

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

Rodrigo Brambilla

METALOCENOS SUPORTADOS SOBRE MATERIAIS
HÍBRIDOS À BASE DE SÍLICA-MAGNÉSIA SINTETIZADOS
PELO MÉTODO SOL-GEL

Tese apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Doutor em Química

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos
Orientador

Porto Alegre, novembro de 2011

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese Metalocenos Suportados Sobre Materiais Híbridos à Base de Sílica-Magnésia Sintetizados pelo Método Sol-Gel, elaborada por Rodrigo Brambilla no IQ/UFRGS no período de maio de 2007 a agosto de 2011, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Química.

Comissão Examinadora:

Dra. Adriane Simanke- BRASKEM S.A.

Prof. Dr. Carlos Rodolfo Wolf- ULBRA

Prof. Dra. Silvana Inês Wolke- IQ/UFRGS

Prof. Dra. Ione Maluf Baibich- IQ/UFRGS

Prof. Dr. João Henrique Z. dos Santos- IQ/UFRGS
(Orientador)

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. João Henrique pela orientação do trabalho e todos os ensinamentos.

Aos professores membros da banca examinadora.

Aos Professores Dr. Carlos Rodolfo Wolf e Dr(a). Silvana Inês Wolke e à Dr(a). Fernanda Oliveira Vieira da Cunha pelas contribuições valiosas no exame de qualificação.

À Dr(a). Márcia S.L. Miranda pelo trabalho em conjunto e à Braskem pelo financiamento do projeto.

Aos Professores Drs. Zennis Rocha, Cláudio Radtke, Paolo Roberto Livotto, Fabiano S. Rodembush, Griselda Galland, Fernanda Stedile, Nádyá Pesce da Silveira, Maria do Carmo Martins Alves e Ione Balbich pelas contribuições ao trabalho.

Ao LNLS pelo financiamento e análises de SAXS e ao Dr. Mateus Borba Cardoso pela ajuda no tratamento e interpretação dos dados de SAXS.

Ao Dr. Ian S. Butler pelas análises de espectroscopia Raman.

Ao Laboratório de Magnetismo do Instituto de Física da UFRGS por ceder o microscópio de força atômica para as análises dos suportes.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS pelas análises de SEM-EDX.

À Prof. Dr(a). Nara Regina de Souza Basso pela minha iniciação científica.

Ao CNPq pela bolsa de doutorado, apoio fundamental para a realização deste trabalho.

Aos amigos, colegas e ex-colegas do laboratório K-106 pela amizade e toda ajuda prestada.

Aos colegas do grupo de Catálise da Braskem pelo apoio na etapa de redação da tese.

O agradecimento mais importante vai para a minha família pelo apoio, incentivo e compreensão durante esses últimos quatro anos. Agradeço especialmente à minha esposa Luciane e ao meu filho Bernardo pelo tempo cedido na realização dessa tese.

Publicações geradas a partir de resultados descritos nesta tese

Artigos

1. **BRAMBILLA, Rodrigo** ; Paolo R. Livotto ; Márcia S. Lacerda Miranda ; João H.Z. dos Santos. A DFT investigation of constrained geometry titanocene catalysts, artigo a ser submetido para a publicação no Catalysis Science & Technology.
2. **BRAMBILLA, Rodrigo** ; João H. Z. dos Santos ; Márcia S. Lacerda Miranda ; Claudio Radtke ; M.B. Cardoso, J. Poison; I.S. Butler. Sol-gel preparation of aminopropyl-silica-magnesia hybrid materials. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2011 (no prelo).
3. **BRAMBILLA, Rodrigo** ; Claudio Radtke ; Fernanda C. Stedile ; Márcia S. Lacerda Miranda ; João H. Z. dos Santos. Metallocene catalysts supported on silica-magnesia xerogels for ethylene polymerization. Applied Catalysis. A, General, v. 382, p. 106-114, 2010.
4. **BRAMBILLA, Rodrigo** ; Claudio Radtke ; dos Santos, João H.Z. ; Márcia S. Lacerda Miranda . Silica-magnesia mixed oxides prepared by a modified Stöber route: Structural and textural aspects. Powder Technology, v. 198, p. 337-346, 2010.
5. **BRAMBILLA, Rodrigo** ; Claudio Radtke ; Márcia S. Lacerda Miranda ; João H. Z. dos Santos . An investigation on structure and texture of silica-magnesia xerogels. Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 51, p. 70-77, 2009.

Patentes

BRAMBILLA, Rodrigo ; Márcia S. Lacerda Miranda ; João H. Z. dos Santos. Sistema catalítico do tipo metaloceno suportado, processo de síntese e uso do mesmo, polietileno de alta densidade e polietileno linear de baixa ou ultra baixa densidade. (Pedido de patente depositado em 08/06/2011).

Outras publicações

BRAMBILLA, Rodrigo ; Nádyá P. da Silveira ; João H. Z. dos Santos . Metallocene supported on silica-magnesia xerogels for ethylene polymerization: effect of fractal structure on the catalyst activity 2009 (Relatório de atividades do LNLS).

BRAMBILLA, Rodrigo ; Claudio Radtke ; Miranda, Márcia S.L. ; João H. Z. dos Santos . An investigation on the structure and texture of silica-magnesia xerogels. In: XV International Sol-Gel Conference, 2009, Porto de Galinhas. XV International Sol-Gel Conference, 2009. v. 1. p. 166-166.

Resumo

As rotas de imobilização de catalisadores metallocenos descritas na literatura aberta não produzem sistemas catalíticos capazes de copolimerizar, com alta atividade catalítica, etileno com α -olefinas de cadeia longa, tais como 1-octeno e 1-deceno, produzindo polímeros com elevado teor de incorporação de comonômero. Essa tese tem como objetivo investigar as potencialidades e limitações do desenvolvimento de um novo sistema catalítico suportado para a copolimerização do etileno com 1-octeno e 1-deceno, preparado através da imobilização do complexo cloreto de ciclopentadienil titânio IV sobre suportes híbridos de sílica-magnésia-aminopropil.

A síntese dos suportes híbridos de sílica-magnésia-aminopropil foi realizada através do método sol-gel hidrolítico a partir do tetraetoxissilano, cloreto de magnésio e aminopropiltriethoxissilano. O aumento da proporção de aminopropiltriethoxissilano em relação ao tetraetoxissilano na síntese sol-gel resultou em materiais híbridos com grupos aminopropilsilano mais reticulados e menos espaçados na superfície, menor área específica e com nanoestrutura formada por dois níveis de organização: partículas primárias e agregados de partículas primárias com rugosidade de superfície.

O uso dos suportes de sílica-magnésia-aminopropil híbridos, preparados através do método sol-gel, para a imobilização do CpTiCl_3 resultou em sistemas catalíticos suportados para a copolimerização de etileno com 1-octeno e 1-deceno com atividades de até dez vezes superior àquela observada para o catalisador CpTiCl_3 em solução. Os copolímeros produzidos com esses sistemas apresentaram teores de incorporação de α -olefina de cadeia longa de até 26 % (base molar) e distribuição relativamente alternada das ramificações. Esses resultados foram atribuídos ao balanço ótimo entre os efeitos estéricos e eletrônicos desempenhados pelos suportes híbridos sobre a esfera de coordenação do complexo metalloceno na superfície desses materiais.

Abstract

The routes of metallocene catalyst immobilization reported in the open literature do not produce catalytic systems for the copolymerization of ethylene with long chain α -olefins, such as 1-octene and 1-decene, with high levels of comonomer incorporation and high catalyst activity. This thesis aims to investigate the potentialities and constraints of the development of a new supported catalytic system for copolymerization of ethylene with 1-octene and 1-decene, prepared by immobilization of cyclopentadienyl titanium IV chloride complex on silica-magnesia-aminopropyl hybrid supports.

The syntheses of silica-magnesia-aminopropyl hybrid supports were performed by the hydrolytic sol-gel method from tetraethoxysilane, magnesium chloride and aminopropyltriethoxysilane. Increasing the aminopropyltriethoxysilane amount in the sol-gel synthesis has resulted on less spaced and more polymerized aminopropylsilane groups, supports with lower surface area and with a nanostructure consisting of two levels of organization: primary particles and aggregates of primary particles with surface roughness.

The immobilization of cyclopentadienyl titanium IV trichloride complex on silica-magnesia-aminopropyl hybrid supports resulted in supported catalysts for copolymerization of ethylene with 1-octene and 1-decene, with activities up to ten times higher than that observed for the cyclopentadienyl titanium IV trichloride catalyst in solution. The copolymers produced with these systems showed high levels of long chain α -olefins and an alternating distribution of branches. These results have been attributed to the optimal balance between steric and electronic effects played by the silica-magnesia-aminopropyl hybrid supports on the coordination sphere of the metallocene complex on the surface of these materials.

Sumário

Lista de figuras-----	viii
Lista de tabelas-----	xii
Lista de abreviações-----	xiv
Capítulo 1. Introdução-----	1
Capítulo 2. O estado da arte-----	7
Capítulo 3. Objetivos-----	17
Capítulo 4. Parte experimental-----	18
Capítulo 5. Bissuportes de sílica-magnésia: ajuste da acidez e das propriedades texturais-----	40
Capítulo 6. Suportes híbridos de sílica-magnésia-aminopropil-----	83
Capítulo 7. Catalisadores metallocenos imobilizados sobre suportes híbridos de sílica-magnésia-aminopropil-----	121
Capítulo 8. Estudo teórico do desempenho da espécie catalítica na etapa de inserção da molécula de etileno-----	172
Capítulo 9. Correlação entre as características dos suportes e o desempenho dos catalisadores suportados em reações de polimerização de olefinas-----	179
Capítulo 10. Conclusões-----	193
Referências-----	195

Lista de figuras

Figura 1. Ensaio de acidez de Hammett para o bissuporte de sílica-magnésia sintetizado na razão molar TEOS : MgCl ₂ de 5:1.-----	33
Figura 2. Espectro de FTIR do bissuporte de sílica-magnésia preparado pela rota SGAA. Região de 1600 a 400 cm ⁻¹ . Pastilha em KBr.-----	43
Figura 3. Imagens de SEM para os bissuportes de sílica-magnésia preparados pelas diferentes rotas: (a) SGAA; (b) SGAB; (c) SGB e (d) SGN-H. Magnificação de 10.000 ×.-----	46
Figura 4. Imagens de TEM para os bissuportes de sílica-magnésia preparados pelas diferentes rotas: (a) SGAA; (b) SGAB; (c) SGB e (d) SGN-H. Magnificações de 100.000 e 300.000 ×. Em detalhe, as regiões discutidas no texto.-----	47
Figura 5. Imagens de mapeamento dos átomos de Mg e Si obtidas por SEM-EDX para os sistemas: (a) SGAA10; (b) SGAA2 e (c) SGAA0,5. Magnificação de 500 ×.-----	52
Figura 6. Distribuição de Mg/Si, determinada por SEM-EDX, para os bissuportes de sílica-magnésia: (a) SGAA10; (b) SGAA2 e (c) SGAA0,5. A média dos valores de Mg/Si em cada amostra é representada pela linha contínua.-----	53
Figura 7. Espectros de XPS de alta resolução, na região do Si (2p), para os sistemas: (a) sílica; (b) SGAA5 e (c) SGAA0,5.-----	54
Figura 8. Difrátogramas de raios X para os diferentes sistemas: (a) Sílica; (b) SGAA5; (b) SGAA2; (c) SGAA0,5 e (d) Magnésia.-----	59
Figura 9. Isoterma de BET típica para os bissuportes de sílica-magnésia determinada por adsorção de N ₂ .-----	61
Figura 10. Curva de distribuição de tamanho de poros típica para os bissuportes de sílica-magnésia determinada por adsorção de N ₂ .-----	62
Figura 11. Curva de SAXS típica para os bissuportes de sílica-magnésia e curvas de ajuste através do modelo unificado.-----	64
Figura 12. Imagens de SEM para os sistemas: (a) Sílica; (b) SGAA10; (c) SGAA5; (d) SGAA2; (e) SGAA0,5 e (f) Magnésia. Magnificação de 5000 ×.-----	67
Figura 13. Espectros de DRIFTS, na região de 3800 a 3000 cm ⁻¹ , para os sistemas: (a) suporte de sílica-magnésia (SGAA5) e (b) catalisador suportado Zr/SGAA5.-----	70
Figura 14. Atividade catalítica na polimerização do etileno <i>versus</i> a razão Mg/Si para os diferentes sistemas suportados. Al/Zr= 500.-----	73
Figura 15. Atividade catalítica na polimerização do etileno para os sistemas catalíticos <i>versus</i> a área específica dos suportes (S _{BET}).-----	76
Figura 16. Gráfico da atividade catalítica em polimerização do etileno dos catalisadores suportados em função do valor de P _{Nível 2} , determinado por SAXS, para os diferentes bissuportes de sílica-magnésia.-----	77
Figura 17. Curva de distribuição de peso molecular, determinada por GPC, para o polímero obtido através do sistema catalítico SGAA5 (Mg/Si igual a 4,3 %), ativado com TEA e MAO, na proporção de 1:1.-----	81
Figura 18. Espectro de RMN de ¹³ C no estado sólido típico dos suportes de sílica-magnésia modificados com grupos aminopropilsilano.-----	84

Figura 19. Micrografias de CM dos suportes de sílica-magnésia-aminopropil enxertados com PBA: (a) PBA/SiMgAPTES20; (b) PBA/SiMgAPTES5 and (c) PBA/SiMgAPTES2.-----	87
Figura 20. Espectro de XPS de alta resolução nas regiões do: (a) Si (2p) e (b) N (1s) para o sistema SiMgAPTES2.-----	88
Figura 21. Espectros de RMN de ²⁹ Si no estado sólido para os diferentes suportes: (a) sílica-magnésia; (b) SiMgAPTES20; (c) SiMgAPTES2 e (d) MgAPTES.-----	90
Figura 22. Espectros de emissão de fluorescência na região de 350 a 550 nm para o PBA na superfície dos suportes de sílica-magnésia-aminopropil: (a) PBA/SiMgAPTES20; (b) PBA/SiMgAPTES5 e (c) PBA/SiMgAPTES2.-----	94
Figura 23. Espectro de MALDI-TOF-MS na região de m/z entre 350 e 370 para o sistema SiMgAPTES2.-----	97
Figura 24. Curvas de TGA para os suportes de sílica-magnésia modificados com diferentes teores de grupos aminopropilsilano: (a) sílica-magnésia; (b) SiMgAPTES20; (c) SiMgAPTES2 e (d) SiMgAPTES.-----	98
Figura 25. Espectro Raman na região de 400 a 3200 cm ⁻¹ para o suporte híbrido de sílica-magnésia-aminopropil SiMgAPTES2.-----	101
Figura 26. Deconvolução dos espectros de FT-IR, na região do estiramento Si-O, para os sistemas: (a) SiMg; (b) SiMgAPTES2 e (c) MgAPTES.-----	107
Figura 27. Imagens de TEM para os sistemas: (a) SiMg; (b) SiMgAPTES20; (c) SiMgAPTES 2 e (d) MgAPTES.-----	112
Figura 28. Curvas de SAXS para os diferentes materiais híbridos: (a) SiMg; (b) SiMgAPTES20; (c) SiMgAPTES5; (d) SiMgAPTES2 e (e) MgAPTES. O ajuste unificado é mostrado em vermelho e o ajuste para os dois níveis são mostrados em verde e azul.-----	113
Figura 29. Micrografias de SEM para os diferentes sistemas: (a) SiMg; (b) SiMgAPTES20; (c) SiMgAPTES5; (d) SiMgAPTES2 e (e) MgAPTES. Magnificação de 5.000 ×.-----	116
Figura 30. Imagens de AFM para os diferentes suportes híbridos: (a) SiMg; (b) SiMgAPTES20; (c) SiMgAPTES5; (d) SiMgAPTES2 e (e) MgAPTES.-----	118
Figura 31. Espectro de UV-Vis na região de 250 a 500 nm para: (a) CpTiCl ₃ e (b) CpTiCl ₃ + NH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃ . O solvente utilizado foi tolueno.-----	122
Figura 32. Distribuição de Ti em relação a N e Si para o sistema catalítico suportado SiMgAPTES2Ti, determinada por SEM-EDX no modo mapeamento.	130
Figura 33. Espectro de DRIFTS, na região de 3200 a 500 cm ⁻¹ , para o CpTiCl ₃ .-	131
Figura 34. Espectros de DRIFTS, nas regiões de 4000 a 2500 cm ⁻¹ e de 2500 a 500 cm ⁻¹ : (a) suporte SiMgAPTES2, ativado a 150 °C por 12 h sob vácuo, e (b) sistema catalítico suportado SiMgAPTE2Ti.-----	132
Figura 35. Espectros de XPS de alta resolução na região do N (1s) para os sistemas: (a) suporte SiMgAPTES2 e (b) catalisador SiMgAPTES2Ti.-----	135
Figura 36. Espectros de UV-Vis-DRS para os diferentes sistemas catalíticos: (a) CpTiCl ₃ ; (b) SílicaTi; (c) SiMgTi; (d) SiMgAPTES20Ti; (e) SiMgAPTES5Ti e (f) SiMgAPTES2Ti.-----	137
Figura 37. Espectro de XPS de alta resolução na região do Ti (2p) característico dos catalisadores suportados. Sistema SiMgAPTES20Ti.-----	139

Figura 38. Voltamograma diferencial de pulso da solução de 1×10^{-3} mol L ⁻¹ do CpTiCl ₃ em acetonitrila. V= 100 mV s ⁻¹ . (a) varredura catódica e (b) varredura anódica.-----	142
Figura 39. Voltamogramas diferenciais de pulso para os complexos titanocenos em solução aquosa com pH= 3. V= 100 mV s ⁻¹ . (a) varredura catódica e (b) varredura anódica.-----	144
Figura 40. Voltamogramas diferenciais de pulso para o CpTiCl ₃ livre e imobilizado sobre diferentes suportes em solução aquosa com pH= 3. V= 100 mV s ⁻¹ .Varredura catódica.-----	145
Figura 41. Voltamogramas diferenciais de pulso para o CpTiCl ₃ em soluções aquosas com diferentes valores de pH. V= 100 mV s ⁻¹ .Varredura catódica.-----	147
Figura 42. Voltamograma diferencial de pulso para o sistema catalítico SílicaTi em solução aquosa.V= 100 mV s ⁻¹ . Varreduras catódica e anódica.-----	147
Figura 43. Voltamogramas diferenciais de pulso para o catalítico SílicaTi em soluções aquosas com diferentes valores de pH. V= 100 mV s ⁻¹ .Varredura catódica.-----	148
Figura 44. Voltamograma diferencial de pulso para o sistema catalítico SiMgTi em solução aquosa.V= 100 mV s ⁻¹ . Varreduras catódica e anódica.-----	149
Figura 45. Voltamogramas diferenciais de pulso para o catalítico SiMgTi em soluções aquosas com diferentes valores de pH. V= 100 mV s ⁻¹ .Varredura catódica.-----	149
Figura 46. Voltamogramas diferenciais de pulso para o catalítico SiMgAPTES20Ti em soluções aquosas com diferentes valores de pH. V= 100 mV s ⁻¹ .Varredura catódica.-----	150
Figura 47. Voltamogramas diferenciais de pulso para o catalítico SiMgAPTES2Ti em soluções aquosas com diferentes valores de pH. V= 100 mV s ⁻¹ .Varredura catódica.-----	150
Figura 48. Imagens de SEM dos polietilenos obtidos com os sistemas catalíticos: (a) SílicaTi; (b) SiMgAPTES20Ti e (c) SiMgAPTES2Ti.-----	158
Figura 49. Curvas de DMA para o UHMWPE obtido com o sistema catalítico SiMgAPTES20Ti em comparação com UHMWPE e PEAD comerciais: (a) módulo de armazenamento e (b) módulo de perda.-----	159
Figura 50. Atividades dos sistemas catalíticos na polimerização do etileno e na copolimerização do etileno com α -olefinas superiores: (a) copolimerização do etileno com 1-octeno e (b) copolimerização do etileno com 1-deceno.-----	161
Figura 51. Gráfico da atividade catalítica na homopolimerização do etileno e na copolimerização do etileno com α -olefinas em função da energia de ligação do Ti (2p).-----	163
Figura 52. Curvas de DSC para os copolímeros de etileno-1-octeno e etileno-1-deceno obtidos com o sistema catalítico SiMgAPTES20Ti.-----	164
Figura 53. Estruturas otimizadas dos complexos ativos (E1), obtidas por DFT, para os sistemas catalíticos: (a) Sistema I e (b) Sistema II.-----	174

Figura 54. Estruturas otimizadas por DFT do complexo π , do estado de transição e do produto para os sistemas I e II : (a) Complexo π para o sistema I ; (b) Estado de transição para o sistema I ; (c) Produto para o sistema I ; (d) Complexo π para o sistema II ; (e) Estado de transição para o sistema II e (f) Produto para o sistema II .-----	176
Figura 55. Diagramas de energia para a inserção de etileno entre a ligação Ti-CH ₃ : (a) Sistema I e (b) Sistema II .-----	176
Figura 56. Correlações entre o teor de grupos amino, área específica dos suportes e a atividade na polimerização do etileno dos catalisadores imobilizados sobre os suportes híbridos de sílica-magnésia-aminopropil.-----	187
Figura 57. Correlação entre razão de intensidade de fluorescência excimérica e monomérica (I_{exc}/I_{mon}) do PBA na superfície dos suportes e a polidispersão dos polietilenos obtidos com os catalisadores suportados.-----	188
Figura 58. Correlação entre a massa molar dos polímeros (Mw) e as características dos catalisadores suportados: (a) Mw do polietileno <i>versus</i> energia de ligação do Ti ($2p^{3/2}$) no catalisador suportado e (b) Mw do polietileno <i>versus</i> percentagem de redução do volume de poros após a imobilização do CpTiCl ₃ sobre o suporte.-----	190
Figura 59. Correlação entre a energia de ligação do Ti ($2p^{3/2}$) nos catalisadores suportados e o teor de incorporação de comonômero nos copolímeros resultantes.-----	191

Lista de tabelas

Tabela 1. Características dos métodos de preparação de catalisadores metalocenos suportados para a copolimerização do etileno com 1-octeno, através da síntese <i>in situ</i> do metaloceno sobre o suporte.-----	14
Tabela 2. Teores de Mg determinados por espectrofotometria de absorção atômica de chama (FAAS) e rendimentos de síntese para os bissuportes de sílica-magnésia preparados por diferentes rotas sintéticas.-----	42
Tabela 3. Propriedades texturais determinadas por porosimetria de Hg e adsorção de N ₂ dos bissuportes de sílica-magnésia preparados pelas diferentes rotas sintéticas.-----	44
Tabela 4. Atividades catalíticas em polimerização do etileno para os diferentes catalisadores suportados e as temperaturas de fusão e cristalinidade dos polietilenos resultantes.-----	49
Tabela 5. Teores de Mg para os bissuportes de sílica-magnésia, determinados por FAAS e por SEM-EDX.-----	51
Tabela 6. Energias de ligação (EL) do Mg (1s) para a magnésia e bissuportes de sílica-magnésia determinadas por XPS.-----	55
Tabela 7. Indicadores de Hammett utilizados no ensaio das propriedades ácido-base dos suportes.-----	57
Tabela 8. Acidez e basicidade, em termos de faixa de pK _a , para os diferentes suportes.-----	57
Tabela 9. Propriedades texturais dos bissuportes de sílica-magnésia, preparados em diferentes razões molares iniciais TEOS/MgCl ₂ , determinadas por adsorção de N ₂ .-----	62
Tabela 10. Resultados de obtidos através do ajuste pelo Modelo Unificado das curvas de SAXS, a saber, raio de giro das partículas primárias e expoente da lei de potência do Nível 2.-----	65
Tabela 11. Teores de Zr para os sistemas catalíticos suportados determinados por espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS).-----	68
Tabela 12. Energias de ligação (EL) do Zr 3d ^{5/2} para alguns dos sistemas catalíticos determinadas por XPS.-----	71
Tabela 13. Propriedades físicas dos polietilenos obtidos com os diferentes sistemas homogêneo e suportados.-----	79
Tabela 14. Resultados de análise elementar para os suportes de sílica-magnésia funcionalizados com grupos aminopropilsilano.-----	85
Tabela 15. Teores de aminopropilsilano e razões I _{exc} /I _{mon} para os suportes híbridos de sílica-magnésia-aminopropil enxertados com PBA, e para sílicas funcionalizadas da literatura.-----	95
Tabela 16. Valores de deslocamento Raman (cm ⁻¹) e atribuição das bandas observadas na região de 3200 a 400 cm ⁻¹ dos espectros Raman para os diferentes suportes investigados.-----	102
Tabela 17. Intensidades relativas normalizadas da Raman centrada em 1038-1042 cm ⁻¹ nos espectros Raman, atribuída à conformação <i>TG</i> dos grupos APTES, para os suportes híbridos de sílica-magnésia-aminopropil.-----	106

Tabela 18. Deconvolução da região de 1000-1300 cm^{-1} do espectro de FT-IR dos diferentes suportes: número de onda (cm^{-1}), área dos componentes (A) e $(\text{SiO})_6$ (%).-----	108
Tabela 19. Propriedades texturais dos suportes catalíticos determinadas através da análise de adsorção-dessorção de N_2 .-----	110
Tabela 20. Rugosidades RMS calculadas a partir das imagens de AFM para os diferentes suportes híbridos.-----	119
Tabela 21. Teores de Ti e atividades catalíticas na polimerização do etileno para os catalisadores suportados preparados por diferentes rotas sintéticas.-----	126
Tabela 22. Teores de metaloceno e de grupos aminopropilsilano para os diferentes catalisadores suportados.-----	127
Tabela 23. Energias de ligação do Ti ($2p^{3/2}$) para os diferentes sistemas catalíticos determinadas por XPS.-----	140
Tabela 24. Características texturais para os suportes catalíticos e catalisadores suportados determinadas por adsorção-dessorção de N_2 .-----	151
Tabela 25. Atividades catalíticas na polimerização do etileno para os diferentes sistemas e propriedades físicas dos polímeros resultantes determinadas por DSC e GPC.-----	154
Tabela 26. Propriedades físicas determinadas a partir das curvas de DSC para os polímeros e copolímeros sintetizados com os diferentes sistemas catalíticos.-----	165
Tabela 27. Distribuição de comonômero e razões de reatividade, determinadas por Espectroscopia de ^{13}C -RMN, para os copolímeros de etileno-1-octeno e etileno-1-deceno obtidos com os diferentes sistemas catalíticos.-----	167
Tabela 28. Energias calculadas por DFT, em kcal/mol, para a reação de inserção de etileno com os sistemas catalíticos I e II .-----	177

Lista de abreviações

AFM- microscopia de força atômica

APTES- aminopropiltriétoxisilano/ aminopropilsilano

BET- Brunauer-Emmett-Teller

CGC- catalisador de geometria tensionada

DFT- teoria da densidade funcional

DMA- análise dinâmico-mecânica

DRIFTS- espectroscopia no infravermelho por reflectância difusa

DRS- espectroscopia por reflectância difusa

DSC- calorimetria diferencial exploratória

EL- energia de ligação

EtOH- etanol

FT-IR- espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

GPC- cromatografia de permeação em gel

LLDPE- polietileno linear de baixa densidade

LMCT- transferência de carga do ligante para o metal

MAO- metilaluminoxano

MCM-41- mobil composition of matter

M_w- massa molar ponderal média

M_w/M_n- polidispersão

PBA- ácido pirenobutírico

RMN- ressonância magnética nuclear

RMS- rugosidade quadrática média

SG- sol-gel

SAXS- espalhamento de raios X a baixos ângulos

SEM- microscopia eletrônica de varredura

TAM-trietilalumínio

TEM- microscopia eletrônica de transmissão

TEOS- tetraetoxsilano

TGA- análise termogravimétrica

TMCS- trimetilclorosilano

UHMWPE- polietileno de ultra-alta massa molar

VDP- voltametria diferencial de pulso

XPS- espectroscopia fotoeletrônica de raios X

Capítulo 1. Introdução

Os sistemas catalíticos metalocênicos para a polimerização de α -olefinas foram descobertos na década de 80, quando Kaminsky e Sinn combinaram metaloceno com metilaluminoxano (MAO) e obtiveram polietileno com alta atividade e estreita distribuição de peso molecular.[1] Atualmente, aproximadamente 25 % do mercado global anual de resinas de polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), o que corresponde a 5 milhões de toneladas, são produzidas por catalisadores metalocenos.[2]

Até o presente momento, a maioria das poliolefinas é produzida por processos de polimerização heterogêneos, a saber: suspensão, massa e fase gás. Nesses processos, o polímero formado é insolúvel no solvente, ou no gás de fluidização.[3] De maneira a operacionalizar a aplicação dos catalisadores metalocenos em tais processos, esses catalisadores precisam ser heterogeneizados em um suporte insolúvel no meio reacional, caso contrário, o polímero pode aderir às paredes do reator, danificando o equipamento, podendo ocasionar até a parada de uma planta.[4]

Muitos materiais podem ser utilizados como suportes para a heterogeneização de metalocenos. Dentre esses, a sílica é de longe o suporte mais utilizado.[4] As rotas de imobilização de metaloceno sobre a superfície da sílica descritas na literatura podem ser classificadas em: (i) imobilização direta, (ii) imobilização sobre sílica funcionalizada com MAO ou com outros tipos de cocatalisadores; (iii) imobilização sobre sílicas modificadas com espaçadores; (iv) síntese *in situ* sobre o suporte e (v) síntese sobre sílica híbrida.

A rota (i) consiste na reação entre os grupos silanóis da sílica e o grupo abandonador do metaloceno (cloreto ou hidreto) na presença de um solvente orgânico. A rota (ii) compreende essencialmente o pré-contato do suporte com metilaluminoxano (MAO) ou alquilalumínios comuns, seguido da imobilização do metaloceno. Na rota

(iii), os sítios catalíticos são gerados ou afastados da superfície (espaçadores verticais) ou entre si (espaçadores horizontais). Em ambos os casos, o objetivo é aumentar a atividade catalítica desses catalisadores metalocênicos suportados. Na rota (iv), os grupos silanóis da superfície da sílica são reagidos com compostos do tipo MCl_4 ($M=Ti, Zr$) e posteriormente com íons indenila ou ciclopentadienila ou os grupos silanóis da superfície da sílica são reagidos com organosilanos dotados de ligantes do tipo ciclopentadieno ou indeno, que por desprotonação geram íons aromáticos passíveis de serem metalados com reagentes do tipo MCl_4 ($M=Ti, Zr$). Finalmente, a última rota de preparação consiste na obtenção de uma sílica contendo grupos orgânicos na superfície, obtida pelo método sol-gel, seguida de metalação. Essa rota difere das rotas anteriores pelo fato de que, nas outras rotas, a sílica empregada é comercial, previamente sintetizada, enquanto que nessa rota, a sílica é sintetizada já contendo os ligantes orgânicos (sílicas híbridas). Esse método possui vantagens em relação aos outros métodos de preparação por não depender da disponibilidade de grupos silanóis para enxerto, o que leva a um sistema catalítico suportado potencialmente com maior teor de metaloceno, melhor dispersão do metaloceno na sílica, maior acessibilidade aos sítios ativos, e ainda, a possibilidade de controle estrutural, textural e morfológico das partículas do suporte de acordo com as condições de sínteses utilizadas no método sol-gel. Na literatura aberta, exemplos dessas cinco rotas encontram-se comentadas nas revisões bibliográficas de Hlatky [4] e de Fisch et. al. [5]. A maioria das metodologias descritas encontra-se patenteada. Dentre essas rotas de preparação, a última, foi pouco investigada na literatura aberta [6] e não foi patenteada.

Paralelamente ao desenvolvimento de rotas de imobilização, alternativas ao uso de sílica com suporte têm sido investigadas. Como exemplos de outros suportes encontrados na literatura têm-se a alumina [7], o cloreto de magnésio [8], as zeólitas [9]

e a MCM-41¹ [10]. Todos esses sistemas apresentam inconvenientes como, lixiviação das espécies ativas durante o processo de polimerização, incompleta fragmentação do suporte e redução significativa de atividade catalítica em relação aos sistemas homogêneos. Na tentativa de melhorar o desempenho dos catalisadores metallocenos suportados, a utilização de bissuportes de sílica com óxidos metálicos, tais como titânia [11], zircônia [12] e magnésia [13], surge como uma alternativa promissora. Nesses sistemas, o suporte sólido não é inerte ao processo de polimerização, mas participa da formação da espécie ativa ou exerce um efeito eletrônico, levando à estabilização da mesma, o que resulta em um aumento da atividade catalítica e na redução da quantidade de cocatalisador (MAO) necessária para a ativação. Os bissuportes de sílica-magnésia foram utilizados na preparação de sistemas catalíticos híbridos metalloceno/Ziegler-Natta.[13] Esses bissuportes são preparados através de reações de precipitação de silicatos de sódio com cloreto de magnésio. No entanto, a imobilização de metallocenos não combinados em bissuportes de sílica-magnésia preparados através do método sol-gel não é relatada na literatura.

Os copolímeros de etileno e 1-octeno, com teores acima de 20% em massa de comonômero, apresentam propriedades que os distinguem dos materiais elastoméricos convencionais devido à presença de ramificações longas e ao alto teor de 1-octeno incorporado. Tais características tornam a densidade do material muito baixa e, em consequência, melhoram a reologia do fundido, elevam as propriedades físicas, reduzem o módulo, aumentam a resistência ao impacto, aumentam a transparência e facilitam o processamento. Dentre os catalisadores para a produção desses copolímeros, destacam-

¹ MCM-41 é um material da família de silicatos e aluminosilicatos mesoporosos, sintetizado pelos pesquisadores da Mobil Oil. A unidade estrutural básica da MCM-41 é o empacotamento hexagonal de poros cilíndricos.

se os catalisadores metallocenos com geometria tensionada (CGC), que possuem a facilidade de incorporar comonômeros, como 1-octeno ou 1-deceno. Os complexos CGC para utilização em processos em solução foram desenvolvidos pela Dow e a tecnologia encontra-se patenteada sobre o nome de *Insite*. [14] A rota de imobilização desses catalisadores diretamente sobre sílica e outros suportes também está coberta pela patente de autoria da Exxon. [15] Já foram relatadas na literatura, algumas alternativas de rotas de síntese *in situ* desses complexos sobre suportes de sílica e poliestireno. [16-18] Entretanto, essas rotas apresentam, em geral, muitas etapas de síntese orgânica e os sistemas catalíticos resultantes possuem atividades muito baixas.

Outro sistema catalítico suportado para a copolimerização de etileno com α -olefinas de cadeia longa descrito na literatura foi sintetizado através da imobilização do complexo cloreto de pentametilciclopentadieniltitânio (IV) sobre sílica funcionalizada com grupos aminopropilsilano preparada através de enxerto. Essa rota resulta em sistemas catalíticos para a obtenção de copolímeros de etileno-octeno com alto teor de octeno incorporado (20-40 % mol). Entretanto, as atividades desses catalisadores também são consideradas muito baixas. [19]

Em suma, considerando que:

- A síntese de metallocenos sobre sílicas híbridas preparadas através do método sol-gel resulta em sistemas catalíticos suportados potencialmente com maiores teores e melhor dispersão do metalloceno no suporte;
- O método sol-gel possibilita o controle textural e morfológico das partículas do suporte;
- A síntese de metallocenos sobre sílicas híbridas, preparadas através do método sol-gel, foi pouco investigada na literatura e, ao nosso conhecimento, não foi ainda patenteada;
- O uso de bissuportes de sílica com óxidos metálicos na imobilização de metallocenos tem possibilitado a redução na quantidade de MAO para

ativação e gerado sistemas com maior atividade catalítica em relação àqueles imobilizados sobre sílica;

- A imobilização de metallocenos não combinados em bissuportes de sílica-magnésia preparados através do método sol-gel não foi relatada na literatura;
- Os métodos de heterogeneização de metallocenos baseados na imobilização direta sobre o suporte ou sobre suportes modificados com MAO encontram-se patenteados;
- Os catalisadores metallocenos suportados para a utilização em reações de copolimerização de etileno com α -olefinas de cadeia longa descritos na literatura aberta, preparados através da síntese *in-situ* sobre o suporte, apresentam atividades muito baixas do ponto de vista industrial.

Portanto, surge a necessidade do desenvolvimento de um novo sistema catalítico suportado para a utilização em processo em suspensão, com alta atividade catalítica na copolimerização do etileno com α -olefinas de cadeia longa. Nesse sentido, este trabalho visa o desenvolvimento de catalisadores metallocenos suportados, sintetizados através da imobilização do complexo cloreto de ciclopentadieniltitânio (IV) sobre suportes híbridos de sílica-magnésia-aminopropil, com a finalidade de obter sistemas que copolimerizem etileno com 1-octeno e 1-deceno, com elevado teor de incorporação de comonômero e alta atividade catalítica.

No próximo capítulo do presente manuscrito, são relatadas algumas estratégias de síntese de catalisadores metallocenos suportados para a copolimerização de etileno com α -olefinas de cadeia longa descritos na literatura. Na seqüência, são apresentados os objetivos desta tese.

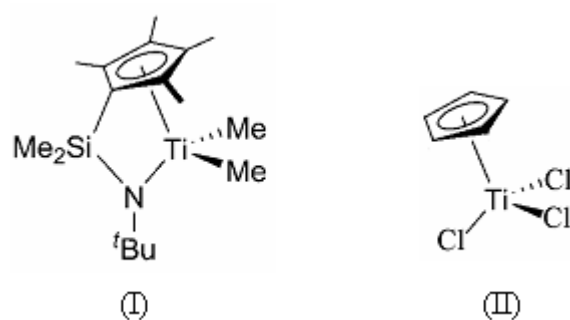
O capítulo dedicado à parte experimental traz uma descrição dos materiais, métodos e técnicas utilizadas no desenvolvimento do trabalho de pesquisa.

Os capítulos seguintes à parte experimental apresentam e discutem os resultados que sustentarão a presente tese. O capítulo 5 apresenta uma discussão sobre a síntese e caracterização de bissuportes de sílica-magnésia. No capítulo 6, são discutidos os resultados referentes à síntese e caracterização de suportes híbridos de sílica-magnésia-aminopropil. O capítulo 7 é dedicado à discussão da influência da esfera de coordenação dos catalisadores suportados sobre o desempenho dos sistemas em reações de polimerização e copolimerização de olefinas. O capítulo 8 traz um estudo teórico da espécie catalítica obtida no presente trabalho, através da Teoria da Densidade Funcional (DFT), investigando as energias envolvidas na inserção da primeira molécula de etileno. No capítulo 9, é realizada uma transversalização dos resultados apresentados na tese.

Finalmente, o último capítulo é dedicado às conclusões da investigação realizada, que sustentaram a tese alegada no presente manuscrito.

Capítulo 2. O estado da arte

A patente EP0416815, de titularidade da Dow, descreve a síntese de uma classe de complexos metallocenos para a copolimerização de etileno com α -olefinas de cadeia longa, tais como 1-octeno e 1-deceno, em processo em solução.[20] Esses catalisadores são conhecidos como catalisadores de geometria tensionada ou catalisadores do tipo CGC (Estrutura I) e os elevados teores de α -olefina de cadeia longa incorporados aos copolímeros obtidos com o uso desses sistemas têm sido explicados pela natureza menos impedida do centro metálico devido à presença de apenas um anel Cp e ao ângulo de abertura desse anel.[21] Outra classe de complexos catalíticos metallocenos potencial para a obtenção de copolímeros de etileno com α -olefinas de cadeia longa é o metalloceno do tipo plano (Estrutura II). De maneira similar aos catalisadores CGC, esses sistemas também possuem apenas um anel Cp, o que torna o centro metálico menos impedido para a coordenação/inserção de α -olefinas de cadeia longa. Entretanto, esses sistemas catalíticos apresentaram baixa atividade em reações de polimerização do etileno com α -olefinas, sendo mais ativos em reações de polimerização do estireno [22].



Para a utilização de metallocenos em plantas industriais de polimerização de olefinas que operam com os processos fase gás ou suspensão (slurry) é necessária a heterogeneização desses catalisadores. Uma alternativa para a heterogeneização de metallocenos é a imobilização dos mesmos em suportes sólidos. Dentre os diferentes

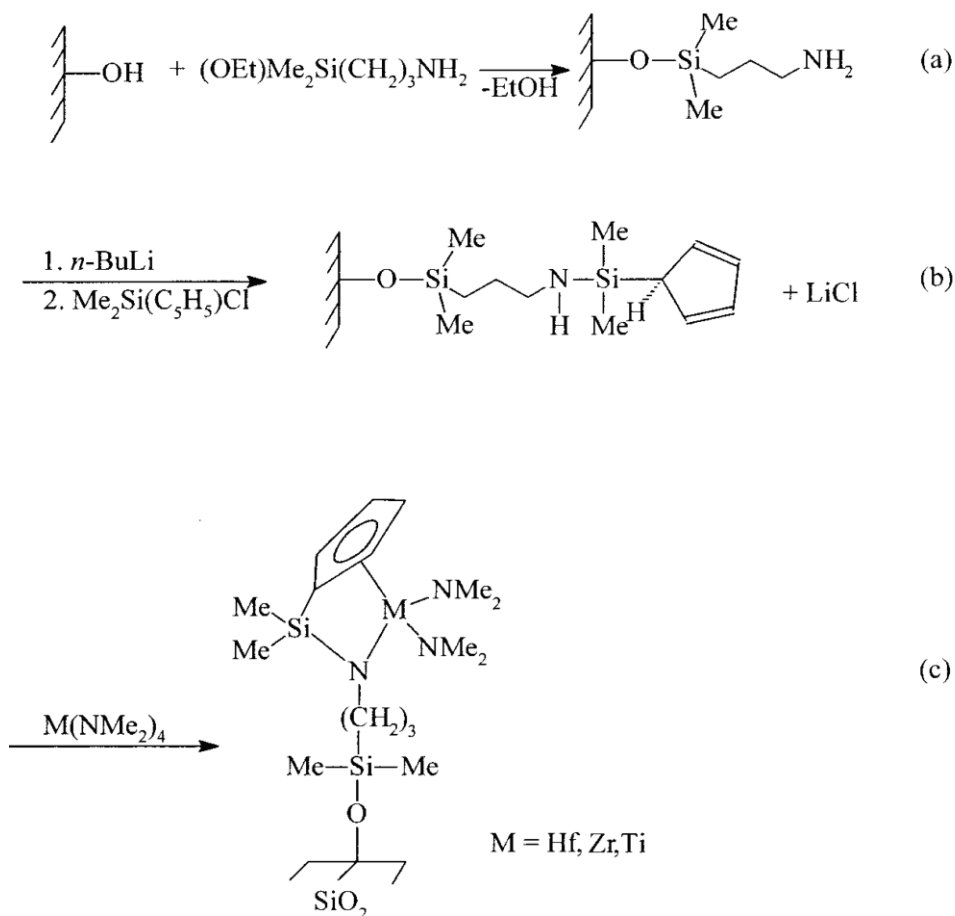
suportes, a sílica é de longe o mais utilizado.[4] Entretanto, geralmente uma redução significativa na atividade catalítica em polimerização de olefinas pode ser observada após a imobilização do metaloceno sobre sílica. Muñoz-Escalona e colaboradores estimaram que menos de 1 % das espécies geradas sobre a superfície da sílica após a imobilização são ativas para a polimerização de etileno.[23] Além de sílica, outros suportes vêm sendo utilizados para a imobilização de metalocenos, tais como alumina [7], magnésia [24], cloreto de magnésio [8], zeólitas [9] e polímeros orgânicos [25], por exemplo. Todos esses sistemas têm apresentado inconvenientes como, lixiviação das espécies ativas durante o processo de polimerização, incompleta fragmentação do suporte, redução significativa de atividade catalítica em relação aos sistemas homogêneos e necessidade de quantidade significativa de metilaluminoxano (MAO) para a ativação. De maneira a superar esses inconvenientes, a utilização de bissuportes de sílica com óxidos metálicos vem sendo amplamente investigada. Nesses sistemas, o suporte sólido não é inerte ao processo de polimerização, mas participa da formação da espécie ativa ou exerce um efeito eletrônico, levando à estabilização da mesma, o que resulta em um aumento da atividade catalítica e na redução da quantidade de cocatalisador (MAO) necessária para a ativação.[11] Dentre os diferentes bissuportes para a imobilização de metalocenos, aqueles de sílica-magnésia apresentam-se bastante promissores devido à formação de catalisadores suportados com alta atividade catalítica, mesmo em baixas concentrações de MAO para a ativação. Essas características foram atribuídas à presença de sítios com elevada acidez de Lewis sobre a superfície desses bissuportes, que interagem com os centros metalocênicos no catalisador suportado, levando a uma estabilização das espécies ativas.[26] Apesar dessas investigações, não há estudo na literatura abordando a utilização desses bissuportes para a imobilização de

catalisadores metallocenos específicos para a copolimerização de etileno com α -olefinas de cadeia longa.

Em relação às rotas de imobilização de catalisadores metallocenos potenciais para a copolimerização de etileno com α -olefinas de cadeia longa, elas podem ser classificadas em: (1) imobilização direta sobre o suporte, (2) imobilização sobre suporte modificado com MAO ou outros alquilaluminídeos e (3) síntese *in situ* sobre o suporte.

As duas primeiras rotas, quando utilizadas para a imobilização de catalisadores CGC, estão patenteadas pela Exxon e, portanto, não foram investigadas na literatura aberta.[15] Para a imobilização de metallocenos do tipo piano, essas duas rotas produziram sistemas catalíticos ou com baixa atividade catalítica ou com baixo teor de incorporação de α -olefina de cadeia longa.[5] Portanto, a rota de síntese *in situ* sobre o suporte foi a mais investigada na literatura aberta. Algumas diferentes variações, de menor ou maior complexidade, da síntese *in situ* sobre o suporte podem ser encontradas na literatura.

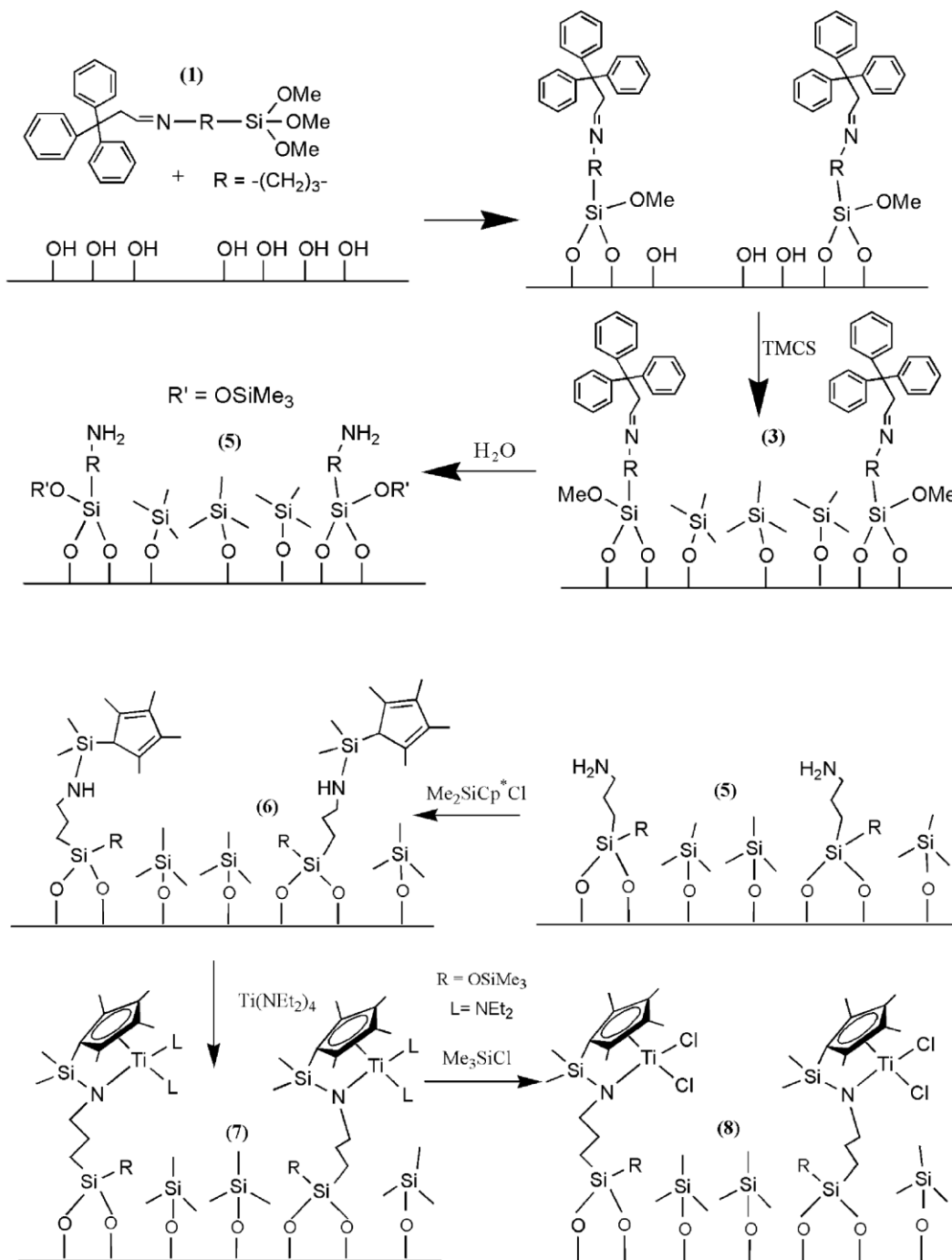
A primeira variação dessa rota (Rota 3a) consiste nas seguintes etapas: (a) modificação de sílica comercial com grupos aminopropilsilano; (b) reação dessa sílica modificada com *n*-butil-lítio; (c) reação com um clorosilano contendo um anel ciclopentadieno e (d) metalação do anel ciclopentadieno (Esquema 1). Os catalisadores metallocenos suportados preparados através desse método apresentaram atividade catalítica na polimerização do etileno na faixa de 7-350 kg (mol de M (h atm)⁻¹) em razões Al/M para ativação da ordem de 5000.[16]



Esquema 1. Rota de síntese *in situ* de catalisador metaloceno suportado 3a. Adaptado da referência 16.

A segunda variação da rota de síntese *in situ* do metaloceno sobre o suporte (Rota 3b) consiste nas seguintes etapas: (a) modificação da sílica com um composto organossilano contendo grupamentos imina; (b) hidrólise desses grupos para formar grupos aminopropilsilano; (c) reação dessa sílica modificada com butil-lítio; (d) reação com um clorosilano contendo um anel ciclopentadieno e (e) metalação do anel ciclopentadieno (Esquema 2). O objetivo desse protocolo de síntese foi gerar grupos aminopropilsilano isolados sobre a superfície da sílica, diminuindo o número de espécies catalíticas bidentadas e tridentadas após a síntese do metaloceno. Entretanto, apesar da complexidade da rota e dos procedimentos para a obtenção de sítios isolados,

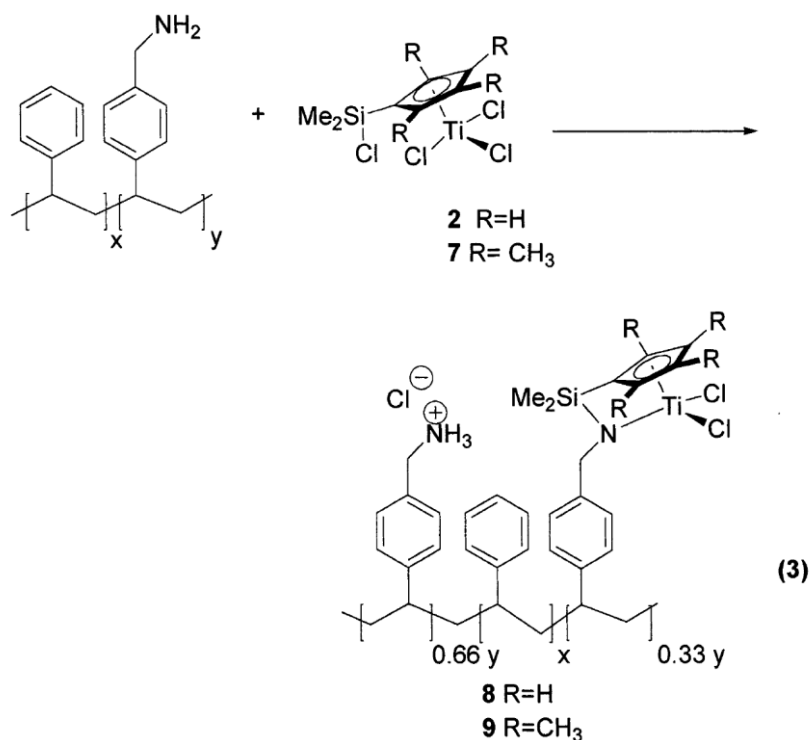
a atividade catalítica desse sistema na polimerização do etileno foi de no máximo 30 kg PE (mol Ti h atm)⁻¹. [17]



Esquema 2. Rota de síntese *in situ* de catalisador metalloceno suportado 3b. Adaptado da referência 17.

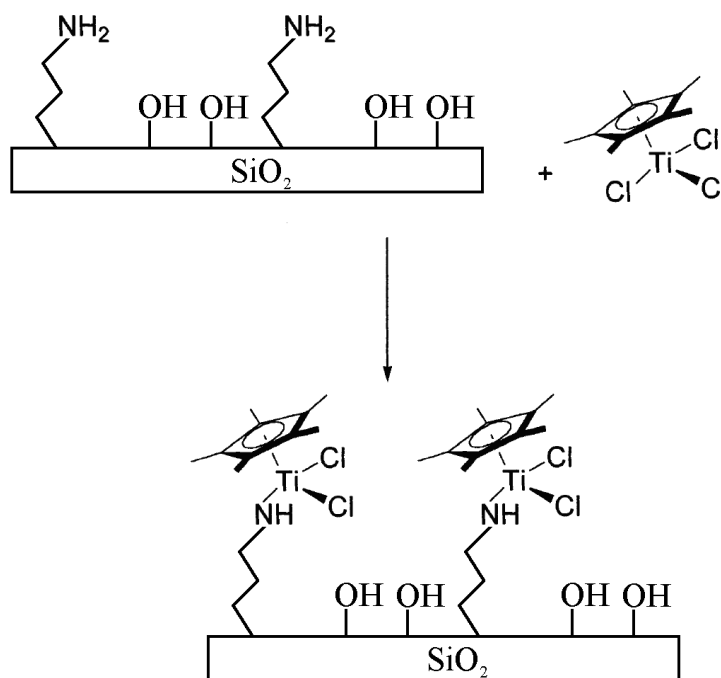
Apesar da potencialidade dos sistemas catalíticos obtidos por essas duas rotas para a copolimerização de etileno com α -olefinas de cadeia longa, devido ao conceito de catalisador CGC suportado proposto pelos autores, tais sistemas não foram investigados nessas reações.

A terceira variação da rota de síntese *in situ* do metalloceno sobre o suporte (Rota 3c) consiste na reação de um complexo metalloceno do tipo piano com um suporte de poliestireno funcionalizado com grupos metilamino (Esquema 3). Os sistemas catalíticos suportados preparados através desse método mostraram atividade na copolimerização do etileno com 1-octeno da ordem de $8,0 \text{ kg Pol (mol Ti h atm)}^{-1}$. Os copolímeros resultantes apresentaram teor de incorporação de octeno de 2,0 % (base molar).[18]



Esquema 3. Rota de síntese *in situ* de catalisador metalloceno suportado 3c. Adaptado da referência 18.

Finalmente, a quarta variação de síntese *in situ* do metaloceno sobre o suporte (Rota 3d) consiste na reação de um complexo metaloceno do tipo piano com uma sílica comercial funcionalizada com grupos aminopropilsilano por *grafting*. Os copolímeros obtidos com os catalisadores suportados sintetizados por esse método apresentaram teor de octeno incorporado de aproximadamente 37 % (base molar). Contudo, esses sistemas apresentaram atividade catalítica da ordem de $2,0 \text{ kg Pol (mol Ti h atm)}^{-1}$. [19]



Esquema 4. Rota de síntese *in situ* de catalisador metaloceno suportado 3d. Adaptado da referência 19.

A Tabela 1 resume algumas características dessas quatro variações da rota de síntese *in situ* do metaloceno sobre o suporte.

Tabela 1. Características dos métodos de preparação de catalisadores metallocenos suportados para a copolimerização do etileno com 1-octeno em processo do tipo suspensão, através da síntese *in situ* do metalloceno sobre o suporte.

Rota	Atividade (kg Pol (mol M h atm) ⁻¹)	Ativação	Incorporação (% mol)	Referência
3a	350	MAO (Al/Ti=5000)	Não avaliada	[16]
3b	30	Borano/TEA	Não avaliada	[17]
3c	8	MAO (Al/Ti= 700)	2	[18]
3d	2	MAO (Al/Ti= 20)	37	[19]

De acordo com a Tabela 1, nenhuma das rotas de síntese de catalisadores metallocenos suportados para a copolimerização de etileno com α -olefinas de cadeia longa resulta em um sistema catalítico que apresente todas as seguintes características:

- atividade catalítica elevada;
- ativação em baixa razão de Al/Ti;
- produção de copolímeros com alto teor de octeno incorporado;
- capacidade de copolimerização de etileno com 1-deceno.

Portanto, considerando o estado-da-arte do desenvolvimento de catalisadores metallocenos suportados para a copolimerização do etileno com α -olefinas de cadeia longa, surge a necessidade do desenvolvimento de um catalisador metalloceno suportado que reúna todas as características descritas acima. Como mostrado na Tabela 1, os resultados obtidos com o sistema catalítico preparado de acordo com a rota 4 sugerem que a interação entre os grupos aminopropilsilano na superfície da sílica com o complexo metalloceno do tipo piano favorece a incorporação de α -olefinas de cadeia longa nos copolímeros resultantes. Com base na rota 4 de imobilização de metalloceno

[19] e nos estudos de imobilização de metallocenos sobre bissuportes de sílica-magnésia descritos na literatura [26], surgiram-nos alguns questionamentos: (i) a combinação de sílica, magnésia e grupos aminopropilsilano em um suporte híbrido para a imobilização do metalloceno CpTiCl_3 resultará em um sistema catalítico suportado que produza copolímeros de etileno com octeno e etileno com deceno, com alta incorporação de comonômero? (ii) o sistema catalítico preparado através da imobilização do CpTiCl_3 sobre o suporte híbrido de sílica-magnésia-aminopropilsilano apresentará maior atividade catalítica na copolimerização do etileno com 1-octeno que o sistema catalítico da referência 19? (iii) qual o efeito do teor de grupos aminopropilsilano no suporte sobre esfera de coordenação do metalloceno nos catalisadores suportados? (iv) qual a natureza da interação entre o metalloceno e o suporte? (v) qual o grau de semelhança entre o metalloceno piano na superfície dos suportes híbridos e os catalisadores CGC em termos de barreira energética para a inserção da primeira molécula de etileno?

Essa tese tem como hipótese que a maximização da atividade catalítica do complexo do tipo piano CpTiCl_3 , na copolimerização do etileno com 1-octeno ou 1-deceno, pode ser alcançada através da imobilização desse complexo sobre suportes híbridos de sílica-magnésia-aminopropil.

