semelhantes entre si e inferiores aos das amostras homogéneas. Comparativamente com os dados por DSC, verifica-se que os valores de  $f_c^{RX}_{NORM}$  são sempre inferiores. Esta diferença poderá ser justificada pelo facto de que a difracção de Raios-X não detecta as cristalites de PE que se encontram no interior dos canais de SBA-15, obtendo-se um valor inferior ao real [13]. Estes cristais contabilizam-se nos resultados de DSC a partir da área do pico endotérmico por volta de 110-115 °C.

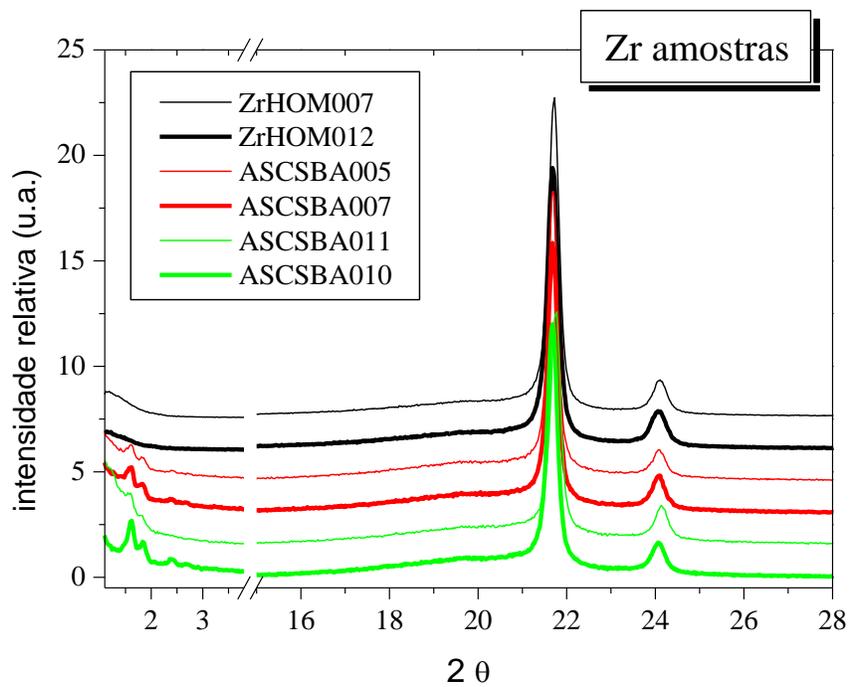
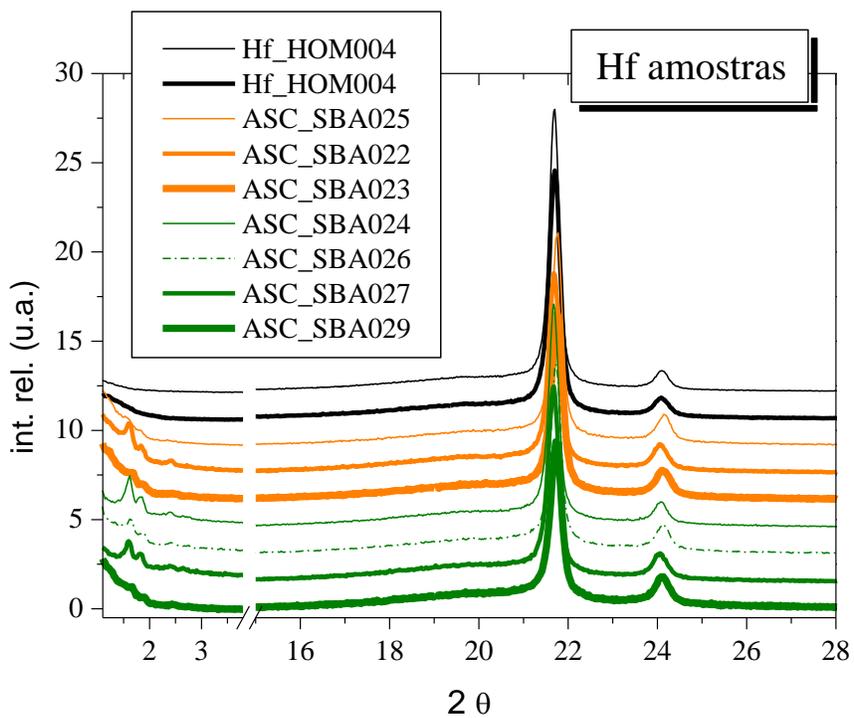


Figura 25 – Difractogramas RX para os nanocompósitos obtidos pelo sistema  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ .



**Figura 26** - Difractogramas RX para os nanocompósitos obtidos pelo sistema  $(n\text{ButilCp})_2\text{HfCl}_2/\text{MAO}$ .

**Tabela 11** – Cristalinidade por RX normalizada ( $f_c^{\text{RX}_{\text{NORM}}}$ ) em comparação com a cristalinidade calculada por DSC ( $f_c^{\text{DSC}_{\text{NORM}}}$ ) para os nanocompósitos em estudo.

Amostra					
Zircónio	Método	Al/Mt	TGA	$f_c^{\text{RX}_{\text{NORM}}}$	$f_c^{\text{DSC}_{\text{NORM}}}$
Zr-HOM-007	Homogéneo	500	0,0	0,63	0,62
Zr-HOM-012	Homogéneo	5000	0,0	0,61	0,62
ASC-SBA-005	SBA-MAO	500	6,0	0,54	0,62
ASC-SBA-007	SBA-MAO	5000	6,2	0,53	0,58
ASC-SBA-011	PA	500	10,9	0,52	0,65
ASC-SBA-010	PA	5000	13,4	0,54	0,63
Háfio					
Hf-HOM-004	Homogéneo	500	0,0	0,58	0,55
Hf-HOM-006	Homogéneo	5000	0,0	0,59	0,58
ASC-SBA-025	SBA-MAO	500	6,7	0,57	0,61
ASC-SBA-022	SBA-MAO	5000	10,2	0,52	0,55
ASC-SBA-023	SBA-MAO	5000	13,9	0,54	0,61
ASC-SBA-024	PA	500	9,7	0,52	0,60
ASC-SBA-026	PA	500	17,9	0,52	0,65
ASC-SBA-027	PA	5000	6,7	0,49	0,55
ASC-SBA-029	PA	5000	14,0	0,50	0,54

