

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



Tese de Doutorado

**SÍNTESE SOL-GEL NÃO-HIDROLÍTICA NA
HETEROGENEIZAÇÃO DE METALOCENOS EM SÍLICAS
HÍBRIDAS PARA PRODUÇÃO DE POLIETILENOS**

Marcus Andrei Ullmann

Porto Alegre

2019

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

MARCIUS ANDREI ULLMANN

**SÍNTESE SOL-GEL NÃO-HIDROLÍTICA NA
HETEROGENEIZAÇÃO DE METALOCENOS EM SÍLICAS
HÍBRIDAS PARA PRODUÇÃO DE POLIETILENOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Química.

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos
Orientador

Porto Alegre, setembro de 2019.

A presente Tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações, as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre janeiro de 2014 e janeiro de 2018, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob Orientação do Professor Doutor João Henrique Zimnoch dos Santos. A banca examinadora, abaixo assinada, qualifica a presente Tese como requisito para obtenção do título de Doutor em Química.

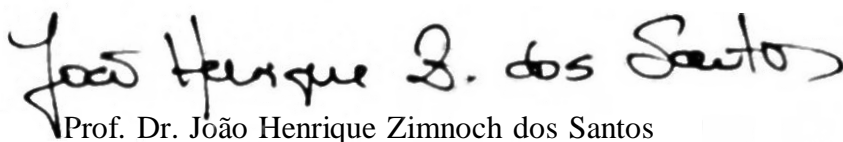
Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Adriano Giraldi Fisch
(FEEVALE)

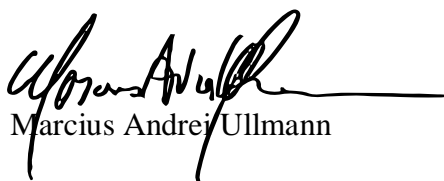
Prof. Dr. Klester dos Santos Souza
(PPGQ/UFRGS)

Dr. Rodrigo Brambilla
(BRASKEM)

Prof^a. Dr^a. Maria do Carmo Rangel Santos Varela
(PPGQ/UFRGS)



Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos
(Orientador PPGQ/UFRGS)



Marcius Andrej Ullmann

*“I used the state of the art
Technology
Supposed to make for better living
Are we better human beings?”*

(James Edward Olliges Jr. - 2013)

*“(...) ‘God made the bulk; the surface was
invented by the devil.’ [Wolfgang] Pauli
[quote] explained that the diabolical
characteristic of surfaces was due to the
simple fact that a solid surface shares its
border with the external world.”*

(Michel Cardon - 2006)

*“Com frequência, achamos que o único meio
de criar a felicidade é controlando as
circunstâncias externas da nossa vida, (...). O
que precisamos mudar é a mente, para assim
mudarmos a forma de vivenciar a realidade.”*

(S. Em.^a Changdud Tulku Rinpoche - 2012)

Aos meus queridos pais. Sem eles eu não existiria para minha amada esposa, a quem também dedico o trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me ter restituído o equilíbrio e a faculdade cognitiva em momento de exasperação.

Agradeço, sobremaneira, ao Prof. Dr. João Henrique pela acurada orientação. Como é dito em uma fábula moderna do roteirista estadunidense Robert Fischer: “Dias, semanas ou anos, nunca se sabe ao certo. Quando o discípulo estiver pronto, o mestre estará por perto.” (1990).

Agradeço ao Arthur Bernardes por ensinar a técnica de Schlenks e as reações de polimerização em leito de lama. Ao Marcéo Milani pela experiência em manipular o MAO. À Larissa Capeletti por instigar a centelha que originou a presente tese. À Yolice, por dividir o reator de polimerização. À Cristiane, principalmente pelo apoio emocional. À Eliana, Cícero, Carol, César Heck, Giovane, Grasiela, José Rodrigo, Jussania, Luiz, Nissar, Sílvia, Viviane Dalmoro e William, enfim a todos os colegas do laboratório K106 pelo apoio e amizade. A todos aqueles, IC's, mestrados ou servidores que, de alguma forma contribuíram para a construção deste trabalho. Agradeço ao Augusto, ao Felipe, ao Renato e a todos que conviveram comigo, no período de elaboração desta tese, na Pousada Agronomia – nº 25 de POA, inclusive a responsável pelo *hostel*, D. Eunice, e sua família.

À Prof. Maria do Carmo Peralba (IQ-UFRGS) pela orientação durante o estágio de docência.

Agradeço à CAPES pela concessão, condição *sine qua non*, da bolsa de estudos e ao LNLS (Projeto D11A-SAXS1-8691) pelas medidas nas linhas de SAXS. Agradeço aos profissionais da BRASKEM pelas medidas de cromatografia de permeação em gel. Aos professores e pesquisadores que se dispuseram a arguir o presente manuscrito: o Prof. Dr. Adriano Fisch (FEEVALE), o Prof. Dr. Klester Souza (IQ-UFRGS), o Dr. Rodrigo Brambilla (BRASKEM) e a Prof^a. Dr^a. Maria do Carmo Varela (IQ-UFRGS). Com certeza, o vosso olhar tornou o trabalho melhor.

Agradeço aos meus pais, Siegfried e Dolores, pela compreensão e à minha amada Carla, pelo incentivo, compreensão e pela paciência de quem sabe que a espera vale a pena quando o objetivo é nobre em um futuro melhor para todos.

Agradeço a todos que, de uma ou de outra forma, ajudaram na caminhada. Agradeço aqueles que comigo andaram, aos que conheci pelo caminho e aos que, resignadamente, esperaram. Agradeço do fundo do meu coração, porque não foi fácil. E não foi fácil por um motivo apenas: durante a trilha descobri que não sou um viajante. Pois, na vida existem

dois tipos de indivíduos. Há os que viajam, que desbravam, que partem ao desconhecido pelo fato do mistério lhes dar sentido à vida – são eternos alóctones do ambiente onde se encontram e isto mais lhes aguça uma espécie de natividade errante. E há os que aguardam, que esperam, que anseiam pelo retorno breve e íntegro dos anteriores – são eternos autóctones, íncolas tão arraigados à sua terra pátria que lhes tirar de seu reduto é privar do solo a raiz. No entanto, veja bem, sejam alóctones errantes ou autóctones arraigados, ambos possuem igual dimensão de importância, porquanto não houvessem aqueles que aguardam, não há sentido no termo “viajante”, pois não haveria retorno (retornar para onde, se por nós ninguém aguarda?): de viajantes, passariam a meros errantes. Da mesma forma, se ninguém partisse, qual o significado da saudade?

Portanto, me vi um não-viajante, isto é, um autóctone arraigado e inveterado. E para a classe dos arraigados, viajar, deixar seus entes queridos, distanciar-se, nem que seja por um bem maior, é suplício muito grande. Bem como para o viajante é tortura manter-se fixo em um lugar, atrelado e apegado às gentes: esses preferem a proximidade da distância que, por sua vez, incita saudades, incita afeto e incita zelo muito intenso. Sendo assim, havendo eu que deixar os meus por longos períodos, sofri. Contudo, esse padecimento não apenas deprimia a alma como também debilitava a mente e incapacitava o corpo, ao ponto de surgirem estigmas físico. Por isso ou por qualquer outro motivo que me falte semântica para exprimir, àqueles com quem convivi nesses anos, além de agradecer pela paciência, gostaria de pedir perdão se por ventura os magoei.

RESUMO

Zirconocenos (Cp_2ZrCl_2) foram imobilizados via encapsulamento, através da síntese da sílica pelo método sol-gel não-hidrolítico (NH), com o intuito de produzir sistemas ativos com tendência à polidispersão de massas do polímero. As rotas de imobilização direta do metaloceno sobre sílica comercial, através da técnica de *grafting* (GS) e sol-gel não-hidrolítico (NH) foram comparadas. Os sistemas catalíticos heterogêneos sintetizados foram avaliados na polimerização de etileno, tendo metilaluminoxano (MAO) como cocatalisador. Sistemas mistos e híbridos contendo W foram os mais produtivos, indicando que sítios ácidos de Lewis na superfície da sílica, gerados pelo ambiente de rede modificado por metais (Cr, Mo ou W), potencializam o sítio ativo. A rota de imobilização, o tamanho da cadeia alquílica do silano empregado e a existência ou não de uma segunda camada afeta a atividade dos polietilenos produzidos.

A microestrutura dos sistemas, revelada por SAXS, mostra que partículas formadas por duas camadas e espaçadas por alquilsilanos contendo 8 ou 18 carbonos possuem maiores partículas primárias que favorecem a atividade. Ante o contaminante (acetona), os sistemas modificados com ácidos de Lewis toleraram até $0,3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Os sistemas arquitetados em duas camadas de sílica apresentaram atividade relativa superior aos sistemas mistos encapsulados em uma camada de sílica quando da adição da mesma quantidade do contaminante. As medidas de ATR mostraram que a acetona possui afinidade pela superfície dos sistemas preparados pelo método NH que apresentavam W-O-Si. O resultado é indicativo de que ácidos de Lewis formados na superfície do sólido agem como componente de sacrifício frente à cetona, mantendo o sítio ativo na polimerização.

ABSTRACT

Zirconocenes (Cp_2ZrCl_2) were immobilized via encapsulation through the synthesis of silica by the non-hydrolytic sol-gel (NH) method, with the aim of producing active systems with a polydispersity polymer masses. The direct immobilization routes of metallocene on commercial silica by grafting technique (GS) and non-hydrolytic sol-gel (NH) were compared. The heterogeneous systems were evaluated in the polymerization of ethylene, having methylaluminoxane (MAO) as cocatalyst. Mixed and hybrid systems containing W were the most productive, indicating that active site were potentiate by Lewis acid sites generated on the silica surface due to metal environment network (Cr, Mo or W). The immobilization route, the size of the employed alkylsilane chain and a dual-shell system affects the activity of the polyethylenes produced.