Respostas às questões desta natureza requerem um estudo sistemático que possibilite uma profunda investigação dos suportes híbridos e dos catalisadores suportados de forma a produzir resultados representativos que busquem responder às questões acima colocadas.

Como ferramenta-chave para a obtenção dos suportes híbridos de sílica-magnésia-aminopropil, foi utilizado o método sol-gel, visto que nesse método, o teor de magnésia e de grupos aminopropilsilano imobilizados independe da quantidade e

acessibilidade dos grupos silanóis na superfície da sílica. O método sol-gel para a obtenção de materiais híbridos à base de sílica consiste na co-hidrólise e co-condensação de um precursor de sílica com um organosilano e/ou com um sal ou alcóxido metálico. Esse método permite o controle das propriedades texturais, da morfologia e da natureza das espécies de superfície através da modificação das condições iniciais de síntese, como por exemplo, concentração dos reagentes, pH e temperatura. Uma completa descrição desse método pode ser encontrada nos textos de Brinker e Scherer.[27]

Capítulo 3. Objetivos

3.1 Objetivo geral

Investigar as potencialidades e limitações do desenvolvimento de sistemas catalíticos suportados, preparados através da imobilização do complexo metalloceno $CpTiCl_3$ sobre suportes híbridos de sílica-magnésia-aminopropil, sintetizados pelo método sol-gel, para aplicação em reações de polimerização de etileno e copolimerização de etileno com 1-octeno e 1-deceno.

3.2 Objetivos específicos

- Correlacionar a rota de preparação dos catalisadores suportados com a estrutura, textura e natureza das espécies geradas;
- Avaliar a influência das características dos suportes híbridos na atividade catalítica em polimerização do etileno e em copolimerização do etileno com 1-octeno e 1-deceno;
- Correlacionar a estrutura, textura e natureza das espécies dos sistemas suportados em sílicas híbridas nas propriedades dos polímeros resultantes.

Capítulo 4. Parte experimental

Neste capítulo são descritas as condições experimentais utilizadas nesta Tese, incluindo reagentes, solventes, gases, preparação e caracterização dos suportes e dos catalisadores suportados, bem como as reações de polimerização e a caracterização dos polímeros obtidos.

4.1 Materiais utilizados

4.1.1 Reagentes

- Tetraetoxissilano (TEOS) (Merck, >98 % de pureza, utilizado sem purificação prévia);
- n-Aminopropiltrietoxissilano (APTES) (Sigma Aldrich, >95 % de pureza, utilizado sem purificação prévia);
- Cloreto de magnésio (Sigma Aldrich, >99,9 % de pureza, utilizado sem purificação prévia);
- Cloreto férrico (Sigma Aldrich, >98 % de pureza, utilizado após tratamento sob vácuo por 8 h);
- Tetracloreto de silício (Merck, >99,9 % de pureza, utilizado sem purificação prévia);
- Ácido clorídrico (Merck, solução 37 %, utilizado sem purificação prévia);
- Hidróxido de amônio (Dinâmica, 25 % em amônia, utilizado sem purificação prévia);
- Ácido 1-pirenobutírico (Sigma Aldrich, 98 % de pureza, utilizado sem purificação prévia);
- Fenolftaleína (Sigma Aldrich, 98 % de pureza, utilizado sem purificação prévia);
- Vermelho de metila (Sigma Aldrich, 98 % de pureza, utilizado sem purificação prévia);
- Benzenoazodifenilamina (Sigma Aldrich, 98 % de pureza, utilizado sem purificação prévia);

- Dicinamalacetona (Sigma Aldrich, 98 % de pureza, utilizado sem purificação prévia);
- Benzalacetofenona (Sigma Aldrich, 98 % de pureza, utilizado sem purificação prévia);
- Antraquinona (Sigma Aldrich, 98 % de pureza, utilizado sem purificação prévia);
- n-Butil-lítio (Sigma Aldrich, Solução 1,6 M em hexano, utilizado sem purificação prévia);
- Cloreto de bisciclopentadienilzircônio (IV) (Sigma Aldrich, >97% de pureza, utilizado sem purificação prévia);
- Cloreto de ciclopentadieniltitânio (IV) (Sigma Aldrich, > 97 % de pureza, utilizado sem purificação prévia);
- Trietilalumínio (TEA) (Akzo, 19 % em alumínio, utilizado sem purificação prévia);
- Metilaluminoxano (MAO) (Akzo, 5 % em alumínio, utilizado sem purificação prévia).

4.1.2 Solventes

- Etanol (Merck, > 99,8 % de pureza, utilizado sem purificação prévia);
- Água purificada (destilada e deionizada utilizando um sistema Millipore 60);
- Tolueno (Nuclear, 98,5 % de pureza, destilado na presença de Na e benzofenona);
- Hexano (Braskem, >98 % de pureza, destilado na presença de Na e benzofenona).

4.1.3 Gases

- Nitrogênio (White Martins, N50 ultrapuro);
- Etileno (White Martins, >99,9 % de pureza).

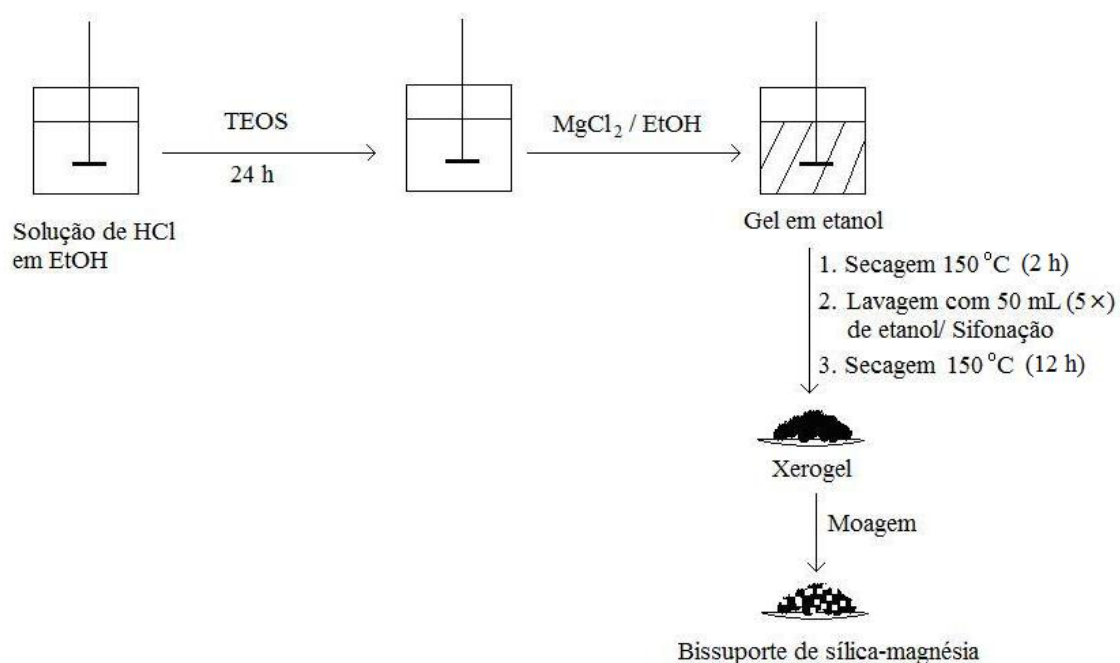
4.1.4 α -olefinas

- 1-Octeno (Merk, 99 % de pureza, destilado na presença de Na e benzofenona);
- 1-Deceno (Merk, 99 % de pureza, destilado na presença de Na e benzofenona).

4.2 Síntese dos suportes catalíticos

4.2.1 Síntese dos bissuportes catalíticos de sílica-magnésia através da rota sol-gel em meio ácido

Foram preparados bissuportes de sílica-magnésia através do método sol-gel hidrolítico em condições ácidas a partir de TEOS e cloreto de magnésio nas razões molares entre 1:0 e 0:1. A rota de preparação está ilustrada no Esquema 5.



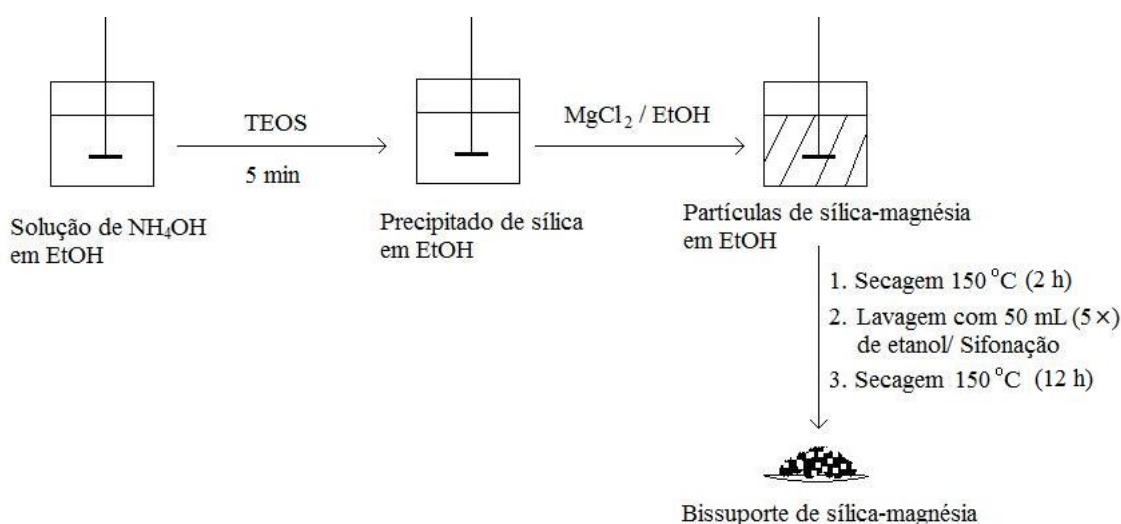
Esquema 5

Em uma preparação típica, 20 mL de TEOS foram adicionados a 400 mL de uma solução alcoólica preparada pela diluição de 60 mL de ácido clorídrico 0,2 M em 340 mL de etanol. A suspensão foi deixada sob agitação mecânica de 250 rpm por 24 h. Após esse período, foram adicionados 1,8 g de cloreto de magnésio diluído em 20 mL de etanol. A suspensão foi deixada sob agitação mecânica até a gelificação (24 h), secada a uma temperatura de 150 °C por 2 h e submetida a cinco ciclos de lavagem com alíquotas de 50 mL de etanol e sifonação. A secagem do gel foi realizada a uma

temperatura de 150 °C por 12 h. Após essa etapa, o xerogel foi moído para a obtenção do bissuporte de sílica-magnésia na forma de pó.

4.2.2 Síntese dos bissuportes catalíticos de sílica-magnésia através da rota sol-gel em meio básico

As sínteses dos bissuportes de sílica-magnésia pelo método sol-gel em meio básico foram realizadas a partir de TEOS e cloreto de magnésio, através do método desenvolvido por Stöber [28]. A rota de preparação está ilustrada no Esquema 6.

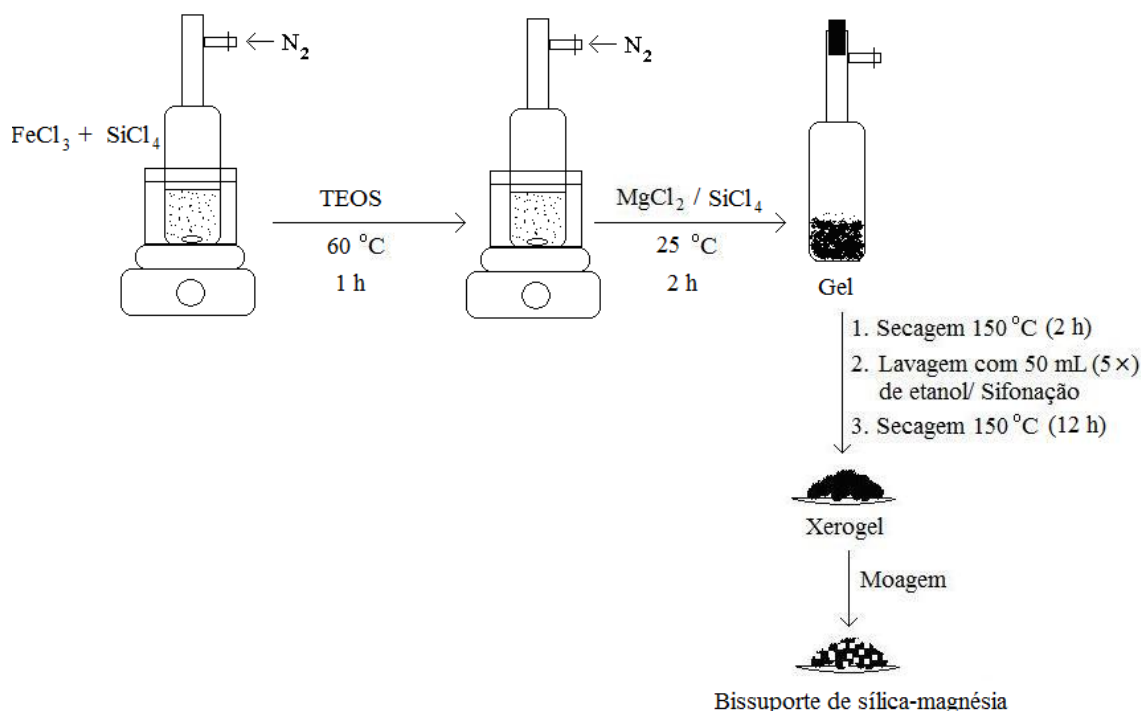


Esquema 6

Em uma preparação típica, 2 mL de TEOS foram adicionados a 400 mL de uma solução alcoólica preparada pela diluição de 60 mL de hidróxido de amônio concentrado em 340 mL de etanol. A suspensão foi deixada sob agitação mecânica de 250 rpm por 5 min, quando ocorreu a formação de um precipitado branco. Após esse período, foi adicionado 0,18 g de cloreto de magnésio diluído em 20 mL de etanol. A suspensão foi deixada sob agitação mecânica por mais 48 h, secada a uma temperatura de 150 °C por 2 h e submetida a cinco ciclos de lavagem com alíquotas de 50 mL de etanol e sifonação. A secagem da suspensão de partículas de sílica-magnésia em etanol foi realizada a uma temperatura de 150 °C por 12 h.

4.2.3 Síntese dos bissuportes catalíticos de sílica-magnésia através da rota sol-gel não hidrolítica

Foram preparados xerogéis de sílica-magnésia pela rota não-hidrolítica a partir de TEOS, tetracloreto de silício e cloreto de magnésio, utilizando cloreto de ferro III como catalisador. As manipulações foram realizadas sob atmosfera inerte de nitrogênio, através da técnica de Schlenk. A rota de preparação está ilustrada no Esquema 7.



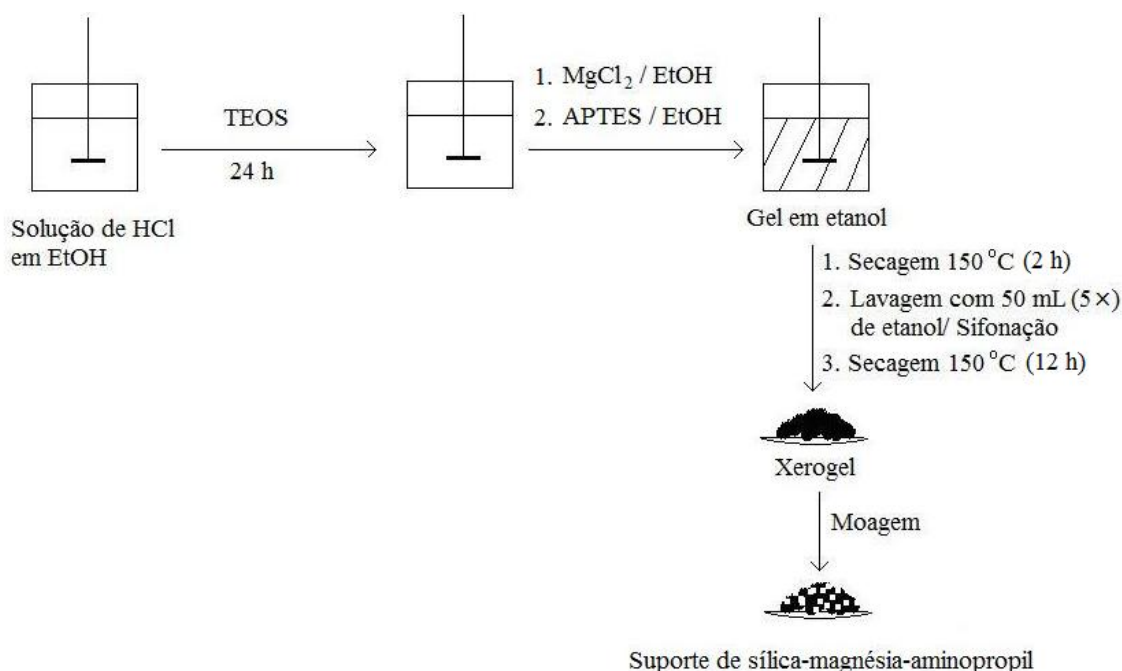
Esquema 7

Em uma preparação típica, 2 mL de TEOS foram adicionados a uma suspensão contendo 50 mg de cloreto férrico em 2 mL de tetracloreto de silício. A suspensão foi deixada sob agitação magnética em uma temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h. Após esse período, foi adicionado 0,6 g de cloreto de magnésio suspenso em 2 mL de tetracloreto de silício. A suspensão foi mantida por mais 2 h, que foi o período de formação do gel, secada a uma temperatura de $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h e submetida a cinco ciclos de lavagem com alíquotas de 50 mL de etanol e sifonação. A secagem do gel foi realizada a uma

temperatura de 150 °C por 12 h. Após essa etapa, o xerogel foi moído para a obtenção do bissuporte de sílica-magnésia na forma de pó.

4.2.4 Síntese dos suportes híbridos de sílica-magnésia-aminopropil

Foram preparados suportes híbridos de sílica-magnésia-aminopropil pela rota sol-gel hidrolítica em meio ácido, a partir de TEOS, cloreto de magnésio e APTES. A razão molar TEOS: $MgCl_2$ foi de 5: 1 para todos os xerogéis. As razões molares TEOS: APTES foram variadas entre 1:0 e 0:1. A rota de preparação está ilustrada no Esquema 8.



Esquema 8

Em uma preparação típica, 20 mL de TEOS foram adicionados a 400 mL de uma solução alcoólica preparada pela diluição de 60 mL de ácido clorídrico 0,2 M em 340 mL de etanol. A suspensão foi deixada sob agitação mecânica de 250 rpm por 24 h. Após esse período, foram adicionados 1,8 g de cloreto de magnésio diluído em 20 mL de etanol. Decorridos 5 min do instante de adição do cloreto de magnésio, foram adicionados 2 mL de APTES diluídos em 10 mL de etanol. A suspensão foi deixada sob

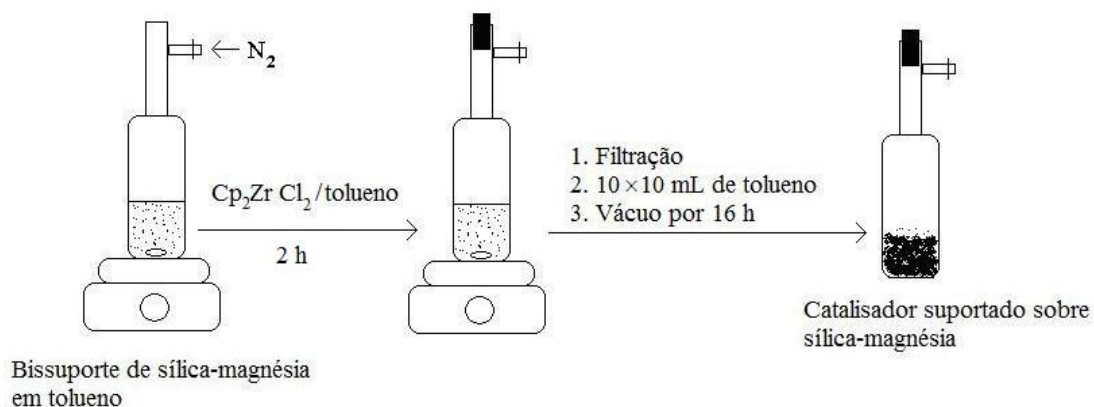
agitação mecânica até a gelificação (24 h), secada a uma temperatura de 150 °C por 2 h e submetida a cinco ciclos de lavagem com alíquotas de 50 mL de etanol e sifonação. A secagem do gel foi realizada a uma temperatura de 150 °C por 12 h. Após essa etapa, o xerogel foi moído para a obtenção do bissuporte de sílica-magnésia na forma de pó.

4.3 Preparação dos catalisadores suportados

Todas as manipulações foram realizadas sob atmosfera inerte de nitrogênio, através da técnica de Schlenk.

4.3.1 Grafting do catalisador Cp_2ZrCl_2 sobre os bissuportes de sílica-magnésia

Como suportes catalíticos para o catalisador comercial Cp_2ZrCl_2 foram utilizados bissuportes de sílica-magnésia preparados através do método sol-gel. Antes da imobilização, os suportes foram tratados a 450 °C sob vácuo por 12 h. A rota de preparação está ilustrada no Esquema 9.



Esquema 9

Os catalisadores suportados foram preparados através do método *grafting*. Em uma preparação típica, 3,0 g de bissuporte de sílica-magnésia foram suspensos em 10 mL de tolueno. A este suporte, foram adicionados 5,0 mL de uma solução contendo 388 mg de cloreto de bisciclopentadienilzircônio (IV) dissolvidas em 10 mL de tolueno. Essa massa de complexo adicionada equivale a 2,0 % em massa de Zr em relação ao

Em uma síntese típica, 1,0 g de suporte híbrido de sílica-magnésia-aminopropil foi suspensa em 10 mL de hexano. Essa suspensão foi resfriada a uma temperatura de 0 °C, quando foi efetuada a adição de 0,7 mL de uma solução 1,6 M de n- Butil-lítio em hexano. A reação foi mantida sob agitação magnética por 6 h na temperatura ambiente. Após esse período, o sólido foi decantado e o hexano removido por sifonação. Em seguida, o sólido foi suspenso em tolueno e foram adicionadas 230 mg de cloreto de ciclopentadieniltitânio (IV) em solução de tolueno. Essa massa de complexo adicionada equivale a 5,0 % em massa de Ti em relação ao suporte. A suspensão foi deixada sob agitação magnética à temperatura ambiente por 2 h, filtrada e lavada com dez alíquotas de 10 mL de tolueno. A secagem do catalisador suportado foi realizada sob vácuo por 16 h.

4.4 Caracterização dos suportes catalíticos

Os suportes catalíticos e os catalisadores suportados foram caracterizados por uma série de técnicas complementares, a saber: espectroscópicas, volumétricas, eletroquímicas, cromatográficas e térmicas. A maioria das análises foi realizada em equipamentos disponíveis na UFRGS. Aquelas realizadas em outras Instituições têm o local descrito no texto.

4.4.1 Espectrofotometria de absorção atômica de chama (FAAS)

Os suportes catalíticos foram analisados por espectrofotometria de absorção atômica no Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem (Triunfo, RS).

As análises foram realizadas em um espectrofotômetro de absorção atômica de chama da Perkin Elmer modelo 2100, empregando uma lâmpada de cátodo oco de Mg (Comprimento de onda de 285,2 nm). As amostras foram preparadas através de digestão ácida em solução contendo HCl e HNO₃ na proporção molar 1 : 1 em uma temperatura de 80°C por um período de 8 h.

4.4.2 Análise elementar (CHN)

As análises de CHN foram realizadas em triplicata em um analisador Perkin Elmer CHN, modelo 2400. A massa de amostra utilizada para cada análise foi em torno de 2 mg.

4.4.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

As análises foram realizadas em um espectrofotômetro FT-IR BOMEM modelo MB-102, acumulando 32 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} . O detector de mercúrio-cádmio-telúrio (MCT) foi resfriado com nitrogênio líquido para as análises. As amostras foram preparadas como pastilhas de aproximadamente 2 mm de espessura e 5 mm de diâmetro. A diluição de cerca de 1 % foi realizada com KBr. A mesma análise foi realizada para caracterização dos catalisadores suportados.

4.4.4 Espectroscopia no infravermelho por reflectância difusa (DRIFTS)

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro BOMEM modelo MB-102, acumulando 32 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} , em modo reflectância e convertidos para unidades de Kulbelka-Munk (K.M.). O detector de mercúrio-cádmio-telúrio (MCT) foi resfriado com nitrogênio líquido para as análises. A amostra em pó foi transferida para o porta-amostras e acoplada ao equipamento sob atmosfera de argônio. As medidas de DRIFTS foram realizadas à temperatura ambiente. A mesma análise foi realizada para caracterização dos catalisadores suportados.

4.4.5 Espectroscopia Raman (FT-Raman)

Os suportes catalíticos foram analisados por espectroscopia Raman no Departamento de Química da Universidade McGill (Montreal, Canadá). As análises de FT-Raman foram realizadas em um espectrômetro Renishaw InVia usando um laser de 785 nm. O programa Renishaw WiRE 2.0 foi utilizado para aquisição e processamento

dos dados. A mesma análise foi realizada para caracterização dos catalisadores suportados.

4.4.6 Espectroscopia de NMR de ^{29}Si e ^{13}C no estado sólido

Os suportes catalíticos foram analisados por ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^{29}Si no estado sólido no Departamento de Química da Universidade McGill (Montreal, Canadá). As amostras foram colocadas em um rotor de zircônia e analisadas no equipamento Chemanetics CMX300 (300 MHz). Foram utilizadas as estratégias de polarização cruzada (CP) e rotação em ângulo mágico (MAS) para a obtenção de espectros com melhor qualidade. As amostras foram analisadas com velocidade de rotação 4000 Hz no ângulo mágico ($54^{\circ}44'$). O intervalo entre pulsos foi variado de 2 a 5 s e o tempo de contato, entre 2 e 4 ms. A frequência do ^{13}C e do ^{29}Si para polarização cruzada foi 75,3 e 59,5 MHz, respectivamente. A mesma análise foi realizada para caracterização dos catalisadores suportados.

4.4.7 Espectrometria de massas por deionização assistida de matriz por laser e detector de tempo de voo (MALDI-TOF-MS)

As medidas foram efetuadas em um espectrômetro de massas MALDI Q-Tof Premier (Waters Ins.), usando laser de Nd:YAG (355 nm) operando a 200 Hz. As amostras foram preparadas em suspensão e analisadas em triplicata. Para o espectro de calibração foi utilizado polietileno glicol com m/z na faixa de 400 a 3000. A energia de colisão foi de 10 eV e a energia do laser de 200 a.u. Uma série de matrizes foi testada. Entretanto, como reportado na literatura, uma melhor caracterização foi obtida na ausência da matriz devido à existência de um forte grupo cromóforo já presente nos metallocenos.[29] A mesma análise foi realizada para caracterização dos catalisadores suportados.

4.4.8 Espectroscopia fotoeletrônica de Raios X (XPS)

As medidas de XPS foram realizadas em um equipamento Omicron-SPHERA, empregando radiação Mg/K α (1253,6 eV) e operando a 225 W. O espectro investigativo foi obtido com uma energia de passo de 50 eV. As regiões do Si (2p) e do Mg (1s) foram analisadas com alta resolução (energia de passo de 10 eV). O ângulo de detecção dos fotoelétrons, em relação à normal da amostra, foi fixado como 0 °C para todas as medidas. O sinal do C (1s) em 285 eV, proveniente do carbono adventício, foi utilizado como referência. A análise numérica dos picos foi realizada utilizando o programa Multipack, fornecido pelo fabricante, que avalia a área do pico e utiliza tabelas com fatores de sensibilidade para a análise quantitativa. A mesma análise foi realizada para caracterização dos catalisadores suportados. Para essas medidas, as regiões do Zr (3d^{5/2}) ou Ti (3d^{5/2}) foram analisadas com alta resolução (energia de passo de 10 eV).

4.4.9 Difração de raios X (XRD)

As análises de difração de raios X dos suportes foram realizadas em um difratômetro modelo D5000 da Siemens, disponível no Instituto de Física da UFRGS, empregando um filtro de Ni e radiação Cu K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). A faixa de 2 Θ utilizada nas análises foi de 10-40 °.

4.4.10 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA foram realizadas em um analisador Universal V2.6 D (TA Instruments). As amostras foram aquecidas de 0 a 1000 °C em uma taxa de 20 °C min⁻¹ sob ar atmosférico.

4.4.11 Porosimetria de adsorção-desorção de N₂

O equipamento utilizado nas análises porosimétricas foi um analisador Gemini 2375 da Micromeritics trabalhando com adsorção de N₂ (T= 77, 30K). O pré-tratamento

das amostras (100-200 mg) foi realizado sob vácuo (10^{-1} bar) a uma temperatura de 100 °C por 48 h. As áreas específicas foram determinadas através do método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). Os diâmetros de poros foram calculados pelo método de Barret-Joyner-Halenda (BJH). A mesma análise foi realizada para caracterização dos catalisadores suportados.

4.4.12 Porosimetria de Hg

As análises de porosimetria de mercúrio dos suportes foram realizadas em um porosímetro Poresizer 9320 da Micromeritics, disponível na Braskem. O pré-tratamento das amostras (100-200 mg) foi realizado sob vácuo (10^{-1} bar) a uma temperatura de 100 °C por 48 h.

4.4.13 Espalhamento de Raios X em baixo ângulo (SAXS)

As amostras foram analisadas por SAXS no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, SP, Brasil). Foi utilizado Raios X com comprimento de onda igual a 1,488 Å e razão detector/canal igual a 0,158. Um detector CCD posicionado a 1500 mm da amostra foi utilizado para capturar imagens bidimensionais (2D) com resolução de 2048×2048 pixels. Os dados coletados foram corrigidos pelo arquivo de homogeneidade do detector e normalizados levando-se em conta o decréscimo na intensidade do feixe de Raios X durante a análise. As sílicas foram analisadas diretamente em um porta-amostra fechado com fita Kapton[®]. As imagens 2D foram transformadas em curvas de SAXS usando o programa FIT-2D.

A análise dos dados de SAXS foi efetuada utilizando a rotina de avaliação Irena [30], implementada no programa Igor Pro (WaveMetrics, Portland, USA). O ajuste unificado de múltiplos níveis foi utilizado para descrever um ou dois níveis de organização estrutural evidentes nos estados de espalhamento.[31-32] Neste modelo, o

espalhamento resultante de cada nível estrutural é a soma de uma forma de Guinier exponencial e uma cauda descrita pela Lei das Potências estruturalmente limitada. A equação geral, representando qualquer número de níveis pode ser escrita como [31-32]:

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

onde n é o número de níveis estruturais observados, G é um pré-fator de Guinier, R_g é o raio de giro e B é um pré-fator específico do decaimento da lei de potência.

4.4.14 Microscopia eletrônica de varredura-Espectroscopia de emissão de Raios X por dispersão em energia (SEM-EDX)

As análises de SEM e SEM-EDX foram realizadas em equipamentos JEOL JSM/6060 e JEOL JSM/5800, respectivamente. Cada amostra foi preparada pela deposição de uma suspensão de sílica/etanol em um suporte de alumínio (*stub*) e posterior metalização com ouro. A mesma análise foi realizada para caracterização dos catalisadores suportados.

4.4.15 Microscopia confocal de varredura a laser (CSLM)

Para as análises de microscopia confocal e fluorescência molecular, os suportes de sílica-magnésia-aminopropil foram enxertados com ácido 1-pirenobutírico (PBA), conforme o protocolo descrito na referência 33. Nesses experimentos, o PBA desempenha o papel de molécula sonda fluorescente para os grupos aminopropilsilano na superfície dos suportes híbridos. Em uma preparação típica, 300 mg de suporte híbrido e PBA em excesso foram dispersos em 25 mL de tolueno. A reação foi deixada em agitação magnética e refluxo por um período de 8 h. Após a reação, o material foi filtrado, lavado com dez alíquotas de 10 mL de tolueno e seco sob vácuo até apresentar massa constante.

As análises das amostras de sílica-magnésia-aminopropil enxertadas com PBA foram realizadas em um microscópio confocal de varredura a laser Olympus, modelo FluoView FV1000. As imagens foram adquiridas um intervalo espectral entre 350 e 550 nm. As amostras foram depositadas sobre uma lâmina de vidro, embebidas em nujol, e, então, cobertas com uma lamínula de vidro. A lamínula foi fixada à lâmina pela utilização de esmalte transparente.

4.4.16 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

As análises de TEM foram realizadas em um microscópio JEOL JSM-1220 operando a 120 kV. Para a análise, as amostras foram previamente suspensas em acetona através de banho de ultrassom por 30 min e então, depositadas nos *grides* de TEM.

4.4.17 Microscopia de força atômica (AFM)

Imagens das superfícies dos suportes foram obtidas usando um microscópio de força atômica Nanoscope IIIa[®] da Digital Instruments Co., usando técnica de modo contato com sondas de nitreto de silício. O programa WSM 4.0 da Nanotec Eletronic S.L. foi usado no tratamento das imagens. As amostras foram pastilhadas sob forma de discos com 16 mm² para a análise.

4.4.18 Espectroscopia de fluorescência molecular

Os espectros de fluorescência molecular dos suportes híbridos de sílica-magnésia-aminopropil enxertados com PBA foram obtidos em um espectrofluorímetro Hitachi modelo F-4500, utilizando uma lâmpada de xenônio com potência de 150 W. Todos os espectros foram coletados pela excitação dos materiais fluorescentes em um comprimento de onda de 330 nm. As amostras foram analisadas diretamente na forma de pó.

4.4.19 Teste de Hammett

A acidez dos suportes foi investigada através do uso de indicadores ácido-base de Hammett, conforme o protocolo descrito na referência 26. Em um ensaio típico, 100 mg de suporte foram ativados a 150 ou 450 °C sob vácuo por 8 h. O suporte foi, então, suspenso em 2 mL de tolueno seco em um *vial*. Aproximadamente 100 µL de uma solução 0,2 % (p/p) contendo um indicador de Hammett foram adicionados à suspensão de sílica em tolueno. A mudança de coloração foi avaliada após 10 min. A Figura 1 ilustra um ensaio de acidez para o bissuporte de sílica-magnésia sintetizado na razão molar TEOS:MgCl₂ de 5:1.



Figura 1. Ensaio de acidez de Hammett para o bissuporte de sílica-magnésia sintetizado na razão molar TEOS : MgCl₂ de 5:1.

4.5 Caracterização dos catalisadores suportados

4.5.1 Espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS)

Os teores de metal (Zr ou Ti) em relação à sílica nos catalisadores foram determinados por RBS usando feixe de He⁺ com energia de 2 MeV incidindo sobre pastilhas homogêneas de amostra dos pós dos catalisadores suportados. Durante as análises, a pressão na câmara foi mantida em 10⁻⁷ mbar usando bombas turbomoleculares. O método é baseado na determinação do número e da energia de

partículas detectadas, que são elasticamente espalhadas pelo núcleo do átomo alvo. O equipamento é composto por um acelerador Tandetron 4130 HC (High Voltage Engineering Europa B.V.), sistema montado no Instituto de Física da UFRGS.

4.5.2 Espectroscopia no ultravioleta-visível por reflectância difusa (UV-Vis-DRS)

As análises de UV-Vis-DRS dos catalisadores suportados foram realizadas sob atmosfera inerte de N_2 em um espectrofotômetro Cary 100 da Varian operando em modo reflectância na faixa de comprimento de onda de 200 a 600 nm. As amostras foram analisadas diretamente em forma de pó em uma célula de quartzo.

4.5.3 Voltametria diferencial de pulso (VDP)

As medidas de voltametria diferencial de pulso (VDP) foram realizadas em um potenciostato/galvanostato (PARC, modelo 273). Todos os experimentos foram conduzidos em uma célula com três eletrodos. O eletrodo contendo o catalisador metaloceno ($S = 0,152 \text{ cm}^2$) foi utilizado como eletrodo de trabalho. Esse eletrodo consistiu de um corpo de PVC contendo um disco de grafite, onde foi suportada a pasta de carbono. A pasta de carbono foi preparada através da mistura de grafite de alta pureza (Fisher Scientific) com o catalisador metaloceno na proporção de 9:1,5 (p/p). Um eletrodo de Ag/AgCl foi usado como eletrodo de referência e um fio de Pt como eletrodo auxiliar. Uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $NaBF_4$ ou solução tampão de concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, resultante da mistura de ácido acético, ácido fosfórico e ácido bórico, foram utilizadas como eletrólito suporte. Os valores de pH da solução tampão foram ajustados através da adição de NaOH. Todas as soluções foram desaeradas através de borbulhamento contínuo de argônio.

4.6 Reações de polimerização de etileno

As reações de polimerização de etileno utilizando o catalisador Cp_2ZrCl_2 imobilizado nos diferentes bissuportes de sílica-magnésia 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 foi montado e aquecido sob atmosfera de argônio para remoção do ar. Foram transferidos 0,2 L de hexano seco para seu interior e adicionados 5 mL de solução de TEA (10 % (p/p) 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 purgado para a remoção de gás inerte. Após a purga, procedeu-se à adição de volume de solução de MAO (7 % (p/p) em Al) em função da relação Al/Zr calculada, seguido do volume de catalisador suficiente para uma quantidade de matéria de 5×10^{-6} mol, usada em todas as reações. Passado período de 1 h, 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 destilada, sucessivas vezes até a eliminação do tolueno e resíduos catalíticos. O polímero retido no filtro foi seco sob vácuo a 40 °C e 10^{-1} bar, até apresentar massa constante.

As reações de polimerização de etileno utilizando os catalisadores metallocenos suportados através da imobilização do CpTiCl_3 sobre suportes híbridos de sílica-magnésia-aminopropilsilano foram realizadas em um reator de aço inoxidável da marca Parr® com 0,15 L de capacidade, equipado com controlador de temperatura e agitação mecânica. O volume de tolueno utilizado nas reações foi de 0,1 L. A pressão de etileno

e a temperatura de reação foram de 1,5 bar e 40 °C, respectivamente. Em um experimento típico, o reator foi aquecido a 110 °C sob vácuo durante um período de 1 h para remoção de traços de água. Após o aquecimento, o reator foi resfriado para uma temperatura de 40 °C e foram adicionados 100 mL de tolueno seco. O reator foi pressurizado com eteno e purgado para a remoção de gás inerte. Após a purga, procedeu-se à adição de volume de uma solução preparada pela mistura de MAO com TEA, em função da relação Al/Ti calculada, seguido do volume de catalisador suficiente para uma quantidade de matéria de Ti de 5×10^{-6} mol, usada em todas as reações. Passado período de 1 h, 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 destilada, sucessivas vezes até à eliminação do tolueno e resíduos catalíticos. O polímero retido no filtro foi seco sob vácuo a 40 °C e 10^{-1} bar, até apresentar massa constante.

4.7 Reações de copolimerização de etileno com α -olefinas

As α -olefinas utilizadas no presente trabalho foram 1-octeno e 1-deceno. As reações de copolimerização de etileno com α -olefinas utilizando os catalisadores metallocenos suportados através da imobilização do CpTiCl_3 sobre suportes híbridos de sílica-magnésia-aminopropilsilano foram realizadas em um reator de aço inoxidável da marca Parr[®] com 0,15 L de capacidade, equipado com controlador de temperatura e agitação mecânica. O volume de tolueno utilizado nas reações foi de 0,1 L. A pressão de etileno e a temperatura de reação foram de 1,5 bar e 40 °C, respectivamente. Em um experimento típico, o reator foi aquecido a 110 °C sob vácuo durante um período de 1 h para remoção de traços de água. Após o aquecimento, o reator foi resfriado para uma temperatura de 40 °C e foram adicionados 0,1 L de tolueno seco. O reator foi pressurizado com eteno e purgado para a remoção de gás inerte. Após a purga,

procedeu-se a adição de 10 mL de α -olefina. Em seguida, efetuou-se a adição de um volume de uma solução preparada pela mistura de MAO com TEA, em função da relação Al/Ti calculada, seguido do volume de catalisador suficiente para uma quantidade de matéria de Ti de 5×10^{-6} mol, usada em todas as reações. Passado período de 1 h, 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 destilada, sucessivas vezes até a eliminação do tolueno e resíduos catalíticos. O polímero retido no filtro foi seco a temperatura ambiente, até apresentar massa constante.

4.8 Caracterização dos polímeros

4.8.1 Calorimetria de varredura diferencial (DSC)

As análises foram feitas em um Calorímetro DSC-4 da Perkin-Elmer usando taxas de aquecimento e resfriamento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ na faixa de temperatura de 30-160 $^\circ\text{C}$. O ciclo de aquecimento foi efetuado duas vezes, mas só o resultado da segunda varredura foi considerado, para evitar influência da história térmica e mecânica das amostras.

4.8.2 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A massa molar média e a polidispersão dos polímeros foram determinadas por cromatografia de permeação em gel (GPC) a alta temperatura usando um cromatógrafo 150 CV da Waters equipado com detector de índice de refração e três colunas (Styragel HT3, HT5 e HT6E). As corridas foram realizadas com aproximadamente 2 mg de amostra (em solução de 1,2,4-triclorobenzeno) a 140 $^\circ\text{C}$ com fluxo de 1 mL min^{-1} de 1,2,4-triclorobenzeno (TCB). As colunas foram calibradas com padrões de PS, PEBD e PP.

4.8.3 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

As análises dinâmico-mecânicas dos polímeros foram feitas em um equipamento T.A. Instruments, modelo Q800 V7.0 Build 113. As amostras foram cortadas com geometria retangular (comprimento, largura, espessura). O tipo de porta amostra foi *clamp tension* para filmes. A máquina foi operada em modo tensão nas frequências de 1, 3 e 10 Hz. As amostras foram analisadas em uma variação de temperatura de -100 °C a 150 °C, com uma taxa de aquecimento de 3 °C min⁻¹.

4.8.4 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

As análises de SEM dos polímeros foram realizadas em um equipamento JEOL JSM/6060. Cada amostra foi preparada pela deposição do pó do polímero em um *stub* de alumínio e posterior metalização com ouro.

4.8.5 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹³C (¹³C NMR)

Os espectros de ¹³C NMR dos copolímeros de etileno com α -olefinas foram obtidos na temperatura de 80 °C, em um tempo de aquisição de 1,5 s, ângulo de pulso de 70 °C e tempo de relaxação de 5s, em um aparelho Varian XL-300 operando a 75 MHz. A solução de copolímero para análise foi preparada pela solubilização de 40 mg de amostra em o-diclorobenzeno e benzeno deuterado.

4.9 Teste de lixiviação

O teste de lixiviação é realizado com o objetivo de avaliar se o cocatalisador utilizado na ativação do catalisador metalloceno suportado resulta ou não na lixiviação do complexo metalloceno para o meio reacional, levando a um sistema catalítico não suportado. Nesse teste, o catalisador suportado é ativado com a mesma quantidade de cocatalisador utilizado nas polimerização e depois filtrado. O líquido resultante da filtração é então avaliado na reação de polimerização do etileno. No caso da

polimerização não produzir polímero, pode-se afirmar que o resultado do teste de lixiviação foi negativo.

Em um teste típico, a mesma quantidade de catalisador suportado ($\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{sílica-magnésia}$) usada nas polimerizações foi misturada com uma solução de MAO em 0,15 L de tolueno ($\text{Al/M} = 500$) e agitada na temperatura de 60 °C por 1h. A suspensão foi filtrada e o líquido foi transferido para o reator de polimerização. A polimerização foi realizada sob pressão atmosférica de etileno a uma temperatura de 60 °C por 1h na razão $\text{Al/M} = 1000$, utilizando MAO como cocatalisador. O mesmo teste foi realizado para os catalisadores metallocenos suportados através da imobilização do CpTiCl_3 sobre suportes híbridos de sílica-magnésia-aminopropilsilano, nas respectivas condições de polimerização.

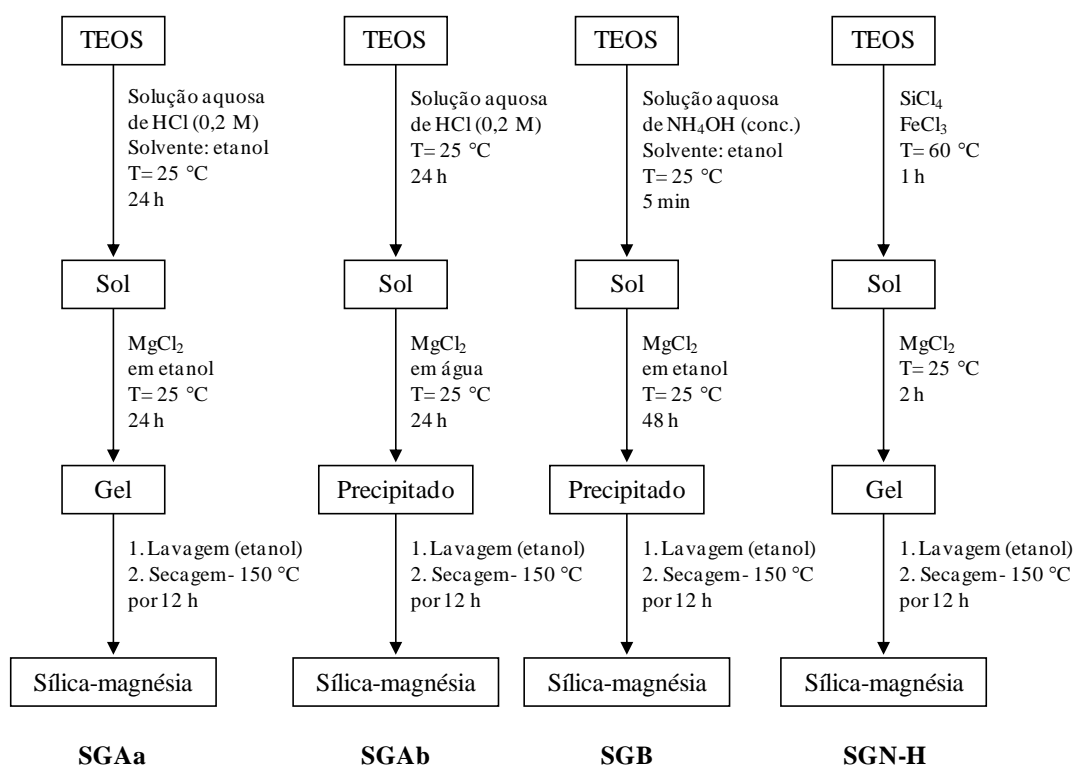
4.10 Modelagem molecular dos catalisadores por DFT

As otimizações de geometria e cálculos de frequência de todas as espécies foram realizados em nível de Teoria Funcional de Densidade usando o pacote B3LYP formado pelo ajuste de três parâmetros do potencial de correlação-troca sugerida por Becke [34] e pelo gradiente corrigido de correlação funcional de Lee, Yang e Parr [35]. O conjunto de base Dunning-Huzinaga DZ polarizado [36-37] foi utilizado para átomos de hidrogênio, carbono e nitrogênio. Para o titânio e átomos de silício, os elétrons da camada interna foram tratadas pelo potencial de núcleo efetivo LANL2DZ de Hay e Wadt [38-39] e os elétrons de valência foram explicitamente incluídos usando o conjunto de base DZ associado. O conjunto de base do átomo de silício foi complementado com uma polarização função d com expoente 0,85. Todos os cálculos foram realizados com o programa Gaussian 98 através de procedimentos e parâmetros padronizados.[40]

Capítulo 5. Bissuportes de sílica-magnésia: ajuste da acidez e das propriedades texturais

5.1 Efeito da rota sol-gel nas propriedades texturais e morfológicas

Com o objetivo de investigar o efeito da rota de síntese através do método sol-gel de bissuportes à base de sílica-magnésia nas propriedades texturais e morfológicas dos materiais resultantes, um estudo exploratório foi realizado, envolvendo a síntese de óxidos mistos de sílica-magnésia por quatro rotas sintéticas, a saber: rota ácida **a** (**SGAa**), rota ácida **b** (**SGAb**), rota básica (**SGB**) e rota não-hidrolítica (**SGN-H**). O Esquema 11 apresenta fluxogramas simplificados dessas rotas de preparação.



Esquema 11

A rota SGAa é uma rota hidrolítica que utiliza HCl como catalisador e etanol como solvente. De acordo com a literatura, sílicas preparadas por essa rota apresentam elevada área específica (100-700 m²/g).[41] Cabe salientar que suportes com áreas específicas mais elevadas resultam potencialmente em sistemas catalíticos suportados com maiores teores de catalisador imobilizado.[42] A rota SGAb é também hidrolítica que utiliza HCl como catalisador, porém, sem etanol como solvente. Nesse caso, o objetivo é gerar uma emulsão entre o tetraetoxisilano (TEOS) e a água. Segundo a literatura, a síntese sol-gel por emulsão água/óleo gera sílica com morfologia esférica e com tamanho de partícula entre 50 e 100 µm.[43] A rota SGB é a rota conhecida de Stöber, que é uma rota hidrolítica que utiliza NH₄OH como catalisador e etanol como solvente. Nessa rota, as concentrações de catalisador e água são ajustadas para evitar a formação do gel e acarretar a precipitação de partículas de sílica com morfologia esférica e com tamanho de partícula entre 0,2 e 2 µm.[28] Cabe mencionar que a esfericidade das partículas é uma característica importante em um suporte para polimerização de olefinas, visto que na maioria dos casos, o suporte exerce uma função de molde para o crescimento das partículas poliméricas, controlando o tamanho e a morfologia das mesmas.[5] Finalmente, a rota SGN-H é uma rota não-hidrolítica que utiliza FeCl₃ como catalisador e TEOS e SiCl₄ como precursores da rede de sílica. Como a formação de sílica ocorre através de um mecanismo não-hidrolítico, essa rota é adequada para a síntese *in situ do* catalisador metalloceno suportado.[44] Então, essas quatro rotas descritas são potenciais para a investigação e para o desenvolvimento de suportes catalíticos.

Geralmente, a síntese de óxidos mistos de sílica-magnésia é realizada a partir da co-hidrólise e condensação do TEOS com o etóxido de magnésio (Mg(OEt)₂).[45] Contudo, o Mg(OEt)₂ é extremamente reativo e sensível à umidade, luz e calor, o que

dificulta seu armazenamento e controle no processo. Alternativamente, é possível usar um sal de Mg como fonte para a rede de magnésia.[46] Portanto, no presente estudo, os bissuportes de sílica-magnésia foram preparados pela adição de $MgCl_2$ ao processo de síntese através das rotas descritas anteriormente. Nessa investigação do efeito da rota sintética, a razão molar inicial TEOS/ $MgCl_2$ empregada foi igual a 10.

A Tabela 2 apresenta os teores de Mg total, determinados por espectrofotometria de absorção atômica de chama (FAAS), e os rendimentos de síntese dos bissuportes de sílica-magnésia preparados pelas diferentes rotas sintéticas.

Tabela 2. Teores de Mg determinados por espectrofotometria de absorção atômica de chama (FAAS) e rendimentos de síntese para os bissuportes de sílica-magnésia preparados por diferentes rotas sintéticas.

Sistema	Teor de Mg total (%)	Rendimento (g)
SGAa	0,67	7,7
SGAb	0,87	3,0
SGB	7,34	1,2
SGN-H	6,36	1,6

De acordo com a Tabela 2, a variação da rota de preparação do bissuporte de sílica-magnésia resultou em sistemas com diferentes teores de Mg. Esses teores apresentaram-se na faixa de 0,6-7,5 %, sendo que as rotas SGB e SGAa foram as que resultaram em sistemas com maior e menor teor de Mg, respectivamente. É importante ressaltar que os sistemas foram submetidos a uma etapa de lavagem com água e etanol para a remoção de espécies fracamente adsorvidas. Então, os teores de Mg encontrados podem ser atribuídos a espécies quimicamente ligadas.

De modo a investigar as características estruturais dos bissuportes de sílica-magnésia, em termos de natureza das espécies, os mesmos foram caracterizados por

espectroscopia molecular no infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). O espectro de FTIR típico para esses sistemas, na região de 1600 a 400 cm^{-1} , é apresentado na Figura 2.

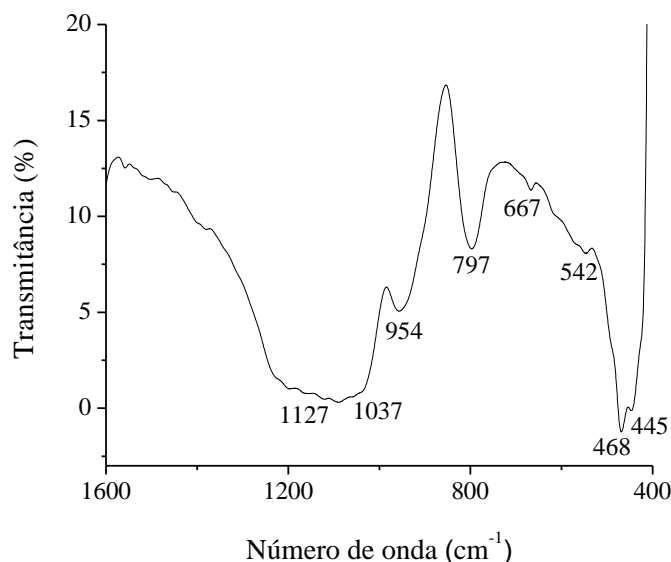


Figura 2. Espectro de FTIR do bissuporte de sílica-magnésia preparado pela rota SGAA. Região de 1600 a 400 cm^{-1} . Pastilha em KBr.

Na Figura 2, as bandas localizadas em 1127 e 1037 cm^{-1} podem ser atribuídas ao modo de estiramento assimétrico $\nu_{\text{as}}(\text{Si-O})$ dos grupos siloxano (Si-O-Si). A banda centrada em 954 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento simétrico $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O})$ dos grupos silanóis (Si-OH). A banda de deformação $\delta(\text{Si-O-Si})$ dos grupos siloxano aparece no espectro em 797 cm^{-1} . [47] A banda centrada em 667 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação dos grupos Si-OH e Mg-OH, como previamente reportado para silicatos de magnésio com estrutura lamelar. [48] A banda em 542 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento assimétrico $\nu_{\text{as}}(\text{Mg-O})$ ou ao modo de deformação $\delta(\text{Si-O-Si})$ da sílica. [49] A outra banda de deformação $\delta(\text{Si-O-Si})$ da sílica aparece em 468 cm^{-1} . [50] O ombro localizado em 445 cm^{-1} pode ser atribuído à deformação $\delta(\text{Mg-O-Mg})$ da magnésia. [51]

A técnica de FTIR demonstrou que houve formação de sílica e magnésia para todos os sistemas investigados, comprovando, portanto, a formação de bissuportes de sílica-magnésia. No entanto, essa técnica não permitiu verificar a existência da ligação química Si-O-Mg devido ao fato da banda estar localizada abaixo de 400 cm^{-1} , limite do espectrofotômetro utilizado.

Com o objetivo de investigar o efeito da rota sintética dos bissuportes de sílica-magnésia nas propriedades texturais dos materiais resultantes foram realizadas análises de porosimetria de Hg e adsorção de N_2 . Os resultados dessas análises são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Propriedades texturais determinadas por porosimetria de Hg e adsorção de N_2 dos bissuportes de sílica-magnésia preparados pelas diferentes rotas sintéticas.

Sistema	S (m^2/g)	Dp (Å)	S _{BET} (m^2/g)	Dp _{BJH} (Å)
SGAa	68	500	423 ± 6	30
SGAb	26	400	112 ± 5	51
SGB	5	600	67 ± 1	72
SGN-H	58	800	190 ± 3	83

De acordo com a Tabela 3, as áreas específicas (S) dos bissuportes de sílica magnésia, determinadas por porosimetria de Hg, apresentaram-se na faixa de 5-68 m^2/g . A rota SGAa foi a que resultou em um sistema com maior valor de área específica (S). Por outro lado, o menor valor de área específica (S) foi obtido para o sistema preparado pela rota SGB. A rota SGAb produziu um bissuporte com área específica (S) de 26 m^2/g e a rota SGN-H (S) de 58 m^2/g . Os diâmetros médio de poros (Dp) ficaram compreendidos entre 500-800 Å , valores que, segundo a IUPAC, estão na faixa de macroporos.[52] Cabe salientar que a técnica de porosimetria de Hg permite somente a determinação da área específica referente à média dos macroporos presentes no material

analisado, sendo que poros menores são desconsiderados no cálculo da área resultante.[52] Portanto, as baixas áreas específicas observadas para os bissuportes de sílica-magnésia poderiam ser atribuídas à baixa porosidade dos materiais preparados nessas condições experimentais ou à presença de poucos macroporos em relação à micro- e mesoporos. Os bissuportes foram, então, caracterizados por adsorção de N_2 . Esses resultados também são mostrados na Tabela 3. As áreas específicas (S_{BET}) determinadas por adsorção de N_2 apresentaram-se na faixa de 67-423 m^2/g e foram superiores àquelas determinadas por porosimetria de Hg. Esse resultado significa que os bissuportes apresentam uma grande quantidade de meso- e microporos em relação a macroporos. Os diâmetros médio de poros ($D_{p_{BJH}}$), determinados por adsorção de N_2 , apresentaram-se na faixa de 30-83Å.

De maneira a investigar o efeito da rota de preparação na morfologia das partículas dos bissuportes de sílica-magnésia foram realizadas análise de microscopia eletrônica de varredura (SEM). As imagens obtidas por meio dessa técnica são apresentadas na Figura 3.

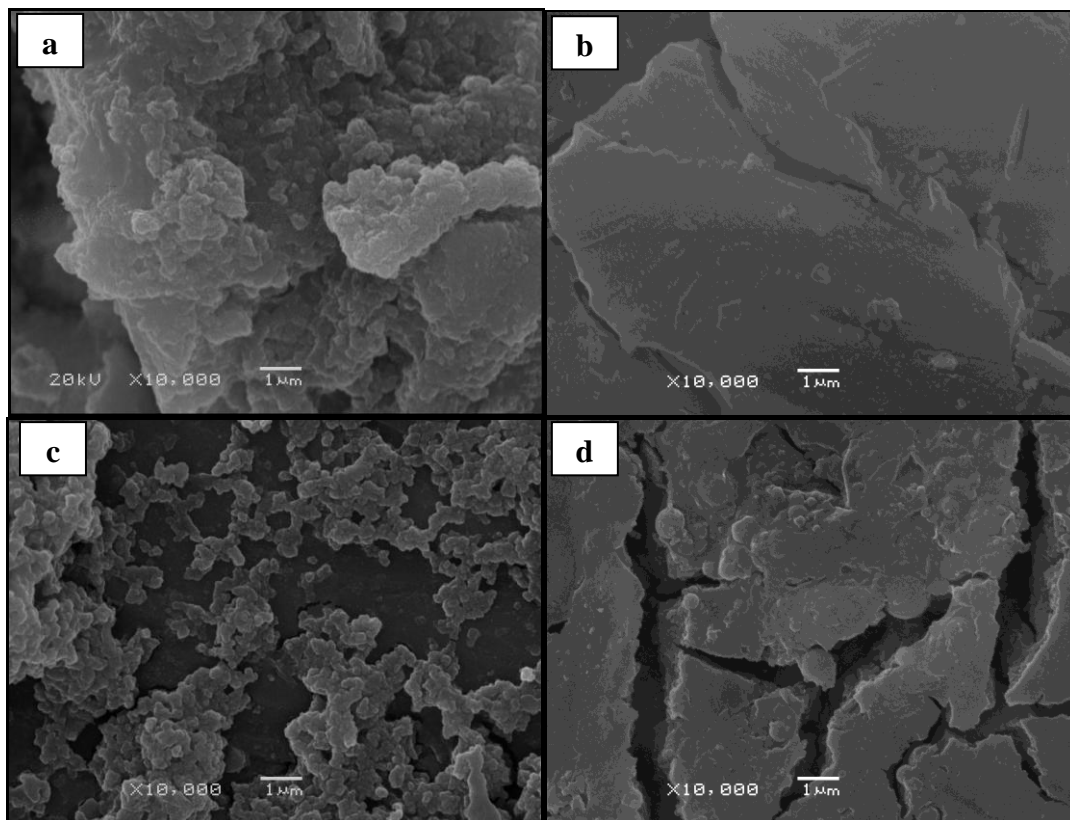


Figura 3. Imagens de SEM para os bissuportes de sílica-magnésia preparados pelas diferentes rotas: (a) SGAA; (b) SGAB; (c) SGB e (d) SGN-H. Magnificação de 10.000 \times .