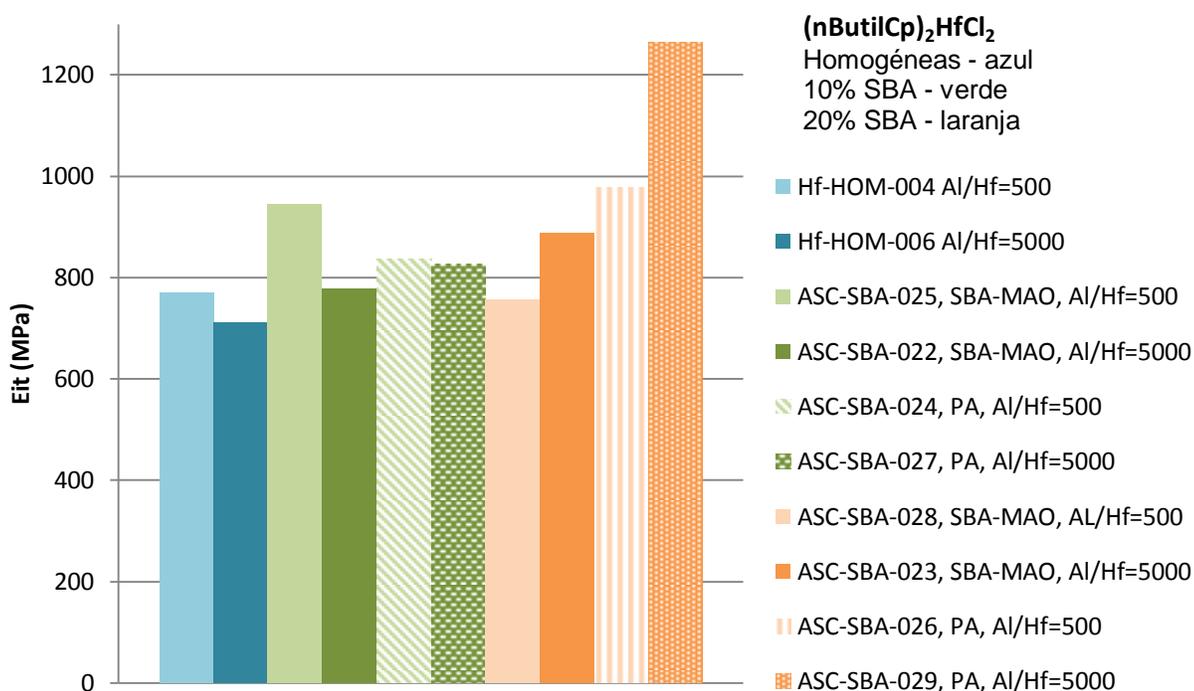
### 5.3 Estudo das propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos foram analisadas recorrendo à medição da indentação e através de ensaios de tracção, de modo a avaliar os efeitos da composição do suporte e do método de impregnação utilizados.

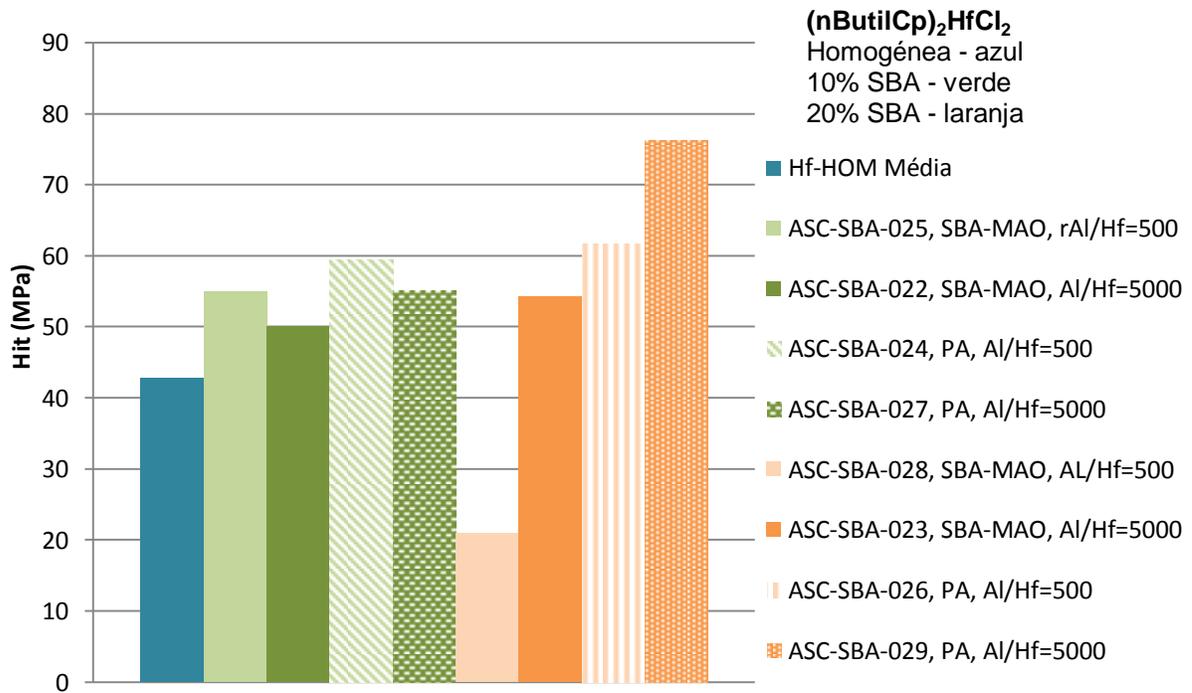
### 5.3.1 Indentação (I)

A dureza de um material traduz-se como a resistência à penetração da sua superfície. A determinação desta propriedade consiste basicamente em monitorizar as dimensões de impressão (indentação) resultante da penetração de um indentador na superfície do material. A medição é feita em pequena profundidade numa zona superficial da amostra e esta relacionada com as propriedades mecânicas globais do material, permitindo avalia-las rapidamente e de forma não destrutiva, reflectindo também propriedades da superfície do material.

