Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Arthur Alaím Bernardes

ENCAPSULAMENTO DE METALOCENOS EM ÓXIDOS BINÁRIOS TIPO SiO_2-CrO_3, SiO_2-MoO_3 E SiO_2-WO_3 ATRAVÉS DO MÉTODO SOL-GEL NÃO-HIDROLÍTICO: SISTEMAS MODIFICADOS COM GRUPOS ORGANOSILANOS

Tese de Doutorado

Porto Alegre, dezembro de 2014.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Arthur Alaím Bernardes

ENCAPSULAMENTO DE METALOCENOS EM ÓXIDOS BINÁRIOS TIPO SiO_2-CrO_3, SiO_2-MoO_3 E SiO_2-WO_3 ATRAVÉS DO MÉTODO SOL-GEL NÃO-HIDROLÍTICO: SISTEMAS MODIFICADOS COM GRUPOS ORGANOSILANOS

Tese de Doutorado realizada sob a orientação do Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, dezembro de 2014.

AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento desse trabalho não seria possível sem o envolvimento de diversas pessoas: Primeiramente, agradeço ao meu orientador Prof. João Henrique Zimnoch dos Santos por sua orientação, ensinamentos durante as confissões. Por sua dedicação, exemplo profissional e pela confiança depositada em mim no decorrer deste trabalho;

Aos meus colegas de laboratório K106. Fabiana, Grasiela, Eliana, Cristiane, Yolice, Larissa, Ariane, Carlos Willian, Cícero, Luis, Giovane, Marcéo, Willian Leonardo, Diego e César pela amizade e toda ajuda prestada;

À Prof. Ione M. Baibich (IQ-UFRGS) pelas discussões de FTIR e Raman. À Prof. Márcia Lucchese (Unipampa) pelas medidas de Raman. À Prof. Maria do Carmo M. Alves (IQ-UFRGS) pelos ensinamentos de EXAFS. Ao Prof. Cláudio Radtke (IQ-UFRGS) pelos ensinamentos de XPS. À Prof. Zênis N. da Rocha (IQ-UFBA) pelas análises e discussões de VPD. À Prof. Griselda Barrera Galland (IQ-UFRGS) pelas discussões nas apresentações do grupo. À Prof. Fernanda C. Stedile (IQ-UFRGS) pelas medidas e ensinamentos de RBS. Ao Otelo pelas medidas de XRD. À Prof. Maria do Carmo Peralba (IQ-UFRGS) pela orientação durante o estágio de docência; agradeço também ao Marco A. Silva (BRASKEM) pelas análises de GPC; Aos demais professores do curso de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais por todas as dúvidas esclarecidas; Aos professores Sérgio Ribeiro Teixeira (IF-UFRGS), Marcelo Priebe Gil (IQ-UFRGS) e César Augusto Salles Barbosa (BRASKEM) pelas contribuições durante o Exame de Qualificação;

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS-Campinas) pelas medidas de SAXS e XAS. Ao Mateus Borba Cardoso pelas discussões de SAXS;

Ao CNANO-UFRGS pelas medidas de MEV e ao CME-UFRGS pelas análises de MEV e EDX;

Aos membros da banca examinadora Rodrigo Brambilla, Renata Cardoso, Marcelo Priebe Gil e Naira Maria Balzaretti pela disposição em examinar e criticar esse trabalho com a finalidade de enriquecê-lo com suas observações;

À Capes pela bolsa de doutorado, apoio fundamental para a realização deste trabalho;

Aos meus familiares, em especial meus pais, que sempre acreditaram nas minhas escolhas, sempre me deram suporte, e a quem faltei muitas vezes pela dedicação a esse trabalho. Ao meu irmão Cleverton e a minha cunhada Cristiana pelo incentivo;

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para os materiais a) SiCr01 b) SiMo01 e c) SiW01 d) SiCr02 e)SiMo02 e f) SiW02. (Símbolos: ■ *adsorção*; o *dessorção*). 43
Figura 2. Curva típica de SAXS para o material SiCr01 e curvas de ajuste do modelo unificado. 46
Figura 3. Relação entre a rugosidade e tamanho dos clusters, obtidos a partir das curvas de espalhamento de SAXS: (a) SiCr01 (b) SiMo01 e (c) SiW01 49
Figura 4. Microscopias eletrônicas dos óxidos binários: (a) SiCr01 (b) SiMo01 (c) SiW01 e (d) SiO_2. 50
Figura 5. Difratograma dos materiais SiCr01, SiMo01 e SiW01. 51
Figura 6. Espectro de FT-IR de SiCr01 em pastilhas de KBr. Deconvolução do espectro de infravermelho na região de 850-1000 cm^{-1} referente ao v_s((SiO)-Cr) e em 900-1400 cm^{-1} v_{as}(Si-O-Si). 53
Figura 7. Espectros Raman dos óxidos binários: (a) SiCr01; (b) SiW01 (laser com 5 % de intensidade); e (c) SiW01 (laser com 100 % de intensidade). 56
Figura 8. DRS-UV-Vis dos materiais à base de sílica: (a) SiCr02 (b) SiMo02 e (c) SiW02 58
Figura 9. Espectro de XANES adquirido na borda L_3 do W para WO_3 (linha preenchida) e pontilhada para SiW01. 59
Figura 10. Transformada de Fourier do Espectro de EXAFS do xerogel de sílica SiW01. 60
Figura 11. Espectro de XANES adquirido na borda K do Cr para o material SiCr01. 61
Figura 12. Deconvolução dos cromatogramas de GPC para os polietilenos obtidos pelos catalisadores mistos e catalisador homogêneo (Cp_2ZrCl_2). 67
Figura 13. Curvas de espalhamento dos catalisadores mistos. 72
Figura 14. Relação entre a atividade catalítica e P (nível 2) para catalisadores mistos. 73
Figura 15. Microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores: (a)-(b) SiCr01Zr (c)-(d) SiMo01Zr (e)-(f) SiW01Zr. Magnificação 500x (a, c, e) e 5000x (b, d, f). 75
Figura 16. Espectro de FT-IR do SiW01Zr em pastilha de KBr. Deconvolução do espectro na região 850-1000 cm^{-1}, v_s(Si-O-W), e 1000-1400 cm^{-1} v_{as}(Si-O-Si). 76
Figura 17. Espectro fotoelétrico de raios X de alta resolução (XPS) na região do Zr $3d^{5/2}$: (a) Cp_2ZrCl_2 e (b) catalisadores mistos SiCr01Zr, SiMo01Zr e SiW01Zr. 79
Figura 18. Relação entre a atividade catalítica energia de ligação (Zr 3d) para os catalisadores mistos. 81
Figura 19. Voltamograma de pulso diferencial de Cp_2ZrCl_2 em solução aquosa, pH= 4 (v=100 $mV \cdot s^{-1}$), varredura catódica. 82
Figura 20. Voltamograma de pulso diferencial de SiCr01 em solução aquosa pH= 1 e pH 5 (V=100 $mV \cdot s^{-1}$), varredura catódica. 84
Figura 21. Voltamograma de pulso diferencial do óxido binário SiMo01 em

pH 1-4 em solução aquosa (V=100 $mV \cdot s^{-1}$). Varredura catódica. 85
Figura 22. Voltamograma de pulso diferencial do catalisador Cp_2ZrCl_2 e dos materiais SiMo01, SiMo01Zr em solução aquosa (V=100 $mV \cdot s^{-1}$). Varredura catódica. 86
Figura 23. Voltamograma de pulso diferencial do óxido binário SiW01 em solução aquosa (V=100 $mV \cdot s^{-1}$). Varredura catódica 88
Figura 24. Voltamograma de pulso diferencial do óxido binário SiW01 e dos catalisadores SiW01Zr e Cp_2ZrCl_2 em solução aquosa pH 1 e (V=100 $mV \cdot s^{-1}$). Varredura catódica. 89
Figura 25. Voltamograma de pulso diferencial do óxido binário SiW01 em solução aquosa (V=100 $mV \cdot s^{-1}$). Varredura catódica. 89
Figura 26. Espectro típico para o catalisador SiW01Zr. 91
Figura 27. Relação entre a atividade catalítica e o teor de Zr/SiO_2. 92
Figure 28. Deconvolução das curvas de GPC dos polietilenos preparados pelos catalisadores: a) Cp_2ZrCl_2; (b) SiO_2CrO_3ZrC1; (c) SiO_2CrO_3ZrC8; (d) SiO_2CrO_3ZrVi; (e) SiO_2MoO_3ZrC1; (f) SiO_2MoO_3ZrC8; (g) SiO_2MoO_3ZrVi; (h) SiO_2WO_3ZrC1; (i) SiO_2WO_3ZrC8; (j) SiO_2WO_3ZrVi. Curvas mostram os possíveis sítios ativos que foram obtidos a partir de modelos teóricos 96
Figura 29. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para os catalisadores híbridos: (a) $SiO_2CrO_3ZrC_1$; (b) $SiO_2MoO_3ZrC_1$ e (c) $SiO_2WO_3ZrC_1$ (Símbolos: o *dessorção* ■ *adsorção*). 101
Figura 30. Relação entre a área especifica e a atividade catalítica dos catalisadores híbridos. 102
Figura 31. Curvas de espalhamento dos catalisadores híbridos: (a) $SiO_2WO_3ZrC_8$; (b) SiO_2WO_3ZrVi e (c) $SiO_2WO_3ZrC_1$. 104
Figura 32. Relação entre a rugosidade fractal com atividade catalítica 105
Figura 33. Espectro de FT-IR do catalisador SiO_2WO_3ZrVi em pastilha de KBr. 106
Figura 34. Voltamograma de pulso diferencial dos catalisadores Cp_2ZrCl_2 e $SiO_2CrO_3ZrC_8$ em solução aquosa e pH 4 (V=100 $mV \cdot s^{-1}$). Varredura catódica. 112
Figura 35. Voltamogramas de pulso diferencial do catalisador $SiO_2WO_3ZrC_1$. 114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Exemplos de estratégias de imobilização de metalocenos pesquisadas nos anos de 2011 e 2014. 19
Tabela 2. Reagentes utilizados na síntese dos materiais e nos testes de polimerização. 28
Tabela 3. Massa molar e polidispersão obtidos dos padrões de polietileno NBS 1475. 40
Tabela 4. Propriedades texturais dos óxidos binários a base de sílica 45
Tabela 5**.** Resultados obtidos através do ajuste das curvas de SAXS pelo Modelo Unificado (raio de giro das partículas primárias e expoente da lei de potência do Nível 2 para os materiais a base de sílica). 48
Tabela 6. Razão (M=Cr, Mo, W):Si para os materiais à base de sílica determinado por SEM-EDX. 50
Tabela 7. Diâmetro médio das partículas. 52
Tabela 8. Contribuição das áreas obtidas por deconvolução da banda na região entre 1400-900 cm^{-1} e percentagem de $(SiO)_6$ encontrado para cada amostra. 55
Tabela 9**.** Resultados quantitativos obtidos a partir da análise de EXAFS da amostra SiW01. 60
Tabela 10. Resultados das reações de polimerização de etileno com os catalisadores mistos. 64
Tabela 11. Deconvolução dos cromatogramas: massa molar numérica (Mn) e respectiva porcentagem (%). 69
Tabela 12. Propriedades texturais dos catalisadores mistos. 70
Tabela 13. Testes de lixiviação dos catalisadores mistos. Teores de Cr, Mo, W e Zr. 71
Tabela 14. Resultados de obtidos através do ajuste pelo modelo unificado nas curvas de SAXS para os catalisadores mistos. 73
Tabela 15. Principais bandas de infravermelho detectadas e suas atribuições para os catalisadores mistos. 77
Tabela 16. Contribuições dos modos de vibração assimétricos de Si-O-Si longitudinais e transversais de 4 e 6 membros. 78
Tabela 17. Comparação das energias de ligação encontradas para o Si 2p e Zr $3d^{5/2}$ entre os catalisadores mistos. 80
Tabela 18. Teores de Zr, Cr, Mo e W expressos como Zr/SiO_2, Cr/SiO_2, Mo/SiO_2 e W/SiO_2 determinados por RBS. 91
Tabela 19. Resultados das reações de polimerização de etileno com os catalisadores híbridos. 94
Tabela 20. Deconvolução dos cromatogramas: massa molar numérica (Mn) e respectiva porcentagem (%). 98
Tabela 21. Características texturais dos catalisadores híbridos. 99
Tabela 22. Resultados de obtidos através do ajuste através do modelo unificado nas curvas de SAXS para os catalisadores híbridos. 103
Tabela 23. Contribuição das áreas obtidas por deconvolução da banda na região entre 1400-900 cm^{-1} e percentagem de $(SiO)_6$ encontrado para cada catalisador. 107
Tabela 24. Comparação das energias de ligação (eV) encontradas para o Si 2p, Cr 2p, Zr $3d^{3/2}$ e Zr $3d^{5/2}$ entre os catalisadores híbridos e FHHM (eV) de $SiO_2CrO_3ZrC_1$, $SiO_2CrO_3ZrC_8$ e SiO_2CrO_3ZrVi. 108
Tabela 25. Comparação das energias de ligação (eV) encontradas para o Si 2p, Mo $3d^{3/2}$, Zr $3d^{3/2}$ e Zr $3d^{5/2}$ e FHHM (eV) para os catalisadores híbridos de

$SiO_2MoO_3ZrC_1$, $SiO_2MoO_3ZrC_8$ e SiO_2MoO_3ZrVi. 110
Tabela 26. Comparação das energias de ligação (eV) encontradas para o Si 2p, Zr $3d^{3/2}$ e Zr $3d^{5/2}$ e FHHM (eV) para os catalisadores híbridos de $SiO_2WO_3ZrC_1$, $SiO_2WO_3ZrC_8$ e SiO_2WO_3ZrVi. 111
Tabela 27. Resultados das reações de polimerização de etileno com os catalisadores mistos. 115

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Proposta de coordenação do metaloceno pelo MAO. 6
Esquema 2. Formação do sítio ativo metaloceno/MAO. 6
Esquema 3. Modelo de coordenação-inserção proposto por Kaminsky e Steiger. 7
Esquema 4. Reações de transferência de cadeia. 8
Esquema 5. Tipos de hidroxila encontradas em sílica. 10
Esquema 6. Imobilização direta de metaloceno sobre sílica após tratamento térmico através da ligação μ-oxo com (a) hidroxila isolada e (b) hidroxila vicinal. 11
Esquema 7. Espécie ativa altamente eletrofílica formada na imobilização do metaloceno sobre suportes ácidos. 13
Esquema 8. Sítio ativo formado com o suporte tratado previamente com MAO (± Z representa a carga nos respectivos íons e "pol" a cadeia de polímero em formação). 14
Esquema 9. Sítio ativo formado com o suporte tratado previamente com MAO utilizando espaçador vertical (± Z representa a carga nos respectivos íons e "pol" a cadeia de polímero em formação). 15
Esquema 10. Sítio ativo formado com o suporte tratado previamente com MAO com espaçadores horizontais (± Z representa a carga nos respectivos íons e "pol" a cadeia de polímero em formação). 16
Esquema 11. Forma estrutural do metaloceno sintetizado diretamente sobre a superfície do suporte (adaptado de Kaminsky). 17
Esquema 12. Metalocenos retidos (encapsulados) entre as partículas primárias que formam a partícula do suporte. 18
Esquema 13. Reações do processo sol-gel não-hidrolítico. 23
Esquema 14. Rota de síntese dos óxidos binários a base de sílica. 30
Esquema 15. Rota de síntese dos catalisadores mistos. 31
Esquema 16. Rota de síntese dos catalisadores híbridos. 32
Esquema 17. Modelo de agregação de partículas primárias e secundárias. 47
Esquema 18. Modelo de agregação dos *clusters*: (a) Fractal de massa (b) Fractal de superfície (c) Estrutura de Porod. 47
Esquema 19. Estruturas propostas dos óxidos binários a base de sílica. 62
Esquema 20. Reações globais para processo $[(Cp)_2Zr^{IV}Cl_2]$ 83
Esquema 21. Processos redox para Cr^{n+} do óxido binário SiCr01 84
Esquema 22. Redução do $Mo^{6+}/^{5+}$ em (SiO_2-MoO_3) 87
Esquema 23. Redução do $W^{6+}/^{5+}$ no catalisador SiW01Zr 87
Esquema 24. Interação envolvendo Zr encapsulado e os sítios ácidos do suporte dotados de átomos de Cr, Mo e W. 90

LISTA DE ABREVIAÇÕES

BET - Brunauer, Emmett, Teller

BJH - Barret, Joyner, Halenda

Dp - diâmetro de poro

DRIFTS - Espectroscopia no Infravermelho por Refletância Difusa

DRS-UV-Vis - Espectroscopia por Refletância Difusa no ultravioleta-visível

DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura

BE = Binding Energy (EL-Energia de Ligação) (eV)

EXAFS - Absorção de Raios X na Estrutura Fina

FT-IR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

FWHM - largura a meia altura

ICP OES – Espectroscopia de emissão ótica induzida por plasma

LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncronton

MAO – metilaluminoxano

MTMS – metiltrietoxisilano

OTES – octiltrietoxisilano

PD – Polidispersão

RBS – Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford

Rg - Raio de giro

SAXS – Espalhamento de raios X à baixo ângulo

S_{BET} – área especifica

SEM – Microscopia Eletrônica de Varredura

SEM-EDX – Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectroscopia de emissão de raios X por dispersão de energia

SGH – sol-gel hidrolítico

SGNH – sol-gel não-hidrolítico

TEA – trietilalumínio

TEOS – tetraetilortosilicato

TMA – trimetilalumínio

u.a. – unidades arbritárias

UV – ultravioleta

Vp – Volume de poro

VPD - Voltametria de pulso diferencial

VTMS - viniltrimetóxisilano

XPS - Espectroscopia Fotoeletrônica de raios X

XRD - Difração de raios X

RESUMO

Este trabalho relata a síntese e caracterização de materiais à base de sílica (SiO_2-CrO_3, SiO_2-MoO_3, SiO_2-WO_3), com e sem metalocenos encapsulados, usando o processo de sol-gel não-hidrolítico. Os catalisadores foram avaliados na polimerização de etileno e os polímeros formados foram analisados por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e cromatografia de permeação em gel (GPC). Investigou-se o efeito da presença de grupos ácidos e/ou grupos orgânicos no catalisador com a atividade catalítica e o efeito dos catalisadores nas reações de polimerização e no polímero gerado.

Utilizando o processo sol-gel não-hidrolítico foi possível preparar catalisadores de polimerização de olefinas com características distintas, os quais permitem controlar as propriedades dos polímeros tanto pela alteração da acidez do suporte, quanto pela adição de grupamentos orgânicos na estrutura do mesmo. Tanto a presença de sítios ácidos no suporte (dotados de átomos de Cr, Mo, W), quanto à presença de grupos organo-alcoxisilanos (MTMS, OTES e VTMS) afetam a atividade, pois regulam a quantidade de metaloceno retido ou liberado para o meio reacional. Algumas características dos materiais são bastante dependentes do tipo de metal incorporado à sílica e do tipo de organosilano, tais como: teor de metaloceno encapsulado, área específica e estrutura de rede.

Os materiais sintetizados foram caracterizados através de uma série de técnicas analíticas, tais como: Porosimetria de N_2, SAXS, MEV, EDX, FTIR, DRS-UV-Vis, Raman, XPS, EXAFS, DPV. O ambiente interno dos poros do suporte apresenta influência sobre a estrutura molecular do metaloceno encapsulado. A maior atividade desses catalisadores está relacionada a uma melhor interação entre o suporte e o sítio ativo do metaloceno. A interação entre o suporte e o metaloceno imobilizado reduz a densidade eletrônica em torno do Zr permitindo a ativação com concentrações mais baixas de co-catalisador. A densidade eletrônica do Zr nos sistemas encapsulados pode ser ajustada tendo como base o tipo de metal (Cr, Mo, W) e o tipo de alcoxisilano incorporado à rede de sílica. De acordo com medidas de XPS, foram observadas energias de ligação do Zr mais altas quando comparadas ao metaloceno não encapsulado. Além disso, a atividade catalítica mostrou uma relação direta com o tamanho e forma dos fractais. Os catalisadores sintetizados produziram polímeros com massa molar média ponderal (M_w) superior àquela obtida com catalisador homogêneo.

ABSTRACT

This work describes the synthesis and characterization of materials (SiO_2-CrO_3, SiO_2-MoO_3, SiO_2-WO_3) with and without entrapped metallocenes using the non-hydrolytic sol-gel process. The catalysts were evaluated in ethylene polymerization and the resulting polymers formed were analyzed by differential scanning calorimetry (DSC) and gel permeation chromatography (GPC). The effect of the presence of acidic groups and/or organic groups in the catalyst with catalytic activity and the effect of the catalysts in polymerization reactions and in the resulting polymer were investigated.

Using the non-hydrolytic sol-gel process it was possible to prepare catalysts for olefin polymerization with different characteristics, which allow to control both the properties of the polymer by altering the acidity of the support, and by addition of organic groups in the same structure. Either the presence of acid sites on the support (Cr, Mo, W) or the presences of organo-alkoxysilanes groups (MTMS, OTES and VTMS) affect the activity, by regulating the loaded or released amount of metallocene for the reaction medium. Some characteristics of the material are highly dependent on the type of incorporated metal into silica and on organosilane type, such as metallocene entrapped content, surface area and network structure.

The synthesized materials were characterized by complementary techniques, namely nitrogen porosimetry, SAXS, SEM, EDX, FTIR, DRS-UV-Vis, Raman, XPS, EXAFS, DPV. The internal environment of the pores of the support has influenced the molecular structure of the metallocene encapsulated. The highest activity of these catalysts is related to better interaction between the support and the active sites of the metallocene. The interaction between the support and the entrapped metallocene reduce the electron density around the Zr allowing activation at lower concentrations of co-catalyst. The electron density of Zr entrapped systems can be adjusted based on the type of metal (Cr, Mo, W) and the type of alkoxysilane incorporated into the silica network. According to XPS measurements, Zr highest binding energies were observed when compared to free metallocene. In addition, the catalytic activity showed a direct relationship the size and shape of fractals. The synthesized catalysts produced polymers with weight averaged molecular weight (Mw) higher than obtained by homogeneous catalyst.

SUMÀRIO

1. INTRODUÇÃO 1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 3
2.1 Aspectos gerais de metalocenos homogêneos 3
2.2 Rotas de heterogeneização de catalisadores metalocênicos 9
2.3 Óxidos-binários como suportes para catalisadores e método sol-gel 21
3. OBJETIVOS 27
3.1 Objetivo Geral 27
3.2 Objetivos Específicos 27
4. MATERIAIS E MÉTODOS 28
4.1 Reagentes 28
4.2 Síntese dos suportes 29
4.2.1 Óxidos binários à base de sílica tipo SiO_2-CrO_3, SiO_2-MoO_3 e SiO_2-WO_3 29
4.2.2 Encapsulamento de metalocenos em óxidos binários a base de sílica 30
4.2.3 Encapsulamento de metalocenos em óxidos binários a base de sílica modificadas com grupos organosilanos 31
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS 33
4.3.1 Porosimetria de N2 33
4.3.2 Espalhamento de raios X à baixo ângulo (SAXS) 33
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) 34
4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura Acoplada Espectroscopia de Emissão de raios X por Dispersão de Energia (SEM-EDX) 34
4.3.5 Difração de raios X (XRD) 35
4.3.6 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) 35
4.3.7 Espectroscopia Raman 35
4.3.8 Espectroscopia de Refletância Difusa no UV-Vis (DRS-UV-Vis) 36
4.3.9 Espectroscopia Fotoeletrônica de raios X (XPS) 36
4.3.10 Absorção de raios X na Estrutura Fina (EXAFS) 36
4.3.11 Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS) 37
4.3.12 Voltametria de Pulso Diferencial (VPD) 37
4.4 Reações de Polimerização de Etileno 38
4.5 Testes de Lixiviação 39
4.6 Caracterização dos Polímeros 39
4.7 Análise Estatística 41
5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO
5.1 Óxidos binários à base de sílica tipo SiO_2-CrO_3, SiO_2-MoO_3 e SiO_2-WO_3 42
5.2 Encapsulamento de metalocenos em óxidos binários a base de sílica 63
5.2.1 Desempenho dos catalisadores mistos na polimerização de etileno 64
5.2.2 Caracterização dos catalisadores mistos 69
55.3 Encapsulamento de metalocenos em óxidos binários a base de sílica modificados com grupos alcoxisilanos 93
5.3.1 Desempenho dos catalisadores híbridos na polimerização de etileno 93
5.3.2 Caracterização dos catalisadores híbridos. 99
5.4 Efeito da razão molar Al/Zr na polimerização de etileno 115
6 Transversalização dos resultados: sistemas encapsulados pelo processo sol-gel não-hidrolítico 116
7. CONCLUSÕES 120
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 123

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas vem se aprimorando cada vez mais os sistemas catalíticos para a polimerização de olefinas, quer seja através da modificação dos catalisadores atuais ou pelo desenvolvimento de novos sistemas ativos. Os sistemas catalíticos metalocênicos são essencialmente homogêneos e a sua heterogeneização representa um desafio a ser solucionado em nível industrial, uma vez que os processos de polimerização de última geração utilizam catalisadores heterogêneos. Além disso, as poliolefinas produzidas por sistemas catalíticos homogêneos, os quais apresentam um único tipo de centro ativo, possuem distribuição de pesos moleculares estreita, fato esse que dificulta a processabilidade do polímero.

Entre as várias rotas de síntese comumente empregadas na preparação desses sistemas catalíticos suportados, o processo sol-gel apresenta várias vantagens em relação a outros processos, a saber: condições suaves de reação, controle sobre as características morfológicas, melhor homogeneidade e flexibilidade na introdução de reagentes.

Nosso grupo de pesquisa tem investigado a imobilização de catalisadores metalocênicos para utilização em reações de polimerização de olefinas há cerca de 20 anos. Em trabalhos anteriores, através do processo sol-gel, observou-se que o encapsulamento de metalocenos em estruturas do tipo SiO_2-WO_3 favoreceu a polimerização de etileno, com uma redução significativa na quantidade de metilaluminoxano (co-catalisador), quando comparado ao material sintetizado de mesma forma, mas em uma matriz de SiO_2-TiO_2, sugerindo dessa forma que a natureza do suporte tem uma influência considerável sobre o processo catalítico.

A heterogeneização do metaloceno por encapsulamento (realizada nessa tese) é conduzida simultaneamente à síntese do suporte realizado por um método sol-gel adequado. Dentro da rede de óxido formada, o complexo metalocênico fica retido por efeitos estéricos e eletrônicos, sem a necessidade de uma ligação química covalente entre ambos. Nesses sistemas, as características principais do complexo são preservadas e, também, algumas propriedades são melhoradas, tais como maior estabilidade térmica

e menor suscetibilidade à desativação. A imobilização do metaloceno exige que o suporte atue de forma funcional sobre o complexo, influenciando a cinética de ativação do catalisador e a polimerização. Assim, o suporte interage com o centro metálico do metaloceno através de efeitos estéricos e eletrônicos.

Muitas questões relativas ao efeito do suporte empregado na heterogeneização de metalocenos ainda não foram razoavelmente avaliadas e explicadas o que contribui para a limitação do uso de metalocenos suportados em plantas industriais de polimerização de olefinas. Como uma extensão de estudos anteriores, neste trabalho é relatada a síntese e caracterização de materiais (SiO_2-CrO_3, SiO_2-MoO_3, SiO_2-WO_3), com e sem metalocenos encapsulados, usando o processo de sol-gel não-hidrolítico. Investigou-se o efeito da presença de grupos ácidos no catalisador com a atividade catalítica e o efeito dos catalisadores nas reações de polimerização e no polímero. É importante salientar que o encapsulamento de metalocenos em SiO_2-CrO_3 e SiO_2-MoO_3 não são reportados na literatura, bem como a sua utilização em reações de polimerização de olefinas.

O presente manuscrito encontra-se organizado da seguinte forma. O primeiro capítulo traz uma revisão bibliográfica subdividida em quatro tópicos: aspectos gerais de metalocenos, principais rotas de heterogeneização, o emprego de óxidos-binários como suportes para catalisadores e o método sol-gel. O texto abordará um resumo das principais aplicações de metalocenos e tendências nos últimos dois anos. Na sequência são apresentados os objetivos desta tese. O capítulo destinado à parte experimental traz uma descrição dos materiais, métodos e técnicas utilizadas no desenvolvimento do trabalho. Os capítulos seguintes à parte experimental apresentam e discutem os resultados que sustentarão a presente tese. No capítulo dedicado ao estudo dos catalisadores é discutida a influência causada pelo suporte: o efeito de sua natureza e de suas características texturais, que através de parâmetros eletrônicos e estéricos impostos pelo mesmo, atuam sobre a estrutura do metaloceno imobilizado e, por sua vez, sobre a atividade catalítica e propriedades dos polímeros obtidos. Finalmente, a última parte é dedicada às conclusões de nossa investigação que sustentam a presente tese.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão aborda uma visão geral de catalisadores metalocênicos, as principais rotas de heterogeneização, o emprego de óxidos-binários como suportes para catalisadores e o método sol-gel.

2.1 ASPECTOS GERAIS DE METALOCENOS HOMOGÊNEOS

Catalisadores usados em polimerização de α-olefinas têm sido objeto de estudo desde a descoberta dos catalisadores Ziegler-Natta, e a partir daí, diferentes tipos de complexos têm sido investigados, dentre eles, os metalocenos. A aplicação industrial de catalisadores metalocênicos tornou-se possível somente após as pesquisas de Sinn e Kaminsky [1], no final da década de 1970, com a descoberta do papel co-catalítico do metilaluminoxano (MAO), gerado a partir da hidrólise parcial do trimetilalumínio (TMA). Esse sistema apresentou elevada atividade catalítica. A fim de tornar o processo viável do ponto de vista operacional, faz-se necessário obter sistemas catalíticos não somente muito ativos, mas também passíveis de controle dentro do reator através da variação nas condições de reacionais.

Polímeros produzidos a partir de uma classe de catalisadores denominados metalocenos são comercializados desde o inicio da década de 1990. A definição geral de metalocenos considera um metal de transição e dois ligantes coordenados na forma de uma estrutura conhecida como “sanduíche”. Metalocenos para polimerização de olefinas são compostos por um metal de transição (geralmente Zr, Hf ou Ti) ligado a dois anéis aromáticos que podem estar ligados ou não por uma ponte entre os anéis (*ansa*-metalocenos). Os ligantes (L) do metal podem ser (ciclopentadienila - Cp, indenila - Ind ou fluorenila - Flu) ou não. Substituições em determinadas posições dos ligantes podem ocorrer, alterando significativamente as características do complexo. Metalocenos formados por anéis ciclopentadienila (Cp) e indenila (Ind) exibem atividades mais altas. O ligante fluorenila (Flu) mostra uma atividade inferior devido à possível coordenação do ligante ao centro metálico, via ligação η^1, η^3 ou η^5, formando complexos instáveis. A massa molar média do polímero aumenta de acordo com o tamanho do ligante na seguinte ordem: Cp < Ind < Flu. Devido à dimensão do ligante

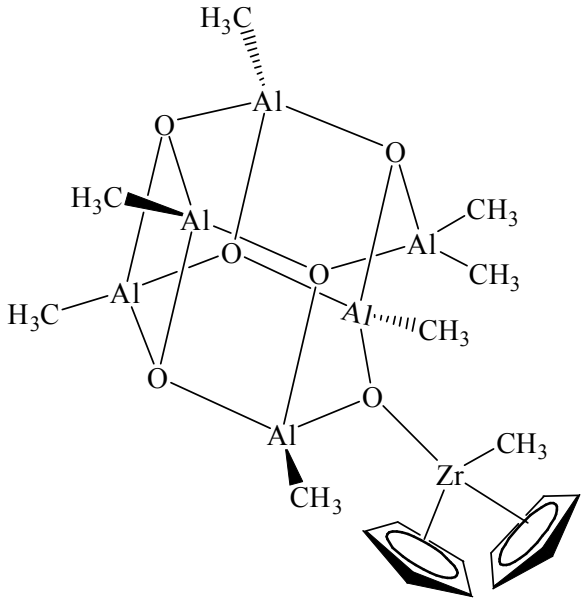
fluorenila, a reação de terminação por eliminação de hidrogênio β é reduzida significativamente. Quando são polimerizadas olefinas como o propeno, o efeito de rotação do ligante indenila altera a simetria do complexo modificando sua estereoespecificidade e nesse caso, o metaloceno é capaz de produzir blocos de polímero isotático e atático. A natureza do metal de transição também influencia a atividade catalítica e a massa molar média do polímero. Os complexos metalocênicos à base de zircônio exibem, em geral, maiores atividades catalíticas, enquanto que os complexos à base de háfnio e titânio produzem polímeros de massa molar média mais elevada, porém com menor atividade catalítica. Isto está relacionado com a ligação metal-carbono mais forte, que dificulta a inserção da olefina, mas, por sua vez, reduz a ocorrência das reações de terminação. Uma revisão mais detalhada a respeito de compostos metalocênicos foi descrita por Delferro e Marks [2].

A substituição nos ligantes Cp em $(RCp)_2ZrCl_2$ em geral, substituintes alquila com três ou mais carbonos, aumentam a atividade catalítica em comparação com o Cp_2ZrCl_2 devido a fatores eletrônicos, que afetam a eletrofilicidade do metal e a distância da ligação metal-carbono, e a fatores de impedimento estereoquímicos, que afetam a distância entre o complexo catiônico e o contra-íon formado pelo MAO [3]. Uma ponte entre os anéis ciclopendienila confere mais alta atividade e polímeros com maior massa molar média em relação ao Cp_2ZrCl_2. De forma geral, o aumento da atividade se deve a mais fácil inserção do monômero devido ao maior ângulo de abertura entre os ligantes causado pela existência da ponte [4]. Esse mesmo resultado pode ser estendido para os ligantes indenila e fluorenila. Uma revisão mais detalhada de compostos metalocênicos com ponte entre anéis Cp pode ser encontrada em vários *reviews* [5,6].

Catalisadores metalocênicos têm sido investigados desde os anos de 1980, não só devido a sua elevada atividade, mas também pela diversidade de materiais que eles permitem obter, em particular copolímeros com propriedades controladas, tal como a massa molar e distribuição dos comonomeros incorporados. Metalocenos caracterizam-se por produzirem polímeros com estreita distribuição de massa molar, que confere ao polímero melhores propriedades físicas em termos de claridade e de resistência ao impacto, por exemplo. Entretanto, polímeros com distribuição de massa molar mais larga apresentam maior fluidez no estado fundido durante o processamento, sendo

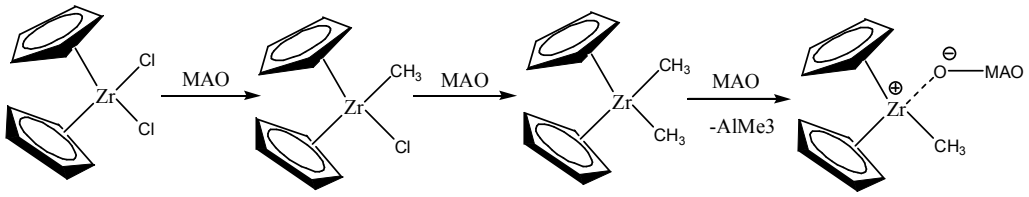
importante, por exemplo, em técnicas de sopro e extrusão. Uma alternativa para controlar a massa molar média ponderal (Mw) e a polidispersão (PD) consiste em utilizar reatores em série submetidos a diferentes condições de polimerização, tais como temperatura e pressão. Outra abordagem consiste na mistura de polímeros produzidos por catalisadores distintos, mas nesse caso, a eventual presença de polímeros muito diferentes entre si pode acarretar em problemas de miscibilidade. A obtenção de polímeros com distribuição de massa molar mais larga pode ser potencialmente atingida através da combinação de catalisadores metalocênicos com diferentes reatividades, imobilizados sobre o mesmo suporte. Entretanto, dadas às diferenças estruturais de cada catalisador individual, dificilmente ambos os centros catalíticos atuam com atividades comparáveis sob as mesmas condições de reação e, portanto, a bimodalidade acaba não sendo observada. Os metalocenos que apresentam maior atividade em polimerização de α-olefinas são aqueles com metal de transição do Grupo 4 em particular o Zr. O tipo de metal e o tipo de ligantes determinam a estabilidade, atividade e seletividade do catalisador resultante. Os ligantes também determinam as propriedades eletrônicas e estéricas em torno do metal. Estas propriedades têm enorme efeito sobre as características dos produtos resultantes.

Kaminsky e Steiger [7] sugeriram que a interação do MAO com o metaloceno levasse à alquilação do metaloceno gerando a forma ativa para a polimerização. Os primeiros indícios destas interações foram obtidos através de estudos de espectroscopia de infravermelho, onde se observou alteração de estiramentos Al–O e Al–C quando os dois componentes eram colocados em contato e também através de RMN ^{1}H que sugere que Cp_2ZrCl_2 é mono alquilado pelo CH_3Al presente no MAO, formando um complexo catiônico. Embora a estrutura do sítio ativo até hoje não se encontre totalmente elucidada, algumas propostas foram sugeridas, na qual o MAO atua como uma base de Lewis podendo coordenar o Zr através dos átomos de oxigênio conforme **Esquema 1**.



Esquema 1. Proposta de coordenação do metaloceno pelo MAO [8].

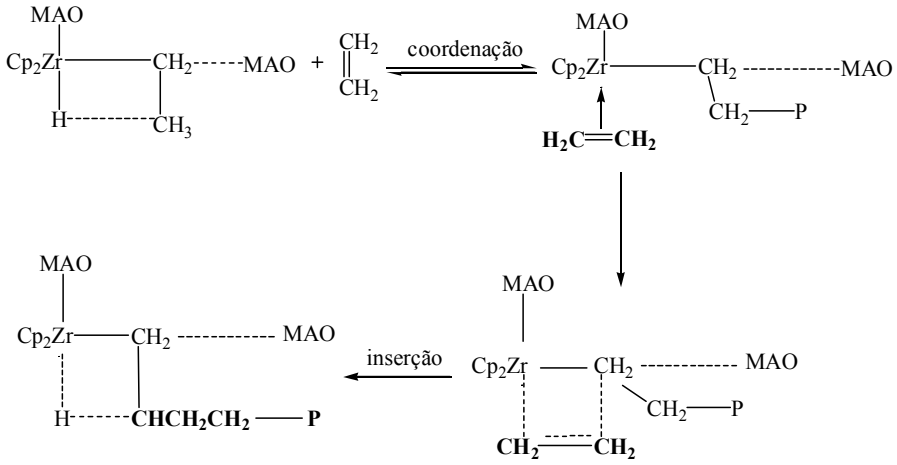
Várias propostas para a formação do centro ativo podem ser encontradas em vários *reviews*, os quais descrevem a interação com o co-catalisador e a formação da espécie catiônica. A reação mais citada para explicar a formação do sítio ativo é proposta por Kaminsky e colaboradores conforme **Esquema 2** [1].



Esquema 2. Formação do sítio ativo metaloceno/MAO.

Nessa proposta, o MAO forma o centro ativo. A primeira função do MAO seria de neutralizar a ação de contaminantes como oxigênio e umidade. No processo de formação do centro ativo, o MAO promove a metilação do metaloceno e após, o MAO extrai uma das metilas tornando o complexo parcialmente carregado positivamente. A espécie catiônica é a espécie ativa para a coordenação do monômero e sua inserção. Para explicar o mecanismo de propagação da cadeia polimérica de catalisadores

Ziegler-Natta convencionais, o mecanismo de Cossee-Arlman foi proposto, sendo aplicável também a sistemas metalocênicos. Neste mecanismo, a olefina é coordenada através da sua ligação dupla, entre o grupo alquil e o centro metálico. O ciclo segue suas etapas de coordenação e inserção migratória, onde o sítio com cadeia em crescimento troca de lugar sucessivamente com o sítio vago. Kaminsky e Steiger [7] sugeriram que metalocenos no estágio ativo ($Cp_2ZrCH_3^+$) podem coordenar olefinas (bases de Lewis). Esta coordenação da olefina com o metal de transição é fraca já que o mesmo, por ser do Grupo 4 na Tabela Periódica, não tem elétrons no orbital *d*, impedindo a retrodoação de elétrons do metal para olefina e, dessa forma, a energia de ativação para a inserção da olefina é baixa.



Esquema 3. Modelo de coordenação-inserção proposto por Kaminsky e Steiger [7].

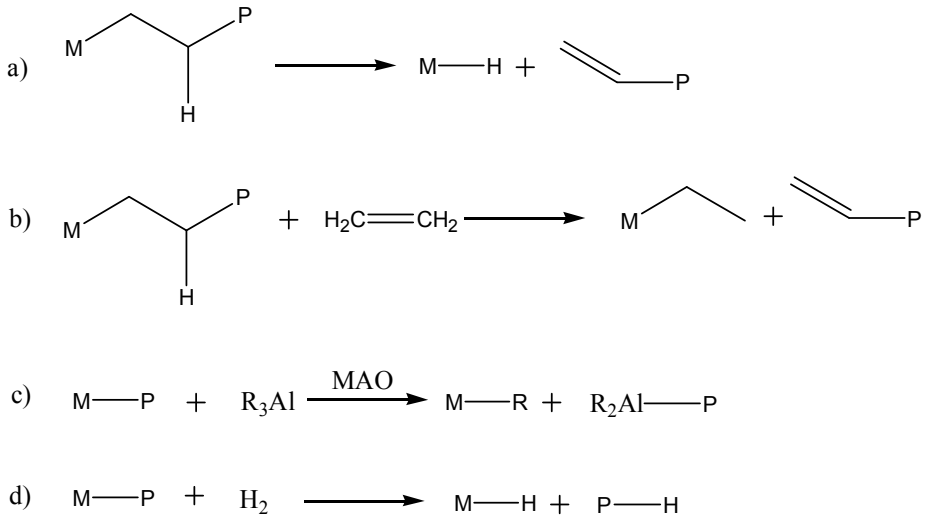
O mecanismo de transferência de cadeia pode levar à terminação da cadeia do polímero separando-o do centro metálico (**Esquema 4**). Essencialmente, quatro formas de transferência de cadeia podem ser identificadas:

(a) A eliminação de hidrogênio β ocorre quando o metal reage com o hidrogênio ligado ao carbono β da cadeia em formação, deixando o polímero com um grupo terminal insaturado. A espécie M–H formada nesse processo pode reagir com uma molécula de monômero formando nova espécie que pode iniciar a nova cadeia;

(b) A transferência de cadeia para o monômero ocorre quando a eliminação do hidrogênio β e a inserção da olefina no centro ativo ocorrem simultaneamente sem formar a ligação metal–H;

(c) A transferência de cadeia para o MAO ocorre quando a cadeia em crescimento recebe um grupo metila do MAO, formando a espécie $M–CH_3$ e uma cadeia polimérica terminada em Al;

(d) A transferência de cadeia para o hidrogênio molecular (H_2) ocorre quando H_2 é adicionado a reação para controle do comprimento da cadeia polimérica.



Esquema 4. Reações de transferência de cadeia (adaptado da ref. (9)).

Os sistemas metalocênicos permitem produzir polímeros com alta atividade catalítica, podendo ser até 100 vezes superior à atividade de um catalisador Ziegler-Natta convencional. Metalocenos sintetizam quase todos os tipos de polímeros estéreo-específicos, como os polipropilenos isotático, sindiotático e de bloco, graças principalmente à simetria e à esfera de coordenação do metal de transição. Os polímeros sintetizados com esses catalisadores apresentam uma distribuição estreita de massa molar, com polidispersão próxima a dois, o que é atribuído à existência de apenas um tipo de sítio catalítico ativo. Embora uma distribuição estreita permita uma melhora nas suas propriedades mecânicas, esses polímeros não apresentam boas propriedades

reológicas, necessárias à processabilidade da resina, especialmente para altas massas molares [10].