The microstructure of the systems, displayed by SAXS, shows that particles formed by two layers and spaced by alkylsilanes containing 8 or 18 carbons have larger primary particles that get higher activity. Systems modified with Lewis acids tolerated up to $0.3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ of the contaminant (acetone) concentration. The systems architected in two silica layers presented superior higher relative activity than the mixed systems encapsulated in a one silica layer when adding the same amount of the contaminant. ATR measurements showed that acetone has affinity to surface of systems prepared by the NH method containing W-O-Si oxides. The result is indicative that Lewis acids formed on the surface of the solid act as a sacrificial component against the ketone, keeping the site active in the polymerization.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	6
RESUMO	8
ABSTRACT	9
SUMÁRIO	10
LISTA DE FIGURAS	13
LISTA DE ESQUEMAS	18
LISTA DE TABELAS	20
LISTA DE ABREVIATURAS	22
1. INTRODUÇÃO	24
2. REVISÃO DE LITERATURA	26
2.1. Breve descrição do catalisador e suporte	26
2.1.1. <i>Rota sol-gel não-hidrolítica (NH)</i>	31
2.1.2. <i>Rota sol-gel hidrolítica</i>	33
2.1.2.1. <i>Catálise ácida</i>	33
2.1.2.2. <i>Catálise básica</i>	34
2.1.2.3. <i>Método dos silicatos</i>	36
2.1.3. <i>Emprego de ácidos de Lewis heterogêneos na síntese de poliolefinas</i>	37
2.2. Perda de atividade em sistemas catalíticos	41
2.2.1. <i>Mecanismos de desativação</i>	41
2.2.2. <i>Venenos como moléculas-sonda em catálise heterogênea</i>	43
2.2.3. <i>Motivações para estudos de desativação catalítica</i>	46
2.3. Estratégias de funcionalização da superfície	47
2.4. Sistemas em duas camadas (Dual-shell): problemática e hipótese de tese	50
2.4.1. <i>Modelo proposto para heterogeneização em duas camadas</i>	51
2.4.2. <i>Hipótese do aumento da complexidade em sistemas “Dual-shell”</i>	53
3. OBJETIVOS	56
3.1. Objetivo geral	56
3.2. Objetivos específicos	56
4. METODOLOGIA	57
4.1. Reagentes	57
4.2. Síntese de metalocenos suportados e encapsulados	60
4.2.1. <i>Síntese de sistemas catalíticos suportados por grafting</i>	60

4.2.2.	<i>Síntese de sistemas catalíticos mistos encapsulados</i>	61
4.2.3.	<i>Síntese de sistemas em duas camadas: Dual-shell</i>	63
4.3.	Ensaio de polimerização	66
4.4.	Caracterização dos catalisadores suportados e encapsulados	66
4.4.1.	<i>Porosimetria de nitrogênio</i>	66
4.4.2.	<i>Espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS)</i>	67
4.4.3.	<i>Espectroscopia reflectiva total atenuada de infra-vermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR)</i>	68
4.5.	Caracterização dos polímeros sintetizados	69
4.6.	Tratamento estatístico e modelagem computacional	70
4.6.1.	<i>Tratamento estatístico aplicado às caracterizações</i>	70
4.6.2.	<i>Modelagem computacional de orbitais moleculares</i>	70
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
5.1.	A natureza dos sistemas heterogêneos suportados, encapsulados e Dual-Shell	71
5.1.1.	<i>Sistemas catalíticos suportados por grafting e mistos encapsulados</i>	71
5.1.1.1.	<i>Atividade dos sistemas catalíticos</i>	71
5.1.1.2.	<i>Propriedades texturais e morfológicas</i>	73
5.1.1.3.	<i>Microestrutura por espalhamento de raios X</i>	78
5.1.1.4.	<i>Efeito da natureza do suporte sobre as características do polímero</i> ...84	
5.1.2.	<i>Sistemas catalíticos de sílicas híbridas em dupla camada – Dual-Shell</i> ...91	
5.1.2.1.	<i>Atividade dos sistemas catalíticos</i>	91
5.1.2.2.	<i>Propriedades texturais e morfológicas</i>	94
5.1.2.3.	<i>Microestrutura por espalhamento de raios X</i>	101
5.1.2.3.1.	<i>Microestrutura de sistemas em diferentes períodos de secagem sob vácuo</i>	102
5.1.2.3.2.	<i>Microestrutura de sistemas híbridos e híbridos calcinados</i>	105
5.1.2.3.3.	<i>Microestrutura de sistemas Dual-shell</i>	111
5.1.2.4.	<i>Efeito da natureza do suporte sobre as características do polímero</i> ..118	
5.1.2.4.1.	<i>Propriedades termodinâmicas em polímeros de diferentes massas</i>	132
5.2.	Catalisadores poliméricos e os efeitos da adição de um contaminante	134
5.2.1.	<i>Efeito da ordem de adição do veneno</i>	135
5.2.1.1.	<i>Efeito da ordem de adição sobre a atividade de Cp₂ZrCl₂</i>	135
5.2.1.2.	<i>Efeito da ordem de adição sobre a propriedade térmica do polietileno</i>	136
5.2.1.3.	<i>Efeitos da ordem de adição sobre a distribuição de massas do polietileno</i>	138
5.2.2.	<i>O comportamento dos sistemas heterogêneos submetidos à contaminação</i>	140

5.2.2.1.	<i>Atividade dos sistemas catalíticos na presença de contaminante</i>	140
5.2.2.1.1.	Atividade sob bateladas de contaminação (Grupo I).....	141
5.2.2.1.2.	Atividade sob contaminação de acetona (Grupo II).....	145
5.2.2.2.	<i>Interação metal-acetona</i>	148
5.2.2.3.	<i>Influência das propriedades texturais sobre a desativação dos sistemas</i>	151
5.2.2.4.	<i>Efeito do envenenamento sobre as propriedades térmicas do polietileno</i>	153
5.2.2.5.	<i>Envenenamento da superfície como titulação de sítios ativos</i>	157
5.2.2.6.	<i>Efeito do envenenamento sobre a dispersão de cadeias poliméricas</i>	160
5.3.	Considerações finais: transversalidade na caracterização de sistemas catalíticos heterogeneizados em sílica	163
6.	CONCLUSÕES	165
7.	REFERÊNCIAS	167
8.	ANEXOS	179
ANEXO 8.1.	Interpolação da modelagem computacional e princípio HSAB	179
8.1.1.	<i>Modelagem in silico da interação metal-enol</i>	182
ANEXO 8.2.	Comportamento natural dos elementos Cr, Mo e W	188
ANEXO 8.3.	Metodologia de deconvolução das curvas de GPC	190
ANEXO 8.4.	Desativação de sistemas por envelhecimento ao ar ambiente	194
ANEXO 8.5.	Cálculo da concentração de sítios ativos presentes no sistema heterogêneo	196

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Isotermas de adsorção/dessorção de N₂: na coluna (a) estão os sistemas NH (encapsulados) e na coluna (b) os sistemas GS (suportados). O detalhe em cada coluna é uma ilustração de como se entende a geometria do poro segundo a forma das histereses.73
- Figura 2.** (a) Isotermas de fisissorção de N₂ e (b) distribuição de microporos dos sistemas contendo W, Mo e Cr.....76
- Figura 3.** Perfis de SAXS típicos de sistemas catalíticos obtidos por (a) *grafting* – GS e (b) sol-gel não-hidrolítico – NH. Em ambos os casos com (Δ) e sem (\square) tungstênio na estrutura. O detalhe em (b) é uma ampliação do gráfico na região do primeiro nível hierárquico, contendo as curvas suavizadas de todos os sistemas NH testados.....79
- Figura 4.** Perfis de SAXS utilizando modelo correlacionado para (a) NH-Cr e NH-Mo e (b) NH-W e NH.81
- Figura 5.** Correlações de Pearson e Spearman significantes entre variáveis com (a) Raio de partículas, (b) distância de correlação entre partículas e (c) dimensão fractal.....83
- Figura 6.** Tendências para o percentual de cristalinidade (χ_c) e massa molar (M_w) *versus* atividade na polimerização do etileno.....85
- Figura 7.** (a) Tendência da temperatura de fusão (T_f) e da atividade com a massa molar (M_w) e (b) tendência da entalpia de fusão molar (ΔH_f) e da entropia molar (ΔS_f) com a massa molar (M_w) dos sistemas enxertados (GS) e encapsulados (NH).89
- Figura 8.** Deconvoluções em cromatogramas de GPC dos polímeros obtidos a partir de sistemas catalíticos enxertados e encapsulados.90
- Figura 9.** Perfil das isotermas de porosimetria de nitrogênio para sistemas de sílica híbrida e *Dual-Shell*.97
- Figura 10.** (a) Tendência da polarizabilidade de superfície em sistemas Dual-Shell e (b) Redução da polarizabilidade com aumento de complexidade de sistemas híbridos.....98

Figura 11. (a) Rampa de aquecimento da calcinação de sistemas híbridos. (b) Correlação entre Atividade e Superfície específica em sistemas calcinados.....	100
Figura 12. Perfis de SAXS ao variar o tempo de secagem de um mesmo sistema (a) híbrido e (b) <i>Dual-shell</i>	102
Figura 13. Correlação entre o tempo de secagem do sistema <i>Dual-shell</i> e a atividade e raio de partículas no segundo nível de agregação hierárquica (R_{p2}).....	104
Figura 14. Perfis de SAXS para sistemas híbridos submetidos à calcinação. O detalhe é uma ampliação do gráfico na região do primeiro nível hierárquico, contendo as curvas suavizadas de todos os sistemas híbridos calcinados.....	105
Figura 15. Pictograma de interpretação dos parâmetros das partículas no Nível 1 de agregação em sistemas híbridos antes e após a calcinação.	107
Figura 16. Modelo de evolução das partículas primárias (Nível 1) de sistemas híbridos após a calcinação.	108
Figura 17. Correlação entre o tamanho da cadeia alquílica do organossilano e o raio de partículas primárias (R_{p1}) e de Nível 2 (R_{p2}) normalizadas de sistemas híbridos calcinados.....	109
Figura 18. Modelo de evolução estrutural e textural das partículas dos sistemas híbridos em Nível 2 e Nível 3 de agregação após calcinação.....	110
Figura 19. Típicos perfis de SAXS para (a) sistemas híbridos, (b) sistemas <i>Dual-shell</i> e (c) um comparativo entre o sistema <i>Dual-shell</i> e os híbridos que o compõe.....	112
Figura 20. Pictograma representando a microestrutura das partículas dos sistemas <i>Dual-shell</i> e os sistemas híbridos dos quais derivam.....	115
Figura 21. Correlações estatísticas relevantes entre a dimensão fractal do terceiro nível (P_3) e (a) superfície específica (S_{BET}), (b) Volume médio de poros ($V_{p(BJH)}$) e o (c) diâmetro médio de poros na região de mesoporos ($D_{p(BJH)}$). (d) A correlação entre P_2 e R_{p2} (segundo nível).	117
Figura 22. Comparação entre termogramas da segunda varredura (DSC) para polietilenos obtidos com sistemas contendo (a) Cp_2ZrCl_2 e OTES, (b) Cp_2ZrCl_2 , MTES e OTES, (c) Cp_2ZrCl_2 , OTES e ODS e (d) Cp_2ZrCl_2 , $(^nBuCp)_2ZrCl_2$, MTES e OTES.....	118

Figura 23. Comparação entre termogramas da segunda varredura (DSC) para polietilenos obtidos com sistemas (a) CpC ₁₈ @CpC ₈ e os híbridos CpC ₁₈ e CpC ₈ e (b) CpC ₁₈ @CpC ₈ ^W e os híbridos CpC ₁₈ e CpC ₈	119
Figura 24. Características dos polietilenos obtidos com os sistemas híbridos e <i>Dual-shell</i> : (a) cristalinidade (χ_c) e temperatura de fusão (T_f) e (b) massa molar ponderal média (M_w) e polidispersão (PDI).....	121
Figura 25. Infográfico de como tendem a crescer as cadeias poliméricas em função da estrutura dos sistemas híbridos e <i>Dual-Shell</i> : correlação entre (a) atividade e superfície específica (S_{BET}), (b) atividade e M_w , (c) M_w , χ_c e T_f e (d) atividade, χ_c e T_f	123
Figura 26. Pictograma do princípio de formação da região cristalina pelo dobramento da cadeia do polímero: a nucleação intramolecular é favorecida (a) e leva a formação de regiões cristalinas lamelares. As cadeias dobradas relaxam e sofrem lento desdobramento, tendendo a adquirir a configuração de cristais de cadeias estendidas (b) , até que atinjam o equilíbrio (adaptado de Hu ¹⁶³).	124
Figura 27. Deconvoluções em cromatogramas de GPC dos polímeros obtidos a partir de sistemas catalíticos híbridos e <i>Dual-shell</i>	127
Figura 28. Propriedades termodinâmicas obtidas da segunda varredura da medida de DSC como função da massa molar dos polímeros produzidos com sistemas homogêneos, híbridos e <i>Dual-shell</i>	133
Figura 29. Efeito da ordem no processo de adição dos reagentes na atividade de polimerização dos sistemas homogêneos. [Acetona] = 0,1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	135
Figura 30. Efeito da ordem de adição dos reagentes na cristalinidade e ponto de fusão dos sistemas homogêneos.	137
Figura 31. Deconvoluções típicas em cromatogramas de GPC de polímeros obtidos a partir de sínteses em meio homogêneo, através da permuta na ordem de adição dos reagentes.	139
Figura 32. Perda da atividade dos sistemas catalíticos com incrementos na concentração do veneno.	142