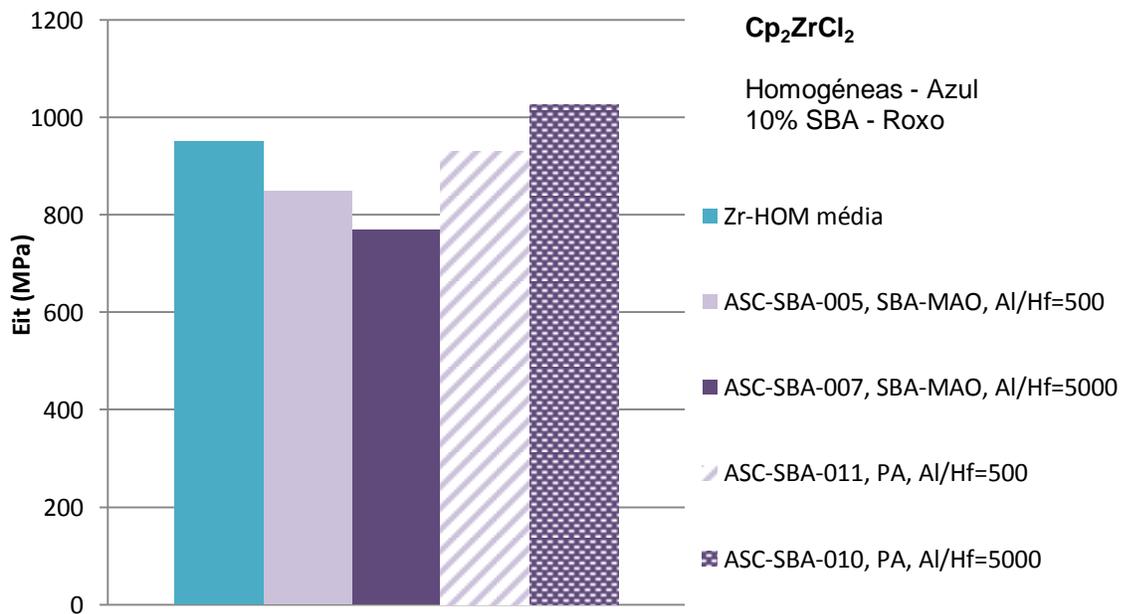
As figuras 27 a 30 apresentam os resultados obtidos para o módulo da microdureza para os nanocompósitos em estudo.



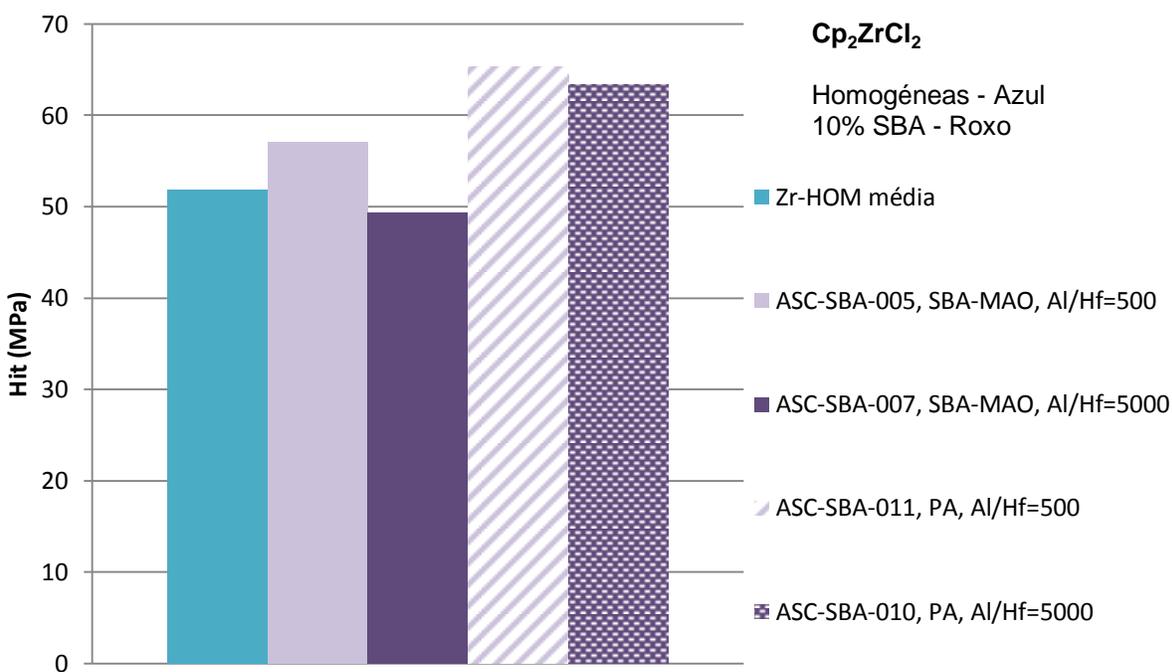
**Figura 27** – Valores do módulo de microdureza para o sistema  $(n\text{ButilCp})_2\text{HfCl}_2/\text{MAO}$  das amostras de referência e dos nanocompósitos.



**Figura 28** - Valores de microdureza para o sistema  $(n\text{ButilCp})_2\text{HfCl}_2/\text{MAO}$  das amostras de referência e dos nanocompósitos.



**Figura 29** - Valores do módulo de microdureza para o sistema  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  das amostras de referência e dos nanocompósitos.



**Figura 30** - Valores de microdureza para o sistema  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  das amostras de referência e dos nanocompósitos.

Para o sistema  $(n\text{butilCp})_2\text{HfCl}_2/\text{MAO}$ , as amostras mais rígidas são as que apresentam maior percentagem de SBA-15, o que seria de esperar, devido ao seu efeito de reforço, excepto para as amostras ASC-SBA-025 e ASC-SBA-029 que apresentam um valor mais elevado do que espectável, figura 27. Conclui-se que para este sistema os nanocompósitos produzidos pela impregnação directa do catalisador com o suporte (PA) apresentam os valores mais elevados. A causa pode ter sido o facto de nestas condições de tratamento, a fase activa ter-se ligado fortemente ao suporte. Comparando os resultados com a média de valores das amostras homogéneas verifica-se que esta apresenta o valor mais baixo de todos, o que seria de esperar, mas a diferença não é muito significativa. No gráfico 28 verifica-se que o valor da amostra ASC-SBA-028 está muito abaixo do esperado, revelando a heterogeneidade desta amostra.

No que diz respeito ao sistema  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  a amostra ASC-SBA-010 apresenta o valor mais alto, como esperado, uma vez que apresenta um maior conteúdo de SBA-15, figura 29. A média das amostras homogéneas situa-se acima das medições das restantes, apesar de ter sido efectuada através do mesmo procedimento. Verifica-se também neste caso que os nanocompósitos originados por impregnação directa apresentam valores mais vantajosos, apesar das variações não serem muito significativas.