Posteriormente, uma nova classe de catalisadores para polimerização de olefinas tem atraído grande atenção tanto acadêmica, quanto industrial: os denominados pós-metalocenos ou não-metalocenos, os quais não serão abordados nessa revisão, mas encontram-se amplamente revisados e discutidos na literatura [11,12]. Entretanto, uma grande atenção continua a ser dirigida para a síntese e avaliação de catalisadores metalocênicos. Muitos estudos têm se voltado à obtenção de catalisadores que produzam polímeros com alta PD. Por exemplo, Sun e colaboradores [13] estudaram a síntese de titanocenos binucleares (diferentes substituintes) e sua aplicação na polimerização de etileno e obtiveram polímeros com PD = 7,56. Titanocenos com diferentes substituintes foram sintetizados por Xu e Huang [14] e testados na copolimerização de etileno com 1-hexeno os quais produziram polímeros de baixa massa molar, mas com PD=11-17. Recentemente, Cho e colaboradores [15] desenvolveram zirconocenos com substituintes aril-oxi (separados do anel Cp por espaçadores etila e hexila) e aplicados na polimerização de etileno depois da ativação com MAO. Os resultados mostraram um efeito significativo do comprimento do espaçador na atividade catalítica.

Desde a década de 1980, muitos estudos foram realizados referentes não somente a metalocenos na síntese de novos polímeros, mas também voltados à busca de rotas de heterogeneização de metalocenos com vistas a suprir a deficiência desses sistemas. A seção seguinte destina-se a descrever e discutir as principais estratégias de heterogeneização de metalocenos descritos na literatura.

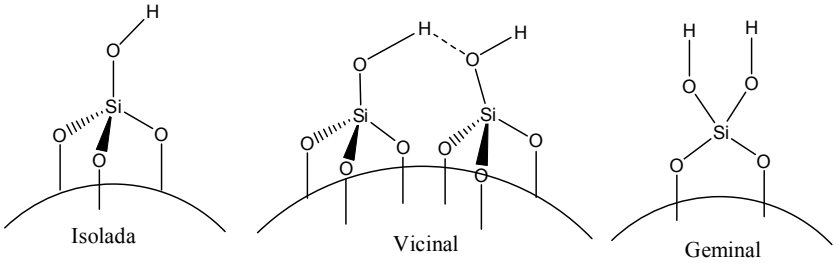
2.2 ROTAS DE HETEROGENEIZAÇÃO DE CATALISADORES METALOCÊNICOS

O fato de os catalisadores metalocênicos serem sistemas homogêneos faz com que apresentem inúmeros inconvenientes que limitam seu emprego nos processos de produção de poliolefinas. O primeiro deles reflete todos os inconvenientes de uma polimerização em solução, isto é, requer o uso de grandes quantidades de solventes e a

morfologia do polímero produzido não é controlada. O polímero é obtido sob a forma de pó fino, que resulta não só num aumento de viscosidade, mas que causa o fenômeno de "fouling", produzindo um material aglomerado nas paredes do reator que pode inutilizar o material [16]. O segundo problema está relacionado à necessidade de altas razões co-catalisador/composto metaloceno para formar o complexo catalítico com alta atividade. Isso é um obstáculo econômico, pois eleva o custo de produção, além de deixar resíduos de alumínio no polímero que torna necessária a introdução de uma etapa de purificação no processo de produção [17]. Dessa forma, para formar uma partícula de polímero adequada aos processos industriais, os metalocenos precisam ser heterogeneizados em um suporte também insolúvel no meio de reação [10,18,19].

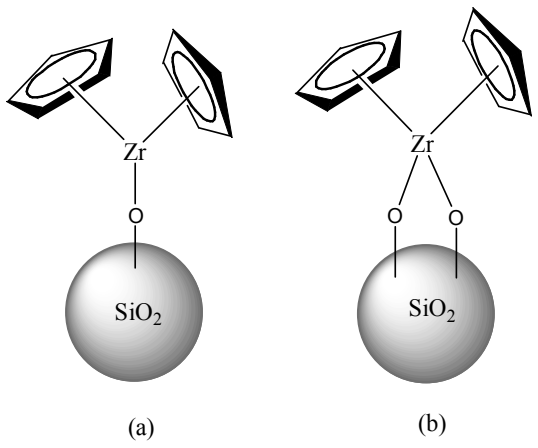
Diferentes tipos de materiais têm sido usados como suportes na imobilização de metalocenos [20]. Dentre os sólidos inorgânicos podem-se citar a sílica, a alumina, os alumino-silicatos (zeólitas) e compostos de magnésio (cloreto, óxido, fluoreto) [21,22]. É esperado que a imobilização do complexo metalocênico diminua os processos de desativação bimolecular e que se obtenham sítios ativos mais estabilizados. A atividade catalítica do catalisador heterogeneizado é menor que a do catalisador homogêneo nas mesmas condições de polimerização, devido à formação de poucos sítios aptos à polimerização, à ligação inadequada entre metaloceno e suporte e ao difícil acesso ao metaloceno imobilizado, tanto para o MAO quanto para o monômero.

O método de *grafting* (enxerto) é uma das estratégias mais empregadas, consiste na reação química entre grupos funcionais do suporte (silanol sobre a superfície da sílica, por exemplo) e grupos reativos do catalisador como cloretos, hidrogênio e alcóxidos, por exemplo. Para produzir um catalisador com atividade adequada, o suporte deve ser previamente tratado fisicamente através da desidroxilação da superfície por tratamento térmico sob vácuo ou fluxo de gás (tratamentos sob fluxo de gás N_2 ou Ar são conduzidos em temperaturas superiores àquelas das metodologias que empregam vácuo (110-500 °C)), para retirar água adsorvida e reduzir o número de grupos hidroxila. No caso da sílica, os principais tipos encontrados são: hidroxila isolada, hidroxilas vicinais com ligações de hidrogênio e hidroxilas geminais conforme apresentado no **Esquema 5.**



Esquema 5. Tipos de hidroxila encontradas em sílica.

A imobilização do metaloceno através do oxigênio proveniente das hidroxilas da superfície da sílica é realizada através de uma ligação μ-oxo, a partir da liberação dos cloretos (ou hidrogênio) do metaloceno. A cisão do cloreto é preferencial com respeito ao ligante aromático, uma vez que a ligação Zr-Cl do metaloceno é do tipo σ enquanto que o ligante aromático está ligado ao Zr através do sistema π por uma ligação do tipo η^5 [23]. Os sítios resultantes da reação com grupos silanol do tipo isolado levam à formação de sítios ativos, enquanto que os grupos geminais e vicinais tendem a formar sítios bidentados, inativos (**Esquema 6**), devido ao consumo dos cloretos (ou hidrogênios) no metaloceno durante a imobilização, necessários à posterior ativação do complexo (alquilação e formação do par iônico) [24].



Esquema 6. Imobilização direta de metaloceno sobre sílica após tratamento térmico através da ligação μ-oxo com (a) hidroxila isolada e (b) hidroxila vicinal.

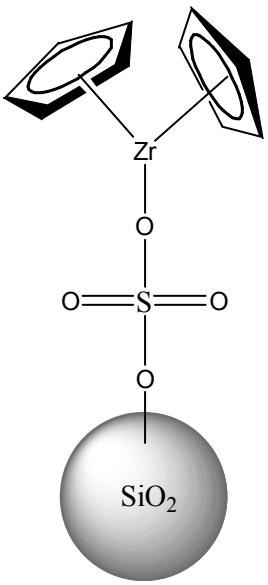
Catalisadores preparados pela imobilização direta do metaloceno sobre a superfície da sílica apresentam uma menor atividade catalítica em relação ao sistema homogêneo. Isso se deve à ligação inadequada entre metaloceno e suporte e, também, ao difícil acesso ao metaloceno imobilizado, tanto para o co-catalisador (MAO) quanto ao monômero. Conforme mencionado anteriormente, trata-se de um processo mais simples, mas apresenta como inconveniente a possibilidade de ocorrer reações de desativação do catalisador metalocênico potencialmente ativo devido à formação de um composto de zircônio não passível de ativação pela adição de co-catalisador ou mesmo decomposição do complexo metalocênico com eliminação dos ligantes com sítios específicos da superfície do suporte.

Silveira e colaboradores [25] mostraram que a distância Zr-C é reduzida quando o metaloceno é imobilizado, provavelmente, para compensar a redução da densidade eletrônica sobre o átomo de Zr. Resultados semelhantes foram relatados por Haag e colaboradores [26]. Certamente, e do ponto de vista eletrônico apenas, esse efeito de redução da densidade eletrônica sobre o átomo de Zr pela ligação com o oxigênio do suporte, que agora faz parte da esfera de coordenação do metaloceno, leva a uma maior força de ligação entre o Zr e o metileno do polímero em crescimento, aumentando a barreira energética para inserção de olefinas coordenadas em relação ao caso homogêneo. Esse efeito é ainda maior quando inseridos os devidos efeitos estéricos do suporte, que passa a atuar como um ligante volumoso, dificultando o acesso do monômero ao sítio ativo.

Há um grande número de trabalhos na literatura nos quais se buscou gerar catalisadores ativos na ausência de MAO. A ativação do complexo metalocênico na ausência de MAO ocorre pela coordenação do metaloceno aos sítios de caráter fortemente ácido do suporte que favorecem a formação de um complexo de metal de transição com uma menor densidade eletrônica após a alquilação e, dessa forma, o suporte desempenha parcialmente o papel do contra-íon formado pelo MAO (que não é utilizado), estabilizando o complexo catiônico. De maneira geral, o uso de suportes de caráter ácido permite gerar catalisadores ativos na ausência de MAO ou no mínimo leva a uma redução da quantidade de MAO para a ativação do complexo, mas os resultados obtidos não são satisfatórios em termos de atividade catalítica [10,27-31].

Alguns materiais como SiO_2 e Al_2O_3 podem ser tratados quimicamente de forma a ter em sua superfície grupos sulfônicos e, assim, exibir um caráter ácido de Brönsted forte. Esse caráter ácido maior advém da maior eletronegatividade do enxofre em relação ao metal original (Si, ou Al) e dessa forma reduz a densidade eletrônica sobre o átomo de oxigênio, o que torna mais covalente a ligação S-O. A carga negativa sobre o átomo de oxigênio enfraquece a ligação O-H, aumentando o caráter ácido. Superfícies superácidas permitem a imobilização do metaloceno através de uma ligação com a hidroxila, formando uma espécie ativa altamente eletrofílica após a alquilação, devido ao deslocamento da densidade eletrônica para o átomo de oxigênio [29,30,32].

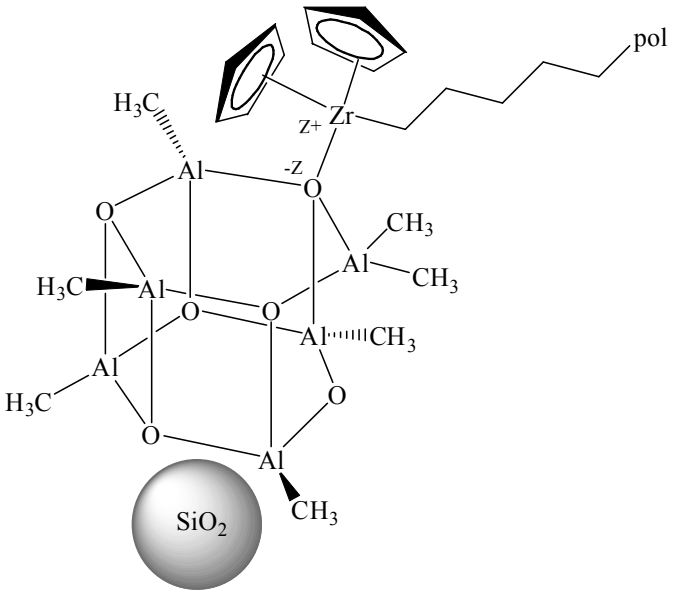
O suporte desempenha parcialmente o papel do contra-íon formado pelo MAO, estabilizando o complexo catiônico. A sílica parcialmente desidroxilada não apresenta esse comportamento, pois não tem um caráter suficientemente ácido, necessitando do MAO para a ativação do complexo. O **Esquema 7** mostra a espécie ativa formada sobre a superfície de suportes com caráter ácido forte, tais como SiO_2 sulfatada. Suportes sulfatados tendem a gerar maior número de sítios ativos, devido ao melhor aproveitamento das hidroxilas disponíveis na formação de sítios pela ponte sulfônica [29].



Esquema 7. Espécie ativa altamente eletrofílica formada na imobilização do metaloceno sobre suportes ácidos.

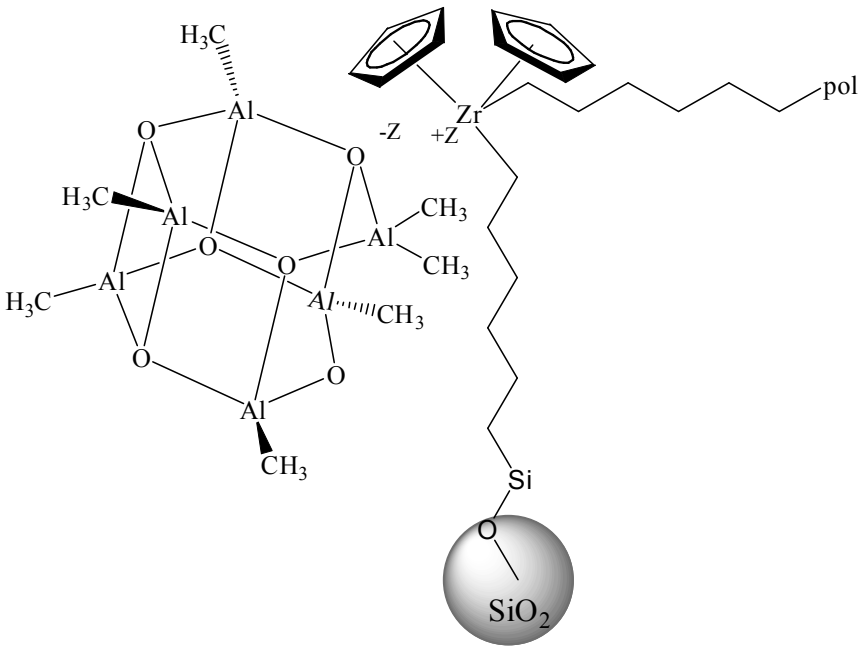
A heterogeneização do metaloceno sobre o suporte previamente funcionalizado ocorre de forma indireta, ou seja, existe um composto servindo de intermediário para imobilização no suporte. Existem diversos compostos que podem ser usados para tratar a superfície do suporte. Metalocenos apresentam melhor desempenho quando a superfície do óxido é modificada através de um tratamento prévio com MAO, ou mesmo um alquilalumínio comum (trimetilaluminio, TMA). Através desse procedimento, o metaloceno pode ser ativado com uma razão Al/metal próxima de 500 ao invés de 1000-2000 devido ao papel do MAO que, nesse caso, atua como ligante volumoso.

A adsorção do alquilalumínio (TMA ou MAO) pelo suporte pode ser avaliada a partir do teor de Al fixado na superfície. Guimarães e colaboradores [33] encontraram um percentual de 3 e 10% de Al em SiO_2, respectivamente, para esses dois alquilaluminios. A sílica, tratada previamente com MAO, apresenta uma redução da disponibilidade de metilas reativas para a ativação do catalisador, uma vez que parte deles foi consumida na reação com os grupos hidroxilas do suporte como mostrado no **Esquema 8**. Devido ao MAO ser um componente volumoso, ele apresenta ainda um efeito estérico sobre os grupos hidroxila residuais da superfície, impedindo uma reação subseqüente, e, portanto, evitando a formação de espécies bidentadas (vide **Esquema 6**), inativas na polimerização de olefinas.



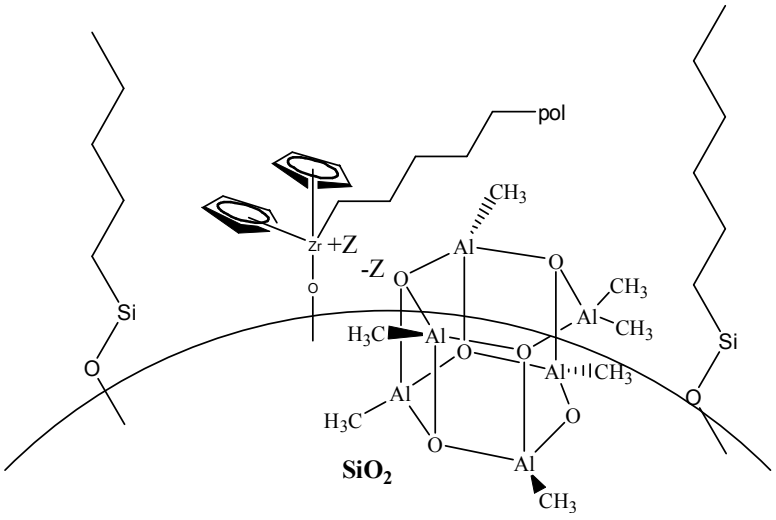
Esquema 8. Sítio ativo formado com o suporte tratado previamente com MAO (± Z representa a carga nos respectivos íons e "pol" a cadeia de polímero em formação).

A superfície dos suportes pode ser também modificada pela reação dos grupos hidroxilas com agentes químicos, tal como organoalcoxisilanos, ou seja, o metaloceno permanece fixo à superfície, mas a uma distância maior, uma vez que os compostos usados para a modificação servem como grupos espaçadores verticais como pode ser observado no **Esquema 9**. Esses sistemas catalíticos apresentam uma maior atividade atribuída à maior disponibilidade do sítio ativo, que se encontra mais afastado da superfície [34].



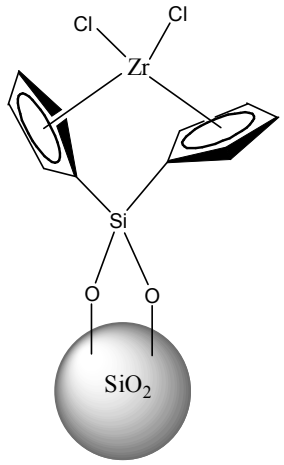
Esquema 9. Sítio ativo formado com o suporte tratado previamente com MAO utilizando espaçador vertical (± Z representa a carga nos respectivos íons e "pol" a cadeia de polímero em formação).

Agentes de modificação podem também ser adicionados para reduzir o número de hidroxilas disponíveis na superfície para a ligação do metaloceno [34]. Nesse método, os metalocenos ficam mais distanciados entre si, diminuindo a possibilidade de desativação bimolecular e, por conseguinte, levando a um aumento da atividade do catalisador. Quando empregado dessa forma, o agente de modificação serve como um espaçador horizontal, conforme mostrado no **Esquema 10**.



Esquema 10. Sítio ativo formado com o suporte tratado previamente com MAO com espaçadores horizontais (± Z representa a carga nos respectivos íons e "pol" a cadeia de polímero em formação) [34].

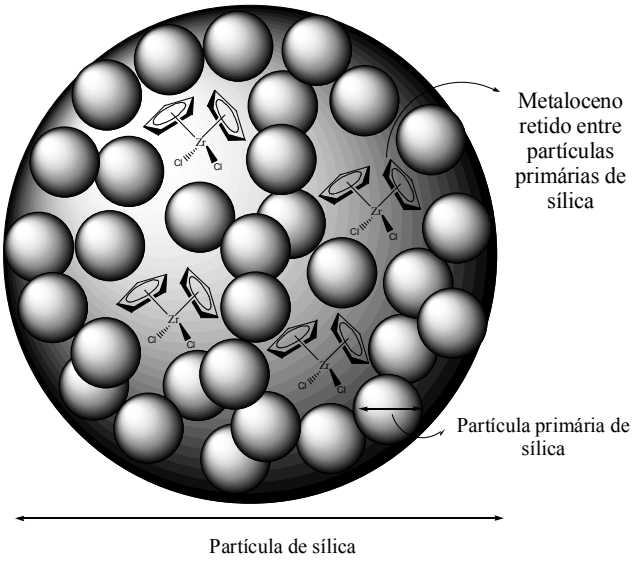
Outra forma de heterogeneizar o metaloceno é sintetizar o próprio complexo de metal de transição diretamente sobre o suporte. A heterogeneização do composto metalocênico na superfície do suporte ocorre em etapas: a superfície do suporte é tratada quimicamente para homogeneizar a natureza dos grupos funcionais da sua superfície; os ligantes requeridos na formação do complexo são enxertados na superfície modificada e, finalmente, um sal de metal de transição reage com os ligantes previamente inseridos (etapa de metalação), finalizando o metaloceno conforme descrito inicialmente por Soga e Kaminaka [35]. Alguns autores sintetizaram catalisadores metalocênicos heterogêneos por esse método utilizando tanto suportes inorgânicos como orgânicos e afirmaram que este tipo de síntese resulta nos catalisadores heterogêneos mais ativos [36]. A partir desse método, o metaloceno encontra-se ligado covalentemente com a superfície do suporte, mas através do seu ligante (**Esquema 11**). Essa característica deixa o metal de transição do complexo mais exposto, o que pode resultar em maior atividade catalítica devido à redução de impedimentos estéricos sobre o metal. Entretanto, a atividade é dependente de uma alta concentração de MAO (Al/Zr= 1000-5000) para a ativação do complexo.



Esquema 11. Forma estrutural do metaloceno sintetizado diretamente sobre a superfície do suporte (adaptado de Kaminsky) [36].

Complementarmente, a necessidade de grupos funcionais na superfície do suporte limita a quantidade de metaloceno fixada sobre este, reduzindo o número de sítios ativos e, consequentemente, de polímero, por massa de catalisador. Sob esse aspecto, o método de encapsulamento de metalocenos surge como uma opção mais adequada ao método de enxerto.

A heterogeneização do metaloceno por encapsulamento (realizada nessa tese) é realizada simultaneamente à síntese do suporte obtido por um método sol-gel adequado. Dentro da rede de óxido formada, o complexo metalocênico fica retido por efeitos estéricos e eletrônicos, sem a necessidade de uma ligação química covalente entre ambos. Nesses sistemas, as características principais do complexo são preservadas e, também, algumas propriedades são melhoradas, tais como maior estabilidade térmica e menor suscetibilidade à desativação [37,38]. O **Esquema 12** ilustra esquematicamente a técnica de encapsulamento, onde o metaloceno se encontra retido entre as partículas primárias que formam a partícula final de sílica (suporte).



Esquema 12. Metalocenos retidos (encapsulados) entre as partículas primárias que formam a partícula do suporte.

A Tabela 1 apresenta as tendências de pesquisa para a imobilização de complexos metalocênicos nos anos de 2011 e 2014 (Dados do Scopus *(www.scopus.com)* restringindo às palavras-chaves: *"metallocene", "supported metallocene", "silica" e "polyethylene"*). *(*excluíndo-se *"non-metallocene" e "post-metallocene"*).

Tabela 1. Exemplos de estratégias de imobilização de metalocenos pesquisadas nos anos de 2011 e 2014.

Estratégia de heterogeneização	Tipos de suportes/Comentários	Ref.
Impregnação de MAO/(*n*BuCp)$_2$ZrCl$_2$	SBA-15 e SiO_2. Efeito da porosidade na copolimerização de etileno/1-hexeno	39
Impregnação de MAO/(*n*BuCp)$_2$ZrCl$_2$	SBA-15 e MCM-41. Efeito do diâmetro de poro bimodal na polimerização de etileno e copolimerização etileno/1-hexeno	40
Impregnação de MAO/TMA/(*n*BuCp)$_2$ZrCl$_2$	SBA-15 funcionalizada com grupos sulfônicos. Efeito da razão Al/Zr e da acidez dos suportes na polimerização de etileno	41
Grafting, MAO/(*n*BuCp)$_2$ZrCl$_2$	(Zeólita) ZSM-5 e Al-MCM-41. Efeito da razão Si/Al na heterogeneização do metaloceno e sua relação atividade catalítica na polimerização de etileno	42
Grafting MAO/(*n*BuCp)$_2$ZrCl$_2$	Cr-Al-SBA-15. Estudo da razão Si/Cr. Influência do tipo de precursor de Cr (nitrato de cromo e acetato de cromo), pH do gel e a utilização de agentes direcionadores de estrutura não-aniônicos. Efeito da resposta do catalisador a H_2 em reações de polimerização de etileno.	43
Impregnação *rac*-Et[Ind]$_2$ZrCl$_2$/MAO e *rac*-Et[Ind]$_2$ZrCl$_2$/TMA	SiO_2 modificada com Ga e BCl_3. Interação entre suporte e os sítios ácidos de Ga e B com MAO. A presença de sítios ácidos no suporte proporcionou uma melhor interação entre o catalisador e MAO durante a polimerização de etileno.	44
Heterogeneização via síntese direta do metaloceno (*in situ*)	Sílica híbrida/$ZrCl_4$.2THF. Dependência da temperatura e da razão Al/Zr na polimerização de etileno	45
Grafting MAO/(*n*BuCp)$_2$ZrCl$_2$	SiO_2/MAO/(*n*BuCp)$_2$ZrCl$_2$. Homopolimerização de etileno	46

Grafting e sol-gel *rac*-Et[Ind]$_2$ZrCl$_2$/MAO	Suportes: sílica não porosa (sítios catalíticos na superfície do suporte); nanotubos de sílica (sítios catalíticos no interior e exterior do suporte, o polímero cresce de dentro para fora suporte); nanopartículas de sílica e micropartículas de sílica (efeito do tamanho das partículas). Polimerização de etileno	47
Impregnação de $(CH_3Cp)_2ZrCl_2$ em partículas de poliuretano (PU)	Sítio ativo formado na superfície das partículas de PU, polimerização exclusivamente em torno das partículas PU.	48
SiO_2 amorfa tratada com líquidos iônicos e impregnação de Cp_2ZrCl_2 e Cp_2TiCl_2	Avaliação de catalisadores metalocênicos e pós-metalocênicos na polimerização de olefinas. O líquido iônico modifica a superfície do suporte, altera as propriedades morfológicas, impede a interação direta entre a superfície do suporte e o catalisador homogêneo. As espécies ativas se encontram imobilizados na fase do líquido iônico não ocorrendo à lixiviação do catalisador.	49
Impregnação de $(n\text{BuCp})_2ZrCl_2$	Multicamadas de grafeno/$(n\text{BuCp})_2ZrCl_2$ foi avaliada na polimerização de etileno. O grafeno tem um papel não só de suporte, mas também como um ligante volumoso adicional para o metaloceno. Devido às ligações π-π presentes no grafeno, há um aumento na densidade eletrônica do Zr, proporcionando a inibição das reações de eliminação de hidrogênio resultando um polímero de maior Mw, PD.	50
Grafting, processo sol-gel não-hidrolítico e impregnação de Cp_2ZrCl_2 e $(n\text{BuCp})_2ZrCl_2$	Sílica Grace 948, 955 e 956, xerogel e aerogel de SiO_2. Avaliação da rota de heterogeneização dos metalocenos e sua aplicação na polimerização de etileno	51

As principais rotas de imobilização de metalocenos utilizadas nos últimos anos envolvem a heterogeneização do metaloceno sobre o suporte previamente funcionalizado (síntese indireta) e a heterogeneização via síntese direta do metaloceno. Do ponto de vista de suporte, materiais mesoporosos (MCM-41 e SBA-15, por exemplo) continuam a ser estudados e, nesses casos, um aumento da atividade catalítica é atribuído ao aumento do número de hidroxilas isoladas disponíveis sobre a superfície do poro, que, nesses materiais, é de diâmetro elevado. Partículas de maior diâmetro têm sido relacionadas a problemas de fragmentação e de difusão do monômero, o que reduz a atividade do catalisador, principalmente quando monômeros mais volumosos são usados. De forma geral, a atividade de catalisadores formados a partir de materiais de maior área específica é relativamente maior que em sistemas dotados de menor área, devido à maior acessibilidade do monômero aos sítios ativos. A forma, tamanho e distribuição dos poros, são os fatores importantes durante a imobilização de uma espécie ativa.

Dentre as rotas de heterogeneização de metalocenos descritas anteriormente, o método sol-gel tem atraído grande atenção na obtenção de novos suportes catalíticos. Em razão disso, uma breve revisão do método sol-gel não-hidrolítico é descrito a seguir.

2.3 ÓXIDOS-BINÁRIOS COMO SUPORTES PARA CATALISADORES E MÉTODO SOL-GEL

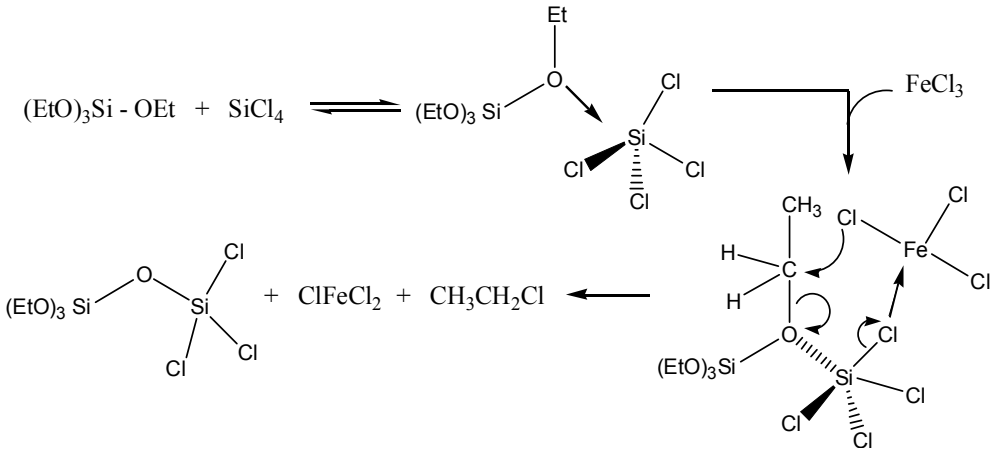
Óxidos metálicos e óxidos mistos têm uma grande importância no campo da catálise heterogênea, tanto como catalisadores ou como suportes para espécies cataliticamente ativas (nanopartículas metálicas, compostos organometálicos etc.) [52]. As principais características que confere aos óxidos aplicações potenciais são: estabilidade térmica e química, resistência mecânica quando usados como suportes e também por sua atividade intrínseca (ácida, básica, redox) quando utilizados como catalisadores. Como o evento catalítico ocorre na superfície do catalisador, área específica elevada é geralmente almejada. Além disso, o controle do tamanho de poro é também importante, uma vez que para um catalisador poroso, a taxa de difusão dos reagentes e produtos é uma função do tamanho de poro.

No caso dos óxidos mistos, as propriedades catalíticas não variam linearmente com a composição média, mas dependem fortemente do grau de homogeneidade. Neste contexto, não é surpreendente que o processo sol-gel hidrolítico (envolve a hidrólise e condensação de um alcóxido metálico em meio ácido ou básico) com base na formação de pontes oxo por hidrólise e policondensação de precursores moleculares [53,54], tenha sido tão bem sucedido na preparação e compreensão de materiais aplicados em catálise [55,56].

De fato, o processo sol-gel pode oferecer várias vantagens: (i) elevada pureza dos materiais e controle preciso da composição, (ii) controle da estrutura e da homogeneidade e (iii) o controle da textura. A versatilidade única do processo sol-gel é devido ao grande número de parâmetros ajustáveis, incluindo a natureza e concentração dos precursores, a quantidade de água, a temperatura, o solvente, o catalisador, condições de envelhecimento e secagem. No entanto, para conseguir o controle simultâneo da composição, homogeneidade e textura em óxidos mistos não é uma tarefa simples e exige muitas vezes procedimentos demorados ou caros. O primeiro problema encontrado em sol-gel hidrolítico é a disparidade nas taxas de reação dos diferentes precursores sol-gel. A homogeneidade em sistemas multicomponentes está diretamente relacionada com a taxa de hidrólise e condensação de cada precursor, e a reatividade dos diferentes precursores tem de ser combinadas para se obter um gel homogêneo. Um segundo grande problema é o colapso da rede de poros quando os géis são secos por evaporação. Este colapso ocorre devido às forças de capilaridade, podendo ser minimizado, por exemplo, utilizando secagem supercrítica [57], troca de solvente, utilização de agentes modeladores para preparar materiais mesoporosos [58,59].

Outra abordagem do processo sol-gel consiste na reação de polimerização por condensação de um alcóxido e um cloreto, que podem ser do mesmo metal ou não, na presença de um ácido de Lewis que serve de catalisador. O processo denominado *sol-gel não-hidrolítico* (SGNH) envolve diferentes reações de condensação e meios não aquosos, o que afeta significativamente as propriedades de textura, homogeneidade e de superfície dos materiais resultantes. Sínteses de sol-gel são consideradas como não-hidrolítico quando o doador de oxigênio não é a água, e quando não se gera água *in situ* [60]. Estudos recentes foram publicados sobre as aplicações do processo sol-gel não-

hidrolítico na preparação de óxidos [61] e híbridos orgânico-inorgânico aplicados em catálise [62,63]. O **Esquema 13** representa as reações envolvidas na rota sol-gel não-hidrolítico compreendendo tetraetilortosilicato (TEOS) e tetracloreto de silício ($SiCl_4$), catalisada por um ácido de Lewis ($FeCl_3$) para a produção de SiO_2.



Esquema 13. Reações do processo sol-gel não-hidrolítico.

As reações envolvidas e os seus mecanismos propostos foram detalhados anteriormente em vários *reviews* [61-64]. A reatividade do silício é baixa e dessa forma um catalisador ácido de Lewis, tal como $AlCl_3$ ou $FeCl_3$, é necessária para catalisar a condensação. O primeiro passo do mecanismo SGNH é a coordenação do oxigênio do alcoxissilano (TEOS) com o $SiCl_4$ (reversível), seguida pela formação de uma ponte μ_2-Cl com a espécie catalítica $FeCl_3$. Após a eliminação da RCl ocorre por um reação concertada. Em todos os casos, deve-se ter em mente que as primeiras reações ocorrem quando o cloreto e o precursor alcóxido são misturados produzindo reações que conduzem a uma mistura de cloro-alcóxidos, que são, assim, os verdadeiros precursores na condensação no processo sol-gel não-hidrolítico [37,38]. Em comparação com vias convencionais do processo sol-gel hidrolítico, as rotas sol-gel não-hidrolítica apresentam condições de reação completamente diferentes, o que afeta significativamente a química de superfície, homogeneidade e a textura dos materiais resultantes. O fato de não haver água no meio reacional possibilita, por outro lado, a síntese utilizando um solvente orgânico ou no próprio doador de oxigênio (por exemplo, álcool benzílico), [63] e, em alguns casos, na ausência de solvente (por exemplo, quando

os precursores são líquidos, como no caso do tetracloreto de silício, alcóxidos de titânio e cloretos [37].

Bourget e colaboradores [65] através do processo sol-gel não-hidrolítico obtiveram materiais com redes de sílica altamente condensadas e baixos teores de hidroxila. A condensação Si-Cl/Si-OR não-hidrolítico ocorre apenas com os grupos alílicos e terciários que são capazes de estabilizar o carbocátion. O tempo de geleificação depende da natureza do catalisador e do grupo doador de oxigênio (especificamente nesse estudo, o grupo doador de oxigênio provém do TEOS). A eficiência de cloretos metálicos na catálise de condensação de $SiCl_4$ diminui na seguinte ordem: $FeCl_3$>$AlCI_3$>$ZrCl_4$>$TiCl_4$. Quanto à presença dos grupos doadores de oxigênio o aumento da velocidade de reação no método sol-gel não-hidrolítico ocorre na seguinte ordem: $Si(O^iPr)_4$>$Si(OEt)_4$>>Et_2O. A natureza do catalisador (cloreto metálico) é determinante para o tempo de geleificação. O $FeCl_3$ é, de longe, o catalisador mais eficiente. Dessa forma, cloreto metálico deve experimentar às mesmas reações como o tetracloreto de silício: redistribuição, heterólise e condensação.

As condições não-hidrolíticas são particularmente úteis para superar a dificuldade de processamento de espécies ativas que são instáveis ou insolúveis em meios aquosos. No caso específico de metalocenos, Fisch e colaboradores estudaram a imobilização de metalocenos através do processo SGNH em diferentes tipos de suportes: SiO_2 [66,67], SiO_2-TiO_2 [68] e SiO_2-WO_3 [69]. Suas primeiras tentativas consistiam em aprisionar vários metalocenos Cp_2ZrCl_2, $(n\text{BuCp})_2ZrCl_2$, $(i\text{BuCp})_2ZrCl_2$, Cp_2TiCl_2, Cp_2HfCl_2, $EtInd_2ZrCl_2$ e $Et(IndH_4)_2ZrCl_2$ em sílica através do método sol-gel não-hidrolítico [66,67], preparados a uma temperatura moderada para evitar a desativação térmica do metaloceno. Assim, uma solução do metaloceno em tolueno, $SiCl_4$ e $Si(OEt)_4$ foi aquecida a 70 ºC e catalisada por $FeCl_3$. Os melhores catalisadores para a polimerização de etileno na presença de metilaluminoxano (MAO) foram os que continham Cp_2ZrCl_2, Cp_2HfCl_2 e $(n\text{BuCp})_2ZrCl_2$. Nesses catalisadores heterogeneizados não foi observada a lixiviação de metaloceno (inferior a 1%). A atividade catalítica foi intermédia entre a do metaloceno homogêneo e a do metaloceno suportados sobre sílica (via *grafting*).

Os catalisadores encapsulados em sílica-titânia mostraram interessante área específica variando entre 140 e 370 $m^2.g^{-1}$, dependendo da concentração de Ti. A atividade catalítica do complexo imobilizado na polimerização de etileno foi relacionada com as proporções relativas de Ti e Si na matriz. Apenas a amostra com cerca de 70 % em peso de TiO_2 foi mais ativa que a sílica com zirconoceno, enquanto as amostras ricas em sílica formavam poucos sítios ativos. Além disso, Fisch e colaboradores utilizaram a mesma rota para imobilizar Cp_2ZrCl_2 em uma matriz SiO_2-WO_3 na perspectiva de que o aumento da acidez produzisse catalisadores de atividade alta e que necessitassem menor quantidade de co-catalisador (MAO) do que os catalisadores produzidos por imobilização do metaloceno em SiO_2 [66,67] ou SiO_2-TiO_2 [68]. Medidas de FTIR sugerem que átomos de W foram incorporados na rede de sílica através de substituição isomórfica de átomos de Si, e dessa forma o W deve agir como sítios de ácido de Lewis. O encapsulamento do metaloceno não afetou significativamente a textura do óxido misto. Entretanto, a atividade do Cp_2ZrCl_2 encapsulado em SiO_2-WO_3 na polimerização de etileno foi significativamente mais elevada do que a dos catalisadores preparados por enxerto de Cp_2ZrCl_2 em suportes ácidos, tais como alumina sulfatada ou zeólita, mas manteve-se menos ativo do que o complexo homogêneo. Foi observada uma diminuição na atividade quando a quantidade de MAO é aumentada. Este comportamento foi atribuído à interação com o suporte (SiO_2-WO_3) que diminuiu a densidade eletrônica em torno do sítio de Zr para a formação de espécies catalíticas muito ativas. O excesso de MAO pode competir com o monômero pela coordenação nos sítios ativos, reduzindo assim a atividade.

Os ambientes de imobilização gerados pelas rotas de heterogeneização mais conhecidas acabam por influenciar o desempenho do metaloceno devido aos efeitos estéricos e eletrônicos do suporte. Entretanto, nenhum dos ambientes gerados pelas rotas já estudadas é capaz de superar as deficiências dos catalisadores em termos de (i) atividade catalítica reduzida, (ii) ativação com alta concentração de MAO e (iii) controle da distribuição de massa molar inadequado. Assim, esse cenário motiva a pesquisa de novas rotas de imobilização ou novos suportes, ou mesmo ambos, para a heterogeneização de metalocenos. A flexibilidade da rota sol-gel pode ser usada para gerar óxidos binários com sítios ácidos, capazes de dar ao suporte a capacidade de

interagir com o complexo metalocênico de forma regulada, atuando com o MAO e gerando sítios de diferentes reatividades.

A imobilização adequada do metaloceno exige que o suporte atue de forma funcional sobre o complexo, influenciando a cinética de ativação, permitindo ativar o catalisador com quantidades reduzidas de MAO, e a cinética de polimerização, gerando espécies ativas com diferentes razões entre taxa de propagação e terminação de cadeia e, assim, levando ao controle da distribuição de massa molar. Além disso, a quantidade de metaloceno imobilizada não pode ficar limitada à disponibilidade de grupos funcionais adequados à geração de uma espécie ativa para garantir uma maior atividade catalítica.

Muitas questões referentes ao efeito dos suportes e das rotas empregadas na heterogeneização de metalocenos ainda não foram razoavelmente avaliadas e respondidas, o que por sua vez, contribui para a limitação do uso de metalocenos suportados em plantas industriais de polimerização de olefinas. A inclusão de diferentes sítios ácidos como Cr e Mo na matriz de suporte afeta a atividade catalítica do mesmo modo que o suporte SiO_2-WO_3? De que forma, a inclusão de sítios de Cr e Mo no suporte afetam a morfologia e a textura dos catalisadores? Qual o efeito da interação do suporte com o metaloceno? De que forma, as características texturais do suporte afetam a difusão do co-catalisador e monômero aos metalocenos encapsulados e as conseqüências disto sobre a atividade e propriedades dos polímeros obtidos? Além da inclusão de sitos ácidos (Cr, Mo e W) na superfície do suporte, a incorporação de funções orgânicas nos suportes afetaria a atividade catalítica através da interação desses grupos funcionais com os centros catalíticos?

Os questionamentos acima levaram-nos a propor a seguinte hipótese: é possível imobilizar catalisadores metalocênicos através da técnica de encapsulamento, preservando a integridade do catalisador durante a heterogeneização e ajustar a densidade eletrônica do centro catalítico através da inclusão de sítios ácidos de Lewis e grupos orgânicos na matriz do suporte através do balanço estérico e eletrônico.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral da presente tese foi investigar as potencialidades e limitações do encapsulamento de catalisadores metalocênicos em diferentes matrizes de sílicas dotadas de sítios ácidos (Cr, Mo ou W) e/ou grupos orgânicos, através do método sol-gel não-hidrolítico, para a produção de polietileno.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Correlacionar natureza do suporte dotados de sítios ácidos de Lewis (Cr, Mo ou W) e/ou grupos orgânicos com a atividade catalítica;

- Avaliar o efeito da textura, estrutura e morfologia do catalisador heterogeneizado na atividade catalítica;

- Correlacionar a natureza da espécie catalítica com a natureza das espécies (ácidos de Lewis e/ou grupos orgânicos) geradas no suporte;

- Avaliar o efeito da rota de heterogeneização nas características dos polímeros gerados.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capitulo são apresentados detalhes das técnicas experimentais utilizadas na síntese e caracterização e testes de polimerização dos diversos materiais sintetizados.

4.1 REAGENTES

A Tabela 2 apresenta a lista de reagentes utilizados na preparação dos suportes, catalisadores e nos testes de polimerização.

Tabela 2. Reagentes utilizados na síntese dos materiais e nos testes de polimerização.