Figura 33. Comparação da eficiência produtiva de cada sistema catalítico submetida ao envenenamento e os parâmetros experimentais α_{ativ} e \tilde{Y} utilizados em sua definição.....	143
Figura 34. Comparação da atividade catalítica em polimerização de etileno entre o sistema homogêneo, sistemas enxertados (GS), sistemas mistos obtidos por sol-gel não hidrolítico (NH) e sistemas híbridos em duas camadas (<i>Dual-shell</i>), utilizando 0,1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de acetona.	146
Figura 35. Mecanismo que favorece a manutenção da atividade de sistemas contaminados.....	148
Figura 36. Adsorção de acetona em sistema (a) obtido por <i>grafting</i> – GS e (b) encapsulados – NH, monitorada pelo estiramento $\nu_{(C=O)}$	149
Figura 37. Adsorção de acetona na superfície de sistema <i>Dual-Shell</i> monitorada pelo estiramento $\nu_{(C=O)}$	150
Figura 38. Relação entre a taxa de desativação e a constante C (modelo BET).	152
Figura 39. (a) Cristalinidade (χ_c) e (b) temperatura de fusão (T_f) para polímeros obtidos em diferentes concentrações do veneno em sistemas enxertados e encapsulados contendo ácidos de Lewis.	153
Figura 40. Relação entre a massa molar ponderal média (M_w) e (a) a concentração do contaminante adicionado ao reator e (b) a atividade dos sistemas GS e NH-W submetidos ao envenenamento.	154
Figura 41. Características de PE obtido em sistemas submetidos a 0,1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de contaminação por acetona: (a) perda de cristalinidade (b) temperatura de fusão (T_f) (c) massa molar ponderal média (M_w) e (d) polidispersão de polímeros obtidos em reator contaminado.	155
Figura 42. Tendências observadas para a massa molar ponderal média (M_w) e (a) temperatura de fusão (T_f) e (b) entalpia (ΔH_f) e entropia (ΔS_f) de fusão de sistemas contaminados com 0,1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de acetona.....	157
Figura 43. Deconvoluções de cromatogramas de GPC dos polímeros obtidos a partir de sistema misto encapsulados, contendo ácidos de Lewis (NH-W) submetido à contaminação por (a) 0,0 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, (b) 0,1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e (c) 0,2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de acetona.....	161

- Figura 44.** Deconvoluções de cromatogramas de GPC dos polímeros obtidos a partir de sistema *Dual-shell*, contendo ácidos de Lewis ($\text{CpC}_{18}\text{@CpC}_8^{\text{W}}$), submetido à contaminação por (a) $0,0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e (b) $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de acetona. 162
- Figura 45.** Correlação entre a dureza (η) e (a) a eficiência produtiva e (b) a perda de atividade na adição de $0,1 \mu\text{g g}^{-1}$ de acetona em polimerizações com os sistemas catalíticos heterogêneos mistos encapsulados. 187
- Figura 46.** A classificação geoquímica dos elementos de Goldschmidt e a escala de dureza dos cátions do grupo 6, Si^{4+} e Zr^{4+} [adaptado de Preedy¹⁷⁹]. 189
- Figura 47.** Cromatograma e deconvolução do pico de GPC de PE obtido com $\text{CpC}_{18}\text{@CpC}_8^{\text{W}}$. A curva preta (—) é a medida original; a curva azul (—) é a 1ª fração molar que representa a menor M_n (sítios na camada externa - CpC_8^{W}); a curva rosa (—) é a 2ª fração molar (sítios na camada interna - CpC_{18}) e a curva verde (—) é a 3ª fração molar, que representa a maior M_n . A curva vermelha (—) é a soma das frações componentes da poliolefina. 192
- Figura 48.** Efeito do envelhecimento em atmosfera não-inerte na atividade de sistema *Dual-shell*. Polimerização realizada por 0,5 h sob pressão de 1 atm de eteno em 0,15 L de tolueno à 60°C , com $[\text{Zr}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 500$. **Dados extraídos de dos Santos *et al.*⁹². 195

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Estruturas de (a) zirconoceno - $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{ZrCl}_2]$, (b) zirconoceno ativado (alquilado) - $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Zr}(\text{CH}_3)\text{L}]^+$ e (c) espécies metilaluminoxano - $[(\text{CH}_3)_6\text{Al}_4\text{O}_3]_n$	28
Esquema 2. Silanóis em sílica (acima) e zirconoceno imobilizado em sílica ativada (abaixo).	30
Esquema 3. A rota sol-gel não-hidrolítica (adaptado de Sakka ⁴⁹).....	31
Esquema 4. Mecanismo de clivagem nucleofílica da ligação O–R (adaptado de Sakka ⁴⁹).....	32
Esquema 5. A rota sol-gel hidrolítica via catálise ácida (adaptado de Brinker <i>et al.</i> ⁵¹).	34
Esquema 6. A rota sol-gel hidrolítica via catálise básica (adaptado de Brinker <i>et al.</i> ⁵¹)....	35
Esquema 7. A rota sol-gel hidrolítica via precursores silicatos (adaptado de Bangi <i>et al.</i> ⁵⁷).....	37
Esquema 8. Processo de ativação do metaloceno em superfície de sílica modificada com MAO (adaptado de Volthoen <i>et al.</i> ⁶⁵).....	38
Esquema 9. Etapas da polimerização com metalocenos cocatalisada por MAO (baseado em Ciardelli <i>et al.</i> ⁶⁶).....	39
Esquema 10. Pictograma de sítios ácidos gerados em sílicas sintéticas através da incorporação de Cr, Mo ou W por meio do método sol-gel não-hidrolítico (baseado em Bernardes <i>et al.</i> ¹⁷).....	40
Esquema 11. Mecanismos de desativação de catalisadores (adaptado de Hagen ⁷²).....	41
Esquema 12. Inativação do sítio ativo (baseado em McDaniel ⁶² e Gollmann <i>et al.</i> ^{80,81})....	45
Esquema 13. Formas de coordenação do grupamento carbonila à (a) superfície da sílica e (b) superfície da sílica modificada com metais (adaptado de Gollmann <i>et al.</i> ⁸¹).	45
Esquema 14. Funcionalização de sílicas para tornar a superfície heterogênea.	48
Esquema 15. (a) Desativação bimolecular de metalocenos e (b) uso de espaçadores em sílica (baseado em Collins <i>et al.</i> ⁹¹ e dos Santos <i>et al.</i> ⁶).	49
Esquema 16. Síntese de partículas do tipo <i>Dual-shell</i>	51

Esquema 17. Síntese de partículas <i>Dual-Shell</i> funcionalizadas.	52
Esquema 18. Síntese de partículas <i>Dual-shell</i> funcionalizadas e contendo sítios ácidos de Lewis.	52
Esquema 19. Complexidade crescente da partícula da cápsula de sílica.	53
Esquema 20. Infográfico resumindo as etapas de síntese dos sistemas catalíticos, dos polímeros e as caracterizações realizadas.	59
Esquema 21. Rota de obtenção dos sistemas catalíticos suportados por <i>grafting</i>	61
Esquema 22. Rota de produção dos sistemas catalíticos mistos encapsulados.	62
Esquema 23. Rota de síntese dos sistemas <i>Dual-shell</i>	65
Esquema 24. Legenda de identificação dos sistemas <i>Dual-shell</i>	66
Esquema 25. Mecanismo de geração de hidrogênio pelo processo de ativação alílica durante a polimerização de olefinas com metallocenos (adaptado de Margl <i>et al.</i> ¹³⁸ e Bashir <i>et al.</i> ⁶⁸).	86
Esquema 26. Tautomerização da acetona.	182
Esquema 27. Coordenação do metal ao enol [adaptado de Cotton e Wilkinson ¹⁷²].	183
Esquema 28. Dureza e estabilidade do (a) eteno, (b) prop-1-en-2-ol e (c) da acetona e a sugestão de interação com o sítio ativo metalocênico.	185

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Desempenho de diferentes gerações de catalisadores (adaptado de Galli <i>et al.</i> ²⁷).....	26
Tabela 2. Exemplos de venenos utilizados em titulação de superfícies para determinar a concentração de sítios ativos (adaptado de Mc Daniel ⁶²).	43
Tabela 3. Reagentes e pré-tratamentos realizados.	57
Tabela 4. Quantidades empregadas dos precursores de silício para produção dos sistemas <i>Dual-shell</i> , considerando a pureza dos reagentes.	63
Tabela 5. Atividade catalítica dos sistemas GS e NH na polimerização.....	71
Tabela 6. Parâmetros texturais dos sistemas avaliados por Porosimetria de N ₂	75
Tabela 7. Parâmetros dos perfis ajustados de SAXS em três níveis de agregação levando em consideração um modelo não-correlacionado e um correlacionado para sistemas mistos encapsulados.....	82
Tabela 8. Massa molar média e polidispersão dos polietilenos obtidos.....	88
Tabela 9. Atividade catalítica dos sistemas <i>Dual-Shell</i> nas polimerizações.....	92
Tabela 10. Propriedades texturais de sistemas híbridos e sistemas <i>Dual-shell</i>	94
Tabela 11. Propriedades texturais de sistemas híbridos calcinados.....	101
Tabela 12. Parâmetros dos perfis de SAXS para sistemas com diferentes períodos de secagem (modelo correlacionado).	103
Tabela 13. Comparação entre parâmetros de SAXS de sistemas correlacionados híbridos antes e após a calcinação.....	106
Tabela 14. Parâmetros dos perfis de SAXS para sistemas correlacionados híbridos e <i>Dual-shell</i>	113
Tabela 15. Diferenças percentuais (%) entre massas molares (M _n) e frações molares dos polímeros produzidos por sistemas híbridos e <i>Dual-Shell</i>	130
Tabela 16. Influência da ordem de adição da acetona sobre a produção de polietilenos em fase homogênea.	138
Tabela 17. Titulação de sítios ativos utilizando acetona como sonda.....	159

Tabela 18. Capacidade de coordenação ao enol do metal de transição em silicatos, estimada pela regra dos 16/18 elétrons.	184
Tabela 19. Dureza de íons por método <i>ab-initio</i> , ao nível de cálculo DFT/B3LYP/SDD.	186
Tabela 20. Fragmento da planilha de <i>Excel</i> usada para a deconvolução de curvas de GPC. Estão expressos o número de frações molares componentes da curva de GPC (n), neste caso n = 3; fração molar de cada componente (x); massa molecular numérica média de cada componente (M_n); resíduo da curva gerada pela deconvolução ($\Sigma\Delta^2$); ($\log M_w$) e (W) são dados obtidos da curva de GPC (ilustrou-se com os primeiros 5 pontos da tabela apenas).....	191
Tabela 21. Típicos resultados de deconvoluções onde se escolheu os valores de n utilizando como critério a não repetição de valores de peso molecular das frações (células destacadas). Notar que o valor de resíduo ($\Sigma\Delta^2$) do melhor cálculo não é necessariamente o menor.	194