Infere-se assim que a rigidez aumenta com a incorporação de carga mesoporosa (apenas para o sistema (nbutilCp)<sub>2</sub>HfCl<sub>2</sub>/MAO) e também para um aumento da quantidade desta para ambos os sistemas.

Os valores apresentados resultam da média de várias medições, com um espaçamento de 10 µm entre si, numa secção do filme de nanocompósito.

Existem poucos dados de microdureza para materiais compósitos de matriz polimérica para o caso em estudo. A espessura dos filmes obtidos é de cerca de 150 µm, podendo ser insuficiente para estimar esta medida, devido ao facto de se ter que pegar a amostra a uma lamela de vidro. Este acontecimento unido a uma certa heterogeneidade que possa existir em algumas amostras pode ser responsável por estes resultados de indentação. Resultados estes que não apresentem variações significativas e tendências muito visíveis.

### 5.3.2 Ensaio de tensão-deformação

Os ensaios de tensão-deformação são ensaios pensados, *a priori*, para materiais elástico-plásticos (metais e cerâmicos), mas tem muita importância num ponto de vista prático para os materiais viscoelásticos, tais como os polímeros, sendo os ensaios mecânicos os mais importantes. Os diagramas de tensão-deformação obtêm-se, submetendo o material a ensaios de tracção, onde uma proveta com dimensões normalizadas é deformada a velocidade constante, registando o esforço necessário para esticar o material e a deformação deste. Os diagramas fornecem informação sobre a rigidez (módulo de Young), ponto de fluência (a partir da deformação permanente), resistência à tracção e a tenacidade, estas duas últimas magnitudes estão relacionadas com a ruptura do material.

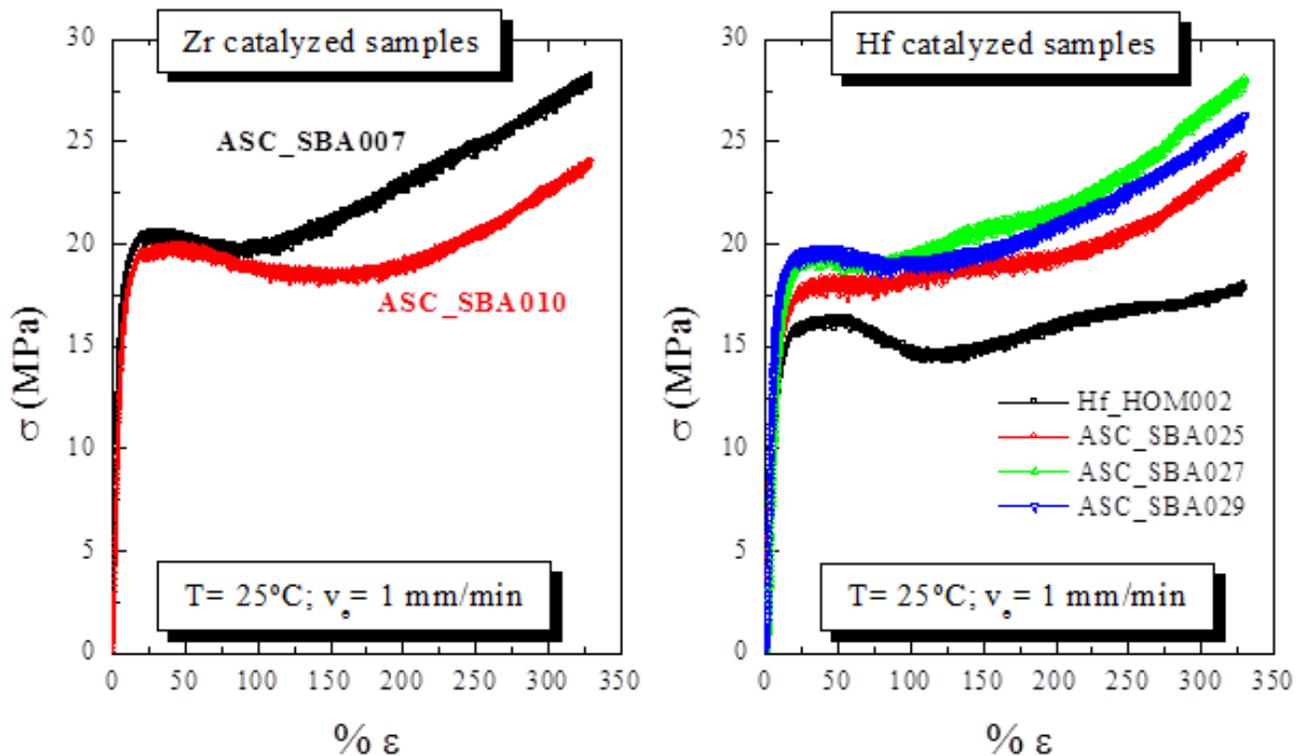
O módulo de Young ou módulo de elasticidade ( $E$ ) é a razão entre a tensão e a deformação na direcção da carga aplicada,  $E = \sigma/\epsilon$ . Sabe-se que este módulo tem relação directa com a rigidez dos materiais, ou seja quanto maior o seu valor, maior a rigidez do material e assim sendo haverá uma menor deformação antes da ruptura.

As seguintes tabelas e gráficos resumem os ensaios de tensão-deformação ( $\sigma$ - $\epsilon$ ) obtidos para os nanocompósitos em estudo, bem como duas amostras homogéneas.