De acordo com as imagens de SEM da Figura 3, os bissuportes de sílica-magnésia apresentaram diferentes morfologias, dependendo da rota sol-gel utilizada. Pela análise da Figura 3a, pode-se observar que o sistema preparado pela rota SGAA apresentou aglomerados de partículas com morfologia granular e tamanho inferior a $1\mu\text{m}$. A rota SGAB, entretanto, resultou em um sistema com partículas de morfologia granular e com tamanho maior que $20\mu\text{m}$ (Figura 3b). Essa rota foi escolhida para investigação devido ao fato de, segundo a literatura, produzir partículas esféricas de sílica de tamanho entre 50 e $100\mu\text{m}$. [43] Contudo, a presente investigação mostrou que a adição de MgCl_2 ao método de síntese não resulta em um bissuporte de sílica-magnésia com morfologia esférica. Para o sistema preparado pela rota SGB pode-se observar, na Figura 3c, agregados de partículas com tamanho inferior a $1\mu\text{m}$ e

morfologia mais esférica que as obtidas pelos outros sistemas. A rota SGN-H resultou em um sistema com aglomerados de partículas de morfologia granular, semelhantes às que constituem o sistema preparado pela rota SGAA (Figura 3d). Complementarmente à técnica de SEM, os sistemas foram também caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). As imagens de TEM para os bissuportes de sílica-magnésia preparados pelas diferentes rotas sol-gel são apresentadas na Figura 4.

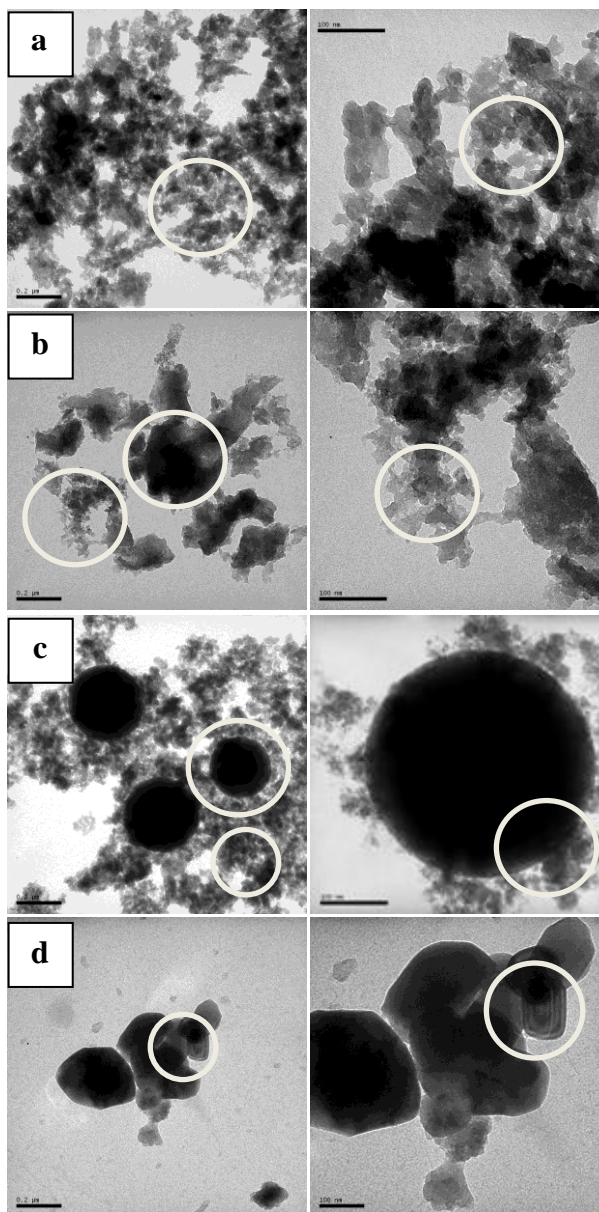


Figura 4. Imagens de TEM para os bissuportes de sílica-magnésia preparados pelas diferentes rotas: (a) SGAA; (b) SGAb; (c) SGB e (d) SGN-H. Magnificações de 100.000 e 300.000 \times . Em detalhe, as regiões discutidas no texto.

De acordo com a Figura 4, a rota sol-gel de preparação influenciou a morfologia e a textura dos grãos de sílica-magnésia. Para as rotas SGAA e SGAB, a textura e a morfologia dos grãos são bastante distintas quando se comparam as imagens obtidas em ampliações de $100.000 \times$. No caso da sílica-magnésia sintetizada pela rota SGAA (Figura 4a), pode-se observar uma textura formada por agregados de partículas de tamanho nanométrico. Para a sílica-magnésia preparada através da rota SGAB (Figura 4b), detectam-se dois domínios distintos, um formado por partículas densas de tamanho micrométrico e o outro formado pela sobreposição de partículas nanométricas. Para o sistema preparado pela rota SGB (Figura 4c), podem-se notar partículas de morfologia esférica e agregados nanométricos. Finalmente, para o sistema preparado pela rota SGN-H (Figura 4d), uma sobreposição de estruturas lamelares pode ser visualizada.

Com o objetivo de investigar o efeito da rota sol-gel na eficiência dos bissuportes de sílica-magnésia para a imobilização de metalocenos, em termos de atividade catalítica, os diferentes sistemas foram utilizados na imobilização do catalisador comercial Cp_2ZrCl_2 . Esse catalisador foi escolhido para estudo preliminar de avaliação dos suportes, por ser o metaloceno mais estudado na literatura e, também, por seu baixo custo. A Tabela 4 apresenta as atividades catalíticas em polimerização do etileno para os diferentes catalisadores suportados e as temperaturas de fusão e cristalinidade dos polietilenos resultantes. Na notação utilizada, Zr/SGAA representa um sistema preparado através da reação de superfície entre o metaloceno (Cp_2ZrCl_2) e o bissuporte de sílica-magnésia, previamente sintetizado pela rota sol-gel ácida **a**.

Tabela 4. Atividades catalíticas em polimerização do etileno para os diferentes catalisadores suportados e as temperaturas de fusão e cristalinidade dos polietilenos resultantes.

Sistema	Atividade (kg PE (mol de Zr h atm) ⁻¹)	Tm (°C)	Xc (%)
Zr/SGAa	3600	134	55
Zr/SGAb	3270	133	42
Zr/SGB	2290	134	51
Zr/SGN-H	3050	132	38

De acordo com a Tabela 4, as atividades dos sistemas preparados pela imobilização de Cp₂ZrCl₂ sobre bissuportes de sílica-magnésia, obtidos por diferentes rotas sol-gel, ficaram na faixa de 2290-3600 kg PE (mol de Zr h atm)⁻¹. O maior valor de atividade foi observado para o sistema Zr/SGAa, que pode ser parcialmente atribuída a maior área específica (S_{BET}) do suporte preparado pela rota ácida **a**. Em relação às propriedades físicas dos polímeros, os diferentes sistemas catalíticos produziram polietilenos com temperaturas de fusão (Tm) na faixa de 132-134 °C, que é característica de polietileno linear de alta densidade.[53] As cristalinidades (Xc) ficaram compreendidas entre 38 e 55 %.

A rota sol-gel de preparação dos bissuportes de sílica-magnésia influenciou o teor de Mg nos sistemas, que possivelmente, está relacionado com o rendimento da síntese. Conseqüentemente, as áreas específicas (S_{BET}) foram bastante distintas. Portanto, é necessário uma investigação sistemática do efeito do teor de Mg sobre as propriedades de acidez e texturais dos bissuportes de sílica-magnésia. Considerando que a maior atividade catalítica foi obtida para o sistema Zr/SGAa e que a rota ácida **a** produziu um bissuporte de sílica-magnésia com maior rendimento e área específica, essa rota (ácida **a**) foi escolhida para o desenvolvimento de catalisadores metallocenos

suportados sobre sílica-magnésia híbrida para a copolimerização do etileno com α -olefinas de cadeia longa.

5.2 Bissuportes de sílica-magnésia: efeito da razão molar inicial TEOS/MgCl₂ na acidez e nas propriedades texturais e morfológicas

Os xerogéis de sílica-magnésia foram sintetizados pela adição de MgCl₂ a um sol de sílica com pH= 2. Nessas condições, tempos de gelificação de aproximadamente 40 dias foram reportados na literatura para a síntese da sílica. Esse resultado foi atribuído à baixa taxa de condensação próximo ao ponto zero de carga (PZC) da sílica.[41] No presente trabalho, para todos os sistemas investigados, a formação do gel ocorreu em aproximadamente 48 h após a adição do TEOS. Essa diminuição no tempo de gelificação pode ser atribuída ao decréscimo do pH para 0,1 após a adição de MgCl₂, resultando em um aumento da taxa de condensação. Além disso, a adição de MgCl₂ aumenta as forças de interação entre as partículas e, conseqüentemente, a agregação.

O teor de Mg incorporado aos bissuportes de sílica-magnésia foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica em chama (FAAS) e por microscopia eletrônica de varredura-espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão em energia (SEM-EDX), como mostrado na Tabela 5. Na notação utilizada, o número que segue o sistema (SGAa) expressa a razão molar inicial TEOS/MgCl₂. Por exemplo, na síntese do sistema SGAa10 foi utilizado 0,1 mol de TEOS e 0,01 mol de MgCl₂.

Tabela 5. Teores de Mg para os bissuportes de sílica-magnésia, determinados por FAAS e por SEM-EDX.

Sistema	Teor de Mg total (%) ^a	% Mg/Si _{teórico}	% Mg/Si ^b
SGAa10	0,7	7,9	1,3
SGAa5	2,0	14,7	4,3
SGAa2	3,2	30,2	10,4
SGAa0,5	7,1	63,4	16,0

^a: Determinado por FAAS.

^b: Determinado por SEM-EDX.

De acordo com a Tabela 5, os teores de Mg total, determinados por FAAS, para os bissuportes de sílica-magnésia ficaram na faixa de 0,7 a 7,1 %. Esses valores foram inferiores aos teores de Mg/Si determinados por SEM-EDX, que apresentaram-se entre 1,3 e 16,0 %. Cabe salientar que a técnica de SEM-EDX determina o teor de Mg em uma região mais próxima da superfície do material, enquanto que a técnica de FAAS determina o teor de Mg total presente na amostra. Portanto, considerando os teores de Mg determinados pelas duas técnicas, pode-se afirmar que um parte do Mg encontra-se fixado na superfície dos bissuportes. Além disso, os valores de percentagem de Mg/Si, determinados por SEM-EDX, foram inferiores aos valores de percentagem de Mg/Si iniciais para todos os demais sistemas. Por exemplo, o percentual de Mg/Si, determinado para o sistema SGAa5, foi de aproximadamente 1/3 do percentual de Mg/Si inicial (teórico). Esse resultado sugere que parte da quantidade de MgCl₂ hidrolisada foi removida na etapa de lavagem. Para fins comparativos, xerogéis de sílica-magnésia com teor de Mg/Si na faixa de 4 a 7 %, preparados a partir de TEOS e Mg(OEt)₂, foram reportados na literatura. Contudo, na preparação desses sistemas não foram efetuadas etapas de lavagem.[54] Portanto, o teor de Mg/Si descrito da literatura pode ser atribuído às espécies quimicamente ligadas ou fisicamente adsorvidas,

enquanto o teor determinado no presente trabalho corresponde às espécies efetivamente ligadas quimicamente à rede.

A Figura 5 apresenta as imagens de mapeamento dos átomos de Mg e Si por SEM-EDX para os bissuportes de sílica-magnésia preparados em diferentes razões molares TEOS/ MgCl₂.

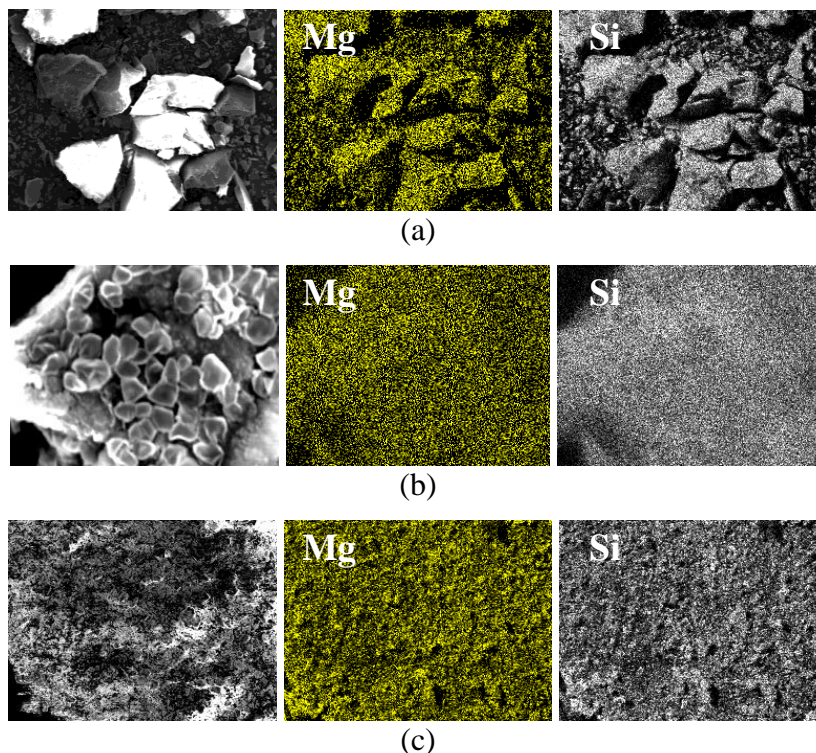


Figura 5. Imagens de mapeamento dos átomos de Mg e Si obtidas por SEM-EDX para os sistemas: (a) SGAA10; (b) SGAA2 e (c) SGAA0,5. Magnificação de 500 ×.

De acordo com a Figura 5a, a distribuição de Mg em relação a Si para o sistema SGAA10, com Mg/Si de 1,3 %, foi heterogênea. Esse resultado pode ser atribuído à formação de domínios isolados de magnésia e sílica. Para os sistemas SGAA2 (Figura 5b) e SGAA0,5 (Figura 5c), que possuem maior teor de Mg (10,4 e 16 %), a distribuição de Mg/Si foi mais homogênea. A melhor distribuição de Mg/Si nesses sistemas pode ser atribuída à formação de uma camada uniforme de magnésia sobre a sílica ou à formação de silicatos de magnésio.

Com o objetivo de confirmar os resultados obtidos por mapeamento, também foram realizadas análises pontuais por SEM-EDX. Foram determinados os teores de Mg/Si em 11 pontos por amostra. A Figura 6 apresenta um gráfico da dispersão dos teores de Mg/Si nos pontos de análise em relação ao teor médio de Mg/Si.

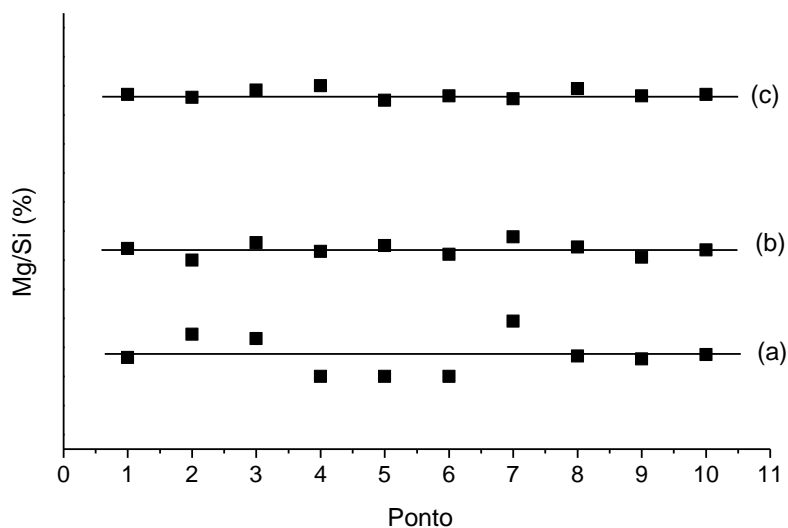
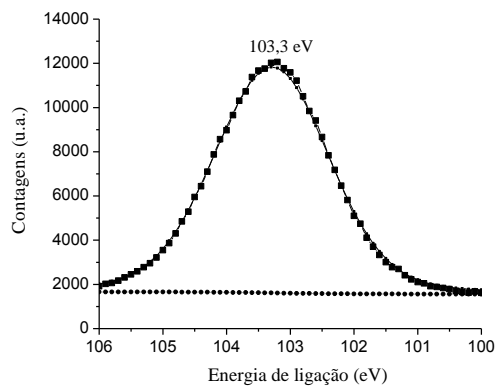


Figura 6. Distribuição de Mg/Si, determinada por SEM-EDX, para os bissuportes de sílica-magnésia: (a) SGAA10; (b) SGAA2 e (c) SGAA0,5. A média dos valores de Mg/Si em cada amostra é representada pela linha contínua.

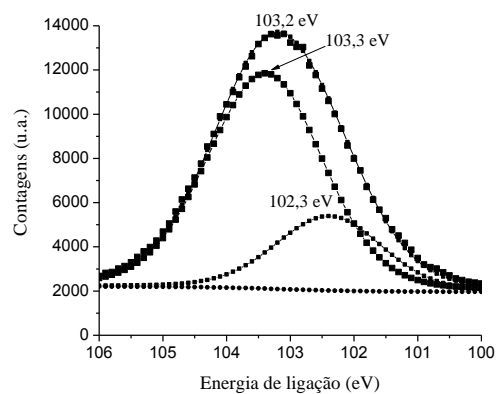
De acordo com a Figura 6, o aumento da razão molar inicial de Mg/Si empregada na síntese sol-gel resultou em uma dispersão mais homogênea de Mg na superfície dos xerogéis, confirmando, portanto, os resultados de SEM-EDX no modo mapeamento.

Com o objetivo de investigar a natureza das espécies de superfície, alguns sistemas foram caracterizados por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS). Essa técnica permite a resolução e quantificação de espécies de Mg e Si na superfície (3 nm de espessura) em diferentes ambientes químicos.[47] Portanto, no presente trabalho, a técnica de XPS foi utilizada para identificar a natureza das espécies de Mg e Si em diferentes ambientes químicos. A Figura 7 apresenta os espectros de XPS de alta

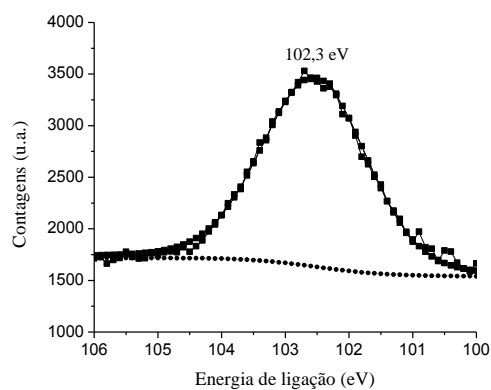
resolução, na região do Si (2p), para a sílica e para os bissuportes de sílica-magnésia SGAA5 e SGAA0,5.



(a)



(b)



(c)

Figura 7. Espectros de XPS de alta resolução, na região do Si (2p), para os sistemas: (a) sílica; (b) SGAA5 e (c) SGAA0,5.

De acordo com a Figura 7a, o espectro de XPS na região do Si (2p) para o xerogel de sílica apresentou apenas uma componente centrada em 103,0 eV. Para o sistema SGAA5 (4,3 % de Mg/SiO₂), na Figura 7b, a deconvolução do sinal sugere a presença de duas componentes: uma centrada em 103,3 eV, atribuída ao Si (2p) da sílica, e outra centrada em 102,3 eV, que pode ser atribuída ao Si (2p) de silicato de magnésio. Portanto, esse sistema é constituído predominantemente por domínios de sílica e por alguns domínios de silicato de magnésio, onde há ligações químicas Si-O-Mg. Para o sistema SGAA0,5 (16 % de Mg/SiO₂), na Figura 7c, a deconvolução do sinal sugere a presença de apenas uma componente em 102,3 eV, que pode ser atribuída ao Si (2p) de silicato de magnésio. Nesse caso, o xerogel é formado por silicato de magnésio, em que todos os átomos de Si estão quimicamente ligados a átomos de Mg.

A Tabela 6 apresenta as energias de ligação (EL) do Mg (1s) para a magnésia e para os bissuportes de sílica-magnésia SGAA5 e SGAA0,5.

Tabela 6. Energias de ligação (EL) do Mg (1s) para a magnésia e bissuportes de sílica-magnésia determinadas por XPS.

Sistema	EL Mg (1s) (eV)
Magnésia	1305,6
SGAA5	1305,3
SGAA0,5	1304,7

De acordo com a Tabela 6, a energia de ligação do Mg (1s) da magnésia pura apresentou um valor de 1305,6 eV. Na literatura, a energia de ligação do Mg (1s), reportada para a magnésia, é de 1303,3 eV. Essa energia de ligação foi atribuída à espécie Mg (II).[55] O maior valor de energia de ligação do Mg (1s) da magnésia, determinado no presente trabalho, pode ser atribuído à presença de grupos cloreto residuais provenientes do MgCl₂ de partida, como evidenciado pelas medidas de

SEM-EDX (cerca de 8,0 %). Para o sistema SGAA5 (4,3 % de Mg/SiO₂), a energia de ligação do Mg (1s) foi igual a 1305,3 eV, comparável à energia de ligação do Mg (1s) da magnésia pura. Esse resultado sugere que o sistema SGAA5 é constituído por domínios isolados de sílica, silicato de magnésio e magnésia, como já discutido na análise da região do Si (2p). Por outro lado, a energia de ligação do Mg (1s) para o sistema SGAA0,5 (16 % de Mg/SiO₂) foi igual a 1304,7 eV, que é intermediária entre a energia de ligação do Mg (1s) apresentada pela magnésia sintetizada no presente trabalho (mais catiônica devido à presença de cloretos residuais), e a reportada na literatura (menos catiônica). Esse resultado é uma evidência da formação de ligações químicas Si-O-Mg nesse sistema e corrobora com a análise de XPS na região do Si (2p).

Atualmente, há uma intensa pesquisa na busca de suportes para metalocenos que desempenhem a função de cocatalisador, de maneira a reduzir a quantidade de metilaluminoxano utilizada nas reações de polimerização de olefinas. Para tal finalidade, esses suportes devem ser capazes de gerar e estabilizar espécies catiônicas através da interação entre o metaloceno e os sítios ácidos e básicos da superfície.[26] Com o objetivo de investigar efeito da razão molar inicial TEOS/MgCl₂ sobre a acidez e basicidade dos bissuportes de sílica-magnésia, uma série de seis indicadores ácido-base de Hammett foram aplicados aos sistemas. A Tabela 7 apresenta as características dos indicadores utilizados no ensaio.

Tabela 7. Indicadores de Hammett² utilizados no ensaio das propriedades ácido-base dos suportes.

Indicador de Hammett	Cor na forma básica	Cor na forma acida	pK_a
Fenolftaleína	Vermelho	Incolor	+9,3
Vermelho de metila	Amarelo	Vermelho	+4,8
Benzenoazodifenilamina	Amarelo	Roxo	+1,5
Dicinamalacetona	Amarelo	Vermelho	-3,0
Benzalacetofenona	Incolor	Amarelo	-5,6
Antraquinona	Incolor	Amarelo	-8,3

A Tabela 8 apresenta os resultados do ensaio de Hammett, em termos de faixa de pK_a, para os diferentes suportes.

Tabela 8. Acidez e basicidade, em termos de faixa de pK_a, para os diferentes suportes.

Sistema	Acidez	Basicidade
Sílica	+1,5 < pK _a ≤ +4,8	pK _a < 9,3
SGAa10	+1,5 < pK _a ≤ +4,8	+9,3 ≤ pK _a *
SGAa5	-8,3 < pK _a ≤ -5,6	+9,3 ≤ pK _a *
SGAa2	-3,0 < pK _a ≤ +1,5	+9,3 ≤ pK _a *
SGAa0,5	-3,0 < pK _a ≤ +1,5	+9,3 ≤ pK _a *
Magnésia	+1,5 < pK _a ≤ +4,8	+9,3 ≤ pK _a
Cloreto de magnésio	+1,5 < pK _a ≤ +4,8	pK _a < 9,3

*: Leve variação na coloração da fenolftaleína.

² A função de acidez de Hammett (H₀) expressa o caráter ácido de uma superfície através da capacidade de seus sítios receberem um par de elétrons de um adsorvato. Essa função é matematicamente descrita como: $H_0 = pK_a + \log([B]/[AB])$, onde [B] é a concentração do adsorvato básico e [AB] é a concentração de adsorvato básico que reagiu com os sítios ácidos de Lewis da superfície do suporte.

De acordo com a Tabela 8, a sílica respondeu somente ao indicador vermelho de metila, indicando uma fraca acidez com pK_a na faixa de 1,5-4,8. Esse sistema não apresentou uma resposta ao indicador fenolftaleína. Portanto, a sílica não possui uma quantidade significativa de sítios básicos. O sistema SGAA10 (Mg/Si= 1,3 %) possui sítios ácidos com força similar aos da sílica pura. Entretanto, esse sistema apresentou uma leve resposta ao indicador fenolftaleína, evidenciando a presença de pequena quantidade de sítios básicos. Para o sistema SGAA5 (Mg/Si= 4,3 %), uma resposta ao indicador benzalacetofenona foi observada. Esse resultado pode ser atribuído à presença de sítios ácidos mais fortes que $pK_a = -5,6$. Os sistemas SGAA2 (Mg/Si= 10,4 %) e SGAA0,5 (Mg/Si= 16,0 %) responderam ao benzenoazodifenilamina. Portanto, esses suportes apresentam sítios ácidos com $pK_a \leq +1,5$. Ambos os sistemas apresentaram uma leve resposta ao indicador fenolftaleína, evidenciando a presença de pequena quantidade de sítios básicos. A magnésia pura apresentou sítios ácidos com força similar àquela observada para a sílica. No entanto, a mudança na coloração da fenolftaleína evidencia a presença de grande quantidade de sítios básicos com $pK_a \geq +9,3$.

De maneira a investigar a influência do teor de Mg empregado na síntese sol-gel na cristalinidade dos bissuportes de sílica-magnésia, foram realizadas análises de difração de raios X. A Figura 8 apresenta os difratogramas de raios X para os diferentes sistemas.

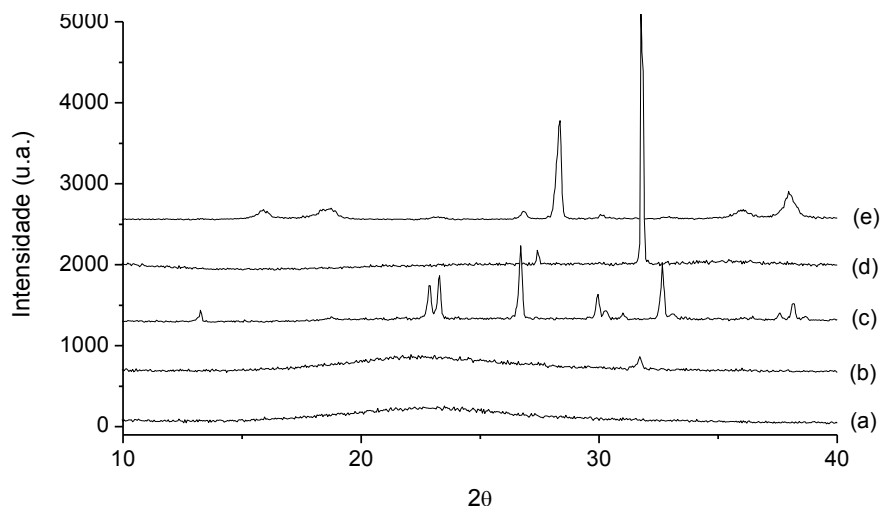


Figura 8. Difratogramas de raios X para os diferentes sistemas: (a) Sílica; (b) SGAA5; (c) SGAA2; (d) SGAA0,5 e (e) Magnésia.

De acordo com a Figura 8, o difratograma da sílica (Figura 8a) apresentou um *halo* na região de 2θ entre 20 e 30° , característico de uma estrutura amorfa. O difratograma do sistema SGAA5 (Mg/Si= 4,3 %) também apresentou um *halo* na região de 2θ entre 20 e 30° (Figura 8b). Contudo, um novo pico de baixa intensidade centrado em $31,73^\circ$ apareceu no difratograma, indicando a formação de um domínio cristalino. Esse pico pode ser atribuído à formação de parte da estrutura cristalina da ortoestatita (silicato de magnésio com fórmula mínima Mg_2SiO_6).[56] O difratograma do sistema SGAA2 (Mg/Si= 10,4 %), na Figura 8c, apresentou uma diversidade de picos. Além disso, o *halo*, referente à estrutura amorfa, não foi observado no difratograma. Portanto, esse sistema apresenta uma estrutura predominantemente cristalina. Os picos em $22,89$ e $23,32^\circ$ evidenciam a formação de parte da estrutura cristalina da sepiolita (silicato de magnésio com fórmula mínima $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$).[57] O pico centrado em $26,72^\circ$ é característico do quartzo.[58] Os picos em $29,93$; $32,67$ e $38,15^\circ$ podem ser atribuídos à formação parcial da estrutura cristalina da forsterita (silicato de magnésio com fórmula mínima Mg_2SiO_4).[56] Para o sistema SGAA0,5 (Mg/Si= 16,0 %), o difratograma (Figura 8d) apresentou somente dois picos centrados em $27,39$ e $31,71^\circ$,

evidenciando a formação parcial da estrutura cristalina da ortoestatita. No caso do sistema obtido pela hidrólise do MgCl_2 puro, o difratograma (Figura 8e) apresentou picos em $18,69^\circ$ e $37,94^\circ$, que são referentes, respectivamente, aos planos (001) e (011) da estrutura da brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$).[59] Não foi possível identificar a estrutura correspondente ao pico centrado em $28,26^\circ$. No entanto, pode-se especular que esse pico seja de uma fase cristalina de MgOHCl , que é um dos produtos resultantes da hidrólise parcial do MgCl_2 . [60]

Em suma, a variação da razão molar $\text{TEOS}/\text{MgCl}_2$ empregada na síntese sol-gel resultou na variação da estrutura cristalina dos xerogéis de sílica-magnésia. Para o sistema com baixo teor de Mg, a estrutura foi amorfa, indicando uma composição formada, preponderantemente, por domínios de sílica. Por outro lado, o uso de teores mais elevados de MgCl_2 na síntese sol-gel resultou em materiais cristalinos. A análise dos difratogramas para esses sistemas evidenciou a formação de uma mistura de diversas fases de silicatos de magnésio.

Com o objetivo de investigar o efeito da razão molar inicial $\text{TEOS}/\text{MgCl}_2$ sobre as propriedades texturais dos bissuportes de sílica-magnésia, foram realizadas análises de adsorção de N_2 . A Figura 9 apresenta uma isoterma de BET típica para os bissuportes de sílica-magnésia determinada por adsorção de N_2 .

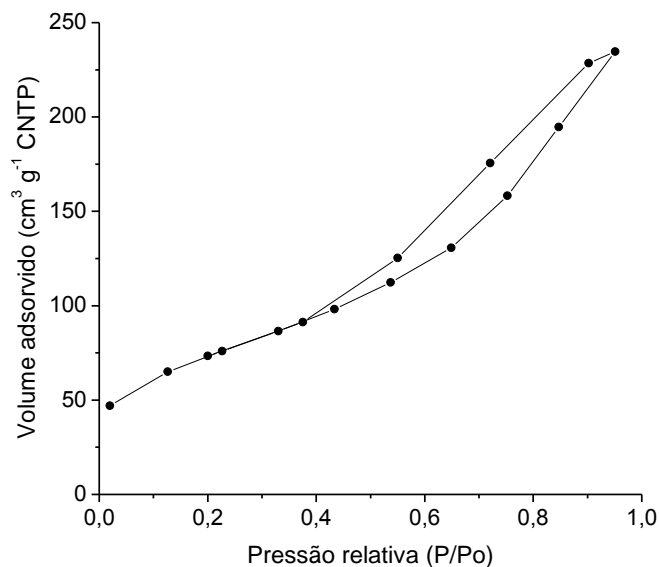


Figura 9. Isoterma de BET típica para os bissuportes de sílica-magnésia determinada por adsorção de N_2 .

De acordo com a classificação BDDT, a isoterma de adsorção/dessorção de N_2 apresentada na Figura 9 corresponde a uma isoterma do tipo IV que é característica de materiais mesoporosos.[61] Uma característica importante da isoterma do tipo IV é a presença do *loop* de histerese, que pode ser atribuído à condensação no interior dos poros. O platô na isoterma em uma alta razão P/P_0 indica poros cheios. De acordo com a classificação da IUPAC, o *loop* de histerese é do tipo H4, que é característico de materiais com poros em forma de fendas.[52] Esses resultados foram diferentes em relação àqueles reportados na literatura para xerogéis de sílica-magnésia produzidos a partir de TEOS e $Mg(OEt)_2$. Para tais materiais, produzidos exclusivamente a partir de alcóxidos, as isotermas foram do tipo II, características de materiais microporosos.[62]

A Figura 10 apresenta uma curva de distribuição de tamanho de poros típica para os bissuportes de sílica-magnésia determinada por adsorção de N_2 .

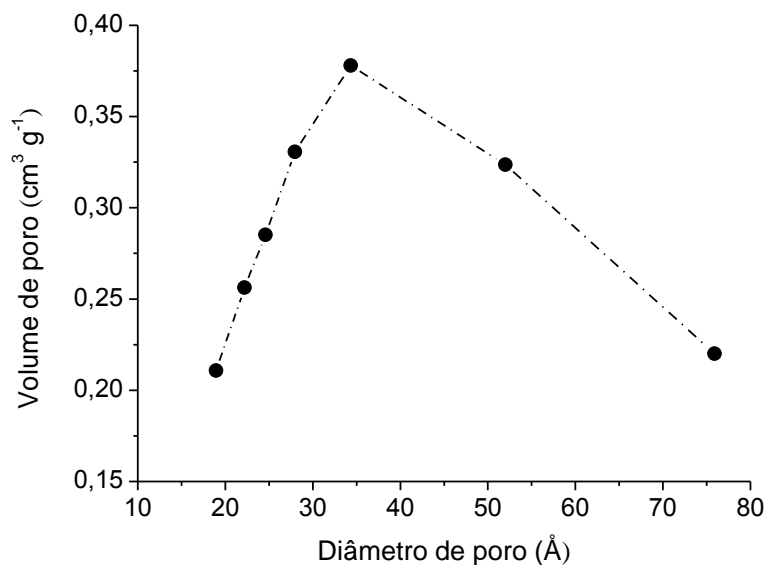


Figura 10. Curva de distribuição de tamanho de poros típica para os bissuportes de sílica-magnésia determinada por adsorção de N_2 .

De acordo com a Figura 10, os bissuportes de sílica-magnésia apresentaram uma distribuição de tamanho de poros larga na faixa de 20-70 Å. Esses valores são característicos de materiais com mesoporos. Esse resultado confirma aquele obtido pela análise da isoterma de adsorção. As áreas específicas de BET e os diâmetros de poro determinados por adsorção de N_2 são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Propriedades texturais dos bissuportes de sílica-magnésia, preparados em diferentes razões molares iniciais TEOS/ $MgCl_2$, determinadas por adsorção de N_2 .

Sistema	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	D_p (Å)	V_p ($cm^3 g^{-1}$)
Sílica	105 ± 3	60	0,12
SGAa10	423 ± 6	30	0,41
SGAa5	379 ± 0	30	0,37
SGAa2	195 ± 2	28	0,25
SGAa0,5	59 ± 4	28	0,04
Magnésia	10 ± 1	44	0,01

De acordo com a Tabela 9, os bissuportes de sílica-magnésia apresentaram áreas específicas (S_{BET}) na faixa de 59-423 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Essas áreas específicas estão na mesma ordem de grandeza que àquelas reportadas para sílicas preparadas em condições ácidas.[63] Os bissuportes de sílica preparados em razões molares iniciais TEOS/ MgCl_2 maiores que 0,5 apresentaram áreas específicas (S_{BET}) superiores àquela determinada para a sílica pura. Contudo, o aumento do teor de Mg nos sistemas resultou em uma diminuição da área específica, que pode ser atribuída à formação de materiais mais cristalinos, como observado por difração de raios X. Os diâmetros médios de poros (D_p) ficaram compreendidos entre 28-32 Å. De acordo com a classificação da IUPAC, esses diâmetros de poros são característicos de mesoporos.[52] Nessas condições de síntese, ou seja, em pH próximo de 2, *clusters* menores são formados, devido à taxa mais elevada de hidrólise em comparação à condensação. Através da agregação desses *clusters*, pequenos poros são formados.[63] Em relação aos volumes médio de poros, os valores ficaram na faixa de 0,04-0,41 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$.

A formação dos poros em materiais à base de sílica está relacionada com o mecanismo de agregação das partículas primárias. Nessas reações, as partículas primárias possuem tamanho nanométrico e agem como núcleos para a formação do gel. 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.[64] Portanto, a técnica de SAXS foi utilizada na caracterização dos bissuportes de sílica-magnésia, com o objetivo de elucidar a estrutura multi-escala desses materiais. A curva de SAXS típica dos sistemas investigados é apresentada na Figura 11.

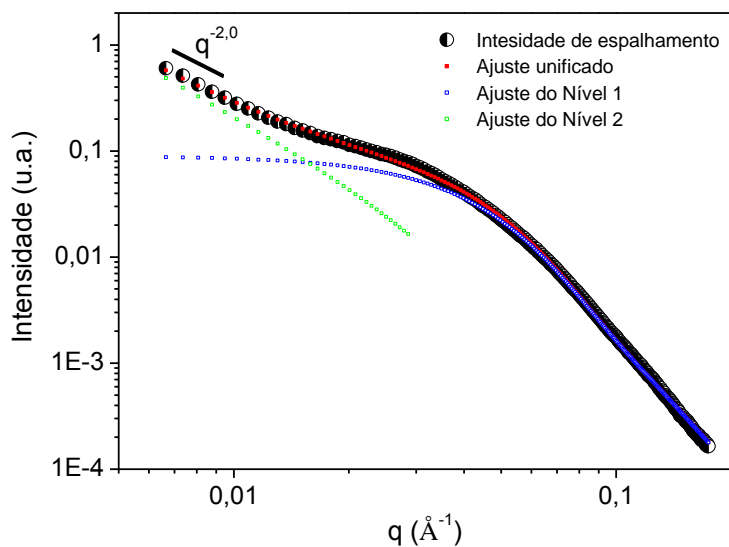
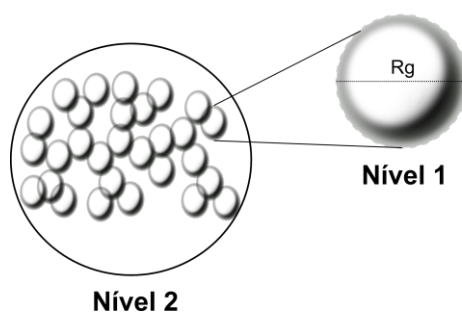


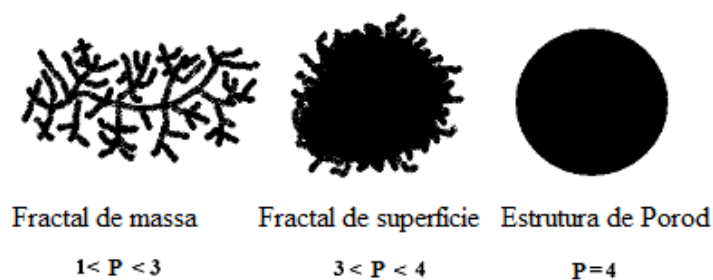
Figura 11. Curva de SAXS típica para os bissuportes de sílica-magnésia e curvas de ajuste através do modelo unificado.

De acordo com a Figura 11, o ajuste unificado dos dados de SAXS revela que os bissuportes de sílica-magnésia 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 $0,03 \text{ \AA}^{-1}$, pode-se determinar o raio de giro (R_g) das partículas primárias. O nível 2, situado em região de q menor que $0,01 \text{ \AA}^{-1}$ fornece informação sobre a organização dessas partículas, ou seja, a respeito da estrutura fractal dos clusters (partículas secundárias) resultantes da agregação das partículas primárias (Esquema 12).



Esquema 12

A estrutura do aglomerado de partículas primárias que constituem o Nível 2 pode ser obtida através da análise do expoente da lei de potência na curva de espalhamento. Se o expoente da lei de potência ($I \propto q^{-P}$) estiver entre 1,0 e 3,0; as partículas secundárias apresentam uma estrutura fractal de massa. Quando o expoente estiver entre 3,0 e 4,0; 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 (Esquema 13).[64]



Esquema 13

Os resultados obtidos através do ajuste unificado das curvas de SAXS para os bissuportes de sílica-magnésia são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Raio de giro das partículas primárias e expoente da lei de potência do Nível 2, obtidos através do ajuste pelo modelo unificado das curvas de SAXS.

Sistema	R_g (nm) Nível 1	P Nível 2
Sílica	$6,0 \pm 0,2$	3,7
SGAa10	$6,6 \pm 0,2$	2,1
SGAa5	$7,0 \pm 0,2$	1,6
SGAa2	$4,2 \pm 0,2$	2,0
SGAa0.5	$0,6 \pm 0,4$	3,3
Magnésia	$6,3 \pm 0,2$	4,0

De acordo com a Tabela 10, os raios de giro (R_g) das partículas primárias para os diferentes sistemas ficaram na faixa de 0,6 a 7,0 nm. Não foi observada uma correlação entre o teor de Mg nos bissuportes e o R_g . O maior valor de R_g , (7,0 nm) foi observado para o sistema SGAA5 (teor de Mg de 2,0 %). O sistema SGAA0,5 (teor de Mg de 7,1 %) apresentou o menor valor de R_g (0,6 nm). Em relação à organização das partículas primárias, em termos de $P_{\text{Nível 2}}$, pode-se observar valores entre 1,6 a 4,0. Uma variação do teor de Mg de 0 a 2,0 % acarretou em uma redução do $P_{\text{Nível 2}}$ de 3,7 para 1,6. Esse resultado pode ser atribuído à formação de partículas secundárias com estrutura menos condensada, ou seja, fractais de massa. Na faixa de 2,0 até 7,1 % de Mg, o aumento no teor de Mg resultou em um aumento do $P_{\text{Nível 2}}$ de 1,6 para 3,3. Nesse caso, tem-se um aumento no grau de condensação das partículas secundárias resultando na formação de fractais de superfície. Para a magnésia, pode-se observar um $P_{\text{Nível 2}}$ de 4,0, que pode ser atribuído a uma estrutura de Porod.

Com o intuito de investigar o efeito da razão molar inicial TEOS/MgCl₂ sobre a morfologia dos bissuportes de sílica-magnésia, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (SEM). As imagens de SEM para os diferentes sistemas são apresentadas na Figura 12.

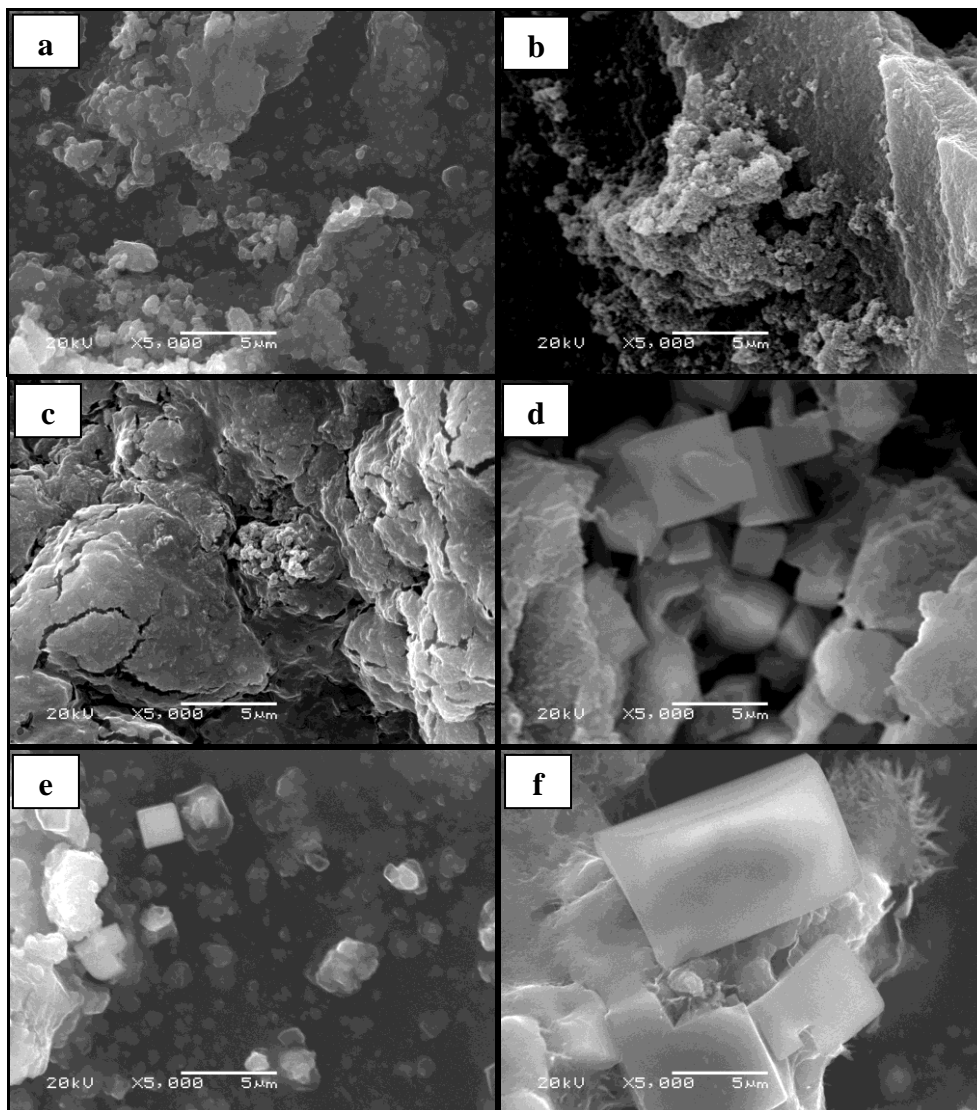


Figura 12. Imagens de SEM para os sistemas: (a) Sílica; (b) SGAA10; (c) SGAA5; (d) SGAA2; (e) SGAA0,5 e (f) Magnésia. Magnificação de 5000 ×.

De acordo com as imagens de SEM da Figura 12, a razão molar inicial TEOS/MgCl₂ influenciou a morfologia dos bissuportes de sílica-magnésia. Para a sílica pura (Figura 12a), podem-se observar agregados com morfologia granular. Para os xerogéis preparados em razões TEOS/MgCl₂ maiores que 2, partículas com morfologia granular podem, também, ser observadas (Figuras 12b e 12c). Contudo, essas partículas estão mais agregadas que no xerogel de sílica. Esse comportamento pode ser atribuído ao MgCl₂, que aumenta a força de interação entre as partículas e, conseqüentemente a

agregação entre partículas.[63] O aumento do teor de Mg resulta em sistemas com domínios de morfologia cúbica e granular (Figuras 12d e 12e). De acordo com as análises de SEM-EDX para esses sistemas, a distribuição de Mg/Si foi homogênea, evidenciando que a composição química nos domínios cúbicos e granulares é semelhante. Para a magnésia pura (Figura 12f), uma predominância dos domínios cúbicos pode ser observada.

Com o objetivo de investigar o efeito da razão molar inicial TEOS/MgCl₂ na eficiência dos bissuportes de sílica-magnésia para a imobilização de metalocenos, em termos de atividade catalítica e propriedades poliméricas, os diferentes sistemas foram utilizados na imobilização do catalisador comercial Cp₂ZrCl₂. A Tabela 11 apresenta os teores de Zr para os catalisadores suportados. Para fins comparativos, os teores de Mg/Si também foram adicionados à tabela.

Tabela 11. Teores de Zr para os sistemas catalíticos suportados determinados por espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS).

Sistema	Mg/Si* (%)	Zr nm ⁻²
Zr/Sílica	-	0,25
Zr/SGAa10	1,3	0,059
Zr/SGAa5	4,3	0,052
Zr/SGAa2	10,4	0,066
Zr/SGAa0,5	16,0	0,11

*: Determinado por SEM-EDX.

De acordo com a Tabela 11, o sistema catalítico Zr/Sílica apresentou uma densidade de Zr na superfície de 0,25 átomos de Zr nm⁻². Para a sílica, o teor de metaloceno incorporado é função do número de grupos silanóis (Si-OH) acessíveis a etapa de *grafting*, que por sua vez é uma função da temperatura de pré-tratamento. Todos os suportes foram ativados a uma temperatura de 450 °C sob vácuo por um

período de 8 h. De acordo com a literatura, para essa temperatura, a sílica apresenta uma densidade de grupos silanóis de aproximadamente $1,5 \text{ OH nm}^{-2}$. [65] Apesar da quantidade de grupos silanóis após tratamento a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ser inferior àquela de uma sílica totalmente hidroxilada ($5,5 \text{ OH nm}^{-2}$), esses grupos apresentam-se, predominantemente, na forma isolada, reduzindo, portanto, o número de espécies bidentadas, inativas à polimerização. [66] O valor de densidade de Zr na superfície do sistema obtido através da imobilização do metaloceno sobre sílica mostra que somente uma parte dos grupos silanóis da superfície (correspondente a 17 %) foram consumidos na reação com o metaloceno. Esse valor foi semelhante àquele reportado na literatura para Cp_2ZrCl_2 imobilizado sobre sílica comercial, pré-tratada na mesma temperatura. [66] A pequena percentagem de grupos silanóis consumidos na reação com o metaloceno é uma evidência de que, apesar do excesso de metaloceno na solução adicionada ao suporte de sílica durante a preparação do catalisador, o teor de metaloceno está limitado à acessibilidade aos grupos silanóis.

Em relação aos valores de densidade de Zr na superfície dos sistemas catalíticos preparados pela imobilização de Cp_2ZrCl_2 em bissuportes de sílica-magnésia, todos os valores foram inferiores ao do sistema preparado por *grafting* do metaloceno sobre sílica. Esses teores ficaram na faixa de $0,052\text{-}0,11 \text{ átomos de Zr nm}^{-2}$. Os menores teores de Zr nos catalisadores metalocenos imobilizados sobre os bissuportes de sílica-magnésia em comparação àquele preparado com o suporte de sílica mostra que a presença da magnésia resulta em uma redução da disponibilidade e acessibilidade dos grupos hidroxila na superfície.

De maneira a investigar a natureza da interação entre o metaloceno e bissuporte de sílica-magnésia, foram realizadas análises de espectroscopia molecular no infravermelho por reflectância difusa (DRIFTS) do suporte de sílica-magnésia (SGAa5),

ativado a 450 °C sob vácuo por um período de 8 h, e do sistema catalítico suportado Zr/SGAa5. A Figura 13 apresenta os espectros de DRIFTS, na região de 3800 a 3000 cm^{-1} , para esses dois sistemas.

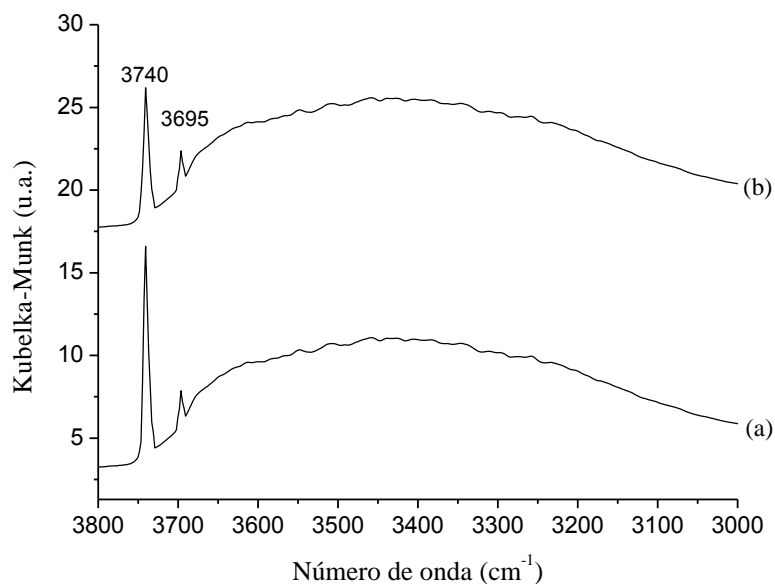


Figura 13. Espectros de DRIFTS, na região de 3800 a 3000 cm^{-1} , para os sistemas: (a) suporte de sílica-magnésia (SGAa5) e (b) catalisador suportado Zr/SGAa5.

Pode-se observar no espectro de DRIFTS da Figura 13a, a presença de três bandas. A banda localizada em 3740 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento assimétrico $\nu_{\text{as}}(\text{O-H})$ dos grupos silanóis (Si-OH) isolados.[47] Já a banda de baixa intensidade em 3695 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento assimétrico $\nu_{\text{as}}(\text{O-H})$ dos grupos hidroxila isolados da magnésia (Mg-OH).[67] A banda larga localizada entre 3600 e 3000 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento assimétrico $\nu_{\text{as}}(\text{O-H})$ dos grupos hidroxila da sílica e da magnésia que interagem por pontes de hidrogênio (vicinais e geminais). Após a imobilização do metaloceno (Cp_2ZrCl_2), pode-se observar no espectro da Figura 13b, uma redução de aproximadamente 40 % na intensidade (área) da banda de silanóis isolados, em 3740 cm^{-1} , evidenciando, portanto, um consumo desses grupos pelo metaloceno. A intensidade da banda de grupos hidroxila isolados da magnésia, em 3695 cm^{-1} , permanece inalterada após a fixação do metaloceno. Esse resultado mostra que o

metaloceno fixa-se, preferencialmente, aos grupos silanóis da sílica do que aos grupos hidroxila da magnésia.

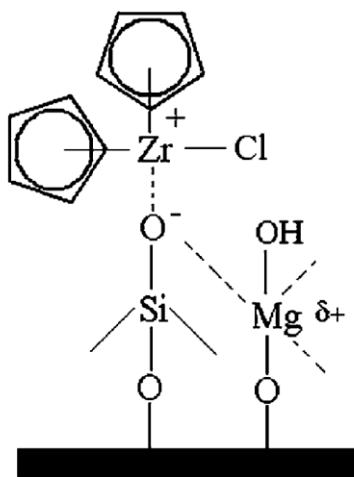
Com o objetivo de investigar o efeito do suporte na densidade eletrônica dos átomos de Zr dos sítios metalocênicos, os catalisadores suportados foram caracterizados por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS). O espectro de XPS na região do Zr 3d é caracterizado pela presença de dois sinais referentes ao acoplamento spin-órbita dos elétrons 3d do Zr em, aproximadamente, 183 ($3d^{5/2}$) e 185 eV ($3d^{3/2}$). Espectros de XPS de zirconocenos homogêneos e suportados já foram reportados na literatura.[68] A Tabela 12 apresenta as energias de ligação (EL) para alguns dos sistemas catalíticos. Para facilitar a discussão dos dados, somente as energias de ligação referentes à componente Zr $3d^{5/2}$ são mostradas na Tabela 12.

Tabela 12. Energias de ligação (EL) do Zr $3d^{5/2}$ para alguns dos sistemas catalíticos determinadas por XPS.

Sistema	Zr $3d^{5/2}$ EL (eV)
Cp ₂ ZrCl ₂	181,7 ± 0,1
Zr/Sílica	182,7 ± 0,1
Zr/SGAa5	183,3 ± 0,1

De acordo com a Tabela 12, a energia de ligação do Zr $3d^{5/2}$ para o Cp₂ZrCl₂ foi de 181,7 eV, que está de acordo com o valor reportado na literatura para esse metaloceno.[68] Para o sistema preparado pela imobilização do Cp₂ZrCl₂ em sílica (Zr/Sílica), uma energia de ligação de 182,7 eV pode ser observada. Esse deslocamento para valor mais alto de energia de ligação evidencia a formação de espécies de Zr mais catiônicas, que podem ser resultantes da substituição do átomo de cloro do Cp₂ZrCl₂ pelo oxigênio da sílica. Esse comportamento já foi reportado na literatura [69] e alguns autores afirmam que esse resultado indica a formação de um par iônico entre a sílica e o

metalloceno ($[\text{SiO}^-]\text{CpZrCl}^+$).[70] No presente trabalho, essa hipótese será considerada na posterior explicação do mecanismo ativação dos sistemas catalíticos por MAO ou por TEA/MAO. No caso do sistema preparado pela imobilização do Cp_2ZrCl_2 em bissuporte de sílica magnésia (Zr/SGAa5), uma energia de ligação de 183,3 eV pode ser observada. Esse valor é superior à energia de ligação observada para o sistema (Zr/Sílica), o que evidencia a formação de espécies mais catiônicas. O aumento da energia de ligação do Zr em comparação com o metalloceno suportado em sílica pode ser atribuído à interação entre os sítios ácidos da superfície do bissuporte e o complexo metalloceno. De acordo com a literatura, esses sítios ácidos, que no presente trabalho, foram determinados qualitativamente pelo teste de Hammett, são predominantemente ácidos de Lewis.[71] Então, considerando os resultados de acidez dos suportes, as análises de XPS e DRIFTS, e dados da literatura, um modelo para a interação entre o metalloceno e o suporte é proposto no Esquema 14.



Esquema 14

De acordo com o Esquema 14, o metalloceno forma um par iônico com o domínio de sílica no bissuporte. O átomo de Mg catiônico (sítio ácido de Lewis)

interage com o átomo de oxigênio do par iônico, aumentando o caráter catiônico do átomo de Zr do sítio metaloceno.