LISTA DE ABREVIATURAS

- M_n — Massa molar numérica média
- M_w — Massa molar ponderal média
- PDI** — Índice de polidispersão
- PE** — Polietileno
- χ_c — Cristalinidade
- R_{g_n} — Raio de giro de partícula do enésimo nível
- R_{p_n} — Raio da partícula do enésimo nível
- P_n — Dimensão fractal das partículas do enésimo nível
- d_s — Distância média entre partículas fundamentais
- d_c — Distância de correlação
- SSA_n — (*Specific Surface Area*) Superfície específica do enésimo nível (SAXS)
- S_A — (*Surface Area*) Superfície específica do sistema catalítico
- S_{BET} — Superfície específica determinada pelo método de Brunauer, Emmet e Teller
- $D_{p(BJH)}$ — Diâmetro médio de poros calculado pela distribuição de Barret, Joiner e Halenda
- $V_{p(BJH)}$ — Volume médio de poros calculado pela distribuição de Barret, Joiner e Halenda
- n_m^{BET} — Capacidade de retenção do sólido (frente a um adsorvato específico – $N_2(g)$)
- n_{micro} — Capacidade dos microporos (frente a um adsorvato específico – $N_2(g)$)
- C** — parâmetro da equação de BET proporcional à polaridade da superfície
- r_p — Correlação linear de Pearson
- r_{sp} — Correlação não-paramétrica de Spearman
- p** — Probabilidade de significância
- T_{calc} — Temperatura de calcinação do sistema catalítico
- T_{poli} — Temperatura do polímero
- T_f — Temperatura de fusão do polímero
- T_c — Temperatura de cristalização do polímero
- ΔH_m — Entalpia de fusão (*melting heat*)
- ΔH_c — Entalpia de cristalização
- $N_{amostra}$ — Número de amostras
- η — Dureza
- σ — Moleza

HSAB — Ácidos e bases duros e moles (*Hard and Soft Acids and Bases*)

PI — Potencial de ionização

AE — Afinidade eletrônica

e_v⁻ — Elétrons de valência

E_{HOMO} — Energia relativa ao HOMO

E_{LUMO} — Energia relativa ao LUMO

ΔH_f⁰ — Entalpia de formação

NO_x — Número de oxidação

NH ou SGNH — Rota sol-gel não-hidrolítica

G — Processo de *grafting*

CPTP — Condições padrão de temperatura e pressão (273,15 K e 1 bar)

1. INTRODUÇÃO

A síntese de sistemas heterogêneos contendo o metaloceno é realizada com o intuito de adaptar o catalisador aos processos de manufatura industrial de polímeros, mantendo a atividade significativa, uma vez que a indústria de transformação opera balizada em sistemas heterogêneos¹. A vasta maioria da capacidade de produção de poliolefinas no mundo é baseada em processos de fase gasosa ou em "lama" (*slurry*). Para funcionar nesses regimes de produção sem que haja instabilidades de crescimento da poliolefina, que levam a incrustações no reator, os sistemas catalíticos devem ter tamanho e forma adequados, pois servirão como modelo para o crescimento de partículas de polímero². Enfatiza-se, portanto, o desenho do catalisador como variável de controle para o formato e taxa de crescimento da poliolefina, bem como manter a constância de produção do reator de polimerização.

A funcionalização da estrutura de sílica modifica o ambiente e a circunvizinhança em que o catalisador é imobilizado, – o que pode refletir nas propriedades do polímero obtido a partir dessas estruturas – tornando-se um protótipo interessante para criar regiões eletronicamente distintas e favorecer a heterogeneização dos sítios ativos de forma a obter polímeros de ampla distribuição de massas molares. Usualmente, um catalisador com único sítio ativo (qual seja, um metaloceno), em meio homogêneo, resulta em polímeros de estreita distribuição relativa de massas molares, com polidispersão $M_w/M_n \cong 2^{3,4}$. No entanto, um sistema cujo catalisador é suportado na superfície modificada da sílica^{5,6} ou encapsulado na rede de sílica⁷ pode favorecer regiões de micro-heterogeneidade entre sítios ativos e ampliar a distribuição de massas molares, uma vez que a dinâmica de polimerização é afetada por modificações no ambiente que circunvizinha o sítio ativo ou no próprio sítio ativo^{8,9}. Com a ampliação da polidispersão há melhora na processabilidade do polímero^{10,11}. A extrusão e a moldagem são favorecidas devido à variedade de tamanhos de cadeias no material polimérico, sendo que as menores cadeias funcionam como um meio menos viscoso que lubrifica a passagem das demais, havendo economia de energia e de tempo por unidade de massa processada do polímero^{12,13}.

Há pelo menos uma década, diversos trabalhos centram seu foco de investigação na tentativa de alargamento da distribuição das massas molares das cadeias poliméricas através da manipulação do ambiente que circunvizinha os centros ativos do catalisador, dando-lhes um caráter heterogêneo local, que possa resultar na distribuição bimodal^{4-7,14,15}.

Uma das formas de arquitetar tal sistema catalítico é a utilização do processo sol-gel, para obtenção da sílica funcionalizada, seja com organo-alcóxissilanos de cadeias alquílicas de diversas naturezas¹⁶ ou tamanhos⁵ ou, ainda, sílicas modificadas com metais de transição do grupo VI da Tabela Periódica^{17,18}. A escolha entre diferentes rotas do processo sol-gel (ácida, básica e não-hidrolítica) possibilita controle sobre textura, estrutura e morfologia do sólido^{19,20}.

Os sistemas catalíticos heterogêneos, obtidos pela modificação da rede de sílica com Cr, Mo ou W, são promotores de sítios ácidos de Lewis, que conferem ao sítio ativo caráter eletrofílico maior e aumentam a atividade do sistema. Nichos micro-heterogêneos locais podem surgir e devem ampliar a polidispersão de massas do polímero. Outras abordagens já foram empregadas para a geração destes nichos micro-heterogêneos, tais como a modificação de superfície da sílica comercial^{21,22} ou a incorporação de organossilanos à sílica, tornando-os híbridos orgânico-inorgânicos^{5,23}. Portanto, é natural pensar que a combinação de técnicas e a sua aplicação iterada gere mais nichos e amplie a polidispersão dos polímeros produzidos.

Uma consequência da modificação da estrutura da sílica utilizando metais para geração de sítios ácidos de Lewis na superfície, é a proteção do sítio ativo de polimerização de eventuais contaminantes oxigenados. Alguns trabalhos têm avaliado o efeito de moléculas contaminantes no processo de polimerização com sistemas metalocênicos homogêneos²⁴⁻²⁶. À vista disso, propõem-se a investigação da viabilidade e atividade de sistemas contendo metaloceno encapsulado em duas camadas de sílica, modificada com organo-alcóxissilanos e/ou metais do grupo VI e a avaliação do comportamento de sistemas contendo metais frente a um composto contaminante, que promova o envenenamento da reação como efeito oposto à catálise.

No capítulo concernente à revisão da literatura, está a descrição de processos que fundamentam o presente estudo. Os objetivos geral e específico são seguidos do capítulo pertinente à metodologia, que revela materiais e técnicas abordadas na imobilização do Cp_2ZrCl_2 e/ou Cp_2ZrCl_2 substituído em sílicas de superfície/estrutura modificadas e posteriormente empregadas na produção dos polímeros, bem como as caracterizações aplicadas. O capítulo respectivo à apresentação e discussão dos resultados é disposto em duas seções: estudos dos sistemas arquitetados e emprego de contaminantes. As seções finais contêm o capítulo dedicado às conclusões acerca da viabilidade sintética, atividade e capacidade de polidispersão dos sistemas catalíticos testados, seguido dos anexos, que explicam conceitos interpolados aos resultados durante a discussão.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Breve descrição do catalisador e suporte

A base para modulação das propriedades dos materiais constituídos de poliolefinas é a evolução e aprimoramento dos sistemas catalíticos. A Tabela 1 mostra o progresso e o desempenho na produção de polipropileno dos sistemas catalíticos, classificados em gerações ao longo dos anos²⁷.

Tabela 1. Desempenho de diferentes gerações de catalisadores (adaptado de Galli *et al.*²⁷)

Geração	Composição e estrutura	Produtividade kg _{PP} g _{Cat} ⁻¹	Requisitos de processamento
1ª (1957-1970)	3TiCl ₃ Al ₃ /AlEt ₂ Cl	0,8-1,2	Necessita purificação e remoção atática.
2ª (1970-1978)	TiCl ₃ /AlEt ₂ Cl	3-5	Necessita purificação e remoção atática.
3ª (1978-1980)	TiCl ₄ /Éster/MgCl ₂ + AlEt ₃ /Éster	5-15	Não necessita purificação, necessita remoção atática.
4ª (1980) RGT ^a	TiCl ₄ /Diéster/MgCl ₂ + AlEt ₃ /Silanos ^b .	20-60	Não necessita purificação. Remoção atática ou peletização.
	TiCl ₄ /diether/MgCl ₂ + AlEt ₃ em CAGT ^c	50-120	Não necessita purificação. Remoção atática ou peletização.
5ª (Metalocenos)	zirconoceno + MAO ^d	(5-9)×10 ³ (Zr)	-
6ª (Multicatalisador RGT ^a)	Catálise mista ^e		

^aRGT = Reactor granule technology (Reator de tecnologia de grânulos);

^bCatalisador de arquitetura granular tridimensional modificado com silanos;

^cCAGT: catalisador de arquitetura granular tridimensional;

^dMAO = metilaluminoxano;

^eZiegler-Natta + iniciadores radiculares, Ziegler-Natta + catalisadores de sítio único.

As tecnologias de controle de produção de polímeros que envolvem os catalisadores de 1ª a 3ª gerações são baseadas em pós irregulares, havendo tendências à regularidade a partir da 3ª geração. A quarta geração de catalisadores para produção de poliolefinas é formada de partículas com forma regular, cuja distribuição de tamanho de partículas e o próprio tamanho delas são ajustáveis. A distribuição dos produtos depende do desenho de cada partícula. A quinta geração de sistemas catalíticos, da qual trata a presente tese, necessita melhorar as tecnologias de controle de produção de polímeros. Os sistemas de

sexta geração apresentam como tecnologia de controle partículas de materiais olefínicos e não-olefínicos com distribuição pré-projetada²⁷.