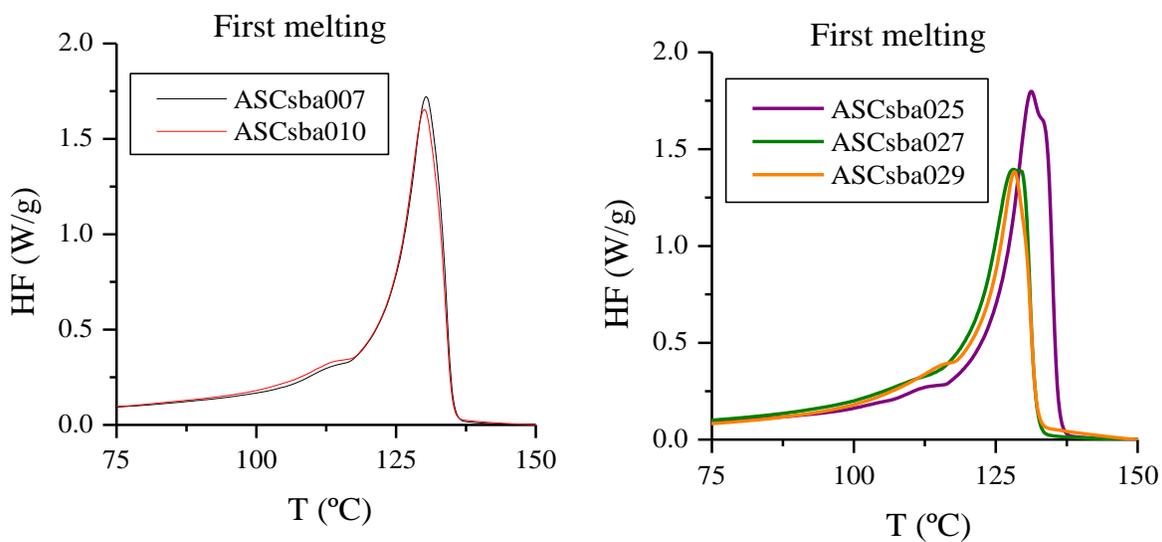
**Tabela 12** – Resultados dos ensaios de tensão-deformação a 25<sup>0</sup>C, com uma velocidade de estiramento de 1mm/min, para os nanocompósitos em estudo.

Amostras	Método Razão Al/Mt	TGA	f <sub>c</sub> <sup>NORM</sup>	E <sup>average</sup> (MPa)	ε <sub>Y</sub> (%)	σ <sub>Y</sub> (MPa)	σ <sub>330%</sub> (MPa)	Load <sup>330%</sup>
<b>Zircônio</b>								
<b>ASC-SBA-007</b>	SBA-MAO 5000	6,2	0,58	400	25	20,7	27,9	8
<b>ASC-SBA-010</b>	PA 5000	13,4	0,63	366	35	20,5	25	7,6
<b>Háfnio</b>								
<b>ASC-SBA-025</b>	SBA-MAO 500	6,7	0,61	312	35	18,2	24,4	6
<b>ASC-SBA-027</b>	PA 5000	6,7	0,55	304	35	19,5	28,2	7,7
<b>ASCSBA029</b>	PA 5000	14	0,54	342	25	19,6	26,3	9,2
<b>Hf-HOM-002</b>	Homog	0	0,56	210	25	15,6	17,2	5,2

Onde E é o módulo de Young ou módulo de elasticidade, σ<sub>Y</sub> a tensão de escoamento (tensão no ponto de fluência), σ<sub>330%</sub> a tensão da deformação final alcançada (330%) e load<sup>330%</sup> é a carga da deformação final alcançada (330%).



**Figura 31** - Resultados dos ensaios de tensão-deformação a 25°C, com uma velocidade de estiramento de 1mm/min, para os nanocompósitos em estudo.



**Figura 32** - Termogramas de DSC normalização com o conteúdo de SBA-15 para a primeira fuão dos nanocompósitos em estudo no ensaio de tensão-deformação.

Ao analisar a tabela 12 e a figura 31 verifica-se que existem diferenças na tensão dos nanocompósitos dependentemente do método de imobilização do metaloceno utilizado.

As diferenças encontradas nas amostras de Zircónio colocam em evidência que a amostra ASC-SBA-007 apresenta um módulo ligeiramente superior ao do nanocompósito ASC-SBA-010 apesar do seu conteúdo em SBA-15 ser muito inferior e existe também uma variação na fracção cristalina. O motivo para este comportamento não espectável na parte elástica da curva do processo de deformação poderia associar-se ao facto de que o método PA parece ser menos eficaz do que o SBA-MAO (razão Al/Mt é a mesma para ambos), no sentido de permitir que o PE cristalize dentro dos canais de SBA-15, como demonstram os resultados de DSC na região de 110-120 °C. A intensidade para a amostra ASC-SBA-010 deveria ser maior do que para a ASC-SBA-007 e não se observa uma diferença significativa, pelo contrário são praticamente da mesma magnitude.

Pela forma das curvas no processo de alongamento verifica-se que o híbrido ASC-SBA-007 possui uma maior capacidade de deformação. Averigua-se também que após o ponto de fluência (caracterizado por  $\epsilon_Y$  e  $\sigma_Y$ ) nesta mesma amostra existe um aumento do esforço para menores deformações. Para a amostra ASC-SBA-010 o alongamento é mais limitado, devido ao maior conteúdo de SBA-15 e à sua maior cristalinidade.

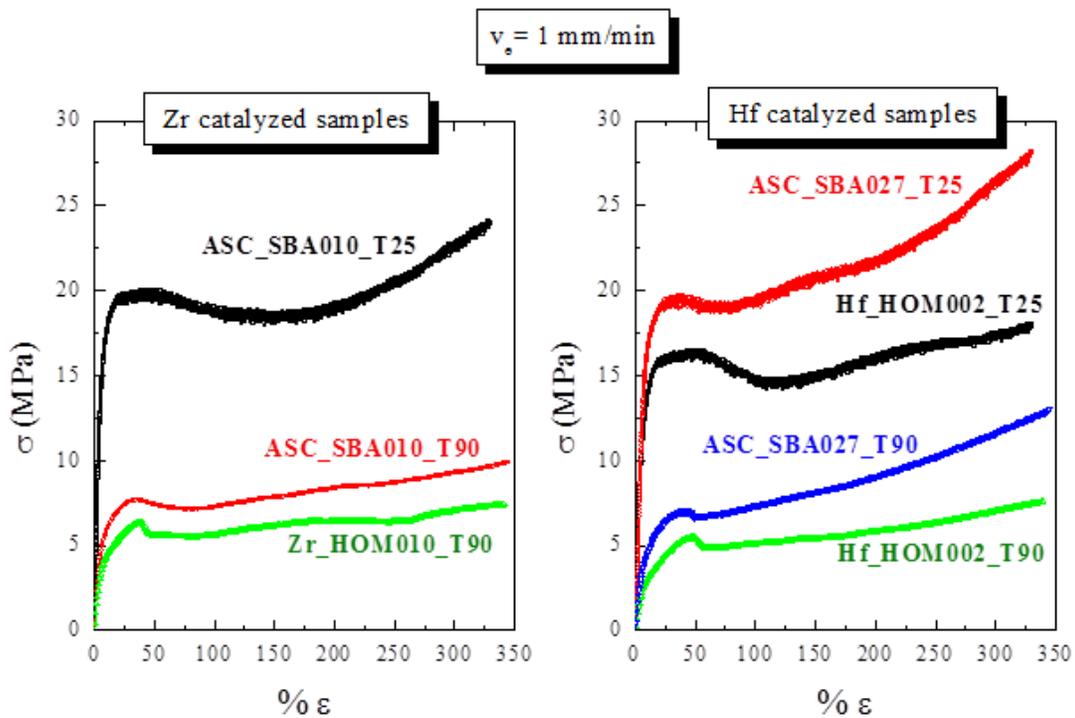
No que respeita às amostras de Háfnio verifica-se que a amostra ASC-SBA-025 apresenta um valor de módulo de Young acima da amostra ASC-SBA-027, mas este facto é justificado pela morfologia cristalina desta amostra. Tendo em conta os restantes parâmetros infere-se também que esta apresenta heterogeneidade. Comparando a amostra homogénea com as restantes, observa-se uma diferença no módulo de elasticidade devido à incorporação de carga mesoporosa. O valor elevado de módulo para a amostra ASC-SBA-029 é comprovado pelo conteúdo elevado de SBA, mas não pelo resto dos parâmetros. Na figura 31, em torno dos 110°C, visualiza-se que a intensidade nos nanocompósitos ASC-SBA-027 e ASC-SBA-029 é praticamente coincidente, apesar de terem uma enorme diferença no conteúdo de SBA-15. Esta ocorrência justifica mais uma vez a reduzida eficiência do método PA no sentido de permitir que o PE cristalize dentro dos canais de SBA-15.