Reagentes (pureza)	Fornecedor
Cp_2ZrCl_2 (99,9%)	Sigma-Aldrich
$Si(OC_2H_5)_4$ (tetraetilortosilicato, TEOS, 98%)	Acros-Organics
$SiCl_4$ (tetracloreto de silício, 99%)	Sigma-Aldrich
Trietoxi(metil)silano (MTMS)	Dow Corning
Trietoxi(octil)silano (OTES)	Dow Corning
Trimetoxi(vinil)silano (VTMS)	Dow Corning
$FeCl_3$ (cloreto férrico, 98%) [2]	NEON
$CrCl_3$ (tricloreto de cromo, 99.9%),	Sigma-Aldrich
$MoCl_5$ (pentacloreto de molibdênio, 99,9%)	Sigma-Aldrich
WCl_6 (hexacloreto de tungstênio, 99,9%)	Sigma-Aldrich
TEA (trietilalumínio, 10% em solução de tolueno)	Sigma-Aldrich
TMA (trimetilalumínio, 10% em solução de tolueno)	Sigma-Aldrich
MAO (metilaluminoxano,10% em solução de tolueno)	Chemtura Organometallics
MAO (metilaluminoxano, 5% em solução de tolueno)	Chemtura Organometallics
Tolueno[1]	Nuclear
Na (sódio metálico)	Synth
Benzofenona	NEON
Argônio	White-Martins
Nitrogênio 5.0	Air Liquid
Eteno (grau polimerização, 99,99%)	White-Martins

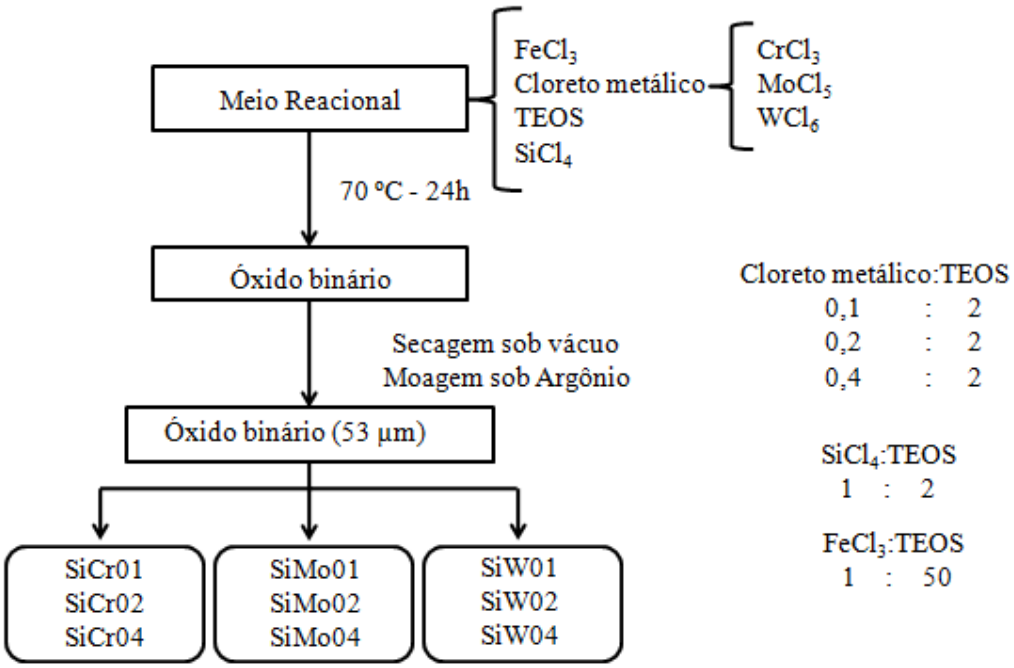
[1] Purificação: refluxo na presença de sódio metálico e benzofenona; [2] Secagem a vácuo por 3h. Todos os reagentes foram manipulados sob atmosfera inerte.

4.2 SÍNTESE DOS SUPORTES

Os procedimentos experimentais de preparação dos catalisadores, bem como as reações de polimerização foram realizados sob atmosfera inerte utilizando-se Argônio Ultra Puro e o manuseio dos reagentes utilizando-se a técnica de Schlenk.

4.2.1 ÓXIDOS BINÁRIOS À BASE DE SÍLICA TIPO SiO_2-CrO_3, SiO_2-MoO_3 e SiO_2-WO_3

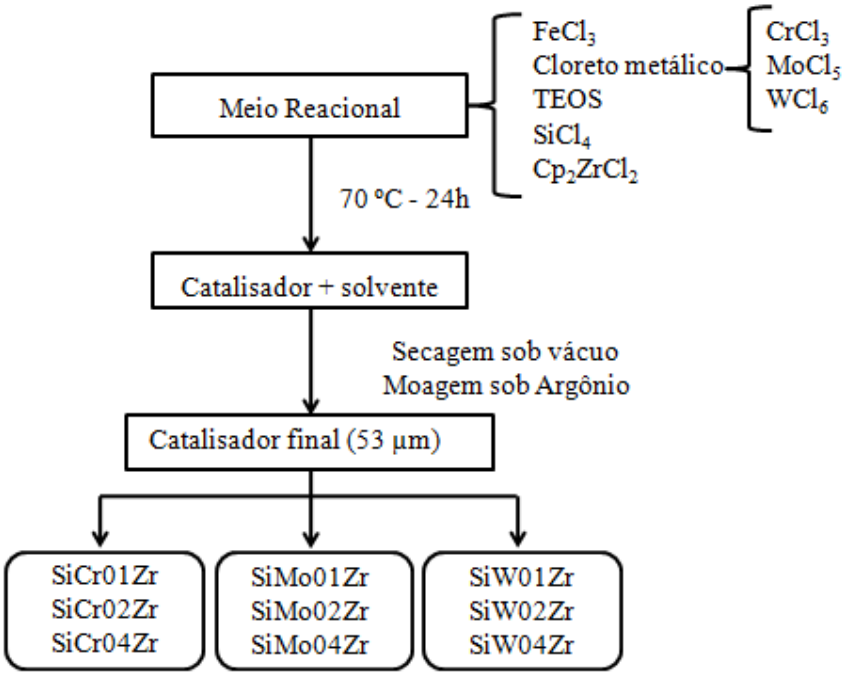
Óxidos mistos foram sintetizados através do processo sol-gel não-hidrolítico, com base nos estudos de Hay e Raval [62] e Bourget e colaboradores [65]. Nove óxidos mistos foram preparados utilizando-se três tipos de cloretos metálicos ($CrCl_3$, $MoCl_5$ ou WCl_6). Os materiais foram sintetizados utilizando uma razão molar cloreto metálico:TEOS de 0,1:2, 0,2:2 e 0,4:2 e uma razão molar de 1:2 entre $SiCl_4$:TEOS. Em uma preparação típica, 15 mg de $FeCl_3$ e o cloreto metálico ($CrCl_3$, $MoCl_5$ ou WCl_6) nas proporções molares descritas acima foram misturados em um tubo Schlenk, seguido pela adição de 2 cm^3 de TEOS (8,95 mmol) e de 0,55 cm^3 de $SiCl_4$ (4,47 mmol). Os materiais foram agitados sob atmosfera de argônio a 70 °C até a geleificação (cerca de 4 horas, mas mantida por 24 horas sob aquecimento para o envelhecimento da sílica). Os materiais foram secos sob vácuo, macerados e peneirados sob atmosfera inerte para se obter um tamanho de partícula controlado de 53 μm. Os xerogéis resultantes foram denominados como SiMy, onde M = Cr, Mo, W, e "y" a quantidade em mol do cloreto metálico. Assim, por exemplo, SiCr01 significa um óxido binário que foi preparado utilizando uma razão molar entre $CrCl_3$:$SiCl_4$:TEOS de 0,1:1:2. Para fins de comparação, sílicas, sem a presença de Mo, W, Cr, foram também sintetizadas e denominadas de SiO_2. (**Esquema 14**).



Esquema 14. Rota de síntese dos óxidos binários a base de sílica.

4.2.2 ENCAPSULAMENTO DE METALOCENOS EM ÓXIDOS BINÁRIOS A BASE DE SÍLICA

O encapsulamento dos metalocenos foi realizado tendo como base a rota de síntese dos óxidos binários descritas no item 4.2.1. Em todas as sínteses de encapsulamento foi utilizada a mesma quantidade de metaloceno. Nove catalisadores mistos foram preparados, utilizando-se três tipos de cloretos metálicos ($CrCl_3$, $MoCl_5$ ou WCl_6). Os catalisadores foram sintetizados utilizando as mesmas proporções molares descritas no item anterior. A cada uma das rotas descritas foi adicionado 0,3 g do complexo metalocênico dicloreto de bis(ciclopentadienil)zircônio IV (Cp_2ZrCl_2) dissolvido em 2 cm^3 de tolueno previamente seco. Os catalisadores foram descritos de forma semelhante aos óxidos binários a base de sílica. Por exemplo, SiMo01Zr significa um catalisador que foi preparado utilizando uma razão molar entre $MoCl_5$:$SiCl_4$:TEOS de 0,1:1:2 diferindo, dessa forma, dos materiais a base de sílica pela presença do complexo metalocênico (**Esquema 15**).



Esquema 15. Rota de síntese dos catalisadores mistos.

4.2.3 ENCAPSULAMENTO DE METALOCENOS EM ÓXIDOS BINÁRIOS A BASE DE SÍLICA MODIFICADAS COM GRUPOS ORGANOSILANOS

Heterogeneização de metalocenos foi realizada concomitantemente com a síntese de suporte realizada de acordo com método sol-gel não hidrolítico com base nos estudos de Hay e Raval [62] e Bourget e colaboradores [65] descritos no item 4.2.1. Foram realizadas modificações a fim de evitar a desativação do metaloceno com a temperatura. Nove rotas diferentes foram testadas para estudar as possíveis implicações sobre o catalisador final, utilizando três tipos de cloretos metálicos ($CrCl_3$, $MoCl_5$ e WCl_6) e três tipos de organo-alcoxisilanos (MTMS: trietoxi(metil)silano, OTES: trietoxi(octil)silano e VTMS: trimetoxi(vinil)silano. Os catalisadores híbridos foram sintetizados a fim de obter a seguinte estequiometria: 5% do óxido metálico e 5% do organo-alcoxisilano, em relação à massa do catalisador final (2 g), de acordo com as reações 1-4.

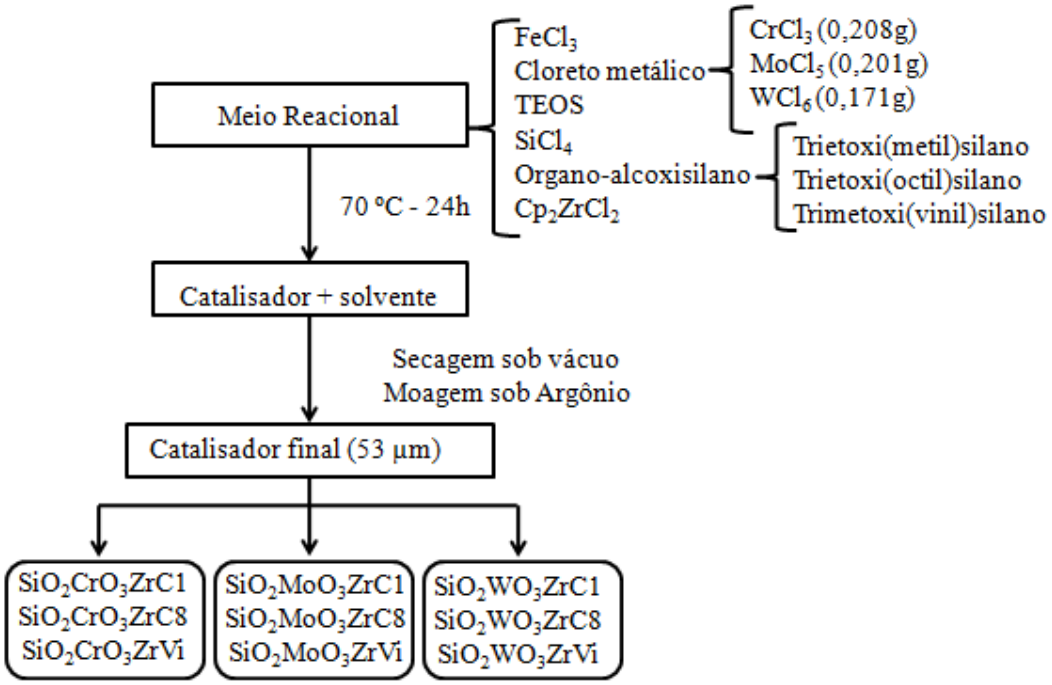
$$SiCl_4 + Si(OC_2H_5)_4 \rightarrow 2\ SiO_2 + 4\ C_2H_5Cl \quad (1)$$

$$4\ CrCl_3 + 3\ Si(OC_2H_5)_4 \rightarrow 3\ SiO_2 + 2\ Cr_2O_3 + 12\ C_2H_5Cl \quad (2)$$

$$4\ MoCl_5 + 5\ Si(OC_2H_5)_4 \rightarrow 5\ SiO_2 + 2\ Mo_2O_5 + 20\ C_2H_5Cl \quad (3)$$

$$2\ WCl_6 + 3\ Si(OC_2H_5)_4 \rightarrow 3\ SiO_2 + 2\ WO_3 + 12\ C_2H_5Cl \qquad (4)$$

Numa preparação típica, 20 mg de $FeCl_3$ foram adicionados em um tubo Schlenk seguido da adição do cloreto metálico (5% em relação à sílica). Após foram adicionados 3,8 cm^3 de TEOS, 1,8 cm^3 de $SiCl_4$ (razão molar TEOS:$SiCl_4$, 1:1) e 0,25 cm^3 do organo-alcoxisilano. Ao final foi introduzido o complexo metalocênico dicloreto de bis (ciclopentadienil) zircônio (IV) (Cp_2ZrCl_2) 0,3 g dissolvido em 2 cm^3 de tolueno (previamente seco). Os materiais foram agitados a 70 °C até a geleificação (24 horas). Os materiais foram secos sob vácuo, macerados e peneirados sob atmosfera inerte para se obter um tamanho de partícula controlado de 53 µm. Os catalisadores híbridos resultantes foram denominados como SiO_2MO_xZry, onde M = Cr, Mo, W, e "y" referindo-se ao tipo de organo-alcoxisilano empregado (C1= MTMS, C8 = OTES, Vi = VTMS). Assim, por exemplo, SiO_2WO_3ZrC8 significa um catalisador que foi preparado utilizandoWCl_6 e OTES. (**Esquema 16**).



Esquema 16. Rota de síntese dos catalisadores híbridos.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.3.1 POROSIMETRIA DE N_2

As isotermas de adsorção de N_2 foram realizadas em um Gemini 2375 Micromeritics. Os óxidos binários a base de sílica foram pré-aquecidas a 200 ^oC durante 24 horas e os catalisadores a 80 ºC durante 48 horas sob vácuo. A área específica foi determinada usando o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) a -196 ºC no intervalo de $0,01|<P/P_{atm}|<0,35$. O diâmetro médio de mesoporo e sua distribuição foram calculados usando o método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) com padrões Halsey considerando a isoterma de dessorção. O volume de microporo foi calculado usando o método t-plot e a isoterma padrão de Harkins e Jura.

4.3.2 ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXOS ÂNGULOS (SAXS)

Experimentos de SAXS foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, Brasil), linha de luz D11A utilizando um comprimento de onda λ = 1,488 nm. O feixe de raios X foi monocromatizado por um monocromador de silício e colimado por um sistema com geometria do tipo *pin-hole*[1] [70]. O feixe incidente foi detectado em duas diferentes distâncias amostra-detector (491 e 1605 mm) para aumentar a faixa do vetor q (q =$(4\pi/\lambda)\sin\theta$; 2θ = ângulo de espalhamento) coletado. As amostras secas foram dispostas entre duas fitas Kapton®, e o feixe de raios X colimado foi passado através de uma câmara contendo o porta-amostra de aço inoxidável. Todas as medidas foram executadas à temperatura ambiente. Behenato de prata foi utilizado como padrão de calibração para a distância detector-amostra, inclinação e posição do feixe. A transmissão e correções da radiação de fundo e para as fitas Kapton® foram realizadas na imagem 2D antes do processamento seguinte dos dados. A média dos padrões de espalhamento isotrópicos foi realizada radialmente.

---

[1] *Pin-hole* - Designação do inglês, "buraco de agulha" relacionado à geometria de colimação do feixe eletromagnético. A câmara pin-hole utiliza uma série de aberturas para colimar e reduzir a dispersão do feixe de raios X (vide referência 70).

A análise de SAXS foi realizada utilizando a rotina de avaliação IRENA implementada no software Igor Pro (WaveMetrics, Portland, USA) [71]. O ajuste unificado de múltiplos níveis foi utilizado para descrever um ou dois níveis de organização estrutural revelado nos dados de espalhamento [72,73]. Neste método, a dispersão fornecida a cada nível estrutural é a soma de uma forma exponencial de Guinier e uma cauda de lei de potência estruturalmente limitada. A equação geral que representa qualquer número de níveis pode ser escrita conforme equação 5 [72,73]:

$$I(q) = \sum_{i=1}^{n} G_i \exp\left(\frac{-q^2 R_{gi}^2}{3}\right) + B_i \exp\left(\frac{-q^2 R_{g(i+1)}^2}{3}\right)\left[\frac{(\mathrm{erf}(qR_{gi}/\sqrt{6}))^3}{q}\right]^{Pi} \quad (5)$$

onde n é o número de níveis estruturais observados, G_i é o prefator de Guinier, R_{gi} é o raio de giro e B_i é um prefator específico para o espalhamento de lei de potência, o qual é especificado como o decaimento exponencial P.

4.3.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM)

As imagens de SEM foram obtidas com Microscópio Eletrônico de Varredura - Zeiss Inc., modelo EVO 50, equipado com detector Everhart-Thornley (elétrons secundários) e filamento de tungstênio. As amostras foram depositadas sobre uma fita de carbono fixada no porta-amostras e analisadas sem metalização no caso dos óxidos binários a base de sílica e metalizadas com platina para os catalisadores. As imagens de microscopias foram obtidas a 2,0 KV para os óxidos binários a base de sílica e 15 kV para os catalisadores (tensão de aceleração do feixe).

4.3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA ACOPLADA ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (SEM-EDX)

Experimentos de SEM-EDX foram realizados em um equipamento JEOL JSM/5800. As amostras foram inicialmente fixadas numa fita de carbono e, em seguida, revestidas com ouro por meio de técnicas de pulverização convencionais. A voltagem de aceleração empregada foi de 20 kV e 25 KV.

4.3.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (XRD)

Análises de difração de raios X foram realizadas em um Difratômetro modelo D5000 (Siemens), utilizando um filtro de Ni e Cu-Kα (λ = 1,54 Å) de radiação. O tamanho médio de partícula foi calculado através da equação de Scherer [74]:

$$D = K.\ \lambda/\beta\cos\theta \qquad (6)$$

onde D é o tamanho médio dos cristalitos, λ é o comprimento de onda da radiação do cobre Kα (1,54 Å), K é a constante de Scherer (K= 0,94) e β é o ângulo de difração (a intensidade mais elevada), em radianos.

4.3.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

As análises foram realizadas em um Espectrofotômetro no Infravermelho (FTIR) Varian 640-IR (32 varreduras e com uma resolução de 4 cm^{-1}). As amostras foram preparadas como pastilhas de cerca de 2 mm de espessura e de 5 mm de diâmetro. A região do espectro da sílica em números de onda mais baixos apresenta informações sobre as características estruturais destes materiais correspondentes ao modo de vibração assimétrico de Si-O-Si e suas componentes: modos ópticos transversais (TO) e modos ópticos longitudinais (LO). Para uma análise estrutural mais detalhada do υ_{as}(Si-O)-Si na região espectral de 900-1300 cm^{-1}, os espectros foram deconvoluídos em suas componentes gaussianas, utilizando um método não linear de mínimos quadrados, para os ajustes. O percentual de anéis de seis membros $\%(SiO)_6$ foi estimado com base nas áreas das curvas deconvoluidas a partir da equação 7:

$$\%(SiO)_6 = 100 \times [A(LO_6) + A(TO_6)/A(LO_6) + A(LO_4) + A(TO_4) + A(TO_6)] \qquad (7)$$

4.3.7 ESPECTROSCOPIA RAMAN

As análises foram realizadas na Universidade Federal do Pampa (Unipampa) em um equipamento MultiRAM FT-Raman (Bruker Optics) com detector de Ge resfriado com nitrogênio líquido. O comprimento de onda do laser foi de 1064 nm, e a obtenção de espectros foi realizada com potência de laser de 40 mW e 45 mW com 20 varreduras e resolução de 2 cm^{-1}.

4.3.8 ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA NO UV-Vis (DRS-UV-Vis)

Os materiais foram analisados por refletância difusa no UV-Vis em um espectrofotômetro Varian Cary 100 operando na faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm. As amostras foram analisadas diretamente sob forma de pó em uma célula de quartzo, introduzida em um acessório com esfera de integração.

4.3.9 ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS X (XPS)

As medidas de XPS foram realizadas em um equipamento Omicron-SPHERA, empregando radiação Al/Kα (1486,6 eV) e o ânodo foi operado a 225 W (15 kV, 15 mA). O espectro investigativo foi obtido com uma energia de passo de 50 eV. Regiões específicas de interesse foram registradas em uma resolução maior (energia do passo de 20 eV). O ângulo de detecção dos fotoelétrons (Q), em relação à superfície da amostra (ângulo de emissão), foi fixado em 0° para todas as medidas. Todos os espectros foram ajustados assumindo um background Shirley. As linhas foram ajustadas por uma combinação de funções de Gaussianas e Lorentzianas, estabelecendo um valor de largura a meia-altura para cada linha. A análise numérica dos picos foi realizada utilizando o programa Multipack, fornecido pelo fabricante, que avalia a área do pico e utiliza dados de fatores de sensibilidade para a análise quantitativa. As amostras foram depositadas sobre fita de cobre em porta amostras de aço e transferidas sob atmosfera inerte para a pré-câmara. A pressão residual na câmara de análise foi de 1×10^{-9} Torr. As energias de ligação de C 1s, Cl 2p, Si 2p, Cr 2p, Zr 3d, Mo 3d e W 4f foram

calibradas de acordo com o pico do C 1s adventício em 285 eV com precisão de ±0.2 eV. A análise dos dados foi realizada utilizando o software CasaXPS®.

4.3.10 ABSORÇÃO DE RAIOS X NA ESTRUTURA FINA (EXAFS)

As análises foram realizadas na linha do feixe XAFS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, Brasil). As medidas foram efetuadas em modo de transmissão na borda L_{III} do tungstênio e K do cromo com as câmaras de ionização preenchidas com nitrogênio. As amostras foram fixadas entre películas de fita Kapton® e medidas à temperatura ambiente. Os espectros EXAFS foram adquiridos na faixa de 10.000-11.500 eV para a borda L_{III} do W e 5780-7100 eV para borda K do Cr. Os espectros foram obtidos com um tempo de aquisição de 2 s/ponto e o passo de energia foi de 0,5 eV na região de XANES e 2-3 eV na região de EXAFS. Várias varreduras foram realizadas para melhorar a relação sinal-ruído. O pacote de análise IFEFFIT [75] e o programa Winxas [76] foram utilizados para analisar os dados de EXAFS. Os sinais de EXAFS foram determinados através da Transformada de Fourier no intervalo 2-12,0 $Å^{-1}$ com uma ponderação de k^3 e uma janela de Bessel. Parâmetros estruturais foram obtidos a partir dos mínimos quadrados em k e R utilizando deslocamento de fase e das funções de amplitude deduzida a partir do código FEFF6 [77].

4.3.11 ESPECTROSCOPIA DE RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD (RBS)

O percentual em massa de metal do catalisador fixado no suporte foi verificado por RBS. A análise foi realizada no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS utilizando-se o acelerador TANDETRON de 3 MV (High Voltage Engineering Europe). O feixe utilizado foi de $^4He^+$, com energia de 2 MeV e com corrente na ordem de 40 nA. Na técnica de RBS o feixe é direcionado sobre a amostra e após o choque com seus átomos, as partículas de $^4He^+$ são retroespalhadas elasticamente em um campo de Coulomb e detectadas por um detector estado sólido (Si(Li)), que quantifica as partículas de determinada energia que o atingem. Durante a análise, a pressão na câmara é mantida em 10^{-7} mbar através do emprego de uma bomba de membrana e uma bomba turbomolecular.

4.3.12 VOLTAMETRIA PULSO DIFERENCIAL (VPD)

As medidas de voltametria de pulso diferencial foram realizadas com o uso de um potenciostato/galvanostato (PARC, modelo 273). Todas as medidas foram realizadas usando uma célula com três eletrodos. O eletrodo de trabalho é constituído de um corpo de PVC com um disco de grafite com um suporte de carbono preparado por uma mistura de grafite de alta pureza (Fisher Scientific) com uma proporção de 9:1,5 (p/p) e algumas gotas de óleo mineral.

Um eletrodo de Ag/AgCl foi usado como eletrodo de referência e fio de platina como eletrodo auxiliar.

Todas as medidas foram realizadas sob atmosfera de argônio de elevada pureza. Foi utilizado tampão de Britton-Robinson (BR), preparado pela mistura de ácido acético (pKa = 4,75), ácido fosfórico (pKa 2,14, 7,20 e 12,15) e ácido bórico (pKa = 9,24, 12,74, 13,80) a 0,1 mol L^{-1}, sendo utilizados como o eletrólito de suporte. O pH da solução tampão BR foi ajustado por adição de uma solução de NaOH (1 mol.L^{-1} e 0,5 mol.L^{-1}) e medido potenciometricamente.

4.4 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO

As reações de polimerização de etileno, utilizando os catalisadores mistos e catalisadores híbridos foram realizadas em um reator de vidro de 0,3 L de capacidade, equipado com circulador de água para controle de temperatura e agitador magnético. O volume de tolueno utilizado nas reações foi de 0,15 L. A pressão de etileno e a temperatura de reação foram de 1 bar e 60 °C, respectivamente. Em um experimento típico, o reator (retirado da estufa) foi montado sob atmosfera de argônio para remoção do ar. Foram transferidos 0,15 L de tolueno seco para seu interior e adicionados 5 mL de solução de TEA (10 % em Al), para a lavagem. A etapa de lavagem foi efetuada a 60 °C por um período de 30 min. Após a drenagem da solução de lavagem, foram adicionados 0,15 L de tolueno seco. O reator foi pressurizado com eteno e então procedeu-se à adição de volume de solução de MAO (10 % em Al no caso dos catalisadores mistos e 5% em Al para catalisadores híbridos) em função da relação Al/Zr calculada, seguido do volume de catalisador suficiente para uma quantidade de matéria de $7,5 \times 10^{-6}$ mol de Zr, usada em todas as reações.

Passado período de 30 min, o reator foi drenado em uma solução de etanol acidificado a 10 % (V/V) com HCl em um copo de Becker, para desativação do sistema catalítico e precipitação do polímero. A mistura foi filtrada e lavada com água e acetona sucessivas vezes até a eliminação do tolueno e resíduos catalíticos. O polímero retido no filtro foi seco sob vácuo à temperatura ambiente até apresentar massa constante.

4.5 TESTES DE LIXIVIAÇÃO

Para determinar a lixiviação de Cr, Mo, W e Zr para o meio de reacional uma reação de polimerização nas mesmas condições descritas no item 4.4, mas sem o uso do monômero foi realizada. Alíquotas foram retiradas em tempos de (5, 15, 30 e 60 min), acidificadas com ácido nítrico e secas a 130 ºC durante 12 h para a determinação do teor de Cr, Mo, W e Zr por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICPOES). O equipamento utilizado foi um espectrômetro modelo Optima 2000 DV (Perkin Elmer, Massachusetts, USA). Argônio de alta pureza (99,996% White Martins) foi utilizado como gás do plasma (15 L min^{-1}), gás auxiliar (0,2 L min^{-1}) e gás nebulizador (0,6 L min^{-1}), nitrogênio (99,998% White Martins, 2 L min^{-1}) foi usado para purga do sistema ótico. As soluções das amostras foram introduzidas usando um nebulizador GemCone (Perkin Elmer) e câmara de nebulização ciclônica. Vazão da amostra de 2 mL min^{-1}. Potência de radiofrequência aplicada de 1300W. Processamento do sinal em área do pico usando 7 pontos por pico para integração. Modo de integração automático com 1-5 s de tempo de integração. Os padrões foram adquiridos da Merck em soluções estoque de 1000 mg L^{-1} e diluídos sequencialmente para obtenção de 5 pontos da curva de calibração na faixa de 0-2 mg L^{-1} (0, 0,2, 0,5, 1,0, 2,0 mg L^{-1}). Após a secagem do solvente, 1mL HNO_3 concentrado foi adicionado ao sólido e em seguida o volume completado a 10 mL com água Milli-Q ultrapura. Esta última solução foi diluída em 100 vezes para leitura no equipamento. As determinações foram realizadas em triplicatas e as medidas foram controladas contra uma curva de calibração prévia.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

4.5.1 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A temperatura de fusão (T_m) e a cristalinidade (X_c) dos polímeros foram determinadas por calorimetria diferencial de varredura em um equipamento DSC Q20 TA Instruments com aquecimento de 20 a 160 °C numa taxa de aquecimento de 10 °C/min e com vazão de N_2 de 50 mL/min.

As temperaturas de fusão e as cristalinidades dos polímeros foram medidas utilizando a segunda rampa de aquecimento. O grau de cristalinidade dos polímeros foi calculado a partir da relação mostrada na Equação 8.

$$X_c = \frac{\Delta Hf}{\Delta Hf^o} \times 100 \qquad (8)$$

onde, X_c representa o grau de cristalinidade, ΔHf o calor de fusão da amostra (área da curva endotérmica) e $\Delta Hf°$, o calor de fusão do polietileno completamente cristalino, 290 J/g [78].

4.6.2 CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL (GPC)

A massa molar média e a polidispersão dos polímeros foram determinadas em cromatografia de permeação em gel (GPC). O equipamento utilizado foi um cromatógrafo líquido PL Modelo 220 equipado com um detector de índice de refração (RI) e um detector viscosimétrico (DV). Para a calibração do equipamento foi utilizada uma série de padrões de poliestireno monodispersos para a criação da curva de calibração. Para verificar a curva, foi utilizado um padrão de polietileno polidisperso NBS 1475. Os valores de massa molar e polidispersão teórico do padrão NBS 1475 e o obtido estão descritas na Tabela 3. As condições de análise utilizadas foram as seguintes: Colunas: 4 colunas Waters (HT^3, HT^4, HT^5, HT^6) e uma pré-coluna de 500 Å; Solvente: 1,2,4 triclorobenzeno (HPLC). Adicionou-se 0,1 g/L de hidroxitolueno butilado (BHT). As análises foram realizadas a 140 ° C com uma taxa de fluxo de 1

mL/min; Volume de injeção: 250 mL; calibração: tipo universal; Concentração da amostra: 1 mg/mL. A constante de Mark-Houwink dos polietilenos para o cálculo do Mw são K= 0,000406; α= 0,725; para T=140 ºC.

Tabela 3. Massa molar e polidispersão obtidos dos padrões de polietileno NBS 1475.

	Mn (g/mol)	**Mw (g/mol)**	**Mz (g/mol)**	**PD**
Valor teórico	18.000	53.000	138.000	2,9
Valor obtido	17.300	52.000	127.000	3,0

Mn: massa molar média ponderada pelo número de cadeias; Mw: massa molar média ponderada pela massa das cadeias; Mz: massa molar z média; PD: Polidispersão

4.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Foi utilizado o pacote estatístico SPSS (SPSS para Windows, versão 19, IBM®) a fim de verificar correlação entre os dados. Todos os testes estatísticos foram realizados no nível $P < 0,05$ ou $P < 0,01$.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

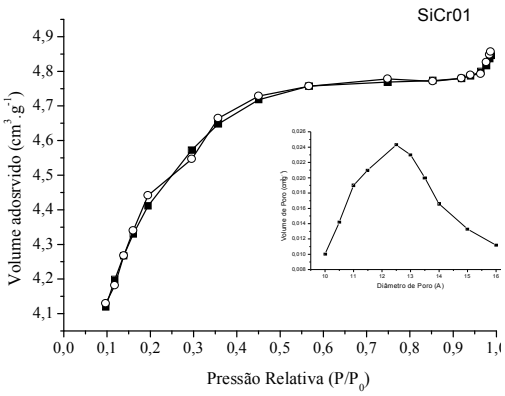
5.1 ÓXIDOS BINÁRIOS À BASE DE SÍLICA TIPO SiO_2-CrO_3, SiO_2-MoO_3 e SiO_2-WO_3

A seguir encontram-se os resultados e discussão referentes às análises texturais, estruturais e morfológicas dos óxidos binários a base de sílica, suportes que serão posteriormente empregados na heterogeneização dos metalocenos.

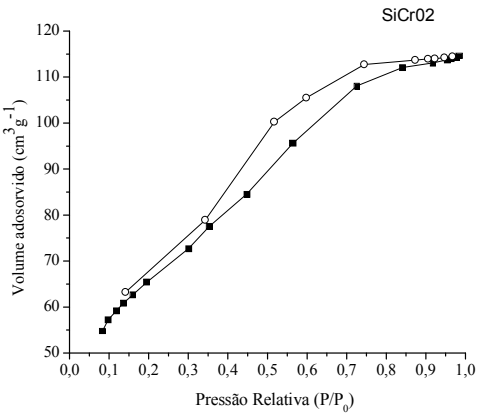
5.1.1 POROSIMETRIA DE NITROGÊNIO

Para a medida da área específica ($m^2\ g^{-1}$) empregou-se o método BET, que se baseia na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a diferentes pressões na temperatura do nitrogênio líquido e o método BJH foi utilizado para se obter a distribuição de tamanhos de poros dos materiais a base de sílica.

O tipo de isotermas e suas histereses podem ser relacionados de acordo com a porosidade dos materiais, ou seja, com o tipo e forma dos poros do material. A **Figura 1** apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para os óxidos binários a base de sílica (a) SiCr01 (b) SiMo01 (c) SiW01 (d) SiCr02 (e) SiMo02 e (f) SiW02.



(a)



(d)

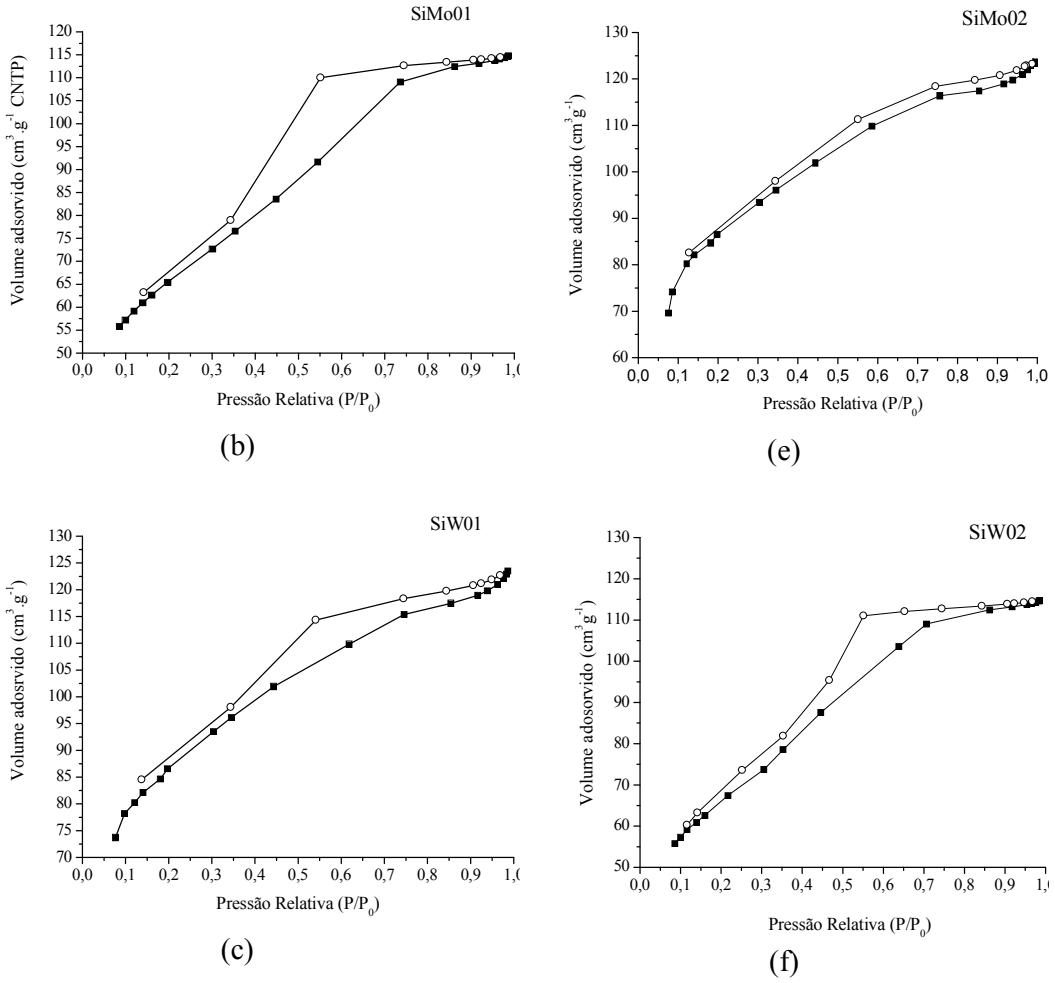


Figura 1. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para os materiais a) SiCr01 b) SiMo01 e c) SiW01 d) SiCr02 e) SiMo02 e f) SiW02. (Símbolos: ■ *adsorção*; o *dessorção*).

As isotermas de adsorção de nitrogênio mostradas na **Figura 1** apresentam uma distribuição semelhante. O material SiCr01 possui um perfil que aumenta rapidamente a baixas pressões relativas e, em seguida, há um aumento suave e gradual do volume a partir da situação em que a pressão relativa se aproxima de 1. Conforme estas regiões vão sendo preenchidas, a inclinação da curva diminui. Do meio da curva em diante, as moléculas começam a depositarem-se sobre aquelas que já estão aderidas à superfície, formando uma segunda camada. O aumento no final da curva ocorre devido à condensação do gás. A informação do tamanho da área das partículas reside na parte inicial da curva, isto é, onde ocorre a formação da primeira camada de gás adsorvido.

Os materiais SiMo01 e SiW01 apresentaram perfis semelhantes, mas no caso da SiMo01 pode ser observado um aumento no volume de poro quando comparada ao material SiW01. De acordo com a classificação da IUPAC [79], a isoterma de adsorção como apresentada na **Figura 1a** foi classificada como tipo I, para materiais microporosos. De acordo com a **Figura 1a** o material SiCr01 apresentou uma distribuição de tamanho de poros estreita na faixa de 10 a 16 Å, característicos de materiais microporosos. A **Figura 1d** (SiCr02) apresentou isoterma diferente do material SiCr01 com histerese ("loop") classificada como do tipo H4 que estaria associada à formação de poros em forma de fendas (estreita). Além disso, de acordo com a isoterma de dessorção da SiCr02, observa-se um aumento no volume de poro quando comparada com SiCr01.

Os demais óxidos binários a base de sílica apresentaram isotermas correspondentes ao tipo IV com histerese classificada como do tipo H2, de acordo com a classificação da IUPAC [79]. Essas isotermas são típicas de material mesoporoso, apresentando diâmetro de poro com distribuição entre 2 e 50 nm. Nesses sistemas há um aumento maior na inclinação da curva a pressões relativas baixas. Usualmente, tais poros possuem aberturas largas e podem estar interconectados uns aos outros. As moléculas do gás experimentam uma força atrativa maior exercida pelas paredes dos mesoporos. A ação destas forças provocam a condensação do gás nos mesoporos mesmo sob baixas pressões relativas e dessa maneira, quanto mais aberto for a histerese, maior será a diferença entre o processo de condensação e o processo de evaporação. É importante observar que, se a histerese estiver mais próxima da saturação, isto indica a presença de poros no formato "garrafa = tinteiro", ou seja, mais largo na base e estreito no topo. Para muitos sistemas, especialmente aqueles que contêm microporos, a histerese de baixa pressão (não união da isoterma de dessorção, a uma pressão mais baixa) pode estar associada com adsorção de moléculas no interior dos poros [79].

A Tabela 4 apresenta as características texturais dos óxidos binários a base de sílica. Para fins de comparação, está também incluso o dado da sílica (sem a presença dos metais: Cr, Mo e W).

Tabela 4. Propriedades texturais dos óxidos binários a base de sílica.

Sistema	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	Dp (Å)	Vp ($cm^3\ g^{-1}$)
SiCr01	296	15	0,02
SiCr02	335	13	0,03
SiCr04	192	15	0,02
SiMo01	170	22	0,14
SiMo02	337	14	0,05
SiMo04	415	16	0,05
SiW01	326	15	0,02
SiW02	331	14	0,05
SiW04	188	11	0,02
SiO_2	39	13	0,02

S_{BET} = área específica; **Dp:** Diametro de poro; **Vp:** Volume de poro

De acordo com a Tabela 4, os xerogéis contendo cromo, molibdênio e tungstênio apresentaram áreas específicas elevadas quando comparadas à sílica sintetizada sem os cloretos metálicos ($CrCl_3$, $MoCl_5$ e WCl_6). Para os materiais SiCr01-SiCr02 e SiW01-SiW02 foi observado um aumento na área específica à medida que o teor do cloreto metálico aumenta. Diferentemente dos óxidos binários com cromo e tungstênio, os óxidos binários com molibdênio apresentaram um aumento na área específica com aumento do teor de metal. O diâmetro médio de poros dos materiais permaneceu na ordem de 12-15 Å e nenhuma tendência específica foi observada nos valores de volume de poros dos materiais.

5.1.2 ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXOS ÂNGULOS (SAXS*)*

A técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) é uma excelente ferramenta para a caracterização xerogéis, pois permite a elucidação da estrutura multi-escala de partículas com tamanho entre 1 e 100 nm [73]. A curva de SAXS dos materiais apresenta uma estrutura formada por níveis de organização constituída por uma região de Guinier e por uma lei de potência. A região de Guinier permite uma estimativa do raio de giro (*R*g), ou seja, o tamanho das partículas primárias, enquanto que a região da lei de potência fornece detalhes a respeito da organização do sistema. A formação dos

poros em materiais à base de sílica está relacionada com o mecanismo de agregação das partículas primárias. Em reações sol-gel, as partículas primárias possuem tamanho nanométrico e agem como núcleos para a formação do gel. Uma curva de SAXS do material SiCr01 é apresentada na **Figura 2**.