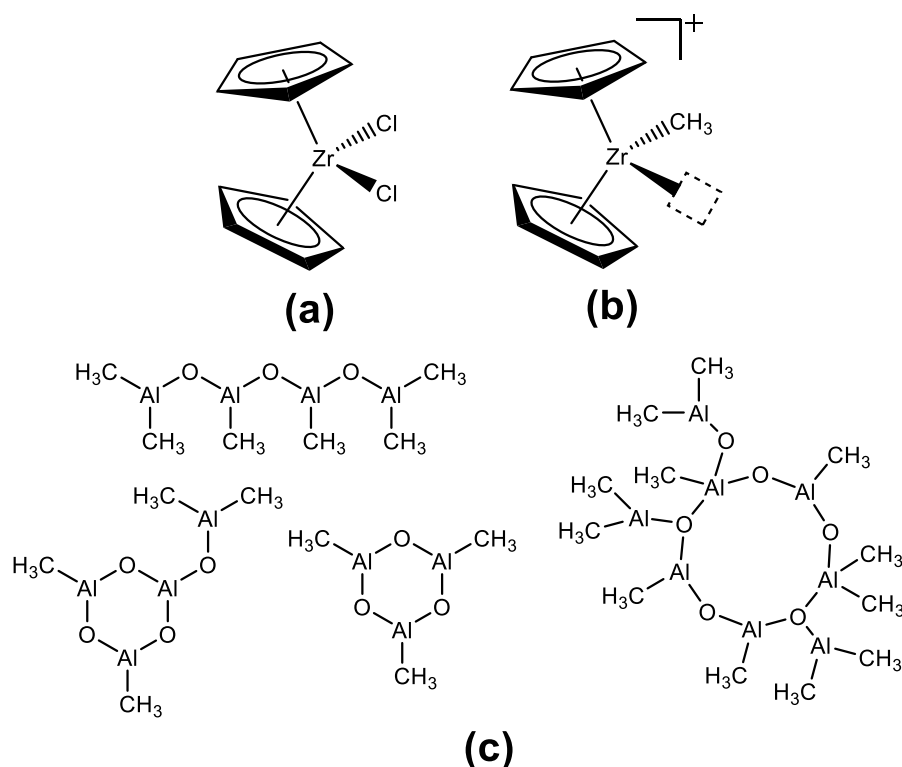
Os metallocenos são compostos organometálicos cujo átomo central encontra-se ligado por interações π a, pelo menos, dois grupos aniônicos ciclopentadienil (Cp), estruturas aromáticas comumente coordenadas com *hapticidade* 5 ao centro metálico, denotando a equivalência da ligação dos cinco átomos de carbono.²⁸ Os metallocenos são utilizados como catalisadores homogêneos para a geração de polímeros desde a descoberta por Ziegler, em meados dos anos 1950, da atividade do sistema bimetálico $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{-AlEt}_2\text{Cl}$ no acoplamento monomérico, à pressão reduzida, de α -olefinas²⁹.

Os atuais processos industriais de obtenção de polímeros são delineados para o emprego dos clássicos catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos em suas plantas de manufatura¹⁰. As operações unitárias são bem estabelecidas e totalmente desenvolvidas para o tipo específico de sistemas catalíticos constituídos de complexos gerados pela interação de metais alquilados do grupo I ao III da Tabela Periódica e haletos do grupo IV ao VIII¹⁰. Os metallocenos, empregados em conjunto com um cocatalisador, são uma evolução tardia dos sistemas catalíticos para polimerização³⁰ (cerca de 30 anos após as descobertas de Ziegler e Natta no campo dos acoplamentos de α -olefinas). De forma geral, os metallocenos possuem um único sítio ativo bem definido em comparação aos catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos, cujo material apresenta estrutura e natureza dos sítios ativos indefinidas^{10,31}. A molécula de sítio ativo único permite inferir precisamente as propriedades da poliolefina manufaturada **a)** conhecendo a estrutura do sistema catalítico e **b)** controlando a massa molar do polímero através da seleção apropriada das variáveis inerentes ao reator. Ademais, as atividades dos metallocenos são 10 a 100 vezes maiores que as atividades dos sistemas Ziegler-Natta clássicos³¹.

No entanto, a considerável atividade dos metallocenos (Esquema 1a) é conseguida somente através da metilação do precursor³² (Esquema 1b), o que é alcançado pelo uso *in situ* de um cocatalisador (isto é, metilaluminoxano-MAO) no “politeste^{*}” ou pré-tratamento do catalisador com o alquilalumínio^{30,31}. O cocatalisador é frequentemente descrito como uma rede tridimensional e mistura de oligômeros de alumínio e oxigênio, arrançados alternadamente, cujas valências livres são saturadas por metilas substituintes, que compensam a deficiência eletrônica do átomo de Al^{31,33} (Esquema 1c). O processo de

* Ensaio de polimerização realizado em escala de bancada, utilizando reatores de vidro ou aço, em presença do sistema catalítico e quaisquer outros adjuvantes que corroborem o processo de formação da poliolefina.

alquilação torna a estrutura do metalloceno catiônica³² (ativada) e o centro metálico ainda mais eletrofílico, ávido por compostos contendo ligações π — ricas em elétrons — tais como eteno, oxigênio (O₂) ou carbonilas (acetona, CO e CO₂)^{24,34,35}. Se as substâncias com elevada densidade eletrônica citadas estiverem presentes em um mesmo sistema, competem entre si pelo sítio ativo, inativando-o quando a região de coordenação π não provém de carbonos sp² de olefinas^{34,35}.



Esquema 1. Estruturas de (a) zirconoceno - $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{ZrCl}_2]$, (b) zirconoceno ativado (alquilado) - $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Zr}(\text{CH}_3)\text{L}]^+$ e (c) espécies metilaluminoxano - $[(\text{CH}_3)_6\text{Al}_4\text{O}_3]_n$.

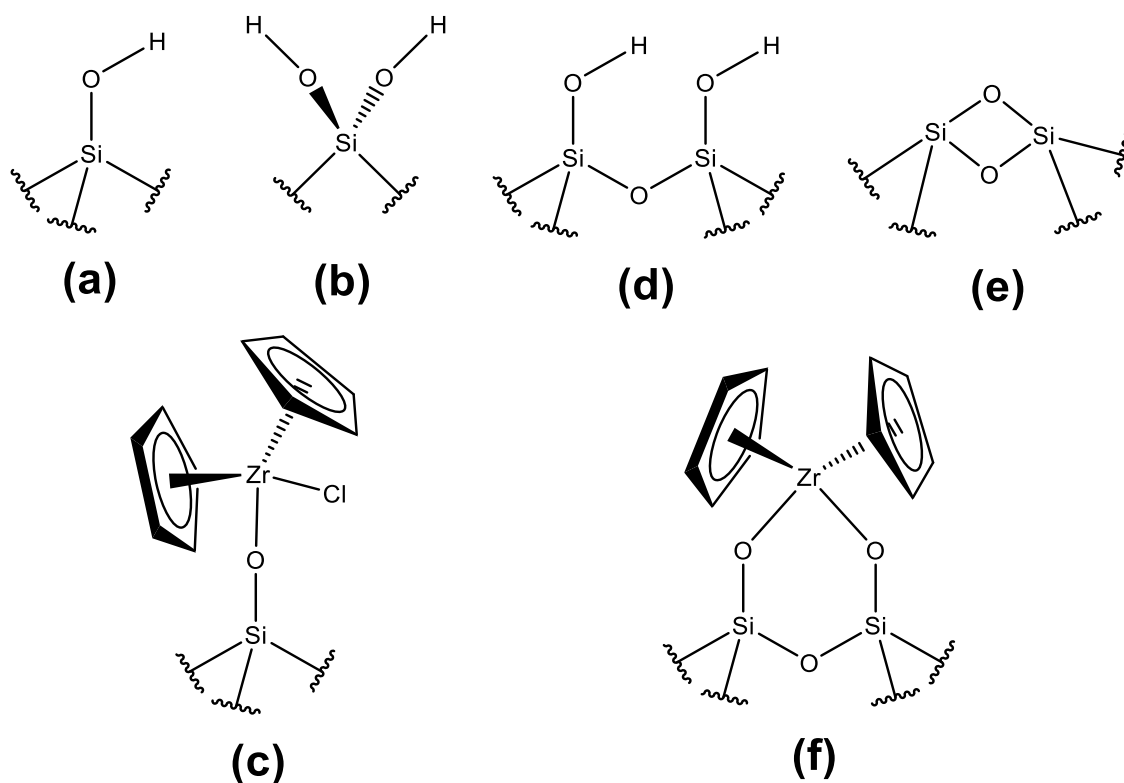
Como a vasta maioria da capacidade de produção de poliolefinas no mundo é baseada em processos de fase gasosa ou em "lama" (*slurry*), os sistemas catalíticos devem ter tamanho e forma adequados para funcionar nesses regimes de produção, havendo controle sobre o crescimento da poliolefina, sem o qual pode ocorrer a deposição descontrolada de polímero nas paredes e componentes do reator, comumente referido como "incrustações" (*fouling*)². Como as plantas são projetadas para funcionar por semanas, meses ou até anos em fluxo contínuo, essa incrustação tem consequências econômicas. Enfatiza-se, portanto, o desenho do catalisador como variável de controle para o formato e taxa de crescimento da poliolefina, bem como manter a constância de produção do reator

de polimerização, pois, à medida que a reação de polimerização prossegue, a partícula do sistema catalítico suportado fragmenta-se e se dispersa por todo o polímero, servindo como modelo para o crescimento de partículas de polímero².

Adaptar o sistema homogêneo de sítio ativo único às plantas industriais, que operam balizadas no sistema Ziegler-Natta heterogêneo clássico, torna necessária a imobilização do metaloceno em um suporte inerte. A imobilização é capaz de gerar um alargamento na distribuição de massas molares no polímero, modulando partículas poliméricas mais adequadas ao pós-processamento da poliolefina, tal como as tecnologias de extrusão¹¹.

Para a imobilização do metaloceno podem ser abordadas estratégias tais como heterogeneização direta de metalocenos ao suporte (*grafting*), heterogeneização do metaloceno sobre o suporte previamente funcionalizado, heterogeneização via síntese direta do metaloceno, heterogeneização via encapsulamento e heterogeneização *in situ*.¹¹ A heterogeneização direta de metalocenos a um suporte comercial de sílica esférica, através da técnica de *grafting*³⁶ e a heterogeneização via encapsulamento, através da síntese da sílica pelo método sol-gel não-hidrolítico³⁷, (com ou sem ambiente de rede modificado por metais^{17,18}) são abordagens satisfatórias para obter sistemas catalíticos ativos adaptados às plantas industriais. Enquanto a primeira é frequentemente utilizada como parâmetro de comparação, a segunda foi desenvolvida pelo grupo de dos Santos e colaboradores^{1,18,38-40}.

A heterogeneização direta do metaloceno enxertado sobre sílica comercial (*grafting*) envolve uma etapa de ativação, conseguida submetendo a sílica à temperatura e vácuo dinâmico, o qual promove uma desestabilização na ligação H-O nas hidroxilas da superfície. O hidrogênio reage, em etapa subsequente, com o metaloceno, liberando HCl e fixando o organometálico à superfície da sílica^{6,41,42}. A superfície da sílica capaz de ser ativada (Esquema 2 – acima) é, predominantemente, composta por hidroxilas isoladas (**a**), geminais (**b**) e, em menor extensão, vicinais (**d**). Também podem ocorrer a formação de pontes de siloxanos (**e**). Do processo (Esquema 2 – abaixo), espera-se a geração de espécies monodentadas potencialmente ativas para polimerização (**c**). Contudo, havendo densidade de grupos OH suficientes na superfície, é admissível a formação de espécies bidentadas, potencialmente inativas (**f**). Outra possibilidade é a ocorrência de interações bimoleculares entre centros vizinhos, que provocam, igualmente, a desativação do sítio⁷.



Esquema 2. Silanóis em sílica (acima) e zirconoceno imobilizado em sílica ativada (abaixo).

Sílica, utilizada como suporte inerte, encontra-se comercialmente disponível com granulometria, porosidade e morfologia diversas⁴³. A síntese da sílica possibilita a obtenção de materiais com propriedades texturais distintas e/ou singulares mediante o controle de fatores, tais como: pH, concentração e velocidade de adição dos reagentes⁴⁴. Com a finalidade de obter sílicas com propriedades texturais, estruturais e morfológicas específicas, o método mais comumente difundido é o processo sol-gel.