Comparando os dois sistemas verifica-se que os nanocompósitos obtidos através do sistema  $Cp_2ZrCl_2/MAO$  apresentam valores mais elevados de módulo de Young o que indica que uma maior rigidez e uma menor capacidade de deformação a 25°C.

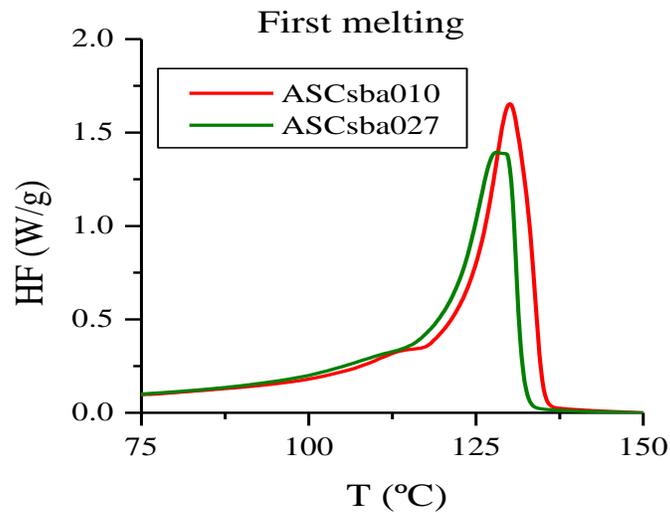
Realizaram-se também ensaios de tensão-deformação a 90 °C que podem ser consultados na seguinte tabela.

**Tabela 13** - Resultados dos ensaios de tensão-deformação a 90 °C, com uma velocidade de estiramento de 1mm/min, para os nanocompósitos em estudo.

Amostras	Método Razão Al/Mt	TGA	$f_c^{NORM}$	E (MPa)	$\epsilon_Y$ (%)	$\sigma_Y$ (MPa)	$\sigma_{330\%}$ (MPa)	load <sup>330%</sup> (N)
<b>Zircônio</b>								
ASC-SBA-010	PA 5000	13,4	0,58	136	35	7,7	9,9	3,3
Zr-HOM-010	Homog	0,0	0,62	88	37,5	6,4	7,4	1,7
<b>Háfnio</b>								
ASC-SBA-027	PA 5000	6,7	0,55	98	35	6,9	13	3,7
Hf-HOM-002	Homog	0	0,56	64	46	5,5	7,6	1,9



**Figura 33** - Resultados dos ensaios de tensão-deformação a 90 °C, com uma velocidade de estiramento de 1mm/min, para os nanocompósitos em estudo. Incorporou-se também as curvas para os ensaios a 25 °C.



**Figura 34** - Termogramas de DSC normalização com o conteúdo de SBA-15 para a primeira fuão dos nanocompósitos em estudo no ensaio de tensão-deformação.

A figura 33 contém também uma amostra homogênea (Zr-HOM-010 e Hf-HOM-002) para ambos os catalisadores, apenas para se visualizar a diferença de deformação entre materiais com a presença de carga mesoporosa.

As diferenças de cristalinidade, o tamanho dos cristais e a uniformidade na distribuição dos tamanhos dos cristais tornam superior o módulo de Young na amostra ASC-SBA-10, embora se esperasse diferenças mais significativas uma vez que apresenta o dobro de conteúdo de SBA-15 em relação à amostra ASC-SBA-027. Novamente, não se observam diferenças apreciáveis nas curvas calorimétricas no conteúdo das cristalites de polietileno dentro dos canais de SBA-15 entre as duas amostras (figura 34).

Comparando agora os ensaios para duas temperaturas distintas, infere-se que os resultados são dependentes desta variável. Observa-se que a 90 °C apresentam um valor do módulo de elasticidade menor, o que implica que os nanocompósitos a esta temperatura deformam-se com uma maior facilidade. Estes resultados tornam-se particularmente importantes a nível prático, uma vez que permite obter um desempenho mecânico melhorado a 25°C sem necessidade de modificar as condições de processamento.

## 5.4 Conclusões

Verifica-se que os nanocompósitos preparados pelos dois métodos de impregnação apresentam estabilidade térmica, quer para a atmosfera inerte quer para oxidante, dependente do conteúdo de carga inorgânica nos materiais finais. Nas amostras com maior conteúdo de SBA-15 a degradação do material inicia-se a temperaturas mais baixas. Este acontecimento é explicado devido ao efeito promotor da sílica mesoporosa no processo de degradamento do PE. É de notar também que as degradações para temperaturas mais altas ocorrem para o método SBA-MAO.