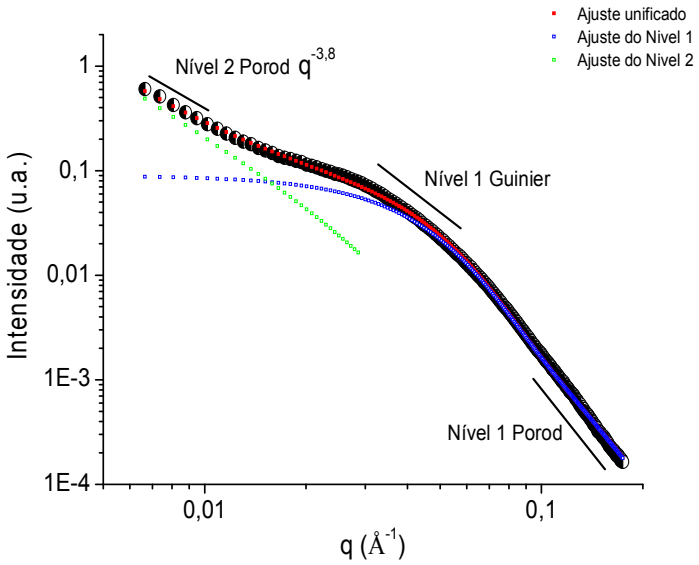
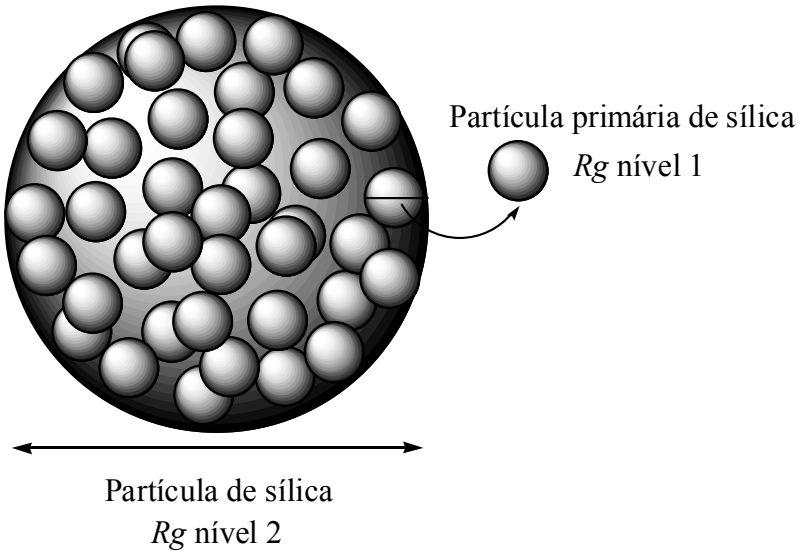


Figura 2. Curva típica de SAXS para o material SiCr01 e curvas de ajuste do modelo unificado.

De acordo com a **Figura 2**, o ajuste unificado dos dados de SAXS revela que os suportes são organizados em uma estrutura multi-escala formada por dois níveis de organização. Através do ajuste do nível 1, localizado em região de q maior que 0,03 $Å^{-1}$, pode-se determinar o raio de giro (*Rg*) das partículas primárias. O nível 2, situado em região de q menor que 0,01 $Å^{-1}$ fornece informação sobre a organização dessas partículas, ou seja, a respeito da estrutura fractal dos *clusters* (tamanho dos *clusters* = partículas secundárias) resultantes da agregação das partículas primárias (**Esquema 17**).



Esquema 17. Modelo de agregação de partículas primárias e secundárias.

A estrutura do aglomerado de partículas primárias que constituem o Nível 2 pode ser obtida através da análise do expoente da lei de potência (Lei de Porod) na curva de espalhamento.

(a) $1 < \mathbf{P} < 3$ (b) $3 < \mathbf{P} < 4$ (c) $\mathbf{P} = 4$

Esquema 18. Modelo de agregação dos *clusters*: (a) Fractal de massa (b) Fractal de superfície (c) Estrutura de Porod (adaptado da ref. 54).

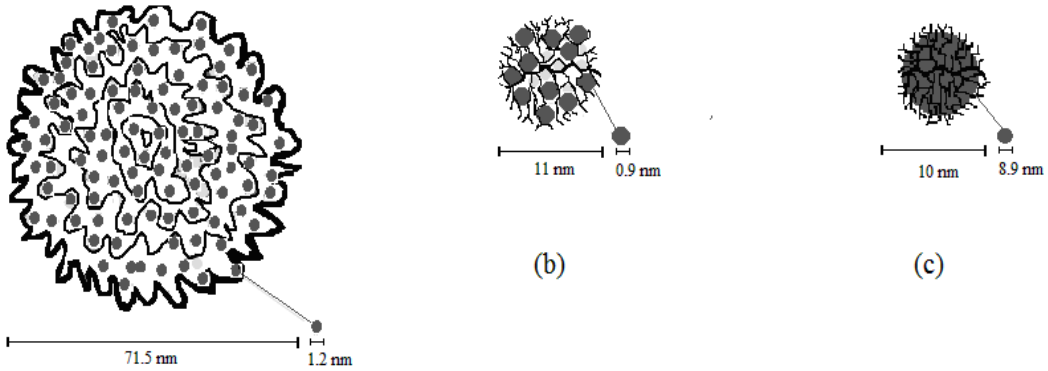
De acordo com o **Esquema 18** se o expoente da lei de potência ($I \alpha q^{-P}$) estiver entre 1,0 e 3,0, as partículas secundárias apresentam uma estrutura fractal de massa. Quando o expoente estiver entre 3,0 e 3,9 as partículas secundárias possuem uma estrutura fractal de superfície. No caso de um expoente igual a 4,0, têm-se partículas

secundárias com núcleo denso e superfície uniforme. Os resultados obtidos através do ajuste unificado das curvas de SAXS para os materiais a base de sílica são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5**.** Resultados obtidos através do ajuste das curvas de SAXS pelo Modelo Unificado (raio de giro das partículas primárias e expoente da lei de potência do Nível 2 para os materiais a base de sílica).

	Nível 1	**Nível 2**	
Sistema	***Rg* (nm)**	***Rg* (nm)**	**P**
SiCr01	1,2	71,5	3,8
SiCr02	8,0	57,2	3,3
SiCr04	6,3	56,0	2,9
SiMo01	0,9	11,0	1,4
SiMo02	4,2	29,6	1,1
SiMo04	2,3	13,2	1,4
SiW01	8,9	10,0	1,2
SiW02	7,4	42,6	1,3
SiW04	3,4	10,0	1,1
SiO_2	6,5	33,6	2,6

De acordo com a Tabela 5, os raios de giro (*R*g) das partículas primárias para os diferentes sistemas ficaram na faixa de 0,9 a 8,9 nm. Não foi observada uma correlação entre os teores de cloreto metálico utilizados em cada síntese e o *Rg*. O maior valor de *R*g (8,9 nm) foi observado para o sistema SiW01 e o sistema SiMo02 apresentou o menor valor de *R*g (0,9 nm). Em relação à organização das partículas primárias, em termos de P (Nível 2), pode-se observar valores entre 1,1 e 3,8. Para os sistemas SiMo e SiW pode-se observar a formação de partículas secundárias com estrutura menos condensada, ou seja, fractais de massa, com valores de P (Nível 2) entre 1,1 e 1,4. Para os sistemas SiCr observou-se a formação de partículas secundárias com características de fractais de superfície, diminuindo seu valor com aumento da concentração de óxido no suporte final. As mudanças no decaimento exponencial dos suportes SiCr (Nível 2) indicam que a rugosidade de superfície dos agregados no sistema SiCr é menor que aquela dos sistemas SiMo e SiW conforme **Figura 3.**

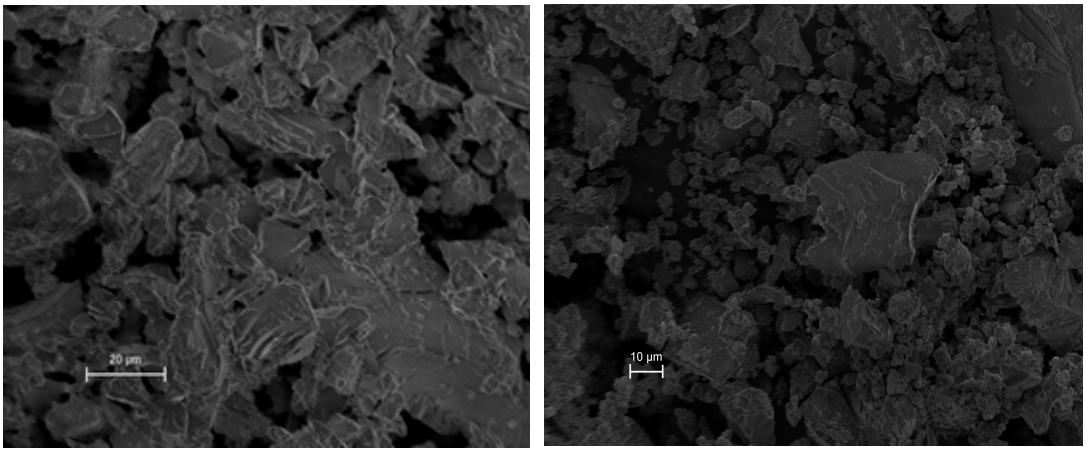


(a) (b) (c)

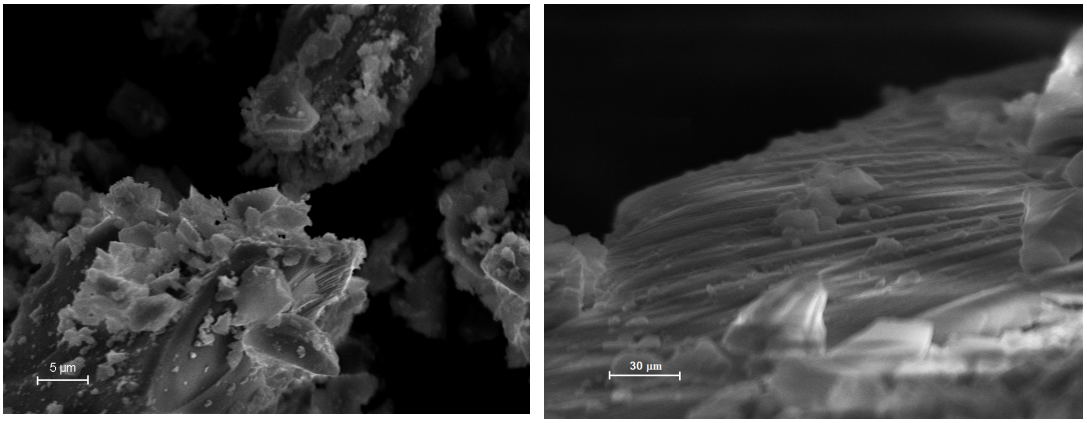
Figura 3. Relação entre a rugosidade e tamanho dos clusters, obtidos a partir das curvas de espalhamento de SAXS: (a) SiCr01 (b) SiMo01 e (c) SiW01.

5.1.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM)

De acordo com as medidas de SEM foram observadas morfologias irregulares em todos os sistemas. Para SiCr01 e SiW01 foi observada morfologia irregular sob a forma de placas com rugosidades, enquanto que nos casos do SiMo01 e SiO_2, foi observada morfologia granular irregular, com tendência para formar uma estrutura lamelar (**Figura 4)**. Comportamento semelhante foi relatado na literatura para a síntese de materiais no processo de sol-gel não-hidrolítico [80].



(a) (b)



(c) (d)

Figura 4. Microscopias eletrônicas dos óxidos binários: (a) SiCr01 (b) SiMo01 (c) SiW01 e (d) SiO_2.

5.1.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA ACOPLADA A ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (SEM-EDX).

O teor de metal, bem como as percentagens de óxidos incorporadas nas matrizes foram determinados por SEM-EDX e são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Razão (M=Cr, Mo, W)/Si para os materiais à base de sílica determinado por SEM-EDX.

Sistema	Razão Cr/Si (%) ± SD	Razão Mo/Si (%) ± SD	Razão W/Si (%) ± SD
SiM01	0,029 ± 4	0,085 ± 4	0,85 ± 12
SiM02	0,058 ± 15	0,135 ± 11	3,11 ± 31
SiM04	0,090 ± 17	0,48 ± 15	11,74 ± 20

SD: Desvio padrão

De acordo com a Tabela 6, há um aumento na razão M (Cr, Mo ou W)/Si como esperado, devido ao aumento da concentração de óxido presentes na etapa de síntese da sílica. Além disso, se levado em consideração o desvio padrão, um aumento na

quantidade de óxido incorporado à sílica provocou um aumento na heterogeneidade do material.

De acordo com a análise de XPS, as razões Cr/Si, Mo/Si e W/Si dos materiais SiCr01, SiMo01 e SiW01 foram 0,020; 0,041; e 0,438, respectivamente. O óxido de tungstênio está preferencialmente incorporados na superfície da sílica, uma vez que a razão W/Si é muito maior do que a razão Cr/Si ou Mo/Si. Vale ressaltar que Cl residual foi detectado em todos os três sistemas, indicando que o cloreto metálico residual estão incorporados nos três sistemas. A percentagem de cloro residual em SiCr01, SiMo01 e SiW01 foi de 9,5, 2,7 e 0,5 %, respectivamente.

5.1.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (XRD)

A fim de investigar a influência da concentração inicial de sal na cristalinidade dos xerogéis à base de sílica, foram realizadas medidas de difração de Raios X. Os difratogramas mostram um *halo* na região 2θ entre 20 e 30°, característico de uma estrutura amorfa de sílica (**Figura 5**). No caso de SiCr01 foi também detectado um pico intenso de 15,3° que pode ser atribuído a $CrCl_3$ residual.

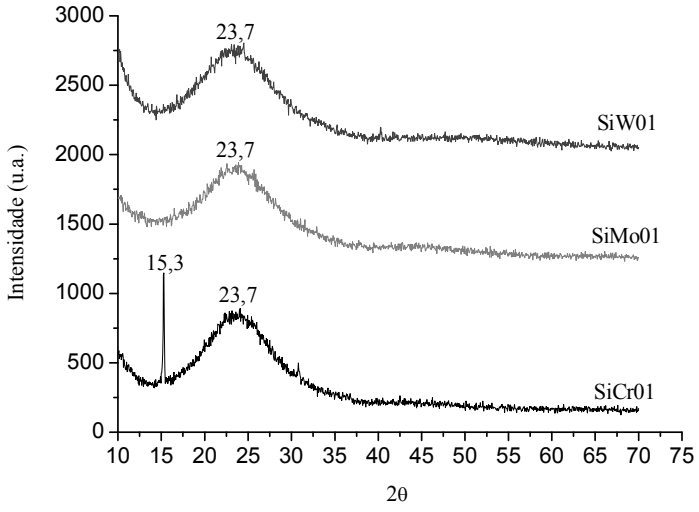


Figura 5. Difratograma dos materiais SiCr01, SiMo01 e SiW01.

O tamanho médio das partículas dos xerogéis foi determinado utilizando a equação de Scherer e são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Diâmetro médio das partículas.

Sistema	Diâmetro de partícula (nm)
SiCr01	1,22
SiMo01	1,16
SiW01	1,10
SiCr04	1,13
SiMo04	1,09
SiW04	1,04
SiO_2	1,35

De acordo com a Tabela 7, o diâmetro médio das partículas foi de 1,13 ± 0,06 nm. O diâmetro de partícula dos materiais SiCr, SiMo e SiW foi menor quando comparado à sílica sintetizada sem os metais, ou seja, a presença de metais (Cr, Mo e W) incorporados na sílica proporciona uma diminuição do tamanho das partículas com aumento do raio atômico dos metais. O aumento do raio atômico do metal sobre a sílica proporcionou uma redução do tamanho das partículas, provavelmente, devido a uma diminuição no número de agregados. A maior heterogeneidade do sistema pode ser relacionada com a largura a meia altura (FWHM) do *halo* situado em 23,7º em 2θ, visto que há um aumento na desordem do sistema com aumento da quantidade de cloreto metálico utilizado em cada síntese.

5.1.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

De modo a investigar as características estruturais dos óxidos binários a base de sílica em termos de natureza das espécies, os mesmos foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR). Um espectro típico de FT-IR do material SiCr01 é apresentados na **Figura 6**. Espectros similares foram observados no caso dos outros dois sistemas.

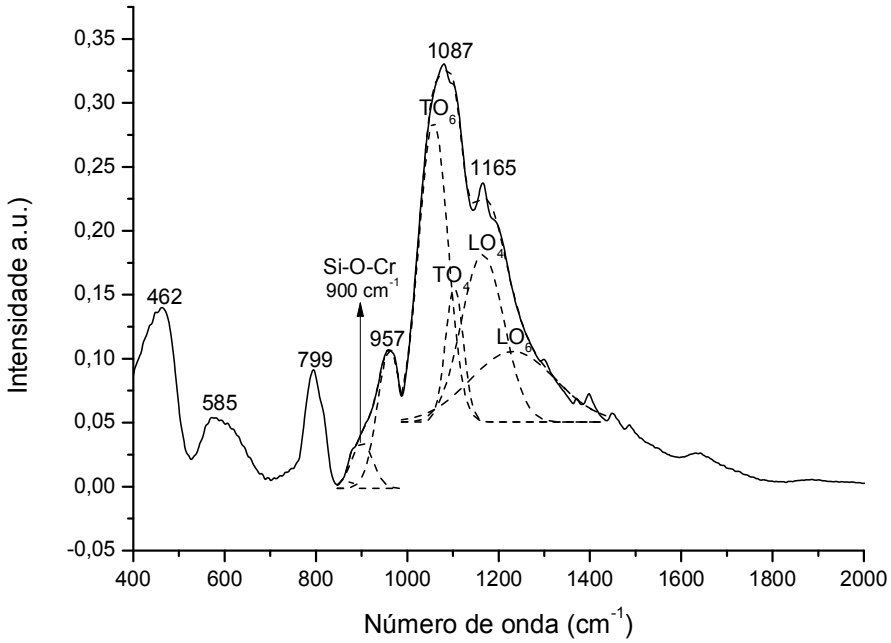


Figura 6. Espectro de FT-IR de SiCr01 em pastilhas de KBr. Deconvolução do espectro de infravermelho na região de 850-1000 cm^{-1} referente ao υ_s((SiO)-Cr) e em 900-1400 cm^{-1} υ_{as}(Si-O-Si).

De acordo com a **Figura 6**, os espectros de FT-IR o material SiCr01 apresenta uma banda centrada em aproximadamente 1087 cm^{-1} atribuída às vibrações de estiramento assimétricas υ_{as}(Si-O) de grupos siloxano (Si-O-Si). A banda centrada em 957 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento simétrico υ_s(Si-O) de siloxano. A deformação angular da banda δ(Si-O-Si) de grupos siloxano corresponde à banda detectada a 799 cm^{-1} e em 462 cm^{-1} [81].

Os espectros vibracionais de materiais à base de sílica vêm sendo utilizados para a obtenção de informações relativas a aspectos estruturais da rede de sílica como as tensões Si-O-Si (relacionadas aos valores normais do ângulo intertetraédrico e comprimento de ligação). Nesta região de infravermelho, há informações sobre a formação de arranjos cíclicos de $(SiO)_4$ e $(SiO)_6$ [56,81].

Dessa forma, pode-se observar na **Figura 6**, a região compreendida entre 1400 e 900 cm^{-1} que apresenta os modos ópticos transversais (TO) e longitudinais (LO) da ligação Si-O-Si. A banda dominante situada em 1087 cm^{-1} ocorre devido à componente assimétrica dos estiramentos das ligações Si-O-Si no modo TO, já que seu ombro em 1190 cm^{-1} tem sido relacionado com a componente LO dessa mesma vibração. Outros modos TO encontrados em 799 cm^{-1} correspondente às vibrações do tipo flexão e banda em 462 cm^{-1} correspondente às vibrações tipo *rocking* desse modo. Os modos de flexão são aquelas envolvendo o movimento do átomo de oxigênio no plano e ao longo da bissetriz do ângulo formado por Si-O-Si e tem se mostrado quase insensível a mudanças estruturais. No modo *rocking* do tetraédro de $(SiO)_4$, o oxigênio se move para fora do plano das ligações Si-O-Si.

Sendo a banda Si-O-Si a impressão digital da sílica em termos estruturais, uma análise completa de suas componentes envolve também a deconvolução em seus modos LO e TO e suas contribuições relativas às principais unidades anelares de siloxano: os anéis de quatro (SiO_4) e seis $(SiO)_6$ membros. Dessa forma, a banda será composta por quatro componentes básicas: as componentes longitudinais para os anéis de seis membros (LO_6) e quatro membros (LO_4) e as componentes transversais para esses mesmos anéis de seis (TO_6) e quatro (TO_4). A banda correspondente à ligação Si-O-Si, compreendida entre a região 1400 a 900 cm^{-1} foi deconvoluída utilizando-se quatro curvas Gaussianas, cada uma representando um dos modos citados, sendo que os percentuais de $(SiO)_6$ foram calculados através da equação 7 e os resultados obtidos para cada contribuição, bem com sua área relativa e as porcentagens $(SiO)_6$ estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Contribuição das áreas obtidas por deconvolução da banda na região entre 1400-900 cm^{-1} e percentagem de $(SiO)_6$ encontrado para cada amostra.

Sistema	LO_6	LO_4	TO_4	TO_6	$(SiO)_6$ (%)
	Número de onda (cm^{-1})				
	Área (u.a.)				
SiCr01	1165	1110	1073	1033	65,8
	23,3	2	12,4	4,4	
SiCr02	1183	1145	1083	1034	66,1
	13,1	0,4	8,1	3,7	
SiCr04	1189	1136	1091	1051	66,2
	23,2	4,6	14,7	14,6	
SiMo01	1196	1134	1073	1036	40,7
	34	18,5	41,2	7	
SiMo02	1189	1141	1087	1042	61,5
	19,2	2,3	14,2	7,1	
SiMo04	1189	1133	1092	1055	77,5
	29,9	4,6	9,8	19,7	
SiW01	1166	1110	1073	1035	68,8
	48,2	4,3	23,3	12,5	
SiW02	1261	1166	1105	1060	73,0
	16,6	10,6	1,4	15,9	
SiW04	1174	1101	1068	1036	75,1
	39	1,6	15,2	11,7	
SiO_2	1180	1144	1084	1036	69,7
	14	0,4	7,5	4	

De acordo com a Tabela 8, todos os materiais apresentaram um maior percentual de anéis de seis membros, à exceção de SiMo01 que apresentou o menor percentual. O aumento da razão metal:Si proporciona um aumento da quantidade de anéis de seis membros. Em geral, esta correlação pode ser encontrada entre as formações de anéis de seis membros, que são menos tensionados, e assim proporcionar uma melhor acomodação dos óxidos [81]. A fim de identificar a presença de ligações Si-O-Metal foi realizada a deconvolução dos espectros na região do infravermelho de 850-1000 cm^{-1}

sendo, dessa forma, possível observar as vibrações de estiramento assimétrico relacionadas às ligações Si-O-Cr (900 cm^{-1}) conforme ilustrado na **Figura 6**. A presença das ligações Si-O-Mo (912 cm^{-1}) e Si-O-W (904 cm^{-1}) também foi observada nos espectros de FTIR dos óxidos binários SiO_2MoO_3 e SiO_2WO_3, indicando a inserção dos metais na rede de sílica conforme descrito por Lee e Wachs [82].

5.1.7 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Visando uma melhor compreensão da estrutura química dos óxidos obtidos, foram realizadas análises por espectroscopia Raman. A **Figura 7** apresenta os espectros Raman dos materiais SiCr01 e SiW01.

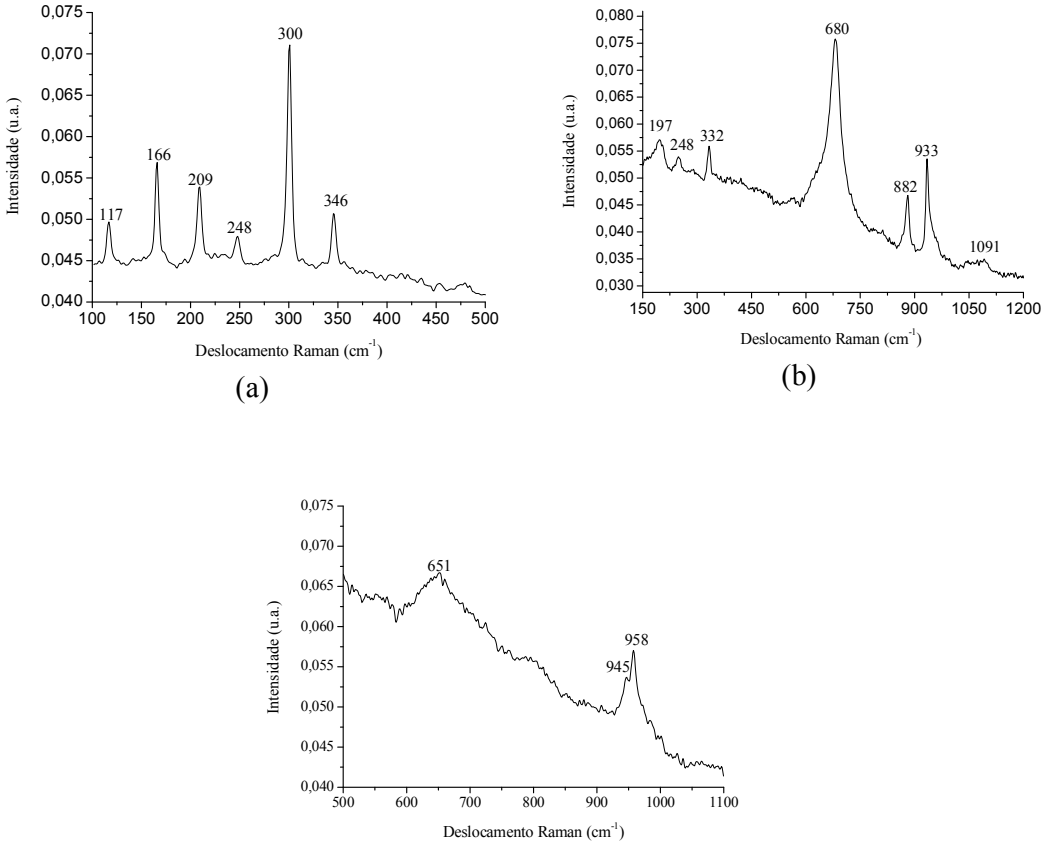
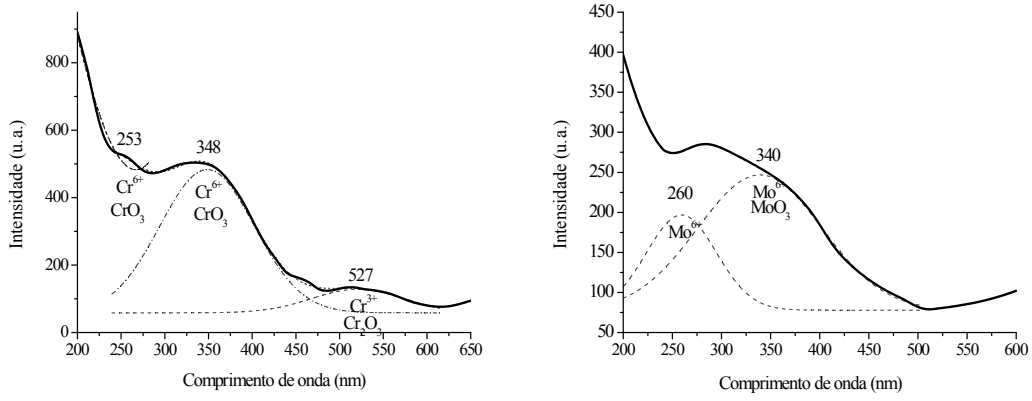


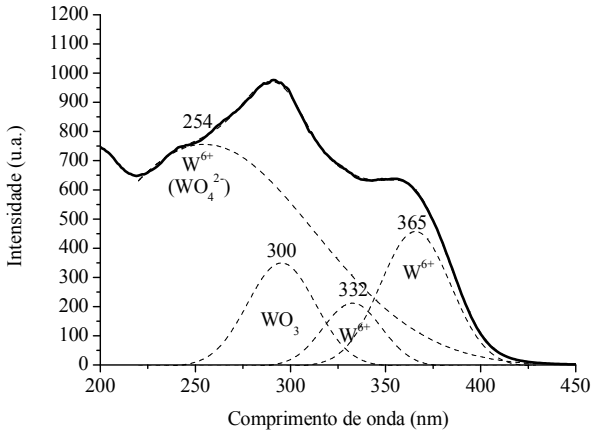
Figura 7. Espectros Raman dos óxidos binários: (a) SiCr01; (b) SiW01 (laser com 5 % de intensidade, λ = 532 nm); e (c) SiW01 (laser com 100 % de intensidade, λ = 1064 nm).

Através desta técnica, foi possível correlacionar o espectro vibracional obtido diretamente com os modos de coordenação metal-oxigênio, o que torna possível a elucidação da estrutura molecular de uma dada espécie química. O espectro Raman do sistema SiCr01 exibe seis bandas: em 346, 248, 209 e 117 cm^{-1} atribuídas aos modos E_g de $CrCl_3$, e em 300 e 166 cm^{-1}, atribuídas aos modos A_{1g} do $CrCl_3$ [83]. Estes resultados corroboram com os dados de XRD em que as espécies residuais provenientes dos reagentes de partida ainda estão presentes no produto final. Para o SiW01, duas bandas estão presentes em 933 cm^{-1} e 1091 cm^{-1} relativas a W=O terminal. Uma banda em 958 cm^{-1} é atribuído à vibração assimétrica de dioxo O=W=O, $(Cl_2W(=O)_2$ e $(Si\text{-}O\text{-})_2W(=O)_2$. Essa banda em 958 cm^{-1} provavelmente corresponde à mesma banda observada por FT-IR em 900-923 cm^{-1} conforme mostrados no espectros de infravermelho (**Figura 7c**). Uma banda fraca a 332 cm^{-1} também está presente e é atribuída ao O=W=O, modo de flexão de WO_x de superfície [82]. Devido a efeitos de fluorescência não foi possível a obtenção de espectros Raman das amostras contendo molibdênio.

5.1.8 ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA NO UV-VIS (DRS-UV-VIS)

Para uma melhor interpretação dos resultados de UV-DRS, os espectros de SiCr02, SiMo02 e SiW02 foram deconvoluídas conforme apresentado na **Figura 8**. Um mínimo de curvas Gaussianas foi utilizado para ajustar o espectro original, a fim de manter o significado físico das bandas.





(c)

Figura 8. DRS-UV-Vis dos materiais à base de sílica: (a) SiCr02; (b) SiMo02; e (c) SiW02.

No caso do SiCr02, **Figura 8a**, bandas centradas em 253 e 348 nm são atribuídas ao Cr^{+6} com coordenação tetraédrica [82]. Bandas em 527 nm correspondem a espécies octaédricas Cr^{3+} [82,84]. De acordo com a **Figura 8b** foi possível observar bandas em 260 e 340 nm as quais foram atribuídas a MoO_3 de estruturas poliméricas de Mo_2O_5 [82]. A **Figura 8c** apresenta uma banda intensa a 254 nm que está associada a W^{6+} tetraédrico em WO_4^{2-} como na estrutura de Na_2WO_4. A banda a 332 nm é atribuída a grupos de W^{6+} em simetria octaédrica, semelhante a de $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$ que é menos intensa em comparação à banda de 254 nm. A banda de intensidade baixa em 365 nm é relacionada com a simetria octaédrica distorcida de W^{6+}, tal como no caso do WO_3. A banda em 300 nm é indicativa de óxido de tungstênio polimérico [85]. No caso dos óxidos binários com tungstênio não foram observadas bandas entre 400-600 nm, o que seria indicativo de uma espécie com um número de valência inferior a 6.

5.1.9 ABSORÇÃO DE RAIOS X NA ESTRUTURA FINA (EXAFS)

A semelhança dos espectros de EXAFS na borda L_3 do W para WO_3 e do xerogel SiW01 sugere que W tem o mesmo sítio de simetria em ambos os materiais (**Figura 9**). A borda de absorção intensa que corresponde à transição $2p^{3/2} \rightarrow 5d$ é característica do W em um sítio octaédrico (WO_6). A principal diferença no espectro é a maior intensidade do SiW01, e outras diferenças de intensidade de mudança de energia

são também observadas na região pós-borda. Quanto maior for a intensidade da borda de absorção, mais simétricas (menor distorção) são os sítios octaédricos (WO_6) no xerogel SiW01. As outras diferenças podem ser atribuídas a diferentes comprimentos de ligação ou espalhamento de átomos.

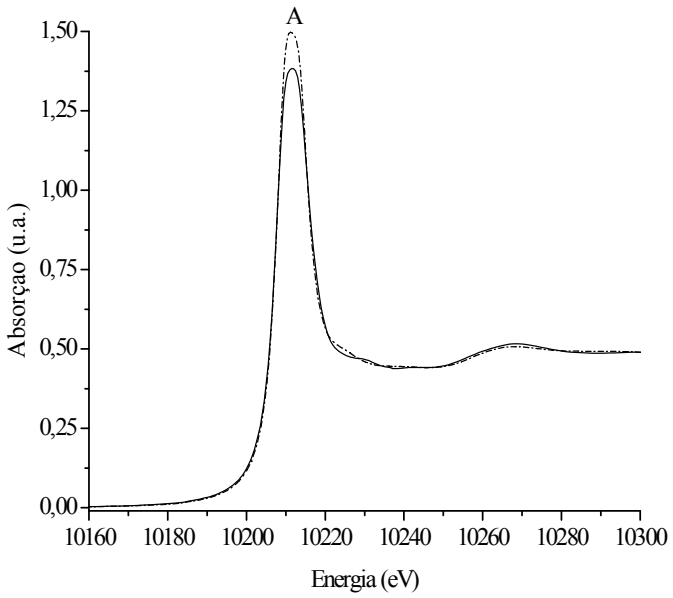


Figura 9. Espectro de XANES adquirido na borda L_3 do W para WO_3 (linha preenchida) e pontilhada para SiW01.

A Transformada de Fourier do sinal de EXAFS para o xerogel SiW01 tem um primeiro pico que corresponde à distância de cerca de 1,5 Å e um segundo pico a cerca de 2,8 Å (não corrigido a partir das mudanças de fase). O primeiro pico é muito largo, de forma que foi necessário incluir duas distâncias no ajuste. Os melhores resultados foram obtidos com o ajuste das contribuições de W-O e W-Cl. O ajuste do segundo pico foi realizado testando diferentes átomos de espalhamento (O, Si e W). O melhor resultado foi obtido no ajuste considerando a contribuição W-Si. Os resultados quantitativos foram obtidos por ajuste e que estão de acordo com os dados EXAFS em que o tungstênio está em um sítio octaédrico ligado a quatro átomos de oxigênio a 1,73 Å e dois átomos de cloro em 2,04 Å (Tabela 9).

Tabela 9**.** Resultados quantitativos obtidos a partir da análise de EXAFS da amostra SiW01.

	W-O	**W-Cl**	**W-Si**
N	3,8 ± 0,4	1,9 ± 0, 2	2,3 ± 0,5
r (Å)	1,73 ± 0,02	2,04 ± 0,02	3,14 ± 0,04
σ^2 (Å^2)	0,00186 ± 0,0002	0,00099 ± 0,0002	0,00845 ± 0,002
E_0 (eV)	0,15 ± 0,01	0,0268 ± 0,03	-0,51± 0,05

N = número de coordenação; r = distância interatômica, σ2 = fator de Debye-Waller (desordem térmica e estática) E0 = salto de energia

Os valores dos fatores de Debye-Waller que estão associados à desordem estrutural e térmica são mais elevados para o oxigênio do que para o cloro e muito mais elevados para ligação W-Si. Os valores E_0 são baixos, indicando que o modelo escolhido é apropriado. Os resultados ajustados para WO_3 são quatro oxigênios em 1,75 Å e dois oxigênios em 2,15 Å. Isto está de acordo com a análise XANES que sugere que W no WO_3 está em um sítio mais distorcido quando comparado com o xerogel SiW01 (**Figura 10**).

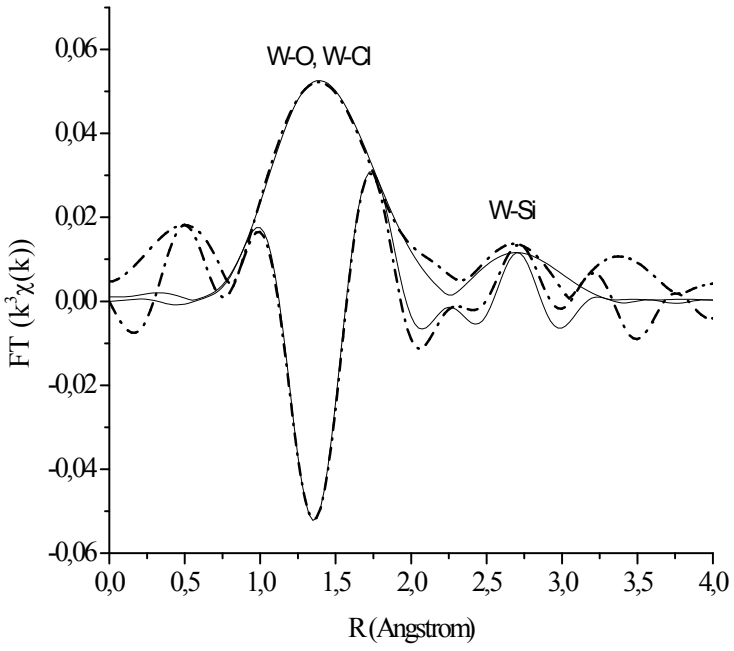


Figura 10. Transformada de Fourier do Espectro de EXAFS do xerogel de sílica SiW01.

O espectro de EXAFS obtido na borda K do Cr para o xerogel SiCr01 é bastante semelhante ao de $CrCl_3$, [86] corroborando com os dados de XRD. A técnica XAS é independente da cristalinidade do material e o espectro corresponde a uma mistura de todos os ambientes da amostra SiCr01 (**Figura 11**). No entanto, é praticamente impossível apontar qualquer alteração nos resultados XAS associados à introdução de cromo na rede de sílica.

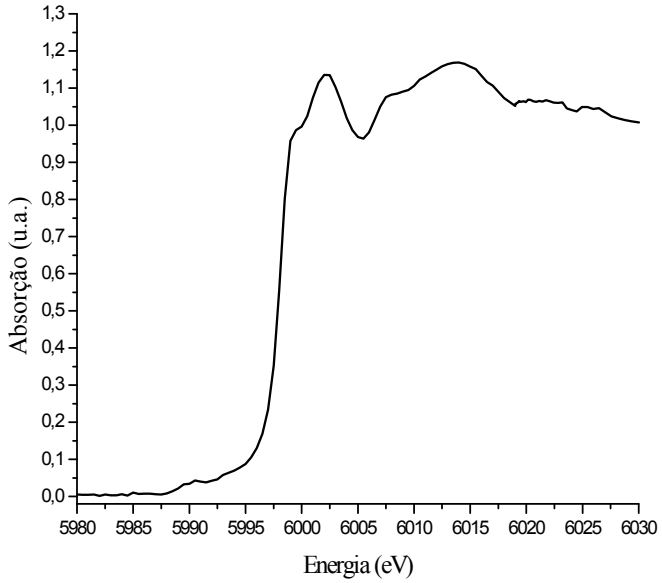
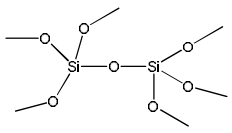


Figura 11. Espectro de XANES adquirido na borda K do Cr para o material SiCr01.

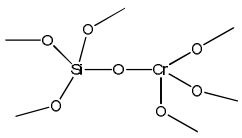
5.10 ESPÉCIES ESTRUTURAIS XEROGEL

A partir do conjunto de dados obtidos pelas técnicas complementares, anteriormente descritas, o **Esquema 19** apresenta a proposição de algumas estruturas prováveis.



Si-O-Si

FTIR (~1100 cm^{-1})

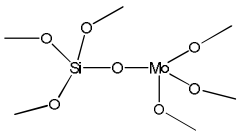


Si-O-Cr

FTIR (~900 cm^{-1})

(Cr^{6+} tetraédrico)

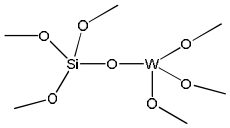
UV-DRS (253 nm, 348 nm)



Si-O-Mo

FTIR (~912 cm^{-1})

VPD $Mo^{5+} \leftrightarrow Mo^{6+}$

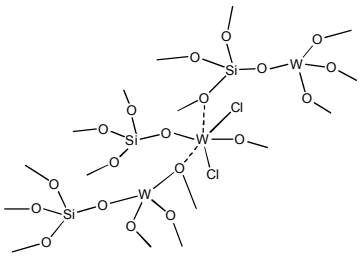


Si-O-W

FTIR (~904 cm^{-1})

(W^{6+} tetraédrico)

UV-DRS (~ 254 nm)



Si-O-W

(octaédrico W^{6+})

UV-DRS (~332 nm)

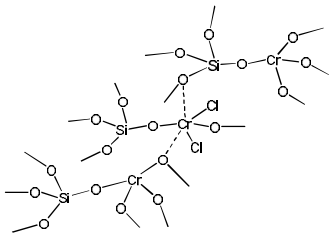
VPD $W^{5+} \leftrightarrow W^{6+}$

EXAFS

(W–O) r = 1,74 Å

(W–Cl) r = 2,04 Å

(W-Si) r = 3,13 Å



Si-O-Cr

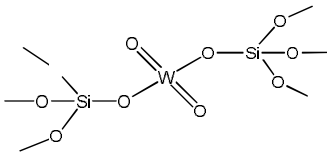
(octaédrico Cr^{+6})

UV-DRS (~527 nm)

EXAFS

(Cr–Cl) r = 2,33Å

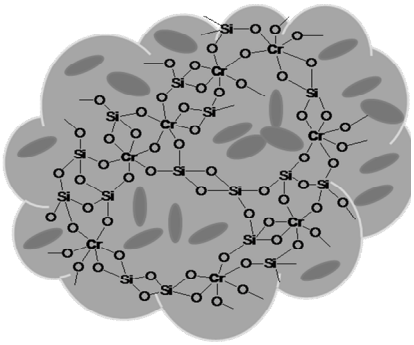
(Cr–Si) r = 3,3 Å



Raman

958 cm^{-1}

UV-DRS (254 nm)



SAXS - Sistemas SiCr =

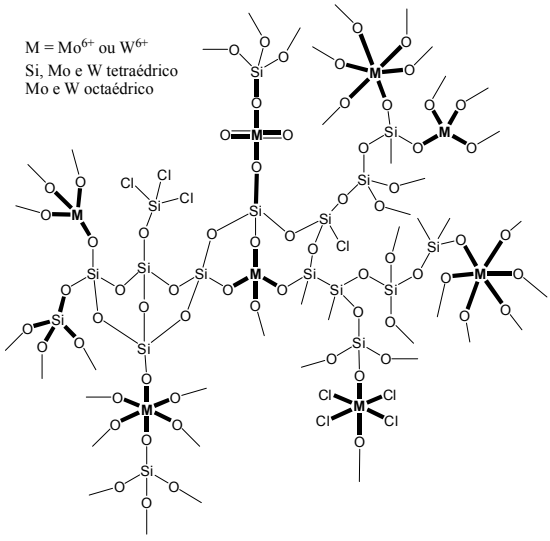
Fractais de superfície (SAXS)

Dimensão dos clusters:

SiCr01 = 71nm

SiCr02 = 57 nm

SiCr04 = 56 nm



SAXS - Sistemas SiMo e SiW = Fractais de massa

Dimensão dos clusters:	**Dimensão dos clusters:**
SiMo01 = 11 nm	SiMo01 = 10 nm
SiMo02 = 30 nm	SiMo02 = 42 nm
SiMo04 = 13 nm	SiMo04 = 10 nm

Esquema 19. Estruturas propostas dos óxidos binários a base de sílica.

Conforme visto anteriomente, as características texturais, estruturais e morfológicas dos materiais a base de sílica são afetadas pela natureza e pela quantidade de cloreto metálico utilizado em cada síntese. Os resultados obtidos através da caracterização dos óxidos binários pelas diferentes técnicas indicaram que o processo sol-gel não-hidrolítico empregado leva à formação de sílicas com morfologias irregulares e elevadas áreas específicas. Os resultados de DRS-UV-Vis, Raman apontam claramente a presença de diferentes estruturas de Cr, Mo e W nos óxidos formados. A coordenação das espécies (Cr, Mo e W) no suporte à base de silica, leva à formação de sítios ácidos de Lewis potenciais e as possíveis interações entre esses ambientes químicos e o metaloceno encapsulado podem influenciar o desempenho do catalisador durante a polimerização.