O efeito da razão Mg/Si nos bissuportes de sílica-magnésia na atividade dos sistemas catalíticos suportados na polimerização do etileno foi avaliada. A Figura 14 apresenta a correlação entre a atividade catalítica na polimerização do etileno e o teor de Mg para os diferentes sistemas.

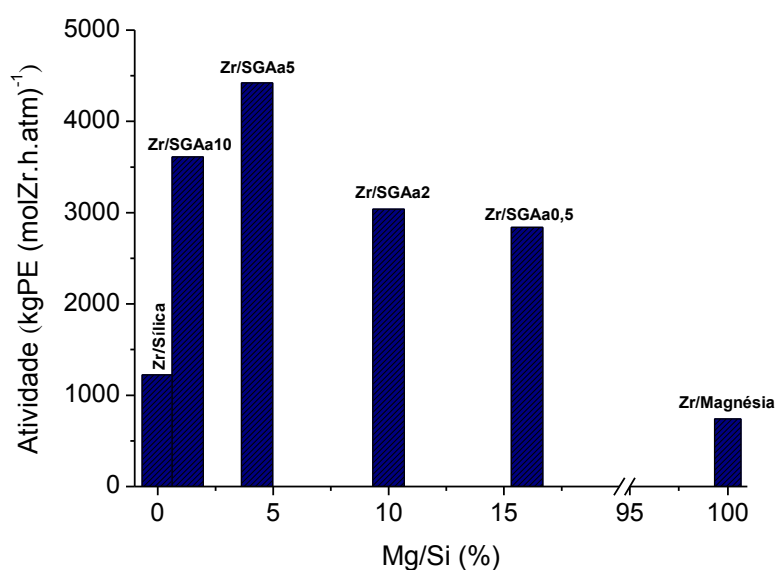
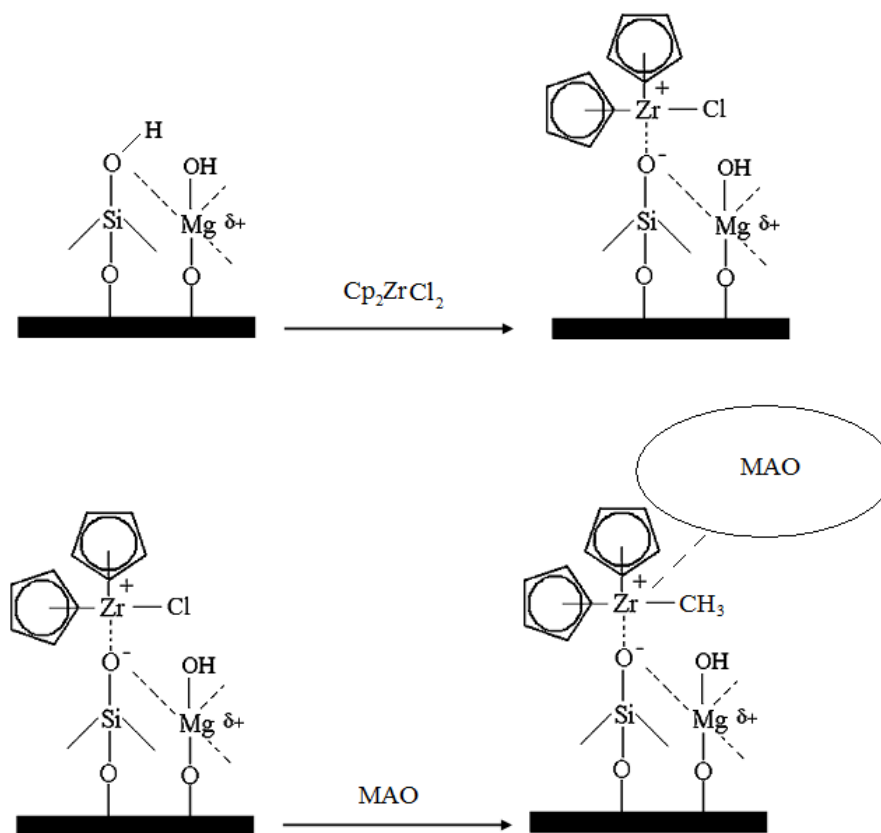


Figura 14. Atividade catalítica na polimerização do etileno *versus* a razão Mg/Si para os diferentes sistemas suportados. Al/Zr= 500. Cocatalisador: MAO.

Para fins comparativos, a atividade do catalisador Cp_2ZrCl_2 na polimerização do etileno em meio homogêneo, nas mesmas condições experimentais, foi também investigada. Esse sistema apresentou uma atividade catalítica em meio homogêneo da ordem de $6000 \text{ kg PE} \cdot (\text{mol Zr} \cdot \text{h} \cdot \text{atm})^{-1}$. De acordo com a Figura 14, a atividade dos sistemas suportados foi inferior àquela observada para o sistema homogêneo. Para o sistema suportado em sílica, a atividade observada foi de $1200 \text{ kg PE} \cdot (\text{mol Zr} \cdot \text{h} \cdot \text{atm})^{-1}$, aproximadamente seis vezes menor que a do Cp_2ZrCl_2 em meio homogêneo. Esse comportamento pode ser atribuído a duas razões principais. Primeiramente, nem

todas as espécies geradas na superfície do suporte são potencialmente ativas. Muñoz-Escalona *et al* propuseram que, para a sílica, apenas cerca de 1% das espécies geradas são ativas para a polimerização.[23] Em segundo lugar, a superfície da sílica desempenha o papel de um ligante volumoso, o que dificulta o acesso dos reagentes ao sítio catalítico, reduzindo, portanto, a atividade catalítica. Resultados semelhantes foram relatados na literatura.[72-73] Para os sistemas catalíticos preparados pela imobilização do Cp_2ZrCl_2 em bissuportes de sílica-magnésia, foram obtidas atividades catalíticas superiores àquela observada para o sistema suportado em sílica. O sistema Zr/SGAa5, com Mg/Si igual a 4,3 %, por exemplo, apresentou uma atividade de $4500 \text{ kg PE} \cdot (\text{mol Zr} \cdot \text{h} \cdot \text{atm})^{-1}$, aproximadamente quatro vezes superior àquela apresentada pelo sistema suportado em sílica. Ainda de acordo com a Figura 14, o aumento do teor de Mg/Si em até 4,3 % resultou em um acréscimo da atividade catalítica. Após esse ponto, pode-se observar um decréscimo da atividade catalítica com o aumento do teor de Mg/Si. Cabe salientar que a maior atividade catalítica para os sistemas suportados em sílica-magnésia foi obtida em razões molares $\text{Al/Zr} = 500$, enquanto que para o metaloceno em meio homogêneo e suportado em sílica, a maior atividade foi alcançada em $\text{Al/Zr} = 1000$. Além disso, no caso do sistema Zr/SGAa5, uma atividade $4320 \text{ kg PE} \cdot (\text{mol Zr} \cdot \text{h} \cdot \text{atm})^{-1}$ foi obtida, quando o sistema foi ativado por MAO combinado com TEA na proporção molar de 1 : 1 e na razão $\text{Al/Zr} = 500$. Contudo não foi observada atividade catalítica sem a presença de cocatalisador. O uso de TEA para a ativação do sistema produziu traços de polietileno. Considerando o desempenho desse sistema na polimerização do etileno e o modelo de interação entre o metaloceno e o bissuporte de sílica-magnésia, proposto a partir dos dados experimentais, é plausível que o suporte tenha desempenhado parte da função do MAO na reação de polimerização. Para

explicar esse resultado, o mecanismo de ativação dos metallocenos suportados é apresentado no Esquema 15.



Esquema 15. Adaptado da referência 74.

De acordo com o Esquema 15, a função do MAO na ativação dos catalisadores suportados é metilar o metalloceno e promover, por coordenação, a estabilização das espécies cationicas de Zr resultantes da imobilização.[74] No caso da ativação do sistema Zr/Sílica, o suporte não foi suficientemente ácido de modo a deixar a espécie de Zr com densidade eletrônica adequada para reduzir a quantidade de MAO para a ativação, sem queda na atividade catalítica. Para os sistemas catalíticos preparados pela imobilização do Cp_2ZrCl_2 em bissuportes de sílica-magnésia, os suportes apresentaram acidez adequada para a polimerização em razão $\text{Al/Zr} = 500$. O sistema Zr/SGAa5, particularmente, apresentou atividade catalítica relativamente elevada quando ativado

com MAO/TEA, devido a maior acidez do suporte SGAA5. A ativação com o uso de TEA puro não foi obtida, provavelmente devido ao fato de o trietilalumínio não promover a estabilização da espécie catiônica mostrada no Esquema 15.

As diferenças nas atividades catalíticas observadas na Figura 14 podem ser explicadas também pelos resultados de propriedades texturais dos suportes. A Figura 15 apresenta uma correlação entre a atividade catalítica na polimerização do etileno e as áreas específicas (S_{BET}) dos suportes.

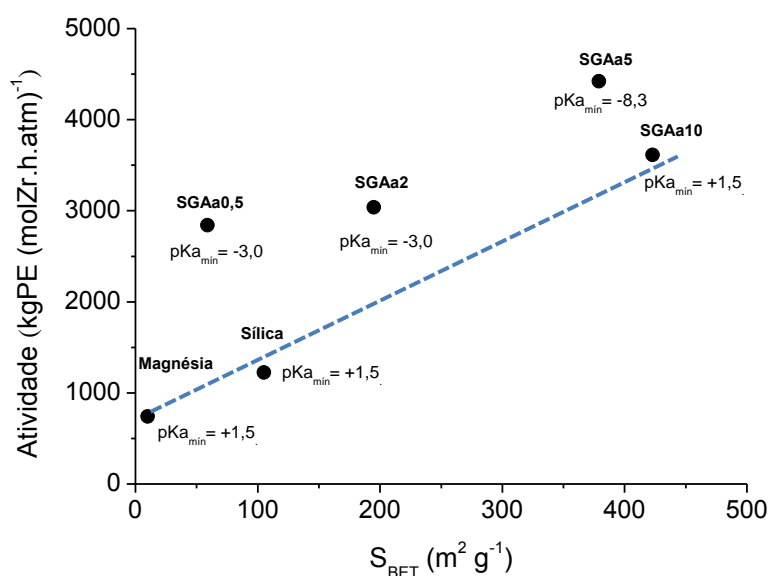


Figura 15. Atividade catalítica na polimerização do etileno para os sistemas catalíticos *versus* a área específica dos suportes (S_{BET}).

De acordo com a Figura 15, para suportes com acidez similar, o aumento da área acarretou em um aumento da atividade catalítica na polimerização do etileno. A área específica de um suporte catalítico está relacionada à fragmentação e ao transporte de monômero no interior da partícula.[75] De modo geral, a atividade de catalisadores formados a partir de materiais de maior área específica é relativamente maior que em sistemas dotados de menor área. Esse resultado é atribuído à maior acessibilidade do monômero aos sítios ativos. A comparação entre os sistemas Zr/SGAA5 e Zr/SGAA10

mostra o efeito da acidez sobre a atividade catalítica, pois apesar da maior área do suporte SGAA10, a maior atividade foi observada para o sistema Zr/SGAA5, que possui maior acidez. A influência da organização das partículas primárias dos suportes sobre a atividade catalítica também foi investigada. A Figura 16 apresenta um gráfico da atividade catalítica na polimerização do etileno em função do $P_{\text{Nível 2}}$, determinado por SAXS, para o Cp_2ZrCl_2 imobilizado nos diferentes bissuportes de sílica-magnésia.

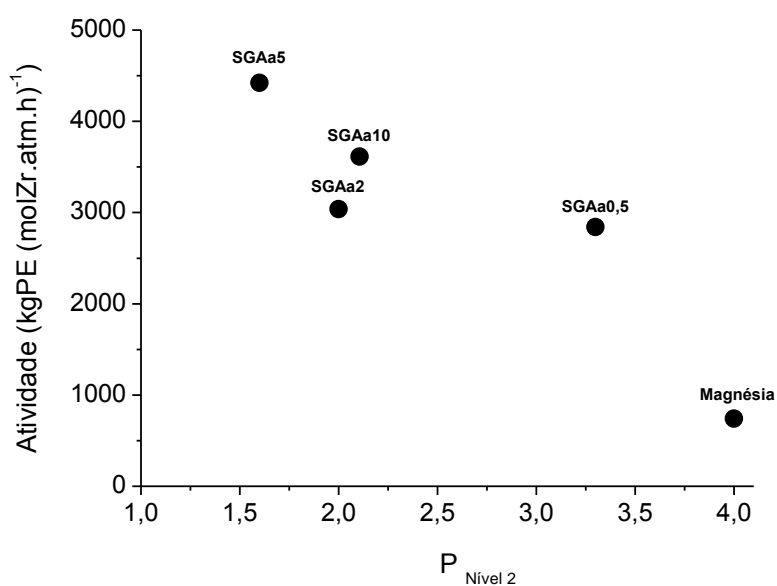


Figura 16. Gráfico da atividade catalítica em polimerização do etileno dos catalisadores suportados em função do valor de $P_{\text{Nível 2}}$, determinado por SAXS, para os diferentes bissuportes de sílica-magnésia.

De acordo com a Figura 16, o aumento de $P_{\text{Nível 2}}$ resultou em uma redução da atividade catalítica em polimerização de etileno. A maior atividade foi observada para o metaloceno suportado sobre o sistema SGAA5, que apresentou $P_{\text{Nível 2}}$ igual a 1,6, valor característico de fractais de massa. Levando em consideração que partículas secundárias com uma geometria fractal de massa são estruturas poliméricas mais abertas, os sítios ativos nesse sistema são mais acessíveis à coordenação e inserção das moléculas de etileno. Os sistemas SGAA10 e SGAA2 também possuem partículas secundárias com

estrutura fractal de massa. Contudo, o aumento do valor de $P_{\text{Nível 2}}$ resultou em um decréscimo de atividade catalítica em relação ao sistema SGAA5. Essa diminuição na atividade catalítica pode ser atribuída à redução da acessibilidade das moléculas de etileno aos sítios ativos à medida que a dimensão fractal aumenta. Os valores mais baixos de atividade foram observados para os sistemas SGAA0,5 e magnésia, que possuem, respectivamente, $P_{\text{Nível 2}}$ de 3,3 e 4,0. Essas estruturas mais densas e condensadas, provavelmente, devam dificultar o acesso das moléculas de etileno aos centros ativos no interior dos poros. Com respeito ao efeito do tamanho das partículas primárias, não foi observada nenhuma correlação entre o R_g das partículas dos suportes e a atividade dos catalisadores suportados. Considerando as correlações apresentadas, pode-se afirmar que a atividade catalítica dos sistemas foi resultante de um balanço entre a acidez e as propriedades texturais dos suportes.

Os polímeros foram caracterizados em termos da temperatura de fusão (T_m), cristalinidade (X_c), massa molar ponderal média (M_w) e polidispersão (M_w/M_n). A Tabela 13 apresenta essas propriedades físicas dos polietilenos obtidos com os diferentes sistemas homogêneo e suportados.

Tabela 13. Propriedades físicas dos polietilenos obtidos com os diferentes sistemas homogêneo e suportados.

Sistema	T_m (°C)	X_c (%)	M_w (kg/mol)	M_w/M_n
Homogêneo	133	66	120	2,1
Sílica	134	60	545	2,1
SGAa10	134	51	335	2,9
SGAa5	134	48	326	3,7
SGAa5*	134	34	328	7,1
SGAa2	134	44	305	3,4
SGAa0,5	133	43	284	2,8
Magnésia	132	37	162	2,2

*Cocatalisador: TEA:MAO.

De acordo com a Tabela 13, os diferentes sistemas catalíticos produziram polietilenos com temperaturas de fusão (T_m) na faixa de 132-134 °C, que é característica de polietileno linear de alta densidade.[53] As cristalinidades (X_c) ficaram compreendidas entre 37 e 60 %. Pode-se observar que o aumento do teor de Mg nos sistemas catalíticos suportados acarretou uma redução na cristalinidade dos polímeros. As massas molares médias (M_w) dos polietilenos obtidos pelos sistemas suportados foram significativamente maiores que a massa molar média do polímero obtido em meio homogêneo, sendo que, para os catalisadores imobilizados em bissuportes de sílica-magnésia, o maior valor de massa molecular, de 335 kg/mol, foi o do polímero obtido pelo sistema SGAa10, que contém um baixo teor de Mg/Si (1,3 %). Esse comportamento pode ser atribuído à imobilização do catalisador na superfície do suporte, impedindo as reações bimoleculares entre os centros ativos, as quais favorecem

as reações de terminação. Em outras palavras, a reação de β -eliminação entre os dois centros metalocênicos é dificultada, resultando em um maior crescimento da cadeia polimérica o que acarreta em um aumento no valor de M_w . [76] Cabe mencionar que polímeros com massas molares médias mais elevadas apresentam melhores propriedades mecânicas em relação aos polímeros com massas molares mais baixas. Em contra partida, o aumento do teor de Mg nos sistemas resultou em uma redução nas massas molares médias dos polietilenos. Em analogia ao mecanismo de terminação por transferência de cadeia para alquilalumínio, esse resultado sugere uma possível transferência de cadeia polimérica para os átomos de magnésio do bissuporte. Os valores de polidispersão (M_w/M_n) dos polietilenos obtidos pelos sistemas suportados em sílica-magnésia ficaram na faixa de 2,8-7,1. Esses valores são superiores ao dos polietilenos produzidos com o sistema homogêneo e suportado em sílica e magnésia. Esse resultado evidencia uma heterogeneidade de sítios ativos nos sistemas catalíticos suportados em sílica-magnésia. Cabe salientar que polímeros com polidispersão relativamente larga apresentam melhor capacidade de processamento em relação àqueles com polidispersão estreita ($M_w/M_n \sim 2,0$). O sistema catalítico SGAA5 (Mg/Si igual a 4,3 %), ativado com TEA e MAO, na proporção de 1:1, foi o que produziu polietileno com maior polidispersão (M_w/M_n), de 7,1. A curva de distribuição de peso molecular para esse sistema é apresentada na Figura 17.

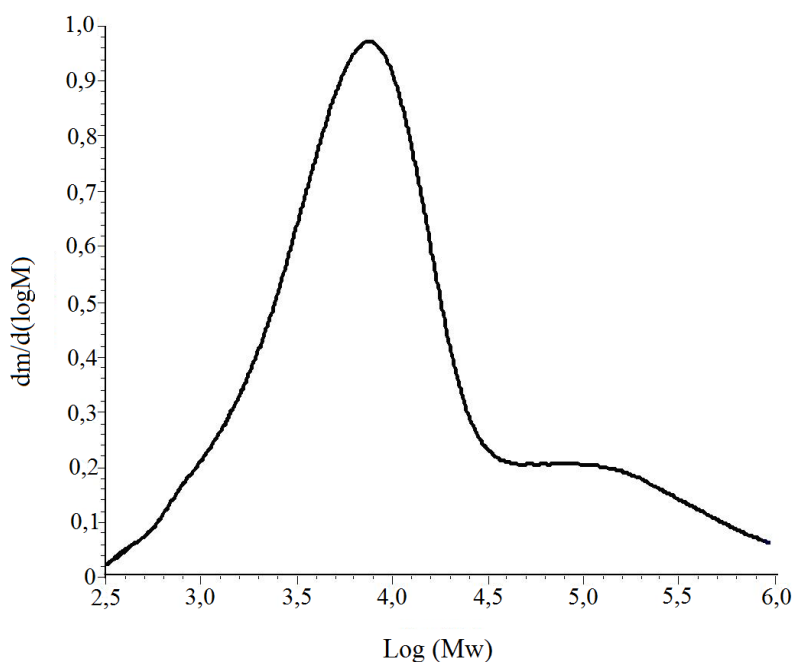


Figura 17. Curva de distribuição de peso molecular, determinada por GPC, para o polímero obtido através do sistema catalítico SGAA5 (Mg/Si igual a 4,3 %), ativado com TEA e MAO, na proporção de 1:1.

De acordo com a Figura 17, o polietileno produzido pelo sistema suportado SGAA5, ativado com TEA e MAO, na proporção de 1:1, apresentou uma distribuição bimodal de massa molar, o que deixa evidente uma heterogeneidade dos sítios ativos presentes nesse sistema catalítico. Esse alargamento pode ser possivelmente atribuído, à formação de um sítio de baixa atividade oriundo da ativação do metaloceno com o TEA.

O emprego de bissuportes de sílica-magnésia, preparados pelo método sol-gel, para a heterogeneização de catalisadores metalocênicos, permitiu a obtenção de sistemas catalíticos com atividade de até quatro vezes superior àquela observada para o sistema imobilizado sobre sílica. Essa atividade foi influenciada tanto pela acidez, como pelas propriedades texturais dos bissuportes. Além disso, o efeito da acidez permitiu a redução da quantidade de MAO utilizada na polimerização. Dentre os diferentes suportes, o bissuporte preparado pela co-hidrólise e co-condensação de

TEOS : MgCl₂ na proporção molar de 5 : 1 foi o que apresentou melhor desempenho, em termos de atividade catalítica na polimerização do etileno. Portanto, essa condição de síntese foi escolhida para o desenvolvimento de suportes híbridos de sílica-magnésia-aminopropil para a imobilização do CpTiCl₃, cuja sua discussão será apresentada nos capítulos 6 e 7.

Capítulo 6. Suportes híbridos de sílica-magnésia-aminopropil

6.1 Considerações preliminares

A rota de síntese de catalisadores metallocenos suportados, proposta no presente trabalho, consiste na imobilização do complexo cloreto de ciclopentadieniltitânio (IV) (CpTiCl_3) sobre suportes de sílica-magnésia modificados com grupos aminopropilsilano (APTES), previamente desprotonados com butilítio (BuLi). Essa reação ocorre, provavelmente, pela substituição dos grupos cloreto do titanoceno pelo nitrogênio da funcionalidade amina. Por conseguinte, a quantidade, a acessibilidade, e a natureza das espécies de nitrogênio poderão influenciar diretamente a esfera de coordenação do titânio do metalloceno. Portanto, o teor de grupos aminopropil nos suportes é uma variável de interesse para a investigação do desempenho dos sistemas suportados em reações de polimerização de olefinas.

Como estratégia para a obtenção de suportes de sílica-magnésia modificados com diferentes teores de aminopropilsilano foi utilizada a variação da razão molar TEOS/APTES empregada na síntese sol-gel. O efeito sobre diferentes características dos materiais resultantes, a saber: teor de recobrimento de grupos APTES, natureza das espécies, estabilidade térmica, estrutura da rede de siloxano e propriedades texturais é discutido no presente capítulo.

Os diferentes suportes de sílica-magnésia modificados com grupos APTES foram sintetizados pela rota sol-gel *via* hidrólise e condensação simultânea de TEOS, MgCl_2 e APTES em meio ácido. Considerando que para os bissuportes de sílica-magnésia, discutidos no capítulo anterior, a síntese sol-gel com razão molar TEOS/ MgCl_2 igual a 5 foi a que gerou um suporte com melhor desempenho em

polimerização de etileno, essa condição de razão molar foi mantida nas sínteses dos suportes de sílica-magnésia modificados com grupos APTES. Para todas as sínteses, observou-se um tempo de gelificação de aproximadamente 48 h. De modo a investigar a presença de grupos aminopropilsilano na superfície dos materiais, foram realizadas análises por espectroscopia de RMN de ^{13}C no estado sólido. O espectro de RMN de ^{13}C no estado sólido típico dos xerogéis híbridos é apresentado na Figura 18.

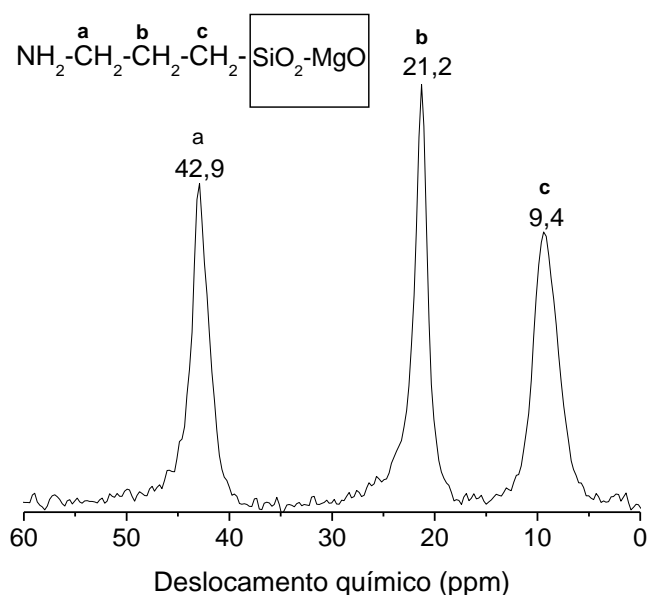


Figura 18. Espectro de RMN de ^{13}C no estado sólido típico dos suportes de sílica-magnésia modificados com grupos aminopropilsilano.

O espectro de RMN de ^{13}C da Figura 18 apresenta três picos centrados em 42,9, 21,9 e 9,4 ppm, que podem ser atribuídos, respectivamente, aos carbonos **a**, **b** e **c** (em detalhe) dos grupos aminopropilsilano, confirmando a presença desses na rede de sílica.[77]

6.2 Teor e distribuição de grupos aminopropilsilano

A Tabela 14 apresenta os resultados de análise elementar (CHN) e os teores de recobrimento (α_{exp}) para os suportes de sílica-magnésia modificados com grupos APTES. Na notação utilizada, o número após o código SiMgAPTES expressa a razão molar inicial TEOS/APTES empregada na síntese sol-gel. Por exemplo, SiMgAPTES20 representa um suporte sintetizado na proporção de 0,1 mol de TEOS para 0,005 mol de APTES.

Tabela 14. Resultados de análise elementar para os suportes de sílica-magnésia funcionalizados com grupos aminopropilsilano.

Sistema	C (%)	N (%)	C/N*	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	α_{exp} (μmol m ⁻²)
SiMgAPTES20	2,6	0,8	3,8	235 ± 4	2,4
SiMgAPTES5	4,5	1,5	3,4	43 ± 3	24,9
SiMgAPTES2	10,4	3,3	3,6	25 ± 1	94,3
MgAPTES	51,6	18,3	3,3	11 ± 1	1188,3

*Razão molar. O símbolo α_{exp} representa o teor de recobrimento de grupos aminopropilsilano na superfície dos suportes.

De acordo com a Tabela 14, os teores de carbono e de nitrogênio nos diferentes sistemas foram influenciados, como esperado, pela razão molar inicial TEOS/APTES utilizada na síntese sol-gel. O aumento da quantidade de APTES em relação à TEOS na síntese sol-gel acarretou um aumento do teor de C e N nos suportes. Por exemplo, o aumento do número de mols de APTES de 0,005 (SiMgAPTES20) para 0,05 mol (SiMg5APTES2) resultou em um acréscimo de 300 % no teor de N. A estimativa do teor de grupos aminopropilsilano nos materiais híbridos, considerando somente os teores de C e N, resulta em uma informação incompleta. O parâmetro mais aceito na literatura é o teor de recobrimento (α_{exp}), que possui a vantagem de permitir a comparação direta dos teores de organosilano de materiais híbridos com diferentes áreas

específicas (S_{BET}).[78] Considerando que as razões molares C/N determinadas experimentalmente foram maiores que a razão molar C/N teórica, provavelmente devido à presença de grupos etóxido residuais nos suportes, os teores de recobrimento (α_{exp}) foram calculados a partir dos teores de N. Para os sistemas preparados pela hidrólise e condensação de TEOS, MgCl_2 e APTES, os teores de recobrimento ficaram compreendidos entre 2,4 e 94,3 $\mu\text{mol m}^{-2}$. No caso do sistema preparado pela hidrólise e condensação de MgCl_2 e APTES (SiMgAPTES), um teor de recobrimento de 1188,3 $\mu\text{mol m}^{-2}$ foi observado. Alguns dos sistemas apresentaram teores de recobrimento superiores àqueles observados na literatura para sílicas modificadas com grupos aminopropilsilano através do método *grafting*, onde o valor máximo obtido foi da ordem de 3,5 $\mu\text{mol m}^{-2}$. [79] Esse resultado pode ser atribuído ao fato de que para materiais híbridos inorgânico-orgânicos preparados pelo método sol-gel, a quantidade de organosilano incorporada não é uma dependência do número e da acessibilidade de grupos silanóis na superfície da sílica, como no caso de sílicas funcionalizadas por *grafting*. Na síntese de materiais híbridos à base de sílica é possível obter elevados teores de recobrimento de grupamentos orgânicos através do ajuste da razão molar inicial TEOS/organosilano, como observado no presente trabalho. Resultados similares já foram descritos na literatura para sílicas híbridas com grupos octadecilsilano preparadas pelo método sol-gel.[80]

De maneira a investigar a influência da razão molar TEOS/APTES na distribuição dos grupos aminopropilsilano localizados na superfície dos grãos dos suportes híbridos de sílica-magnésia-aminopropil, tais materiais foram reagidos com ácido pirenobenzóico (PBA), um composto orgânico fluorescente, e analisados por microscopia confocal. As micrografias do padrão de fluorescência do PBA na superfície dos grãos dos suportes são apresentadas na Figura 19.

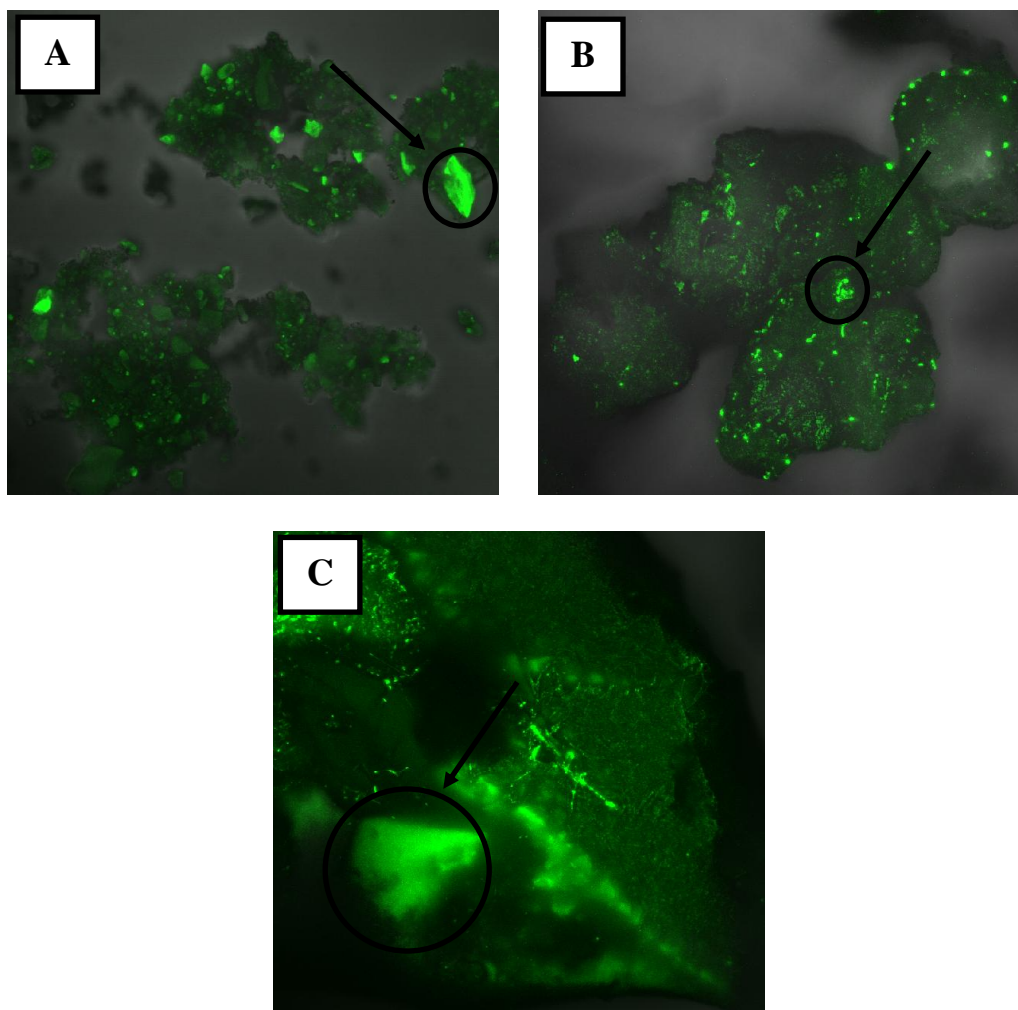
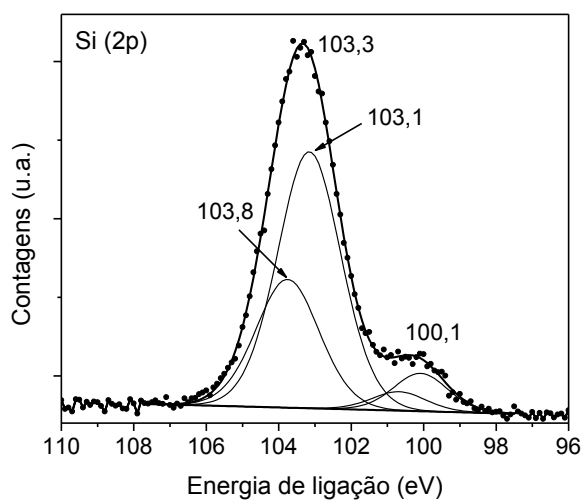


Figura 19. Micrografias de CM dos suportes de sílica-magnésia-aminopropil enxertados com PBA: (a) PBA/SiMgAPTES20; (b) PBA/SiMgAPTES5 and (c) PBA/SiMgAPTES2.

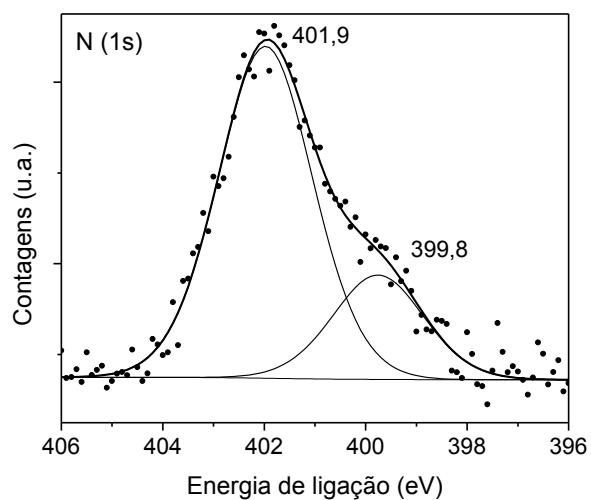
O PBA é uma molécula sonda fluorescente que reage com os grupos amino da superfícies dos suportes híbridos, sendo a imagem de microscopia confocal do PBA fixado, portanto, uma evidência da distribuição dos grupos aminopropilsilano sobre a superfície desses suportes. As micrografias da Figura 19 apresentam padrões de fluorescência uniforme em algumas áreas, o que mostra a presença de domínios de aminopropilsilano homogeneamente dispersos. Entretanto, como exibido em detalhe nas micrografias, os sistemas também apresentaram uma fluorescência de maior intensidade em determinadas áreas, indicando a presença de uma concentração mais elevada de grupos aminopropilsilano nesses locais.

6.3 Natureza das espécies de superfície

Com o objetivo de investigar a natureza das espécies de superfície nos suportes de sílica-magnésia funcionalizados com grupos aminopropilsilano, os sistemas foram caracterizados pela técnica de XPS. A Figura 20 apresenta os espectros de XPS de alta resolução, nas regiões do Si (2p) e N (1s), típicos dos materiais híbridos.



(a)



(b)

Figura 20. Espectro de XPS de alta resolução nas regiões do: (a) Si (2p) e (b) N (1s) para o sistema SiMgAPTES2.

De acordo com a Figura 20a, o espectro de XPS de alta resolução na região do Si (2p) típico dos suportes de sílica-magnésia-aminopropilsilano é caracterizado pela presença de dois sinais em 100,1 e 103,3 eV, que podem ser atribuídos aos acoplamentos spin-orbita ($2p^{3/2}$ e $2p^{1/2}$) dos elétrons no nível 2p do Si. Para uma melhor apresentação dos resultados, somente o sinal de maior intensidade, do Si ($2p^{1/2}$), será discutido. A deconvolução do sinal do Si ($2p^{1/2}$) sugere a presença de duas componentes: uma centrada em 103,8 eV, atribuída ao Si ($2p^{1/2}$) da sílica-magnésia, e outra em 103,1 eV, que pode ser atribuída ao Si ($2p^{1/2}$) dos grupos aminopropilsilano (APTES). Em relação ao espectro de alta resolução na região do N (1s) (Figura 20b), a deconvolução do sinal apresentou duas componentes centradas em 401,9 e 399,8 eV, que podem ser atribuídas, respectivamente, ao N (1s) de grupos amino que interagem por pontes de hidrogênio e ao N (1s) de grupos amino isolados na superfície da sílica-magnésia.[81]

De maneira complementar à técnica de XPS, a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{29}Si no estado sólido (^{29}Si -CP/MAS-RMN) foi utilizada para a elucidação da natureza das espécies de superfície dos suportes de sílica-magnésia modificados com grupos aminopropilsilano. A Figura 21 apresenta os espectros de ^{29}Si -CP/MAS-RMN no estado sólido para os diferentes sistemas.

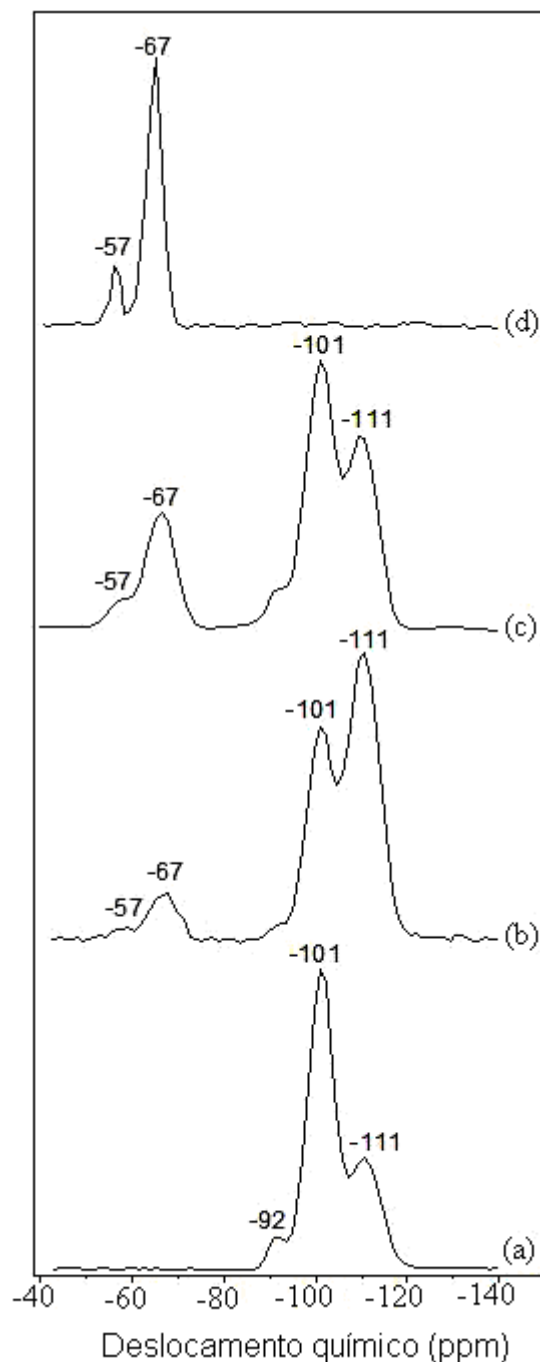
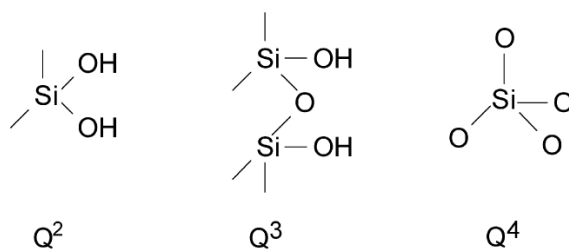


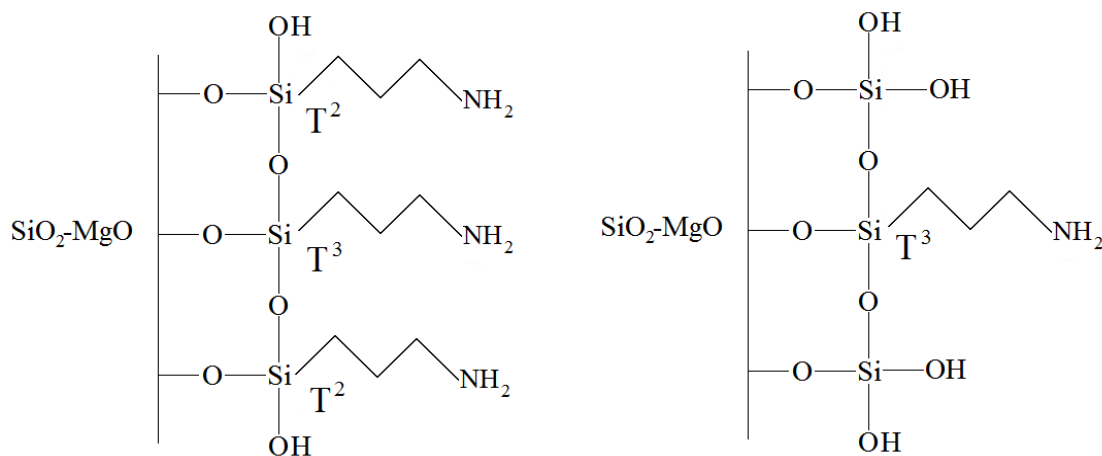
Figura 21. Espectros de RMN de ^{29}Si no estado sólido para os diferentes suportes: (a) sílica-magnésia; (b) SiMgAPTES20; (c) SiMgAPTES2 e (d) MgAPTES.

O espectro de RMN de ^{29}Si no estado sólido da Figura 21a apresenta três picos em -92, -101 e -111 ppm, que podem ser atribuídos as espécies de siloxano Q^2 , Q^3 e Q^4 da superfície da sílica-magnésia, como mostrado no Esquema 16.[47]



Esquema 16

No Esquema 16, Q representa os grupos siloxano e o expoente de Q é o número de átomos de oxigênio ligados na rede de sílica-magnésia. Comparando as intensidades relativas dos picos da Figura 21a, o pico referente às espécies Q^3 é preponderante em relação a Q^4 . Esse resultado sugere uma predominância de estruturas menos condensadas na superfície da sílica-magnésia. A adição de APTES em baixa concentração, como no caso do sistema SiMgAPTES20 (Figura 21b), resultou em um aumento da intensidade do pico referente às espécies Q^4 em relação àquele atribuído às espécies Q^3 . Esse comportamento pode ser atribuído à formação de espécies mais condensadas na superfície da sílica-magnésia com a adição de APTES nessa concentração. Além disso, dois picos de baixa intensidade podem ser observados em -57 e -67 ppm, que são característicos de espécies de organosilanos trifuncionais (T^2 e T^3), como ilustrado no Esquema 17.[82]



Esquema 17

De acordo com a Figura 21b, as espécies T^3 são preponderantes em relação às espécies T^2 , evidenciando um alto grau de reticulação dos grupos APTES na superfície desse sistema. O aumento do teor de APTES, como no caso no sistema SiMgAPTES2 (Figura 21c), resultou em um maior aumento do pico referente às espécies T^3 em comparação àquele relativo às espécies T^2 . Esse resultado mostra que a adição de uma maior concentração de APTES na síntese sol-gel resulta em um sistema com maior grau de reticulação de grupos aminopropilsilano na superfície. Cabe salientar que o grau de reticulação aumenta a estabilidade química da fase quimicamente ligada, visto que a hidrólise dos grupos funcionais é dificultada pela formação de múltiplas ligações entre o organosilano e a superfície da sílica.[83] Por outro lado, uma maior intensidade do pico referente às espécies Q^3 em relação ao pico das espécies Q^4 pode ser observada no espectro desse sistema. Essa observação pode ser atribuída à formação de uma rede de siloxano menos condensada na superfície desse sistema. Para o sistema MgAPTES (Figura 21d), obtido pela hidrólise e condensação de APTES na presença de $MgCl_2$, o espectro de ^{29}Si -CP/MAS-RMN apresentou dois picos referentes às espécies T^2 e T^3 dos grupos APTES polimerizados na superfície da magnésia. Além disso, nenhum dos espectros de ^{29}Si -CP/MAS-RMN dos suportes mostrou picos em aproximadamente -45 ppm (correspondente ao deslocamento químico do Si no reagente 3-aminopropiltrióxido de silano), indicando, portanto, a ausência de moléculas do organosilano fisicamente adsorvidas na superfície dos materiais híbridos.[84]

A técnica de espectroscopia de fluorescência molecular tem sido utilizada na literatura para a investigação da proporção relativa de grupos aminopropilsilano na forma isolada, presente na superfície de suportes sólidos funcionalizados. Nos protocolos utilizados, moléculas do ácido 1-pirenocarboxílico (PCA) e do ácido 1-pirenobutílico (PBA) são utilizadas como sonda fluorescente para o estudo do

espaçamento dos grupos aminopropilsilano na superfície dos materiais. Essas moléculas sonda formam excímeros³ quando interagem entre si a uma determinada distância, via empilhamento π (π -stacking). Por outro lado, moléculas de pireno na forma isolada apresentam fluorescência via emissão monomérica. Por exemplo, a distância entre duas moléculas fluorescentes de pireno na forma cristalina com a formação de um excímero foi reportada na literatura como sendo da ordem de $3 \leq r \leq 10 \text{ \AA}$, onde r é a distância entre duas moléculas de pireno. Então, é teorizado que as moléculas de pireno devem ter distância inferior ou igual a 10 \AA para a formação de excímeros. Considera-se, portanto, a ausência de excímeros como uma prova da separação das moléculas de pireno. Dessa maneira, através do uso desse modelo, pode-se inferir a separação das moléculas de pireno e, conseqüentemente, dos grupos aminopropilsilano via detecção da formação de excímeros pela técnica de espectroscopia de emissão de fluorescência.[33]

Com o objetivo de investigar o efeito da razão molar inicial TEOS/APTES utilizada na síntese sol-gel na separação relativa dos grupos aminopropilsilano presente nos suportes híbridos de sílica-magnésia-aminopropil resultantes, foram obtidos os espectros de emissão de fluorescência, através da excitação a 330 nm, dos suportes enxertados com ácido 1-pirenobutírico (PBA), como mostrado na Figura 22.

³ O excímero é uma molécula dimérica com tempo de meia-vida da ordem de nanossegundos, na qual pelo menos uma das espécies está em um estado eletrônico excitado. [33]

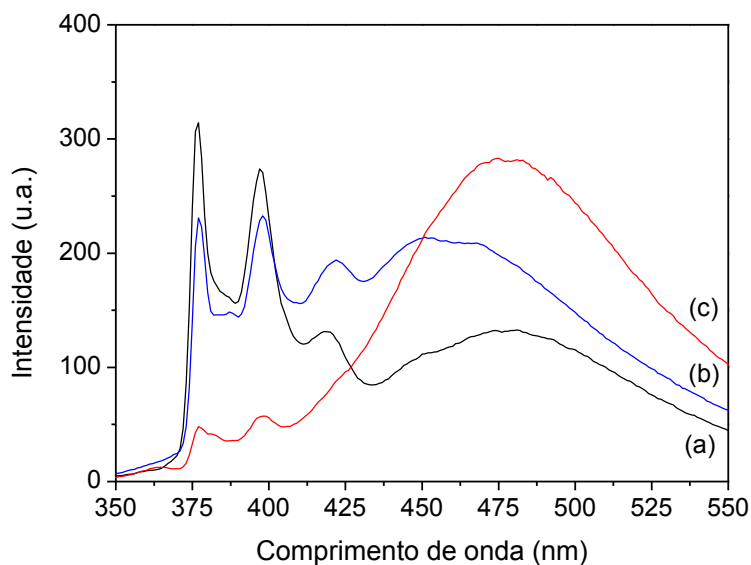


Figura 22. Espectros de emissão de fluorescência na região de 350 a 550 nm para o PBA na superfície dos suportes de sílica-magnésia-aminopropil: (a) PBA/SiMgAPTES20; (b) PBA/SiMgAPTES5 e (c) PBA/SiMgAPTES2.

De acordo com a Figura 22a, o espectro de emissão fluorescência do PBA enxertado na superfície do suporte SiMgAPTES20 apresentou três bandas bem definidas em 377, 397 e 419 nm, que podem ser atribuídas à forma monomérica do PBA. Além dessas bandas, pode-se observar, também, uma banda larga entre 425-550 nm, que pode ser atribuída a presença de excímeros.[33] Para o sistema PBA/SiMgAPTES5 (Figura 22b), pode-se observar no espectro uma redução na intensidade das bandas atribuídas à forma monomérica do PBA e um aumento da intensidade da banda atribuída aos excímeros. Finalmente, para o sistema PBA/SiMgAPTES2 (Figura 22c), pode-se notar no espectro de fluorescência uma redução bastante significativa nas bandas atribuídas a forma monomérica do PBA e um aumento de intensidade e largura da banda de excímeros. Para uma melhor discussão dos dados, as razões entre as intensidades da banda de excímeros (em 425-550 nm) e da banda de monômeros (em 377 nm) foram calculadas para os diferentes sistemas, conforme apresentado na Tabela 15.

Tabela 15. Teores de aminopropilsilano e razões I_{exc}/I_{mon} para os suportes híbridos de sílica-magnésia-aminopropil enxertados com PBA, e para sílicas funcionalizadas da literatura.

Sistema	Teor de aminopropilsilano (mmol NH ₂ g ⁻¹ suporte)	I_{exc}/I_{mon}
PBA/SiMgAPTES20	0,6	0,42
PBA/SiMgAPTES5	1,1	0,91
PBA/SiMgAPTES2	2,4	5,98
PBA/ <i>Grafting</i> 1-NP ^a	0,7	0,89
PBA/ <i>Grafting</i> 2-NP ^a	1,3	3,53
PBA/ <i>Grafting</i> 3-NP ^a	1,6	110,4
PBA/ <i>Grafting</i> 4-P-benzil ^a	1,3	1,64
PBA/ <i>Grafting</i> 5-P-tritil ^a	0,5	0,34

^aDados da referência 33.

NP- Reação direta do aminopropilsilano sobre a superfície da sílica pré-tratada a 200 °C sob vácuo por 3h.

P- Proteção dos grupos aminopropil com grupamentos volumosos como benzilimina e tritilimina antes da etapa de *grafting*.

De acordo com a Tabela 15, o aumento do teor de aminopropilsilano nos suportes de sílica-magnésia-aminopropil acarretou em um acréscimo da razão I_{exc}/I_{mon} , ou seja, da quantidade de excímeros nos materiais. Por exemplo, o sistema PBA/SiMgAPTES20 apresentou uma razão I_{exc}/I_{mon} igual a 0,42, que é, aproximadamente, 14 vezes inferior àquela observada para o sistema PBA/SiMgAPTES2, cuja razão foi de 5,98. Esse resultado pode ser atribuído a uma maior população de moléculas de PBA monoméricas, que estão mais afastadas que 10 Å, no sistema PBA/SiMgAPTES20, em comparação ao sistema PBA/SiMgAPTES2. Portanto, considerando que os grupos aminopropilsilano são os sítios de ligação das moléculas de PBA, pode-se inferir que o aumento do teor de APTES nos sistemas acarretou em um aumento da população de grupos aminopropilsilano com espaçamento

inferior a 10 Å. Ainda de acordo com a Tabela 15, os suportes de sílica-magnésia aminopropilsilano enxertados com PBA apresentaram valores de I_{exc}/I_{mon} consideravelmente inferiores àqueles reportados na literatura para sílicas funcionalizadas com grupos aminopropilsilano através do método *grafting* convencional. Então, os suportes do presente trabalho, sintetizados pelo método sol-gel, possuem uma maior população de grupos aminopropilsilano com espaçamento maior que 10 Å, em relação aos sistemas descritos na literatura, preparados por *grafting*.

Outro método reportado na literatura para a preparação de sílicas funcionalizadas com aminopropilsilano utiliza a estratégia de proteção dos grupos amino com grupamentos imina volumosos como, por exemplo, benzilimina e tritilimina para a formação de espaçamento entre os grupos aminopropilsilano. Considerando os resultados da Tabela 15, pode-se afirmar que os suportes híbridos sintetizados pelo método sol-gel no presente trabalho apresentaram razões I_{exc}/I_{mon} similares àquelas reportadas na literatura para sistemas preparados pela estratégia de proteção dos grupos amino. Portanto, os suportes do presente trabalho apresentaram espaçamento de grupos aminopropilsilano aproximadamente igual ao descrito na literatura para sílicas funcionalizadas com aminopropilsilano através da estratégia de proteção dos grupos amino.

De maneira complementar aos resultados de espectroscopia de fluorescência, os suportes híbridos de sílica-magnésia-aminopropil também foram caracterizados por MALDI-TOF-MS. A Figura 23 apresenta o espectro de MALDI-TOF-MS na região de m/z entre 350 e 370 para o sistema SiMgAPTES2.

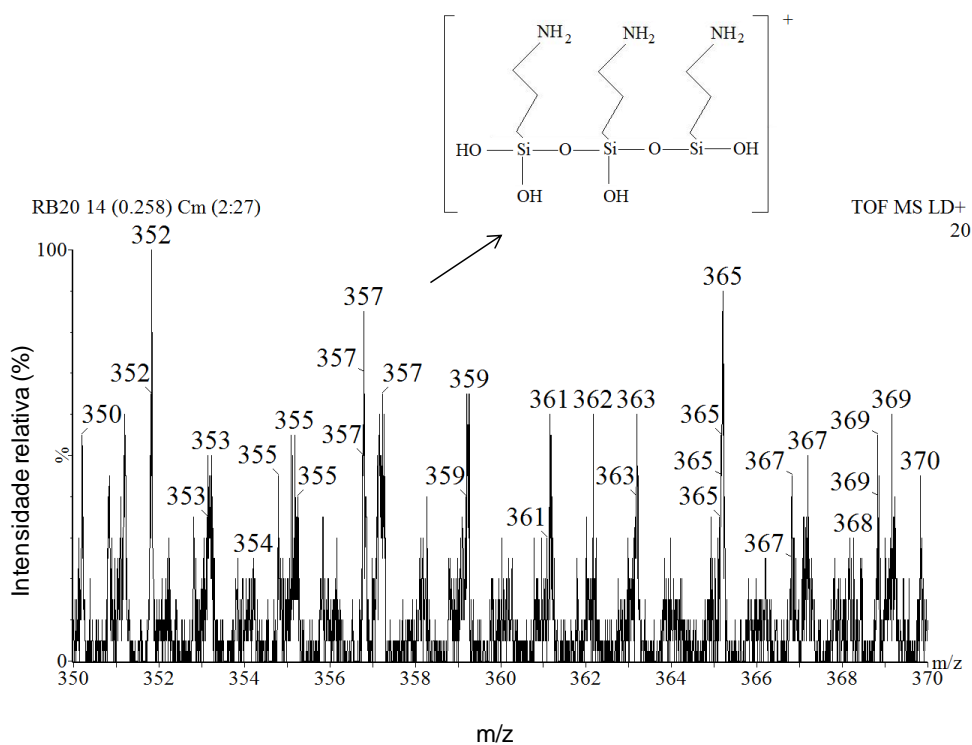


Figura 23. Espectro de MALDI-TOF-MS na região de m/z entre 350 e 370 para o sistema SiMgAPTES2.

De acordo com a Figura 23, o espectro de MALDI-TOF-MS do sistema SiMgAPTES2 apresentou um pico centrado em $m/z = 357$, que pode ser atribuído a uma estrutura contendo três grupos aminopropilsilano vicinais, como mostrado no detalhe da Figura 23. Esse pico não foi observado nos espectros de MALDI-TOF-MS dos demais sistemas. Tal comportamento pode ser justificado tanto pelo maior espaçamento médio das espécies de aminopropilsilano, bem como pela menor concentração desses grupos nos sistemas SiMgAPTES5 e SiMgAPTES2.

As espécies de aminopropilsilano vicinais detectadas para o sistema SiMgAPTES2 possuem um espaçamento favorável à formação de excímeros após a imobilização do PBA. Portanto, os resultados de MALDI-TOF-MS são concordantes com aqueles obtidos por espectroscopia de emissão de fluorescência.

6.4 Estabilidade térmica

De uma maneira geral, sílicas híbridas preparadas pelo método sol-gel possuem quantidades significativas de etanol, água e grupos etóxido residuais que atuam como veneno para os sítios ativos dos catalisadores metalocenos suportados. Um modo para a remoção desses compostos é o pré-tratamento térmico do suporte. Para a utilização desse tratamento em sílicas híbridas é necessário o conhecimento da estabilidade térmica dos grupos organosilanos presentes na superfície dos materiais. Com o objetivo de investigar a influência da razão molar inicial TEOS/APTES utilizada na síntese sol-gel na estabilidade térmica dos materiais híbridos resultantes, os sistemas foram caracterizados por análise termogravimétrica (TGA). A Figura 24 apresenta os termogramas para os diferentes sistemas.

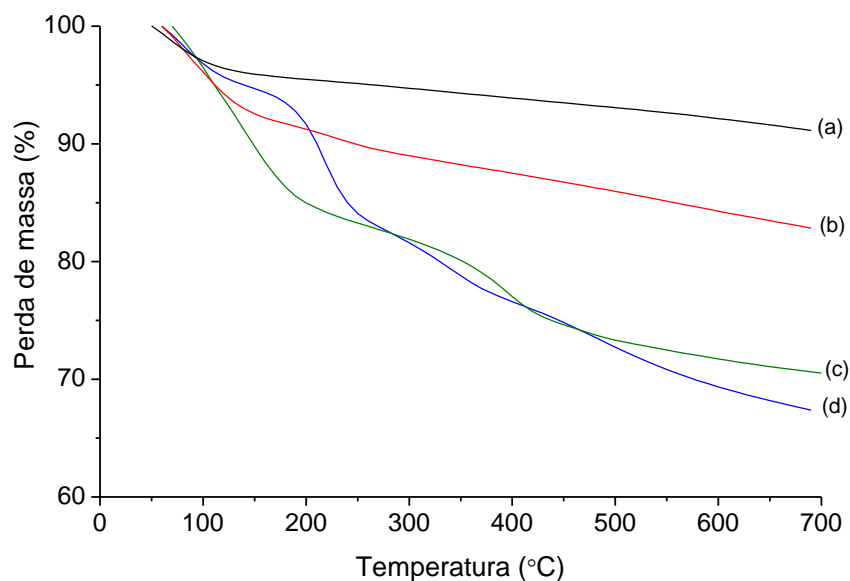


Figura 24. Curvas de TGA para os suportes de sílica-magnésia modificados com diferentes teores de grupos aminopropilsilano: (a) sílica-magnésia; (b) SiMgAPTES20; (c) SiMgAPTES2 e (d) MgAPTES.