No que respeita à caracterização por DSC conclui-se a razão Al/Mt =500 influencia a temperatura de fusão e cristalização dos nanocompósitos por meio do deslocamento das curvas para temperaturas maiores. Existe um ligeiro aumento da  $T_c$  para os nanocompósitos uma vez que para estes materiais a cristalização ocorre mais cedo indicando a presença de SBA-15. Esta ocorrência pode ser explicada devido ao facto desta sílica mesoporosa estar a funcionar como agente nucleante do PE envolvente. Visualiza-se a presença de um processo endotérmico secundário que ocorre a cerca de 110-115 °C, que esta directamente relacionado com a fusão das cristalites que se encontram no interior dos canais de SBA-15. Constata-se também que um aumento da quantidade de carga mesoporosa conduz a uma diminuição da intensidade dos picos endotérmicos de fusão dos nanocompósitos. Esta ocorrência deve-se a um efeito de diluição do polímero no nanocompósito. Quando aos dois catalisadores, verifica-se que os nanocompósitos sintetizados pelo sistema  $Cp_2ZrCl_2/MAO$  apresentam uma distribuição mais homogénea.

A difracção de Raios-X mostra as duas difracções características (110 e 200) da célula unitária ortorrômbica do PE, bem como uma componente amorfa. Visualiza-se ainda a estrutura ordenada do SBA-15 usado como carga inorgânica na preparação dos nanocompósitos que é mantida no material final. Os valores de  $f_c^{RX}_{NORM}$  para as várias amostras são muito semelhantes entre si, e inferiores aos valores de  $f_c^{DSC}_{NORM}$ , uma vez que para os resultados de DSC há a contabilização dos cristais de PE formados no interior dos canais da sílica mesoporosa.

Quanto à caracterização mecânica dos nanocompósitos, na indentação, o método de PA apresenta sempre os valores mais elevados. Este aumento de rigidez deve-se essencialmente ao incremento da espessura dos cristalites e ao efeito de reforço da carga mesoporosa. Ao comparar as amostras de referência com os nanocompósitos com verifica-se que os valores destes são ligeiramente mais altos, mas sem diferenças muito significativas, o que comprova heterogeneidade dos polímeros.

Para os ensaios de tensão-deformação o método de PA é o menos eficaz, independentemente do sistema e da razão Al/Mt, no sentido de permitir que o PE cristalize dentro dos canais de SBA-15. O sistema  $Cp_2ZrCl_2/MAO$  apresenta valores mais elevados de módulo de Young o que indica que uma menor capacidade de deformação a 25 °C.

No que diz respeito à temperatura, esta influência os resultados para estes ensaios, uma vez que a 90 °C existe um valor de módulo de elasticidade menor o que implica uma maior capacidade de deformação dos nanocompósitos. Infere-se assim que existe um melhor desempenho mecânico a 25 °C o que é bastante importante a nível prático. Por um lado não há necessidade de modificar as condições de processamento dos polímeros e por outro no que respeita as aplicações biomédicas. Neste caso é estritamente importante uma vez que deformações que possa haver são feitas a esta temperatura.



## 6. Conclusões Gerais

Foram estudados dois tipos de catalisadores suportados para a polimerização de etileno, usando duas estratégias de impregnação em SBA-15. Esta análise permitiu concluir que o tipo de suporte, catalisador e o método de preparação utilizado na imobilização deste tem um efeito directo sobre a actividade de polimerização. O uso desta sílica mesoporosa, com um maior diâmetro de poros favorece o confinamento da espécie activa no interior dos seus próprios canais, beneficiando a estabilidade de espécies activas e regulando a actividade através de um efeito selectivo sobre o catalisador MAO. O efeito de confinamento do suporte conduz também a polímeros com morfologia específica. Todas estas características dos SBA-15 revelaram-se particularmente importantes para obter um valor máximo de actividade catalítica na polimerização de etileno. O conhecimento do comportamento catalítico dos sistemas  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  e  $(\text{nButilCp})_2\text{HfCl}_2/\text{MAO}$  na polimerização de etileno torna também possível a utilização de materiais mesoporosos do tipo SBA-15 como carga inorgânica na preparação de nanocompósitos por polimerização *in situ*.

Comprova-se que a presença de MAO favorece a fixação do metaloceno, e que é necessário um teor deste para cada sistema em estudo de modo a que maximize a actividade catalítica. Os melhores valores ocorreram para o catalisador  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  com o método SBA-MAO e uma elevada razão Al/Mt.

Infere-se também que o método PA parece ser menos eficaz do que o SBA-MAO no sentido de permitir que o PE cristalize dentro dos poros unidimensionais da sílica mesoporosa.

Concluiu-se que o sistema  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$  é o mais vantajoso, tanto em termos de actividades como em propriedades térmicas e mecânicas. Estas amostras apresentam ser mais estáveis, cristalinas, duras e capazes de sofrer menos deformação.

Os resultados da caracterização confirmam que os materiais produzidos são verdadeiros nanocompósitos, pois a polimerização de etileno ocorre no interior dos poros do SBA-15. Com a presença desta sílica a cristalinidade praticamente não é afectada e verifica-se também que o efeito de confinamento retarda a cristalização das cadeias de polietileno localizadas no interior dos poros. A única desvantagem encontra-se na facilidade de degradação destes polímeros, devido ao efeito catalítico da carga inorgânica.

Por último, constatou-se que não é necessário alterar as condições de processamento, uma vez que a esta temperatura existem melhores desempenhos mecânicos.