Tendo em vista os resultados e a facilidade de produzir óxidos binários via processo sol-gel não-hidrolítico, Cp_2ZrCl_2 foi encapsulado nas diferentes matrizes de sílica descritas anteriormente com o objetivo de avaliar a interação do suporte ácido com o metaloceno, a possível redução da quantidade de MAO usado na ativação do catalisador e sua relação com as propriedades dos polímeros sintetizados.

5.2 ENCAPSULAMENTO DE METALOCENOS EM ÓXIDOS BINÁRIOS A BASE DE SÍLICA

Neste capítulo são apresentados os resultados das polimerizações de etileno utilizando os **catalisadores mistos** (encapsulamento do Cp_2ZrCl_2 em diferentes matrizes de sílica: SiO_2-CrO_3, SiO_2-MoO_3 e SiO_2-WO_3). Os sistemas catalíticos foram inicialmente avaliados na polimerização de etileno utilizando MAO como co-catalisador. Os polietilenos foram caracterizados em termos de massas molares e características térmicas. Em um segundo passo, o desempenho de tais sistemas foi correlacionado com características estruturais e texturais dos catalisadores heterogêneos.

5.2.1 DESEMPENHO DOS CATALISADORES MISTOS NA POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO

A Tabela 10 apresenta as condições de polimerização e os resultados em termos de atividade catalítica e as características dos polímeros, incluindo a temperatura de fusão (Tm), cristalinidade (Xc), massa molar ponderal média (Mw) e polidispersão (PD).

Tabela 10. Resultados das reações de polimerização de etileno com os catalisadores mistos.

Reação	Atividade catalítica (Kg_{pol}/mol.Zr/hora)	T_m (°C)	T_c (°C)	X_c (%)	g/mol Mw	g/mol Mn	PD
Cp_2ZrCl_2	2300	133	110	64	120.000	53.500	2,2
SiCr01Zr	1493	133	111	72	57.000	17.000	3,3
SiCr02Zr	67	136	110	52	267.000	148.000	1,8
SiCr04Zr	traços	-	-	-	-	-	-
SiMo01Zr	1680	135	112	58	231.000	102.000	2,3
SiMo02Zr	320	136	110	55	324.000	141.000	2,3
SiMo04Zr	traços	-	-	-	-	-	-
SiW01Zr	2240	136	108	52	119.000	66.000	1,8
SiW02Zr	1653	135	112	47	381.000	153.000	2,5
SiW04Zr	1200	132	113	67	57.000	17.000	3,4

Condições de reação: Polimerização de Etileno, ativado por MAO (10% em Al) (razão Al/Zr=500. Concentração de catalisador de $7{,}5.10^{-6}$ M, em solvente tolueno, sob argônio e pressão atmosférica. Temperatura de polimerização (Tp) = 60 °C ; Tempo de reação (h) = 0,5.

Com base nos dados da Tabela 10, os catalisadores mais ativos foram aqueles sintetizados com o menor teor de cloreto metálico, ou seja, SiCr01Zr, SiMo01Zr e SiW01Zr com atividades de 1493, 1680 e 2240 Kg_{pol} /mol_{Zr}.h, respectivamente. Estes valores de atividade são menores quando comparados ao catalisador homogêneo nas mesmas condições de polimerização (2300 Kg_{pol} /mol.Zr.h). A esse efeito pode estar relacionado principalmente o fato de que cada molécula do metaloceno constitui um

sítio ativo capaz de promover a polimerização e dessa maneira, com o catalisador em solução, o acesso ao centro metálico, tanto para o monômero quanto para o MAO é facilitada. O mesmo deve ocorrer com os catalisadores encapsulados que se encontram mais suscetíveis a efeitos estéricos. A alta atividade observada nos primeiros minutos da polimerização em solução promove um aumento no número de reações de terminação de cadeia o que faz ao massa molar do polímero diminuir muito quando comparado com os catalisadores encapsulados. Além disso, quando aplicado na forma homogênea, o catalisador fica mais suscetível à desativação bimolecular. Há muitos trabalhos na literatura em que a heterogeneização de metalocenos promoveu uma maior estabilidade térmica e mecânica ao catalisador principalmente devido ao efeito do suporte, permitindo a sua utilização em polimerizações com temperaturas mais altas [66-69,80]. Os catalisadores encapsulados (SiCr02Zr, SiMo02Zr e SiW02Zr) apresentaram baixa atividade catalítica. Entretanto, os polímeros formados apresentaram um aumento significativo nos pesos moleculares em comparação aos demais catalisadores mistos. Além disso, foi observada uma diminuição da atividade catalítica dos catalisadores encapsulados com o aumento do teor de cloreto metálico incorporado na rede de sílica. Este comportamento pode ser uma conseqüência das características estruturais e texturais que serão discutidos posteriormente.

Como observado na Tabela 10, a quantidade de metal no interior da rede de sílica, também afeta a massa molar do polímero resultante. Para ambos os sistemas baseados em Cr e Mo, aumentando o teor de metal, houve um aumento na massa molar dos polímeros. Este aumento também ocorreu nos óxidos binários tipo SiO_2WO_3, o qual proporcionou o maior valor de Mw (381.000 Da). No entanto, para este sistema, o mais elevado teor de W (SiW04Zr) resultou numa redução significativa na massa molar do polímero final. É provável que, com aumento da concentração de W na rede de sílica, afete a densidade eletrônica sobre o centro metálico do metaloceno e dessa maneira, reações de transferência de cadeia possam levar à terminação da cadeia do polímero separando-o do centro metálico. Os valores obtidos na polidispersão dos polímeros sintetizados ficaram entre 1,8 e 3,4.

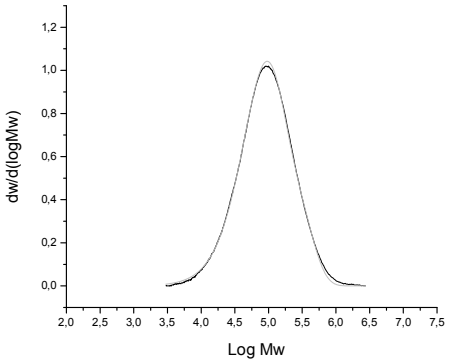
De acordo com a Tabela 10, os polímeros resultantes exibiram temperaturas de fusão entre 132 e 136 °C, o que é típico de polietilenos de alta densidade. As

cristalinidades dos polímeros variaram de 52 a 72%. O polímero gerado a partir do catalisador SiCr01Zr apresentou massa molar menor, e este efeito pode ser atribuído ao maior número de reações de terminação de cadeia com transferência β-H para o metal de transição. Esse efeito pode estar relacionado com uma menor separação do par iônico formado entre o MAO e o complexo de metaloceno e, portanto a estabilização do complexo catiônico não é eficiente.

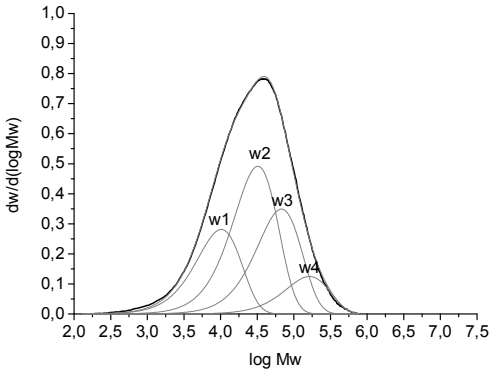
A curva de distribuição de massa molar de polímeros pode ser interpretada como uma distribuição estatística. A curva de distribuição é dita unimodal se possuir apenas uma moda, bimodal, se possuir duas modas e multimodal se possuir mais de duas modas. A deconvolução de curvas experimentais de massa molar para a obtenção de parâmetros cinéticos pode ser realizada descrevendo-se a curva experimental como uma soma de distribuições de Schulz-Flory.

A distribuição de massa molar dos polietilenos foi realizada através da deconvolução de curvas de GPC a partir de um processo contínuo de polimerização em lama empregando um catalisador metalocênico encapsulado Os catalisadores metalocênicos destacam-se dos sistemas Ziegler-Natta convencionais por usualmente apresentarem um sítio ativo definido.

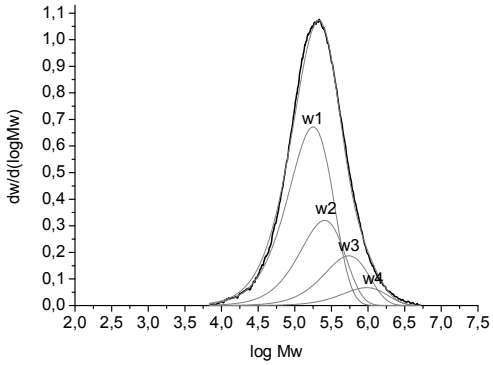
A **Figura 12** apresenta uma distribuição de Schulz-Flory estacionário para os polietilenos produzidos pelos catalisadores mistos e pelo sistema homogêneo. Foi necessário incluir quatro sítios ativos para fornecer uma descrição adequada da distribuição de massa molar. A presença dos metais (Cr, Mo e W) na rede de sílica afeta a natureza do sítio do catalisador, que por sua vez influencia a cinética de polimerização promovendo um aumento na massa molar do polímero resultante.



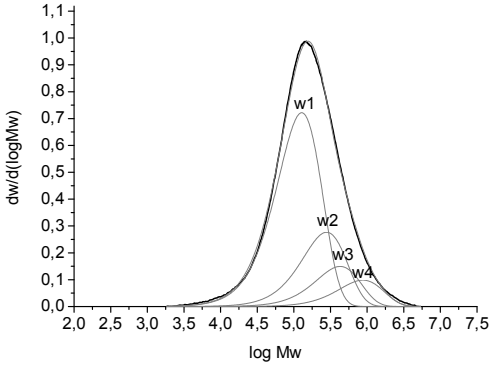
(a) Cp_2ZrCl_2



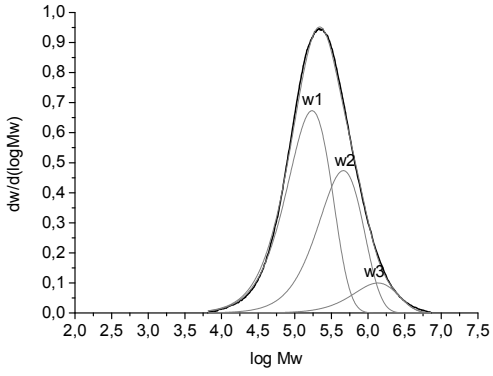
(b) SiCr01Zr



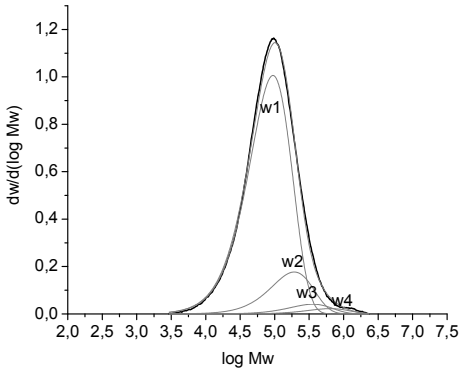
(c) SiCr02Zr



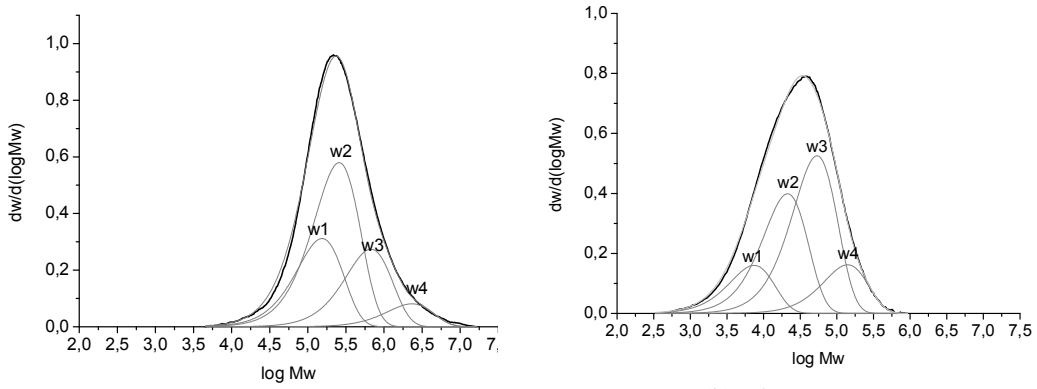
(d) SiMo01Zr



(e) SiMo02Zr



(f) SiW01Zr



(g) SiW02Zr (h) SiW04Zr

Figura 12. Deconvolução dos cromatogramas de GPC para os polietilenos obtidos pelos catalisadores mistos e catalisador homogêneo (Cp_2ZrCl_2).

Conforme apresentado na **Figura 12** através da deconvolução dos GPCs observou-se uma multiplicidade de sítios ativos. A massa molar dos polímeros obtidos com os catalisadores mistos aumentou quando comparado com sistema homogêneo, o que mostra que a propagação da cadeia dos polímeros sintetizados com os catalisadores mistos é mais rápida ou os processos de transferência de cadeia são mais lentos que na catálise homogênea com Cp_2ZrCl_2. As curvas de GPCs dos polímeros gerados pelos sistemas mistos foram deconvoluídas usando o método proposto por Soares e colaboradores [87-89]. A medida da distribuição de massa molar foi realizada até a obtenção do menor erro residual, sendo estimado através do valor de χ^2.

A Tabela 11 mostra os resultados das deconvoluções de GPC em termos de massa molar e potenciais sítios ativos. Como pode ser observada na Tabela 11, a maior parte dos sistemas encapsulados apresentam quatro sítios ativos. O aumento dos teores de Cr, Mo e W nos catalisadores encapsulados acarretou um aumento nos valores de massa molar média. Os sítios I, II e III parecem ser responsáveis pela maior parte da produção do polímero. Os catalisadores sintetizados produziram polímeros com massa molar média (Mn) maior do que o obtido com o catalisador homogêneo.

O aumento na massa molar dos polímeros pode ser atribuído à morfologia interna do catalisador encapsulado, que apesar de ter uma baixa área específica, a

pressão exercida pelo monômero acaba por fragmentar o catalisador e liberar o metalocênico encapsulado aos poucos para o meio reacional e dessa forma a ocorrência de reações de terminação de cadeia, especialmente aquelas através de eliminação beta é minimizada.

Tabela 11. Deconvolução dos cromatogramas: massa molar molecular numérica (Mn) e respectiva porcentagem (%).

Catalisador	**Sítio I**		**Sítio II**		**Sítio III**		**Sítio IV**		
	%	**Mn**	**%**	**Mn**	**%**	**Mn**	**%**	**Mn**	χ^2
Cp_2ZrCl_2*	**100**	**53500**			-	-	-	-	-
SiCr01Zr	22	5100	39	16100	28	33850	11	81750	0,01
SiCr02Zr	54	89000	26	127000	15	272000	5	478000	0,02
SiMo01Zr	58	64000	22	140000	12	213000	8	437000	0,07
SiMo02Zr	50	86000	38	230000	8	680000	4	760000	0,06
SiW01Zr	84	47300	14	121000	2	250000	-	-	0,08
SiW02Zr	25	76800	46	128500	22	335000	7	1160000	0,07
SiW04Zr	13	3700	32	10500	42	27000	13	70000	0,03

* (Catalisador homogêneo)

Para compreender melhor o desempenho de tais catalisadores, estes sistemas foram ainda analisados através de uma série de técnicas instrumentais e os resultados estão descritos e discutidos a seguir.

5.2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES MISTOS

A Tabela 12 apresenta as propriedades texturais dos catalisadores mistos sintetizados pelo método de sol-gel não-hidrolítico.

Tabela 12. Propriedades texturais dos catalisadores mistos.

Catalisador	S_{BET} (m^2 g^{-1})	D_p (Å)	V_p (cm^3 g^{-1})
SiCr01Zr	12	14	0,02
SiCr02Zr	11	10	0,02
SiCr04Zr	-	-	-
SiMo01Zr	8,5	20	0,03
SiMo02Zr	2,0	11	0,02
SiMo04Zr	-	-	-
SiW01Zr	10	16	0,02
SiW02Zr	2,6	14	0,02
SiW04Zr	-	-	-
SiO_2	39	13	0,02

S_{BET} = área específica; **Dp:** Diametro de poros; **Vp:** Volume de poros

De acordo com a Tabela 12, foi observada uma redução significativa na área específica dos catalisadores mistos quando comparados com aos materiais a base de sílica descritos no capitulo anterior (ver Tabela 4). O volume de poros não é afetado pelo teor de metal (Cr, Mo e W). Entretanto, pode-se observar uma redução no diâmetro médio de poros com aumento do teor de Cr, Mo e W. A redução significativa na área específica pode está relacionada com o encapsulamento do catalisador no interior da matriz de sílica, diminuindo o seu valor com o aumento do teor de metal (Cr, Mo e W), provavelmente devido à diminuição do tamanho dos *clusters* de acordo com as medidas de SAXS (discutido posteriormente). A atividade catalítica dos catalisadores mistos não pode ser relacionada à área especifica devido a pouca diferença entre os sistemas em questão. No entanto, foi encontrada uma forte correlação de Spearman (0,880 para $P < 0,01$) entre a atividade do catalisador e diâmetro de poro.

A relação do diâmetro médio de poro com a atividade catalítica se dá através da influência deste nas etapas que envolvem a fragmentação do catalisador e dos possíveis problemas difusionais do processo. A massa molar do polímero mostra-se dependente do diâmetro de poro e da sua distribuição. A disposição espacial dos poros exerce uma

grande influência nas propriedades do polímero. A organização dos poros (espaço dado para o polímero crescer) pode levar à produção de polímeros com microestrutura cristalina orientada e melhores propriedades mecânicas.

A fim de verificar se o metaloceno está realmente no interior dos poros da rede de sílica e não na superfície externa, foram realizados ensaios de lixiviação do catalisador através de medidas de ICP OES. Os testes de lixiviação foram realizados para verificar a possível extração do complexo imobilizado para o meio reacional (solvente) por ação do MAO, ou até mesmo, do próprio solvente. Os resultados estão descritos na Tabela 13.

Tabela 13. Testes de lixiviação dos catalisadores mistos. Teores de Cr, Mo, W e Zr.

Catalisador	**Time (min)**	**Cr (mg)**	**Mo (mg)**	**W (mg)**	**Zr (mg)**	**Lixiviação do Zr (%)**
SiCr01Zr	5 min	0,0002	<LOD	<LOD	0,0124	**0,07**
	15 min	0,0002	<LOD	<LOD	0,0200	**0,12**
	30 min	0,0002	<LOD	<LOD	0,0183	**0,11**
	60 min	0,0001	<LOD	<LOD	0,0100	**0,06**
SiMo01Zr	5 min	<LOD	0,0030	<LOD	0,0085	**0,05**
	15 min	<LOD	0,0030	<LOD	0,0100	**0,06**
	30 min	<LOD	0,0033	<LOD	0,0055	**0,03**
	60 min	<LOD	0,0052	<LOD	0,0134	**0,08**
SiW01Zr	5 min	<LOD	<LOD	0,0094	0,0127	**0,07**
	15 min	<LOD	<LOD	0,0182	0,0241	**0,14**
	30 min	<LOD	<LOD	0,0109	0,0212	**0,12**
	60 min	<LOD	<LOD	0,0120	0,0196	**0,11**

(LOD – Limite de Detecção)

A estabilidade dos catalisadores imobilizados em termos de lixiviação, a partir do co-catalisador, foi avaliada através da medida de Zr na fração eluída. De acordo com a análise ICP OES, o conteúdo de Zr na solução foi de 0,03-0,14 %. Dessa maneira, o processo de lixiviação durante a polimerização foi considerada muito insignificante de acordo com a Tabela 13, confirmando então que o metaloceno está encapsulado no

interior dos poros da sílica, e não depositado na superfície mais externa do grão, e portanto, mais passível de lixiviação.

De acordo com as medidas de SAXS, os catalisadores mistos apresentaram estrutura formada por dois níveis de organização que compreende uma região de Guinier e uma região de Lei de Potência. Conforme anteriormente dito, o primeiro nível forneceu o tamanho das partículas primárias de sílica através do *Rg1* e segundo nível forneceu detalhes sobre a organização do sistema e os tamanhos dos *clusters*. A formação de poros nos catalisadores mistos está relacionada com o mecanismo de agregação das partículas primárias. Com base nos dados SAXS dos catalisadores SiCr01Zr, SiMo01Zr e SiW01Zr, mostrados na **Figura 13**, e a partir dos dados da Tabela 14, pode ser observado uma redução no tamanho dos *clusters* conforme aumentou o raio do metal (Cr, Mo, W) incorporado à sílica (Cr=1,85 Å, Mo=2,01 Å, e W=2,02 Å, respectivamente).

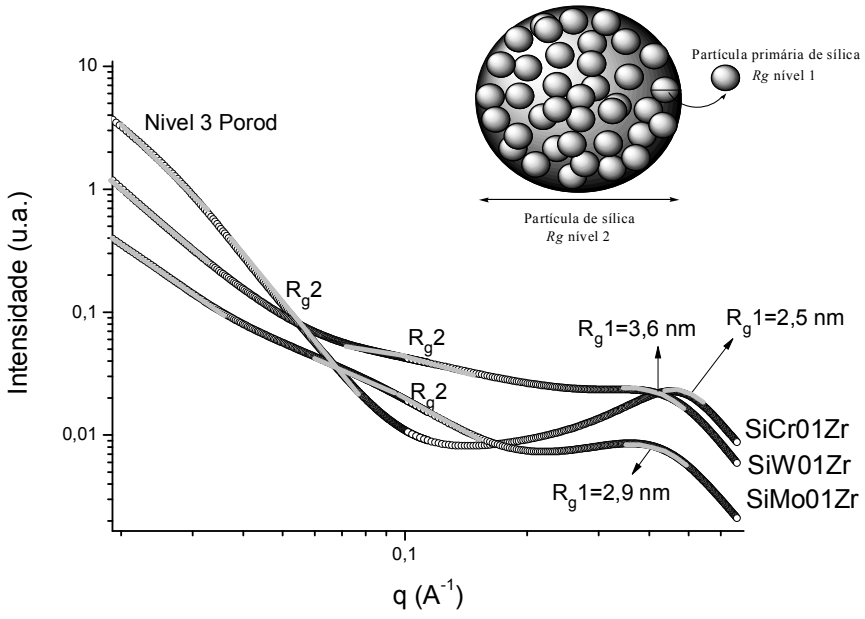


Figura 13. Curvas de espalhamento dos catalisadores mistos.

Tabela 14. Resultados de obtidos através do ajuste pelo modelo unificado nas curvas de SAXS para os catalisadores mistos.

Catalisador	**Nível 1**		**Nível 2**	
	***Rg* (nm)**	**P**	***Rg* (nm)**	**P**
SiCr01Zr	2,5	4	76,5	1,0
SiCr02Zr	7,8	4	31,9	3,7
SiCr04Zr	2,2	4	81,2	4,0
SiMo01Zr	2,9	4	65,2	1,5
SiMo02Zr	8,7	4	22,7	1,4
SiMo04Zr	3,1	4	58,8	2,2
SiW01Zr	3,6	4	41,9	1,0
SiW02Zr	8,1	4	28,6	1,5
SiW04Zr	6,8	4	10,8	2,0
SiO_2	6,5	4	33,6	2,6

Conforme mostrado na Tabela 14, o *Rg* das partículas primárias nos sistemas investigados se manteve entre 2,2 e 8,7 nm. Observou-se uma relação entre o teor de metal dos xerogéis e *Rg*. Conforme observado na Tabela 14, quanto menor for o tamanho das partículas primárias, maior é o tamanho dos *clusters* devido à melhor acomodação das partículas o que favorece o crescimento. No que diz respeito à organização de partículas primárias em termos de P (Nível 2), foram observados valores entre 1,0 e 4,0. Para os catalisadores tipo SiMoZr e SiWZr, partículas secundárias com estruturas menos condensadas (fractais de massa) foram formadas, com valores de P (nível 2) entre 1,0 e 2,2 (ver **Esquema 18**). Para sistemas SiCrZr, foi observada a formação de partículas secundárias com características de fractais de massa, tornando esféricas com aumento da concentração de Cr no suporte. Além disso, o decaimento indicado pela lei de potência mostrado na Tabela 14 indica que a partícula de SiCr04Zr tinha uma superfície lisa (q^{-4}). Partículas com características de fractais de massa, ou seja, $P < 3$, apresentaram maior atividade catalítica provavelmente devido aos sítios ativos no sistema estarem mais acessíveis à coordenação e inserção de moléculas de etileno. Foram observados valores de atividade mais baixos para os sistemas que possuem os maiores valores de P. Para estes materiais, estruturas mais densa podem dificultar o acesso de moléculas de etileno aos sítios ativos dentro no interior dos poros.

A **Figura 14** apresenta a relação entre a atividade catalítica e a rugosidade dos catalisadores mistos.

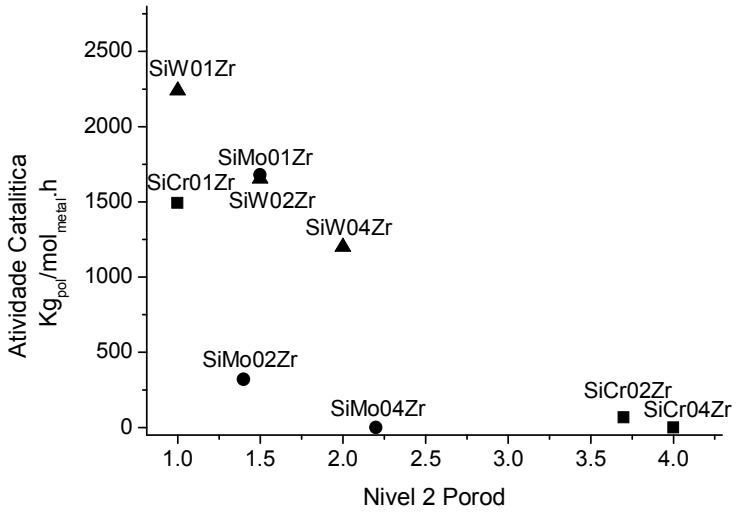


Figura 14. Relação entre a atividade catalítica e P (nível 2) para catalisadores mistos.

Conforme mostrado na **Figura 14**, pode-se observar uma correlação entre o tamanho das partículas primárias de sílica (R_g1), tamanho dos *clusters* (R_g2) e a forma do *cluster* com a atividade catalítica. Foi encontrada uma forte correlação de Spearman indireta forte (r_{Sp} = - 0.833 para $p < 0.01$) entre R_g1 e o R_g2.

A atividade catalítica dos catalisadores decresceu com aumento das partículas primárias. A diminuição do tamanho dos *clusters* produziu uma diminuição da atividade catalítica dos catalisadores. Além disso, observou-se que à medida que a rugosidade fractal diminuiu, houve uma diminuição na atividade catalítica, muito provavelmente devido à formação de materiais com redes de sílica densas, o que pode dificultar o acesso tanto do MAO quanto do monômero aos sítios ativos do metaloceno. Em ambos os casos, a diminuição da atividade catalítica resultou em um aumento na massa molar do polímero e, consequentemente, um aumento no tamanho médio das cadeias (Mn). De fato, uma forte correlação de Spearman (p <0,01) foi encontrada entre *Rg*1 e Mw (0,782) e Mn (0,748), indicando que a textura do suporte pode ter afetado a cinética de polimerização.

As morfologias dos catalisadores mistos foram avaliadas através de microscopia eletrônica de varredura e são apresentadas na **Figura 15.**.

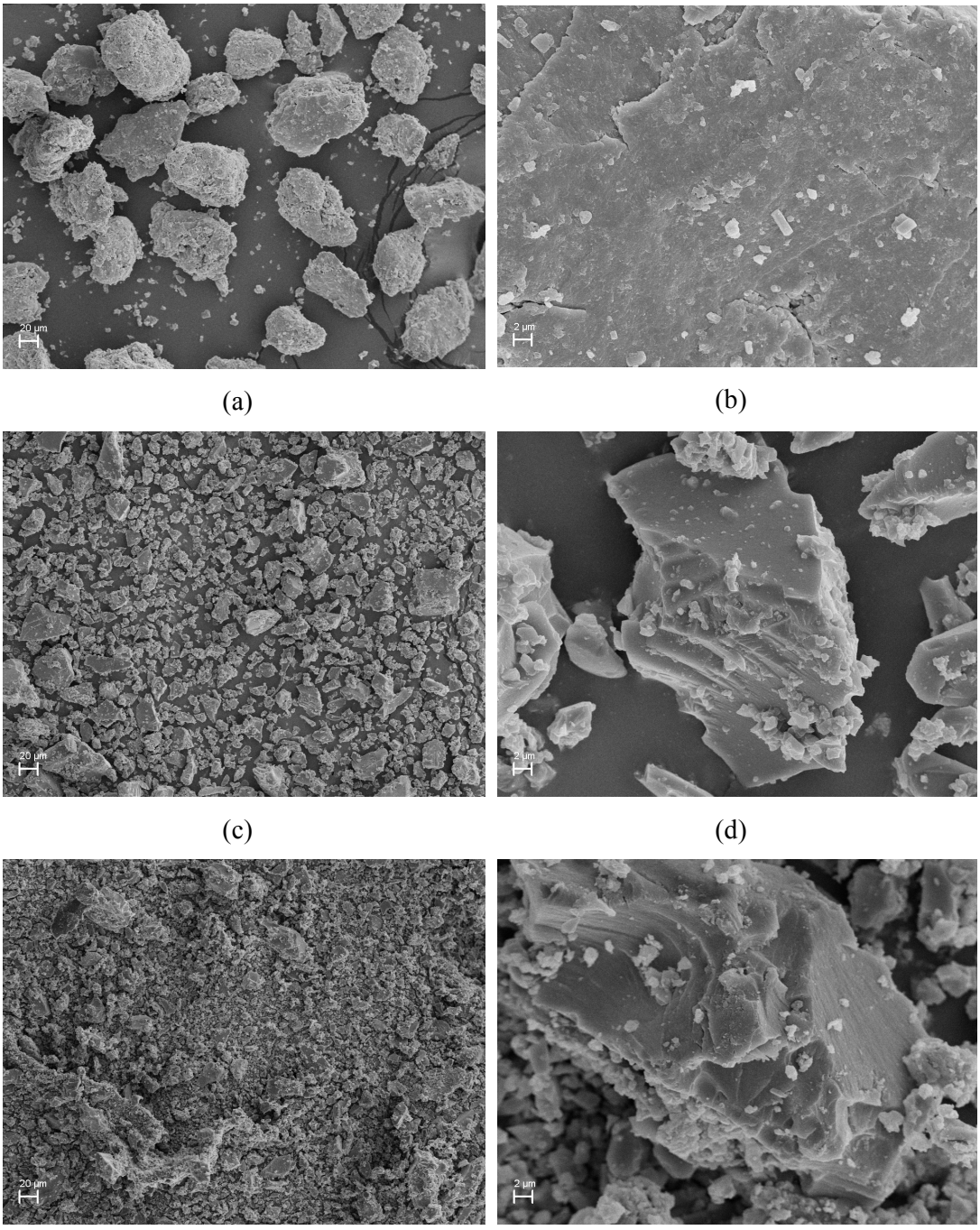


Figura 15. Microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores: (a)-(b) SiCr01Zr **(**c)-(d) SiMo01Zr (e)-(f) SiW01Zr. Magnificação 500x (a, c, e) e 5000x (b, d, f).

Os catalisadores mistos apresentaram morfologias irregulares com aglomerados de sílica de diferentes tamanhos. À medida que aumenta o tamanho do metal (Cr, Mo, W) incorporado à sílica, há uma diminuição no tamanho das partículas corroborando, com dados de SAXS. As imagens de MEV dos catalisadores revelaram morfologias irregulares. Entretanto, o catalisador SiCr01Zr apresenta uma homogeneidade maior, com partículas maiores quando comparadas com os catalisadores SiMo01Zr e SiW01Zr. Isso pode estar relacionado à melhor acomodação do Cr na rede de sílica formando aglomerados de formato mais regular. Esses resultados estão de acordo com as medidas de SAXS apresentados anteriormente, nos quais foram observados *clusters* de maior tamanho (R_g2) para o catalisador SiCr01Zr. O tamanho dos *clusters* diminui com o aumento do metal incorporado à rede de sílica.

De modo a investigar as características estruturais dos catalisadores mistos em termos de natureza das espécies, os mesmos foram também caracterizados por FTIR. A **Figura 16** apresenta o espectro do catalisador SiW01Zr com os respectivos modos de vibração.

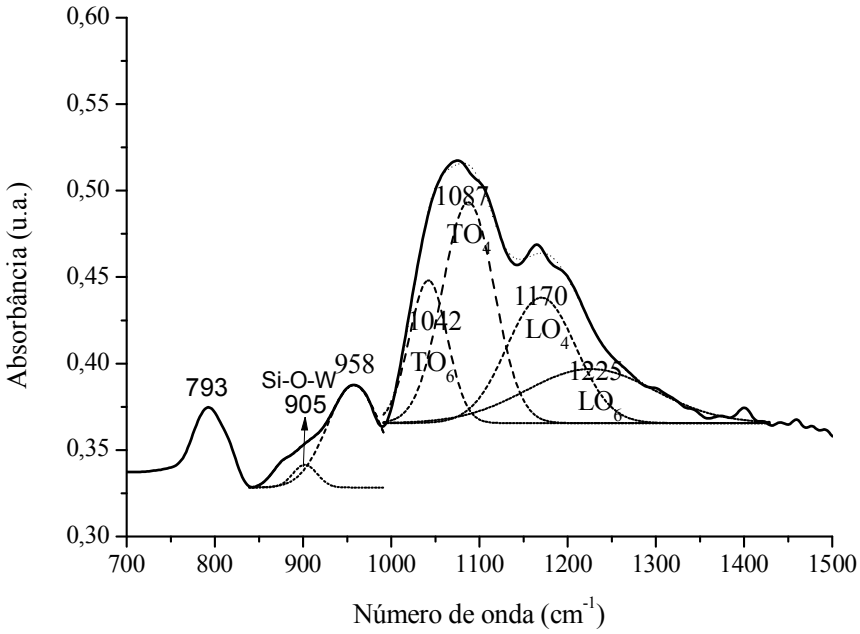


Figura 16. Espectro de FT-IR do SiW01Zr em pastilha de KBr. Deconvolução do espectro na região 850-1000 cm^{-1}, v_s(Si-O-W), e 1000-1400 cm^{-1} v_{as}(Si-O-Si).

Na **Figura 16** pode-se observar a região compreendida entre 1400 e 1000 cm^{-1} que apresenta os modos ópticos transversais (TO) e longitudinais (LO) da ligação Si-O-Si (banda de impressão digital da sílica). Uma análise completa de suas componentes envolve também a deconvolução em seus modos LO e TO e suas contribuições relativas às principais unidades de siloxano: os anéis de quatro $(SiO)_4$ e seis $(SiO)_6$ membros. A Tabela 15 apresenta as principais bandas de infravermelho dos catalisadores mistos.

Tabela 15. Principais bandas de infravermelho detectadas e suas atribuições para os catalisadores mistos.

Número de onda (cm^{-1})	**Atribuição**
1064/1087	υ_{as}(Si-O) de (Si-O-Si)
943	υ_s(Si-O)
958	υ_s(Si-O)-H…H_2O) *bending*
799	δ(Si-O-Si) (Geminal)
900	υ_{as}(Si-O)-Cr
914	υ_{as}(Si-O)-Mo
905	υ_s(Si-O)-W
1443/1483	υ_s(C-C) do anel Cp
1370/1393	υ_s(C–H) do anel Cp

O espectro de FT-IR do catalisador SiW01Zr inclui uma banda centrada em 1087 cm^{-1}, atribuída ao componente assimétrico dos estiramentos das ligações Si-O-Si no modo TO, já que seu ombro em 1170 cm^{-1} tem sido relacionado com a componente LO dessa mesma vibração. A banda centrada a 958 cm^{-1} atribuída ao estiramento simétrico, υ_s(Si-O). Outros modos TO encontrados em 793 cm^{-1} correspondente às vibrações do tipo *bending* e banda em 462 cm^{-1} correspondente às vibrações tipo *rocking* desse modo. O modo *rocking* do tetraédro de SiO_4 é aquele em que o oxigênio se move fora do plano das ligações Si-O-Si.

A literatura indica que os centros máximos e as intensidades relativas ao modo óptico longitudinal (LO) e transversal (TO) de Si-O-Si são deslocados com a introdução de grupos químicos ou moléculas orgânicas na rede de sílica [56,90]. A banda correspondente à ligação Si-O-Si, compreendida entre a região 1400 a 1000 cm^{-1}, foi

deconvoluída utilizando-se quatro curvas Gaussianas, cada uma representando um dos modos citados. A Tabela 16 mostra as principais contribuições para as áreas obtidas por deconvolução da banda na região entre 1400-900 cm^{-1} e o percentual de anéis tipo $(SiO)_6$ encontrado para cada catalisador.

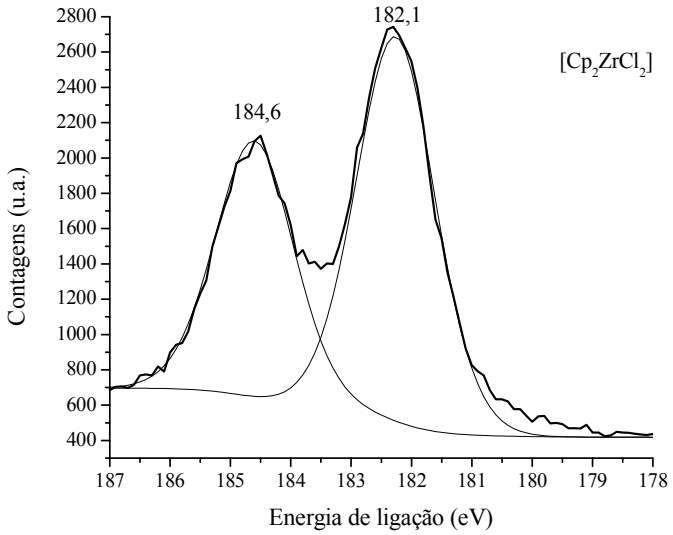
De acordo com os espectros de FT-IR dos catalisadores, a maioria dos sistemas apresenta uma maior porcentagem de anéis de seis membros. Em geral, a correlação pode ser encontrada para formação de anéis de seis membros devido ao menor tensionamento do anel e, portanto, proporcionando uma melhor acomodação dos óxidos formados. Para verificar a presença de ligações Si-O-metal, foi realizada a deconvolução dos espectros na região do infravermelho de 850-1000 cm^{-1} na qual foram observados os estiramentos simétricos Si-O-Cr em 900 cm^{-1}, Si-O-Mo em 912 cm^{-1} e Si-O-W a 905 cm^{-1}, indicando dessa maneira a inclusão dos cloretos (Cr, Mo, W) na rede de sílica, como descrito por Lee e Wachs [82].

Tabela 16. Contribuições dos modos de vibração assimétricos de Si-O-Si longitudinais e transversais de 4 e 6 membros.

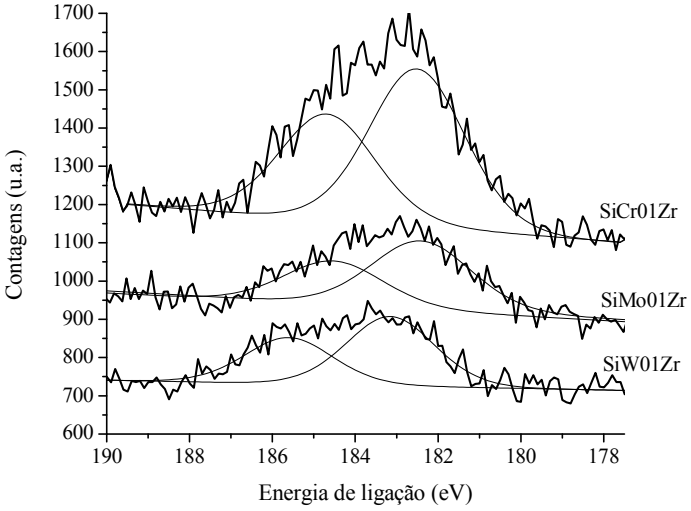
Catalisador	**LO_6**	**LO_4**	**TO_4**	**TO_6**	**$(SiO)_6$ %**
	Número de onda (cm^{-1})				
	Área (u.a.)				
SiCr01Zr	1168 13,5	1135 2,1	1075 8,5	1035 5,0	63,6
SiCr02Zr	1175 24,5	1140 6,5	1084 15,2	1060 18,5	66,5
SiCr04Zr	1185 31	1134 6,7	1090 28,8	1045 14,1	56,0
SiMo01Zr	1206 45	1163 4,1	1087 20,1	1042 10,2	69,5
SiMo04Zr	1170 26	1140 6,8	1077 10,5	1040 11,5	68,4
SiMo02Zr	1223 24	1135 5,5	1101 8,4	1055 12,5	72,4
SiW01Zr	1225 40	1170 4,0	1087 18,0	1042 9,6	69,3
SiW02Zr	1185 15	1175 10,8	1070 2,5	1035 16	70
SiW04Zr	1160 22,8	1140 12	1084 3,5	1036 15,6	71,3

Um dubleto a 1443/1483 cm^{-1} aparece nos catalisadores e são atribuídas ao υ_s(C-C) do anel Cp de acordo com Fisch e colaboradores [66-69]. Este resultado sugere uma coordenação mais fraca do anel Cp no Zr nestes catalisadores muito provavelmente devido a algum tipo de interação entre o suporte e o ligante Cp. Esta coordenação mais fraca pode gerar uma mudança de simetria no complexo, o que por sua vez pode promover uma alteração das bandas permitidas e proibidas no espectro infravermelho. Um dubleto em 1370/1393 cm^{-1} também aparece mais claramente nos catalisadores e está relacionado com υ_s(C–H) do anel Cp. A mesma vibração aparece em 1377 e 1396 cm^{-1} no espectro do Cp_2ZrCl_2 livre [66-68].

Os catalisadores foram ainda analisados por espectroscopia fotoeletrônica de raios X. Um espectro típico de alta resolução do Zr, é caracterizado pela presença de dois sinais devido a acoplamento spin-órbita dos elétrons 3d do Zr: 182,10 eV ($3d^{5/2}$) e 184,60 eV ($3d^{3/2}$). Espectros de XPS do zirconoceno típicos podem ser encontrados em alguns trabalhos na literatura [91,92]. A **Figura 17** apresenta os espectros de alta resolução Zr $3d^{5/2}$ dos catalisadores Cp_2ZrCl_2, SiCr01Zr, SiMo01Zr e SiW01Zr.



(a)



(b)

Figura 17. Espectro fotoelétrico de raios X de alta resolução (XPS) na região do Zr $3d^{5/2}$: (a) Cp_2ZrCl_2 e (b) catalisadores mistos SiCr01Zr, SiMo01Zr e SiW01Zr.

A Tabela 17 apresenta os resultados de XPS para os catalisadores mistos SiCr01Zr, SiMo01Zr e SiW01Zr e para o catalisador Cp_2ZrCl_2 livre.

Tabela 17. Comparação das energias de ligação encontradas para o Si 2p e Zr $3d^{5/2}$ entre os catalisadores mistos.