De acordo com a Figura 24a, o termograma do sistema sílica-magnésia apresenta uma perda de massa na faixa de 70-150 °C, que pode ser atribuída à remoção de água

adsorvida e etanol produzido durante a síntese e encapsulado na matriz de sílica.[47] A partir de 150 até 700 °C, a curva de TGA mostra uma perda de massa monótona, que é característica do processo de desidroxilação.[47] Perdas de massa semelhantes podem ser observadas nos termogramas dos suportes de sílica-magnésia modificados com grupos aminopropilsilano. No entanto, outra perda de massa aparece nos termogramas desses materiais, que pode ser atribuída à presença de APTES. Para o sistema SiMgAPTES20 (Figura 24b), uma perda de massa de aproximadamente 2,5 % na faixa de 150-300 °C pode ser observada no termograma. Essa perda de massa pode ser atribuída à decomposição dos grupos aminopropil.[84] A percentagem de perda desses grupos é comparável ao teor de APTES calculado através da análise elementar (3,3 %), o que confirma que essa perda de massa é atribuída aos grupos aminopropil. Cabe salientar que a energia de dissociação para as ligações C-C (alcanos), Si-C, Si-O (siloxano) e C-H (alcanos) são, respectivamente: 331, 306, 444 e 413 kJ mol⁻¹. [85] Portanto, as ligações Si-C e C-C são relativamente fracas. Para o sistema SiMgAPTES2 (Figura 24c), com maior teor de grupos aminopropilsilano, o termograma apresenta uma perda de massa de aproximadamente 9,2 % na faixa de 200-400 °C, que pode ser atribuída à decomposição dos grupos APTES. Essa perda de massa é da mesma magnitude que o teor de grupos APTES, determinado por análise elementar (13,6 %). Considerando esses resultados, pode-se afirmar que o aumento do teor de grupos APTES resulta em um aumento da estabilidade térmica da camada orgânica de grupos aminopropilsilano. Esse comportamento pode ser atribuído ao aumento do grau de reticulação do organosilano na superfície da sílica-magnésia, como evidenciado pelos espectros de ²⁹Si-CP/MAS-RMN. Para o sistema MgAPTES (Figura 24d), contudo, foi evidenciado um alto grau de reticulação dos grupos aminopropilsilano por ²⁹Si-CP/MAS-RMN, mas uma estabilidade térmica menor desses grupos. O termograma

desse sistema apresentou uma perda de massa significativa entre 150-250 °C (9,7 %), que pode ser atribuída à decomposição dos grupos APTES. Outras perdas de massa de 5,5 e 7,2 % podem ser observadas nas regiões de 250-400 °C e 400-600 °C, respectivamente. Uma explicação para essa três faixas de perdas de massa dos grupos APTES é a formação de múltiplas espécies de grupos aminopropilsilano, com diferentes estabilidades térmicas, na superfície da magnésia. Os grupos cloreto residuais na superfície da magnésia (aproximadamente 3,0 % de Cl/Mg), resultante da hidrólise incompleta do $MgCl_2$, podem ter influenciado a estabilidade térmica de algumas das ligações Si-C e C-C das espécies de APTES. A formação das múltiplas espécies de aminopropilsilano na superfície da magnésia pode ser atribuída ao alto teor de recobrimento de grupos APTES ($1188,3 \mu\text{mol m}^{-2}$), e tal conclusão já foi relatada na literatura para a imobilização de aminopropilclorosilanos sobre superfícies de sílica.[86]

Portanto, com base nos resultados de análise térmica dos suportes de sílica-magnésia modificados com grupos aminopropilsilano, pode-se afirmar que os mesmos podem ser tratados termicamente até 150 °C para a remoção de venenos catalíticos (etanol e água), sem decomposição significativa dos grupos APTES.

6.5 Estrutura da rede de sílica e conformação dos grupos APTES

De maneira a investigar a influência da razão molar inicial TEOS/APTES utilizada na síntese sol-gel sobre a estrutura da rede de sílica dos materiais híbridos resultantes, esses sistemas foram caracterizados por espectroscopia Raman. Além da elucidação de detalhes estruturais da rede de sílica, essa técnica permite a investigação da conformação dos grupos aminopropilsilano ligados à rede inorgânica.[87] A Figura 25 apresenta o espectro Raman típico para os suportes híbridos de sílica-magnésia-aminopropilsilano (sistema SiMgAPTES2). Os valores de deslocamento Raman e as atribuições das bandas espectrais para todos os sistemas investigados são apresentados na Tabela 16.

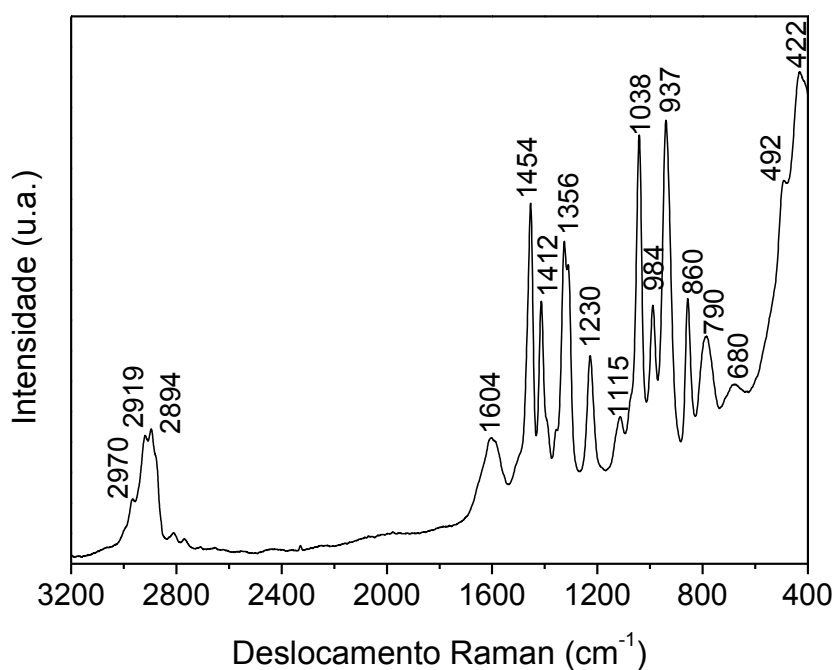


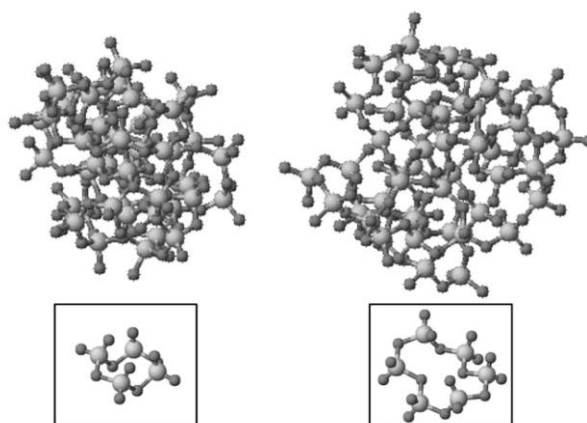
Figura 25. Espectro Raman na região de 400 a 3200 cm⁻¹ para o suporte híbrido de sílica-magnésia-aminopropil SiMgAPTES2.

Tabela 16. Valores de deslocamento Raman (cm^{-1}) e atribuição das bandas observadas na região de 3200 a 400 cm^{-1} dos espectros Raman para os diferentes suportes investigados.

Deslocamento Raman (cm^{-1})						Atribuição	Referência
Sílica	SiMg	SiMgAPTES20	SiMgAPTES5	SiMgAPTES2	MgAPTES		
		2970	2970	2970	2970	$\nu_s(\text{C-H})$ de CH_3	[87]
		2927	2923	2919	2917	$\nu_{\text{ass}}(\text{C-H})$ de CH_2	[87]
		2900	2900	2894	2891	$\nu_s(\text{C-H})$ de CH_2	[87]
-	-	1608	1605	1604	1603	$\delta(\text{NH}_2)$	[87]
-	-	1453	1453	1454	1447	$\delta(\text{CH}_2)$	[87]
-	-	1414	1414	1412	1407	$\delta(\text{CH}_2)$ de $-\text{CH}_2\text{-Si-}$	[87]
-	-	1311	1358	1356	1324	$\omega(\text{CH}_2)$	[87]
-	-	1227	1229	1230	1224	$\tau(\text{CH}_2)$	[87]
1067	1091	1117	1106	1115	1105	$\nu_{\text{ass}}(\text{Si-O})$ de Si-O-Si	[88]
-	-	1042	1039	1038	1038	Conformação dos grupos APTES (<i>trans-gauche</i>)	[87]
976	978	983	984	986	989	$\nu_s(\text{Si-O})$ de Si-O-H	[88]
-	968	962	934	937	941	$\nu(\text{Si-O})$ de SiO-NBO	[88]
-	850	856	854	860	853	$\nu(\text{Si-O})$ de SiO-2NBO	[88]
794	794	797	788	790	795	$\delta(\text{SiO}_2)$	[88]
481	482	488	487	492	493	Anéis com 4 grupos siloxano (D_1)	[88]
419	417	418	421	422	423	Anéis com 6 grupos siloxano	[88]

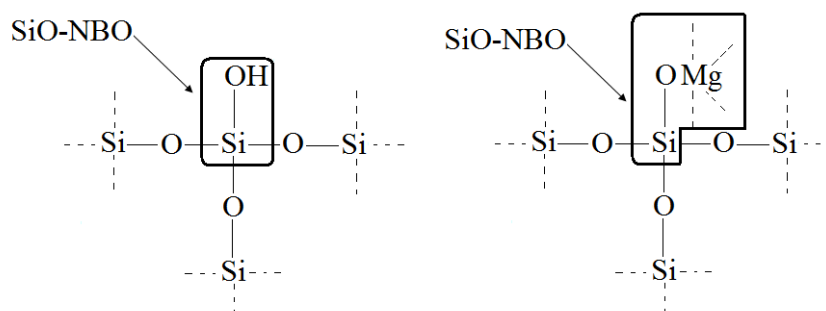
ν_s : estiramento simétrico; ν_{ass} : estiramento assimétrico; δ : deformação; ω : sacudida (wagging); τ : torção (twisting); SiO-NBO: silício ligado a um átomo de oxigênio não constituinte da rede de sílica; SiO-2NBO: silício ligado a dois átomos de oxigênio não constituintes da rede de sílica.

De acordo com a Tabela 16, o espectro Raman da sílica apresentou bandas centradas em 1067, 976, 794, 481 e 419 cm^{-1} . A banda localizada em 1067 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento assimétrico $\nu_{\text{ass}}(\text{Si-O})$ dos grupos Si-O-Si da rede de sílica. A banda centrada em 976 cm^{-1} é característica do estiramento simétrico $\nu_s(\text{Si-O})$ dos grupos silanóis (SiOH). A banda de deformação $\delta(\text{SiO}_2)$ dos grupos siloxano da rede de sílica aparece no espectro em 794 cm^{-1} . Em 481 e 419 cm^{-1} estão localizadas as bandas atribuídas aos sobretons da rede de sílica. Essas bandas fornecem informação a respeito da estrutura da rede de polisiloxano dos materiais à base de sílica. De acordo com a literatura, tais materiais apresentam uma estrutura interna (*bulk*) resultante de uma rede randômica de grupos SiO_4 , que estão localmente estruturados em ciclosiloxanos contendo, predominantemente, quatro e seis átomos de Si, como ilustrado no Esquema 18.[89] Portanto, considerando a presença das duas bandas mencionadas no espectro Raman da sílica, pode-se inferir que esse sistema apresenta uma rede formada por grupos ciclosiloxano com quatro e seis átomos de Si. Contudo, a técnica de espectroscopia Raman não permitiu a quantificação desses grupos na rede de sílica.



Esquema 18. Adaptado da referência 89.

Para a sílica-magnésia, resultante da co-hidrólise e condensação do TEOS com MgCl_2 , bandas semelhantes às verificadas para a sílica foram observadas no espectro Raman. Esse resultado mostra que os mesmos grupos ciclosiloxanos observados para a sílica estão presentes na estrutura da rede do suporte de sílica-magnésia. Todavia, de acordo com a Tabela 16, duas novas bandas em 968 e 850 cm^{-1} foram observadas no espectro Raman desse sistema, que podem ser atribuídas, respectivamente, aos estiramentos $\nu(\text{Si-O})$ em estruturas no qual um (SiO-NBO^4) ou dois (SiO-2NBO) átomos de oxigênio não fazem ligação em ponte com os átomos de Si da rede. Essas configurações podem ser atribuídas tanto à presença de grupos silanóis, bem como à formação de domínios com um ou dois átomos de Mg ligado a átomos de oxigênio da rede de sílica, conforme mostrado no Esquema 19.



Esquema 19. Adaptado da referência 88.

Em relação aos suportes híbridos de sílica-magnésia-aminopropil, os espectros Raman desses sistemas se diferenciam daqueles da sílica e da sílica-magnésia pela presença de bandas referentes aos modos vibracionais dos grupos aminopropilsilano. As bandas centradas em $2917\text{-}2927\text{ cm}^{-1}$ e em $2891\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídas,

⁴ NBO: Abreviatura do termo em inglês non-bridging oxygen atoms.[88]

respectivamente, ao estiramento assimétrico $\nu_{\text{ass}}(\text{C-H})$ e simétrico $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ de CH_2 . Em aproximadamente 1600 cm^{-1} está centrada a banda referente à deformação $\delta(\text{NH}_2)$. As bandas localizadas em 1447-1454, 1407-1414, 1311-1358 e $1224\text{-}1230 \text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídas aos diferentes modos de deformação dos grupos CH_2 do aminopropilsilano.

A espectroscopia Raman permite o estudo conformacional dos grupos aminopropilsilano no diferentes suportes híbridos. Na literatura, os espectros Raman do ácido γ -aminobutírico (GABA) e do cloridrato de ácido γ -aminobutírico (GABA-HCl) vêm sendo utilizados como modelos para a elucidação da conformação de polímeros de aminopropil tanto no estado sólido, como em solução aquosa. As estruturas cristalinas do GABA e do GABA-HCl mostraram que a conformação da cadeia $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta\text{-C}_\gamma\text{-N}$ no GABA-HCl é *trans-trans* (TT), enquanto que no GABA na sua forma livre é *gauche* ($73,6^\circ$) em relação à ligação $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$, e *trans-gauche* (TG) com respeito à ligação $\text{C}_\beta\text{-C}_\gamma$. [90-91] Nesses estudos, a intensidade da banda localizada na região de 1020 a 1045 cm^{-1} é relacionada à conformação dos grupos aminopropil nos sistemas.

Dessa maneira, a intensidade relativa da banda centrada em $1038\text{-}1042 \text{ cm}^{-1}$, observada no presente trabalho, pode ser relacionada com a conformação dos grupos aminopropil nos materiais híbridos. De maneira geral, uma maior intensidade dessa banda é atribuída a uma conformação média dos grupos APTES do tipo *trans-gauche* (TG). [91]

Com o objetivo de investigar o efeito da razão molar inicial TEOS/APTES utilizada na síntese sol-gel na conformação dos grupos aminopropilsilano nos diferentes sistemas híbridos, foram calculadas as intensidades relativas normalizadas da banda em $1038\text{-}1042 \text{ cm}^{-1}$ para cada sistema, conforme apresentado na Tabela 17. Cabe salientar

que essas intensidades foram normalizadas pela intensidade da banda de $\delta(\text{CH}_2)$ em 1447-1454 cm^{-1} .

Tabela 17. Intensidades relativas normalizadas da Raman centrada em 1038-1042 cm^{-1} nos espectros Raman, atribuída à conformação *TG* dos grupos APTES, para os suportes híbridos de sílica-magnésia-aminopropil.

Sistema	$I_{1038-1042} / I_{1447-1454}$
SiMgAPTES20	0,5
SiMgAPTES5	0,8
SiMgAPTES2	1,2
MgAPTES	2,1

De acordo com a Tabela 17, o aumento do teor de APTES nos sistemas resultou em um aumento da razão $I_{1038-1042} / I_{1447-1454}$. Por exemplo, a razão $I_{1038-1042} / I_{1447-1454}$ calculada para o sistema MgAPTES foi igual a 2,1, que é aproximadamente, quatro vezes superior àquela observada para o sistema SiMgAPTES20. Esse comportamento pode ser atribuído ao aumento da população de grupos aminopropil com conformação *trans-gauche* (*TG*) em relação àqueles com conformação *trans-trans* (*TT*). Resultados similares já foram reportados na literatura para poliaminopropilsiloxanos.[87]

Considerando os resultados de XPS, de espectroscopia de RMN de ^{29}Si , das reações dos suportes com molécula sonda fluorescente, de MALDI-TOF-MS e de espectroscopia Raman, pode-se inferir que a predominância da conformação *trans-gauche* (*TG*), nos sistemas com maior teor de APTES, é resultante da interação por pontes de hidrogênio entre grupos aminopropilsilano laterais.

Através dos resultados de espectroscopia Raman foi possível observar também que a rede de sílica dos materiais híbridos é formada predominantemente por anéis de siloxano com 4 e 6 átomos de Si. De maneira a investigar a influência da razão molar

inicial TEOS/APTES utilizada na síntese sol-gel na proporção relativa de anéis de 4 e 6 átomos de Si na rede dos suportes híbridos, esses sistemas foram complementarmente caracterizados por FT-IR. De acordo com a literatura, as proporções relativas dessas unidades cíclicas podem ser obtidas através da deconvolução da banda de $\nu_{\text{ass}}(\text{Si-O})_{\text{Si-O-Si}}$ no espectro de infravermelho. As quatro componentes, resultantes da deconvolução do sinal, são atribuídas aos modos ópticos transversais e longitudinais (LO/TO), em anéis de quatro e seis átomos de Si.[92] Os espectros de FT-IR deconvoluídos de alguns dos sistemas são apresentados na Figura 26.

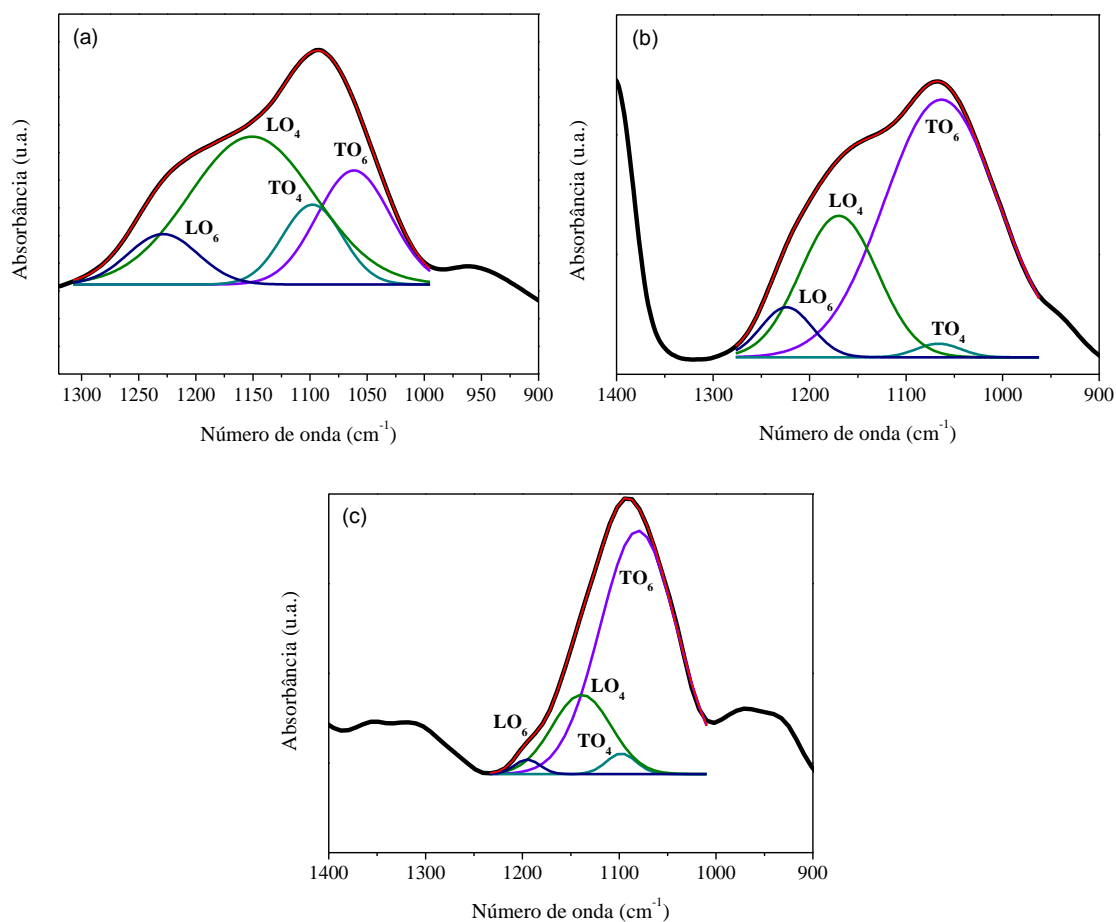


Figura 26. Deconvolução dos espectros de FT-IR, na região do estiramento Si-O, para os sistemas: (a) SiMg; (b) SiMgAPTES2 e (c) MgAPTES.

As alterações na banda referente ao estiramento $\nu_{\text{ass}}(\text{Si-O})_{\text{Si-O-Si}}$ em sílicas híbridas têm sido atribuídas ao aumento do número de anéis de seis átomos de Si e à redução do número de anéis de quatro átomos de Si na rede.[92] Uma estimativa dessa proporção pode ser obtida a partir da seguinte razão: $(\text{áreas dos componentes } \text{LO}_6 + \text{TO}_6)/(\text{área total da banda de } \nu_{\text{ass}}(\text{Si-O})_{\text{Si-O-Si}})$. A Tabela 18 apresenta os números de onda, as áreas de cada componente e a percentagem de anéis de seis átomos de Si para os diferentes suportes.

Tabela 18. Deconvolução da região de 1000-1300 cm^{-1} do espectro de FT-IR dos diferentes suportes: número de onda (cm^{-1}), área dos componentes (A) e $(\text{SiO})_6$ (%).

	Sílica	SiMg	SiMgAPTES20	SiMgAPTES2	MgAPTES
LO₆	1232	1228	1218	1224	1195
A	3,3	34,9	46,6	6,1	0,5
LO₄	1175	1150	1158	1170	1138
A	14,8	183,4	2,8	31	6,7
TO₄	1096	1098	1091	1066	1097
A	30,6	47,4	95,9	1,7	0,9
TO₆	1024	1061	1037	1062	1080
A	20,1	83,2	3,4	78,3	27
(SiO)₆ (%)	34	34	34	72	78

De acordo com a Tabela 18, a percentagem de anéis de seis átomos de Si para a sílica foi de aproximadamente 34 %, o que significa que a rede de sílica é formada, predominantemente, por anéis de quatro átomos de Si. Percentagens similares podem ser observadas para os sistemas SiMg e SiMgAPTES20. Esses resultados mostram que a estrutura da rede de siloxano dos xerogéis não é influenciada pela presença de baixa concentração de MgCl_2 e APTES na síntese sol-gel (20 TEOS: 4 MgCl_2 : 1 APTES).

Além disso, a não alteração da estrutura da rede de siloxano para esses dois sistemas, é uma evidência de que os domínios de magnésia e os grupos APTES estejam localizados, predominantemente, na superfície desses materiais. Para o sistema SiMgAPTES2, com teor de recobrimento de grupos aminopropilsilano de $94,3 \mu\text{mol m}^{-2}$, a percentagem de anéis de seis átomos de Si foi de 72%. No caso do sistema MgAPTES, preparado através da hidrólise e condensação do APTES na presença de MgCl_2 , a percentagem calculada de anéis de seis átomos de Si foi de aproximadamente 78%. Para esses dois sistemas, com maior teor de grupos APTES, a rede de sílica é formada, predominantemente, por anéis de seis átomos de Si, que são menos tensionados e maiores para acomodar os grupos aminopropilsilano dentro da estrutura da rede. Resultados similares já foram reportados na literatura para xerogéis híbridos de sílica com grupos metilsilano.[92]

Com relação aos números de onda dos componentes ópticos da banda de $\nu_{\text{ass}}(\text{Si-O})_{\text{Si-O-Si}}$ para os diferentes sistemas, não há uma correlação entre o teor de aminopropilsilano nos sistemas e o número de onda dos modos LO e TO.

Em resumo, a utilização de razões molares TEOS/APTES de até 20 na síntese sol-gel resultou em um material híbrido com a mesma estrutura da rede de siloxano que a sílica não modificada. Esse resultado evidencia que a utilização de baixos teores de APTES na síntese produz materiais com grupos aminopropil localizados na superfície. A utilização de razões molares TEOS/APTES igual ou maior que 2 na síntese sol-gel, no entanto, resultou em uma modificação na estrutura da rede de siloxano em comparação com a sílica não modificada, indicando a presença de grupos aminopropilsilano na parte interna da rede de sílica dos materiais híbridos resultantes.

Contudo, uma quantidade significativa de grupos APTES também está presente na superfície desses materiais, como mostrado pelas análises de XPS.

6.6 Textura e morfologia

O efeito da razão molar inicial TEOS/APTES utilizada na síntese sol-gel sobre a porosidade dos materiais resultantes foi investigado através da análise de adsorção-dessorção de N₂, conforme mostrado na Tabela 19.

Tabela 19. Propriedades texturais dos suportes catalíticos determinadas através da análise de adsorção-dessorção de N₂.

Sistema	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	P _d (Å)	P _v (cm ³ g ⁻¹)
SiMg	379	30	0,37
SiMgAPTES20	235	94	0,28
SiMgAPTES5	43	40	0,05
SiMgAPTES2	25	32	0,03
MgAPTES	11	50	0,01

Conforme a Tabela 19, a razão molar inicial TEOS/APTES influenciou significativamente a porosidade dos materiais híbridos. As áreas específicas (S_{BET}) dos suportes de sílica-magnésia modificados com grupos aminopropilsilano ficaram compreendidas entre 25 e 235 m² g⁻¹. O aumento do teor de APTES resultou em uma redução da área específica (S_{BET}) e do volume total de poros (P_v). Portanto, o decréscimo da razão molar inicial TEOS/APTES, ou seja, aumento do teor de APTES, acarreta uma redução na porosidade dos xerogéis híbridos resultantes. Cabe salientar que a porosidade (ou seja, volume de poros, diâmetro de poros e área específica) de materiais preparados através do método sol-gel é dependente do tamanho e da estrutura das partículas primárias formada por hidrólise e condensação, da organização dessas

estruturas por agregação para formar o gel, e do colapso do gel pelo processo de secagem.[27] Além disso, no caso de materiais híbridos inorgânico-orgânicos, a área específica (S_{BET}) e o volume total de poros (P_V) podem ser influenciados pela presença de moléculas orgânicas no interior dos poros. De acordo com a literatura, a presença de grupos orgânicos na parte interna dos poros resulta em uma redução da área específica (S_{BET}) e do volume total de poros (P_V).[78]

Considerando que todos os sistemas foram secos da mesma forma, a diferença de porosidade entre os xerogéis poderia ser atribuída tanto à organização e ao tamanho das partículas primárias e secundárias, bem como à presença de diferentes quantidades e moléculas de aminopropilsilano no interior dos poros. De modo a investigar a potencial presença de grupos aminopropilsilano no interior dos poros, foi realizada a análise de adsorção de N_2 da amostra SiMgAPTES5, após tratamento térmico até $700\text{ }^\circ\text{C}$ para a remoção dos grupos aminopropilsilano. A amostra, após tratamento térmico, apresentou área específica de $180\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ e volume total de poros de $0,14\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$. Esse acréscimo de área específica e volume total de poros após o tratamento térmico pode ser atribuído à remoção dos grupos aminopropilsilano no interior dos poros. Ainda de acordo com a Tabela 18, os diâmetros médios de poros ficaram na faixa de 30-94 Å, que são característicos de mesoporos.[93] Contudo, nenhuma correlação entre o teor de APTES e o diâmetro médio de poros foi observada. De maneira complementar à técnica adsorção-dessorção de N_2 , para a investigação da porosidade dos materiais híbridos, foram realizadas análises de TEM de algumas das amostras, como mostrado na Figura 27.

A imagem de TEM para o xerogel de sílica-magnésia SiMg (Figura 27a) mostra uma sobreposição de agregados nanométricos com pequenos poros, justificando a maior

área específica (S_{BET}) desse sistema em comparação àquelas observadas para os xerogéis híbridos de sílica-magnésia-aminopropilsilano. Para o sistema SiMgAPTES20 (Figura 27b), agregados de partículas e poros maiores que os do sistema SiMg podem ser observados. No caso dos sistemas com maior teor de APTES (Figuras 27c e 27d), uma estrutura densa não porosa pode ser observada, justificando os baixos volumes de poros determinados para esses sistemas ($0,03$ e $0,01 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente).

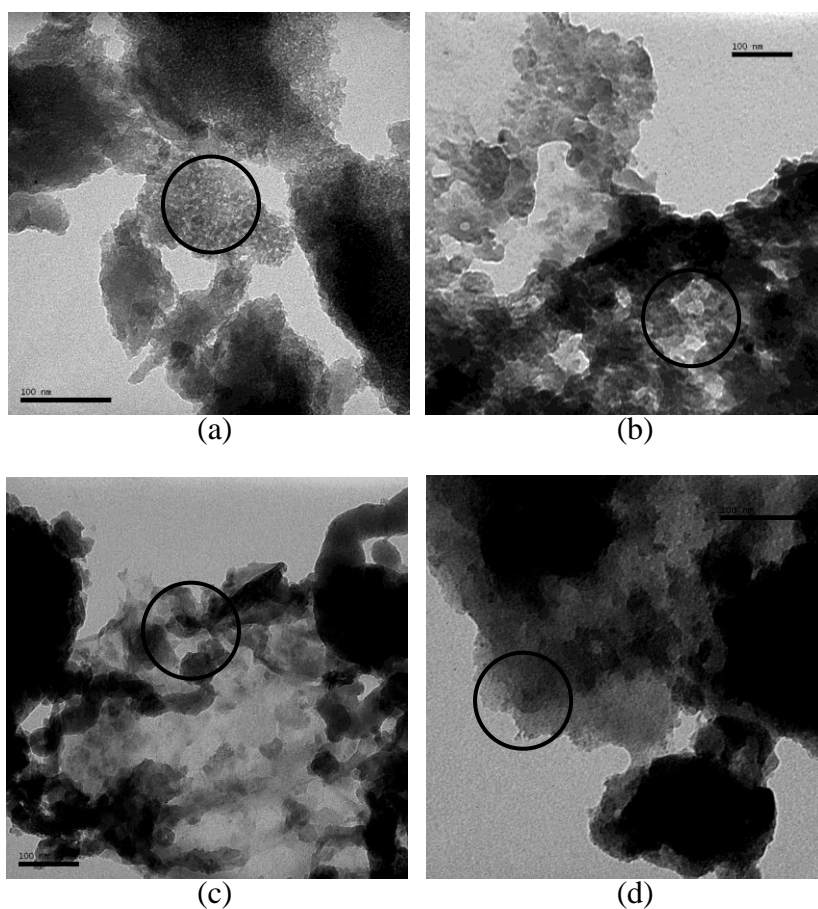


Figura 27. Imagens de TEM para os sistemas: (a) SiMg; (b) SiMgAPTES20; (c) SiMgAPTES 2 e (d) MgAPTES.

A técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) foi utilizada para a caracterização da nanoestrutura dos materiais híbridos. Foram evidenciadas diferenças estruturais entre os diferentes sistemas, visto que, dependendo da composição

do material híbrido, mudanças significativas foram observadas nas curvas de espalhamento. A Figura 28 apresenta as curvas de SAXS para os sistemas investigados e os correspondentes ajustes unificados.

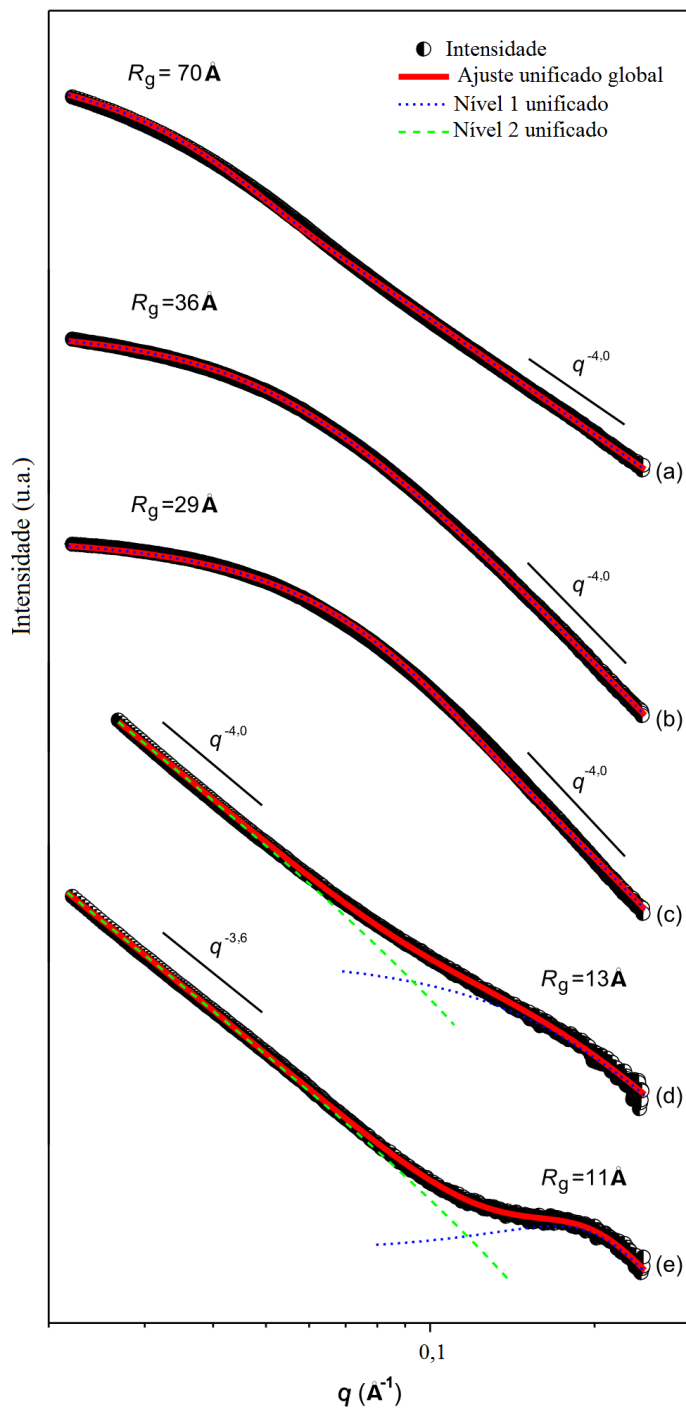


Figura 28. Curvas de SAXS para os diferentes materiais híbridos: (a) SiMg; (b) SiMgAPTES20; (c) SiMgAPTES5; (d) SiMgAPTES2 e (e) MgAPTES. O ajuste

unificado é mostrado em vermelho e o ajuste para os dois níveis são mostrados em verde e azul.

A curva de SAXS da sílica-magnésia (Figura 28a) evidencia uma estrutura formada por apenas um nível de organização, que é constituído por uma região de Guinier e por uma lei de potência. A região de Guinier permite uma estimativa do raio de giro (R_g), enquanto que a região da lei de potência fornece detalhes a respeito da organização do sistema. O R_g calculado a partir da curva de SAXS desse sistema foi de 70 Å (diâmetro = $2\sqrt{\frac{5}{3}}R_g = 180$ Å), e poderia ser atribuído tanto ao tamanho das partículas primárias, bem como ao tamanho de poros. Essa última hipótese pode ser descartada, visto que os resultados de adsorção-dessorção de N_2 indicaram $P_d = 30$ Å, que é muito menor em comparação ao diâmetro determinado por SAXS. Além disso, a hipótese mais plausível, onde o R_g corresponde ao tamanho das partículas primárias formadas por hidrólise e condensação, é suportada pela literatura.[94-95] Com relação à região da lei de potência, o decaimento como q^{-4} indica que as partículas primárias apresentam uma interface uniforme. Para os sistemas SiMgAPTES20 (Figura 28b) e SiMgAPTES5 (Figura 28c), os R_g das partículas primárias foram de 36 e 29 Å, respectivamente. De acordo com as curvas de SAXS, as partículas primárias que constituem esses sistemas também apresentam uma interface uniforme. Por outro lado, a curva de SAXS do sistema SiMgAPTES2 (Figura 28d) sugere um sistema formado por dois níveis distintos de organização. O primeiro nível é constituído por partículas primárias de interface uniforme e R_g igual a 13 Å. A lei de potência observada a baixo q na curva de SAXS pode ser atribuída ao segundo nível de organização, que é constituído de partículas maiores. Então, esse nível estrutural é formado por partículas primárias que se agregam formando partículas maiores. De maneira similar, a curva de

SAXS do sistema MgAPTES (Figura 28e) também apresentou uma estrutura multi-escala formada por dois níveis. No primeiro nível, as partículas primárias apresentaram $R_g = 11 \text{ \AA}$ e interface uniforme. A lei de potência na região de baixo q , atribuída ao segundo nível, apresentou um decaimento com $q^{-3,6}$. Esse expoente é diferente daquele calculado para o sistema SiMgAPTES2, o que mostra diferenças significativas entre as superfícies dos agregados hierárquicos para os dois sistemas. Embora não seja possível a determinação do R_g desses agregados, devido à ausência da região de Guinier a baixo q , as mudanças no decaimento exponencial indicam que a rugosidade de superfície dos agregados no sistema MgAPTES é maior que àquela no sistema SiMgAPTES2.

Em suma, o aumento do teor de APTES nos sistemas resultou em uma redução do tamanho das partículas primárias e na formação de um segundo nível de organização, que é resultante da agregação das partículas primárias.

Com o objetivo de investigar o efeito da razão molar inicial TEOS/APTES na morfologia dos grãos constituintes dos suportes híbridos, foram realizadas análises de SEM dos diferentes sistemas. A Figura 29 apresenta as imagens de SEM dos xerogéis híbridos preparados em diferentes razões molares iniciais TEOS/APTES.

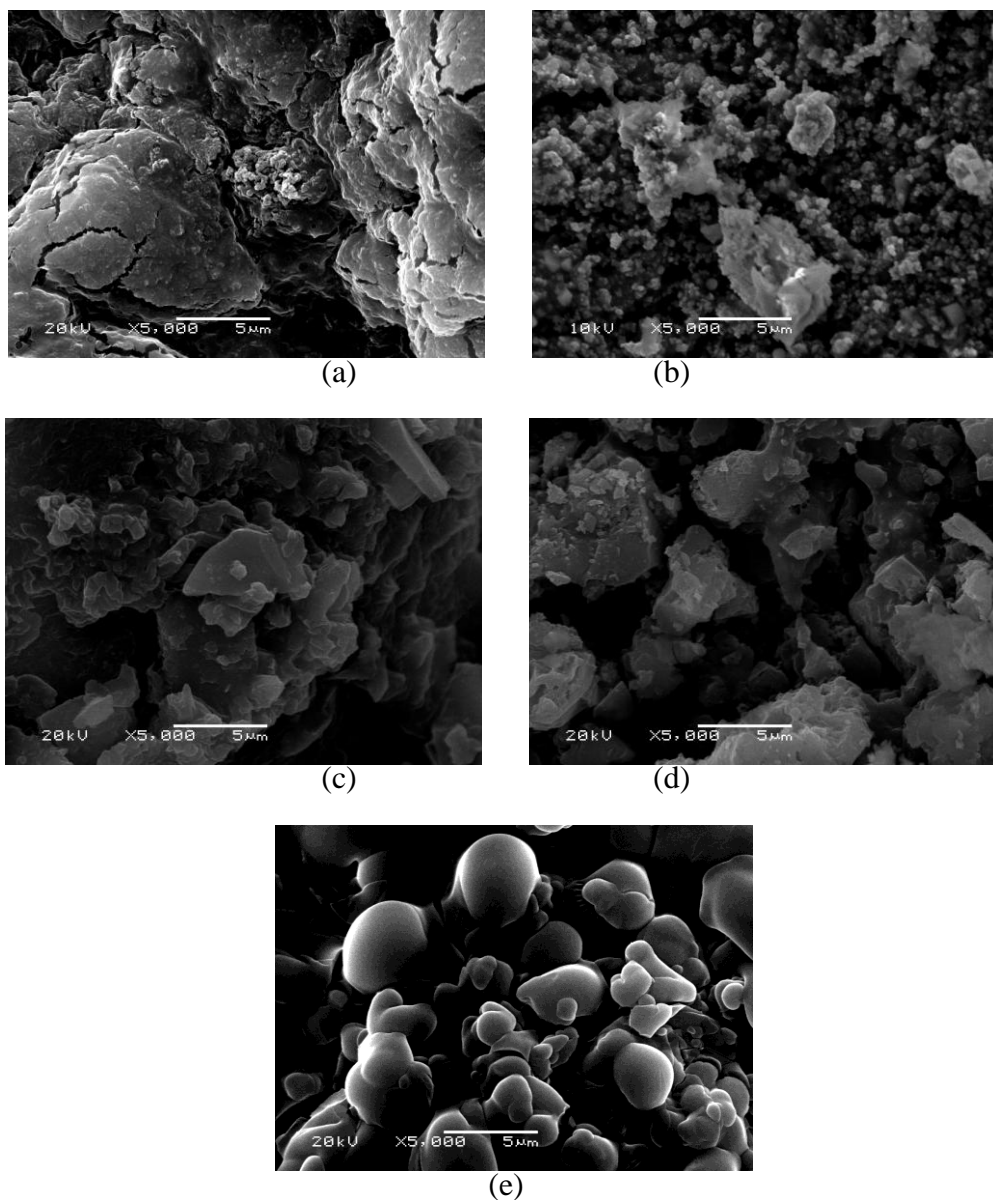


Figura 29. Micrografias de SEM para os diferentes sistemas: (a) SiMg; (b) SiMgAPTES20; (c) SiMgAPTES5; (d) SiMgAPTES2 e (e) MgAPTES. Magnificação de 5.000 ×.

De acordo com a Figura 29, a morfologia dos xerogéis é dependente da razão molar inicial TEOS/APTES utilizada na síntese sol-gel. Quando a reação sol-gel é realizada com TEOS e MgCl_2 , sem a presença de APTES (Figura 29a), a sílica-magnésia resultante é formada de aglomerados de pequenos grãos. Para o sistema SiMgAPTES20 (Figura 29b), com teor de recobrimento de $2,4 \mu\text{mol m}^{-2}$, a imagem de

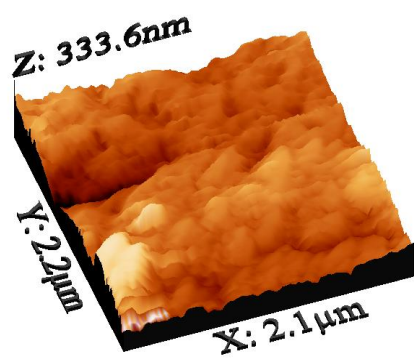
SEM mostra a presença de pequenos grãos e alguns aglomerados maiores que 5 μm . No caso dos sistemas SiMgAPTES5 e SiMgAPTES2 (Figura 29c e 29d), com 24,9 e 94,3 $\mu\text{mol m}^{-2}$ de grupos APTES, respectivamente, aglomerados de diferentes tamanhos podem ser observados. Para o sistema MgAPTES (Figura 29e), formado pela co-hidrólise e co-condensação do APTES com MgCl_2 , grãos de morfologia globular podem ser observados.

Com o intuito investigar o efeito da razão molar inicial TEOS/APTES na rugosidade da superfície dos suportes híbridos, os materiais foram também caracterizados por microscopia de força atômica (AFM). A rugosidade de superfície pode ser estimada através do parâmetro R_{rms} , que é calculado utilizando o desvio padrão dos pontos obtidos nas imagens de AFM, através de programa WSxM 4.0, pela Equação 2.

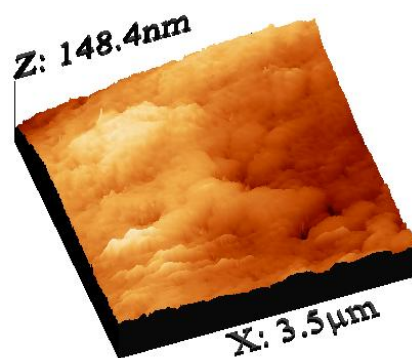
$$R_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{n=1}^N (z_n - \bar{z})^2}{N-1}} \quad (\text{Equação 2})$$

Nessa equação, z_n representa a altura no dado n , \bar{z} é igual a altura média de z_n e N é o número de dados.[96]

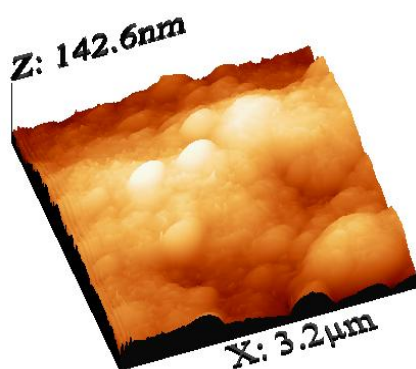
A Figura 30 apresenta as imagens de AFM no modo contato para os diferentes suportes híbridos. Os dados de rugosidade RMS calculados a partir das imagens para cada sistema são apresentados na Tabela 20.



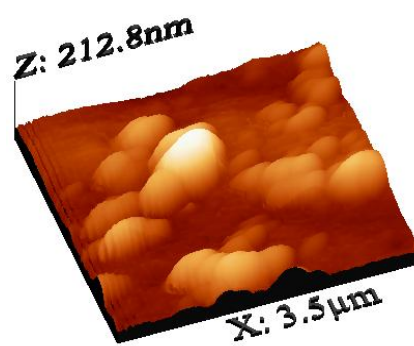
(a)



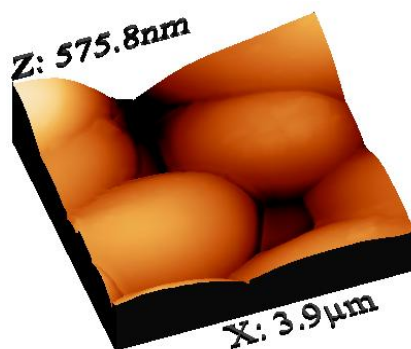
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 30. Imagens de AFM para os diferentes suportes híbridos: (a) SiMg; (b) SiMgAPTES20; (c) SiMgAPTES5; (d) SiMgAPTES2 e (e) MgAPTES.

Tabela 20. Rugosidades RMS calculadas a partir das imagens de AFM para os diferentes suportes híbridos.

Sistema	Rugosidade RMS (nm)
SiMg	36 ±2
SiMgAPTES20	23 ±2
SiMgAPTES5	27 ±2
SiMgAPTES2	32 ±2
MgAPTES	22 ±2

De acordo com a Figura 30 e a Tabela 20, a superfície do grão para o sistema SiMg (Figura 30a) é formada por partículas de diferentes tamanhos, que conferem ao sistema uma rugosidade RMS de aproximadamente 36 nm. Para o sistema com baixo teor de APTES, no caso SiMgAPTES20, a Figura 30b mostra a presença de partículas nanométricas mais monodispersas em comparação com as do sistema SiMg5, resultando em uma redução da rugosidade para 23 nm. A imagem de AFM para o sistema SiMgAPTES5 (Figura 30c) mostra uma superfície formada por partículas nanométricas e por domínios micrométricos de morfologia globular. Essa maior heterogeneidade do sistema SiMgAPTES5 resulta em uma rugosidade RMS de 27 nm. Para o sistema SiMgAPTES2 (Figura 30d), a imagem de AFM mostra a presença de domínios de morfologia globular com diferentes tamanhos. A variação nas alturas dos domínios micrométricos nesse sistema acarreta em um aumento de rugosidade para 32 nm. Finalmente, para o sistema MgAPTES, preparado pela hidrólise e condensação do APTES na presença de MgCl₂, a imagem da Figura 30e mostra uma superfície menos rugosa (22 nm), que é resultante da homogeneidade das alturas das partículas globulares.

Em suma, a modificação da superfície da sílica-magnésia com grupos aminopropilsilano através do método sol-gel resultou em uma diminuição da rugosidade RMS da superfície dos grãos em comparação à sílica-magnésia pura. Entretanto, a comparação entre os diferentes sistemas preparados por co-hidrólise e condensação do TEOS com APTES na presença de $MgCl_2$, evidencia que o aumento do teor de APTES acarreta em um acréscimo de rugosidade. Esse comportamento pode ser justificado pelo aumento da polidispersão das partículas micrométricas na superfície do grão com o aumento do teor de APTES nos suportes híbridos.

A utilização de diferentes razões molares iniciais TEOS/APTES na síntese sol-gel resultou em suportes híbridos de sílica-magnésia-aminopropilsilano com diferentes propriedades estruturais e texturais. Com base nos dados obtidos através do conjunto de técnicas complementares de caracterização dos suportes, pode-se inferir que os grupos aminopropilsilano estão presentes tanto na superfície dos materiais (incluindo os poros), bem como na parte interna da rede de siloxano. O aumento da proporção de APTES em relação ao TEOS na síntese sol-gel resultou em materiais híbridos com grupos aminopropilsilano mais reticulados e espaçados na superfície, menor área específica e com nanoestrutura formada por dois níveis de organização: partículas primárias e agregados de partículas primárias com rugosidade de superfície.

No capítulo seguinte da tese, será investigado o efeito das características dos suportes híbridos sobre a esfera de coordenação dos catalisadores metallocenos sintetizados sobre esses suportes.

Capítulo 7. Catalisadores metallocenos imobilizados sobre suportes híbridos de sílica-magnésia-aminopropil

7.1 Considerações preliminares

No presente capítulo, serão abordados os resultados referentes à síntese, à caracterização e ao desempenho em polimerização de olefinas de catalisadores metallocenos suportados, sintetizados *in situ* sobre os suportes de sílica-magnésia funcionalizados com grupos aminopropilsilano. A rota de síntese dos catalisadores metallocenos suportados utilizada no presente trabalho foi adaptada da referência 19. A principal diferença entre os sistemas catalíticos desse trabalho publicado na literatura, e os sistemas aqui reportados é a natureza do suporte utilizado. Na literatura, foram utilizadas sílicas modificadas com grupos aminopropilsilano pelo método *grafting*. Já no presente trabalho, os suportes empregados foram materiais híbridos de sílica-magnésia-aminopropil, sintetizados através do processo sol-gel. Como já discutido no capítulo 5, a sílica-magnésia apresenta sítios ácidos de Lewis, e a presença desses sítios nos suportes híbridos tem por objetivo a maximização da atividade catalítica dos catalisadores suportados e a redução da quantidade de MAO utilizada em reações de polimerização. A funcionalização da sílica-magnésia com grupos aminopropilsilano, *in situ* através do método sol-gel, tem como intuito gerar, após a reação com o metalloceno, uma estrutura semelhante àquela observada para os catalisadores da referência 19 (átomo de N interagindo com o centro de Ti). Ou seja, os grupos aminopropilsilano são sítios de interação para o metalloceno. Outra diferença em relação à literatura é a natureza do complexo imobilizado. Na presente investigação, o complexo metalloceno imobilizado foi o CpTiCl_3 , devido ao seu menor custo em relação ao $(\text{CH}_3)_5\text{CpTiCl}_3$. O

objetivo da utilização de um complexo metalloceno com apenas um anel ciclopentadienila é a formação de sítios ativos menos impedidos para a coordenação e inserção de olefinas de cadeia longa.

De uma maneira geral, as reações de superfície são mais complexas que as reações em solução, de modo que se a reação entre o metalloceno e os grupos aminopropil não ocorrer em solução, dificilmente ocorrerá na superfície do suporte. Portanto, com o objetivo de investigar a reatividade da funcionalidade amino com o complexo CpTiCl_3 , foi realizada a reação desse complexo com o composto aminopropano. Essa reação foi monitorada por espectroscopia na região do UV-Vis, como mostrado na Figura 31.

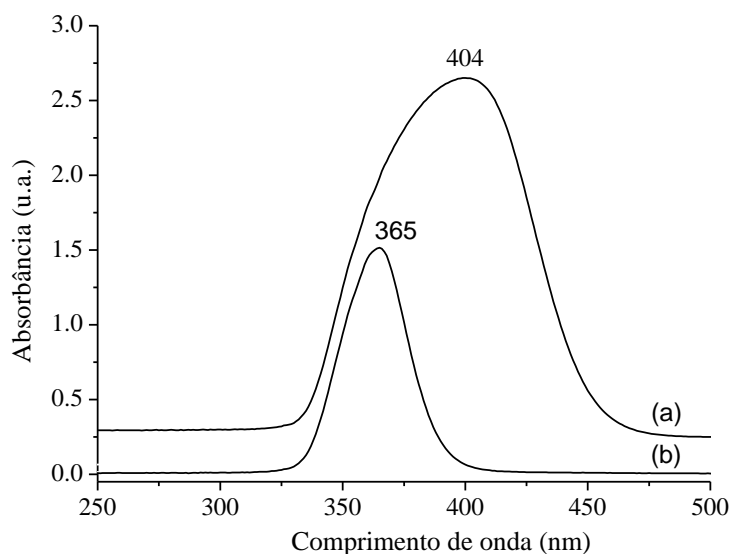


Figura 31. Espectro de UV-Vis na região de 250 a 500 nm para: (a) CpTiCl_3 e (b) $\text{CpTiCl}_3 + \text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$. O solvente utilizado foi tolueno.

De acordo com a Figura 31, o espectro de UV-Vis do complexo metalloceno CpTiCl_3 apresentou uma banda de grande intensidade centrada em 404 nm. Como os catalisadores metallocenos de metais de transição do grupo 4 possuem configuração eletrônica d^0 , os mesmos não apresentam bandas de transição de $d \rightarrow d$. Alguns autores

atribuem a banda em 404 nm no espectro de UV-Vis do CpTiCl_3 à transição eletrônica entre os orbitais $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel Cp.[97] Entretanto, o modelo que considera que os orbitais do Ti não participam das transições eletrônicas no complexo metalloceno é bastante simplificado, visto que o Ti apresenta-se coordenado ao anel Cp. Além disso, o comprimento de onda em 404 nm é consideravelmente diferente daquele observado para o íon ciclopentadienila em sais do tipo Na^+Cp^- (260 nm). A hipótese mais plausível, portanto, é aquela em que os orbitais do Ti participam das transições eletrônicas no metalloceno. Então, a banda em 404 nm pode ser atribuída à transferência de carga do ligante Cp para o Ti (LMCT- *ligand to metal charge transfer*).[98] Essas transições são originárias da transferência de carga entre o orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO-*highest occupied molecular orbital*) e o orbital molecular não ocupado de mais baixa energia (LUMO-*lowest unoccupied molecular orbital*). O orbital HOMO é constituído predominantemente pelos orbitais dos ligantes, enquanto o orbital molecular LUMO, pelos orbitais atômicos do metal.[98] O espectro de UV-Vis do composto formado após a reação do CpTiCl_3 com $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ apresentou a banda LMCT do $\text{Cp} \rightarrow \text{Ti}$ centrada em 365 nm. Esse deslocamento hipsocrômico, em relação à banda LMCT para o CpTiCl_3 , significa uma maior diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO, e conseqüentemente, maior energia para a transição eletrônica. Esse comportamento pode ser atribuído à troca de ligantes Cl na esfera de coordenação do Ti por ligantes $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$. Considerando que os grupos amino são doadores σ mais fortes que os grupos cloreto, o efeito de doação eletrônica desses grupos amino para o átomo de Ti resultou em um aumento na energia para a LMCT do $\text{Cp} \rightarrow \text{Ti}$ e, portanto, em um enfraquecimento da ligação Cp-Ti.

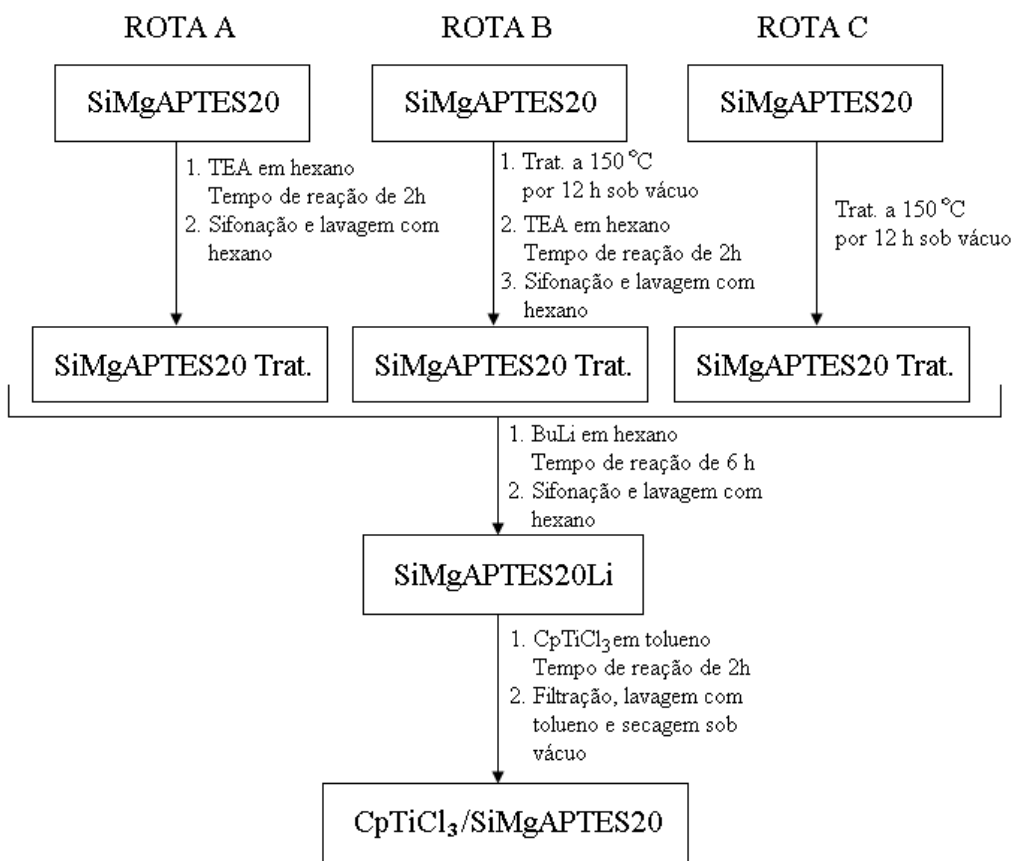
A técnica de espectroscopia na região do UV-Vis mostrou que ocorreu reação química entre o CpTiCl_3 e os grupos amino do $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ em solução e,

portanto, provavelmente ocorrerá na superfície dos suportes. Entretanto, para aumentar a reatividade dos grupos aminopropilsilano na superfície dos suportes com o metaloceno, optou-se por utilizar o BuLi para a desprotonação dos grupos amino, formando assim uma base de Lewis mais forte para a reação.

Os suportes híbridos de sílica-magnésia-aminopropil apresentaram uma pequena quantidade de água adsorvida, etanol residual, silanóis vicinais e grupos etóxido, como mostrado pelos resultados de TGA discutidos no capítulo 6. Esses resíduos são considerados venenos catalíticos, pois podem resultar na desativação do metaloceno na superfície do suporte. Para a remoção ou inativação desses venenos catalíticos é necessário tratamento químico e/ou térmico do suporte.