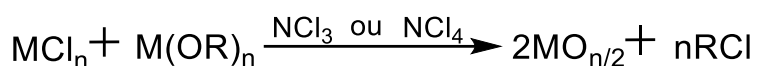
A química envolvida no processo sol-gel é baseada em reações de polimerização inorgânica onde a parcela denominada sol (partículas coloidais, com dimensões entre 1 e 100 nm, estáveis em um fluido) converte-se em gel (sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais ou cadeias poliméricas, que imobilizam a fase líquida em seus interstícios). A formação do gel se dá pela agregação linear das partículas coloidais ou por soluções que promovem reações de polimerização com interação entre as cadeias poliméricas lineares.⁴⁵ As unidades básicas de construção dos materiais obtidos pela técnica sol-gel possuem geometria tetraédrica, quando o silício é o átomo central⁴⁶. Uma vez que os tetraedros compartilham somente arestas, as estruturas resultantes da conexão entre as unidades possuem vários graus de liberdade e podem assumir uma variedade de geometrias⁴⁶. O sol-gel pode ser classificado em processos distintos, de acordo com a rota

adotada. Na ausência de água, é denominada rota **não-hidrolítica** e, na presença desta, a rota é designada **hidrolítica**, a qual se subdivide em **via de precursores silicatos**, **via de catálise ácida** e **via de catálise básica**.^{44,47} Uma exígua explanação acerca de cada rota é dada a seguir.

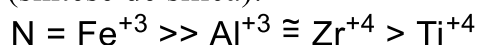
2.1.1. Rota sol-gel não-hidrolítica (NH)

A rota sol-gel não-hidrolítica tem sido utilizada para síntese de óxidos de metais de transição⁴⁸ e sílica. O processo é baseado na condensação entre alcóxidos e halogenetos, porquanto o alcóxido seja proveniente de compostos metálicos/semimetálicos (tais como o tetraetóxsilano — TEOS) ou gerado *in situ* a partir de reações de cloretos com álcoois ou éteres.⁴⁷ A tecnologia de condensação não-hidrolítica entre cloretos metálicos e alcóxidos metálicos, com eliminação posterior de cloretos de alquila (RCl)⁴⁹, está representada na equação geral do Esquema 3a. Mesmo acima de 100 °C, é necessário o emprego de um ácido de Lewis, que atua como catalisador, para que a condensação ocorra, constituindo o FeCl₃ no mais eficiente dentre todas as espécies testadas por Bourget *et. al.*⁴⁷ A reação competitiva entre alcóxidos de metais é um processo secundário, no entanto também leva a condensação dos óxidos com eliminação de éter (Esquema 3b)⁴⁹.

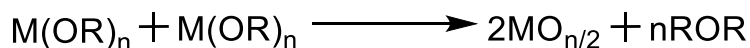
a) Equação geral para alcóxidos



Ordem de eficiência do catalisador no tempo de gelificação (síntese de sílica):



b) Reação competitiva secundária entre alcóxidos

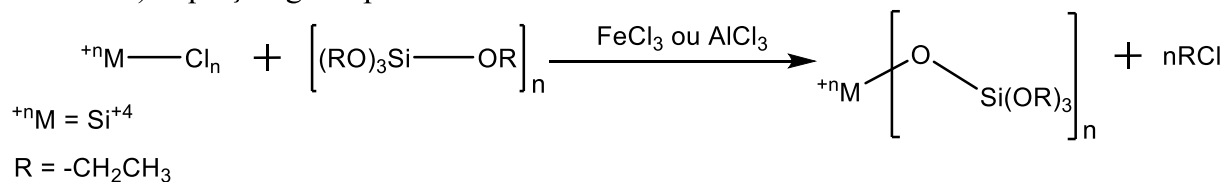


Esquema 3. A rota sol-gel não-hidrolítica (adaptado de Sakka⁴⁹).

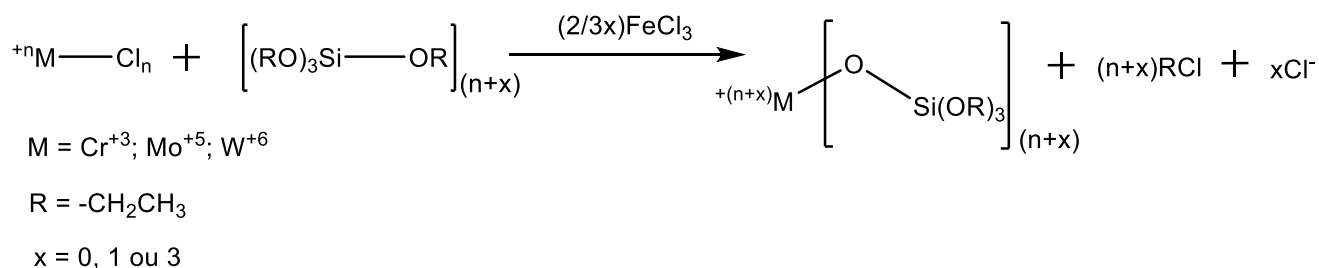
A primeira etapa da clivagem nucleofílica de ligações O–R é influenciada por efeitos eletrônicos do carbono central e pode ser visualizada no Esquema 4a para metais ou semimetais de número de oxidação (NOx) fixo^{20,47,49}. Para metais de NOx variável, cuja característica é a formação de sólidos não-estequiométricos⁵⁰, uma reação aproximada foi sugerida, a qual gera Cl⁻, susceptível à coordenação com o metal para compensar a

variação do NO_x (Esquema 4b). Por fim, o mecanismo de participação e regeneração do ácido de Lewis (FeCl₃) é indicado no Esquema 4c^{20,47,49}.

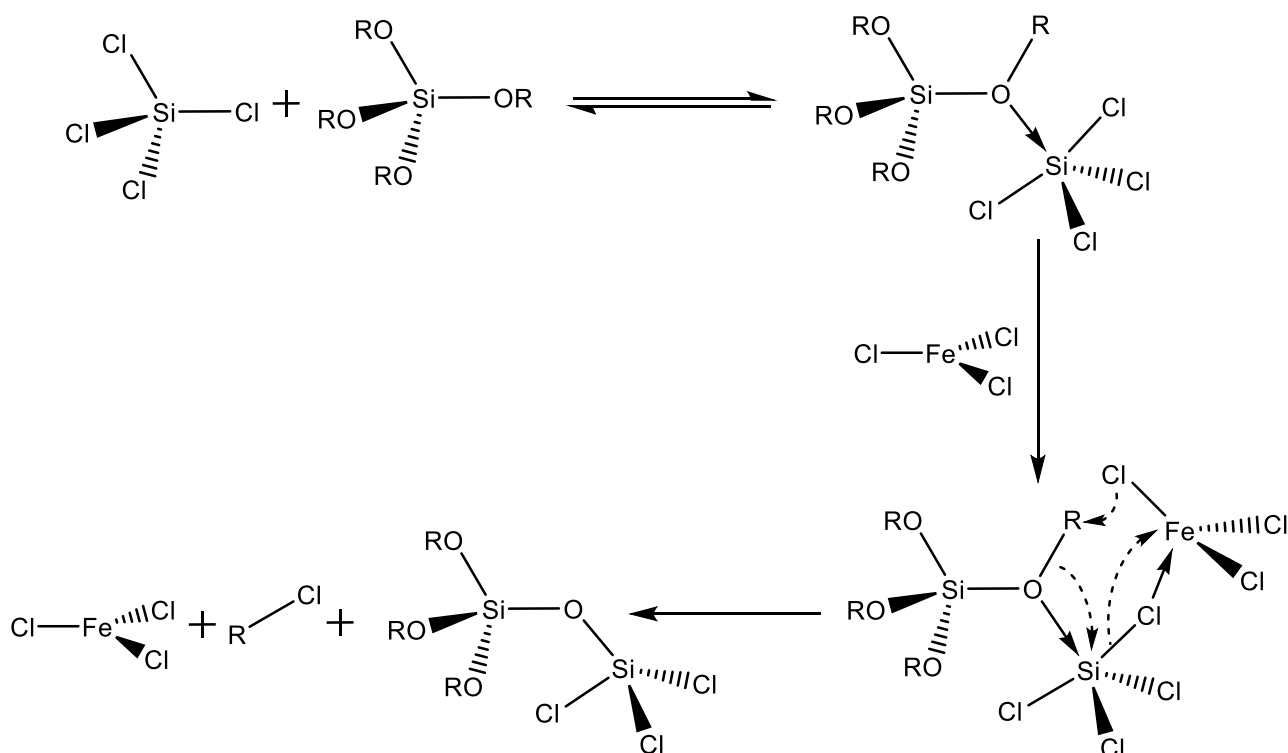
a) Equação geral para metais de NO_x fixo



b) Equação aproximada para metais de NO_x variável



c) Mecanismo de condensação pela rota NH



Esquema 4. Mecanismo de clivagem nucleofílica da ligação O–R (adaptado de Sakka⁴⁹).

A síntese sol-gel não-hidrolítica permite modificações para evitar a perda de eficiência do centro ativo (metaloceno), ancorado ou encapsulado na estrutura. É possível,

ainda, gerar sistemas catalíticos capazes de interferir na microestrutura do polímero, modificando as propriedades mecânicas (tais como o módulo de volume e o módulo de elasticidade), as quais relacionam-se a poliolefinas mais densas e de cadeias mais compactas¹. Uma típica rota sintética para a obtenção de metalocenos encapsulados, através do método sol-gel não-hidrolítico^{1,40}, emprega uma espécie organometálica de natureza metalocênica (titanoceno ou zirconoceno) dissolvida em tolueno, seguido da adição de FeCl₃ como catalisador do processo de gelificação, SiCl₄ e TEOS como precursores de silício. A reação é levada a 70 °C até que ocorra a gelatinização (cerca de 3 h ou mais). O oxido, assim obtido, é passível de pré-tratamento com solução de alquilalumínio (TEA ou MAO) em hexano à temperatura ambiente para eliminar grupos etóxidos ou é diretamente seco sob vácuo, por 12 h, à temperatura ambiente. Por fim, o sólido é moído e peneirado sob atmosfera inerte (N₂ ou Ar) para obtenção de grânulos de medidas uniformes.

2.1.2. Rota sol-gel hidrolítica

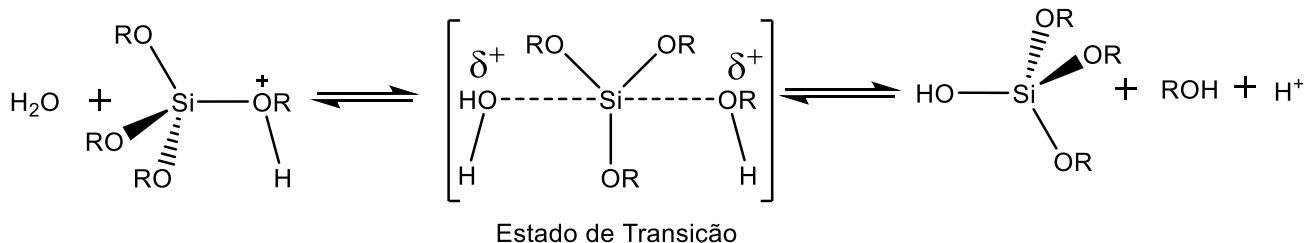
É observável que a rota sol-gel hidrolítica processa-se tanto em meio ácido quanto em meio básico, resultado de uma etapa de hidrólise e outra, subsequente, de condensação. A cinética da reação e a morfologia final do gel, porém, são profundamente afetadas pelo potencial hidrogeniônico do meio, tornando distintos os mecanismos pelo qual o processo sucede: com adição de ácido ao reator (pH < 7), ocorre via catálise ácida e com adição de substância alcalina ao reator (pH > 7), ocorre via catálise básica^{45,51}.