Catalisador	**Si 2p**			**Zr 3d$^{5/2}$**			
	***BE (eV)**	**%**	***FWHM (eV)**	**BE (eV)**	**%**	**FWHM (eV)**	**Razão Zr/Si**
Cp_2ZrCl_2	-		-	182, 10 184,60	60,0 40,0	1,5	
SiCr01Zr	102,90 104,00	56,5 28,3	2,09	182,40	60,0	2,7	0,03
SiMo01Zr	103,00 103,85	54,1 27,0	2,22	182,60	60,2	2,8	0,05
SiW01Zr	103,63 104,63	57,0 28,5	1,87	183,15	60,0	2,5	0,05

BE = Energia de ligação (eV); FWHM = Largura a meia altura

A deconvolução dos espectros Si 2p mostraram a presença de um pico em aproximadamente 103,0 eV é típico da matriz de sílica e é atribuída à espécie Si-O. O segundo (em percentagem inferior) pode resultar da espécie Si-O que se encontra ligada a porções de óxidos o que resulta em centros de Si que são menos ricos em densidade de elétrons. Esse aumento na energia de ligação em torno do Si deve-se provavelmente à presença de grupos eletrofílicos (cloretos) ligados à rede de sílica.

Comparando os dados do catalisador Cp_2ZrCl_2 em relação aos catalisadores encapsulados observou-se, através das medidas de XPS, um aumento na energia de ligação nos sistemas nos quais o metaloceno encontra-se encapsulado. Esse aumento de energia de ligação observado no espectro de alta resolução do Zr demonstra que o suporte interage com o centro metálico do metaloceno diminuindo a densidade eletrônica em torno do Zr. A quantidade de espécies de zircônio encapsulados nos catalisadores SiCr01Zr, SiMo01Zr e SiW01Zr é de 3,5; 5 e 5% respectivamente. Os catalisadores com maior percentual de Zr apresentaram maior atividade catalítica. O tipo de suporte empregado não afetou os percentuais do Zr $3d^{5/2}$ para os catalisadores mistos como pode ser observado na Tabela 17.

O aumento da energia de ligação observado para Zr nível $3d^{5/2}$ para os sistemas encapsulados sugere que o centro metálico do metaloceno apresenta-se mais catiônico, ou seja, com menor densidade eletrônica e dessa maneira existe uma maior facilidade para a coordenação da olefina, o que resulta em maior atividade do catalisador. Conforme mostrado na Tabela 17, verificou-se um aumento na energia de ligação do Zr com o tamanho do metal incorporado a sílica (Cr, Mo e W). O catalisador SiW01Zr apresentou a maior atividade catalítica (Tabela 10) e maior energia de ligação no nível do Zr com BE = 183,15 eV.

Uma relação entre a energia de ligação e a atividade do catalisador foi previamente relatada na literatura [92] nos quais sistemas catalíticos à base de sílica apresentaram maiores atividade com aumento da energia de ligação do Zr conforme apresentado na **Figura 18**.

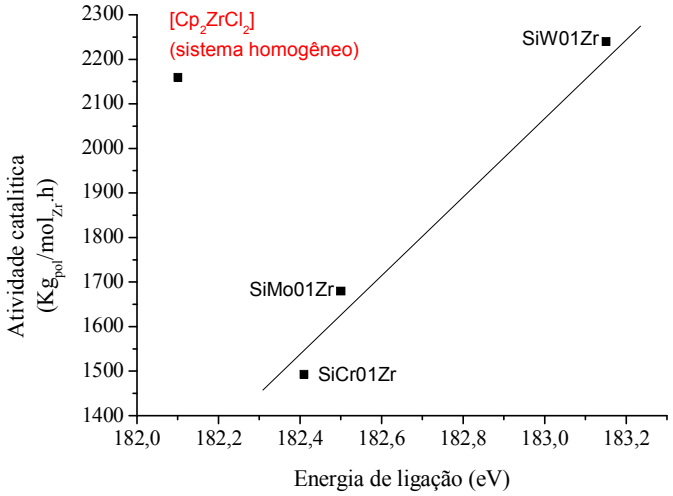


Figura 18. Relação entre a atividade catalítica energia de ligação (Zr $3d^{5/2}$) para os catalisadores mistos.

A interação do metaloceno com as matrizes à base de óxidos binários também foi investigada por voltametria de pulso diferencial (VPD). O voltamograma do eletrodo modificado com Cp_2ZrCl_2 em solução aquosa é caracterizado por sinais catódicos em potenciais negativos, posicionados em -1,8, -1,9 e -2,1 mV (pH = 4) conforme apresentado na **Figura 19**.

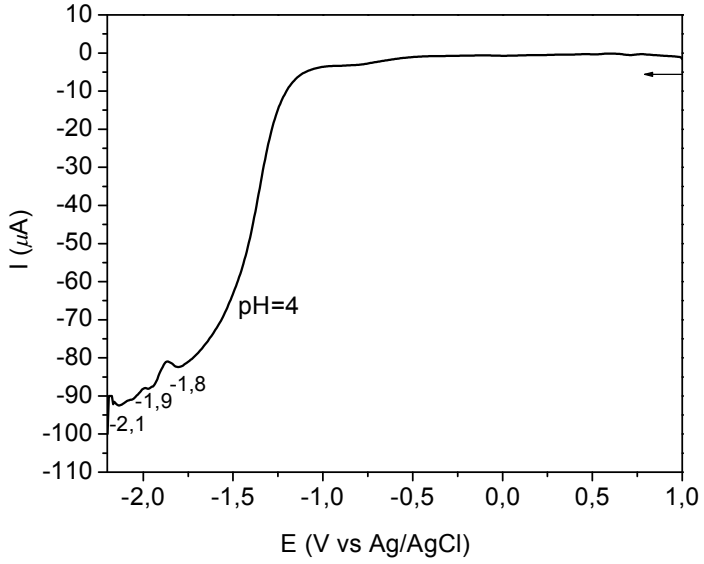


Figura 19. Voltamograma de pulso diferencial de Cp_2ZrCl_2 em solução aquosa, pH= 4 (v=100 $mV \cdot s^{-1}$), varredura catódica.

O pico catódico com um valor menos negativo é atribuído para o processo em que o eletrodo de $[Cp_2Zr^{IV}Cl_2]$ é reduzido levando à formação de espécies $[Cp_2Zr^{III}Cl_2]^-$. As espécies de Zr (III) podem ainda ser reduzidas pela perda de um elétron formando $[Cp_2Zr^{II}Cl_2]^{2-}$ e é justificado pelo pico catódico em -1,9 V. Além disso, há possibilidade da perda do anel Cp na espécie $[Cp_2Zr^{III}Cl_2]$ com um pico catódico em -2,1 V atribuído ao processo redox Zr^{III}/Zr^{II}. Com relação à desativação do complexo os voltamogramas de pulso diferencial dos catalisadores encapsulados mostra que o pico catódico atribuído ao processo redox Zr^{IV}/Zr^{III} situado em -1,38 V e para Cp_2ZrCl_2 a -1,8 V, indicando que o processo de redução Zr^{IV}/Zr^{III} ocorre mais facilmente no catalisador Cp_2ZrCl_2 do que nos catalisadores encapsulados. Esta diferença pode ser explicada pelo fato de que no presente complexo encapsulado há uma redução na densidade eletrônica no Zr e dessa forma o centro metálico torna-se um ácido de Lewis mais forte do que o Zr no catalisador Cp_2ZrCl_2. Esta redução da densidade eletrônica é uma conseqüência das propriedades π-aceptoras do silício. Esse deslocamento indica que o Zr está com uma menor densidade eletrônica em relação ao metaloceno não encapsulado.

Em analogia aos estudos efetuados em meio não aquoso, em solução de acetonitrila o mecanismo de eletrodo é representado pelo **Esquema 20** adaptado de Costa [93].

$$[(Cp)_2Zr^{IV}Cl_2] + e^- \leftrightarrows [(Cp)_2Zr^{III}Cl_2]^- \quad (9)$$

$$[(Cp)_2Zr^{III}Cl_2]^- + e^- \leftrightarrows [(Cp)_2Zr^{II}Cl_2]^{2-} \quad (10)$$

$$[(Cp)_2Zr^{III}Cl_2]^- \leftrightarrows [(Cp)Zr^{III}Cl_2] + L^- \quad (11)$$

$$[(Cp)Zr^{III}Cl_2] + e^- \leftrightarrows [(Cp)Zr^{II}Cl_2]^- \quad (12)$$

Esquema 20. Reações globais para processo $[(Cp)_2Zr^{IV}Cl_2]$

O efeito do suporte pode alterar a densidade eletrônica ao redor do Zr, resultando nos deslocamentos identificados para picos anódicos e catódicos do Zr. As menores atividades encontradas para metalocenos encapsulados em relação ao metaloceno livre é resultado dos efeitos sobre o complexo, tanto eletrônicos quanto estéricos. Como pode ser visto na Tabela 10, a atividade é maior para catalisador

Cp_2ZrCl_2. Com base na natureza da espécie ativa na polimerização de olefina e o papel importante do estado de oxidação IV, a atividade deve ser maior para Cp_2ZrCl_2, uma vez que o estado de oxidação IV no presente complexo é mais estável. No entanto, a fim de analisar esta atividade, é importante ter em conta a interação zirconoceno-olefina. Considerando que nos catalisadores encapsulados o Zr é mais ácido do que no complexo Cp_2ZrCl_2, a interação do cátion metilzirconoceno/MAOCl com etileno é favorecida, justificando a maior atividade observada para os catalisadores encapsulados. O voltamograma de pulso diferencial para óxidos binários tipo SiCr01 (ou seja, sem metaloceno) apresenta um pico catódico em 400 mV e um ombro a -275 mV a pH 1. A pH 5, são observados dois picos catódicos em 185 mV com uma baixa intensidade de corrente e outro pico no -80 mV vs Ag/AgCl (**Figura 20**).

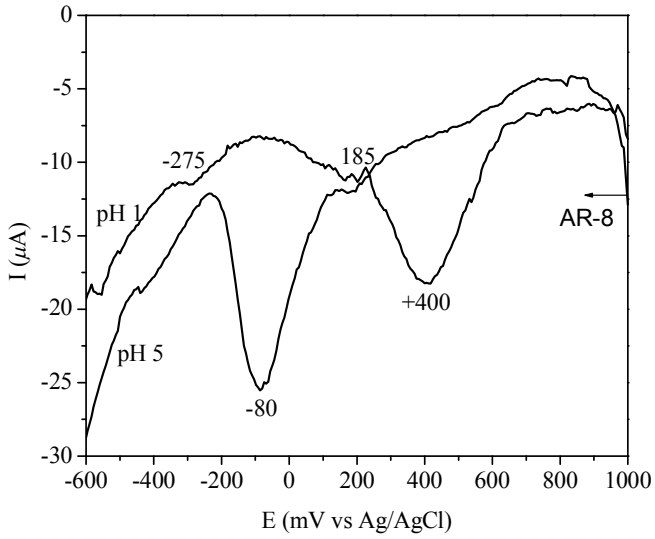
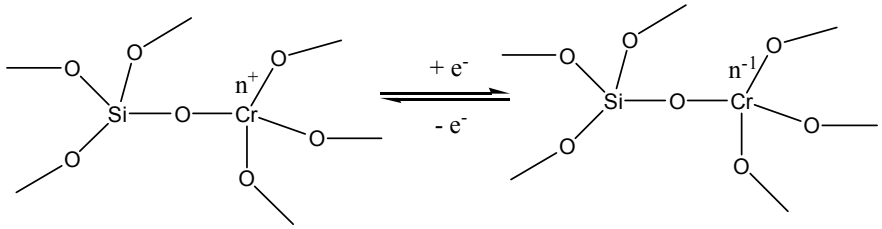


Figura 20. Voltamograma de pulso diferencial de SiCr01 em solução aquosa pH 1 e pH 5 (V=100 $mV \cdot s^{-1}$), varredura catódica.

Os primeiros picos catódicos 400 e -80 mV estão relacionados com a redução de $Cr^{6+/n+}$ (**Esquema 21**), semelhante ao de SiO_2-TiO_2 [94].



Esquema 21. Processos redox para Cr^{n+} do óxido binário SiCr01.

A fim de buscar informações a respeito do zirconoceno (Cp_2ZrCl_2) imobilizado na matriz SiO_2-CrO_3, um voltamograma de pulso diferencial (VPD) modificado com SiCr01Zr foi registrado na faixa de potencial de 1 a -2 V (vs Ag/AgCl), porém não ocorreu destaque de nenhum outro processo catódico daquele apresentado para o eletrodo modificado com SiCr01.

Para o sistema no qual o metaloceno se encontra encapsulado na matriz SiO_2-MoO_3, a investigação do perfil da curva foi conduzida em comparação ao perfil da matriz. Na **Figura 21**, verifica-se o perfil do voltamograma para SiMo01, na qual ilustra processos redutivos dependentes do pH. Verifica-se em pH 1 um sinal catódico em +465 mV vs Ag/AgCl, o qual em pH(s) superiores apresenta com menor resolução. Em pH 1, tem-se o sinal catódico em +185 mV, enquanto que em pH 2 esse se encontra com baixa intensidade de corrente. Tem-se ainda em pH=1 um sinal catódico em -260 mV, o qual é deslocado para -520 mV e -700 mV em pH 3 e 4, respectivamente. Todos esses processos são atribuídos aos processos redox centrados no Mo. O primeiro pico catódico posicionado em +465 mV (pH 1) pode ser atribuído à redução do $Mo^{6+/5+}$ semelhante ao encontrado por Fisch e colaboradores com sistemas SiO_2-TiO_2 [68]. Em pH 2 verifica-se um sinal de alta intensidade de corrente em -1,38 V vs Ag/AgCl.

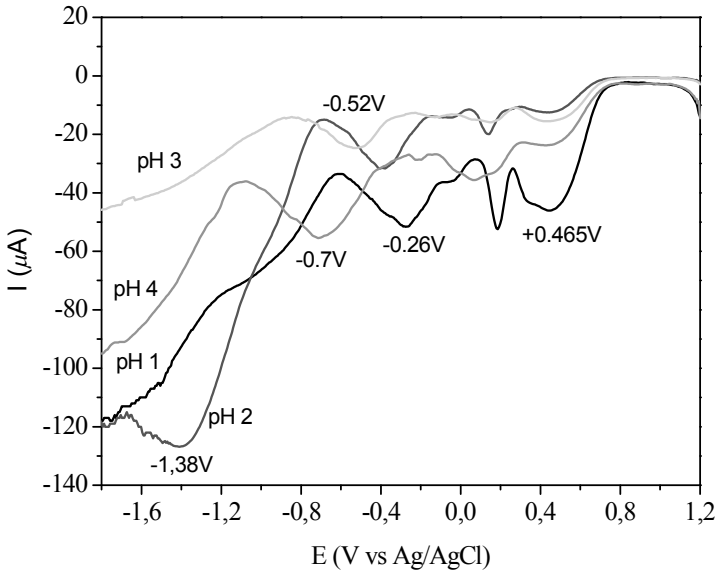


Figura 21. Voltamograma de pulso diferencial do óxido binário SiMo01 em pH 1-4 em solução aquosa (V=100 $mV \cdot s^{-1}$). Varredura catódica.

No sentido de buscar informações sobre o sistema catalítico no qual o zirconoceno foi encapsulado na matriz SiO_2-MoO_3, efetuou-se o registro das curvas de corrente vs potencial para o catalisador SiMo01Zr e são apresentados na **Figura 22**.

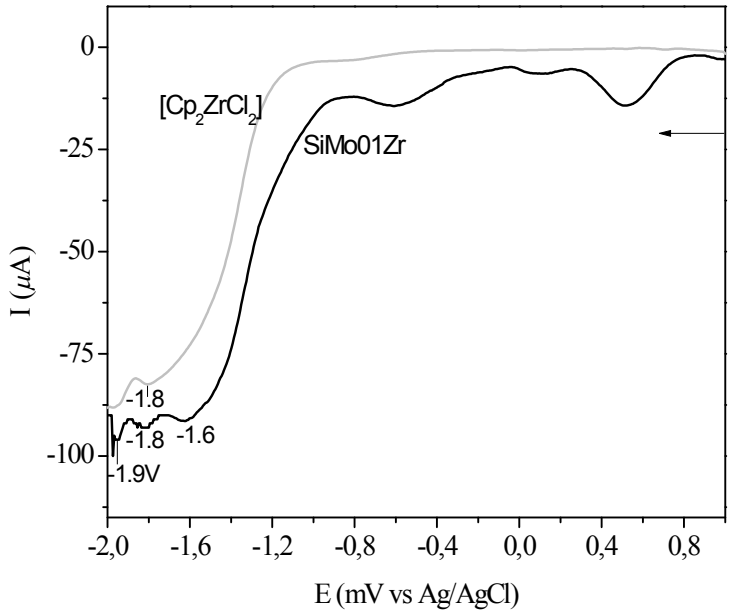
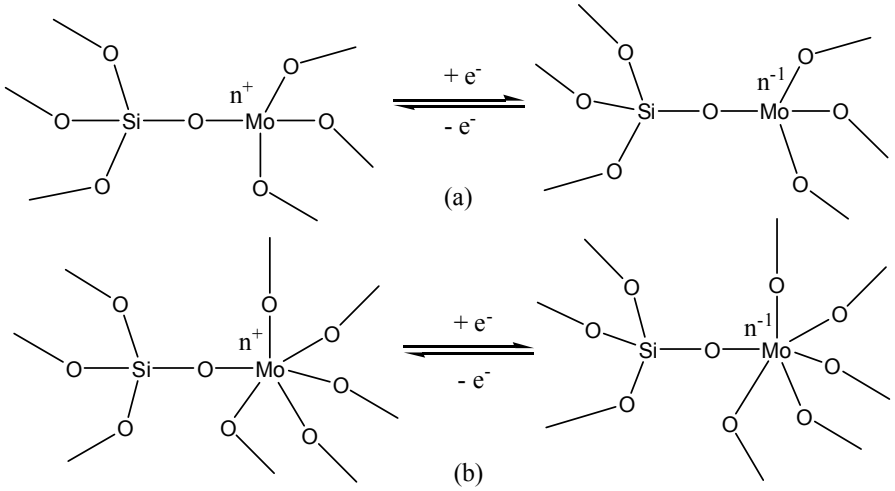


Figura 22. Voltamograma de pulso diferencial do catalisador Cp_2ZrCl_2 e dos materiais SiMo01, SiMo01Zr em solução aquosa (V=100 $mV \cdot s^{-1}$). Varredura catódica.

Conforme observado na **Figura 22** o voltamograma mostra a presença de três picos catódicos localizados em -1,6; -1,8 e -1,9 V. O pico localizado em -1,8 V está relacionado ao processo de redução $Zr^{4+} \leftrightarrow Zr^{3+}$. Este pico está deslocado em comparação ao obtido para o complexo metalocênico encapsulado em -1,6 V (SiMo01Zr) evidenciando assim a existência de alguma forma de interação entre o metaloceno e o suporte. Esse deslocamento indica que o Zr encontra-se com uma menor densidade eletrônica que o complexo metalocênico puro. Além disso, esse processo de redução ocorre a partir do complexo $[Cp_2Zr^{3+}Cl_2]^-$. O pico localizado em -1,9 V está relacionado à redução $Zr^{3+} \leftrightarrow Zr^{2+}$ que é possível devido à perda do anel Cp. A inibição da ocorrência das demais reações de redução pode ser interpretada como ação do ambiente de imobilização ao redor do metaloceno que de alguma forma estabiliza o complexo.

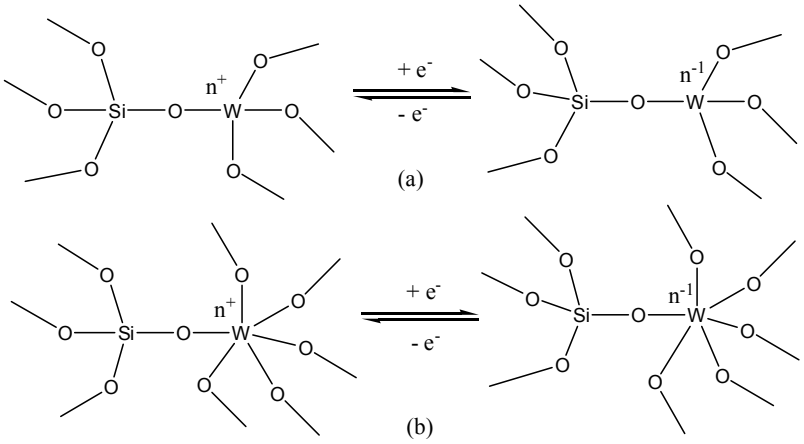
Na **Figura 22** verifica-se no VPD um sinal catódico em potencial positivo em 520 mV, o qual deve ser atribuído à redução do Mo como indicado no **Esquema 22a.** Observam-se ainda sinais catódicos na região de -1 a -2 V, cujo processo redox pode ser centrado no ácido de Lewis do metaloceno com contribuição de redução do Mo. Assim, os resultados levam a afirmar a presença do metaloceno na matriz de sílica.

A alteração do perfil, se comparado ao metaloceno puro, mostra a interferência do suporte nos processos indicados no **Esquema 20**. A dependência da posição do pico e a intensidade de corrente com o pH indicam que a reação redox deve envolver a redução do Mo (**Esquema 22b**).



Esquema 22. Redução do $Mo^{6+/5+}$ em (SiO_2-MoO_3).

A matriz de sílica SiW01, de modo similar ao sistema SiMo01 mostrou processos catódicos dependentes do pH (**Esquema 23**).



Esquema 23. Redução do $W^{6+/5+}$ no catalisador SiW01Zr.

Na **Figura 23**, foi registrado o VPD do eletrodo modificado em solução aquosa pH 4 e verificou-se que o sinal catódico correspondente à primeira redução do tungstênio, sendo um processo reversível. Destaca-se que em pH 1 a 3, o mesmo comportamento foi observado. No caso de SiW01, a mesma dependência do pH no processo catódico pode ser observada. O VPD em pH 4 apresenta o sinal que corresponde à primeira redução catódica do W como um processo reversível. A pH 1, o cátodo tem um sinal a 410 mV, que é atribuído a redução do $W^{6+}/^{5+}$. Pode ser verificado que o aumento de uma unidade no pH há uma alteração da intensidade de corrente e da posição do sinal, o que pode ser ratificado que em pH 4 no qual o processo parece ocorrer em +210 mV vs Ag/AgCl.

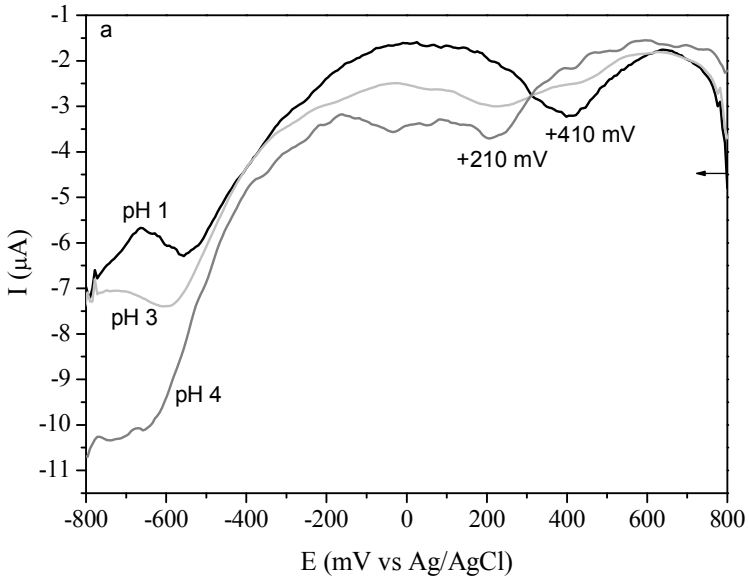


Figura 23. Voltamograma de pulso diferencial do óxido binário SiW01 em solução aquosa (V=100 $mV \cdot s^{-1}$). Varredura catódica.

O catalisador SiW01Zr apresentou um perfil de voltametria com uma ramificação no sinal mais positivo indicando alguma forma de interação do Zr com o suporte. A **Figura 22**, a qual representa o VPD do Cp_2ZrCl_2, há um processo de redução do metal do metaloceno centrado em -1,8, -1,9 e -2,1 mV vs Ag/AgCl. No catalisador SiW01Zr, existem sinais para esta região. No entanto, não há nenhuma possibilidade de atribuir, com certeza, porque há sinais no voltamograma da matriz de SiW01 nesse

valor de potencial. Quando uma comparação é feita, são evidentes que na faixa de -1,4 V a -1,8 V, os sinais devem ser aqueles que correspondem à contribuição do metaloceno, ou seja, o processo em que ocorre a redução do Zr^{4+} conforme **Figura 24**.

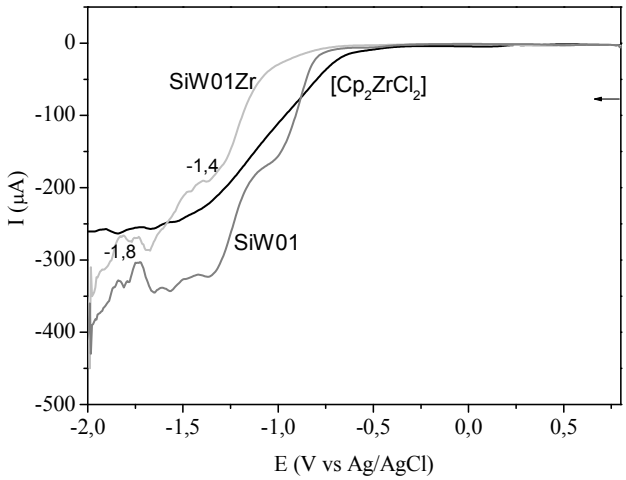


Figura 24. Voltamograma de pulso diferencial do óxido binário SiW01 e dos catalisadores SiW01Zr e Cp_2ZrCl_2 em solução aquosa pH 1 e (V=100 $mV \cdot s^{-1}$). Varredura catódica.

A existência de um ponto isosbéstico pode ser indicativa da formação de uma única espécie, a qual pode ser o produto no qual há água coordenada, como indica no **Esquema 23b**, e assim explica a dependência significativa do pH (**Figura 25**).

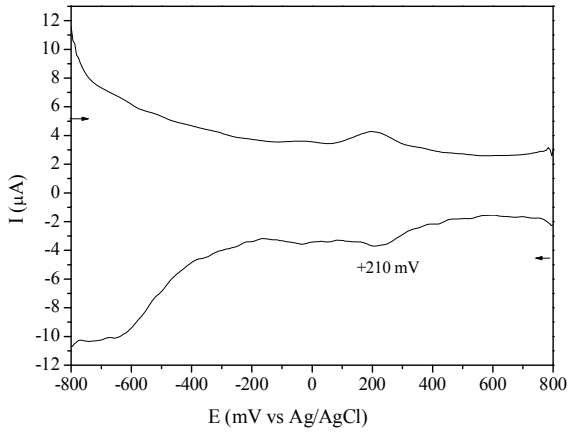
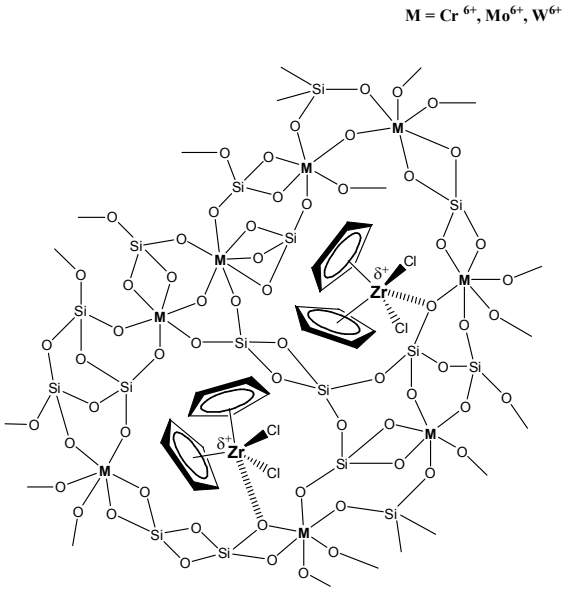


Figura 25. Voltamograma de pulso diferencial do óxido binário SiW01 em solução aquosa (V=100 $mV \cdot s^{-1}$). Varredura catódica.

Os resultados descritos mostram que os picos encontrados para o Zr do complexo metalocênico encapsulado exibem um potencial mais alto, ou seja, menos negativo, em comparação com o complexo original Cp_2ZrCl_2. Esse resultado é atribuído às interações entre o complexo encapsulado e a estrutura do suporte ao redor do metaloceno. Como podem ser observado nos resultados de VPD, os suportes SiMo01 e SiW01 interagem com o centro metálico do metaloceno, deslocando-o para um potencial mais positivo e causando, assim, uma alteração da densidade eletrônica do Zr, corroborando os resultados de XPS. A alteração do potencial de oxidação a valores mais positivos, como nos casos dos catalisadores SiMo01Zr e SiW01Zr, reflete a necessidade de uma maior corrente para mover o potencial do eletrodo. Assim, o centro metálico do metaloceno é menos susceptível à desativação porque está mais protegido pelo suporte de óxido. Além disso, o fato do primeiro potencial referente à redução do Zr^{4+} ocorrer em potenciais mais positivos, no caso desses catalisadores, corrobora com os dados de XPS, nos quais o Zr apresentou uma menor densidade eletrônica e dessa forma justificando as elevadas atividades desses catalisadores. A inibição da ocorrência das demais reações de redução pode ser interpretada como a ação do ambiente ao redor do metaloceno, que de alguma forma está estabilizando o complexo. A partir do conjunto de dados obtidos pelas técnicas complementares, anteriormente descritas, pode-se concluir que o suporte não é inerte ao complexo metalocênico, exercendo uma importante função na formação do sítio ativo.



Esquema 24. Interação envolvendo Zr encapsulado e os sítios ácidos do suporte dotados de átomos de Cr, Mo e W.

Finalmente, de modo a investigar os teores de Zr, Cr, Mo e W na rede de sílica foram realizadas medidas de RBS. Um exemplo de espectro obtido para os óxidos binários é mostrado na **Figura 26.** Como é possível observar, o espectro é basicamente composto de degraus. Cada degrau corresponde a um elemento identificado pela energia de espalhamento detectado em cada canal do detector. No tratamento de dados, a razão entre os degraus, adequadamente corrigidas pela seção de choque, resulta na razão molar dos elementos de interesse. A determinação dos elementos de interesse é feita semi-quantitativamente, obtendo-se, por exemplo, as razões molares Zr/Si, Cr/Si, Mo/Si e W/Si que podem ser facilmente convertidas nas respectivas razões mássicas Zr/SiO_2, Cr/SiO_2, Mo/SiO_2e W/SiO_2.

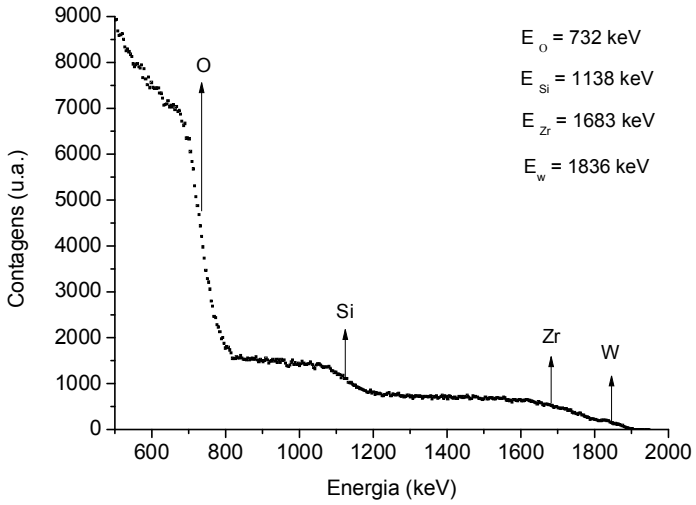


Figura 26. Espectro típico de RBS para o catalisador SiW01Zr.

Os teores de Cp_2ZrCl_2 encapsulados e os teores de Cr, Mo e W presente na rede de sílica foram determinados por RBS e expressos como % Zr/SiO_2, Cr/SiO_2, Mo/SiO_2e W/SiO_2 são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18. Teores de Zr, Cr, Mo e W expressos como Zr/SiO_2, Cr/SiO_2, Mo/SiO_2 e W/SiO_2 determinados por RBS.

Catalisador	**Zr/SiO_2(%)**	**Cr/SiO_2(%)**	**Mo/SiO_2(%)**	**W/SiO_2(%)**
SiCr01Zr	8,88	4,22	-	-
SiMo01Zr	9,21	-	5,20	-
SiW01Zr	10,10	-	-	2,71

Os teores de Cr, Mo presentes na rede de sílica ficaram próximos aos valores teóricos estimados a partir da estequiometria da reação sol-gel. O catalisador SiW01Zr apresentou um menor percentual de W incorporado a rede de sílica. Foi encontrado um teor de Zr nos catalisadores SiCr01Zr, SiMo01Zr e SiW01Zr de 8,88; 9,21 e 10,10 % respectivamente. Quando comparado a atividade catalítica dos catalisadors mistos com o teor de Zr/SiO_2 percebe-se um aumento na atividade com aumento de Zr encapsulado conforme apresentado na **Figura 27**.

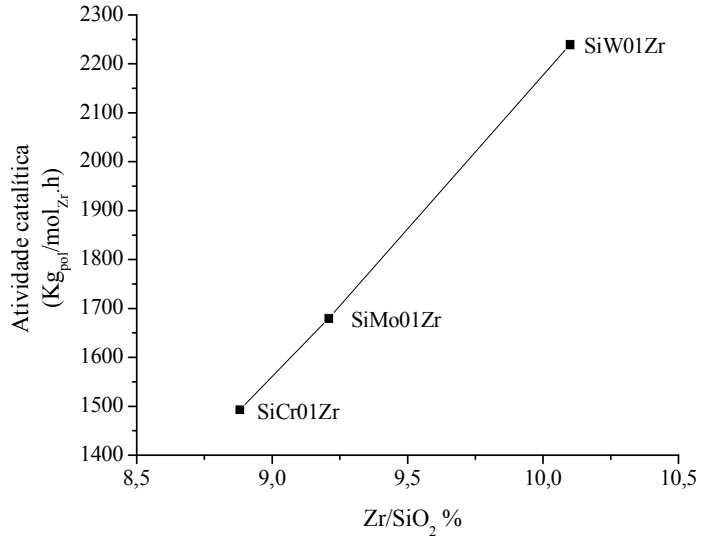


Figura 27. Relação entre a atividade catalítica e o teor de Zr/SiO_2.

Os resultados obtidos através da caracterização dos catalisadores por diferentes técnicas mostraram que o processo sol-gel não-hidrolítico empregado leva à formação de sílicas com estruturas primárias irregulares com áreas específicas baixas e volumes e diâmetros de poros reduzidos. A partir dos resultados de XPS foi possível observar que o metaloceno não se encontra inerte ao suporte no ambiente de imobilização propiciado pelo encapsulamento, apresentando diferenças na estrutura e na esfera de coordenação em relação ao complexo não suportado. Certamente, essas mudanças podem interferir no desempenho do complexo durante a polimerização em termos de atividade e propriedades do polímero gerado.

De uma forma geral, a ativação do metaloceno envolve a redução da densidade eletrônica do Zr com o MAO, que atua como um ácido de Lewis, resultando em um

complexo metálico significativamente eletrofílico. Em termos de atividade, quanto menor for a capacidade de coordenação do ânion formado pelo MAO ao Zr catiônico, maior é a atividade obtida. Este efeito é reflexo da maior disponibilidade do Zr para coordenar a olefina. Nesse sentido o grande volume do MAO ajuda a reduzir a interação cátion-ânion, mantendo o sítio ativo livre para polimerizar. Dessa forma, pode-se inferir que o suporte no sistema encapsulado realiza partes da função do MAO na ativação do complexo metalocênico. Essa função é desempenhada melhor no catalisador a base de SiW01Zr, que apresenta um caráter mais ácido que os catalisadores SiCr0Zr e SiMo01Zr. Além disso, o catalisador SiW01Zr gera um Zr menos denso eletronicamente que os catalisadores SiCr01Zr e SiMo01Zr.

Na seqüência, serão discutidos os sistemas gerados com a inclusão de um organosilano no encapsulamento que pode potencialmente afetar as características estruturais da matriz bem como atuar sobre os sítios catalíticos.

5.3 ENCAPSULAMENTO DE METALOCENOS EM ÓXIDOS BINÁRIOS A BASE DE SÍLICA MODIFICADOS COM GRUPOS ORGANOSILANOS

Conforme descrito na seção anterior, os óxidos binários sintetizadas pelo método sol-gel apresentaram mudanças estruturais, texturais e morfológicas conforme o tipo e quantidade de cloreto metálico utilizado em cada síntese. Nesta seção são apresentados os resultados dos **catalisadores híbridos**, nos quais foram sintetizados utilizando organo-alcoxisilanos como espaçadores através do método sol-gel não-hidrolítico (encapsulamento do Cp_2ZrCl_2 em diferentes matrizes de sílica: SiO_2-CrO_3, SiO_2-MoO_3 e SiO_2-WO_3).

Os sistemas catalíticos foram inicialmente avaliados na polimerização de etileno utilizando MAO como co-catalisador. Os polietilenos foram caracterizados em termos de pesos moleculares. Num segundo passo, o desempenho de tais sistemas foi correlacionado com características estruturais, texturais e morfológicas dos catalisadores mistos e híbridos.

5.3.1 DESEMPENHO DOS CATALISADORES HÍBRIDOS NA POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO

A Tabela 19 apresenta as condições de polimerização e os resultados em termos de atividade catalítica e as características dos polímeros, incluindo massa molar ponderal médio (Mw) e polidispersão (PD) dos catalisadores híbridos. Os códigos empregados C_1, C_8 e Vi referem-se, respectivamente a MTMS (trietoxi(metil)silano), OTES (trietoxi(octil)silano) e VTMS (trimetoxi(vinil)silano) empregado concomitantemente no encapsulamento. Para fins comparativos, dados do catalisador não encapsulado foram também incluídos.

Tabela 19. Resultados das reações de polimerização de etileno com os catalisadores híbridos.

Catalisador	Atividade catalítica ($Kg_{pol}/mol._{Zr}.h$)	Mw	Mn	Mw/Mn
Cp_2ZrCl_2	2300	120.000	53.500	2,2
$SiO_2CrO_3ZrC_1$	1280	146.000	54.000	2,7
$SiO_2CrO_3ZrC_8$	720	44.000	13.000	3,4
SiO_2CrO_3ZrVi	1226	111.000	43.000	2,6
$SiO_2MoO_3ZrC_1$	1386	248.000	78.000	3,2
$SiO_2MoO_3ZrC_8$	1067	238.000	74.500	3,2
SiO_2MoO_3ZrVi	1120	55.500	18.500	3,0
$SiO_2WO_3ZrC_1$	1467	148.500	49.000	3,1
$SiO_2WO_3ZrC_8$	854	235.000	85.500	2,8
SiO_2WO_3ZrVi	1120	260.000	118.000	2,2

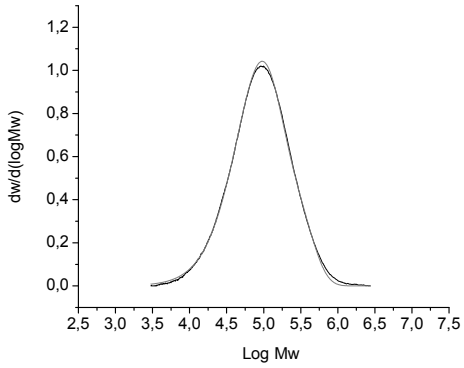
Condições de reação: Polimerização de Etileno, ativado por MAO (5% em Al) (razão Al/Zr=500. Concentração de catalisador de $7{,}5.10^{-6}$ M, em tolueno, sob argônio e pressão atmosférica. Temperatura de polimerização (Tp) = 60 °C ; Tempo de reação (h) = 0,5.

Todos os catalisadores híbridos apresentaram boas atividades catalíticas quando comparados ao catalisador homogêneo. Com base nos dados da Tabela 19, os catalisadores mais ativos foram os sintetizados utilizando com o espaçador

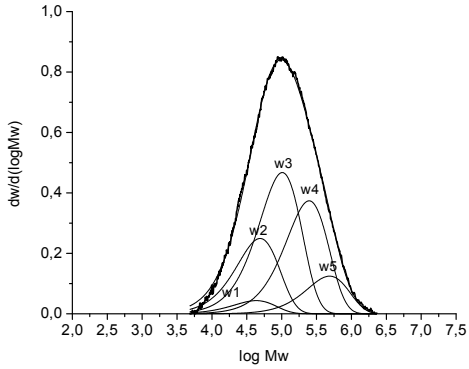
metiltrietóxisilano (MTMS). No caso desses catalisadores foi observado um aumento na atividade catalítica com aumento da acidez dos óxidos binários. Os catalisadores $SiO_2CrO_3ZrC_1$, $SiO_2MoO_3ZrC_1$ e $SiO_2WO_3ZrC_1$ apresentaram atividades catalíticas de 1280, 1386 e 1467 ($Kg_{pol}/mol._{Zr}.h$), respectivamente. Esses valores de atividade são menores quando comparados ao catalisador homogêneo nas mesmas condições de polimerização (2300 $Kg_{pol}/mol._{Zr}.h$). A interação mais fraca do par iônico facilita a coordenação da olefina e as reações de propagação de cadeia. A aproximação do contra-íon produz restrições estéricas que acabam mudando a densidade eletrônica em torno do zircônio. A maior separação do par iônico (cátion↔co-catalisador) é determinante para a atividade do catalisador e, conforme apresentado na Tabela 19, os catalisadores $SiO_2CrO_3ZrC_1$, $SiO_2MoO_3ZrC_1$ e $SiO_2WO_3ZrC_1$ apresentaram maior atividade, o que pode estar relacionado com a maior separação do contra-íon da espécie catiônica, no qual o metaloceno é alquilado pelo MAO formando as espécies ativas (por exemplo, $[Cp_2ZrCl_2] \rightarrow [Cp_2Zr^+CH_3]$).

Comparando-se os catalisadores sintetizados com MTMS (C_1) e VTMS (Vi) com OTES (C_8), foi observada uma diminuição na atividade catalítica com o aumento da cadeia do ligante alquila na rede de sílica. Os catalisadores sintetizados com C_1 acarretaram não só o aumento na massa molar dos polímeros, mas também um aumento na polidispersão dos polietilenos. Os catalisadores sintetizados com C_8, apesar de apresentarem as menores atividades catalíticas, produziram polímeros com maior polidispersão. No caso de catalisadores sintetizados usando OTES, foi observada uma diminuição na polidispersão dos polímeros com o aumento do raio atômico do metal incorporado à sílica (Cr, Mo, W). Os catalisadores híbridos produziram polímeros com polidispersão maior que o produzido pelo catalisador Cp_2ZrCl_2 (homogêneo).

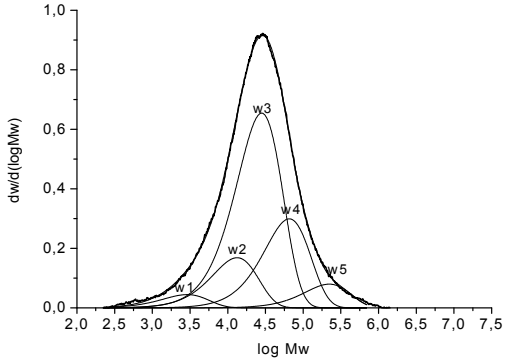
A **Figura 28** apresenta uma distribuição de Schulz-Flory para os polietilenos produzidos pelos catalisadores híbridos. Diferentemente dos catalisadores mistos descritos na seção anterior, que apresentaram até quatro sítios ativos, para os catalisadores híbridos foi necessário incluir até cinco sítios ativos para fornecer uma descrição adequada da distribuição da massa molar. A presença dos metais (Cr, Mo e W) na rede de sílica afeta a natureza do sítio do catalisador, que por sua vez influencia a cinética de polimerização promovendo um aumento na massa molar dos polímeros.