De maneira a investigar o efeito do tratamento térmico dado ao suporte no desempenho dos catalisadores suportados em polimerização do etileno, foi realizado um estudo exploratório para avaliação da atividade catalítica dos catalisadores suportados preparados através de três protocolos distintos, conforme apresentado no Esquema 20. De acordo com o Esquema 20, as rotas se diferenciam pelo pré-tratamento dado ao suporte de sílica-magnésia funcionalizado com grupos aminopropilsilano. Na rota **A**, o suporte foi tratado quimicamente com trietilalumínio (TEA). Tratamento químico similar já foi reportado na literatura em protocolo de síntese *in situ* de catalisadores metalocenos suportados sobre xerogéis híbridos de sílica-indenil. Nesse procedimento ocorre a reação do TEA com a água adsorvida e com o etanol residual, formando pequena quantidade de alumina. Além disso, ocorre o consumo de alguns grupos silanóis e etóxido na superfície do suporte.[6] Na rota **B**, o suporte foi inicialmente pré-tratado termicamente a 150 °C sob vácuo por 12 h e depois, tratado quimicamente com TEA. Essa temperatura foi escolhida com base nos resultados de TGA dos suportes que mostraram perda de etanol e água até 150 °C. Além disso, não foi observada

decomposição dos grupos aminopropilsilano nessa faixa de temperatura. A combinação do tratamento térmico com o tratamento químico do suporte teve o objetivo de maximizar a eliminação dos venenos catalíticos e melhorar o desempenho dos catalisadores suportados nas reações de polimerização de olefinas. Finalmente, na rota C, foi realizado somente o pré-tratamento térmico do suporte a 150 °C sob vácuo por 12 h.



Esquema 20

Os catalisadores suportados preparados através das rotas apresentadas no Esquema 20 foram caracterizados em termos do teor de Ti pela técnica de espectroscopia de retroespalhamento Rutherford e avaliados em reações de polimerização de etileno. Esses resultados são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21. Teores de Ti e atividades catalíticas na polimerização do etileno para os catalisadores suportados preparados por diferentes rotas sintéticas.

Sistema	Rota	Teor de Ti^a (% Ti/SiO₂)	Atividade catalítica (kg PE (mol Ti h atm)⁻¹)
CpTiCl ₃ /SiMgAPTES20A	A	1,8	293
CpTiCl ₃ /SiMgAPTES20B	B	1,7	344
CpTiCl ₃ /SiMgAPTES20C	C	1,6	540

^a: Determinado por espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS).

De acordo com a Tabela 21, os teores de Ti nos sistemas ficaram entre 1,6 e 1,8 % Ti/SiO₂. Os sistemas catalíticos preparados com uso de TEA na etapa tratamento do suporte (através das rotas **A** e **B**) apresentaram uma diferença pouco significativa no teor de Ti em comparação com o sistema preparado com pré-tratamento térmico do suporte (através da rota **C**). Esse comportamento evidencia que o Ti do metaloceno é fixado preferencialmente na funcionalidade amino dos grupos aminopropilsilano dos suportes e não nos grupos silanóis vicinais, visto que o bloqueio desses grupos por TEA não resultou em diferença significativa no teor de Ti imobilizado. Em relação ao desempenho dos sistemas em reações de polimerização de etileno, o tratamento químico com TEA resultou em queda da atividade catalítica. Já o pré-tratamento térmico, mostrou-se mais efetivo e sua utilização gerou um sistema suportado com atividade catalítica quase duas vezes superior àquela observada para o sistema preparado com o tratamento com TEA. Portanto, a rota escolhida para a preparação dos catalisadores suportados foi a rota **C**, no qual o suporte é pré-tratado somente termicamente a 150 °C sob vácuo por 12 h.

A seguir será realizada uma discussão a respeito da caracterização dos catalisadores, sintetizados sobre os suportes de sílica-magnésia funcionalizados com diferentes teores de grupos aminopropilsilano, em termos do teor e distribuição de

complexo metalloceno imobilizado, da interação entre o complexo metalloceno e o suporte, do efeito eletrônico do suporte sobre o centro de Ti e das características texturais dos catalisadores suportados. Para facilitar a identificação dos catalisadores, os sistemas catalíticos suportados serão representados pelo símbolo do suporte seguidos de Ti. Por exemplo, o sistema $\text{CpTiCl}_3/\text{SiMgAPTES20C}$ será simbolizado como SiMgAPTES20Ti .

7.2 Teor de CpTiCl_3 imobilizado

Com o objetivo de investigar o efeito do teor de grupos aminopropilsilano sobre o teor de metalloceno imobilizado, os catalisadores suportados foram caracterizados por espectroscopia de retroespalhamento Rutherford. A Tabela 22 apresenta os teores de metalloceno nos catalisadores suportados do presente trabalho e de catalisadores CGC suportados da literatura. A fim de permitir uma discussão da percentagem de grupos amino consumidos, os teores de grupos aminopropilsilano nos suportes também são apresentados.

Tabela 22. Teores de metalloceno e de grupos aminopropilsilano para os diferentes catalisadores suportados.

Sistema	Teor de APTES ^a (mmol NH_2 g^{-1} suporte)	Teor de Ti ^b (% Ti/ SiO_2)	Teor de $\text{CpTiCl}_3^{\text{b,*}}$ (mmol g^{-1} SiO_2)
SílicaTi	-	1,0	0,21
SiMgTi	-	0,7	0,14
SiMgAPTES20Ti	0,6	1,6	0,33
SiMgAPTES5Ti	1,1	2,7	0,56
SiMgAPTES2Ti	2,4	4,5	0,94

^a: Determinado por análise elementar.

^b: Determinado por espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS).

*: Mais adiante será mostrado que o complexo metalloceno apresenta-se ligado quimicamente ao suporte, portanto, a representação do complexo como CpTiCl_3 é somente didática.

De acordo com a Tabela 22, o sistema catalítico SílicaTi, preparado através da imobilização do complexo CpTiCl_3 sobre sílica previamente ativada a $150\text{ }^\circ\text{C}$ apresentou teor de Ti de $1,0\%$ Ti/SiO_2 . Considerando que os grupos silanóis são os sítios para a ligação do metaloceno na superfície da sílica, o teor de Ti fixado é uma função da disponibilidade e acessibilidade desses grupos para a reação com o metaloceno. De acordo com a literatura, após a ativação da sílica a $150\text{ }^\circ\text{C}$ ocorre a perda de água adsorvida, resultando em uma sílica totalmente hidroxilada, contendo, aproximadamente, $4,5\text{ OH nm}^{-2}$. [65] Levando-se em conta que a sílica utilizada no presente trabalho apresentou uma área específica (S_{BET}) de $105\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, o teor de grupos silanóis, expresso em mmol g^{-1} sílica, foi igual a $0,8$. Para todos os sistemas, o teor de metaloceno adicionado na preparação foi de $5,0\%$ Ti/SiO_2 , ou seja, $1,1\text{ mmol CpTiCl}_3\text{ g}^{-1}$ sílica. Portanto, mesmo adicionando um grande excesso de CpTiCl_3 em relação à sílica, somente $0,21\text{ mmol g}^{-1}$ foi fixado. Esse teor de metaloceno imobilizado significa um consumo de 26% da quantidade, em mmol g^{-1} , de grupos silanóis da sílica. Então, nem todos os grupos silanóis foram acessíveis ou disponíveis para a reação com o CpTiCl_3 . Para o sistema SiMgTi, preparado pela imobilização de CpTiCl_3 sobre sílica-magnésia, o teor de Ti fixado foi $0,7\%$ Ti/SiO_2 . Esse teor é equivalente a uma quantidade de CpTiCl_3 de $0,14\text{ mmol g}^{-1}$, que é aproximadamente 33% menor que àquela observada para o sistema SílicaTi. Para os sistemas preparados pela imobilização de CpTiCl_3 sobre os suportes híbridos de sílica-magnésia-aminopropil, os teores de metaloceno ficaram entre $1,6$ a $4,5\%$ Ti/SiO_2 , ou seja, entre $0,33$ e $0,94\text{ mmol CpTiCl}_3\text{ g}^{-1}$ sílica. Na literatura, o teor de Ti em catalisadores CGC suportados, preparados através da síntese *in situ* sobre suportes de sílica modificada com grupos aminopropilsilano, previamente sintetizados pela hidrólise de grupamentos imina na superfície, foi da ordem de $0,38\text{ mmol Ti g}^{-1}$ suporte. No entanto, o teor de grupos

aminopropilsilano dos suportes utilizados foi de, aproximadamente, $0,35 \text{ mmol NH}_2 \text{ g}^{-1}$ suporte. Esse resultado significa um consumo de 100 % dos grupos amino pelo metaloceno e formação de algumas espécies de metaloceno ligadas aos grupos silanóis.[17]

Analisando os sistemas SiMgAPTES20Ti e SiMgAPTES5Ti e considerando que somente os grupos amino são sítios para a ligação do metaloceno, pode-se observar que o CpTiCl₃ foi adicionado em excesso estequiométrico e em quantidade equimolar em relação aos grupos aminopropilsilano, respectivamente. Nesses sistemas, nem todos os grupos amino foram utilizados para a ligação com o metaloceno. Por exemplo, para o sistema SiMgAPTES20Ti, 55 % dos grupos amino foram consumidos pela reação com o CpTiCl₃. Já para o sistema SiMgAPTES5Ti, esse valor foi de 51 %. Cabe salientar que, como a quantidade molar de CpTiCl₃ fixada não excedeu o teor de grupos aminopropilsilano, possivelmente não houve a formação de espécies de metaloceno ligadas aos grupos silanóis. No caso do sistema SiMgAPTES2Ti, a preparação envolveu excesso de grupos aminopropilsilano em relação ao metaloceno. Nesse sistema, aproximadamente 85 % da quantidade molar de CpTiCl₃ foram reagidos com os grupos aminopropilsilano. Portanto, os sistemas catalíticos suportados do presente trabalho, preparados por sol-gel, apresentaram teores de Ti fixados superiores àqueles observados para sistemas suportados reportados da literatura, no qual os suportes funcionalizados utilizados foram preparados por *grafting* de iminopropilsilano e posterior hidrólise desses grupos sobre a superfície da sílica. Como os suportes preparados através do método sol-gel possuem maior teor de grupos organosilano incorporado em relação àqueles obtidos por *grafting* sobre sílica comercial, os catalisadores suportados preparados através da imobilização do metaloceno em suportes funcionalizados pelo

método sol-gel possuem, em geral, maiores teores de metal fixado, visto que os grupos funcionais do organossilano funcionam como sítios para a ligação do metaloceno.[6]

Com o objetivo de investigar a distribuição de metaloceno na superfície dos suportes híbridos, foram realizadas análises de SEM-EDX dos diferentes sistemas catalíticos. A Figura 32 apresenta as imagens de SEM-EDX no modo mapeamento para o sistema SiMgAPTES2Ti.

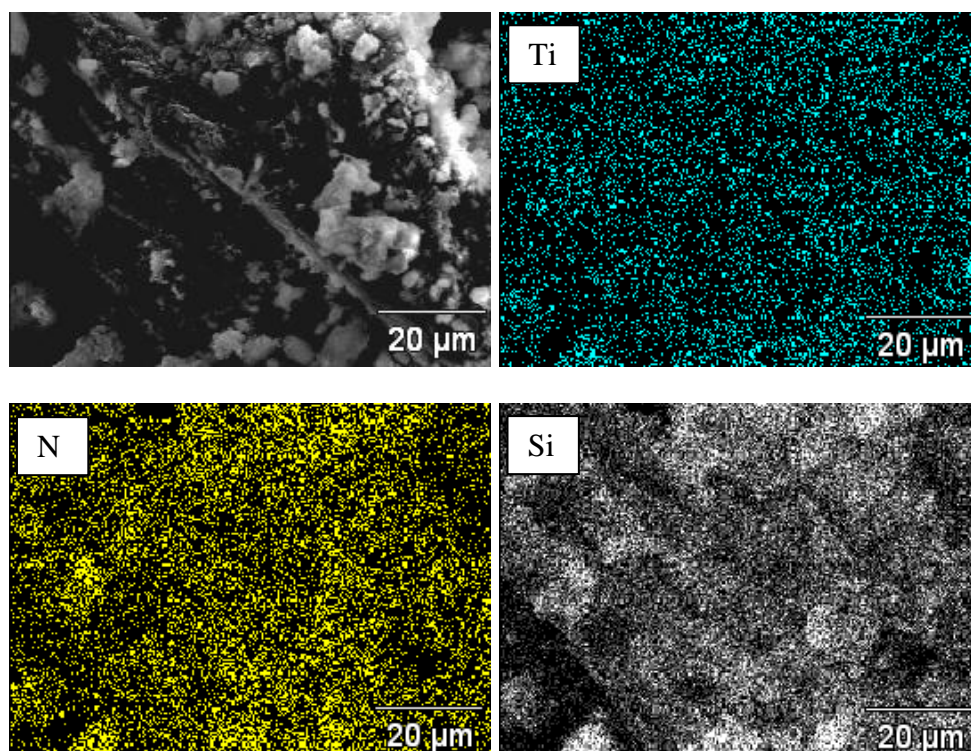


Figura 32. Distribuição de Ti em relação a N e Si para o sistema catalítico suportado SiMgAPTES2Ti, determinada por SEM-EDX no modo mapeamento.

De acordo com a Figura 32, a distribuição de Ti em relação a N e Si para o sistema SiMgAPTES2Ti, com 4,5 % Ti/SiO₂, foi homogênea. Esse resultado significa que para esse sistema, o CpTiCl₃ apresentou-se uniformemente distribuído na superfície da sílica-magnésia funcionalizada com grupos aminopropilsilano. Para os sistemas com menores teores de Ti (SiMgAPTES20Ti e SiMgAPTES5Ti), não foi possível a realização da análise de SEM-EDX por mapeamento, pois os teores de Ti fixados foram inferiores ao limite de detecção da técnica.

7.3 Natureza da interação metaloceno-suporte

Com o intuito de investigar a natureza da interação entre o complexo metaloceno e o suporte de sílica-magnésia-aminopropilsilano, os sistemas catalíticos suportados foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho por reflectância difusa (DRIFTS). Para fins comparativos, a análise do complexo metaloceno CpTiCl_3 foi também realizada. A Figura 33 apresenta o espectro de DRIFTS, na região de 3200 a 500 cm^{-1} , para o CpTiCl_3 .

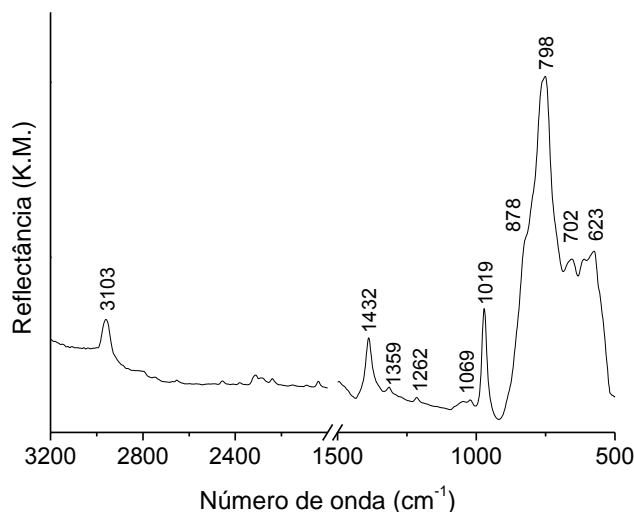


Figura 33. Espectro de DRIFTS, na região de 3200 a 500 cm^{-1} , para o CpTiCl_3 .

A banda em 3103 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento assimétrico $\nu_{\text{ass}}(\text{C-H})$ do anel Cp. Já as bandas localizadas em 1432 e 1359 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento assimétrico $\nu_{\text{ass}}(\text{C-C})$ e o ombro localizado em 1069 cm^{-1} , ao modo de deformação $\delta(\text{CCC})$. Os modos de deformação no plano $\delta_{\text{i,p}}(\text{CCH})$ podem ser observados no espectro em 1262 e 1019 cm^{-1} . O ombro localizado em 878 cm^{-1} e as bandas centradas em torno de 798, 702 e 623 cm^{-1} podem ser atribuídos à deformação fora do plano $\delta_{\text{o,p}}(\text{CCH})$. [99]

A Figura 34 apresenta os espectros de DRIFTS, nas regiões de 4000 a 2500 cm^{-1} e de 2000 a 500 cm^{-1} , para o suporte SiMgAPTES2, ativado a 150 $^{\circ}\text{C}$ por 12 h sob vácuo, e para o sistema catalítico suportado SiMgAPTE2Ti.

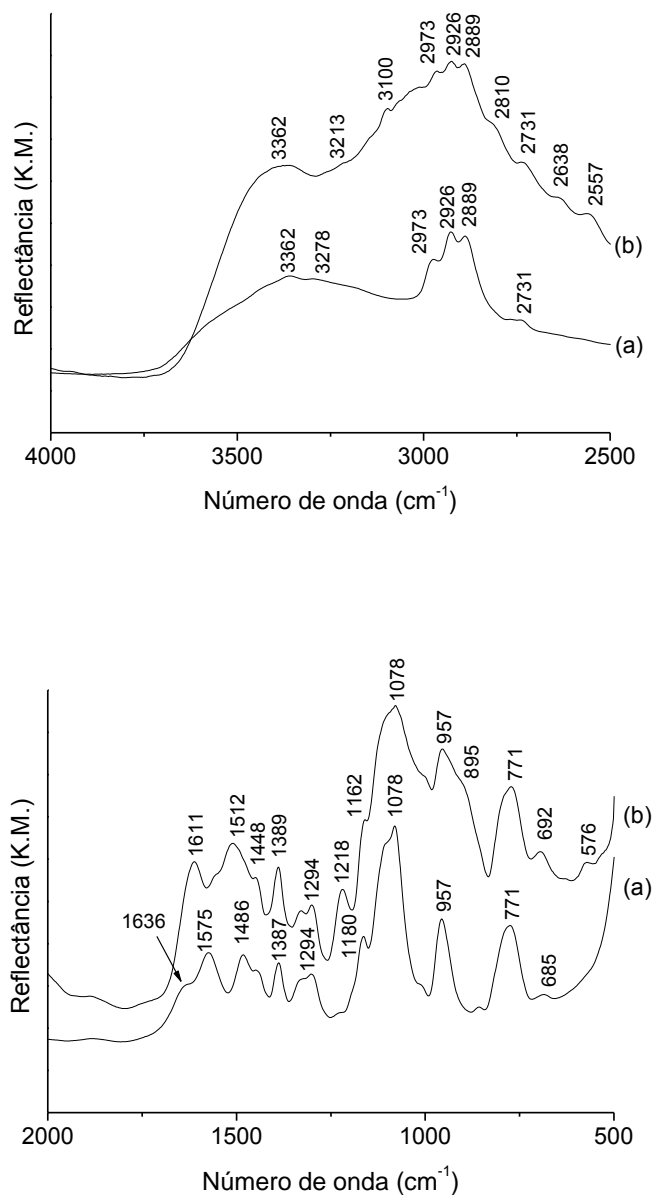


Figura 34. Espectros de DRIFTS, nas regiões de 4000 a 2500 cm^{-1} e de 2000 a 500 cm^{-1} : (a) suporte SiMgAPTES2, ativado a 150 $^{\circ}\text{C}$ por 12 h sob vácuo, e (b) sistema catalítico suportado SiMgAPTE2Ti.

O espectro de DRIFTS do suporte híbrido de sílica-magnésia-aminopropil SiMgAPTES2 (Figura 34a) apresentou diversas bandas que podem ser atribuídas aos

modos vibracionais do aminopropilsilano e da rede de sílica-magnésia. As bandas centradas em 3362 e 3278 cm^{-1} podem ser atribuídas aos estiramentos $\nu(\text{N-H})$ dos grupos NH_2 do aminopropilsilano. Entretanto, essas bandas foram sobrepostas pela banda de estiramento $\nu(\text{O-H})$ dos grupos silanóis vicinais. As bandas em 2926 e 2889 cm^{-1} podem ser atribuídas, respectivamente, aos estiramentos assimétrico e simétrico $\nu(\text{C-H})$ dos grupos CH_2 do aminopropilsilano. As bandas na região entre 2800 e 2500 cm^{-1} podem ser atribuídas aos modos não fundamentais de vibração dos grupos CH_2 . A banda em 1636 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação $\delta(\text{NH}_2)$. A banda em 1575 cm^{-1} pode ser atribuída à combinação entre os modos de estiramento e deformação $\nu(\text{C-C}) + \delta_{i.p.}(\text{CCH})$. Em 1486 cm^{-1} aparece no espectro a banda referente à deformação $\delta(\text{CH}_2)$. A banda localizada em 1387 cm^{-1} pode ser atribuída ao modo de deformação do tipo sacudia (*wagging*) $\omega(\text{CH}_2)$. Em 1294 cm^{-1} está centrada a banda característica ao modo torção (*twisting*) $\tau(\text{CH}_2)$. As bandas em 1180 e 1078 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento assimétrico $\nu_{\text{ass}}(\text{Si-O})$ da rede de sílica. A banda centrada em 957 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento $\nu(\text{Si-O})$ de SiO-NBO . Em 771 cm^{-1} aparece no espectro a banda referente a deformação $\delta(\text{SiO}_2)$. A banda em 685 cm^{-1} pode ser atribuída ao modo de deformação do tipo sacudia (*wagging*) $\omega(\text{NH}_2)$. [87] O espectro de DRIFTS do catalisador suportado SiMgAPTES2Ti (Figura 34b) apresentou algumas diferenças em relação ao do suporte SiMgAPTES2 . Em 3100 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento assimétrico $\nu_{\text{ass}}(\text{C-H})$ do anel Cp, como mostrado na análise do espectro do CpTiCl_3 . A banda de deformação $\delta(\text{NH}_2)$ em 1636 cm^{-1} foi deslocada para 1611 cm^{-1} . Já a banda de combinação entre os modos de estiramento e deformação $\nu(\text{C-C}) + \delta_{i.p.}(\text{CCH})$ foi deslocada de 1575 cm^{-1} para 1512 cm^{-1} . A banda em 1486 cm^{-1} , atribuída à deformação $\delta(\text{CH}_2)$ dos grupos aminopropilsilano, foi deslocada para 1448 cm^{-1} . Por fim, a banda em 685 cm^{-1} , atribuída ao modo de deformação do tipo sacudia (*wagging*) $\omega(\text{NH}_2)$, foi

deslocada para 692 cm^{-1} . Além disso, uma nova banda aparece no espectro em 576 cm^{-1} , que pode ser atribuído ao estiramento $\nu(\text{Ti-N})$. [100] Essas diferenças entre os espectros de DRIFTS do suporte e do catalisador suportado é uma evidência da interação entre os átomos de Ti do metaloceno e de N dos grupos aminopropilsilano. Através da análise dos dados de DRIFTS pode-se inferir que o complexo CpTiCl_3 apresenta-se fixado ao suporte por ligação Ti-N. Além disso, a variação no número de onda da banda de $\delta(\text{NH}_2)$ é um indício de que o complexo CpTiCl_3 , ligado quimicamente ao suporte, interaja fisicamente com os grupos aminopropilsilano laterais não consumidos.

De maneira a confirmar a interação entre o metaloceno e os grupos aminopropilsilano do suporte, foram realizadas análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) dos catalisadores suportados. A Figura 35 apresenta os espectros de XPS de alta resolução, na região do N (1s), para o suporte SiMgAPTES2 e o catalisador suportado SiMgAPTES2Ti.

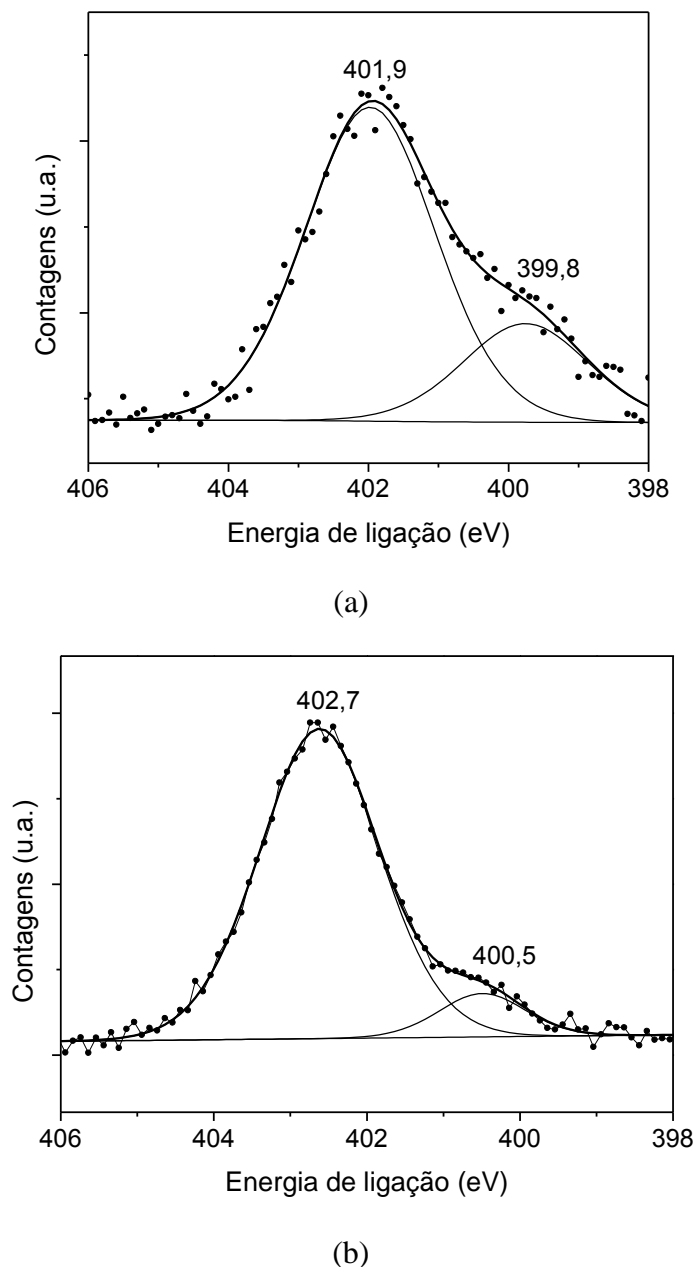


Figura 35. Espectros de XPS de alta resolução na região do N (1s) para os sistemas: (a) suporte SiMgAPTES2 e (b) catalisador SiMgAPTES2Ti.

De acordo com a Figura 35, o catalisador suportado SiMgAPTES2Ti apresentou uma energia de ligação do N (1s) superior àquela observada para o suporte SiMgAPTES2. Pode-se observar deslocamento tanto na componente centrada em 401,9 eV, atribuída ao N (1s) dos grupos aminopropilsilano que interagem por pontes de hidrogênio, bem como naquela localizada em 399,8 eV, atribuída ao N (1s) dos grupos

aminopropilsilano isolados. Esse comportamento significa que o átomo de nitrogênio dos grupos aminopropilsilano no catalisador suportado apresenta menor densidade eletrônica em comparação com o mesmo no suporte híbrido, e é uma evidência de doação eletrônica do átomo de nitrogênio dos grupos aminopropilsilano para os centros metalocênicos. Além disso, pode-se observar uma redução na proporção da componente atribuída ao N (1s) dos grupos aminopropilsilano isolados, o que mostra a interação desses grupos com o metaloceno.

Portanto, os resultados de XPS e FT-IR comprovam que o complexo metaloceno apresenta-se fixado ao suporte por coordenação do átomo de N do grupo aminopropilsilano ao átomo de Ti do metaloceno.

7.4 Efeito do teor de grupos APTES sobre a esfera de coordenação do Ti

De maneira a investigar o efeito do teor de grupos aminopropilsilano nos suportes híbridos sobre a esfera de coordenação do Ti nos catalisadores suportados, os diferentes sistemas catalíticos foram caracterizados pela técnica de espectroscopia na região do ultravioleta-visível por reflectância difusa (UV-Vis-DRS). Como já mencionado, os catalisadores metalocenos de metais de transição do grupo 4 possuem configuração eletrônica d^0 , portanto, os mesmos não apresentam bandas de transição de $d \rightarrow d$. De acordo com a literatura, as transições eletrônicas que constituem a banda de menor energia são predominantemente $L \rightarrow M$ (LMCT).[98] Esta banda é, portanto, sensível às reações que ocorrem na esfera de coordenação do átomo metálico.

A Figura 36 apresenta os espectros de UV-Vis-DRS para os diferentes sistemas catalíticos.

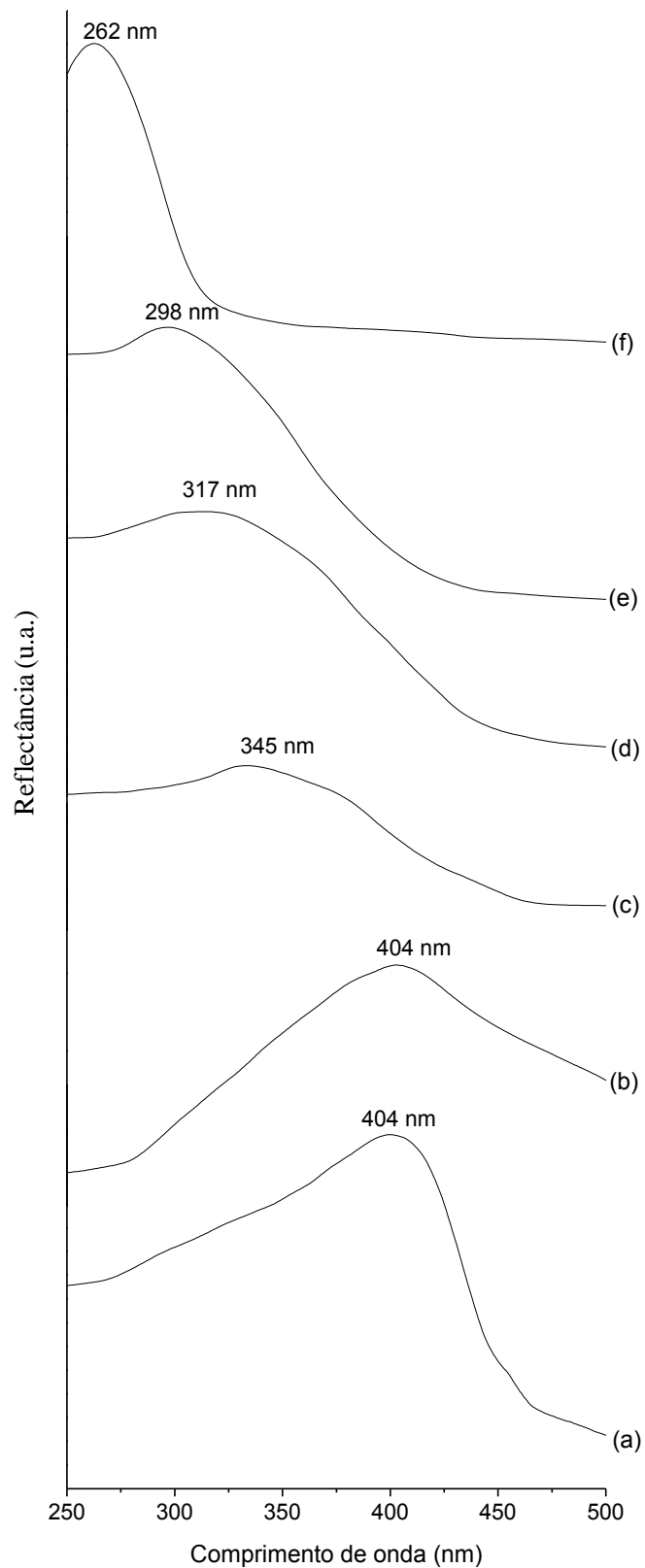


Figura 36. Espectros de UV-Vis-DRS para os diferentes sistemas catalíticos: (a) CpTiCl₃; (b) SílicaTi; (c) SiMgTi; (d) SiMgAPTES20Ti; (e) SiMgAPTES5Ti e (f) SiMgAPTES2Ti.

De acordo com a Figura 36, o espectro de UV-Vis-DRS para o complexo metalloceno CpTiCl_3 (Figura 36a) apresentou uma banda centrada em 404 nm. Essa banda apareceu também no espectro de UV-Vis do complexo em solução e pode ser atribuída à transferência de carga do ligante Cp para o Ti (LMCT- *ligand to metal charge transfer*).[98] Como já comentado nas considerações preliminares, essas transições são originárias da transferência de carga entre o orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) e o orbital molecular não ocupado de mais baixa energia (LUMO). O orbital HOMO é constituído predominantemente pelos orbitais dos ligantes, enquanto o orbital molecular LUMO, pelos orbitais atômicos do metal.[98] Para o complexo CpTiCl_3 suportado em sílica por *grafting*, no caso do sistema SílicaTi, o espectro de UV-Vis (Figura 36b) não apresentou deslocamento no comprimento de onda da banda de LMCT do $\text{Cp} \rightarrow \text{Ti}$ em relação ao espectro do complexo CpTiCl_3 não suportado. Considerando que na sílica os sítios para a fixação do metalloceno são os grupos silanóis, esse resultado evidencia que a troca de ligantes Cl do metalloceno por átomos de oxigênio da sílica não resultou em variação na força de ligação Cp-Ti. Para o metalloceno suportado em sílica-magnésia, no caso do sistema SiMgTi, o espectro de UV-Vis-DRS (Figura 36c) apresentou a banda de LMCT do $\text{Cp} \rightarrow \text{Ti}$ centrada em 345 nm. Esse deslocamento hipsocrômico em relação à banda LMCT para o complexo não suportado evidencia um enfraquecimento da ligação Cp-Ti. No caso dos sistemas preparados através da síntese *in situ* sobre os suportes de sílica-magnésia-aminopropil, os espectros de UV-Vis-DRS (Figuras 36d a 36f) apresentaram deslocamentos hipsocrômicos da banda de LMCT do $\text{Cp} \rightarrow \text{Ti}$ em comparação com o espectro do complexo CpTiCl_3 não suportado. Esse aumento da energia da LMCT é uma evidência do enfraquecimento da ligação Cp-Ti. Resultado similar foi observado para o espectro de UV-Vis em solução do produto de reação do aminopropano com o CpTiCl_3 . Como o

ligante amino é um doador sigma mais forte que o grupo cloreto, a troca do Cl do metalloceno pelo grupo aminopropil explica esse enfraquecimento da ligação Cp-Ti, visto que a doação de elétrons desse novo ligante para o átomo de Ti exigiria menor densidade eletrônica proveniente do ligante Cp. Portanto, o enfraquecimento da ligação Cp-Ti com o aumento do teor de grupos aminopropil nos catalisadores suportados é um indício do aumento no número médio de grupos aminopropilsilano na esfera de coordenação do Ti.

No presente trabalho, a técnica de XPS foi utilizada para a investigação da densidade eletrônica sobre o átomo de Ti do metalloceno nos diferentes sistemas catalíticos. A Figura 37 apresenta o espectro de XPS de alta resolução na região do Ti (2p) característico dos sistemas suportados.

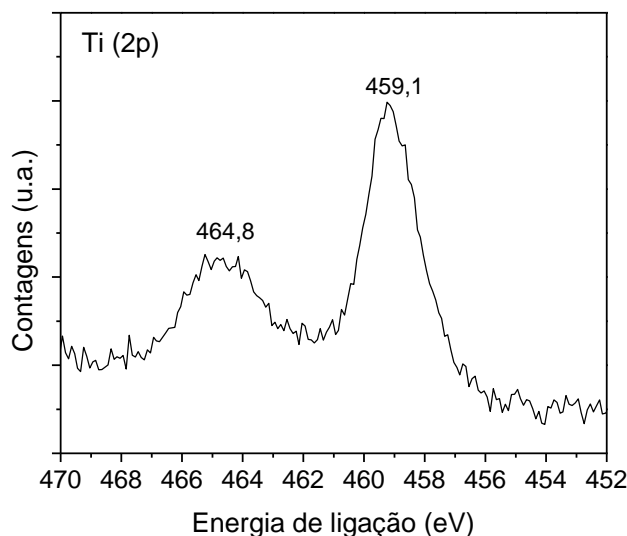


Figura 37. Espectro de XPS de alta resolução na região do Ti (2p) característico dos catalisadores suportados. Sistema SiMgAPTES20Ti.

O Espectro de XPS de alta resolução na região do Ti (2p) é caracterizado pela presença de um dublete, centrado em aproximadamente 465 e 459 eV, devido ao acoplamento spin-órbita dos elétrons 2p do Ti, e que podem ser atribuídos aos

fotoelétrons Ti ($2p^{1/2}$) e Ti ($2p^{3/2}$), respectivamente.[101] Para facilitar a discussão, logo a seguir, os deslocamentos observados serão discutidos somente em termos do sinal do Ti ($2p^{3/2}$), embora os deslocamentos dos sinais em termos de energia de ligação ocorram em ambos os picos. A Tabela 23 apresenta os valores de energia de ligação (BE) do Ti ($2p^{3/2}$) para os diferentes sistemas catalíticos determinadas por XPS.

Tabela 23. Energias de ligação do Ti ($2p^{3/2}$) para os diferentes sistemas catalíticos determinadas por XPS.

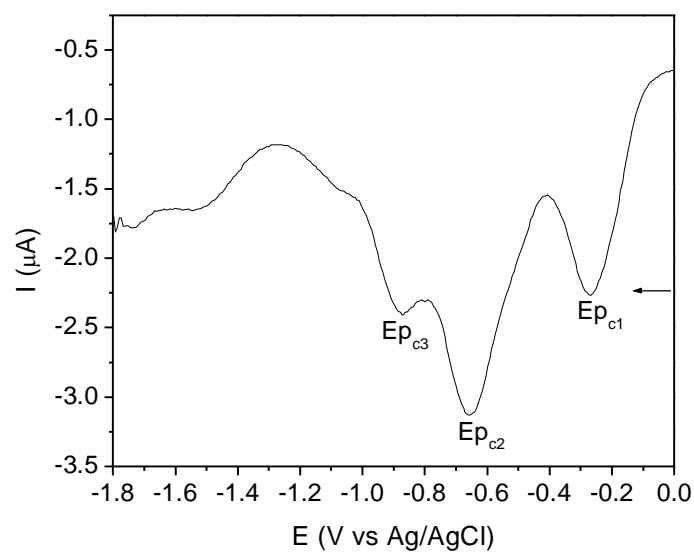
Sistema	Ti ($2p^{3/2}$) BE (eV)
CpTiCl ₃	458,2
SílicaTi	458,8
SiMgTi	459,6
SiMgAPTES20Ti	459,1
SiMgAPTES5Ti	458,5
SiMgAPTES2Ti	458,4

De acordo com a Tabela 23, a energia de ligação do Ti ($2p^{3/2}$) para o complexo CpTiCl₃ foi de 458,2 eV. A imobilização desse complexo sobre sílica via *grafting*, no caso do sistema SílicaTi, resultou em um aumento da energia de ligação do Ti ($2p^{3/2}$) para 458,8 eV. Esse deslocamento para valor mais alto de energia de ligação evidencia a formação de espécies de Ti mais catiônicas, que podem ser resultantes da substituição do átomo de cloro do CpTiCl₃ pelo oxigênio da sílica.[69] Para o sistema preparado pela imobilização do CpTiCl₃ em bissuporte de sílica magnésia, uma energia de ligação do Ti ($2p^{3/2}$) de 459,6 eV pode ser observada. Esse valor é superior à energia de ligação do Ti ($2p^{3/2}$) determinada para o sistema SílicaTi, o que significa que as espécies de Ti no catalisador SiMgTi são mais catiônicas em comparação àquelas no sistema catalítico

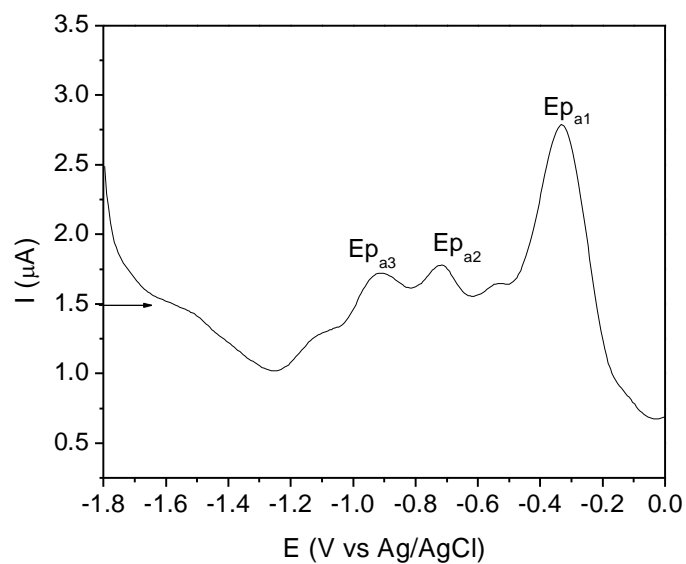
SílicaTi. Uma explicação para esse caráter mais catiônico do Ti no sistema catalítico SiMgTi é a interação entre os sítios ácidos da superfície do bissuporte com o átomo de Ti do complexo metalloceno. Para os sistemas catalíticos preparados através da síntese *in situ* do metalloceno sobre os suportes híbridos de sílica-magnésia-aminopropil, as energias de ligação do Ti ($2p^{3/2}$) ficaram na faixa de 458,4-459,1 eV. Esses valores são inferiores àquele observado para o sistema SiMgTi. Além disso, o aumento do teor de grupos aminopropilsilano nos sistemas catalíticos reduziu a energia de ligação do Ti ($2p^{3/2}$) e, portanto, o caráter catiônico das espécies de Ti. Cabe também salientar que a imobilização do complexo $CpTiCl_3$ sobre os suportes híbridos aumentou a energia de ligação do N (1s), como mostrado na Figura 35. Esse resultado pode ser explicado pela doação de elétrons do N dos grupos amino para os centros de Ti.

7.5 Comportamento eletroquímico dos catalisadores suportados

O efeito do teor de grupos aminopropilsilano nos catalisadores híbridos suportados no comportamento eletroquímico desses sistemas foi investigado através da técnica de voltametria diferencial de pulso (VDP). De modo a elucidar os processos redox centrados no centro metálico, inicialmente foi realizada a análise por VDP do complexo $CpTiCl_3$ não suportado, como apresentado na Figura 38.



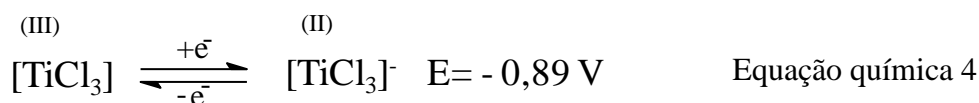
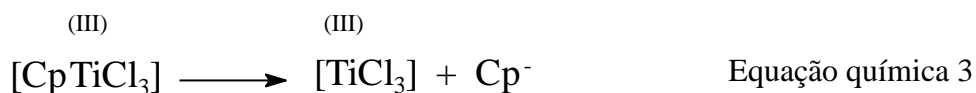
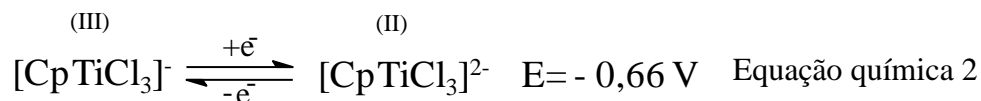
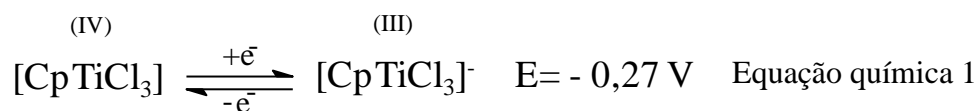
(a)



(b)

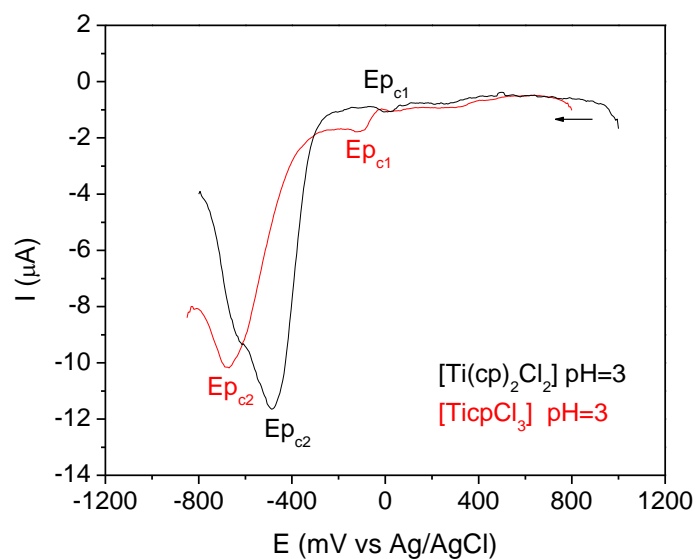
Figura 38. Voltamograma diferencial de pulso da solução de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ do CpTiCl_3 em acetonitrila. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. (a) varredura catódica e (b) varredura anódica.

De modo análogo ao complexo Cp_2TiCl_2 , esses sinais são atribuídos aos processos centrados no centro metálico e estão representados nas Equações químicas 1, 2 e 4.

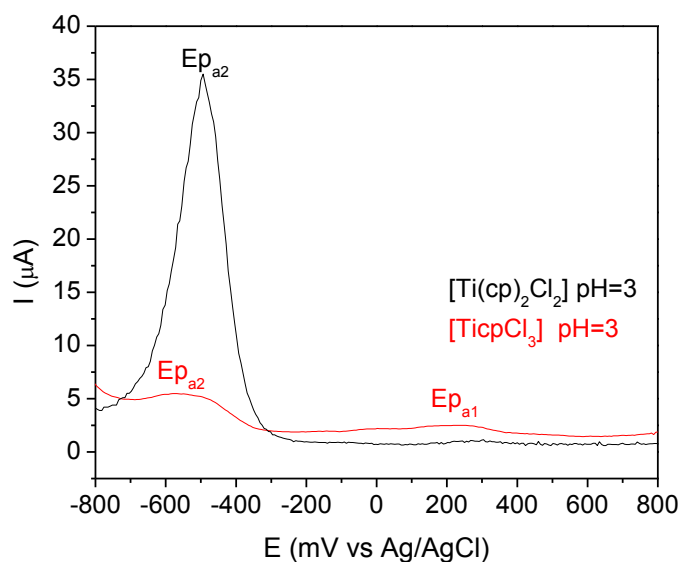


É importante destacar que esses titanocenos também apresentam no perfil de VPD, sinal anódico, em potencial positivo, relacionado à oxidação do ligante ciclopentadienil. Sendo os valores de + 1,4 V e + 0,77 V vs Ag/AgCl para os complexos Cp_2TiCl_2 e CpTiCl_3 , respectivamente.

No sentido de avaliar a presença do titanoceno na matriz dos catalisadores em estudo, foram realizadas análises através da VDP em meio aquoso. Inicialmente, foi efetuada uma avaliação prévia da tendência do processo redox do catalisador isolado nas mesmas condições. O perfil da curva corrente *versus* potencial mostra uma alteração em comparação ao perfil apresentado em solução de acetonitrila. A Figura 39 apresenta o voltamograma de pulso diferencial para o complexo CpTiCl_3 , o qual pode ser comparado com o complexo análogo Cp_2TiCl_2 .



(a)

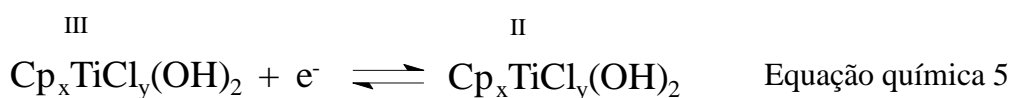


(b)

Figura 39. Voltamogramas diferenciais de pulso para os complexos titanocenos em solução aquosa com pH= 3. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. (a) varredura catódica e (b) varredura anódica.

Através da análise dos voltamogramas da Figura 39, pode-se verificar a existência de dois sinais catódicos Ep_{c1} e Ep_{c2} . O valor em potencial mais negativo, - 670 mV para o $CpTiCl_3$ e - 470 mV para o Cp_2TiCl_2 , pode ser atribuído ao processo redox $Ti^{III/II}$, contendo água coordenada. Essa proposta é coerente, visto que nessas condições, há possibilidade da água, a qual é uma base de Lewis, reagir com o

titanoceno, formando um complexo coordenativamente insaturado. Pode-se verificar em cada sistema que E_{p_c2} apresenta o sinal anódico correspondente. A onda catódica com baixa intensidade de corrente em potencial - 100 mV para o $CpTiCl_3$ e + 2 mV para o Cp_2TiCl_2 , provavelmente se deve a redução do $Ti^{IV/III}$, contendo água coordenada ao centro metálico. Assim o sinal catódico com maior intensidade de corrente, pode ser designado à redução $Ti^{III/II}$, como indicado na Equação química 5.



A Figura 40 apresenta o perfil da curva corrente em função do potencial para o complexo $CpTiCl_3$ livre e imobilizado sobre os diferentes suportes.

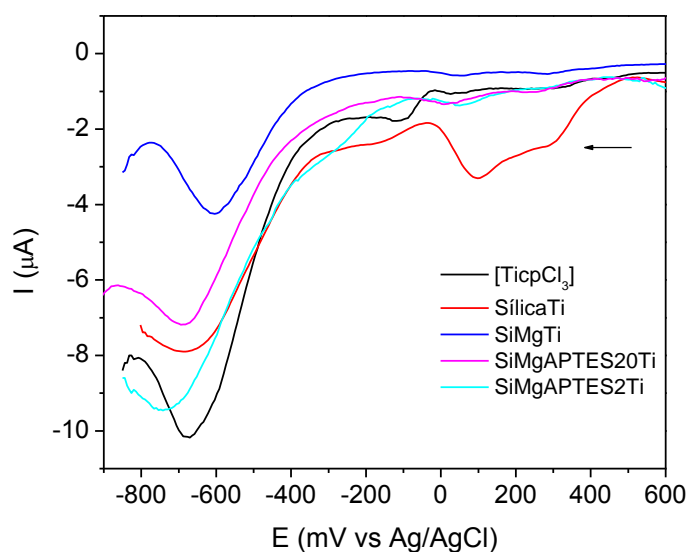
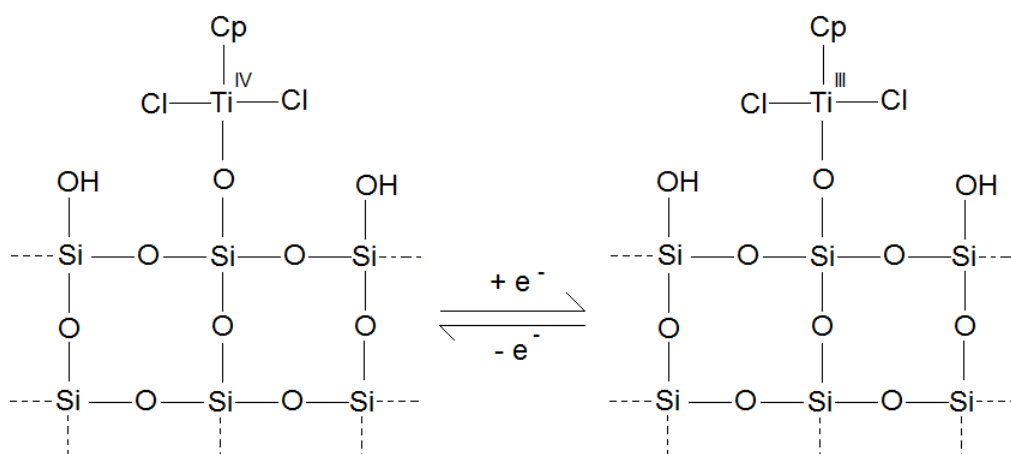


Figura 40. Voltamogramas diferenciais de pulso para o $CpTiCl_3$ livre e imobilizado sobre diferentes suportes em solução aquosa com $pH= 3$. $V= 100 \text{ mV s}^{-1}$. Varredura catódica.

De acordo com o voltamograma da Figura 40, é possível confirmar a presença do complexo titanoceno nos diferentes suportes com base no sinal catódico ao redor de - 600 a - 750 mV vs Ag/AgCl. Verifica-se na figura um valor de potencial similar para os sistemas SílicaTi e SiMgATPES20Ti em - 680 mV. Na curva relativa ao VDP para o

sistema SílicaTi, além do destaque do sinal catódico em - 680 mV, pode-se observar um sinal de redução ao redor de + 100 mV. Este resultado é coerente com a proposta de redução do $Ti^{IV/III}$ do titanoceno o qual interage com a sílica, como ilustrado no Esquema 21.



Esquema 21

No caso do sistema SiMgTi, verifica-se um sinal catódico menos negativo, ao redor de - 600 mV, o que é coerente com uma maior tendência do Ti^{III} em ser reduzido, portanto maior caráter catiônico. Para o sistema SiMgATPES2Ti, há um deslocamento catódico para - 750 mV, o que indica uma maior estabilização do Ti^{III} , se comparado, aos sistemas SílicaTi e SiMgAPTES20Ti.

Com o objetivo de investigar a interação entre o titanoceno e os suportes, foram efetuados estudos do perfil do VDP em diferentes valores de pH. Em todos os casos foi possível evidenciar uma alteração do número de sinais catódicos. A Figura 41 apresenta a curva de VDP para o complexo CpTiCl₃ em diferentes valores de pH.

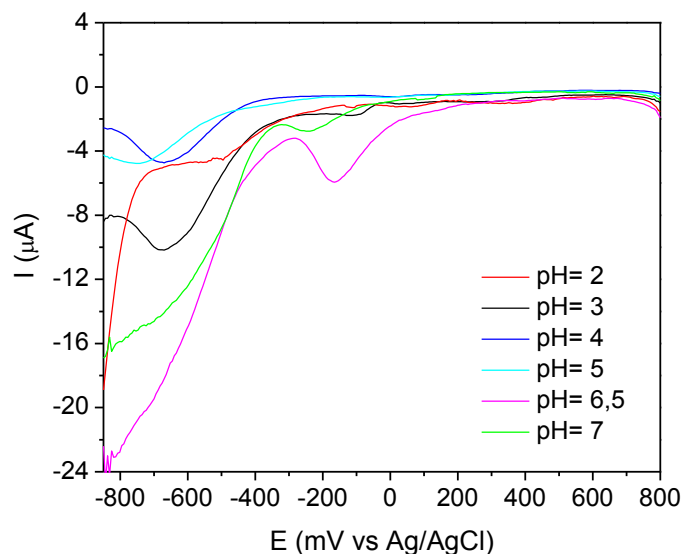


Figura 41. Voltamogramas diferenciais de pulso para o CpTiCl_3 em soluções aquosas com diferentes valores de pH. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Varredura catódica.

De acordo com a Figura 41, os sinais catódicos do VDP, correspondente aos processos de redução $\text{Ti}^{\text{IV/III}}$ e $\text{Ti}^{\text{III/II}}$, mostraram-se dependentes do pH. Esse comportamento evidencia a coordenação da molécula de água ou do íon hidroxila (OH^-) ao centro metálico.

A Figura 42 ilustra o VDP, com a varredura catódica e anódica, para o sistema catalítico SílicaTi em solução aquosa.

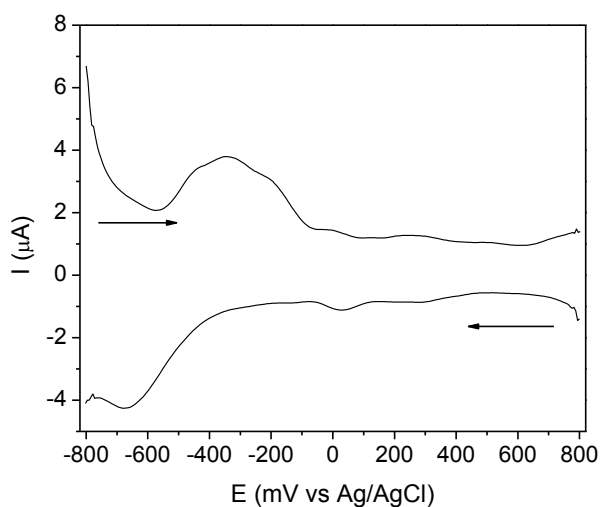


Figura 42. Voltamograma diferencial de pulso para o sistema catalítico SílicaTi em solução aquosa. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Varreduras catódica e anódica.

Através da comparação do VDP para o sistema catalítico SílicaTi da Figura 42 com o voltamograma do complexo titanoceno puro (Figura 39b), pode-se verificar na varredura anódica, que os sinais de oxidação não apresentam os mesmo valores, o que deve ser conseqüência de uma interação entre o suporte e o titanoceno o qual, provavelmente, envolve os grupos OH da sílica. Essa afirmação pode ser ratificada através dos voltamogramas desse sistema em diferentes valores de pH (Figura 43), cuja alteração do perfil em função do pH também difere dos voltamogramas do titanoceno puro registrados nas mesmas condições.

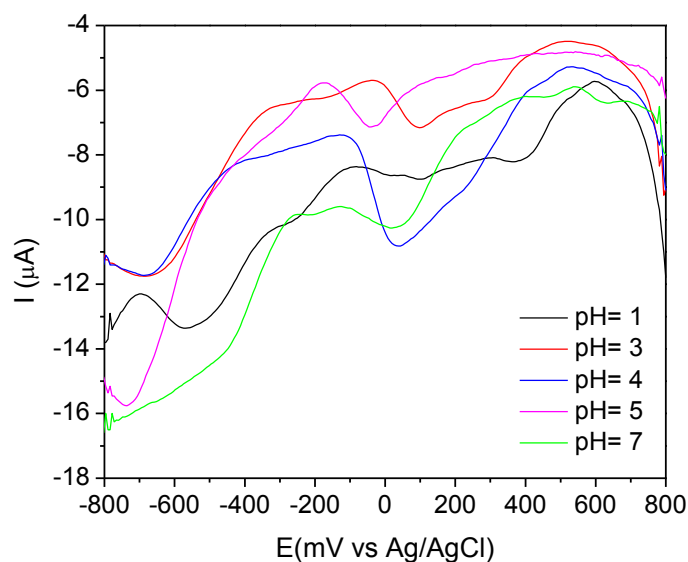


Figura 43. Voltamogramas diferenciais de pulso para o catalítico SílicaTi em soluções aquosas com diferentes valores de pH. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Varredura catódica.

O perfil do VDP com as varreduras catódicas e anódicas para o sistema SiMgTi é apresentado na Figura 44. O voltamograma desse sistema foi semelhante ao VDP para o titanoceno isolado, o que deve ser conseqüência de uma interação menos forte entre os componentes. Porém, conforme já afirmado, neste catalisador tem-se um maior caráter catiônico do Ti, o que resulta em um potencial de redução menos negativo, portanto mais deficiente em elétrons. A dependência do sinal catódico em função do pH também foi evidenciada e se encontra representada na Figura 45.