2.1.2.1. *Catálise ácida*

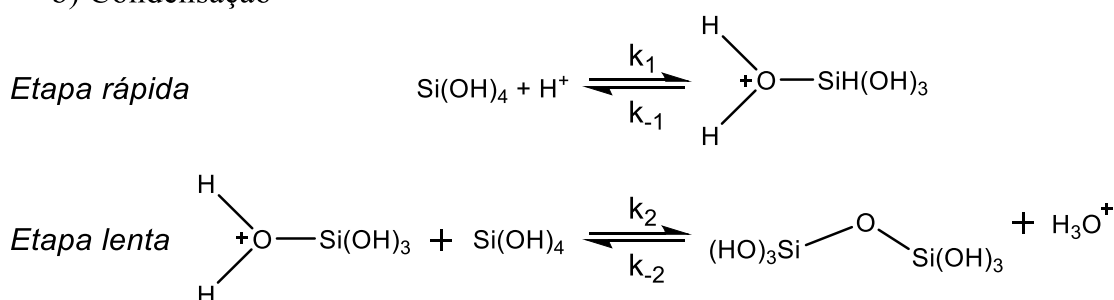
Sob condições ácidas, o grupo alcóxido é facilmente protonado na etapa de hidrólise (Esquema 5a). A menor densidade eletrônica do átomo de silício torna-o mais eletrofílico e, subsequentemente, mais susceptível ao ataque pela água. Ocorre uma inserção posterior à molécula do alcóxissilano, com formação de um intermediário carregado, consistente com uma cinética de substituição nucleofílica S_N2. Como -O⁺HR é um excelente grupo abandonador, deixa a molécula original acompanhada com uma inversão do tetraedro de silício⁵¹. A condensação catalisada em meio ácido envolve espécies silanóis protonadas (Esquema 5b) devido a sistemas aquosos apresentarem tempos de gelificação menores abaixo do ponto isoelétrico da sílica (pH < 2). Reações de condensação intercorrem

preferencialmente entre espécies neutras e silanóis protonados, por exemplo, aqueles presentes em grupos terminais das cadeias inorgânicas⁵¹.

a) Hidrólise Si-S_N2



b) Condensação



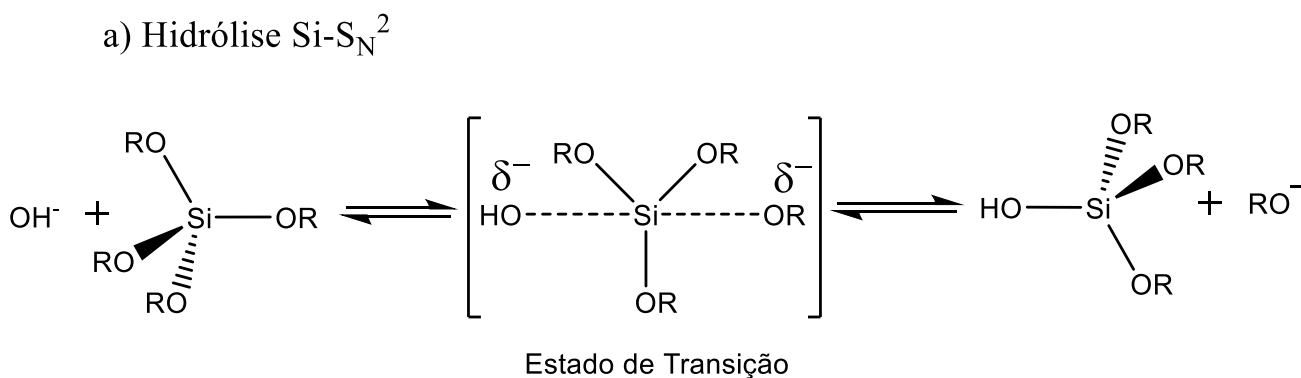
Esquema 5. A rota sol-gel hidrolítica via catálise ácida (adaptado de Brinker *et al.*⁵¹).

2.1.2.2. Catálise básica

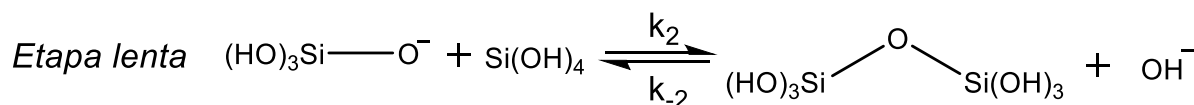
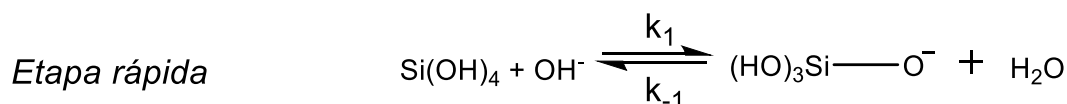
Em condições alcalinas, as moléculas de água dissociam-se facilmente para produzir hidroxil ânions nucleofílicos, como primeira etapa rápida⁵¹. São esses ânions que atacam o átomo de silício (Esquema 6a) coerentemente com o mecanismo de substituição nucleofílica S_N2, no qual OH⁻ desloca OR⁻ e inverte o tetraedro de silício⁴⁴. O mecanismo é afetado por fatores indutivos e, principalmente, fatores estéricos, devido ao silício adquirir uma pequena carga durante o estado de transição⁵¹, influenciando a disposição geométrica dos grupos ligados a ele.

O mecanismo amplamente aceito envolve o ataque nucleofílico de um silanol desprotonado a moléculas de ácido silícico neutras^{44,51} (Esquema 6b). A interação do silanol aniônico e a espécie neutra configura a etapa lenta da reação⁵¹, portanto, define a velocidade do processo de gelificação. A redução da densidade eletrônica sobre o átomo de Si, através da substituição dos grupos -OR e -OH por ligações -OSi condensadas, aumenta a acidez dos prótons de silanóis remanescentes. Por essa razão, se o mecanismo descreve satisfatoriamente o processo de condensação básico, ele implica que haja reações

de espécies maiores e muito mais condensadas (as quais contém silanóis ácidos) com espécies menores e mais ramificadas^{44,51}. Próximo à neutralidade, a taxa de condensação é maximizada pela coexistência de quantidades significativas e em proporções semelhantes de ambas as espécies silanóis: protonadas e desprotonadas⁵¹.



b) Condensação



Esquema 6. A rota sol-gel hidrolítica via catálise básica (adaptado de Brinker *et al.*⁵¹).

Uma técnica adaptada do processo sol-gel via catálise básica é o método modificado de Stöber *et al.*⁵², que, geralmente, produz microesferas de sílica com mesoporosidade e geometrias em curto alcance definidas. A porosidade e estrutura de curto alcance são dependentes da natureza e proporção relativa ao Si de um surfactante, empregado durante a síntese da matéria condensada.

Segundo Schumacher *et al.*⁵³, uma forma eficiente de obter os *clusters* agregados, pelo método de Stöber, é a partir da dissolução de um surfactante iônico de cadeia alquilada, que possui entre 12 e 16 carbonos, numa quantidade calculada de água, levando em consideração a concentração mínima para a ocorrência de associação coloidal* das

* As dispersões coloidais são sistemas nos quais as partículas possuem tamanho entre 1 nm a 1 µm, pequenas demais para serem vistas a olho nu, porém maiores que as moléculas em si. Os coloides micelares são

partículas micelares³². A associação micelar ocorre somente quando houver determinado número de moléculas do surfactante, definindo uma concentração crítica para ocorrência do sol⁵⁴. Junto à água e ao surfactante são adicionados: um agente mineralizante (hidróxido de amônio — NH_4OH ou hidróxido de sódio — NaOH) e um alcóxissilano (TEOS), precursor de silício no gel, cuja estruturação resultará na sílica mesoporosa. A adição de álcoois (etanol) ao processo de síntese pode ter a finalidade de **a**) aumentar a solubilidade do alcóxissilano^{44,55,56}, **b**) deslocar o equilíbrio no sentido da formação de alcóxidos e **c**) atuar como “fator forma” no empacotamento do tensoativo, atribuindo maior volume à micela^{43,44}.

2.1.2.3. Método dos silicatos

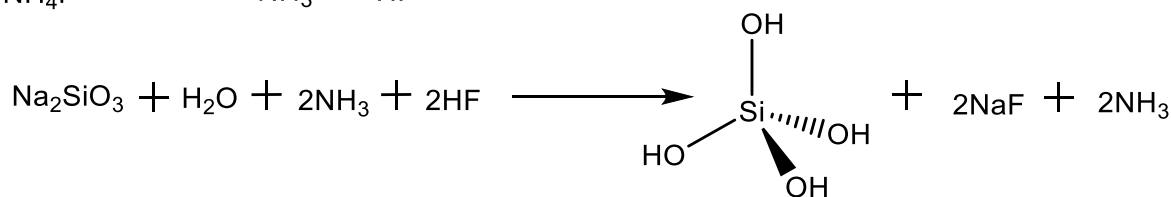
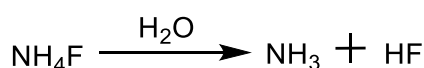
Uma técnica recentemente difundida para obtenção de aerogéis* de sílica⁵⁷⁻⁵⁹, que utiliza o Na_2SiO_3 como precursor de Si, é o método que emprega duas etapas distintas e isoladas para síntese da matéria condensada^{57,60}. A primeira etapa, processada em elevado pH, utiliza fluoreto de amônio (NH_4F) (Esquema 7a). O NH_4F dissocia-se em água à amônia (NH_3) e ácido fluorídrico (HF), posto que pequenas variações na concentração de HF resultam em grandes modificações da morfologia dos materiais obtidos^{57,61}. A formação *in situ* ou mesmo adição de HF à mistura TEOS/etanol/água na etapa básica (hidrólise) acelera pronunciadamente o tempo de gelificação, comparado a sistemas que não utilizam HF⁶¹.

A segunda etapa, todavia, é realizada em pH baixo através do uso de ácido clorídrico (HCl) (Esquema 7b). Paralelamente, NaF, produzido na etapa de hidrólise, pode ser consumido na etapa de adição do ácido clorídrico, com a formação de NaCl e regeneração do NH_4F ⁵⁷. É comum que haja um período de cura de 3 a 24 h, normalmente em estufa brandamente aquecida (50 a 60 °C)^{57,60}.

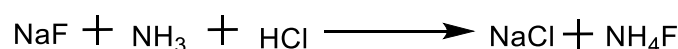
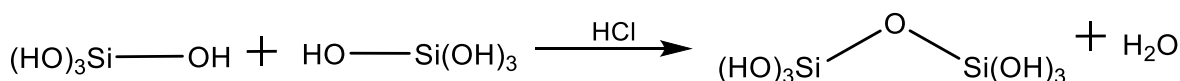
agregados de moléculas que coordenam sua cauda apolar de forma a estruturarem um conglomerado esférico ou cilíndrico denominado **micela**³².