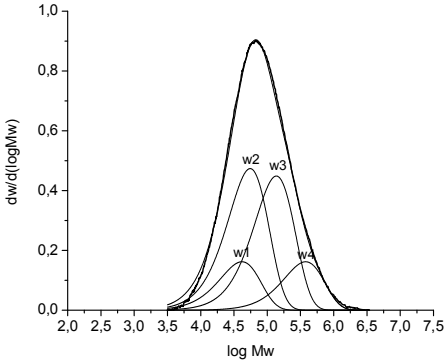
(a) Cp_2ZrCl_2



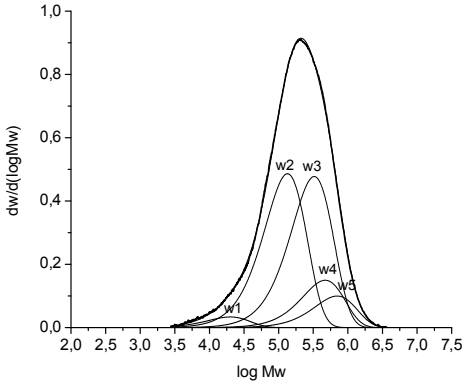
(b) $SiO_2CrO_3ZrC_1$



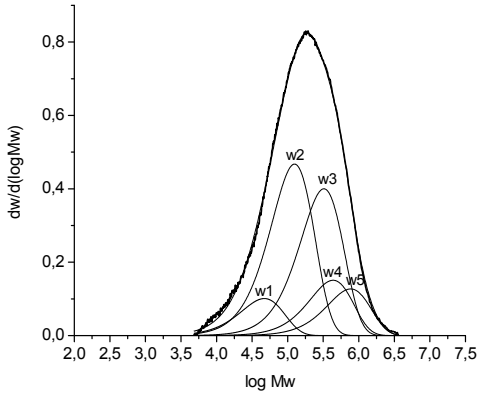
(c) $SiO_2CrO_3ZrC_8$



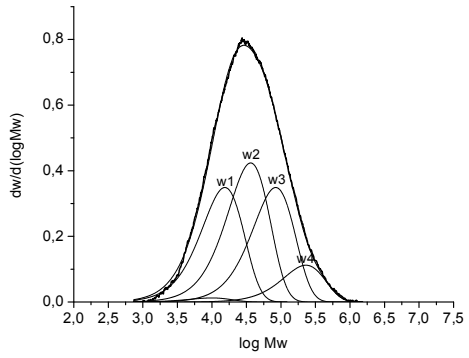
(d) SiO_2CrO_3ZrVi



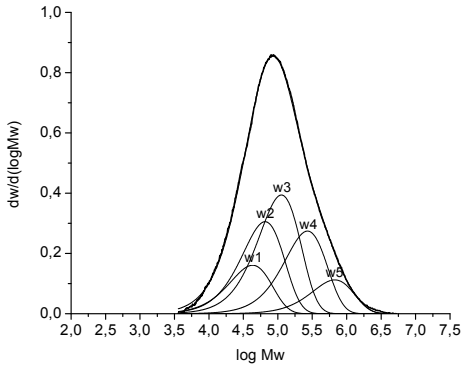
(e) $SiO_2MoO_3ZrC_1$



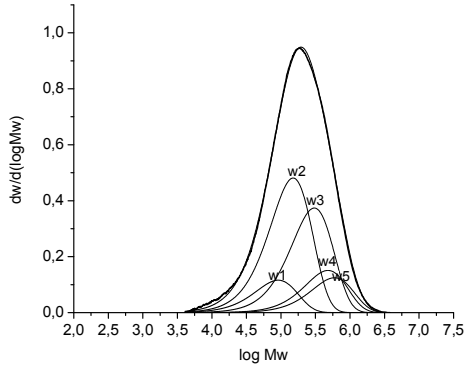
(f) $SiO_2MoO_3ZrC_8$



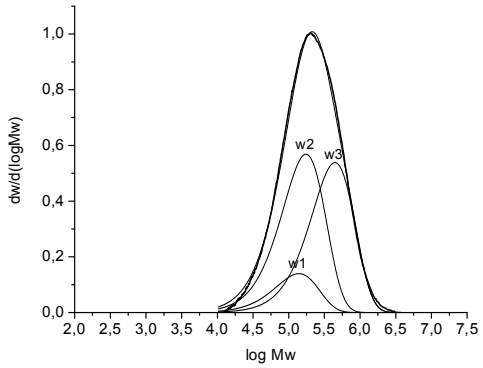
(g) SiO_2MoO_3ZrVi



(h) $SiO_2WO_3ZrC_1$



(i) $SiO_2WO_3ZrC_8$



(j) SiO_2WO_3ZrVi

Figure 28. Deconvolução das curvas de GPC dos polietilenos sintetizados pelos catalisadores: (a) Cp_2ZrCl_2; (b) SiO_2CrO_3ZrC1; (c) SiO_2CrO_3ZrC8; (d) SiO_2CrO_3ZrVi; (e) SiO_2MoO_3ZrC1; (f) SiO_2MoO_3ZrC8; (g) SiO_2MoO_3ZrVi; (h) SiO_2WO_3ZrC1; (i) SiO_2WO_3ZrC8; (j) SiO_2WO_3ZrVi. Curvas mostram os possíveis sítios ativos que foram obtidos a partir de modelos teóricos.

De acordo com a **Figura 28,** a presença dos alcoxissilanos na rede da sílica afeta o número e o tipo de sítios ativos do suporte influenciando, dessa forma, a cinética de polimerização e a massa molar dos polímeros. Nenhuma bimodalidade nítida pode ser observada. A Tabela 20 mostra os resultados da deconvolução das curvas de GPC, em termos de distribuição percentuais de sítios e respectivos valores de Mn.

Tabela 20. Deconvolução dos cromatogramas: massa molar numérica (Mn) e respectiva porcentagem (%).

Catalisador	sítio I		sítio II		sítio III		sítio IV		sítio V		
	%	Mn	%	Mn	%	Mn	%	Mn	%	Mn	χ^2
Cp_2ZrCl_2	100	53500			-	-	-	-			
$SiO_2CrO_3ZrC_1$	3.0	21600	20	24500	37	51000	30	123800	10	243000	0,07
$SiO_2CrO_3ZrC_8$	3.5	1450	13.5	6650	52.5	14500	24	32700	6.5	111000	0,04
SiO_2CrO_3ZrVi	13	22800	38	27700	36	68500	13	189000	-	-	0,08
$SiO_2MoO_3ZrC_1$	3	10000	39	67000	38	163000	12	235000	8	350000	0,02
$SiO_2MoO_3ZrC_8$	8.1	23500	37.5	62400	32.1	161500	12.1	217500	10.2	384000	0,06
SiO_2MoO_3ZrVi	28	7700	34	18200	28	42000	10	115000	-	-	0,08
$SiO_2WO_3ZrC_1$	13	21500	24.5	32700	31.5	56400	22	135000	9	335000	0,04
$SiO_2WO_3ZrC_8$	9.3	45650	38.6	75000	30	152000	12.1	240000	10	298000	0,06
SiO_2WO_3ZrVi	11.2	69400	45.6	87100	43.2	222000	-	-	-	-	0,07

As curvas de distribuição de massa molar sugerem entre 3 e 5 diferentes sítios, não necessariamente polimerizando com a mesma velocidade, mas produzindo, cada um, polímeros de distribuição estreita, que em conjunto levam ao alargamento da distribuição da massa molar. Conforme apresentado na Tabela 20, os sítios II e III são os responsáveis pela produção dos maiores percentuais de Mn. Como o peso das frações de elevada massa molar é maior, isso acaba tendo um peso significativo na ponderação da massa molar média (Mw) em relação ao Mn. O número de cadeias com maior massa molar é menor representando de 6,5 a 10 % do polímero.

De acordo com a Tabela 20, nas reações de polimerização utilizando os catalisadores híbridos foi observada visualmente formação de polímero mais lenta no interior do reator, quando comparados com Cp_2ZrCl_2. A baixa atividade durante os primeiros minutos da polimerização promoveu um aumento significativo nos pesos moleculares dos polímeros. Os catalisadores $SiO_2CrO_3ZrC_8$ e $SiO_2WO_3ZrC_8$ apresentaram as menores atividades provavelmente devido a uma fragmentação ineficiente do grão de catalisador e/ou por reações de desativação bimolecular. A presença do silano OTES pode ter ocasionado um maior impedimento aos sítios ativos desses catalisadores. Os catalisadores $SiO_2CrO_3ZrC_8$ e SiO_2MoO_3ZrVi produziram polímeros com pesos moleculares mais baixos quando comparados com catalisador

Cp_2ZrCl_2, provavelmente devido a um maior número de reações de terminação de cadeia, principalmente aquelas via eliminação beta.

5.3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES HÍBRIDOS

A Tabela 21 apresenta as características texturais dos catalisadores híbridos sintetizados pelo método de sol-gel não-hidrolítico.

Tabela 21. Características texturais dos catalisadores híbridos.

Catalisador	S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	D_p (Å)	V_p ($cm^3\ g^{-1}$)
$SiO_2CrO_3ZrC_1$	38	38	0,06
$SiO_2CrO_3ZrC_8$	22	36	0,03
SiO_2CrO_3ZrVi	11	10	0,03
$SiO_2MoO_3ZrC_1$	422	37	0,16
$SiO_2MoO_3ZrC_8$	311	35	0,12
SiO_2MoO_3ZrVi	347	33	0,13
$SiO_2WO_3ZrC_1$	290	46	0,03
$SiO_2WO_3ZrC_8$	271	34	0,12
SiO_2WO_3ZrVi	282	38	0,13

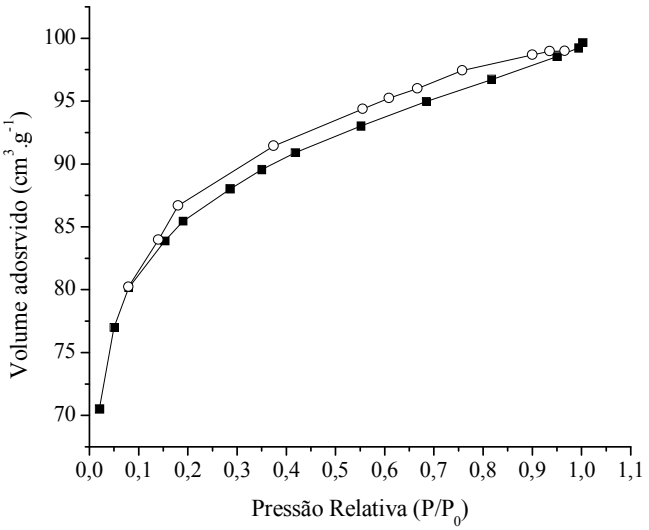
S_{BET} **=** área específica; **Dp:** Diametro de poros; **Vp:** Volume de poros

De acordo com a Tabela 21, foi observado um aumento na área específica dos catalisadores híbridos quando comparados com os catalisadores mistos apresentados anteriormente (vide Tabela 12). De fato, a inclusão de organo-alcoxisilanos na síntese dos catalisadores promoveu alterações tanto nas áreas específicas quanto nos volumes e diâmetros de poros. Os catalisadores híbridos apresentaram áreas específicas na faixa de 11-422 $m^2.g^{-1}$. O volume de poros variou de 0,03 a 0,16 $cm^3.g^{-1}$ e o diâmetro médio de poros ficaram entre 10-46 Å. Considerando os catalisadores sintetizados com C_1 e C_8 foi observada uma redução na área específica, no volume de poros e no diâmetro médio de poros à medida que aumentou-se o tamanho da cadeia carbônica ($C_1 \rightarrow C_8$). Os

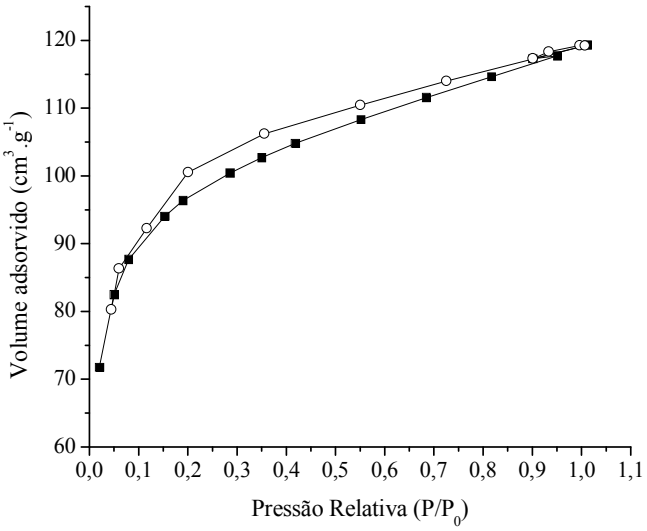
catalisadores híbridos sintetizados com Cr apresentaram as menores áreas especificas e os menores volumes de poros.

Os catalisadores híbridos apresentaram porosidade na faixa de mesoporos com exceção do catalisador SiO_2CrO_3ZrVi que apresentou poros na faixa de microporos. A relação do diâmetro médio de poro com a atividade catalítica se dá através da influência deste nas etapas que envolvem a fragmentação do catalisador e dos possíveis problemas difusivos do processo. A massa molar dos polímeros mostrou-se dependente do diâmetro de poros e do volume de poros. Os catalisadores sintetizados com Mo produziram polímeros com pesos moleculares menores à medida que diminui o valor do diâmetro e do volume de poros. No caso dos catalisadores sintetizados com W foi observado um aumento na massa molar dos polímeros com a diminuição do diâmetro médio de poros.

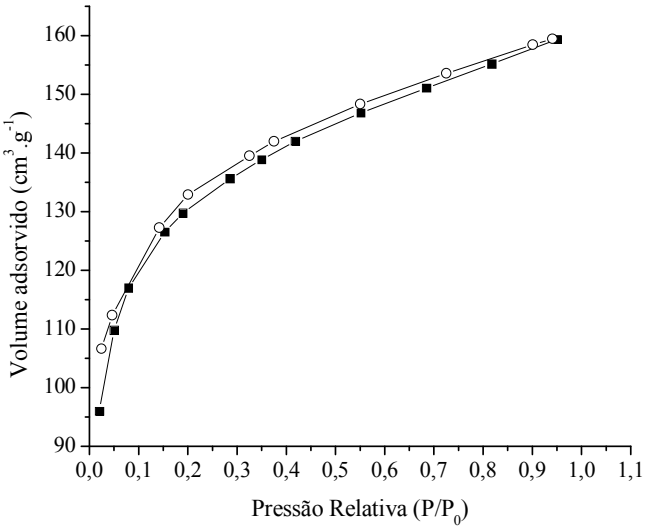
O tipo de isotermas e suas histereses foram relacionados de acordo com a porosidade dos materiais, ou seja, com o tipo e forma dos poros do material. **A Figura 29** apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para os catalisadores híbridos.



(a) $SiO_2CrO_3ZrC_1$



(b) $SiO_2MoO_3ZrC_1$



(c) $SiO_2WO_3ZrC_1$

Figura 29. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para os catalisadores híbridos: (a) $SiO_2CrO_3ZrC_1$; (b) $SiO_2MoO_3ZrC_1$ e (c) $SiO_2WO_3ZrC_1$ (Símbolos: o *dessorção* ■ *adsorção*).

Algumas isotermas de adsorção de nitrogênio dos catalisadores híbridos são mostradas na **Figura 29**. A isoterma de adsorção dos catalisadores híbridos foi

classificada como tipo I, para materiais microporosos com histerese classificada como do tipo H4 que estaria associada à formação de poros em forma de fendas. Essas isotermas são típicas de materiais com microporosos embora os valores de diâmetro médio de poros estejam na faixa de mesoporos. De fato, a área específica dos catalisadores híbridos é de 4 a 10 vezes maior que a dos catalisadores mistos. No entanto, a atividade dos catalisadores híbridos não foi alta se comparada àquela encontrada para os catalisadores mistos descritos anteriormente. Isso pode estar relacionado com a estrutura do óxido binário que não fragmenta da mesma forma que os catalisadores mistos e assim apresenta uma menor disponibilidade de sítios ativos. Os catalisadores híbridos sintetizados com Mo e W apresentaram área especifica maior que os sintetizados com Cr. Esse aumento na área específica proporcionou um aumento na atividade catalítica conforme ilustrado na **Figura 30**.

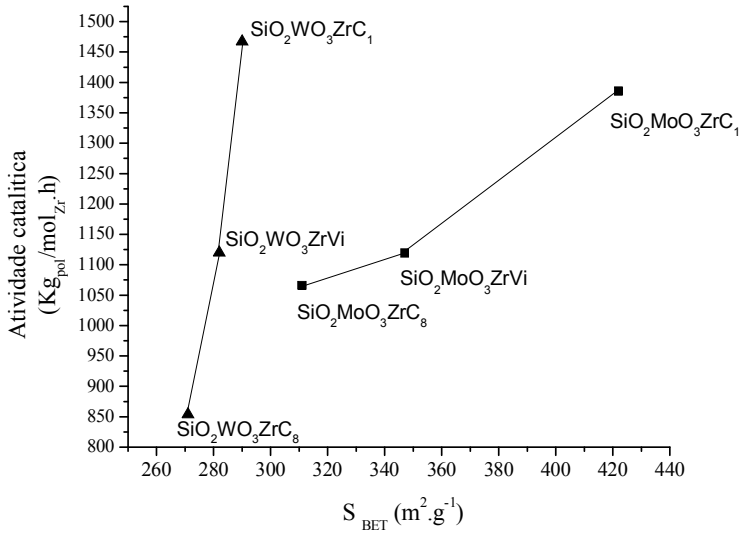


Figura 30. Relação entre a área especifica e a atividade catalítica dos catalisadores híbridos.

De acordo com as medidas de SAXS, os catalisadores híbridos apresentaram estrutura formada por dois níveis de organização (uma região de Guinier e uma região de Lei de Potência). Conforme anteriormente mencionado, o primeiro nível forneceu o tamanho das partículas primárias de sílica através do *Rg1* e segundo nível forneceu detalhes sobre a organização do sistema e os tamanhos dos *clusters*. Com base nos

dados SAXS dos catalisadores híbridos mostrados na Tabela 22, pode ser observado um aumento no tamanho dos *clusters* conforme aumentou o raio do metal (Cr, Mo, W) incorporado à sílica (Cr=1,85 Å, Mo=2,01 Å, e W=2,02 Å, respectivamente).

Tabela 22. Resultados obtidos através do ajuste através do modelo unificado nas curvas de SAXS para os catalisadores híbridos.

	Nível 1		**Nível 2**	
Catalisador	***Rg* (nm)**	**P**	***Rg* (nm)**	**P**
$SiO_2CrO_3ZrC_1$	2,8	4	60,8	2,9
$SiO_2CrO_3ZrC_8$	1,5	4	10,0	3,7
SiO_2CrO_3ZrVi	0,7	4	9,4	4,0
$SiO_2MoO_3ZrC_1$	8,1	4	74,9	2,3
$SiO_2MoO_3ZrC_8$	4,2	4	61,2	2,4
SiO_2MoO_3ZrVi	1,2	4	56,7	3,2
$SiO_2WO_3ZrC_1$	8,7	4	87,1	1,5
$SiO_2WO_3ZrC_8$	4,4	4	70,5	3,0
SiO_2WO_3ZrVi	2,1	4	66,8	3,7

De acordo com a Tabela 22, o *Rg* das partículas primárias nos sistemas investigados se manteve entre 0,7 a 8,7 nm. De acordo com as medidas de SAXS foi observada uma diminuição do tamanho das partículas primárias conforme se aumentou o tamanho da cadeia carbônica do organo-alcoxisilano ($C_1 \rightarrow C_8$) incorporado à sílica. Levando-se em consideração o tipo de metal incorporado à sílica (Cr, Mo, W) é possível observar um aumento no tamanho das partículas primárias nos três sistemas. Como observado na Tabela 22, quanto menor for o tamanho das partículas primárias, maior é o tamanho dos *clusters* devido à melhor acomodação das partículas o que favorece o crescimento da rede de sílica. No que diz respeito à organização de partículas primárias em termos de P (Nível 2), foram observados valores entre 1,5 e 4,0. Para os catalisadores sintetizados com C_1 foi observada formação de partículas secundárias com estruturas menos condensadas (fractais de massa). Os catalisadores sintetizados

utilizando viniltrimetóxisilano formaram partículas com características de estruturas menos rugosas (estruturas Porod). Além disso, o decaimento indicado pela lei de potência mostrado na Tabela 21 indica que a partícula de SiO_2CrO_3ZrVi apresentou uma superfície lisa (q^{-4}). Partículas com características de fractais de massa, ou seja, P < 3, apresentaram maior atividade catalítica provavelmente devido aos sítios ativos no sistema estarem mais acessíveis à coordenação e inserção de moléculas de etileno. Foram observados valores de atividade mais baixos para os sistemas que possuem os maiores valores de P. Para estes materiais, estruturas mais densas podem dificultar o acesso de moléculas de etileno aos sítios ativos dentro no interior dos poros. A **Figura 31** apresenta as curvas de espalhamento típicas dos catalisadores híbridos nos quais se pode observar que o aumento da cadeia carbônica do organo-alcoxisilano ($C_1 \rightarrow C_8$) incorporado à sílica provocou uma diminuição na rugosidade dos catalisadores.

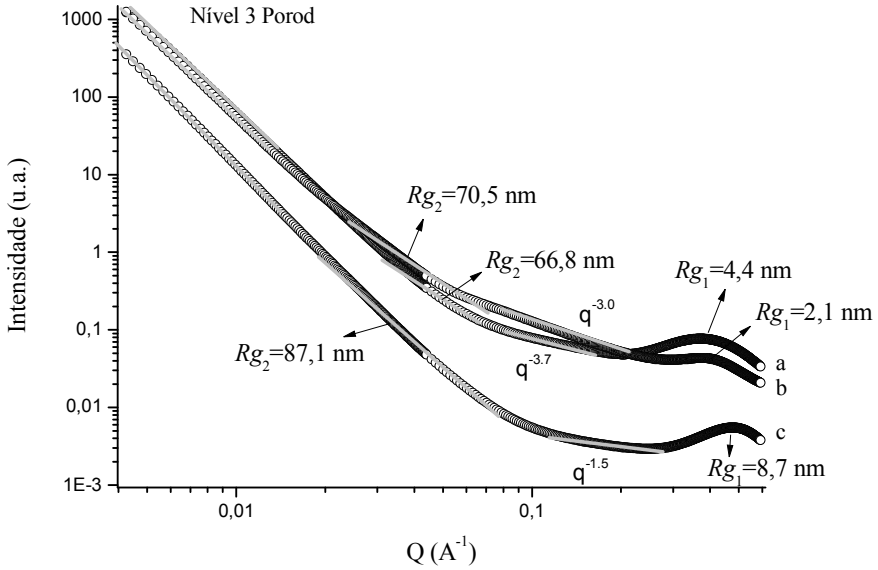


Figura 31. Curvas de espalhamento dos catalisadores híbridos: (a) $SiO_2WO_3ZrC_8$; (b) SiO_2WO_3ZrVi e (c) $SiO_2WO_3ZrC_1$.

Conforme apresentado na **Figura 32**, pode-se observar uma correlação entre o tamanho das partículas primárias de sílica (*Rg*1) e o (*Rg*2) e a forma do *cluster* com a atividade catalítica. A atividade catalítica dos catalisadores sintetizados com MTMS aumentou com o crescimento das partículas primárias. Quando comparados os catalisadores sintetizados com C_1 e C_8 é possível observar que a diminuição do tamanho

das partículas primárias (*Rg1*) e dos tamanhos dos *clusters (Rg2)* proporcionou uma redução na atividade dos catalisadores.

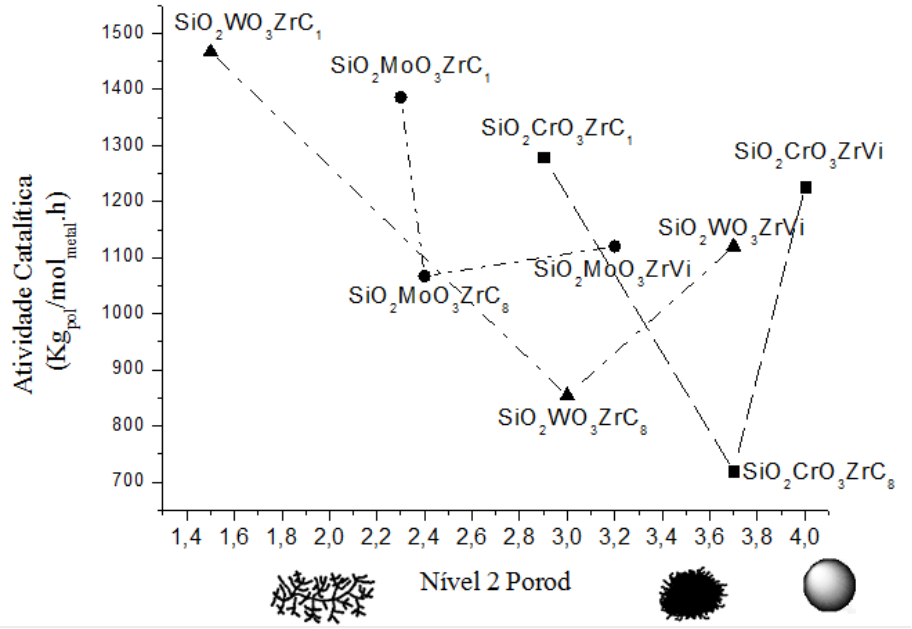


Figura 32. Relação entre a rugosidade fractal com atividade catalítica.

A atividade catalítica dos catalisadores diminui com a redução da rugosidade fractal, muito provavelmente devido à formação de materiais com redes de sílica densas, o que pode dificultar o acesso tanto do MAO quanto do monômero aos sítios ativos do metaloceno. Em ambos os casos, a diminuição da atividade catalítica resultou em um aumento na massa molar do polímero e, consequentemente, um aumento no tamanho médio das cadeias (Mn).

De modo a investigar as características estruturais dos catalisadores híbridos em termos de natureza das espécies, os mesmos foram caracterizados por FTIR. A **Figura 33** apresenta o espectro de infravermelho do catalisador SiO_2WO_3ZrVi, com os respectivos modos de vibração.

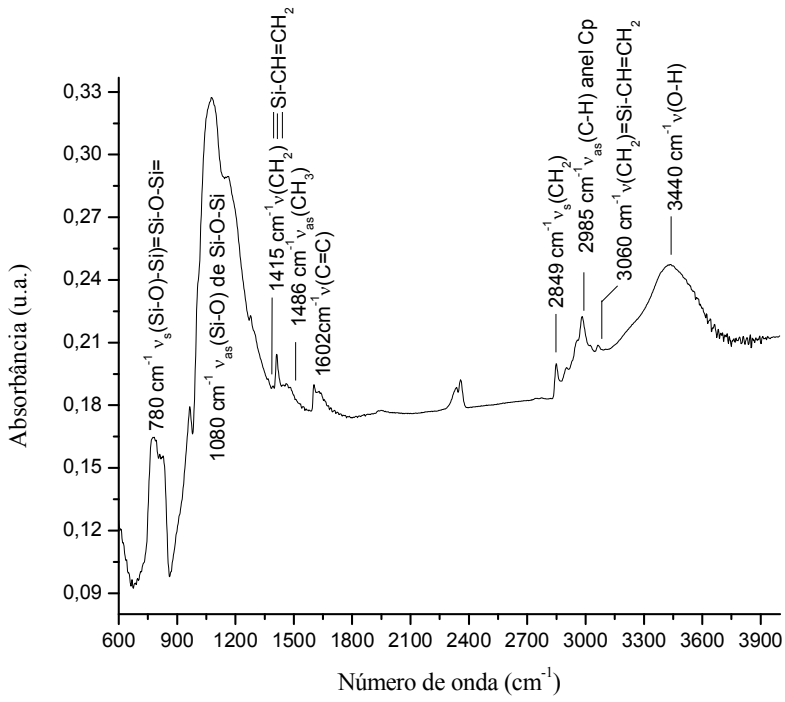


Figura 33. Espectro de FT-IR do catalisador SiO_2WO_3ZrVi em pastilha de KBr.

Na **Figura 33** é apresentado o espectro de FT-IR do catalisador SiO_2WO_3ZrVi no qual é possível observar os estiramentos simétricos e assimétricos das ligações C–H dos grupos etóxi residual do TEOS e vinil do VTMS. As bandas em 2849 e 2985 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento simétrico de CH_2 e assimétrico de CH_3, respectivamente. A banda em 3060 cm^{-1} é atribuída ao estiramento $\nu(CH_2)\equiv Si\text{-}CH=CH_2$. Além disso, pode-se observar uma banda em 1602 cm^{-1} associada ao estiramento C=C dos grupos vinílicos e uma forte centrada em 1080 cm^{-1} referente ao ν_{as}(Si-O) de Si–O–Si. A banda em 1415 cm^{-1} é atribuída à deformação angular de $\delta(CH_2)\equiv Si\text{-}CH=CH_2$ [95,96].

De modo a verificar as informações contidas na região de impressão digital da sílica, ou seja, υ_{as}(Si-O) de Si–O–Si foi realizada a deconvolução dos espectros de FT-IR na região de 1400 a 1000 cm^{-1}. A Tabela 23 mostra as contribuições referentes aos modos LO e TO de 4 e 6 membros e o percentual de anéis $(SiO)_6$ encontrado em cada catalisador.

Tabela 23. Contribuição das áreas obtidas por deconvolução da banda na região entre 1400-900 cm^{-1} e percentagem de $(SiO)_6$ encontrado para cada catalisador.

Catalisador	LO_6	LO_4	TO_4	TO_6	
	Número de onda (cm^{-1})				$(SiO)_6$
	Área (u.a.)				(%)
$SiO_2CrO_3ZrC_1$	1168	1256	1075	1035	63,6
	13,5	2,1	8,5	5,0	
$SiO_2CrO_3ZrC_8$	1175	10	1084	1060	66,5
	24,5	6,5	15,2	18,5	
SiO_2CrO_3ZrVi	1185	1134	1090	1045	56,0
	31	6,7	28,8	14,1	
$SiO_2MoO_3ZrC_1$	1206	1163	1087	1042	69,5
	45	4,1	20,1	10,2	
$SiO_2MoO_3ZrC_8$	1170	1140	1077	1040	68,4
	26	6,8	10,5	11,5	
SiO_2MoO_3ZrVi	1223	1135	1101	1055	72,4
	24	5,5	8,4	12,5	
$SiO_2WO_3ZrC_1$	1225	1170	1087	1042	69,3
	40	4,0	18,0	9,6	
$SiO_2WO_3ZrC_8$	1185	1175	1070	1035	70
	15	10,8	2,5	16	
SiO_2WO_3ZrVi	116	1140	1084	1036	71,3
	22,8	12	3,5	15,6	

De acordo com os espectros de FT-IR dos catalisadores, a maioria dos sistemas apresenta uma maior porcentagem de anéis de seis membros. Em geral, a relação pode ser encontrada para formação de anéis de seis membros devido ao menor tensionamento do anel e, portanto, proporcionando uma melhor acomodação dos óxidos formados.

A fim de investigar a estrutura do metaloceno encapsulado em sílica foram realizadas medidas de XPS. De acordo com medidas de XPS pode ser observado que a energia de ligação do metaloceno no catalisador Cp_2ZrCl_2 é menor quando comparado com as energias de ligação de zircônio nos catalisadores mistos e híbridos encapsulados.

A deconvolução dos picos presentes nos espectros de XPS forneceu as várias formas químicas de cada elemento, cujas energias de ligação (BE), foram confrontadas com aquelas da literatura.

Conforme anteriormente mencionado, o espectro de alta resolução do catalisador Cp_2ZrCl_2 é caracterizado pela presença de dois sinais devido ao acoplamento spin-órbita dos elétrons 3d do Zr: ca. 182,10 eV ($3d^{5/2}$) e 184,60 eV ($3d^{3/2}$). Comparando os dados do catalisador Cp_2ZrCl_2 em relação aos catalisadores encapsulados observou-se, através das medidas de XPS, um aumento na BE nos sistemas nos quais o metaloceno encontra-se encapsulado. Esse aumento na energia de ligação observado no espectro de alta resolução do Zr demonstra que o suporte interage com o centro metálico do metaloceno diminuindo a densidade eletrônica em torno do Zr. O caráter ácido do suporte pode interferir na esfera de coordenação de zircônio, aumentando, por sua vez, o caráter catiônico do centro metálico. A Tabela 24 apresenta a comparação entre as energias de ligação em termos de Si 2p, Cr 2p e Zr $3d^{5/2}$ para os catalisadores que apresentam Cr no suporte.

Tabela 24. Comparação das energias de ligação (eV) encontradas para o Si 2p, Cr 2p, Zr $3d^{3/2}$ e Zr $3d^{5/2}$ entre os catalisadores híbridos e FHHM (eV) de $SiO_2CrO_3ZrC_1$, $SiO_2CrO_3ZrC_8$ e SiO_2CrO_3ZrVi.

	Si 2p			**Cr 2p**			**Zr $3d^{5/2}$ e Zr $3d^{3/2}$**		
Catalisador	**BE (eV)**	**%**	**FWHM (eV)**	**BE (eV)**	**%**	**FWHM (eV)**	**BE (eV)**	**%**	**FWHM (eV)**
Cp_2ZrCl_2	-	-	-	-	-	-	**182,10** **184,60**	**60,0** **40,0**	**1,5**
$SiO_2CrO_3ZrC_1$	102,20 103,54	67,4 32,6	2,0	577,55 577,91	66,6 33,3	1,8	182,84	100	2,5
$SiO_2CrO_3ZrC_8$	102,07 103,52	42,8 57,2	1,7	577,04 578,50	50,0 50,0	2,1	182,3 184,6	49,0 51,0	1,9
SiO_2CrO_3ZrVi	102,26 103,46	50,0 50,0	1,7	577,65 577,91	66,6 33,3	2,1	182,47 184,14	59,9 40,1	1,8

Quando analisados os espectros em termos de Si foi observado que não há alteração significativa na densidade eletrônica do Si, entretanto, o catalisador

$SiO_2CrO_3ZrC_1$ apresentou uma maior heterogeneidade estrutural como pode ser observado no valor de FWHM de 2 eV. Quando comparado as energias de ligação do Cr 2p do catalisador com C_1e C_8 é possível observar um aumento na energia de ligação. As espécies de Cr com energia de ligação de 576,5 e 577,0 eV têm sido associadas a espécies CrO_x e Cr^{3+} de $CrCl_3$ respectivamente [97]. Comparando-se os catalisadores sintetizados com C_1 e C_8 é possível observar que o aumento da cadeia carbônica na sílica proporcionou uma diminuição na energia de ligação no nível do Zr.

Com base nos dados de XPS, os quais foram observados a presença de mais de uma espécie de Zr e através da deconvolução dos cromatogramas de GPC foi possível observar a presença de 5 sítios ativos para os catalisadores sintetizados com C_1 e C_8 com valores de FWHM de 2,5 e 1,9 eV, respectivamente. No caso do catalisador SiO_2CrO_3ZrVi apresentou o menor valor de FWHM de 1,8 eV indicando dessa forma uma menor heterogeneidade no catalisador corroborando com os dados de GPC em que é observado a presença de quatro sítios ativos.

Os espectros de XPS dos catalisadores híbridos contendo Cr revelaram ainda uma diminuição no valor de energia de ligação de em termos do Zr $3d^{5/2}$ para os catalisadores com C_1 e C_8, sendo observado valores de energia de ligação de 182,84 e 182,3 eV, respectivamente. Essa diminuição na energia de ligação proporcionou uma redução na atividade catalítica desses catalisadores de 1280 para 720 $Kg_{pol}/mol_{Zr}.h$. No caso do catalisador SiO_2CrO_3ZrVi é observado um aumento na energia de ligação do Zr em comparação com o catalisador $SiO_2CrO_3ZrC_8$.

A Tabela 25 apresenta a comparação entre as energias de ligação em termos de Si 2p, Mo $3d^{5/2}$ e Zr $3d^{3/2}$ para os catalisadores híbridos.

Tabela 25. Comparação das energias de ligação (eV) encontradas para o Si 2p, Mo $3d^{5/2}$ e Zr $3d^{3/2}$ e Zr $3d^{5/2}$ e FHHM (eV) para os catalisadores híbridos $SiO_2MoO_3ZrC_1$, $SiO_2MoO_3ZrC_8$ e SiO_2MoO_3ZrVi.

	Si 2p			Mo $3d^{5/2}$			Zr $3d^{5/2}$ e Zr $3d^{5/2}$		
Catalisador	**BE (eV)**	**%**	**FWHM (eV)**	**BE (eV)**	**%**	**FWHM (eV)**	**BE (eV)**	**%**	**FWHM (eV)**
Cp_2ZrCl_2	-	-	-	-	-	-	**182,10** **184,60**	**60,0** **40,0**	**1,5**
$SiO_2MoO_3ZrC_1$	103,20 104,36	53,8 27,0	1,7	229,68 232,92	60,0 40,0	2,6	182,41 184,7	60,0 40,0	3,1
$SiO_2MoO_3ZrC_8$	103,55 104,53	33,3 66,6	2,3	231,48 235,27	60,0 40,0	3,8	182,42 185,17	60,0 40,0	2,5
SiO_2MoO_3ZrVi	102,78 103,78	60,2 30,1	2,0	230,66 234,45	60,0 40,0	3,6	182,70 185,40	60,0 40,0	2,9

Os espectros de XPS dos catalisadores híbridos $SiO_2MoO_3ZrC_1$, $SiO_2MoO_3ZrC_8$ e SiO_2MoO_3ZrVi demonstraram valores de energia de ligação em termos de Zr maior do que o valor encontrado para o catalisador livre (Cp_2ZrCl_2) (BE=182,1 eV). Quando comparados os catalisadores $SiO_2MoO_3ZrC_1$ e $SiO_2MoO_3ZrC_8$ observa-se que não há diferença nas energias de ligação desses catalisadores. No entanto, o catalisador sintetizado com C_8 apresentou menor valor de FWHM indicando assim uma menor heterogeneidade desses sítios. Levando-se em consideração os dados obtidos pelo XPS e pelas curvas de GPC dos polímeros é possível observar uma maior heterogeneidade de sítios de Zr para os catalisadores $SiO_2MoO_3ZrC_1$ e SiO_2MoO_3ZrVi que apresentaram maior valor de FWHM. As espécies de Mo com energia de ligação de 229,68; 231,48 e 230,66 eV têm sido associadas a espécies Mo^{3+} de $MoCl_3$, Mo^{4+} de MoO_2 e MoO_3 respectivamente [98].

A Tabela 26 apresenta a comparação entre as energias de ligação em termos de Si 2p e Zr $3d^{5/2}$ e Zr $3d^{3/2}$ para os catalisadores híbridos contendo W na rede de sílica. Nesses sistemas, o sinal do W não foi detectado de forma suficientemente definida.

Tabela 26. Comparação das energias de ligação (eV) encontradas para o Si 2p e Zr $3d^{3/2}$ e Zr $3d^{5/2}$ e FHHM (eV) para os catalisadores híbridos de $SiO_2WO_3ZrC_1$, $SiO_2WO_3ZrC_8$ e SiO_2WO_3ZrVi.

	Si 2p			W 4f		Zr $3d^{5/2}$ e Zr $3d^{3/2}$		
Catalisador	**BE (eV)**	**%**	**FWHM (eV)**	**BE (eV)**	**FWHM (eV)**	**BE (eV)**	**%**	**FWHM (eV)**
Cp_2ZrCl_2	**-**	**-**	**-**	**-**	**-**	**182,10 184,60**	**60,0 40,0**	**1,5**
$SiO_2WO_3ZrC_1$	103,85 104,85	66,6 33,3	1,6	-	-	183,45 185,91	60,0 40,0	2,3
$SiO_2WO_3ZrC_8$	102,85 103,85	60,0 40,0	2,0	-	-	182,50 184,75	60,0 40,0	2,8
SiO_2WO_3ZrVi	103,32 104,32	55,3 27,6	1,9	-	-	182,83 185,11	60,0 40,0	2,1

Os espectros de XPS dos catalisadores híbridos $SiO_2WO_3ZrC_1$, $SiO_2WO_3ZrC_8$ e SiO_2WO_3ZrVi demonstraram valores de energia de ligação em termos de Zr maior do que o valor encontrado para o catalisador Cp_2ZrCl_2. Quando comparados os catalisadores $SiO_2WO_3ZrC_1$ e $SiO_2WO_3ZrC_8$ é possível observar uma diminuição na energia de ligação do Zr no catalisador sintetizado com C_8. No entanto, esse catalisador apresentou um maior valor na FWHM indicando assim uma maior heterogeneidade desses sítios. O aumento na densidade eletrônica no catalisador $SiO_2WO_3ZrC_8$ promoveu uma menor atividade do catalisador na polimerização de etileno. Levando-se em consideração os dados obtidos pelas medidas de XPS dos catalisadores e pelas curvas de GPC dos polímeros é possível observar uma maior heterogeneidade de sítios de Zr para os catalisadores $SiO_2WO_3ZrC_1$ e $SiO_2WO_3ZrC_8$ os quais apresentaram os maiores valores de FWHM nos quais foram encontrados 5 sítios ativos para esses catalisadores.

De modo a elucidar os processos redox centrados no centro metálico, foi realizada a análise por VDP do complexo não encapsulado (vide Figura 19) e dos catalisadores híbridos.

A **Figura 34** ilustra o perfil da curva de corrente *versus* potencial para o catalisador $SiO_2CrO_3ZrC_8$ a qual pode ser comparada com o metaloceno isolado. Verifica-se um pequeno deslocamento e alargamento do sinal atribuído ao processo redox representado pela equação:

$$\mathbf{[(Cp)_2Zr^{IV}Cl_2] + e^- \leftrightarrows [[(Cp)_2Zr^{III}Cl_2]^-} \quad (9)$$

Diante dos dados apresentados pode-se afirmar que através dos resultados de VPD o metaloceno interage com a matriz da sílica, porém é possível uma interação fraca e assim a densidade eletrônica ao redor do Zr(IV) parece ser mantida se comparada com o metaloceno não encapsulado. Para esse sistema, o qual o metaloceno encontra-se encapsulado a atividade catalítica é a mais baixa. Entretanto, deve-se destacar que o motivo não pode ser atribuído à alteração da densidade eletrônica ao redor do Zr^{IV}.

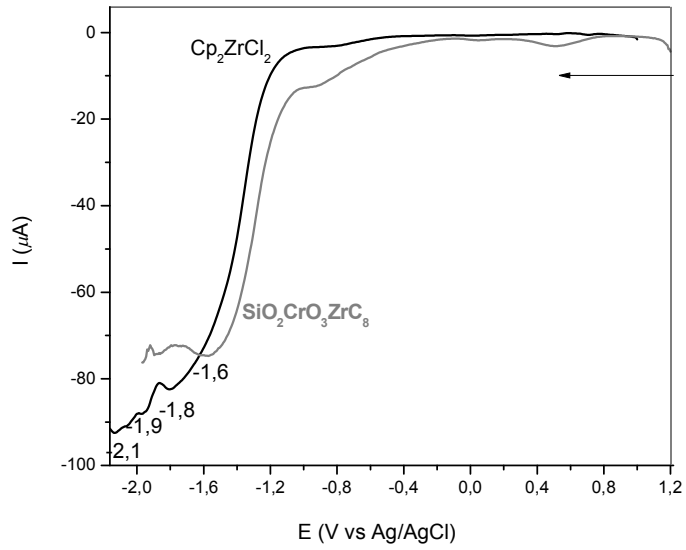


Figura 34. Voltamograma de pulso diferencial dos catalisadores Cp_2ZrCl_2 e $SiO_2CrO_3ZrC_8$ em solução aquosa e pH 4 ($V=100\ mV \cdot s^{-1}$). Varredura catódica.