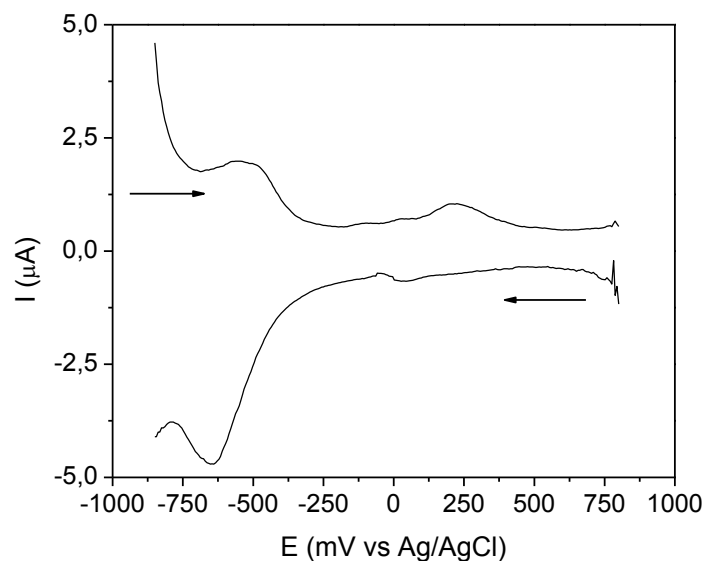


Figura 44. Voltamograma diferencial de pulso para o sistema catalítico SiMgTi em solução aquosa. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Varreduras catódica e anódica.

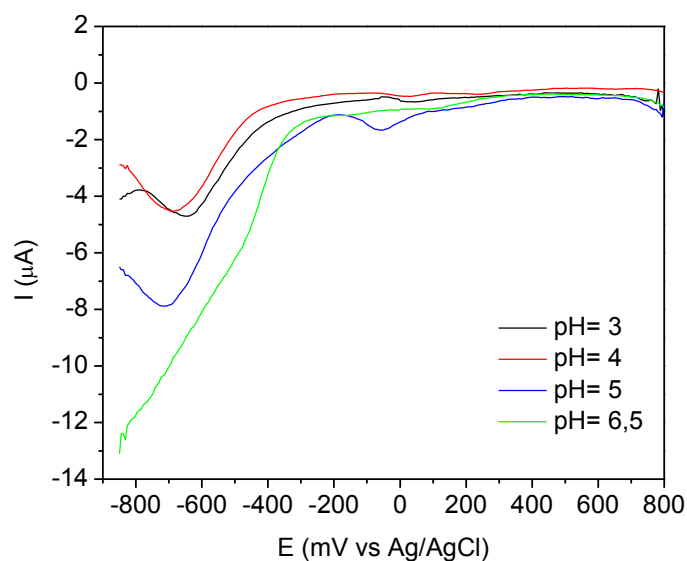


Figura 45. Voltamogramas diferenciais de pulso para o catalítico SiMgTi em soluções aquosas com diferentes valores de pH. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Varredura catódica.

As Figuras 46 e 47 apresentam as curvas de VDP para os sistemas catalíticos SiMgAPTES20Ti e SiMgAPTES2Ti, sintetizados *in situ* sobre os suportes de sílica-magnésia-aminopropil, em soluções aquosas com diferentes valores de pH.

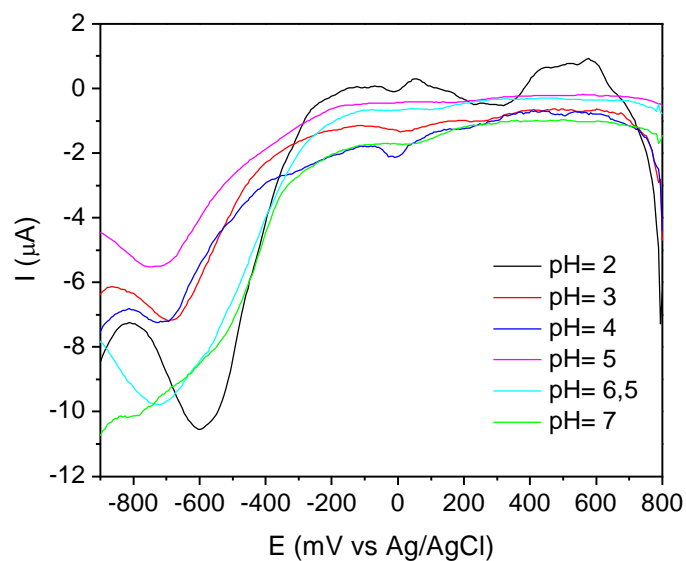


Figura 46. Voltamogramas diferenciais de pulso para o catalítico SiMgAPTES20Ti em soluções aquosas com diferentes valores de pH. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Varredura catódica.

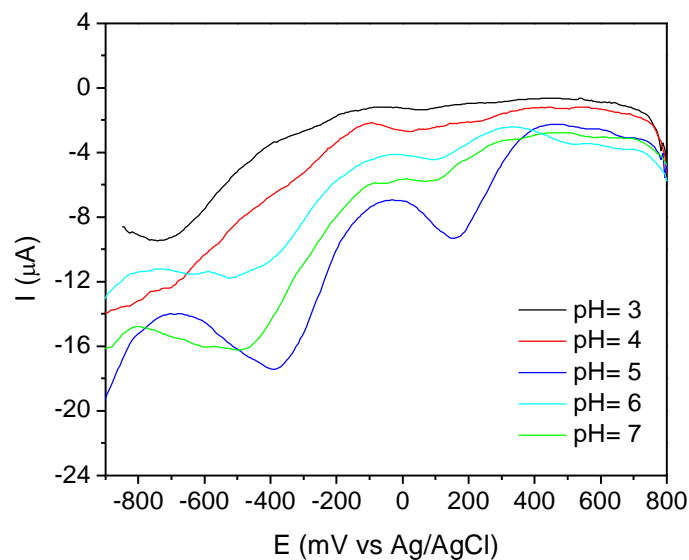


Figura 47. Voltamogramas diferenciais de pulso para o catalítico SiMgAPTES2Ti em soluções aquosas com diferentes valores de pH. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Varredura catódica.

De acordo com as Figuras 46 e 47, os voltamogramas dos sistemas catalíticos preparados através da síntese *in situ* sobre os suportes de sílica-magnésia-aminopropil apresentaram um perfil com a variação do pH diferente daquele observado para o titanoceno puro (Figura 41). Além disso, tem-se um deslocamento mais acentuado do sinal catódico para o sistema com maior teor de grupos aminopropilsilano

SiMgAPTES2Ti em comparação ao titanoceno puro (Figura 41), o mostra a interferência da proporção desses grupos na interação suporte-titanoceno.

7.6 Características texturais dos catalisadores metalocenos suportados

As características texturais dos catalisadores suportados foram investigadas através da técnica de adsorção-dessorção de N₂. A Tabela 24 apresenta as características texturais para os suportes catalíticos e para os catalisadores suportados.

Tabela 24. Características texturais para os suportes catalíticos e catalisadores suportados determinadas por adsorção-dessorção de N₂.

Suporte	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	P _v (cm ³ g ⁻¹)	P _d (Å)	Catalisador suportado	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	P _v (cm ³ g ⁻¹)	P _d (Å)
Sílica	105	0,12	60	SílicaTi	96	0,11	59
SiMg	379	0,37	30	SiMgTi	357	0,29	23
SiMgAPTES20	235	0,28	94	SiMgAPTES20Ti	193	0,17	72
SiMgAPTES5	43	0,05	40	SiMgAPTES5Ti	28	0,03	26
SiMgAPTES2	25	0,03	32	SiMgAPTES2Ti	12	0,01	21

De acordo com a Tabela 24, pode-se observar para todos os sistemas suportados uma redução na área específica (S_{BET}) em comparação aos respectivos suportes. Esta observação mostra que uma parte da quantidade adicionada do complexo CpTiCl₃ foi fixada na superfície dos suportes. Cabe salientar que a área de superfície de um sólido é uma soma da área externa com a área total de poros.[61] Para o sistema SílicaTi, pode-se observar uma redução de área específica de aproximadamente 9 %. Entretanto, não houve redução significativa no volume total de poros e no diâmetro médio de poros. Esse resultado sugere que, para esse sistema, a maior parte das espécies teria sido fixada na superfície externa aos poros. No caso do sistema SiMgTi, uma redução de área específica de 6 % foi observada. O volume total de poros e o diâmetro médio de poros

tiveram uma redução de aproximadamente 20 %, o que evidencia que parte das espécies foi fixada no interior dos poros. Para os sistemas SiMgAPTES20Ti, SiMgAPTES5Ti e SiMgAPTES2Ti, preparados através da síntese *in situ* sobre os suportes de sílica-magnésia-aminopropil, foram observadas reduções na área específica em relação ao suporte de 18, 35 e 52 %. Esses sistemas suportados também apresentaram reduções significativas no volume total de poros e no diâmetro médio de poros em comparação aos respectivos suportes. Portanto, nesses sistemas catalíticos, uma grande parte do metaloceno se encontra imobilizado no interior dos poros.

7.7 Desempenho dos catalisadores suportados na polimerização do etileno

Os catalisadores desenvolvidos no presente trabalho são catalisadores metallocenos sintetizados sobre suportes híbridos de sílica-magnésia-aminopropil. O objetivo da utilização de um suporte com parte inorgânica de sílica-magnésia foi a possibilidade de redução da quantidade de MAO na polimerização e o aumento da atividade catalítica em comparação ao sistema suportado sobre sílica, como foi observado no estudo exploratório com o catalisador Cp_2ZrCl_2 (Capítulo 5). Já a parte orgânica de aminopropilsilano foi empregada com o intuito de formar sítios catalíticos com estrutura similar àquela dos sistemas catalíticos da referência 19, através da ligação desses grupos com o CpTiCl_3 .

Os resultados do desempenho desses sistemas na polimerização do etileno, em termos de atividade e propriedades poliméricas, são apresentados na Tabela 25. Todas as reações de polimerização foram realizadas empregando razão Al/Ti= 500 e combinação equimolar de MAO com TEA para a ativação do catalisador. Para fins comparativos, resultados da literatura também foram adicionados à Tabela 25. Os sistemas catalíticos da literatura são catalisadores CGC suportados preparados através de diferentes protocolos de síntese.

Tabela 25. Atividades catalíticas na polimerização do etileno para os diferentes sistemas e propriedades físicas dos polímeros resultantes determinadas por DSC e GPC.

Sistema	Teor de NH ₂ (mmol g ⁻¹)	Atividade (kg PE (mol Ti h atm) ⁻¹)	T _m (°C)	X _c (%)	M _w (kg mol ⁻¹)	M _w /M _n
CpTiCl ₃	-	25	133	44	110	1,9
SílicaTi	-	20	133	38	170	2,3
SiMgTi	-	110	134	43	220	2,7
SiMgAPTES20Ti	0,6	540	137	51	1380	2,8
SiMgAPTES5Ti	1,1	320	138	58	1560	9,1
SiMgAPTES2Ti	2,4	170	140	58	1720	26,2
Comparativo 1 ^a	0,2	2	133	39	448	2,5
Comparativo 2 ^b	0,5	21	128	-	280	3,3
Comparativo 3 ^c	0,6	15	131	-	-	-
Comparativo 4 ^d	0,4	29	134	36	390	2,0
Comparativo 5 ^e	0,3	16	133	-	570	2,4

Condições de polimerização: [Ti]= 5×10^{-6} mol; Cocatalisador= 1 MAO : 1 TEA; Al/Ti= 500; Meio reacional: tolueno (100 mL); Temperatura= 40 °C. Pressão de eteno= 1,5 atm; Tempo= 60 min.

^a: Dados da referência 19. Sistema catalítico preparado através da imobilização de Cp*TiCl₃ sobre sílica comercial modificada com grupos aminopropilsilano via *grafting*. Condições de polimerização: [Ti]= 10^{-4} mol; Cocatalisador= MAO; Al/Ti= 500; Meio reacional: tolueno (100 mL); Temperatura= 40 °C. Pressão de eteno= 1 atm; Tempo= 60 min.

^b: Dados da referência 103. Na preparação desse sistema, um organoclorosilano contendo o grupo Cp* foi reagido com aminopropiltrimetoxissilano. O composto resultante foi metalado com Ti(NEt₂)₄ e, então, impregnado sobre sílica gel comercial pré-tratada a 300 °C sob vácuo por 3 h. Condições de polimerização: [Ti]= 10^{-5} mol; Cocatalisador= MAO; Al/Ti= 800; Meio reacional: tolueno (100 mL); Temperatura= 40 °C. Pressão de eteno= 1 atm; Tempo= 60 min.

^c: Dados da referência 16. A rota de preparação desse sistema compreende a modificação de sílica comercial com grupos aminopropilsilano, desprotonação desses grupos com BuLi, reação com um organosilano contendo o grupo Cp e metalação com Ti(NMe₂)₄. Condições de polimerização: [Ti]= 10^{-5} mol; Cocatalisador= MAO; Al/Ti= 5400; Meio reacional: tolueno (250 mL); Temperatura= 80 °C. Pressão de eteno= 2 atm; Tempo= 20 min.

^d: Dados da referência 102. Sistema catalítico preparado através da imobilização de Cp*SiClTiCl₃ sobre sílica com organização de poros previamente funcionalizada com grupos aminofenilsilano. Condições de polimerização: [Ti]= 10^{-6} mol; Cocatalisador= MAO; Al/Ti= 1500; Meio reacional: tolueno (10 mL); Temperatura= 25 °C. Pressão de eteno= 4 atm; Tempo= 10 min.

^e: Dados da referência 17. A rota de preparação desse sistema consiste na reação de uma sílica modificada com grupos aminopropilsilano, sintetizada através de hidrólise de grupamentos imina volumosos, com um organoclorosilano contendo o grupo Cp e posterior reação com Ti(NEt₂)₄. Condições de polimerização: [Ti]= 10^{-5} mol; Cocatalisador= MAO; Al/Ti= 800; Meio reacional: tolueno (100 mL); Temperatura= 25 °C. Pressão de eteno= 1 atm; Tempo= 10 min.

De acordo com a Tabela 25, o catalisador CpTiCl_3 não suportado apresentou uma atividade catalítica de aproximadamente $25 \text{ kg PE (mol Ti h atm)}^{-1}$. Para o sistema suportado sobre sílica, a atividade observada foi de $20 \text{ kg PE (mol Ti h atm)}^{-1}$, aproximadamente 1,2 vezes menor que àquela obtida em meio homogêneo. Como já mencionado no capítulo 5, esse comportamento se deve a duas razões principais. A primeira é que nem todas as espécies geradas na superfície do suporte são potencialmente ativas. Em segundo lugar, a superfície da sílica desempenha o papel de ligante volumoso, o que dificulta o acesso dos reagentes ao sítio catalítico, reduzindo, portanto, a atividade catalítica. No caso do sistema SiMgTi , verifica-se uma atividade de $110 \text{ kg PE (mol Ti h atm)}^{-1}$, que é quatro vezes superior àquela do sistema não suportado. Esse resultado pode ser atribuído ao efeito eletrônico do suporte aos centros metallocenos, que pode ser observado pelo maior valor de energia de ligação do Ti ($2p^{3/2}$) ($459,6 \text{ eV}$) em comparação ao complexo não suportado e ao sistema SílicaTi (energias de ligação de $458,2$ e $458,8 \text{ eV}$, respectivamente). O aumento do caráter catiônico das espécies de Ti deve promover mais facilmente a coordenação do etileno, resultando em um aumento da atividade catalítica. Para os sistemas catalíticos metallocenos suportados, preparados através da síntese *in situ* sobre os suportes híbridos de sílica-magnésia-aminopropil, as atividades ficaram na faixa de $170\text{-}540 \text{ kg PE (mol Ti h atm)}^{-1}$. Essas atividades foram superiores àquelas observadas para o CpTiCl_3 em meio homogêneo, suportado em sílica e sílica-magnésia. Em comparação aos catalisadores CGC suportados reportados na literatura, os catalisadores metallocenos suportados do presente trabalho também foram consideravelmente superiores. Por exemplo, o sistema catalítico SiAPTES20Ti , no qual o suporte apresentou teor de grupos amino de $0,6 \text{ mmol g}^{-1}$, teve uma atividade catalítica trinta e seis vezes maior que àquela observada para o sistema comparativo 3, com teor similar de grupos amino.

O aumento da atividade catalítica dos sistemas sintetizados sobre os suportes de sílica-magnésia-aminopropil em comparação ao sistema suportado sobre sílica-magnésia pode ser atribuído à redução do caráter catiônico dos centros de Ti com a presença dos grupos aminopropilsilano, como evidenciado por XPS. Apesar de um caráter catiônico moderado sobre o Ti favorecer a coordenação da olefina e acarretar em acréscimo da atividade catalítica, o caráter catiônico muito forte do centro metálico tende a coordenar fortemente a olefina, o que por sua vez deve ser traduzido em uma diminuição da velocidade de propagação do crescimento da cadeia, reduzindo a atividade catalítica. Portanto, a redução do caráter catiônico do Ti com a presença de aminopropilsilano deve aumentar a velocidade de propagação da cadeia, resultando em um aumento da atividade catalítica. Entretanto, o aumento do teor de grupos aminopropilsilano nos suportes resultou em uma queda da atividade dos catalisadores suportados. Esse comportamento pode ser atribuído a três fatores principais. O primeiro é a redução da área específica dos suportes e catalisadores suportados com o aumento do teor de grupos aminopropilsilano. Como já comentado no capítulo 5, a atividade de catalisadores formados a partir de materiais de maior área específica é relativamente maior que em sistemas dotados de menor área. Esse resultado é atribuído à maior acessibilidade do monômero aos sítios ativos. O outro fator que pode estar contribuindo para a redução da atividade catalítica é a diminuição do espaçamento médio entre os grupos aminopropilsilano com o aumento do teor desses grupos nos suportes. Um menor espaçamento desses grupos na superfície pode resultar em um maior número de espécies catalíticas tridentadas, inativas à polimerização. Além disso, esse menor espaçamento deve causar um aumento das reações de desativação molecular devido à maior proximidade entre os centros metalocênicos. O terceiro fator é o acréscimo da densidade eletrônica do átomo de Ti com o aumento do teor de grupos

aminopropilsilano, acarretando em uma menor tendência de coordenação da olefina e, conseqüentemente, diminuição da atividade catalítica.

Em relação às propriedades físicas dos homopolímeros de etileno, as temperaturas de fusão ficaram compreendidas entre 133 e 140 °C e as cristalinidades dos polímeros ficaram na faixa de 38-58 °C (segunda varredura do DSC). Particularmente, os polímeros obtidos com o uso dos metallocenos imobilizados sobre suportes híbridos de sílica-magnésia-aminopropil apresentaram temperaturas de fusão elevadas (137-140 °C). As massas molares desses polietilenos foram superiores a 1000 kg mol⁻¹, o que é característico de polietileno de ultra-alta massa molar (UHMWPE).[104] Essas massas molares elevadas e as temperaturas de fusão na faixa de 137-140 °C, é um indício da existência de uma microestrutura cristalina organizada, isto é, cristais de cadeia estendida ou cristais lamelares empilhados.[105-106] As polidispersões para os polímeros obtidos pelos diferentes sistemas catalíticos ficaram na faixa de 1,9-26,2. A utilização dos catalisadores metallocenos imobilizados sobre os suportes híbridos de sílica-magnésia-aminopropil resultou em um aumento da polidispersão dos polietilenos em comparação ao polímero produzido com o complexo CpTiCl₃ não suportado. O polietileno obtido com o sistema catalítico SiMgAPTES20Ti apresentou uma polidispersão de 2,8, que é bastante similar àquela observada para os polietilenos dos exemplos comparativos mostrados na Tabela 24. Para os polímeros obtidos com os catalisadores suportados SiMgAPTES5Ti e SiMgAPTES2Ti, foram observadas polidispersões de 9,1 e 26,2, respectivamente, o que evidencia a presença de diferentes sítios ativos nesses sistemas catalíticos.

De acordo com a literatura, a orientação da fração cristalina do polímero contribui para a formação de macroestruturas fibrosas.[105] De modo a investigar a

existência de morfologia fibrosa para os polietilenos com maior massa molar, os polímeros foram caracterizados por SEM, conforme apresentado na Figura 48.

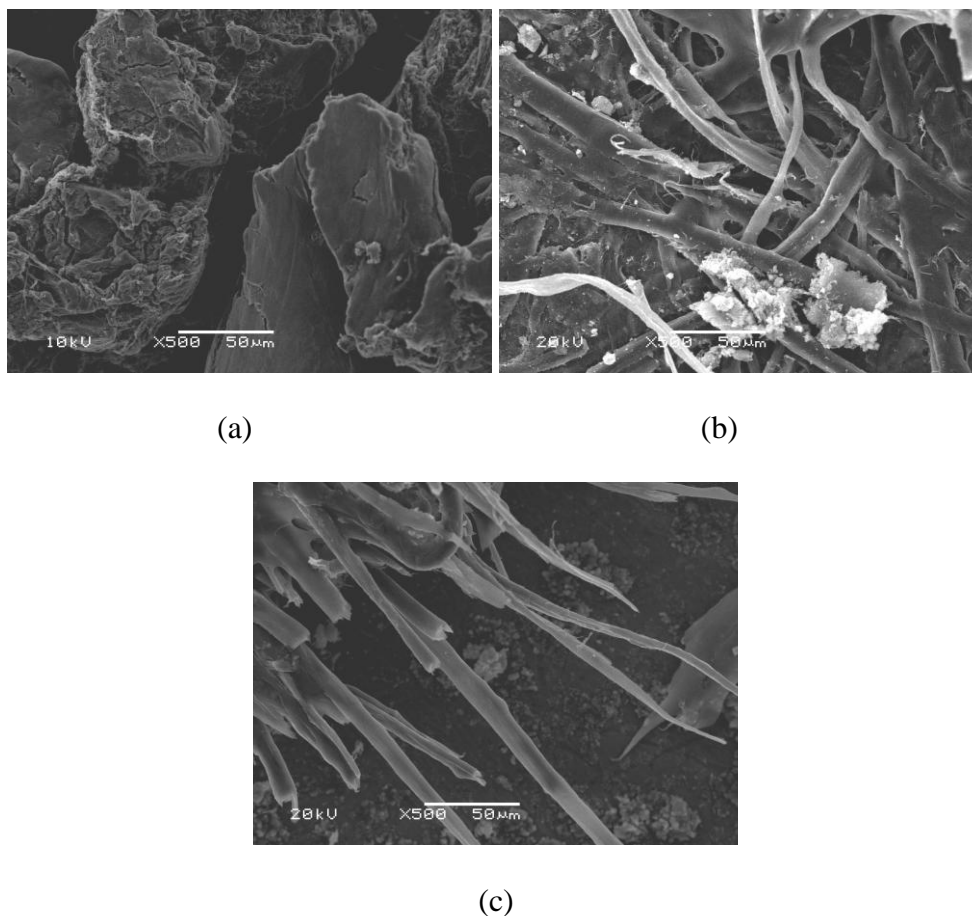


Figura 48. Imagens de SEM dos polietilenos obtidos com os sistemas catalíticos: (a) SílicaTi; (b) SiMgAPTES20Ti e (c) SiMgAPTES2Ti.

As imagens de SEM da Figura 48 evidenciam que os polietilenos de ultra-alta massa molar, produzidos com os sistemas catalíticos SiMgAPTES20Ti e SiMgAPTES2Ti, apresentam uma morfologia de fibras. Esse resultado indica um crescimento da cadeia polimérica por extrusão através dos poros.[107] A morfologia não fibrosa observada para o polímero obtido com o catalisador CpTiCl₃ imobilizado sobre sílica suporta essa hipótese, visto que para esse sistema o complexo metalloceno encontra-se fixado, predominantemente, na superfície externa aos poros, como mostrado pelas análises por adsorção/dessorção de N₂.

Com o objetivo de investigar preliminarmente os potenciais efeitos da microestrutura orientada sobre as propriedades mecânicas do UHMWPE, obtido com o sistema catalítico SiMgAPTES20Ti, em comparação com amostras de polietilenos comerciais, foram realizadas análises dinâmico-mecânicas (DMA), cujos resultados são apresentados na Figura 49.

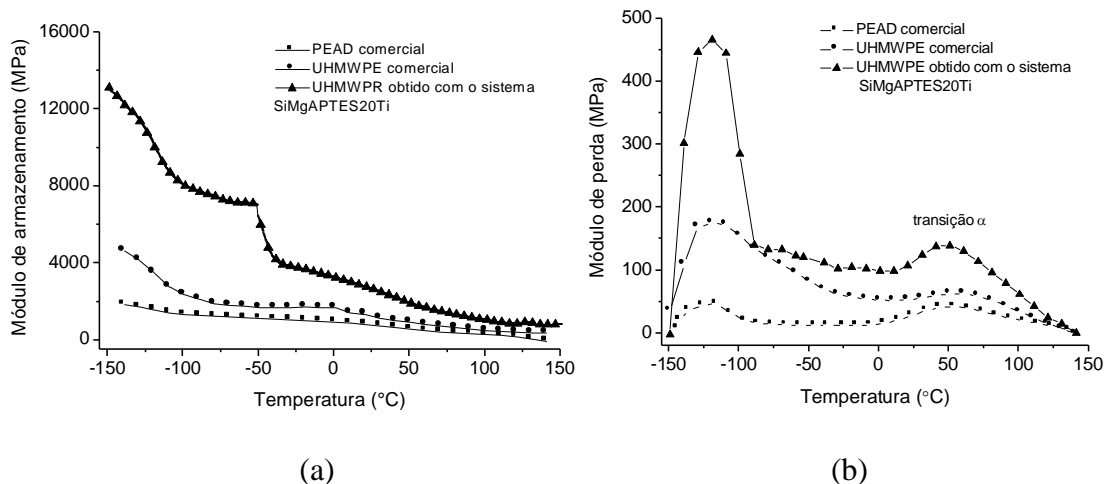


Figura 49. Curvas de DMA para o UHMWPE obtido com o sistema catalítico SiMgAPTES20Ti em comparação com UHMWPE e PEAD comerciais: (a) módulo de armazenamento e (b) módulo de perda.

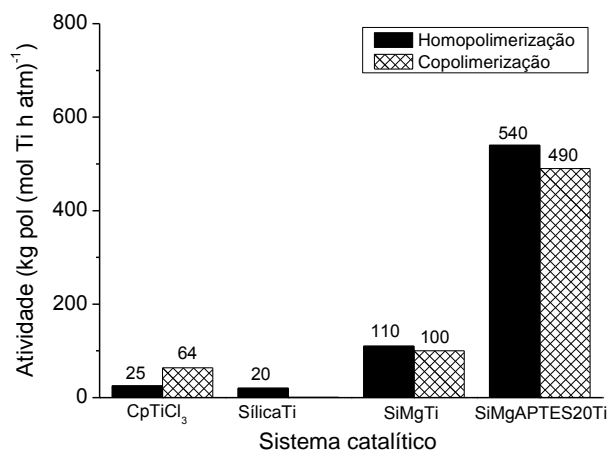
De acordo com a Figura 49a, o elevado módulo de armazenamento a baixa temperatura reflete a maior organização e cristalinidade e observa-se que à medida que aumenta temperatura (e aumenta a mobilidade do sistema), o módulo ainda se mantém bem mais alto do que o observado para o PEAD e mais alto do que o observado para UTEC. Nesta região (de temperatura mais elevada), os entrelaçamentos de cadeia passam a ter uma contribuição mais significativa, o que está de acordo com o elevado peso molecular desta amostra. Mesmo comparado com o UTEC (por exemplo a 50°C), o módulo de armazenamento é maior. O efeito combinado morfologia/cristalinidade e peso molecular pode estar contribuindo para este comportamento.

De acordo com a literatura, a curva de DMA de polietilenos em temperaturas menores que o ponto de fusão apresenta três picos característicos das transições α , β e γ . O pico em α , em aproximadamente 50 °C, é representativo da fase cristalina e sua origem está relacionada a alguns tipos de movimentos no cristal. A temperatura da transição α (T_α) está relacionada à espessura lamelar dos domínios cristalinos de polietileno. A espessura da lamela aumenta com o aumento do valor da T_α . O aumento do módulo de perda em α pode ser atribuído a uma diminuição da mobilidade das cadeias da fração cristalina. O pico β em, aproximadamente, -20 °C é devido a estruturas ramificadas e esta ausente no polietileno totalmente linear. O pico γ em, aproximadamente, -120 °C é a T_g e é resultante de movimentos de curta distância da fração amorfa do polietileno, envolvendo três ou quatro grupos metilenos.[108]

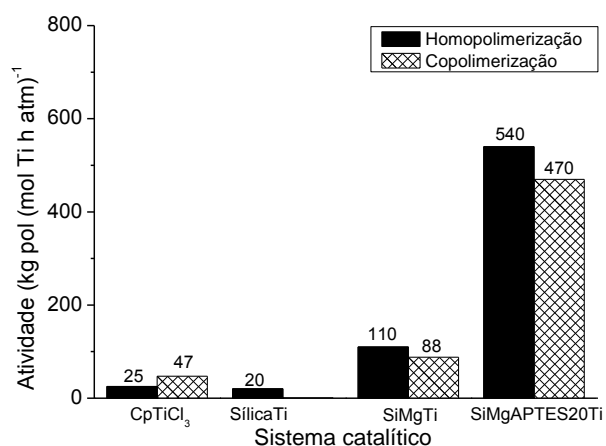
A Figura 49b mostra que o UHMWPE obtido com o sistema SiMgAPTES20Ti apresentou o maior módulo de perda na região de transição α em comparação aos polietilenos comerciais. Esse resultado pode ser atribuído a uma maior diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas da fase cristalina. Essa maior elevação no módulo de perda é também, um indicativo de ganhos na dissipação de energia, o que sugere ganhos nas propriedades de impacto. Não são observadas diferenças significativas entre a T_g dos polímeros. No entanto, é possível observar um maior módulo de perda nessa região para o UHMWPE obtido no presente trabalho, indicando uma maior rigidez da fase amorfa de polietileno em relação aos polietilenos comerciais.

7.8 Desempenho dos catalisadores suportados na copolimerização do etileno com α -olefinas superiores

O desempenho do sistema catalítico suportado SiMgAPTES20Ti em reações de copolimerização do etileno com α -olefinas de cadeia longa (1-octeno e 1-deceno), em termos da atividade catalítica e do teor de incorporação, foi investigado. Para fins comparativos, a performance do catalisador CpTiCl_3 não suportado e dos sistemas suportados SílicaTi e SiMgTi, nessas reações de copolimerização, também foi avaliada. A Figura 50 apresenta os gráficos da atividade catalítica em reações de copolimerização do etileno com 1-octeno e 1-deceno.



(a)



(b)

Figura 50. Atividades dos sistemas catalíticos na polimerização do etileno e na copolimerização do etileno com α -olefinas superiores: (a) copolimerização do etileno com 1-octeno e (b) copolimerização do etileno com 1-deceno.

De acordo com a Figura 50, pode-se observar que, com exceção do catalisador CpTiCl_3 não suportado, todos os demais sistemas apresentaram uma redução da atividade catalítica nas reações de copolimerização do etileno com 1-octeno e 1-deceno, em comparação à homopolimerização. Uma redução significativa foi observada para o sistema CpTiCl_3 imobilizado sobre sílica via *grafting* (SílicaTi), sendo produzido copolímero na quantidade de traços. Para os sistemas SiMgTi e SiMgAPTES20Ti, as reduções na atividade catalítica em copolimerização de etileno com 1-octeno e 1-deceno, em comparação à homopolimerização, não foram significativas, pois ficaram dentro do erro experimental de 15 %. Com base nos resultados da literatura para reações de copolimerização de etileno com α -olefinas, utilizando catalisadores metallocenos suportados e não suportados, era esperado um aumento da atividade catalítica com a presença do comonômero no meio reacional. Esse comportamento é conhecido como *efeito do comonômero* e tem sido atribuído ao aumento da solubilidade dos monômeros no solvente de reação com a adição da α -olefina.[109] Entretanto, esse efeito não foi observado no presente trabalho. Comparando as atividades dos diferentes sistemas catalíticos em reações de copolimerização do etileno com 1-octeno e 1-deceno, verifica-se a mesma ordem observada nas reações de homopolimerização: SílicaTi < CpTiCl_3 < SiMg5Ti < SiMgAPTES20Ti. De modo a investigar a influência da densidade eletrônica do centro de Ti sobre a atividade catalítica dos sistemas em copolimerização do etileno com α -olefinas, foi plotado o gráfico da atividade catalítica em copolimerização em função da energia de ligação do Ti (2p), como apresentado na Figura 51.

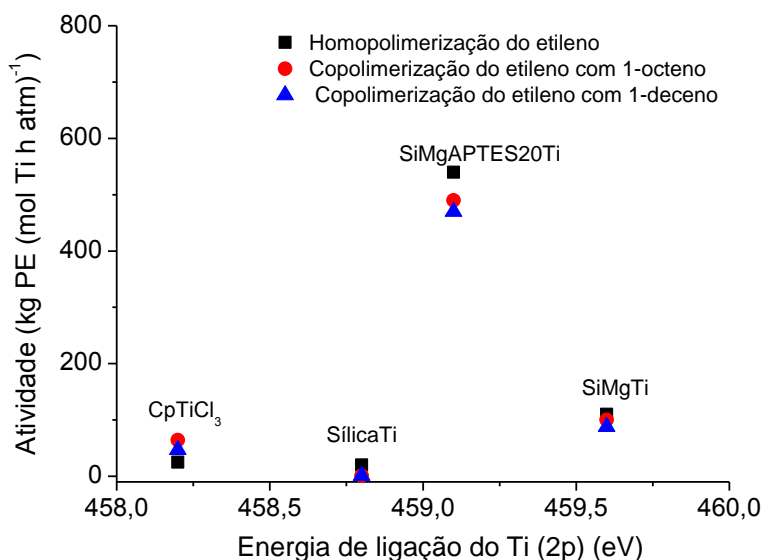


Figura 51. Gráfico da atividade catalítica na homopolimerização do etileno e na copolimerização do etileno com α -olefinas em função da energia de ligação do Ti (2p).

De acordo com a Figura 51, não foi observada uma relação linear entre a atividade catalítica e a energia de ligação do Ti (2p). Contudo, um valor de energia de ligação do Ti (2p) de 459,1 eV mostrou-se ideal para a maximização da atividade catalítica. Nesse caso, tem-se um sistema catalítico em que o Ti está com a densidade eletrônica adequada para permitir a coordenação e inserção da olefina, bem como as reações de propagação do crescimento de cadeia.

Os copolímeros de etileno com α -olefinas foram caracterizados em termos das temperaturas de fusão e cristalinidade pela técnica de calorimetria diferencial exploratória (DSC). A Figura 52 apresenta as curvas de DSC para os copolímeros de etileno-1-octeno e etileno-1-deceno obtidos com o sistema catalítico SiMgAPTES20Ti.

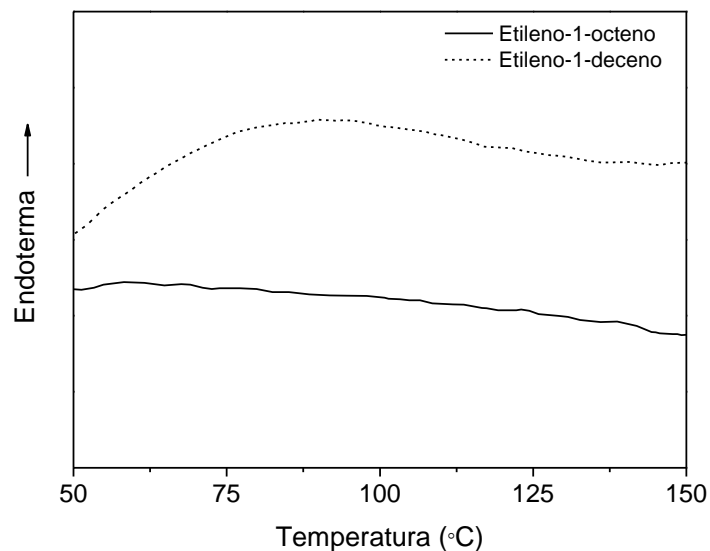


Figura 52. Curvas de DSC para os copolímeros de etileno-1-octeno e etileno-1-deceno obtidos com o sistema catalítico SiMgAPTES20Ti.

De acordo com a Figura 52, os copolímeros de etileno-1-octeno e etileno-1-deceno apresentaram curvas de DSC alargadas. As baixas magnitudes das endotermas de fusão evidenciam a formação de polímeros amorfos e são características de copolímeros com elevado teor de comonômero.[110] Os valores de temperatura de fusão e cristalinidade para os copolímeros de etileno-1-octeno e etileno-1-deceno, obtidos com alguns dos sistemas catalíticos, são apresentados na Tabela 26. Para fins comparativos os valores de temperatura cristalinidade dos homopolímeros de etileno também foram adicionados à tabela.

Tabela 26. Propriedades físicas determinadas a partir das curvas de DSC para os polímeros e copolímeros sintetizados com os diferentes sistemas catalíticos.

Sistema	Polímero	T_m (°C)	X_c (%)
	Polietileno	133	44
CpTiCl ₃	Copolímero etileno-1-octeno	50-75*	<1
	Copolímero etileno-1-deceno	50-75*	<1
	Polietileno	134	43
SiMgTi	Copolímero etileno-1-octeno	118	19
	Copolímero etileno-1-deceno	105	12
	Polietileno	137	51
SiMgAPTES20Ti	Copolímero etileno-1-octeno	50-75*	<1
	Copolímero etileno-1-deceno	50-125*	6

*Para esses polímeros, as curvas de DSC apresentaram-se alargadas, portanto os dados foram apresentados na forma de faixa de temperatura de fusão.

De acordo com a Tabela 26, os copolímeros de etileno-1-octeno e etileno-1-deceno apresentaram temperaturas de fusão (T_m) na faixa de 55-118 °C. As cristalinidades dos copolímeros ficaram compreendidas entre 1 e 19 %. Esses valores de T_m e X_c foram inferiores àqueles observados para os homopolímeros de etileno e esse decréscimo é atribuído à inserção de ramificações na cadeia dos polietilenos, as quais tornam esses polímeros mais amorfos.[110] A comparação entre os valores de temperatura e cristalinidade dos copolímeros obtidos com os diferentes sistemas catalíticos permite inferir que os sistemas CpTiCl₃ e SiMgAPTES20Ti produziram copolímeros que podem ser classificados como polietilenos de ultra-baixa densidade.[111] Já os copolímeros obtidos com o sistema SiMgTi exibiram valores de T_m e X_c característicos de polietilenos lineares de baixa densidade.[110] Portanto, a

variação nos valores de temperatura de fusão e cristalinidade observados sugerem diferentes teores de α -olefina de cadeia longa incorporados a esses polímeros.

Com o objetivo de investigar o efeito do sistema catalítico sobre o teor e a distribuição de α -olefina de cadeia longa incorporada à cadeia polimérica, os copolímeros foram caracterizados por espectroscopia de RMN de ^{13}C . A Tabela 27 apresenta o teor e distribuição de comonômero incorporado e as razões de reatividade para os copolímeros de etileno-1-octeno e etileno-1-deceno obtidos com os diferentes sistemas catalíticos. As razões de reatividade dos monômeros foram calculadas através das seguintes relações:

$$r_E = 2[EE]/([EC] \cdot X) \quad r_C = (2[CC] \cdot X)/[EC] \quad (\text{Equação 3})$$

onde:

$$[EE] = [EEE] + \frac{1}{2}[CEE] \quad (\text{Equação 4})$$

$$[CC] = [CCC] + \frac{1}{2}[ECC] \quad (\text{Equação 5})$$

$$[EC] = [CEC] + \frac{1}{2}[CEE] + [ECE] + \frac{1}{2}[ECC] \quad (\text{Equação 6})$$

X é a razão entre as concentrações dos monômeros E e C na alimentação. A concentração de etileno na solução foi calculada a partir da lei de Henry e o valor obtido para a pressão de etileno de 1,5 bar na temperatura de polimerização de 40 °C foi 0,117 mol L⁻¹.

Tabela 27. Distribuição de comonômero e razões de reatividade, determinadas por Espectroscopia de ^{13}C -RMN, para os copolímeros de etileno-1-octeno e etileno-1-deceno obtidos com os diferentes sistemas catalíticos.

Sistema	Copolímero	[CCC]	[ECC]	[ECE]	[EEE]	[CEC]	[CEE]	[C]	r_E	r_C	$r_E \cdot r_C$
CpTiCl ₃	Etileno-1-octeno	-	-	-	-	-	-	28,6 ^a	-	-	-
	Etileno-1-deceno	3,0	8,8	16,3	32,9	6,4	32,6	28,1	9,9	0,08	0,79
SiMgTi	Etileno-1-octeno	0	0	5,4	83,7	0	10,9	5,4	89,2	0	0
	Etileno-1-deceno	0	0	9,2	72,4	0	18,4	9,2	38,6	0	0
SiMgAPTES20Ti	Etileno-1-octeno	2,4	2,3	21,2	16,8	8,8	48,5	26,1	8,1	0,02	0,16
	Etileno-1-deceno	0,8	5,8	15,2	43,1	4,6	30,5	21,8	13,3	0,04	0,53
Comparativo 1 ^b	Etileno-1-octeno	6,7	13,7	16,3	8,0	14,1	41,2	36,8	4,5	0,1	0,45

Condições de polimerização: [Ti]= 5×10^{-6} mol; Cocatalisador= 1 MAO : 1 TEA; Al/Ti= 500; Meio reacional: tolueno (100 mL); Temperatura= 40 °C; Pressão de eteno= 1,5 atm; Volume de comonômero= 10 mL; Tempo= 60 min.

^a: Determinado por Espectroscopia de RMN de ^1H ;

^b: Dados da referência 19. Sistema catalítico preparado através da imobilização de Cp*TiCl₃ sobre sílica comercial modificada com grupos aminopropilsilano via *grafting*. Condições de polimerização: [Ti]= 10^{-4} mol; Cocatalisador= MAO; Al/Ti= 20; Meio reacional: tolueno (100 mL); Temperatura= 40 °C. Pressão de eteno= 1 atm; Volume de comonômero= 7 mL; Tempo= 60 min. Atividade catalítica da ordem de 2,0 kg PE (mol Ti h atm)⁻¹

De acordo com a Tabela 27, o sistema CpTiCl_3 não suportado produziu um copolímero de etileno-1-octeno com 28,6 % de octeno incorporado. Para esse polímero, não foi possível a realização da análise de RMN de ^{13}C , e conseqüentemente, o cálculo das percentagens relativas de cada tríade, devido ao elevado teor de resíduo catalítico. O sistema suportado SiMgTi , apesar de mais ativo na copolimerização do etileno com 1-octeno em comparação ao sistema CpTiCl_3 (vide Figura 49), produziu um copolímero com baixo teor total de 1-octeno incorporado (5,4 %). Em relação à distribuição de octeno, pode-se observar que o copolímero é exclusivamente formado pelas tríades [ECE] e [EEE], o que resulta em um produto das razões de reatividade de comonômero ($r_E \cdot r_C$) igual a zero, que é característico de um copolímero alternado.[112] No caso do copolímero de etileno-1-octeno obtido com o sistema catalítico SiMgAPTES20Ti , um teor de incorporação de octeno de 26,1 % pode ser observado. Esse teor é da mesma ordem de grandeza daquele obtido para o copolímero preparado com o catalisador CpTiCl_3 não suportado. Com respeito à distribuição de octeno, pode-se verificar que as tríades [ECE], [EEE] e [CEE] são majoritárias, levando a um produto das razões de reatividade de comonômero ($r_E \cdot r_C$) igual a 0,16. De acordo com a literatura, quanto mais próximo de zero for o valor de $r_E \cdot r_C$, mais alternada é a distribuição das ramificações de comonômero no copolímero.[112] Com base nos resultados, o uso de catalisadores sintetizados através da imobilização de CpTiCl_3 em suportes de sílica-magnésia modificados com grupos aminopropilsilano na copolimerização de etileno com 1-octeno resulta em polímeros com maior teor de octeno em comparação àqueles obtidos com o uso de catalisadores de CpTiCl_3 suportados em sílica-magnésia. Entretanto, a adição de aminopropilsilano ao suporte catalítico acarreta em uma distribuição mais randômica de octeno no copolímero resultante. Em comparação ao catalisador suportado da referência 19, o catalisador suportado SiMgAPTES20Ti ,

preparado através da imobilização do CpTiCl_3 sobre o suporte de sílica-magnésia modificado com grupos aminopropilsilano, produziu um copolímero de etileno-1-octeno menos randômico, ou seja, mais alternado, o que pode ser verificado pelo valor de $r_E \cdot r_C$ mais próximo de zero. Outra diferença entre o desempenho na copolimerização do etileno com 1-octeno do sistema SiMgAPTES20Ti e do catalisador da referência 19 foi observada na atividade catalítica. O sistema SiMgAPTES20Ti foi aproximadamente 250 vezes mais ativo que o catalisador da referência 19. Portanto, o sistema catalítico suportado desenvolvido no presente trabalho apresentou atividade moderada na copolimerização do etileno com 1-octeno e produziu copolímero com elevado teor de octeno. Cabe salientar que essas são características de catalisadores com geometria tensionada (CGC), que são utilizados pela Dow em processo em solução.[14] O sistema SiMgAPTES20Ti, entretanto, poderia ser aplicado no processo suspensão (*slurry*), visto que se trata de um catalisador suportado.

O mesmo comportamento observado para os diferentes sistemas catalíticos na copolimerização do etileno com 1-octeno foi verificado na copolimerização do etileno com 1-deceno, ou seja, que o uso de catalisadores sintetizados através da imobilização de CpTiCl_3 em suportes de sílica-magnésia modificados com grupos aminopropilsilano na copolimerização de etileno com 1-deceno resulta em copolímeros com maior teor de deceno em comparação àqueles obtidos com o uso de catalisadores de CpTiCl_3 suportados em sílica-magnésia. Entretanto, a adição de aminopropilsilano ao suporte catalítico acarreta em uma distribuição mais randômica de deceno no copolímero resultante.

A utilização de um conjunto de técnicas complementares de caracterização permitiu a elucidação da natureza da interação entre o complexo metalloceno e o suporte. Foi observado que o complexo $CpTiCl_3$ é fixado predominantemente na funcionalidade amino dos grupos aminopropilsilano localizados no interior dos poros da superfície do suporte híbrido.

A variação no teor de grupos aminopropilsilano do suporte influenciou a densidade eletrônica do Ti na superfície e, conseqüentemente, a natureza dos sítios metallocenos. O aumento do teor de grupos aminopropilsilano acarretou uma redução do caráter catiônico das espécies de Ti. Esse acréscimo de densidade eletrônica do Ti pode ser atribuído ao aumento do número de grupos aminopropilsilano na esfera de coordenação do Ti nos catalisadores suportados.

A atividade dos catalisadores metallocenos imobilizados sobre suportes de sílica-magnésia-aminopropil na polimerização do etileno mostrou-se dependente da área específica dos catalisadores suportados, do espaçamento entre os grupos aminopropilsilano nos suportes e da densidade eletrônica sobre os átomos de Ti na superfície, que por sua vez, foram funções da razão molar inicial TEOS/APTES, utilizada na síntese dos suportes. O catalisador sintetizado com o uso do suporte preparado na razão molar TEOS/APTES igual a 20 foi aquele que apresentou melhor atividade catalítica na polimerização do etileno.

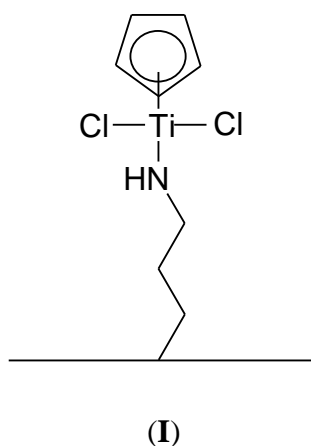
O uso de suportes de sílica-magnésia-aminopropil híbridos, preparados através do método sol-gel, para a imobilização do $CpTiCl_3$ resultou em sistemas catalíticos suportados para a copolimerização de etileno com 1-octeno e 1-deceno com atividades de até dez vezes superior àquela observada para o catalisador $CpTiCl_3$ em solução. Os copolímeros produzidos com esses sistemas apresentaram elevados teores de incorporação de α -olefina de cadeia longa com distribuição relativamente alternada as

ramificações. Considerando que o desempenho desses sistemas, em termos de incorporação de comonômero, foi similar àquele de catalisadores CGC não suportados, foi realizado um estudo teórico por DFT, com o objetivo de investigar esse comportamento.

No capítulo seguinte serão apresentados os resultados do estudo teórico por DFT, que investiga comparativamente as energias envolvidas na inserção da molécula de etileno sobre o centro metálico de um catalisador não suportado, com estrutura equivalente àquela obtida e caracterizada no presente trabalho, e sobre o centro metálico de um catalisador com geometria tensionada (CGC).

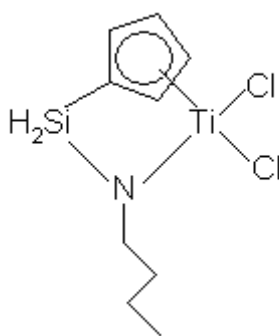
Capítulo 8. Estudo teórico do desempenho da espécie catalítica na etapa de inserção da molécula de etileno

A utilização de um conjunto de técnicas complementares para a caracterização dos catalisadores suportados mostrou que as espécies catalíticas na superfície da sílica-magnésia, principalmente no sistema $\text{CpTiCl}_3/\text{SiMgAPTES20}$, apresentam uma estrutura similar a mostrada abaixo:



Nessa estrutura, o metalloceno encontra-se ligado ao átomo de nitrogênio do grupo aminopropilsilano da superfície da sílica-magnésia de maneira a manter sua geometria original.

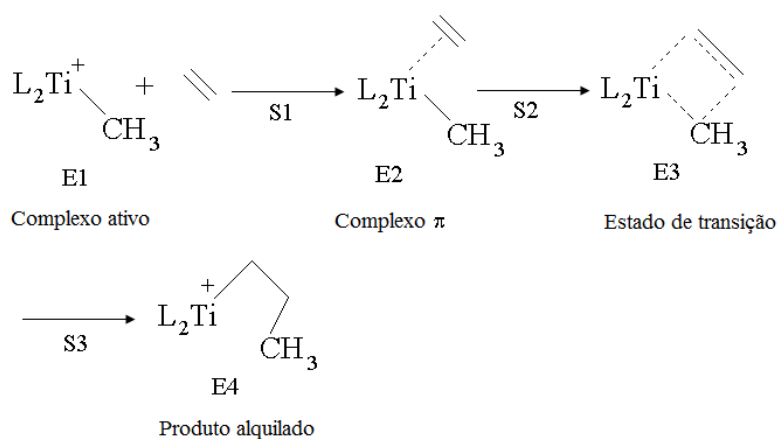
Em relação ao desempenho dos catalisadores suportados em reações de polimerização de olefinas, o sistema catalítico suportado $\text{CpTiCl}_3/\text{SiMgAPTES20}$ permitiu a incorporação de teores de até 26% (mol/mol) de 1-octeno ou 1-deceno no polietileno por esse obtido. Esse comportamento é característico de sistemas catalíticos com geometria tensionada (CGC), onde a natureza menos impedida dos sítios permite a obtenção de copolímeros de etileno com α -olefinas de cadeia longa. Entretanto, a estrutura dos catalisadores CGC difere da estrutura **I** pela presença da ponte de silício entre o nitrogênio e o anel ciclopentadienila (estrutura **II**).



(II)

Com objetivo de investigar o grau de similaridade entre as estruturas **I** e **II** na polimerização do etileno, em termos de efeitos estéricos e eletrônicos ao redor do centro metálico para a primeira inserção de etileno, foi realizado um estudo através da Teoria da Densidade Funcional (DFT). Nesse estudo, os modelos $\text{CpTi}(\text{NHC}_3\text{H}_7)\text{CH}_3^+$ (sistema **I**) e $\text{CpSiH}_2\text{-Ti}(\text{NC}_3\text{H}_7)\text{CH}_3^+$ (sistema **II**) foram utilizados para a investigação das energias envolvidas na primeira inserção de etileno da reação de polimerização.

O mecanismo de Cossee-Arlaman (Esquema 10) é o mais aceito para a polimerização de olefinas por catalisadores metallocenos. A primeira etapa do processo de inserção (S1) envolve a complexação da olefina ao centro catiônico do metalloceno (E1) para formar um complexo π (E2). Na segunda etapa (S2) ocorre a inserção da olefina entre a ligação metal-carbono, formando um estado de transição cíclico (E3), que logo é desfeito na etapa S3 para formar a cadeia carbônica E4. Essa nova espécie formada (E4) possui um sítio vacante para a inserção da segunda molécula de etileno entre a ligação metal-carbono.



Esquema 22

Com base no mecanismo mostrado no Esquema 22, o estudo teórico da reação de inserção de olefina será iniciado por uma discussão das estruturas otimizadas dos complexos ativos (E1) para os sistemas catalíticos **I** e **II**, que são apresentadas na Figura 53.

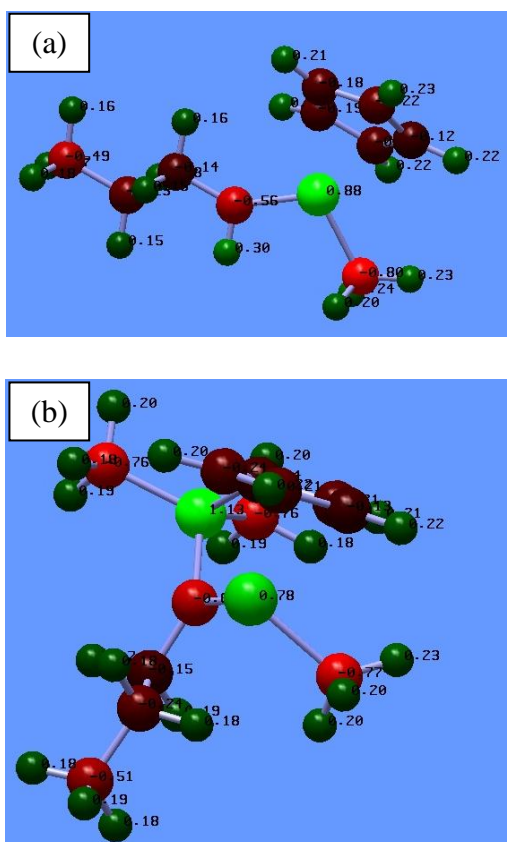


Figura 53. Estruturas otimizadas dos complexos ativos (E1), obtidas por DFT, para os sistemas catalíticos: (a) Sistema **I** e (b) Sistema **II**.

De acordo com a Figura 53, o impedimento estérico em torno do centro ativo no complexo formado pela metilação da estrutura **I** é menor que aquele observado para a estrutura **II**. Esse resultado sugere uma melhor acessibilidade das moléculas de monômero a esse centro ativo em comparação àquele do sistema **II**. Os dois sistemas também apresentaram algumas diferenças estruturais. As distâncias de ligação Ti-N nos sistemas **I** e **II** foram de 1,84 e 1,38 Å, respectivamente. Esse resultado evidencia que a ligação Ti-N no sistema **II** é mais forte que no sistema **I**. Em relação à distância de ligação Ti-C do Ti-CH₃, ela foi de 2,04 Å no sistema **I** e de 2,06 Å no sistema **II**. Distâncias de ligação similares foram observadas na literatura para sistemas catalíticos análogos.[113] Outro resultado obtido a partir das estruturas otimizadas diz respeito a densidade de carga em torno do átomo de Ti. Para o sistema **I**, a densidade de carga sobre o átomo de Ti foi de 0,88. Esse valor foi maior que aquele observado para o sistema **II** (0,78). Portanto, o centro de Ti no sistema **I** é mais catiônico em comparação àquele no sistema **II**. Ambos os sistemas apresentaram uma interação α -agóstica entre um átomo de H do grupo metila e o átomo de Ti, evidenciada pela maior distância C-H e menor ângulo H-C-Ti em comparação com os outros átomos de H da metila.

As estruturas otimizadas da primeira inserção de etileno obtidas por DFT para os dois sistemas catalíticos são apresentadas na Figura 54. A coordenação do etileno ao sítio vacante do centro metálico resultou em um complexo π (Figuras 54a e 54d). A etapa de coordenação de etileno é um processo exotérmico como mostrado nos diagramas de energia da Figura 55. Após a coordenação, ocorre a formação de um estado de transição (Figuras 54b e 54e) e finalmente, do produto da inserção de etileno (Figuras 54c e 54f). Essas etapas são características do mecanismo de Cossee-Arlaman.

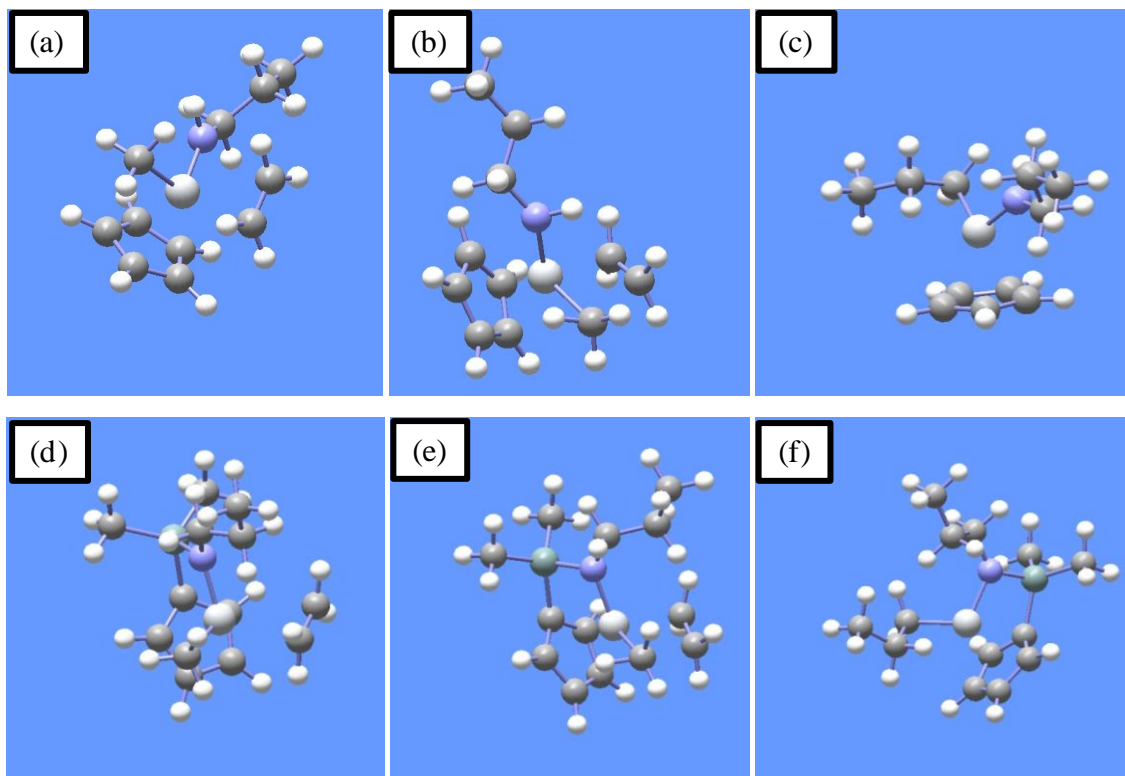


Figura 54. Estruturas otimizadas por DFT do complexo π , do estado de transição e do produto para os sistemas **I** e **II**: (a) Complexo π para o sistema **I**; (b) Estado de transição para o sistema **I**; (c) Produto para o sistema **I**; (d) Complexo π para o sistema **II**; (e) Estado de transição para o sistema **II** e (f) Produto para o sistema **II**.