## 7. Referências Bibliográficas

- 1 – Hage JR., Elias. Aspectos históricos sobre o desenvolvimento da ciência e da tecnologia de polímeros. *Polímeros* [online]. 1998, vol.8, n.2, pp. 6-9.
- 2 - Marques, Maria de Fátima V.; Poloponsky, Mariana e Chaves, Érica G.. *Estudo Comparativo de Polimerização de Propileno com Diferentes Catalisadores Metalocênicos Através de um Planejamento de Experimentos*. *Polímeros* [online]. 2002, vol.12, n.1, pp. 48-59.
- 3 - Coutinho, Fernanda M. B., Mello, Ivana L., Santa Maria, Luiz C. de. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 2003, 13 (janeiro-março).
- 4 - Informações sobre as aplicações biomédicas, [http://www.cufdescobertas.pt/Content/Servicos+e+Especialidades%5CCentros%5CSintomas,+Doencas+e+Tratamentos/HCD\\_ARTROPLASTIA+JOELHO](http://www.cufdescobertas.pt/Content/Servicos+e+Especialidades%5CCentros%5CSintomas,+Doencas+e+Tratamentos/HCD_ARTROPLASTIA+JOELHO), consultado em Junho de 2014.
- 5 - Botan, R., Telma R. Nogueira, Liliane M. F. Lona, *Síntese e Caracterização de Nanocompósitos Esfoliados de Poliestireno – Hidróxido Duplo Lamelar Via Polimerização In Situ*, Departamento de Processos Químicos, UNICAMP.
- 6 - Ventura, Ana Mafalda F.M.. *Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas*. *C.Tecn. Mat.* [online]. 2009, vol.21, n.3-4, pp. 10-19.
- 7 - Informações sobre compósitos, [http://crq4.org.br/default.php?p=texto.php&c=quimicaviva\\_materiaishibridos](http://crq4.org.br/default.php?p=texto.php&c=quimicaviva_materiaishibridos), consultado em Junho 2014.
- 8 - Botan, Rodrigo, Nogueira, Telma R., Lona, Liliane M. F., Wypych, Fernando. *Síntese e Caracterização de Nanocompósitos Esfoliados de Poliestireno - Hidróxido Duplo Lamelar Via Polimerização In Situ* *Polímeros: Ciência e Tecnologia* [On-line] 2011, n.21, pp. 34-38.
- 9 - Marques, Maria de Fátima V.; C. Junior, Patricia Aragão; Guimaraes, Maria José C. e Coutinho, Fernanda M. B.. *Catalisadores metalocênicos: aspectos gerais e heterogeneização*. *Polímeros* [online]. 1998, vol.8, n.3, pp. 26-40.
- 10 - Fisch, A. G., Cardozo N. S. M., Secchi, A. R., Santos, J. H. Z., *Catalisadores metalocênicos suportados para a produção de poliolefinas*, *Quim. Nova*, Vol. 34, No 4, 646-657, 2011.

- 11 - Menechettill, Mário R.; Forte, Madalena C. e Dupont, Jairton. *Influência da estrutura do catalisador a base de Zirconoceno na estereorregularidade e propriedades do polipropileno formado*. *Polímeros* [online]. 1997, vol.7, n.1, pp. 30-36.
- 12 - Campos, J. M., (dissertação para obtenção do grau de doutor em Eng Química), *Polimerização de etileno com zirconoceno suportado em MCM-41 modificado: estudo catalítico e propriedades dos materiais obtidos*, Instituto Superior Técnico, Lisboa, Fev 2009.
- 13 - Cerrada, M. L., E. Pérez, J. P. Lourenço, A. Bento, M. R. Ribeiro, *Decorated MCM-41/polyethylene hybrids: Crystalline details and viscoelastic behavior*, *Polymer* 54 (2013) 2611e 2620.
- 14 - Campos, J. M., J. P. Lourenço, E. Pérez, M. L. Cerrada e M. R. Ribeiro, *Self-Reinforced Hybrid Polyethylene/MCM-41 Nanocomposites: In-Situ Polymerisation and Effect of MCM-41 Content on Rigidity*, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* Vol.9, 3966–3974, 2009.
- 15 - Bento, A., J. P. Lourenço, A. Fernandes, M. L. Cerrada, e M. R. Ribeiro, *Functionalization of Mesoporous MCM-41 (Nano)particles: Preparation Methodologies, Role on Catalytic Features, and Dispersion Within Polyethylene Nanocomposites*, *ChemCatChem* 2013, 5, 966 – 976.
- 16 - Dong, X.C., L. Wang, G. H. Jiang, Z. R. Zhao, T. Sun, H. Yu, W. Q. Wang, *MCM-41 and SBA-15 supported Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> catalysts for the preparation of nano-polyethylene fibres via in situ ethylene extrusion polymerization*, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 240 (2005) 239–244.
- 17 - Stevens, J.C. "Constrained geometry and other single site metallocene polyolefin catalysts: a revolution in olefin polymerization", 11th International Congress on Catalysis - Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 101, 1996.
- 18 - Severn, John R.; Chadwick, John C.; Duchateau, Robbert ; Friederichs, N. *Bound but not gagged': Immobilizing single-site alpha-olefin polymerization catalysts*. *Chemical Reviews*, Nov, Vol.105, p.4073-4147, 2005
- 19 - Dong, X.C., L. Wang, W. Q. Wang, G. H. Jiang, Y. Chen, Z.R. Zhao e J.J. Wang, *Preparation of nanopolyethylene fibers and flocucules by extrusion polymerization under atmospheric pressure using the SBA-15-supported Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> catalytic system*, *Macromol. Mater.Eng* (2005), 31.

20 - Cerrada, M. L., E. Pérez, J. P. Lourenço, J. M. Campos, M. R. Ribeiro, *Hybrid HDPE/MCM-41 nanocomposites: Crystalline structure and viscoelastic behaviour*, *Microporous and Mesoporous Materials* 130 (2010) 215–223.

21 - Figueiredo, J.; Ribeiro, R., *Catálise Heterogénea*, 2ª ed., Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.

22 - Reddy, S.S e S. Sivaram, *Homogeneous Metallocene-Methylaluminoxane Catalyst Systems For Ethylene Polymerization*, *Prog. Polym. Sci.*, 1995, 20, 309

23 - Imagem de um exemplo de uma prótese de joelho, <http://www.adrianoleonardi.com.br/protese-do-joelho-quem-deve-ser-submetido/>, consultado em Junho 2014.

24 - Peacock, A.J., *Handbook of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications*, Marcel Dekker Inc., New York, 2000.

25 - Covarrubias, C., R. Quijada, *High catalytic activity of SBA-15-supported metallocene toward ethylene polymerization: The effect of the ordered porous structure of the support*, *Catalysis Communications*, 10 (2009) 995–1001.

26 – Silveira, F., C.F. Petry, D. Pozebon, S.B. Pergher, C. Detoni, F.C. Stedile, J.H.Z. do Santos, *Appl. Catal., A: Gen.* 333 (2007) 96.

27 - Lee, K.s., C.G. Oh, J.H. Yim e S.K. Ihm, *Characteristics of zirconocene catalysts supported on Al-MCM-41 for ethylene polymerization*, *J.Mol. Catal. A: Chem.*, 2000, 159, 301.

28 - Resultados não publicados, Relatório Interno IST, 2013 elaborado por Ana Elisa.