No caso do sistema $SiO_2CrO_3ZrC_1$, verifica-se um sinal catódico negativo, ao redor de -600 mV, o que é coerente com uma maior tendência do Cr^{6+} em ser reduzido, portanto maior caráter catiônico. Para o sistema SiCr01Zr há um deslocamento catódico

para -750 mV, o que indica uma maior estabilização do Cr^{III}, se comparado, aos óxidos binários a base de sílica.

O voltamograma do catalisador SiO_2-CrO_3ZrC_1 foi semelhante ao VDP para o metaloceno não encapsulado, o que deve ser conseqüência de uma interação menos forte entre os componentes. Porém, conforme já afirmado, este catalisador apresenta um maior caráter catiônico no Zr em comparação ao metaloceno não encapsulado e, resultando em um potencial de redução menos negativo, portanto mais deficiente em elétrons. Além disso, tem-se um deslocamento mais acentuado do sinal catódico para o catalisador com C_1 em comparação ao zirconoceno não encapsulado o que demonstra a interferência do tipo de espaçador na interação suporte-zirconoceno.

Através da comparação do VDP para o sistema catalítico $SiO_2WO_3ZrC_1$ com o voltamograma do complexo Cp_2ZrCl_2 não encapsulado, pode-ser verificar na varredura catódica, que os sinais de oxidação não apresentam os mesmo valores, o que deve ser conseqüência de uma interação entre o suporte e o zirconoceno o qual, provavelmente, envolve os óxidos de W presentes na rede de sílica.

A imobilização de metalocenos dentro de suportes ácidos conduz a uma redução significativa na densidade de elétrons em torno do Zr, que dessa maneira é capaz de polimerizar sob concentrações reduzidas de MAO. Por outro lado, um Zr fortemente elétron-deficiente também aumenta a resistência à formação do sitio ativo, pois diminui o comprimento de ligação entre o Zr e seus ligantes, prejudicando assim os passos de coordenação e de inserção do monômero durante a polimerização. Para o catalisador $SiO_2WO_3ZrC_1$ verifica-se na região de -1,4 e -1,6 eV (**Figura 35**) sinais os quais devem ter uma contribuição do metaloceno. Entretanto, não há possibilidade de uma afirmação segura, visto que no voltamograma do óxido binário (SiW01) nesta faixa de potencial, são detectados sinais catódicos.

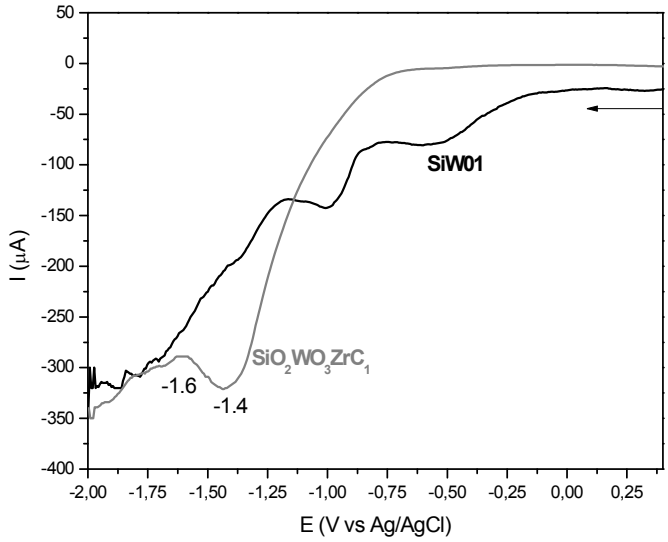


Figura 35. Voltamogramas de pulso diferencial do catalisador $SiO_2WO_3ZrC_1$.

A partir do conjunto de dados obtidos pelas técnicas complementares, anteriormente descritas, pode-se concluir que o suporte não é inerte ao complexo metalocênico, exercendo uma importante função na formação do sítio ativo. Os resultados de XPS demonstraram que a interação do suporte com o metaloceno é maior quando utilizados os organosilanos MTMS e VTMS. Os catalisadores sintetizados com OTES apresentaram um sítio de Zr com uma maior densidade eletrônica, quando comparados com os catalisadores sintetizados com MTMS e VTMS. No entanto, a densidade eletrônica do Zr nos catalisadores com OTES ainda é menor do que a do catalisador Cp_2ZrCl_2. A maior interação do suporte com o metaloceno provavelmente ocorre devido à maior proximidade do centro metálico com a rede de sílica.

A imobilização adequada do metaloceno exige que o suporte atue de forma funcional sobre o complexo, influenciando a cinética de ativação, permitindo ser ativado com quantidades reduzidas de MAO, e de polimerização, gerando espécies ativas com diferentes razões entre taxa de propagação e terminação de cadeia e, assim, levando ao controle da distribuição de massa molar. De modo a investigar o efeito da razão molar Al/Zr nas polimerizações de etileno foram realizados testes de polimerização com os catalisadores mistos nas quais são descritas a seguir.

5.4 EFEITO DA RAZÃO MOLAR Al/Zr NA POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO

A Tabela 27 apresenta os resultados de polimerização de etileno para os catalisadores mistos sob diferentes razões Al/Zr.

Tabela 27. Resultados das reações de polimerização de etileno com os catalisadores mistos.

Catalisador	Al/Zr	Atividade catalítica ($Kg_{pol}/mol._{Zr}.h$)	Mw	Mn	Mw/Mn
Cp_2ZrCl_2	500	2300	120.000	53.500	2,2
Cp_2ZrCl_2	250	1200	111.000	43.500	2,5
SiCr01Zr	500	1493	57.000	17.000	3,3
SiCr01Zr	250	1090	55.000	13.000	4,1
SiMo01Zr	500	1680	231.000	102.000	2,3
SiMo01Zr	250	1020	253.500	106.000	2,4
SiW01Zr	500	2240	119.000	66.000	1,8
SiW01Zr	250	1230	127.000	27.000	4,7

Condições de reação: Polimerização de Etileno, ativado por MAO (razão Al/Zr=500 e Al/Zr 250). Concentração de catalisador de $7{,}5.10^{-6}$ M, em solvente tolueno, sob argônio e pressão atmosférica. Temperatura de polimerização (Tp) = 60 ^{o}C ; Tempo de reação (h) = 0,5

De acordo com a Tabela 26, a atividade catalítica do catalisador Cp_2ZrCl_2 diminui aproximadamente 50 % quando utilizado uma razão Al/Zr = 250 nas polimerizações. A massa molar do polímero diminuiu em comparação ao mesmo catalisador com maior razão molar Al/Zr. No entanto, a polidispersão do polímero aumentou de 2,2 para 2,5. Os catalisadores SiCr01Zr, SiMo01Zr e SiW01Zr apresentaram uma menor atividade quando comparadas com os mesmos sistemas com razão Al/Zr=500. Nesses casos, a redução da atividade catalítica foi respectivamente 27; 40 e 45 %. No caso do catalisador SiCr01Zr não foi observada alteração no Mw do polímero. A massa molar do polímero gerado com esse sistema é baixo quando comparado aos demais catalisadores. É provável que o Cr na rede de sílica interaja mais

fortemente com o centro metálico do metaloceno e dessa maneira, reações de transferência de cadeia possam levar à terminação da cadeia do polímero separando-o do centro metálico e dessa forma, a massa molar do polímero diminui. No entanto, a polidispersão do polímero aumentou de 3,3 para 4,1. Para o catalisador SiMo01Zr houve um aumento na massa molar do polímero, mas não houve alteração na polidispersão. No caso do catalisador SiW01Zr foi observado não só um aumento na massa molar do polímero, mas também um aumento na polidispersão de 1,8 para 4,7.

Os resultados dos diferentes materiais foram amplamente discutidos ao longo dessa tese e, tendo como ponto de vista o tipo de metal incorporado à rede de sílica e o tipo de organosilano empregado a abordagem desses dados se torna interessante. Muitas das características dos materiais sintetizados são fortemente dependentes da concentração dos metais (Cr, Mo e W). Além disso, é possível observar algumas tendências influenciadas pelo organosilano e suas características. Através da transversalização dos dados pretendem-se definir algumas características dos materiais em termos de propriedades benéficas ou prejudiciais pela presença dos metais Cr, Mo e W e/ou grupos orgânicos no suporte de metalocenos heterogeneizados.

6 TRANSVERSALIZAÇÃO DOS RESULTADOS: SISTEMAS ENCAPSULADOS PELO PROCESSO SOL-GEL NÃO-HIDROLÍTICO

6.1 TEXTURA E ESTRUTURA

Com relação às propriedades texturais, os óxidos binários a base de sílica apresentaram isotermas de nitrogênio com uma distribuição semelhante de poros e com elevadas áreas específicas, se comparadas aos catalisadores mistos. Os óxidos binários contendo Cr apresentaram perfis de isotermas característicos de materiais microporosos, enquanto que os contendo Mo e W apresentaram perfis característicos de materiais mesoporosos. Os óxidos binários a base de sílica apresentaram elevadas áreas específicas (170-415 m^2g^{-1}). O aumento da concentração do cloreto metálico na rede de sílica proporcionou o aumento da área específica. No caso dos catalisadores mistos foi observada uma redução na área específica e no diâmetro de poro com aumento da concentração de cloreto metálico. Os baixos valores de área específica podem estar

relacionados ao encapsulamento do metaloceno, uma vez que eles tendem a ocupar os poros da rede de sílica. A inclusão dos organosilanos na síntese dos catalisadores promoveu alterações tanto nas áreas específicas quanto nos volumes e diâmetros de poros. Considerando os catalisadores sintetizados com C_1 e C_8 foi observada uma redução na área específica, no volume de poros e no diâmetro médio de poros à medida que aumentou-se o tamanho da cadeia alquílica ($C_1 \rightarrow C_8$) na rede de sílica. Os catalisadores híbridos à base de Cr apresentaram baixas áreas específicas (11-38 $m^2.g^{-1}$). Os catalisadores híbridos a base de Mo e W apresentaram elevadas áreas específicas (271-422 $m^2.g^{-1}$).

A microestrutura dos materiais avaliados através das medidas de SAXS foi fortemente influenciada tanto pelos cloretos metálicos ($CrCl_3$, $MoCl_5$ e WCl_6), quanto do tipo de silano empregado. Para os óxidos binários a base de sílica contendo Cr observou-se a formação estruturas características de fractais de superfície, enquanto que os materiais contendo Mo e W apresentaram características de fractais de massa. O mesmo comportamento foi observado para os catalisadores mistos e para os catalisadores híbridos. Ambas as características citadas mostraram variação em função do silano empregado.

Tanto para os óxidos binários a base de sílica, quanto para os catalisadores mistos e híbridos, independente da quantidade de metal (Cr, Mo, W) incorporado à sílica e do tipo de organosilano empregado, foram encontrados percentuais de anéis de siloxano de seis membros (SiO_6) acima de 60 %. Diferentemente dos óxidos binários contendo Cr e Mo, o material SiO_2WO_3 apresentou estruturas relacionadas aos óxidos de tungstênio preferencialmente incorporados na superfície da sílica, uma vez que a razão W/Si é muito maior do que a razão Cr/Si ou Mo/Si. Os catalisadores mistos contendo Cr apresentaram uma redução na dimensão fractal e na rugosidade conforme aumentou-se o percentual de cloreto metálico incorporado à rede de sílica. No caso dos catalisadores mistos contendo Mo ou W, o aumento do percentual de cloreto metálico favoreceu a formação de estruturas fractais mais rugosas. Com relação à atividade desses catalisadores, foi observado que o aumento na rugosidade fractal promoveu um aumento na atividade dos mesmos.

Com base nos dados de XPS, foi observado que o aumento da acidez do suporte ($SiO_2CrO_3 < SiO_2MoO_3 < SiO_2WO_3$) favoreceu a formação de espécies catalíticas mais catiônicas, ou seja, com menor densidade eletrônica em torno do Zr. Comparando a energia de ligação do complexo puro (Cp_2ZrCl_2) com a encontrada para os catalisadores SiCr01Zr, SiMo01Zr e SiW01Zr pode-se observar uma variação de 0,3 eV, 0,5 eV e 1,1 eV respectivamente. Isso demonstra que a densidade eletrônica do Zr nos sistemas encapsulados pode ser ajustada tendo como base no tipo de metal (Cr, Mo, W) incorporado à sílica. Para os catalisadores mistos a base de Cr não foi encontrada os sinais catódicos referentes aos processos de redução do Zr. A inibição da ocorrência das reações de redução do Zr pode ser interpretada como ação do ambiente ao redor do metaloceno que de alguma forma está estabilizando o complexo. No caso dos catalisadores mistos a base de Mo e W foram encontrados sinais catódicos deslocados com relação ao metaloceno puro. O deslocamento do sinal catódico para valores mais positivos indica que o Zr está com uma menor densidade eletrônica.

Comparando os resultados das polimerizações de etileno dos catalisadores sintetizados podem-se observar algumas tendências. Para os catalisadores mistos à base de Cr, foi observado que o aumento do teor de Cr incorporado à sílica proporcionou uma diminuição na atividade catalítica e na polidispersão do polímero gerado. No entanto, a polidispersão diminuiu muito de 3,3 para 1,8. Comparando esses resultados com os resultados dos catalisadores híbridos a base de Cr foi observada que a adição dos grupos MTMS na estrutura do suporte proporcionou uma diminuição na atividade catalítica, mas com aumento significativo na massa molar do polímero formado. Entretanto, a polidispersão dos polímeros diminuiu de 3,3 para 2,7. Com a adição de grupos OTES na estrutura do suporte foi observada uma diminuição tanto na atividade quanto na massa molar do polímero, mas obteve-se um aumento na polidispersão quando comparado com a encontrada para os catalisadores mistos com Cr. A adição do grupamento vinílico proporcionou um aumento na massa molar do polímero, mas diminuiu a atividade e a polidispersão.

No caso dos catalisadores mistos à base de Mo o aumento da concentração de cloreto metálico provocou uma diminuição na atividade catalítica e um aumento na massa molar do polímero. Para esse catalisador o aumento no percentual de Mo na

estrutura do suporte não proporcionou variação na polidispersão dos polímeros. Comparando esses resultados com os resultados dos catalisadores híbridos à base de Mo foi observada que a adição dos grupos MTMS na estrutura do suporte proporcionou uma diminuição na atividade catalítica, mas com aumento significativo na massa molar e na polidispersão do polímero. Com a adição de grupos OTES na estrutura do suporte foi observada uma diminuição na atividade catalítica, um aumento na massa molar e na polidispersão dos polímeros. A adição do grupamento vinílico na estrutura do suporte proporcionou uma redução na atividade catalítica e na massa molar, mas proporcionou um aumento na polidispersão dos polímeros.

Para os catalisadores mistos à base de W, foi observado que o aumento do teor de W incorporado à sílica proporcionou uma diminuição na atividade catalítica. Entretanto, a polidispersão aumentou. Comparando esses resultados com os resultados dos catalisadores híbridos à base de W foi observado que a adição dos grupos MTMS na estrutura do suporte proporcionou uma diminuição na atividade catalítica, mas com aumento significativo na massa molar e na polidispersão dos polímeros. Com a adição de grupos OTES na estrutura do suporte foi observada uma diminuição na atividade catalítica. No entanto, houve aumento no na massa molar do polímero e na polidispersão. A adição de grupos vinílicos à rede de sílica proporcionou um aumento na massa molar do polímero e na polidispersão, mas reduziu a atividade catalítica.

No caso dos catalisadores híbridos é possível observar que a utilização OTES como espaçador na rede de sílica proporcionou uma menor interação entre os suportes e o centro ativo do catalisador, provavelmente devido ao maior distância entre os mesmos. Além disso, a diminuição da atividade desses catalisadores pode estar relacionada ao bloqueamento dos poros dos catalisadores e dessa forma impedir a difusão do metaloceno para o meio reacional. Quando utilizados os organosilanos menores MTMS e VTMS houve uma maior interação entre o suporte e o centro ativo do metaloceno, provavelmente devido ao menor tamanho das cadeias alquílicas, ou seja, devido à maior proximidade com o centro catalítico do metaloceno e a melhor difusão dos mesmos durante a polimerização. Esses resultados foram comprovados por XPS nos quais os catalisadores sintetizados com os grupos orgânicos MTMS e VTMS apresentaram o Zr com menor energia de ligação, ou seja, mais catiônicos.

O teor de metal incorporado à rede de sílica, o tipo de organosilano, bem como o desempenho dos sistemas nas polimerizações de etileno se mostraram dependentes dos efeitos impostos pelo suporte sobre a estrutura das espécies catalíticas encapsuladas. Isso demonstra que independente da quantidade de cloreto metálico, a utilização dos organosilanos pode ajustar a área específica dos materiais, uma vez que esse parâmetro é influente na atividade como mostraram os resultados dos sistemas híbridos nas polimerizações de etileno.

7. CONCLUSÕES

O processo sol-gel não-hidrolítico confirmou ser uma importante ferramenta na síntese de novos catalisadores. Com seu uso, foi possível preparar catalisadores de polimerização de olefinas com características distintas, os quais permitem controlar as propriedades dos polímeros tanto pela alteração da acidez do suporte, quanto pela adição de grupamentos orgânicos na estrutura do mesmo. Tanto a presença de sítios ácidos no suporte, quanto à presença de grupos orgânicos (MTMS, OTES e VTMS) afetam a atividade, pois regulam a quantidade de metaloceno retido ou liberado para o meio reacional.

As características texturais, estruturais e morfológicas dos materiais a base de sílica são afetadas pela natureza e pela quantidade de cloreto metálico utilizado em cada síntese. Os óxidos binários a base de sílica exibiram morfologias irregulares na forma de placas com ranhuras e tendência à formação de estruturas lamelares. A utilização de um baixo teor de cloreto metálico na síntese de sol-gel proporcionou a formação de géis amorfos à base de sílica com elevadas áreas específicas. No caso dos catalisadores mistos, foram encontradas baixas áreas especificas, provavelmente devido à presença dos metalocenos no interior dos poros do material. No caso dos catalisadores híbridos, as altas áreas específicas podem ser reflexo da estrutura do organosilano que serve de espaçador na estrutura de sílica.

Para os óxidos binários a base de sílica, as mudanças no decaimento exponencial obtidos através das curvas unificadas de SAXS indicou que a rugosidade da superfície dos agregados no sistema SiCr é menor do que a dos sistemas SiMo e SiW. Para os catalisadores mistos, as mudanças no decaimento exponencial obtidos através das curvas unificadas de SAXS indicou que a rugosidade da superfície dos agregados diminui com aumento do teor de cloreto metálico. O aumento da rugosidade dos catalisadores proporcionou aumento na atividade catalítica. Tanto para os óxidos binários a base de sílica, quanto para os catalisadores mistos e híbridos foi observado um maior percentual de anéis de seis membros (acima de 60 %).

Os catalisadores mistos mais ativos na polimerização de etileno foram aqueles sintetizados com a menor razão cloreto metálico:Si, ou seja, SiCr01Zr, SiMo01Zr e SiW01Zr. Os catalisadores híbridos mais ativos foram aqueles sintetizados com MTMS e VTMS. A maior atividade desses catalisadores está relacionada a uma melhor interação entre o suporte e o sítio ativo do metaloceno. Os catalisadores sintetizados produziram polímeros com massa molar média ponderal (M_w) superior àquela obtida com catalisador homogêneo. O aumento no valor de Mw pode ter sido ocasionado pela morfologia do catalisador que apresenta microporosos e mesoporos que dificultam a ocorrência de reações de terminação de cadeia, principalmente via eliminação beta.

O ambiente interno dos poros do suporte apresenta influência sobre a estrutura molecular do metaloceno encapsulado através da constatação da redução na distância entre a esfera de coordenação e o átomo de Zr em relação às mesmas distâncias do metaloceno não encapsulado, que creditamos à interação causada pela polaridade da superfície do suporte com o metaloceno. O efeito causado pelo diâmetro do poro sobre a estrutura do metaloceno apresenta relação direta com as propriedades dos polímeros obtidos. Um maior afastamento entre o metaloceno e a superfície do suporte leva a geração de polímeros de menor massa molar como observado para o catalisador $SiO_2CrO_3ZrC_8$. O afastamento entre o anel aromático e o centro metálico leva ao aumento na polidispersão dos polímeros obtidos.

Enfocando sobre a quantidade de Zr encapsulado, pode-se notar que o teor de Zr encapsulado é maior quando se incorporou o metal de maior raio atômico na estrutura da sílica (SiW01Zr). A densidade eletrônica do Zr nos sistemas encapsulados pode ser ajustada tendo como base o tipo de metal (Cr, Mo, W) e o tipo de alcoxisilano incorporado à rede de sílica. No caso dos catalisadores mistos foi observado um aumento na energia de ligação seguindo uma tendência conforme aumentou-se o tamanho do metal (Cr, Mo, W) incorporado à rede de sílica. Os catalisadores mistos e os catalisadores híbridos apresentaram ótimos desempenhos nas reações de polimerização, sendo que a atividade dos mesmos foi fortemente dependente da concentração, do tipo de metal (Cr, Mo ou W) e do tipo de silano incorporado à sílica. Dessa maneira, pode-se pensar na concentração de Cr, Mo e W e na escolha do grupo orgânico para regular a densidade eletrônica do Zr encapsulado. Esses resultados

demonstram a influência que a modificação da rede tem sobre o desempenho desses materiais. Além disso, para um melhor controle da atividade deve haver um balanço entre uma quantidade de Zr encapsulado, quantidade de metal (Cr, Mo e W) incorporado à rede de sílica e a quantidade de organosilano de forma a regular as interações entre os suportes e os sítios catalíticos.

O organosilano foi determinante tanto para o sucesso quanto para o baixo desempenho dos materiais. O organosilano pode facilitar ou dificultar o acesso ao metaloceno encapsulado e dessa forma regular as características dos polímeros gerados. Dessa maneira, parece claro que a atividade foi principalmente ajustada pelo tipo de metal (Cr, Mo, W) e pelo tipo de silano incorporado à rede de sílica. Dentre as características medidas pelo conjunto de técnicas complementares, pode-se observar principalmente a influência do teor de metal (Cr, Mo, W) e do silano na densidade eletrônica do Zr. Isso demonstra que o ajuste da atividade metalocenos encapsulados pode ser obtido pela interação direta dos grupos presentes na sílica com as moléculas encapsuladas.

Em suma, a imobilização do complexo metalocênico via encapsulamento através do método sol-gel não-hidrolítico, em matrizes de sílica contendo Cr, Mo ou W e organosilanos, é uma rota de síntese viável para a obtenção de catalisadores ativos na polimerização de olefinas com alta atividade catalítica e quantidade reduzida de MAO.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Sinn, H. e Kaminsky, W.; Ziegler-Natta catalysis. *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 99.

[2] Delferro, M. e Marks, T.J.; Multinuclear olefin polymerization catalysts. *Chem. Rev* **2011**, 111, 2450.

[3] Wang, L., Wang, Y., Yuan, Y., Pan, J., Ye, C., Feng, L., Qian, Y. e Huang, J.; Ethylene polymerization using $(RCp)_2ZrCl_2$/MAO catalytic system *Eur. Polym. J.* **2001**, 37, 215.

[4] Cruz, V., Ramos, J., Muñoz-Escalona, A., Lafuente, P., Peña, B. e Martinez-Salazar, J.; 3D-QSAR analysis of metallocene-based catalysts used in ethylene polymerization *Polymer* **2004**, 45, 2061.

[5] Wang, B.; Ansa-metallocene polymerization catalysts: Effects of the bridges on the catalytic activities *Coord. Chem. Rev*. **2006**, 250, 242.

[6] Brintzinger, H. H. e Fischer, D.; Development of ansa-Metallocene Catalysts for Isotactic Olefin Polymerization *Adv Polym Sci* **2013**, 258, 29.

[7] Kaminsky, W. e Steiger, R.; Polymerization of olefins with homogeneous zirconocene/alumoxane catalysts. *Polyhedron* **1988**, 7, 2375.

[8] Zurek, E., Woo, T. K. Firman, T.K. e Ziegler, T.; Modeling the dynamic equilibrium between oligomers of $(AlOCH_3)n$ in methylaluminoxane (MAO). A theoretical study based on a combined quantum mechanical and statistical mechanical approach *Inorg. Chem*. **2001**, 40, 361.

[9] Huang, J. e Rempel, G.L. Ziegler-Natta catalysts for polymerization: Mechanistic insights from metallocene systems. *Prog. Polym. Sci*. **1995**, 20, 459.

[10] Hlatky, G. G.; Heterogeneous single-site catalysts for olefin polymerization *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1347.

[11] Gibson, V.C., e Spitzmesser, S.K.; Advances in non-metallocene olefin polymerization catalysis *Chem. Rev.* **2003**, 103, 283.

[12] Baier, M.C., Zuideveld, M.A. e Mecking, S.; Post-metallocenes in the industrial production of polyolefins *Angew. Chem. Int.* **2014**, 53, 9722.

[13] Morton, J.G.M., Al-Shammari, H., Sun, Y., Zhua, J. e Stephan, D.W.; 1,1-Olefin-bridged bis-(2-indenyl) metallocenes of titanium and zirconium *Dalton Trans*. **2014**, 43, 13219.

[14] Xu, S. e Huang, J.; Asymmetric binuclear metallocene complexes and their application for olefin polymerization *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 130(4), 2891.

[15] Cho, W.S., Kim, S.H., Kim, D.J., Mun, S., kim, R., Go, M.J., Park, M.H., Kim, M., Lee, J. e Kim, Y.; Zirconium complexes with pendant aryloxy groups attached to the metallocene moiety by ethyl or hexyl spacers *Polyhedron* **2014**, 67, 205

[16] Herrmann, H.F., e Böhm, L.L.; Particle forming process in slurry polymerization of ethylene with homogeneous metallocene catalysts. *Polym. Commun*. **1991**, 32(2), 58.

[17] Kaminsky, W.; "How to reduce the ratio MAO/metallocene" *Macromol. Symp*. **1995**, 97, 78.

[18] Ciardelli, F., Altomare, A. e Michelotti, M.; From homogeneous to supported metallocene Catalysts. *Catal. Today.* **1998**, 41, 149.

[19] Coates, G.W.; Precise Control of Polyolefin Stereochemistry Using Single-Site Metal Catalysts. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1223.

[20] Wachs, I.E.; Recent conceptual advances in the catalysis science of mixed metal oxide catalytic materials. *Catal. Today.* **2005**, 100, 79.

[21] Ribeiro, M.R., Deffieux, A. e Portela, M.F.; Supported metallocene complexes for ethylene and propylene polymerizations: Preparation and activity. *Ind. Eng. Chem. Res*. **1997**, 36, 1224.

[22] Schwarz, J.A.; Methods for preparation of catalytic materials methods for preparation of catalytic materials. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 477.

[23] Dufrenne, N.L., Blitz, J.P. e Meverden, C.C.; Reactions of Group IV metallocene dichlorides with modified silica gel surfaces. *Microchem. J.* **1997**, *55*, 192.

[24] Bianchini, D., Bichinho, K.M. e dos Santos, J.H.Z.; Polyethylenes produced with zirconocene immobilized on MAO-modified silicas. *Polymer* **2002**, *43*, 2937.

[25] Silveira, F., Alves, M.C.M., Stedile, F.C., Pergher, S.B. e Santos, J.H.Z dos; Microporous and mesoporous supports and their effect on the performance of supported metallocene catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem* **2010**, 315, 213.

[26] Haag, M. C., Santos, J. H. Z. dos, Dupont, J. e Secchi, A.R., Dynamic simulation and experimental evaluation of EPDM synthesis with $Et(Ind)_2ZrCl_2$/MAO catalyst system. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 76, 425.

[27] Ahn, H. e Marks, T. J.; Supported Organometallics. Highly electrophilic cationic metallocene hydrogenation and polymerization catalysts formed via protonolytic chemisorption on sulfated zirconia. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 13533

[28] Silveira, F., Sá, D. S.; Rocha, Z. N., Alves, M. C. M. e Santos, J. H. Z. dos; Structural and electronic effects in metallocene catalysts studied by X-ray techniques. *X-ray Spectrom.* **2008**, 37, 615.

[29] Nicholas, C. P., Ahn, H. e Marks, T. J.; Synthesis, Spectroscopy, and Catalytic Properties of Cationic Organozirconium Adsorbates on "Super Acidic" Sulfated Alumina. "Single-Site" Heterogeneous Catalysts with Virtually 100 Active Sites. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 4325.

[30] Ikenaga, K., Chen, S., Ohshima, M. Hurokawa, H. e Miura, H.; Ethylene polymerization over zirconocenes supported on alumina- and titania-based acidic oxides. *Catal. Commun.* **2007**, 8, 36.

[31] Conte, A. e Marques, M. F. V.; Magnesium chloride supported metallocene catalysts in olefin polymerizations. *Eur. Polym. J.* **2001**, 37, 1887.

[32] Kaminsky, W.; Differences in Activities and Polymer Microstructures by Supporting Metallocene Catalysts. *Kinet. Catal.* **2006**, 47, 221.

[33] Guimarães, R.; Stedile, F. C. e Santos, J. H. Z. dos; Ethylene polymerization with catalyst systems based on supported metallocenes with varying steric hindrance. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 206, 353.

[34] Santos, J.H.Z. dos, Greco, P.P., Stedile, F.C. e Dupont, J.; Organosilicon-modified silicas as support for zirconocene catalyst. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *154*, 103

[35] Soga, K. e Kaminaka, M.; Copolymerization of olefins with SiO_2, Al_2O_3 and $MgCl_2$ supported metallocene catalysts activated by trialkylaluminiums. *Macromol. Chem. Phys*. **1994**, 195, 1369.

[36] Kaminsky, W. & Renner, F.; "High melting polypropenes by silica-supported zirconocene catalysts". *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1993**, 14(4) 239.

[37] Debecker, D. P., Mutin, P. H.; Non-hydrolitic sol-gel routes to heterogeneous catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2012** 41, 3624.

[38] Kato, K., Gong, Y., Saito, T., Yokogawa, Y.; Preparation and catalytic performance of lipases encapsulated in sol-gel materials. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **2002**, 66, 221.

[39] Paredes, B., Van Grieken, R., Carrero, A., Suarez, I. e Soares, J.B.P.; Ethylene/1-Hexene Copolymers Produced with MAO/(nBuCp)$_2$$ZrCl_2$ Supported on SBA-15 Materials with Different Pore Sizes. *Macromol. Chem. Phys*. **2011**, 212, 1590.

[40] Moreno, J., Van Grieken, R., Carrero, A. e Paredes, B.; Ethylene Polymerization by Metallocene Catalysts Supported over Siliceous Materials with Bimodal Pore Size Distribution. *Macromol. Symp.* **2011**, 302, 198.

[41] Casas, E. Van Grieken, R. e Escola, J. M. Polymerization of ethylene with $(nBuCp)_2ZrCl_2$ supported over mesoporous SBA-15 functionalized with sulfonic acid groups. *Appl. Catal. A.* **2012**, 437-438, 44.

[42] Carrero, A., Van Grieken, R. e Paredes, B.; Hybrid zeolitic-mesostructured materials as supports of metallocene polymerization catalysts. *Catal. Today*. **2012**, 179, 115.

[43] Paredes, B., Van Grieken, R., Carrero, A. e Moreno, J, Moral, A.; Chromium oxide/metallocene binary catalysts for bimodal polyethylene: hydrogen effects. *Chem. Eng. J.* **2012**, 213, 62.

[44] Wannaborworn, M., Praserthdam, P. e Jongsomjit, B.; LLDPE synthesis via SiO_2-Ga-supported zirconocene/MMAO catalyst *J. Ind. Eng. Chem.* **2012**, 18, 373.

[45] Barrera, E. G., Stedile, F. C., Souza, M.O. de, Miranda, M. L., de Souza, R. F. e Gusmão, K. B.; Ethylene polymerization using metallocene catalyst supported on hybrid indenyl silica produced by sol-gel process. *Appl. Catal. A* **2013**, 462-463, 1.

[46] Atiqullah, M., Hossain, M. M., Rahman, S. M., Alam K., Al-Muallem, H. A., Alharbi, A. F., Hussain, I. e Hossaen, A. Apparent kinetics of non isothermal high temperature oxidative degradation of ethylene homopolymers: effects of residual catalyst surface chemistry and structure. *J Polym Res*. **2013**, 20, 56.

[47] Lee, S., Kim, S.K., Lee, S. e Choi, K.Y. Metallocene catalyzed ethylene polymerization with specially designed catalyst supports and reaction systems *Macromol. Symp* **2013**, 333, 256.

[48] Dorresteijn, R. Nietzel, S., Joe, D., Gerkmann, Y. Fink, G. Klapper, M. e Müllen, K.; Metallocene supported on porous and nonporous polyurethane particles for ethylene polymerization *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem* **2014**, 52, 450.

[49] Siodłak, W.O. e Dziubek, K.; Metallocenes and post-metallocenes immobilized on ionic liquid modified silica as catalysts for polymerization of ethylene *Appl.Catal A* **2014**, 484, 134.

50 Lee, S. e Ko, Y.S.; Synthesis of petaloid graphene/polyethylene composite nanosheet produced by ethylene polymerization with metallocene catalyst adsorbed on multilayer graphene *Catal.Today* **2014**, 232, 82.

[51] Silveira, F., Pires, G. P., Petry, C. F., Pozebon, D., Stedile; F. C., dos Santos, J.H.Z. e Rigacci, A.; Effect of the silica texture on grafting metallocene catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 265, 165.

[52] Wachs, I.E. e Roberts, C.A.; Monitoring surface metal oxide catalytic active sites with Raman spectroscopy. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 5002.

[53] Livage, L., Henry, M. e Sanchez, C.; Sol gel Chemistry of transition metal oxides. *Prog. Solid State Chem*. **1988**, 18, 259.

[54] Hench, L.L. e West, J.K.; The sol gel process. *Chem. Rev*. **1990**, 90, 33.

[55] Sanchez, C., Belleville, P., Popall, M. e Nicole, L.; Applications of advanced hybrid organic-inorganic nanomaterials: from laboratory to market. *Chem. Soc. Rev*. **2011**, 40, 696.

[56] Ciriminna, R. e Pagliaro, M.; Recent uses of sol-gel doped catalysts in the fine chemicals and pharmaceutical industry *Org. Process Res. Dev.* **2006**, 10, 320.

[57] Pajonk, G.M.; Aerogel catalysts. *Appl. Catal.* **1991**, 72, 217.

[58] Taguchi, A. e Schüth, F.; Ordered mesoporous materials in catalysis. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, 77, 1.

[59] Corma, A.; From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis *Chem. Rev*. **1997**, 97, 2373.

[60] Corriu, R.J.P., Leclercq, D., Lefevre, P., Mutin, P. H. e Vioux, A.; Preparation of monolithic gels from silicon halides by a non-hydrolytic sol-gel process *J. Non-Cryst. Solids*. **1992**, 146, 301

[61] Mutin, P.H. e Vioux, A.; Nonhydrolytic processing of Oxide-Based materials: Simple routes to control homogeneity, morphology, and nanostructure *Chem. Mater*. **2009**, 21, 582.

[62] Hay, J.N. e Raval, H.M.; Synthesis of Organic-Inorganic Hybrids via the Non-hydrolytic Sol-Gel Process *Chem. Mater*. **2001**, 13, 3396.

[63] Pinna, N.; The "benzyl alcohol route": an elegant approach towards organic-inorganic hybrid nanomaterials *J. Mater. Chem*. **2007**, 17, 2769.

[64] Niederberger, M. e Garnweitner, G.; Organic Reaction Pathways in the Nonaqueous Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles *Chem-Eur. J.* **2006**, 12, 7282.

[65] Bourget L., Corriu R. J. P., Leclereq D., Mutin P. H., Vioux A. Non-hydrolytic sol-gel routes to silica. *J Non-Cryst Solids.* 1998, 242, 81.

[66] Fisch, A. G., Petry, C. F., Pozebon, D., Stedile, F. C., Cardozo, N. S. M., Secchi, A. R., dos Santos, J. H. Z.; Immobilization of Zirconocene into Silica Prepared by Non-Hydrolytic Sol-Gel Method *Macromol. Symp.* 2**006**, 245-246, 77.

[67] Fisch, A.G., Cardozo, N.S.M., Secchi, A.R. Stedile, F.C., Silveira, N. P. da e dos Santos, J.H.Z.; Investigation of silica particle structure containing metallocene immobilized by a sol-gel method. *J. Non-Cryst. Solids* **2008**, 354, 3973.

[68] Fisch, A.G., Cardozo, N.S.M., Secchi, A.R. Stedile, F.C., Livotto, P.R., Sá, D.S. de, Rocha, Z.N. da e dos Santos, J.H.Z. Immobilization of metallocene within silica-titania by a non-hydrolytic sol-gel method. *Appl Catal A* **2009**, 354, 88.

[69] Fisch, A.G., Cardozo, N.S.M., Secchi, A.R. Stedile, F.C, Radtke, C., Sá, D.S. de, Rocha, Z.N. da e dos Santos, J.H.Z.; Immobilization of zirconocene within silica-tungsten by entrapment: Tuning electronic effects of the support on the supported complex *Appl. Catal. A: General* **2009**, 370, 114.

[70] Ilavsky, J., Allen, A.J., Long, G.G. e Jemian, P.R. Effective pinhole-collimated ultrasmall-angle x-ray scattering instrument for measuring anisotropic microstructures. *Rev. Sci. Instrum* 2002, 73, 1660.

[71] Ilavsky J., Jemian P. R. Irena: tool suite for modeling and analysis of small-angle scattering *J. Appl. Crystallogr*. **2009**, 42, 347.

[72] Beaucage G. Approximations Leading to a Unified Exponential/Power-Law Approach to Small-Angle Scattering. *Appl. Crystallogr*. **1995**, 28, 717.

[73] Beaucage G. Small-Angle Scattering from Polymeric Mass Fractals of Arbitrary Mass Fractal Dimension. *Appl Crystallogr*. **1995**, 29, 134.

[74] Cullity, B.D.; In elements of X-Ray Diffraction. **1980**. Wesley publishing Co.

[75] Ressler, T. High-pressure EXAFS and EDXRD K investigation of unit cell parameters of SnO. J. Synch. Rad. **1998**, 5, 118.

[76] Newville, M. IFEFFIT: interactive EXAFS analysis and FEFF fitting. *J. Synch. Rad*. **2001**, 8, 322.

[77] Mustre de Leon J., Rehr, J.J., Zabinsky, S. I., Albers, R.C. Ab initio curved-wave x-ray-absorption fine structure. *Phys Rev B.* **1991**, 44, 4146.

[78] Krumme, A., Lehtinen, A., Viikna, A.; Crystallisation behaviour of high density polyethylene blends with bimodal molar mass distribution: 2 Non-isothermal crystallisation. *Eur. Pol. J.* **2004**, 40, 371.

[79] Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W.; Moscou, L., Pierotti R. A., Rouquerol, J., Siemieniewska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity *Pure & Appl. Chem.,* **1985**, 57(4) 603.

[80] Fisch, A. G., Silveira, Jr N. da., Cardozo, N. S.M., Secchi, A. R., Santos, J. H.Z. dos, Soares J. B. P. Direct production of ultra-high molecular weight polyethylene with oriented crystalline microstructures *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2013**, 366, 74.

[81] Fidalgo A., Ciriminna R., Ilharco L. M., Pagliaro M. Role of the Alkyl-Alkoxide Precursor on the Structure and Catalytic Properties of Hybrid Sol-Gel Catalysts. *Chem. Mater* **2005**, 17(26) 6686.

[82] Lee E. L., Wachs I. E. In Situ Spectroscopic Investigation of the Molecular and Electronic Structures of SiO_2 Supported Surface Metal Oxides. *J. Phys. Chem. C*. **2007**, 111, 14410

[83] Borghesi A., Guizzetti G., Marabelli F., Nosenzo L., Reguzzoni E. (1984) Far-infrared optical properties of $CrC1_3$ AND $CrBr_3$ *Solid State Commun*. **1984**, 52(4), 463.

[84] Ye, S., Song, E. H., Ma, E., Zhang, S. J., Wang, J., Chen, X. Y., Zhang, Q. Y. e Qiu, J. R. Broadband Cr^{3+}sensitized up conversion luminescence in $La_3Ga_5GeO_{14}$:Cr^{3+},Yb^{3+},Er^{3+} *Opt.Mat.Express* **2014,** 4(4) 638.

[85] Naydenov V., Tosheva L., Sterte J. Spherical silica macrostructures containing vanadium and tungsten oxides assembled by the resin templating method. *Microp. Mesop. Mat* **2002**, 55, 253.

[86] Tromp M., Moulin J., Reid G., Evans J. Cr K-Edge XANES Spectroscopy: Ligand and Oxidation State Dependence-What is Oxidation State? *AIP Conf. Proc***. 2007**, 882, 699.

[87] Soares, J. B. P. e Hamielec, A. E. Deconvolution of chain-length distributions of linear polymers made by multiple-site-type catalysts. *Polymer* **1995**, 36(11) 2257.

[88] Soares, J. B. P Mathematical modelling of the microstructure of polyolefins made by coordination polymerization: a review. *Chem. Eng. Sci*. **2001**, 56, 4131.

[89] A. A. Alghyamah, J. B. P. Soares Simultaneous Deconvolution of the Molecular Weight and Chemical Composition Distribution of Polyolefins Made with Ziegler-Natta Catalysts *Macromol. Symp*. **2009**, 285, 81.

[90] Farrok, A. e Anwar I. Silica supported amorphous molybdenum catalysts prepared via sol-gel method and its catalytic activity *Microp. Mesop. Mat* **2011**, 141(1-3) 119.

[91] Santos, J. H. Z. dos, Ban, H. T., Teranishi, T., Uozumi, T., Sano, T., Soga, K.Supported metallocenes using inorganic-organic hybrid xerogels *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **2000,** 158, 541.

[92] Atiquilah, M., Faiz, M., Akhtar, M.N., Salim, M.A., Ahmed, S., Khan, J. H.; XPS investigation of the electronic environment in selected heterogenized zirconocene catalysts *Surf. Interface Anal*. **1999**, 27, 728.

[93] Costa, F. G., Simplício, L.M.T., Rocha, Z. N. da, Brandão, S.T. Study of the catalytic species metallocene/MAO and metallocene/TMA by cyclic voltammetry *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2004**, 211, 67.

[94] S. Castro-Martins, S. Khouzami, A. Tuel, Y. B. Taârit, N. E. Murr, A. J. Sellami, Characterization of titanium silicalite using TS-1-modified carbon paste electrodes *Electroanal Chem.* **1993**, 350, 15.

[95] N.B. Colthup, L.H. Daly e S.E. Wiberley. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy 3ª edição Academic press, London, **1990**.

[96] D. Li Ou, A. B. Seddon. Near-and mid-infrared spectroscopy of sol-gel derived ormosils: vinyl and phenyl silicates. *J. Non-Cryst. Solids* **1997**, 210, 187.

[97] B. Stypula e J. Stoch. The characterization of passive films on chromium electrodes by XPS. *Corrosion Science* **1994** 36(12) 2159.

[98] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corp, Eden Prairie, MN, **1992**.