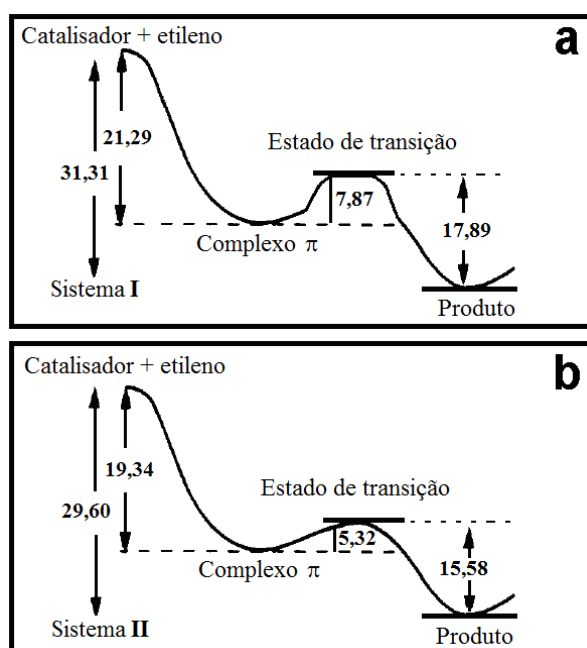


Figura 55. Diagramas de energia para a inserção de etileno entre a ligação Ti-CH₃: (a) Sistema **I** e (b) Sistema **II**.

A Tabela 28 apresenta as energias envolvidas na reação de inserção de etileno, em kcal/mol, para os sistemas catalíticos **I** e **II**.

Tabela 28. Energias calculadas por DFT, em kcal/mol, para a reação de inserção de etileno com os sistemas catalíticos **I** e **II**.

	Sistema I	Sistema II
$\Delta E_{\text{complexação}}$	-21,29	-19,34
ΔE^{\ddagger}	7,87	5,32
$\Delta E_{\text{inserção}}$	-10,02	-10,26
$\Delta E_{\text{reação}}$	-31,31	-29,60

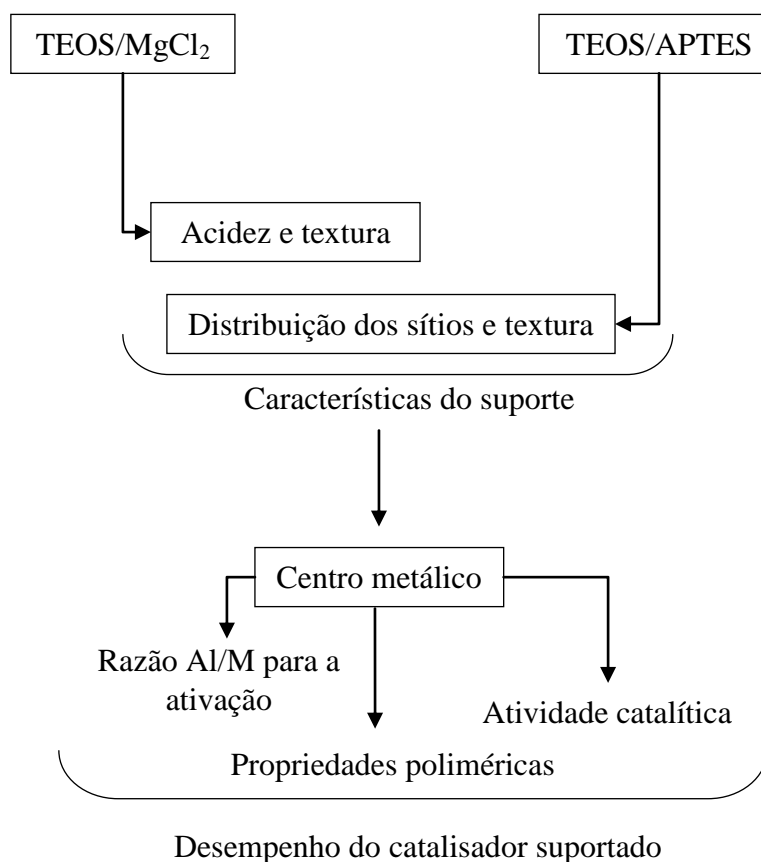
A energia de complexação pode ser definida como a diferença entre a energia do complexo π e a energia do monômero e da espécie catiônica separados (vide Figura 55).[114] De acordo com a Tabela 28, a energia de complexação de etileno ($\Delta E_{\text{complexação}}$) com o sistema **I** foi de -21,29 kcal/mol. No caso do sistema **II** (catalisador CGC), uma $\Delta E_{\text{complexação}}$ de 19,34 kcal/mol foi observada. As energias de ativação para a inserção do etileno (ΔE^{\ddagger}) para os sistemas **I** e **II** foram de 7,87 e 5,32 kcal/mol, respectivamente. Essas energias são consideravelmente menores que as energias de ativação descritas na literatura para catalisadores CGC análogos ao sistema **II**. Essa diferença de energia pode ser justificada pelo fato de que o DFT calcula a energia de ativação de modo a resultar em uma geometria mais estável.[115]. Com relação às energias de inserção e total de reação, os dois sistemas apresentaram valores similares. Uma pequena diferença na $\Delta E_{\text{reação}}$ (1,71 kcal/mol) foi observada. Entretanto, apesar das diferenças entre as energias observadas, a reação de inserção da primeira molécula de etileno é termodinamicamente favorável e ocorre de maneira similar nos dois sistemas catalíticos investigados.

O estudo teórico por DFT demonstrou que a presença da ponte de silício no catalisador CGC diminui a energia de ativação para a inserção da primeira molécula de etileno. Esse resultado foi atribuído ao efeito eletrônico da ponte de silício sobre o átomo de Ti. Entretanto, a espécie ativa proposta a partir dos dados experimentais apresentou um menor impedimento estérico em torno do centro de Ti, em comparação ao sistema com ponte de silício. Essa melhor acessibilidade ao sítio ativo compensa o efeito eletrônico da ponte de silício, o que resulta em uma diferença pouco significativa nas energias globais da reação de inserção. Portanto, os catalisadores suportados, preparados através da síntese in situ sobre suportes de sílica-magnésia-aminopropil, apresentaram comportamento na inserção de etileno similar ao de catalisadores do tipo CGC.

No capítulo seguinte, será realizada uma transversalização dos dados obtidos no presente trabalho.

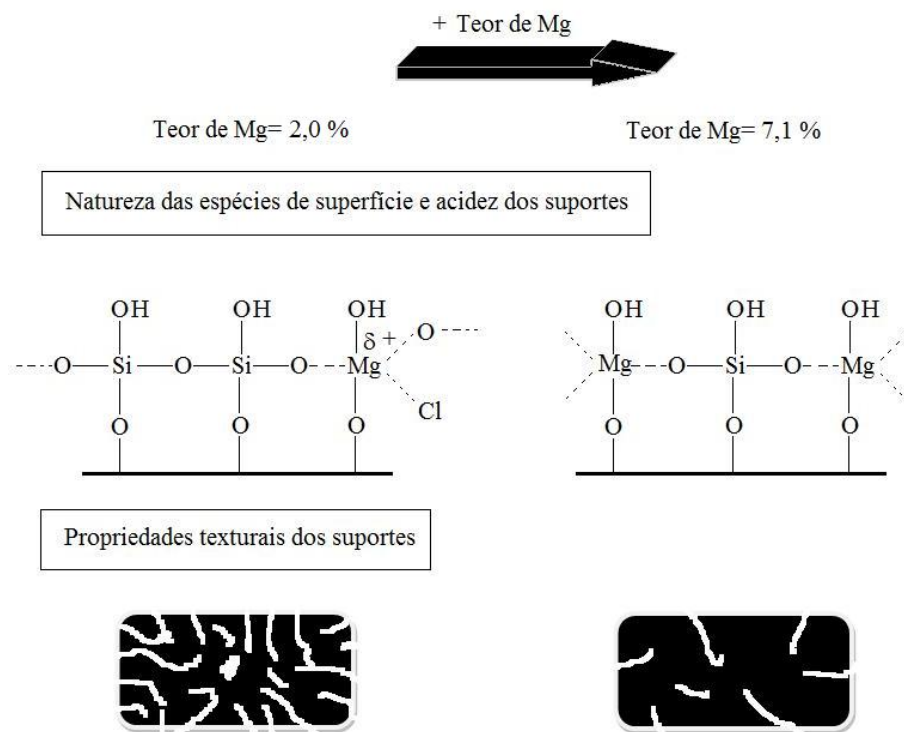
Capítulo 9. Correlação entre as características dos suportes e o desempenho dos catalisadores suportados em reações de polimerização de olefinas

Nesta tese, a variação das condições de síntese sol-gel, ou seja, das razões molares iniciais TEOS/MgCl₂ e TEOS/APTES, resulta em suportes com diferentes características no tocante à distribuição de sítios, acidez e textura. Essas características afetam a esfera de coordenação do metaloceno na superfície através de efeitos estéricos e eletrônicos, influenciando o desempenho dos catalisadores suportados em termos da razão Al/M necessária para a ativação, atividade catalítica e propriedades dos polímeros (Esquema 23).



Esquema 23

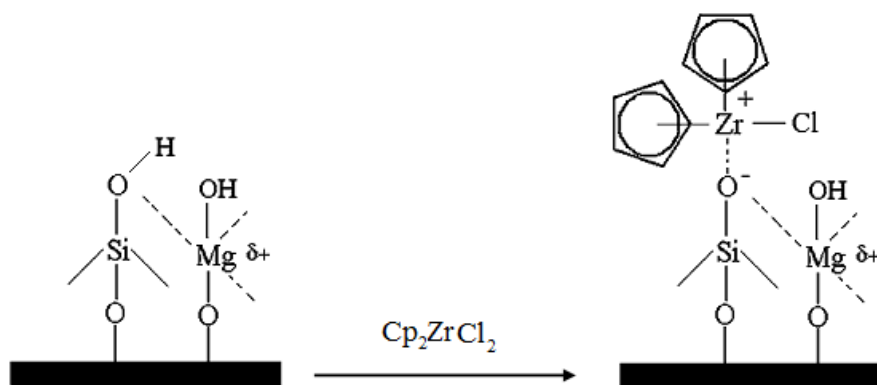
O Esquema 24 ilustra o efeito do teor de Mg sobre as diferentes características dos bissuportes de sílica-magnésia.



Esquema 24

Conforme ilustrado no Esquema 24, a variação do teor de Mg nos suportes se traduz em diferentes espécies sobre a superfície. Para sistemas com menor teor de Mg, tem-se a presença de domínios de Mg com cloros residuais e dois tipos de espécies de Si. Já para os sistemas com maior teor de Mg, observa-se somente um tipo de espécie de Si que contém átomos de Mg ligados a essa espécie. Esses domínios de Mg sobre a superfície dos suportes, obtidos em razões $MgCl_2/TEOS$ distintas, apresentam diferente acidez de Lewis. Os suportes com menor teor de Mg mostram uma maior acidez de Lewis, que pode ser atribuída ao caráter mais catiônico dos átomos de Mg na superfície desses sistemas. Além da alteração da natureza das espécies, a variação da razão $MgCl_2/TEOS$ na síntese sol-gel também se traduz em uma mudança na porosidade dos suportes resultantes. O aumento do teor de Mg na síntese sol-gel resulta em uma

diminuição da porosidade dos suportes, devido às alterações nas taxas de hidrólise e condensação do TEOS e do $MgCl_2$, acarretando em modificação no tamanho das partículas primárias e em mudança no mecanismo de agregação das partículas primárias e secundárias. Essas características dos suportes influenciam o desempenho dos catalisadores suportados em reações de polimerização de olefinas. A reação de superfície entre o Cp_2ZrCl_2 e o suporte de sílica-magnésia é ilustrada no Esquema 25.

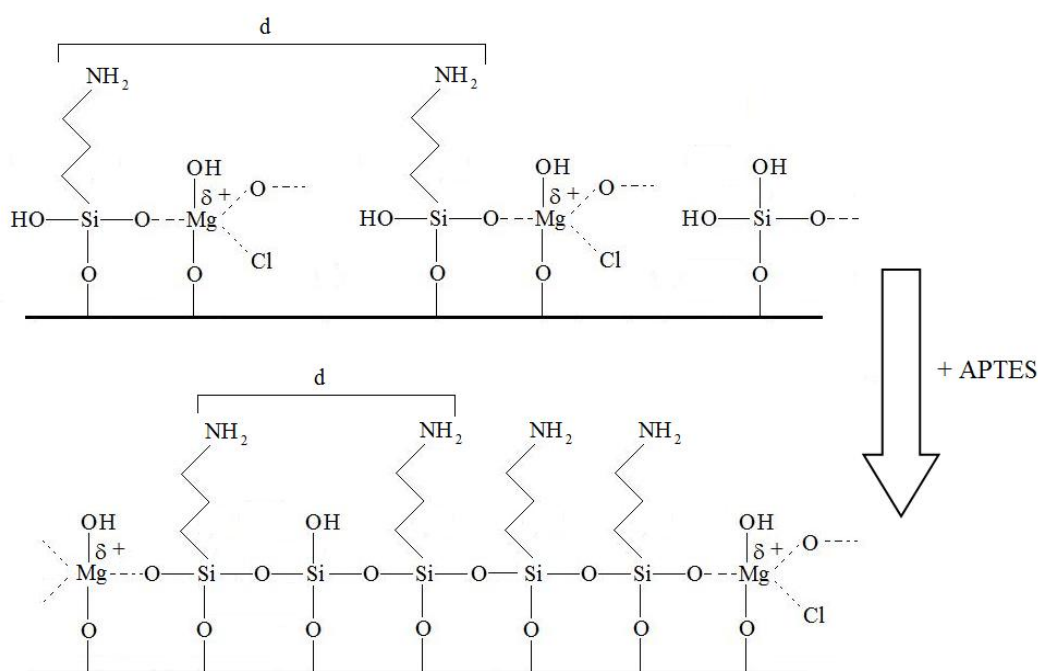


Esquema 25

De acordo com o Esquema 25, o complexo metalloceno reage preferencialmente com os grupos silanóis e não com os grupos OH dos domínios de magnésia, presentes na superfície dos bissuportes. A presença de magnésia na superfície da sílica reduz o teor de metalloceno fixado. Por exemplo, o sistema catalítico preparado através da imobilização do Cp_2ZrCl_2 sobre o bissuporte contendo 2,0 % de Mg apresenta teor de metalloceno fixado aproximadamente cinco vezes inferior àquele observado para o catalisador suportado em sílica. Apesar do reduzido teor de metalloceno na superfície dos catalisadores suportados em sílica-magnésia, esses sistemas catalíticos possuem atividades na polimerização do etileno superiores à do sistema imobilizado sobre sílica. Além disso, o efeito combinado entre acidez e porosidade do suporte permitiu a ativação dos catalisadores empregando-se quantidade reduzida de MAO, sem redução

da atividade catalítica. Esse resultado pode ser explicado pela interação do complexo metaloceno com os sítios ácidos de Lewis na superfície do suporte, deixando o centro metálico com densidade eletrônica adequada para garantir a coordenação e inserção da olefina e não reduzir a velocidade de propagação do crescimento de cadeia.

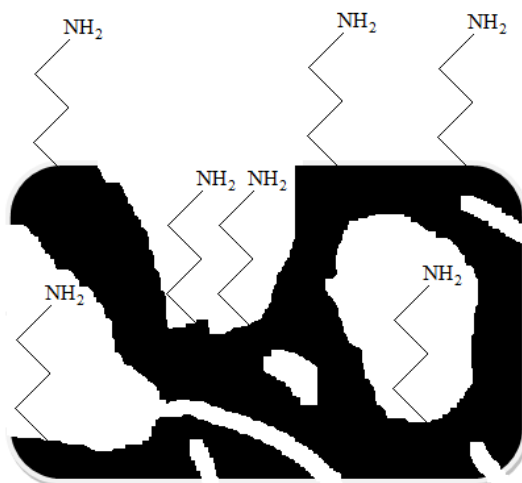
O efeito da variação da razão molar inicial TEOS/APTES também resulta em alteração na natureza das espécies de superfície dos suportes catalíticos, conforme apresentado no Esquema 26.



Esquema 26

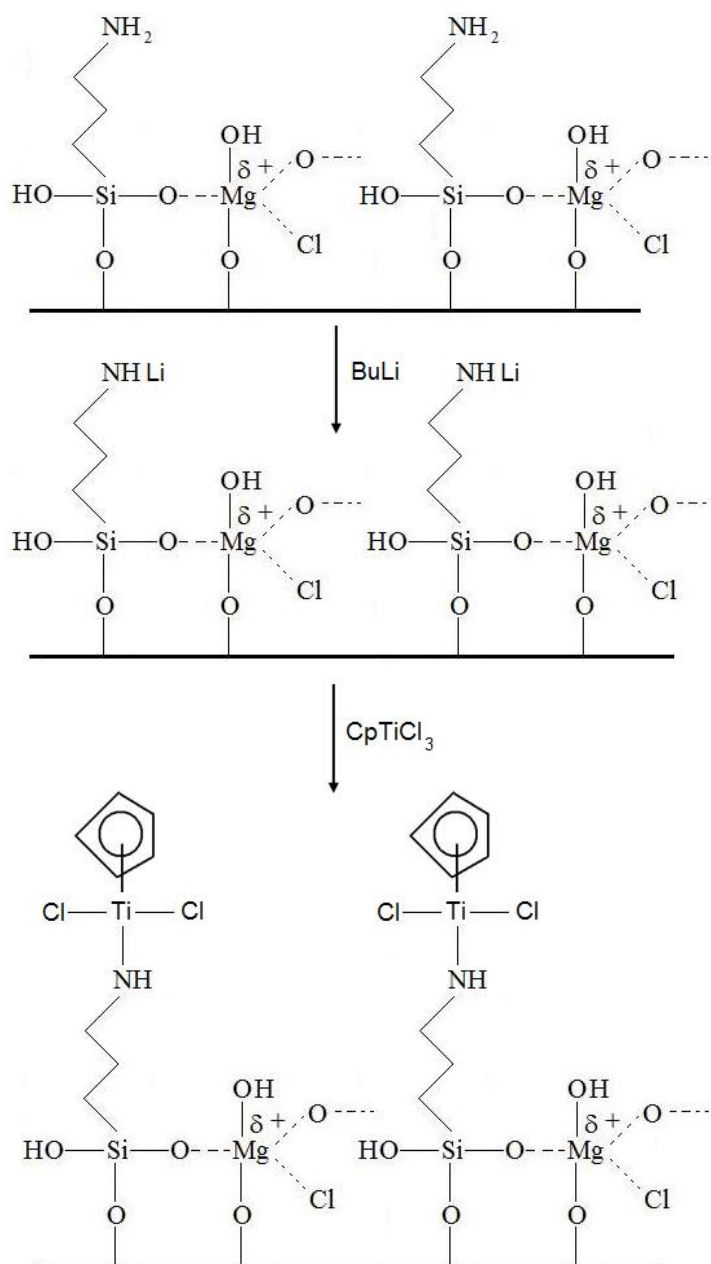
De acordo com o Esquema 26, o aumento do teor de APTES na síntese sol-gel produz suportes híbridos com menor espaçamento médio entre os grupos APTES e com maior grau de reticulação da rede de siloxano na superfície. O menor espaçamento dos grupos aminopropilsilano na superfície dos suportes resulta em um aumento da população de grupos aminopropil com conformação *trans-gauche* (*TG*) em relação àqueles com conformação *trans-trans* (*TT*). Esse resultado mostra que a presença de moléculas de aminopropilsilano vizinhas induz ao dobramento da cadeia carbônica por

interações laterais, provavelmente através de pontes de hidrogênio. Além da superfície externa e poros, o interior da rede de sílica também apresenta grupos aminopropilsilano (Esquema 27).



Esquema 27

O Esquema 28 apresenta uma proposta para a reação de formação do sistema catalítico suportado. De acordo com o Esquema 28, o complexo metalloceno é fixado preferencialmente na funcionalidade amino dos grupos aminopropilsilano dos suportes híbridos. A interação entre os grupos amino e os centros de Ti foi confirmada pelos resultados obtidos através das técnicas espectroscópicas de caracterização (DRIFTS, UV-DRS e XPS). O comportamento eletroquímico diferenciado dos complexos imobilizados sobre os suportes híbridos de sílica-magnésia-aminopropil em comparação àqueles imobilizados sobre sílica ou sílica-magnésia corroboram com os dados espectroscópicos, ou seja, reforçam a proposta de interação entre os grupos aminopropilsilano e o complexo metalloceno. Cabe salientar que uma população de grupos aminopropilsilano nos catalisadores suportados apresenta-se não ligada ao complexo metalloceno. Essa população encontra-se localizada na parte interna da rede dos materiais híbridos, que é menos acessível para a reação com o complexo metalloceno na etapa de imobilização.

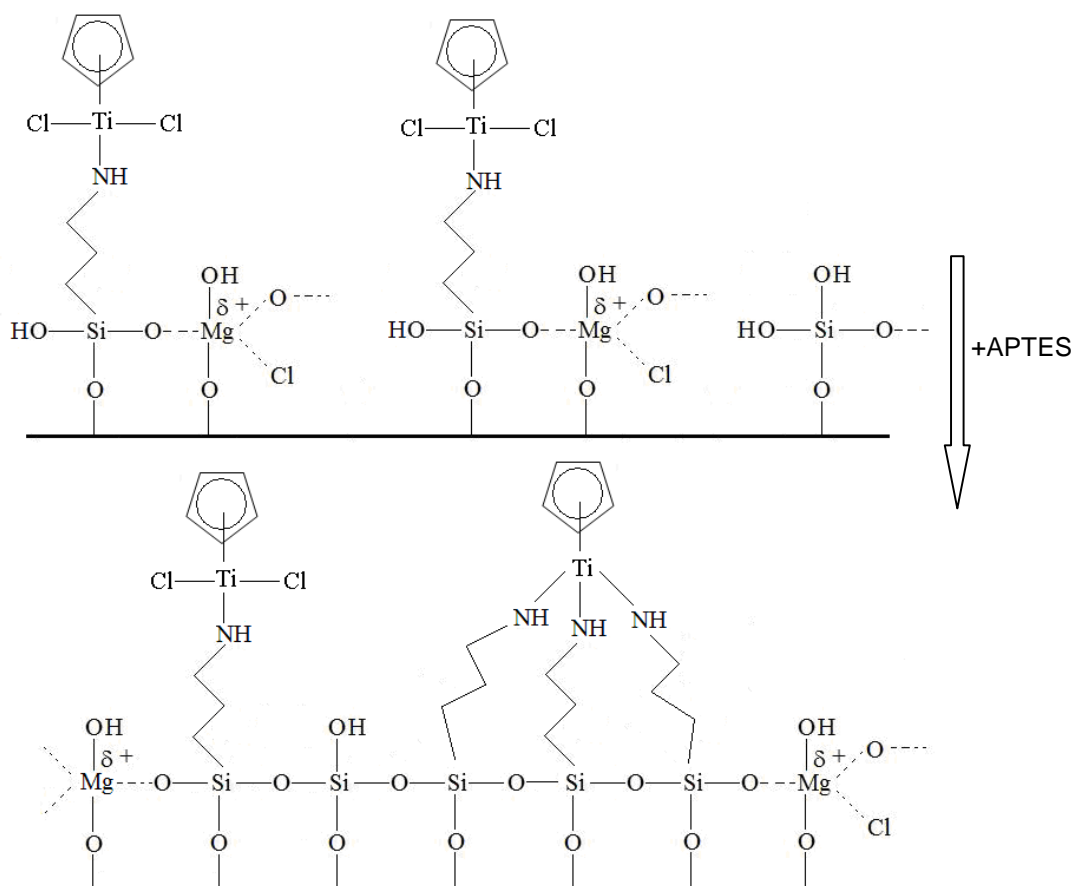


Esquema 28

A atividade dos catalisadores suportados e as propriedades dos polímeros resultantes podem ser correlacionadas com as características dos suportes e dos catalisadores suportados. A natureza das espécies de superfície dos suportes catalíticos, ou seja, o teor e o espaçamento dos grupos aminopropilsilano influencia o número de ligantes amino na esfera de coordenação do titânio e, conseqüentemente a densidade

eletrônica sobre o centro metálico. Essas características resultaram em efeitos sinérgicos sobre a atividade catalítica nas reações de polimerização do etileno. Em relação ao efeito eletrônico, uma doação eletrônica dos grupos aminopropil do suporte para o Ti em certa medida resulta em uma melhor atividade do catalisador suportado em reações de polimerização do etileno. Esse acréscimo da atividade catalítica com o aumento da densidade eletrônica sobre o Ti pode ser atribuído à elevação da velocidade de propagação do crescimento da cadeia. Entretanto, uma densidade eletrônica muito elevada sobre o átomo de Ti acarreta uma redução da atividade catalítica. Esse comportamento pode ser explicado com base no comportamento eletroquímico desses catalisadores suportados. A análise dos potenciais catódicos nos voltamogramas mostra que as espécies de Ti (IV) e Ti (III) são mais estabilizadas nos sistemas com maior teor de grupos aminopropilsilano. Sabe-se que o etileno é uma base de Lewis relativamente mole visto que doa par de elétrons (nuvem eletrônica π) e recebe densidade eletrônica (por ter orbitais π anti-ligantes vazios). Por outro lado, os sítios de Ti (IV) e Ti (III) são ácidos relativamente duros em comparação àquele de Ti (II), apresentando uma menor tendência a se coordenarem ao monômero. Portanto, se no sistema catalítico com maior teor de aminopropilsilano, as espécies de Ti (IV) e Ti (III) estão mais estabilizadas, a etapa de coordenação do etileno é menos favorecida, resultando em uma menor atividade catalítica na polimerização do etileno para esse sistema.

A redução da atividade catalítica na polimerização do etileno com o aumento do teor de grupos aminopropilsilano pode ser atribuída também ao aumento de espécies de metaloceno tridentada na superfície dos catalisadores suportados, conforme ilustrado no Esquema 29.



Esquema 29

De acordo com o Esquema 29, as espécies de metaloceno tridentadas, inativas à polimerização, são potencialmente formadas quando o complexo CpTiCl₃ é imobilizado nos suportes híbridos com maior teor de aminopropilsilano, devido ao menor espaçamento entre esses grupos em tais suportes. A presença dessas espécies tridentadas explica a redução da atividade catalítica com o aumento do teor de grupos aminopropilsilano nos sistemas.

Além dos efeitos eletrônicos, os efeitos estéricos também explicam as atividades dos catalisadores suportados. O aumento do teor de grupos aminopropilsilano resulta em uma redução da porosidade dos suportes híbridos e, conseqüentemente, da atividade catalítica na polimerização do etileno (Figura 56). Como já comentado, a porosidade de um suporte catalítico está relacionada à fragmentação e ao transporte de monômero no

interior da partícula. De modo geral, a atividade de catalisadores formados a partir de materiais de maior porosidade é relativamente maior que em sistemas dotados de menor porosidade. Esse comportamento é explicado pela maior acessibilidade dos monômeros aos sítios ativos devido à melhor fragmentação do suporte.

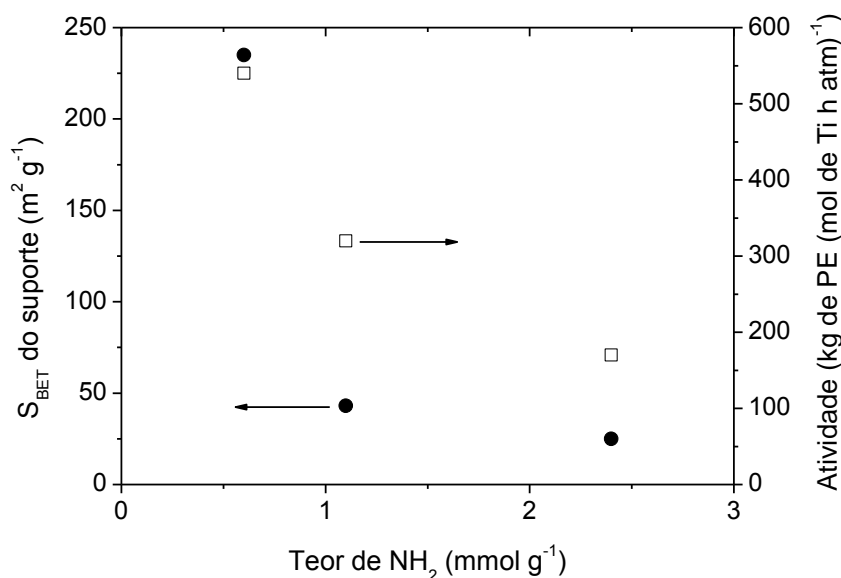


Figura 56. Correlações entre o teor de grupos amina, área específica dos suportes e a atividade na polimerização do etileno dos catalisadores imobilizados sobre os suportes híbridos de sílica-magnésia-aminopropil.

Conforme inicialmente apresentado no Esquema 23, algumas das propriedades dos polímeros também apresentam correlações com as características dos suportes e dos catalisadores suportados. A Figura 57 apresenta uma correlação entre as razões de intensidades de fluorescência excimérica e monomérica (I_{exc}/I_{mon}) do PBA na superfície dos suportes e a polidispersão dos polietilenos obtidos com os catalisadores suportados. Cabe salientar que a razão I_{exc}/I_{mon} é uma medida indireta do espaçamento médio entre os grupos aminopropilsilano na superfície dos suportes híbridos, visto que o PBA é uma molécula sonda para esses grupos. Quanto maior a razão I_{exc}/I_{mon} determinada, menor será a população de grupos aminopropilsilano separados a uma distância igual ou superior a 10 Å.

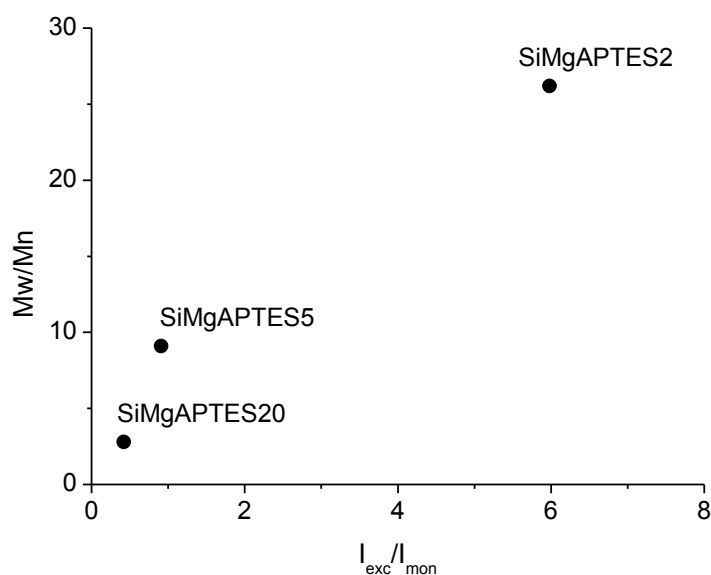


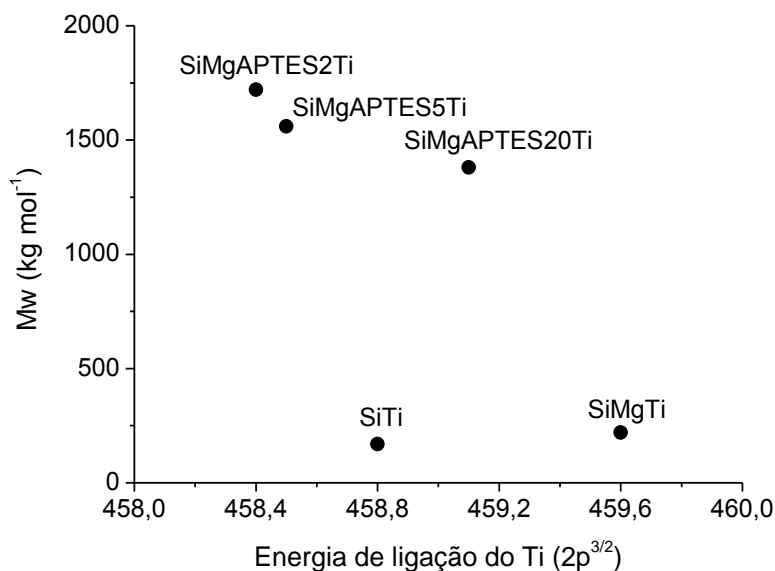
Figura 57. Correlação entre razão de intensidade de fluorescência excimérica e monomérica (I_{exc}/I_{mon}) do PBA na superfície dos suportes e a polidispersão dos polietilenos obtidos com os catalisadores suportados.

De acordo com a Figura 57, o aumento da razão I_{exc}/I_{mon} , ou seja, o aumento da população de grupos aminopropilsilano separados a uma distância inferior a 10 Å na superfície do suporte, resulta em um alargamento da distribuição de massa molar do polímero resultante. Considerando que não foram observadas por XPS mais de um tipo de espécie de Ti com densidade eletrônica distinta em cada catalisador suportado, o alargamento pode ser atribuído à presença de diferentes espécies de Ti que se diferem em acessibilidade, resultando em diferentes taxas de reação por sítio. Portanto, esse alargamento da distribuição de massa molar é ocasionado por efeitos estéricos e não eletrônicos sobre os diferentes centros de Ti na superfície dos suportes.

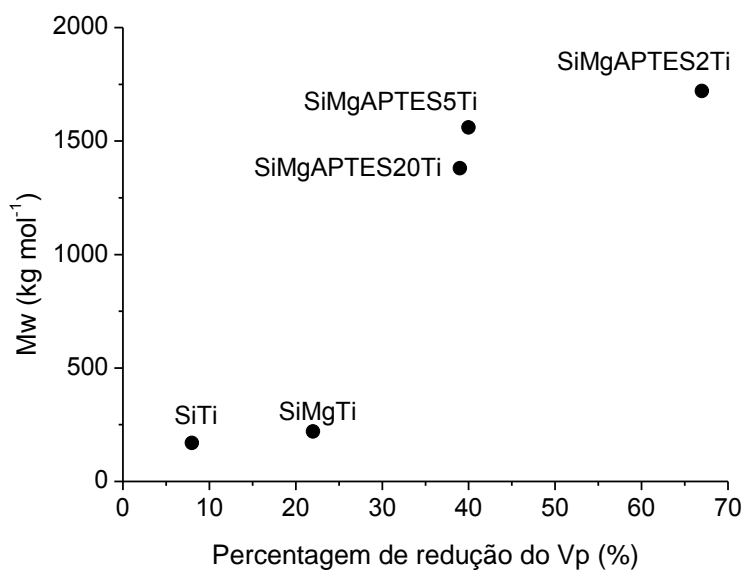
A Figura 58 apresenta as correlações entre a massa molar média dos polímeros e a energia de ligação do Ti ($2p^{3/2}$) nos sistemas catalíticos suportados e entre a massa molar média dos polímeros e a percentagem de redução do volume de poros após a imobilização do $CpTiCl_3$ sobre os suportes. De acordo com a Figura 58a, para os sistemas com magnésia, o aumento da energia de ligação do Ti, ou seja, do caráter

catiônico do Ti no catalisador suportado acarreta uma diminuição da massa molar média do polietileno. Esse comportamento pode ser atribuído a uma possível redução da taxa de propagação do crescimento de cadeia com o aumento do caráter catiônico do Ti. Entretanto, somente os efeitos eletrônicos sobre o centro metálico não explicam os resultados de massa molar dos polietilenos, visto que no sistema catalítico suportado sobre sílica (SiTi) a densidade eletrônica sobre o átomo de Ti é superior àquela observada para o átomo de Ti no sistema SiMgAPTES20Ti e o valor de Mw do polímero obtido com o sistema SiTi é inferior àquela verificado para o polímero preparado com o sistema SiMgAPTES20Ti. O gráfico da Figura 58b é uma evidência da influência dos efeitos estéricos, desempenhados pelos suportes sobre o centro metálico, na massa molar média (Mw) dos polímeros resultantes. De acordo com a Figura 58b, o aumento da percentagem de redução de volume de poros após a imobilização do metaloceno nos suporte acarreta em um aumento do valor de Mw. Essa percentagem de redução de volume de poros é um indicativo do recobrimento de complexo metaloceno no interior dos poros. Portanto, quanto maior for a percentagem de redução de volume de poros, maior será o recobrimento do metaloceno no interior dos poros do suporte. Com base nos resultados pode-se destacar que: (i) a presença de complexo recobrindo os poros induz a um crescimento de cadeia polimérica pelo mecanismo de extrusão através desses poros. A morfologia de fibras dos polímeros obtidos com os sistemas catalíticos com maior recobrimento dos poros pelo metaloceno é uma evidência desse mecanismo; (ii) as paredes dos poros do suporte exercem um efeito estérico sobre o centro metálico e (iii) o efeito estérico sobre o centro metálico tem a tendência de suprimir as reações de terminação de cadeia polimérica. Por conseguinte, a tendência da Figura 57b indica que o aumento do recobrimento dos poros pelo complexo metaloceno, ou seja, o aumento do efeito estérico sobre o centro

metálico induz ao acréscimo da massa molar (M_w) do polímero, que pode ser explicado pela redução das reações de terminação de cadeia polimérica.



(a)



(b)

Figura 58. Correlação entre a massa molar dos polímeros (M_w) e as características dos catalisadores suportados: (a) M_w do polietileno *versus* energia de ligação do Ti ($2p^{3/2}$) no catalisador suportado e (b) M_w do polietileno *versus* percentagem de redução do volume de poros após a imobilização do CpTiCl_3 sobre o suporte.

Em relação ao teor de comonômero incorporado aos polímeros, o catalisador CpTiCl_3 produz copolímeros de etileno-octeno e etileno-deceno com elevado teor de comonômero. Esse comportamento pode ser parcialmente atribuído aos efeitos estéricos sobre o centro metálico, pois de maneira similar aos catalisadores CGC, o complexo catalítico CpTiCl_3 possui somente um anel ciclopentadienila, característica que torna o centro metálico menos impedido para a coordenação e inserção da α -olefinas de cadeia longa. Contudo, para os sistemas suportados, os efeitos estéricos não explicam os resultados de incorporação de comonômero aos polímeros, visto que os sítios são mais impedidos em tais sistemas. Por conseguinte, devem-se considerar os efeitos eletrônicos sobre o centro metálico. A Figura 59 apresenta uma correlação entre a energia de ligação do Ti ($2p^{3/2}$) nos catalisadores suportados e o teor de incorporação de comonômero nos copolímeros resultantes.

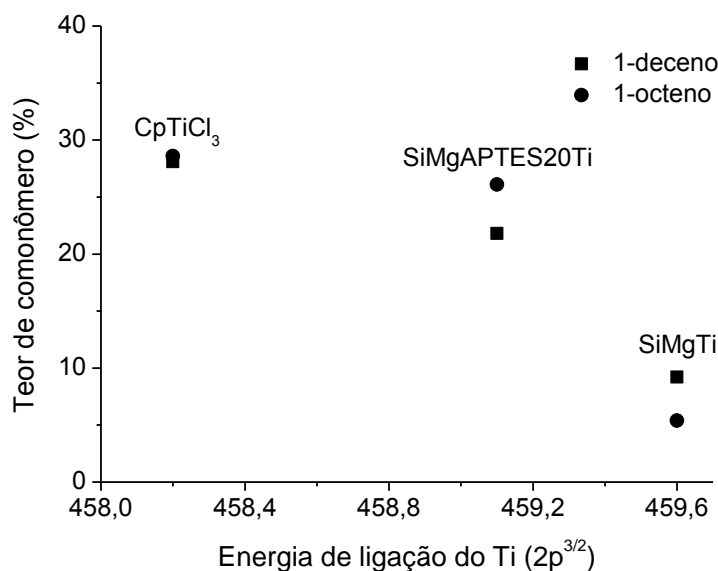


Figura 59. Correlação entre a energia de ligação do Ti ($2p^{3/2}$) nos catalisadores suportados e o teor de incorporação de comonômero nos copolímeros resultantes.

De acordo com a Figura 59, o aumento da energia de ligação do Ti ($2p^{3/2}$), ou seja, do caráter catiônico do átomo de Ti nos catalisadores suportados resultou em uma

redução do teor de incorporação de α -olefina de cadeia longa nos copolímeros resultantes. Essa correlação pode ser explicada da seguinte maneira. A molécula de etileno, sendo uma molécula menor, pode se coordenar e inserir ao centro metálico mais rapidamente que a molécula de α -olefina de cadeia longa. Portanto, se o centro metálico está mais deficiente eletronicamente, a molécula de etileno tende a ligar mais fortemente ao átomo de Ti, dificultando a inserção subsequente da α -olefina de cadeia longa e diminuindo, portanto, a velocidade de propagação de cadeia.

No capítulo seguinte, será apresentada uma proposta de tese e as conclusões do presente trabalho.

Capítulo 10. Conclusões

Os catalisadores suportados, preparados através da imobilização de titanoceno do tipo piano sobre suportes híbridos de sílica-magnésia-aminopropil, apresentaram atividade catalítica elevada em reações de polimerização de etileno com 1-octeno e 1-deceno em comparação ao estado-da-arte e permitiram a obtenção de copolímeros com alto teor de incorporação de α -olefina de cadeia longa. Entretanto, o método de síntese investigado não permite o controle efetivo do tamanho e morfologia das partículas, que são características importantes para uma aplicação industrial. Dessa maneira, estudos nessa direção são necessários no futuro.

A atividade dos catalisadores suportados em polimerização do etileno e copolimerização do etileno com 1-octeno e 1-deceno e as propriedades dos polímeros resultantes foram influenciadas pelos efeitos eletrônicos e estéricos do suporte sobre o centro metálico.

Em relação aos efeitos eletrônicos, um aumento da densidade eletrônica sobre o centro metálico até certo ponto resultou em um acréscimo na atividade catalítica e na massa molar dos polímeros resultantes. Esse comportamento foi atribuído à elevação da velocidade de propagação do crescimento de cadeia. Entretanto, uma densidade eletrônica muito elevada sobre o centro metálico acarretou em uma redução na atividade catalítica, devido à maior estabilização das espécies de Ti (IV) e, portanto, menor tendência à coordenação da olefina. Os efeitos eletrônicos sobre o centro metálico também influenciaram o teor de incorporação de 1-octeno e 1-deceno nos copolímeros resultantes. A redução do caráter catiônico sobre o centro metálico induziu a um aumento do teor de incorporação de α -olefina de cadeia longa nos copolímeros, devido à diminuição da força de interação do etileno com o centro metálico, o que facilitou a

inserção subsequente de α -olefina de cadeia longa, aumentando a velocidade de propagação da cadeia.

A influência dos efeitos estéricos sobre o centro metálico foi evidenciada pelo aumento da atividade catalítica com a redução da percentagem de complexo metalloceno no interior dos poros e com o aumento do espaçamento médio entre os grupos aminopropilsilano nos catalisadores suportados. Em relação às propriedades dos polímeros, o acréscimo do efeito estérico dos poros do suporte sobre o centro metálico induziu ao aumento da massa molar dos polímeros, devido à redução das reações de terminação da cadeia polimérica. O efeito estérico desempenhado pelos poros do suporte sobre o centro metálico também foi observado pela morfologia de fibras dos polímeros, que é um indício do crescimento por extrusão a partir dos poros.

Em suma, essa tese postula que a imobilização do complexo cloreto de monociclopentadienil titânio IV sobre suportes híbridos de sílica-magnésia-aminopropil, preparados através do método sol-gel, é uma rota de síntese viável para a obtenção de catalisadores metallocenos suportados para a produção de copolímeros de etileno com 1-octeno e etileno com 1-deceno, com alto teor de incorporação e alta atividade catalítica, em comparação ao estado-da-arte. Essas características são alcançadas através do balanço entre os efeitos estéricos e eletrônicos do suporte sobre o centro metálico.

REFERÊNCIAS

- [1] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* 18 (1980) 163.
- [2] Disponível em: www.plastemart.com. Acessado em: 25/08/2011.
- [3] H. Knuutila, A. Lehtinen, A. Nummila-Pakarinen, *Adv. Polym. Sci.* 169 (2004) 13.
- [4] G.G. Hlatky, *Chem. Rev.* 100 (2000) 1347.
- [5] A.G. Fisch, N.S.M. Cardozo, A.R. Secchi, J. H.Z. dos Santos, *Quim. Nova* 34 (2011) 646.
- [6] (a) J. H. Z. dos Santos, H. T. Ban, T. Teranishi, T. Uozumi, T. Sano, K. Soga, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 158 (2000) 541; (b) J. H. Z. dos Santos, H. T. Ban, T. Teranishi, T. Uozumi, T. Sano, K. Soga, *Appl. Catal. A: General* 220 (2001) 287; (c) J. H. Z. dos Santos, H. T. Ban, T. Teranishi, T. Uozumi, T. Sano, K. Soga, *Polymer* 42 (2001) 4517.
- [7] M.F.V. Marques, M. de Alcantara, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 42 (2003) 9.
- [8] M.F.V. Marques, A. Conte, *Eur. Polym. Journ.* 37 (2001) 1887.
- [9] M.F.V. Marques, S.C. Moreira, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 192 (2003) 93.
- [10] H. Rahiala, I. Beurroies, T. Eklund, K. Hakala, R. Gougeon, P. Trens and J.B. Rosenholm, *J. Catal.* 188 (1999) 14.
- [11] A.G. Fisch, N.S.M. Cardozo, A.R. Secchi, F.C. Stedile, P.R. Livotto, D.S. de Sá, Z.N. da Rocha, J. H.Z. dos Santos, *Appl. Catal. A: General* 354 (2009) 88.
- [12] T. Pothirat, B. Jongsomjit, P. Praserttham, *Catal. Lett.* 121 (2008) 266.
- [13] H.S. Cho, D.J. Choi, W.Y. Lee, *J. App. Polym. Sci.* 78 (2000) 2318.
- [14] J.C. Stevens, F.J. Timmers, D.R. Wilson, G.F. Schmidt, P.N. Nikias, R.K. Rosen, G.W. Knight, S. Lai (Dow) EP-416815-A2, 1990.
- [15] J.A.M. Canich (Exxon) U.S. Patent 5,057,475, 1991.

- [16] H. Juvaste, T.T. Pakkanen, *Organomet.* 19 (2000) 4834.
- [17] M.W. McKittrick, C.W. Jones, *J. Catal.* 227 (2004) 186.
- [18] R.M. Kasi, E.B. Coughlin, *Organomet.* 22 (2003) 1534.
- [19] T. Uozumi, T. Shiono, T. Toneri, K. Soga, *Macromol. Rapid. Commun.* 18 (1997) 9.
- [20] G.W. Knight, S.Y. Lai, EP0416815 1991, US.
- [21] A.L. McKnight, R.M. Waymouth, *Chem. Rev.* 98 (1998) 2587.
- [22] N. Naga, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 263 (2007) 206.
- [23] A. Muñoz-Escalona, L. Mendez, B. Penã, P. Lafuente, J. Sancho, W. Michiels, G. Hidalgo, M. Martinez-Nunẽz, Single-Site Supported Catalysts for Ethylene Polymerization. In: G.M. Benedikt (Ed.) *Metallocene Technology in Commercial Applications*. Norwich: Plastics Design Library, 1999, 1.
- [24] S.J. Kim, W.Y. Lee, P. Yeungho H. Wansoo, Y.G. Ko, *Polym. Eng. Sci* 43 (2003) 1011.
- [25] J. Tudella, M.R. Ribeiro, H. Cramail, A. Deffieux, *Macromol. Symp.* 296 (2010) 11.
- [26] K. Yamamoto, *App. Catal. A: Gen.* 368 (2009) 65.
- [27] C.J. Brinker, G.W. Scherer. *Sol-Gel Science*. New York: Academic Press, 1990.
- [28] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Coll. Inter. Sci.* 26 (1968) 62.
- [29] V. Volkis, A. Lisovskii, B. Tumanskii, M. Shuster, M.S. Eisen, *Organomet* 25 (2006) 2656.
- [30] J. Ilavsky, P.R. Jemian, *J. Appl. Crystallogr.* 42 (2009) 347.
- [31] G. Beaucage, *Appl. Crystallogr.* 28 (1995) 717.
- [32] G. Beaucage, *Appl. Crystallogr.* 29 (1996) 134.

- [33] J.C. Hicks, R. Dabestani, A.C. Buchanan III, C.W. Jones, *Chem. Mater.* 18 (2006) 5022.
- [34] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648.
- [35] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 785.
- [36] T. H. Dunning Jr., P. J. Hay. *Modern Theoretical Chemistry*. New York: Plenum, 1976.
- [37] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 3265.
- [38] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 270.
- [39] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 284.
- [40] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian 98, Revision A.5*; Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
- [41] M.D. Curran, A.E. Stiegman, *J. Non-Cryst. Solids* 249 (1999) 62.
- [42] J.H.Z. dos Santos, S. Dorneles, F.C. Stedile, J. Dupont, M.C. Forte, I.J.R. Baumvol, *Macromol. Chem. Phys.* 198 (1997) 3529.
- [43] B. Karmakar, G. De, D. Ganguli, *J. Non-Cryst. Solids* 272 (2000) 119.

- [44] A.G. Fisch, N.S.M. Cardozo, A.R. Secchi, F.C. Stedile, N.P. da Silveira, J.H.Z. dos Santos, *J. Non-Cryst. Solids* 354 (2008) 3973–3979.
- [45] M.E. Llanos, T. Lopez, R. Gomez, *Langmuir* 13 (1997) 974.
- [46] S. Mitra, S. Sampath, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 2531.
- [47] E.F. Vansant, P. Van der Voort, K.C. Vrancken. *Characterization and chemical modification of the silica surface*. Amsterdam: Elsevier, 1995.
- [48] J. Temuujin, K. Okada, K.J.D. MacKenzie, *J. Sol. Stat. Chem.* 138 (1998) 169.
- [49] V.C. Farmer, *The Infrared Spectra of Minerals*. London: Mineralogical Society, 1974.
- [50] R. Al-Oweini, H. El-Rassy, *J. Mol. Struct.* 919 (2009) 140.
- [51] D.R.M. Brew, F.P. Glasser, *Cem. Concr. Res.* 35 (2005) 85.
- [52] *Pure & App. Chem.* 57 (1985) 603.
- [53] F.M.B. Coutinho, I.L. Mello, L.C. de Santa Maria, *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 13 (2003) 1.
- [54] M.E. Manriquez, T. Lopes, R. Gomez, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 26 (2003) 853.
- [55] F. Khairallah, A. Glisenti, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 274 (2007) 137.
- [56] A. Douy, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 24 (2002) 221.
- [57] T. Mizutani, Y. Fukushima, A. Okada, O Kamigaito, *Clay Miner.* 26 (1991) 441.
- [58] L. Levien, C.T. Prewitt, D.J. Weidner, *Am. Mineral* 65 (1980) 920.
- [59] J.B. Parise, K. Leinenweber, D.J. Weidner, K. Tan, R.B. Von Dreele, *Am. Mineral* 79 (1994) 193.
- [60] S. Kashani-Nejad, K.W. Ng, R. Harris, *Met. Mater Trans B* 35 (2004) 406.
- [61] S.J. Gregg, K.W. Sing. *Adsorption, surface area and porosity*. New York: Academic, 1982.

- [62] T. López, R. Gómez, M.E. Llanos, E. García-Figueroa, J. Navarrete, E. López-Salinas, *Mater. Lett.* 39 (1999) 51.
- [63] H.E. Bergna, W.O. Roberts. *Colloidal silica: fundamentals and applications*. CRC Boca Raton: CRC Press, 2006.
- [64] L.L. Hench, J.K. West, *Chem. Rev.* 90 (1990) 33.
- [65] L.T. Zhuravlev, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 173 (2000) 1.
- [66] J.H.Z. dos Santos, C. Krug, M. B. da Rosa, F.C. Stedile, J. Dupont, M.C. Forte, J. *Mol. Catal. A: Chem.* 139 (1999) 199.
- [67] I.F. Mironyuk, V.M. Gunko, M.O. Povazhnyak, V.I. Zarko, V.M. Chelyadin, R. Leboda, J. Skubiszewska-Zieba, W. Janusz, *App. Surf. Sci.* 252 (2006) 4071.
- [68] F. Garbassi, L. Gila, A. Proto, *J. Mol. Cat A: Chem.* 101 (1995) 199.
- [69] R. Guimarães, F.C. Stedile, J.H. Z. dos Santos, *J. Mol. Cat A: Chem.* 206 (2003) 353.
- [70] Y-X. Chen, M.D. Rausch, J.C. Chien, *J. Polym. Sci A* 33 (1995) 2093.
- [71] T. Lopez, R. Gomez, M.E. Llanos, E. Lopez-Salinas, *Mater. Lett.* 38 (1999) 283.
- [72] L. Britcher, H. Rahiala, K. Hakala, P. Mikkola, J.B. Rosenholm, *Chem. Mater.* 16 (2004) 5713.
- [73] L.M.T. Simplício, F.G. Costa, J.S. Boaventura, E.A. Sales, S.T. Brandão, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 216 (2004) 45.
- [74] M. Atiqullah, M. Faiz, M.N. Akhtar, M.A. Salim, S. Ahmed, J.H. Khan, *Surf. Interface Anal.* 27 (1999) 728.
- [75] G. Fink, B. Steinmetz, J. Zechlin, C. Przybyla, B. Tesche, *Chem. Rev.* 100 (2000) 1377.
- [76] W. Kaminsky, F. Renner, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 14 (1993) 239.

- [77] B. Shi, Y. Wang, Y. Guo, Y. Wang, Y. Wang, Y. Guo, Z. Zhang, X. Liu, G. Lu, *Catal. Today* 148 (2009) 184.
- [78] K. Unger, N. Becker and P. Roumeliotis, *J. Chromatogr.* 125 (1976) 115.
- [79] I. D'Acquarica, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 23 (2000) 3.
- [80] R. Brambilla, G.P. Pires, J.H.Z. dos Santos, M.S.L. Miranda, B. Chornik, J. *Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 156-158 (2007) 413.
- [81] K.M.R. Kallury, P.M. Macdonald, M. Thompson, *Langmuir* 10 (1994) 492.
- [82] G.S. Caravajal, D.E. Leyden, G.R. Quinting, G.E. Maciel, *Anal. Chem.* 60 (1988) 1776.
- [83] M. Pursch, R. Brindle, A. Ellvanger, L.C. Sander, C.M. Bell, H. Handel, K. Albert, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 9 (1997) 191.
- [84] Z. Luan, J.A. Fournier, J.B. Wooten, D.E. Miser, *Microporous Mesoporous Mater.* 83 (2005) 150.
- [85] N. Wiberg, A. Holleman, E. Wiberg, *Holleman-Wiberg's Inorganic Chemistry*. New York: Academic Press, 2001.
- [86] L.D. White, C.P. Tripp, *J. Colloid Interface Sci.* 232 (2000) 400.
- [87] T. Ogasawara, H. Yonehara, H. Okabayashi, C.J. O'Connor, *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspect.* 168 (2000) 147.
- [88] H. Aguiar, J. Serra, P. González, B. León, *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009) 475.
- [89] A. Fidalgo, L.M. Iharco, *Chem. Eur. J.* 10 (2004) 392.
- [90] K. Tomita, *Jpn. J. Brain Physiol.* 51 (1965) 1.
- [91] K. Tanaka, H. Akutsu, Y. Ozaki, Y. Kyogoku, K. Tomita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51 (1978) 2654.
- [92] A. Fidalgo, R. Ciriminna, L.M. Iharco, M. Pagliaro, *Chem. Mater.* 17 (2005) 6686.

- [93] B.D. Zdravkov, J.J. Čermák, M. Šefara, J. Janků, *Central European J. Chem* 5 (2) (2007) 385.
- [94] M.B. Cardoso, H.R. Luckarift, V.S. Urban, H. O'Neill, G.R. Johnson, *Adv. Funct. Mat.* 20 (18) (2010) 3031.
- [95] L.B. Capeletti, L.F. Bertotto, J.H.Z dos Santos, E. Moncada, M.B. Cardoso, *Sensor. Act. B* 151 (2010) 169.
- [96] L. Henke, N. Nagy, U.J. Krull, *Biosens. Bioelectron.* 17 (2002) 547.
- [97] J. Kim, K. Kim, J.C. Cho, S. Kwak, K.U. Kim, W.H. Jo, H.S. Yoon, D.S. Lim, *J. Polym. Sci.* 36 (1998) 1733.
- [98] A. Vogler, H. Kunkely, *Coord. Chem. Rev.* 211 (2001) 223.
- [99] E. Maslowsky, K. Nakamoto, *Appl. Spectrosc.*, 25 (1971) 187.
- [100] C.T. Jekel-Vroegop, J.H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* 286 (1985) 309.
- [101] M.M.C. Forte, F.V. da Cunha, J.H.Z. dos Santos, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 23 (2001) 91.
- [102] S.L. Burkett, S. Soukasene, K.L. Milton, R. Welch, A.J. Little, R.M. Kasi, E.B. Coughlin, *Chem. Mater.* 17 (2005) 2716.
- [103] M.W. McKittrick, K. Yu, C.W. Jones, *J. Mol. Catal A: Chem.* 237 (2005) 26.
- [104] R.L. Jones Jr, M.Z. Armoush, T. Harjati, M. Elder, A.A. Hummer, J. Sullivan, *Inorg. Chim. Acta* 365 (2010) 275.
- [105] D.R. Breese. *Modeling the Effects of Solid State Orientation on Blown High Molecular Weight High Density Polyethylene Films: a Composite Theory Approach.* Dissertação de Mestrado, University of Cincinnati, Cincinnati (EUA), 2005.
- [106] B. Wunderlich, *Pure and Appl. Chem.* 31 (1972) 49.
- [107] K. Kageyama, J. Tamazawa, T. Aida, *Science* 285 (1999) 2113.

- [108] Y.P. Khanna, E.A. Turi, T.J. Taylor, V.V. Vickroy, R.F. Abbot, *Macromol.* 18 (1985) 1302.
- [109] R.S. Mauler, G.B. Galland, R.B. Scipioni, R. Quijada, *Polym. Bullet.* 37 (1996) 469.
- [110] A.G. Simanke, G.B. Galland, L. Freitas, J.A.H. da Jornada, R. Quijada, R.S. Mauler, *Polymer* 40 (1999) 5489.
- [111] J. Hughes, R. Shanks, F. Cerezo, *J. Therm. Anal. Cal.* 76 (2004) 1069.
- [112] J.C. Randall, *Polym. Rev.* 29 (1989) 201.
- [113] L. Fan, D. Harrison, L. Deng, T.K. Woo, D. Swerhone, T. Ziegler, *Can. J. Chem.* 73 (1995) 989.
- [114] M. Young, C.M. Ma, C. Ting, *Russ. J. Coord. Chem.* 28 (2002) 25.
- [115] T. Ziegler, *Chem. Rev.* 91 (1991) 651.