* Aerogéis são materiais altamente porosos, de densidade extremamente baixa e grande superfície específica. Comumente referem-se a silicas produzidas pela substituição do solvente, do qual o gel se formara, por gás, havendo moderada retração na rede reticulada do sólido. Outras propriedades físicas singulares de aerogéis incluem baixa condutividade térmica, baixo índice de refração e baixa constante dielétrica⁵⁷⁻⁵⁹.

a) Hidrólise



b) Condensação



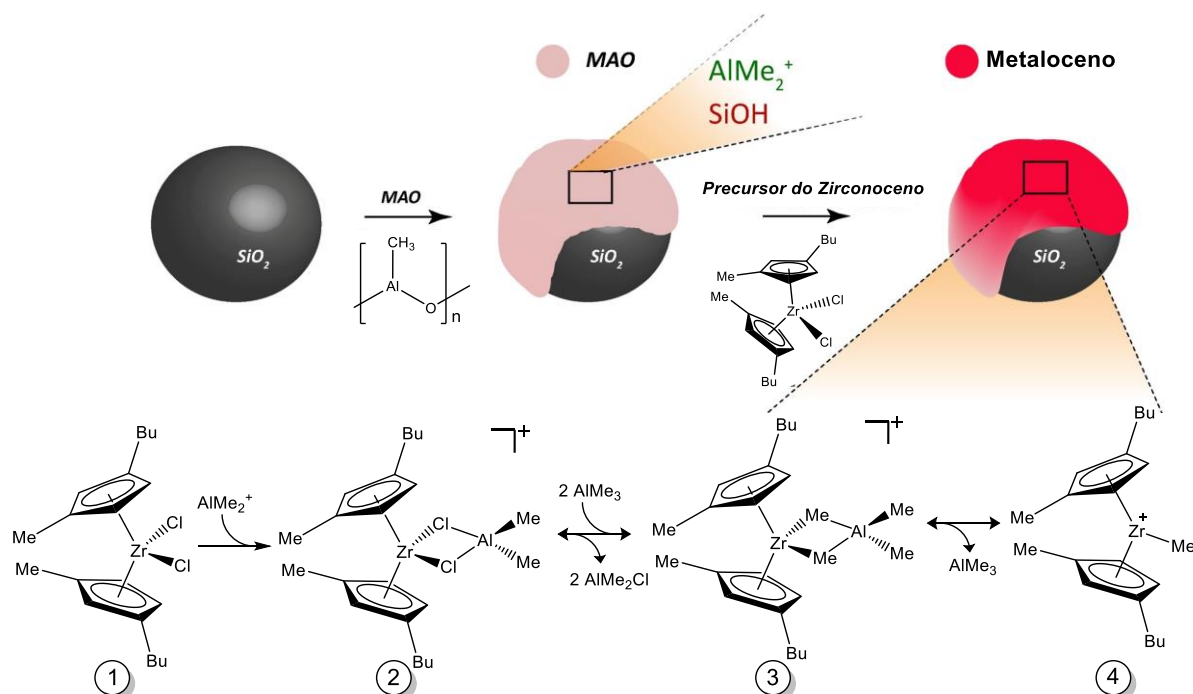
Esquema 7. A rota sol-gel hidrolítica via precursores silicatos (adaptado de Bangi *et al.*⁵⁷).

2.1.3. Emprego de ácidos de Lewis heterogêneos na síntese de poliolefinas

A acidez dos suportes desempenha papel fundamental no comportamento dos sistemas catalíticos, muitas vezes contribuindo com sua atividade. A quantidade de carga positiva (eletrodeficiência) de metais incorporados à sílica é dependente de quão ácidos são os grupos silanóis ($-\text{OH}$)⁶². A superfície tratada de forma a conter grupos ácidos de Lewis é capaz de ativar o metaloceno, além de facilitar as reações de terminação durante a polimerização. O processo de ativação do metaloceno envolve a reação de uma base (o metaloceno) com um ácido (o suporte), no entanto, nem todos os sítios ácidos, que variam em força, são capazes de ionizar o metaloceno⁶³. Em aluminas fluoretadas, a força dos sítios ácidos de Lewis afeta a atividade de catalisadores suportados. Quanto mais forte for o sítio ácido de Lewis sobre o suporte, maior é a polarização do complexo de zirconoceno e, portanto, maior a carga sobre o cátion de zircônio e maior sua atividade na polimerização do etileno⁶⁴.

Um exemplo de tratamento de superfície capaz de acidificar a estrutura e criar espécies eletronicamente deficiente bastante ativas é a modificação de sílicas pelo recobrimento com metilaluminoxano (MAO)²¹. Volthoen *et al.*⁶⁵ mostraram, através de estudos de espectrometria de refletância difusa no UV-Vis, que a adição ulterior de zirconoceno à superfície recoberta por MAO gera as espécies iônica ativas, conforme

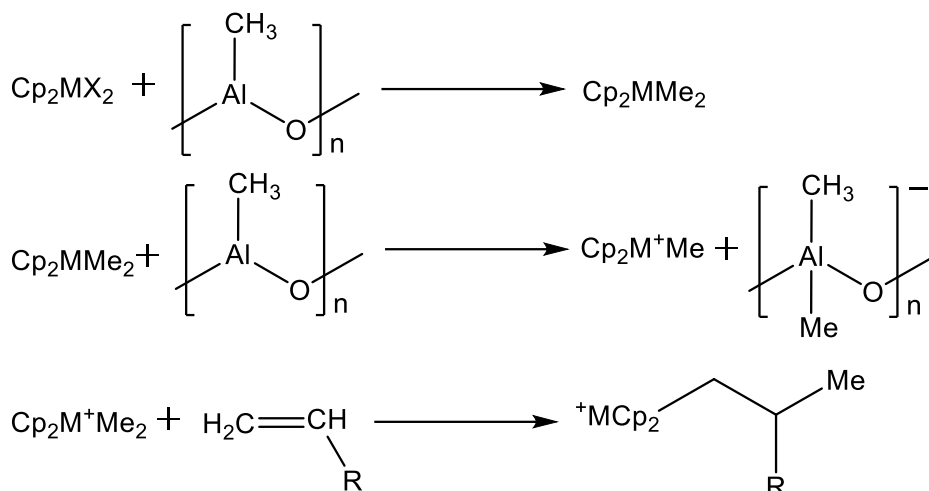
Esquema 8. O precursor zirconoceno pode, entretanto, ser desativado por grupos silanóis. A estrutura 3 no Esquema 8 é o intermediário passivo para a formação da estrutura 4, que não é estável na superfície do sistema, adotando, para tanto, forma polimérica.



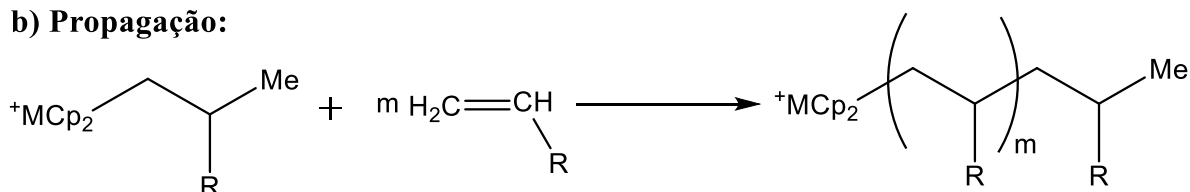
Esquema 8. Processo de ativação do metaloceno em superfície de sílica modificada com MAO (adaptado de Volthoen *et al.*⁶⁵).

O MAO desempenha ao menos três funções em reações de polimerização: **(i)** como agente alquilante, gerando alquiladutos de metais de transição; **(ii)** como ácido de Lewis para captura aniônica de elétrons do complexo, gerando uma espécie eletrofílica e **(iii)** como um depurador de impurezas, reagindo com espécies nucleófilas, tais como água presente no solvente da reação, antes de inativarem o sítio ativo do sistema catalítico. MAO é o principal cocatalisador empregado nas reações utilizando metalocenos e uma forma simplificada e genérica de compreender a cinética de polimerização é apresentada no Esquema 9⁶⁶.

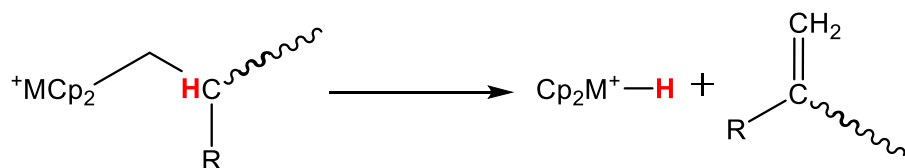
a) Iniciação:



b) Propagação:



c) Transferência de cadeia (hidrogênio β):



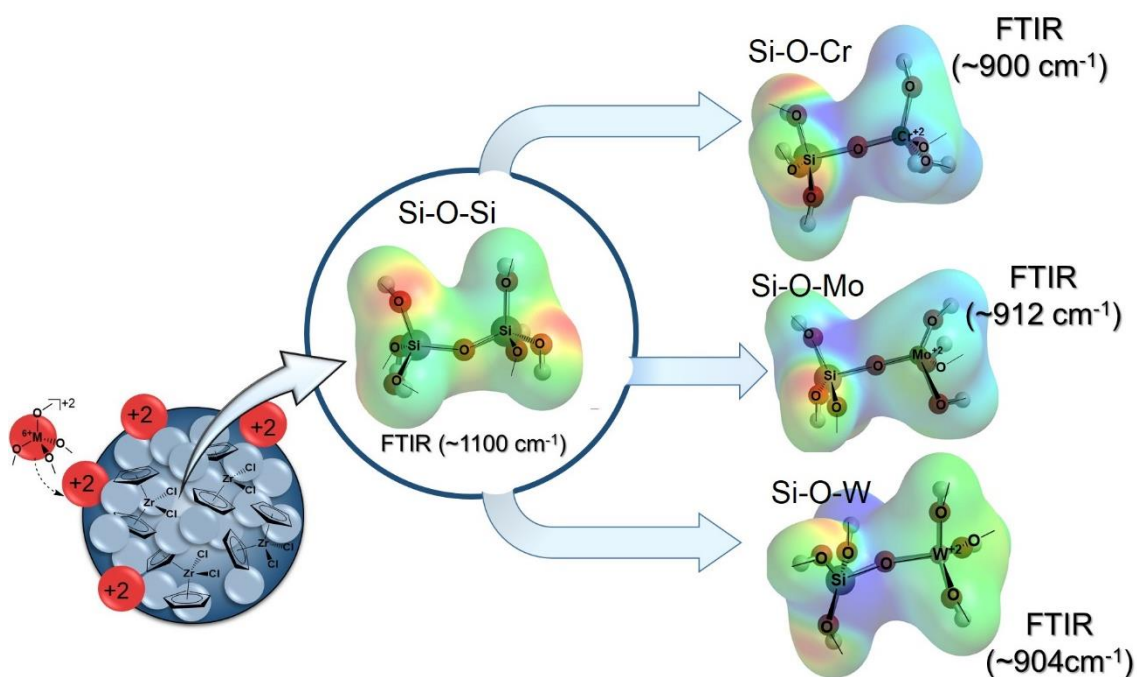
Esquema 9. Etapas da polimerização com metallocenos cocatalisada por MAO (baseado em Ciardelli *et al.*⁶⁶).

O Esquema 9 mostra que a etapa de iniciação consiste na formação de um cátion do metal de transição alquilado, seguido pela inserção da olefina no metal de transição através de ligação metal-carbono. A etapa de **transferência de cadeia pela β -eliminação de hidrogênio** é uma das possibilidades mais recorrentes na literatura para reações de terminação⁶⁶.

Outras formas de terminação de cadeia envolvem **transferência de cadeia ao monômero**, com inserção simultânea da olefina ao centro ativo e eliminação do hidrogênio β da cadeia em crescimento, **transferência de cadeia para o MAO**, com inserção de um grupo R_2Al — à cadeia em crescimento e **transferência de cadeia para hidrogênio molecular**, com inserção de H_2 à reação, cessando o crescimento da cadeia⁶⁷. Esta última ilustra como a produção *in situ* de hidrogênio⁶⁸ é indicativo do mecanismo de desativação

alífica, que contribui para a diminuição da massa molar média (M_w) do polímero e como a adição externa de hidrogênio molecular (H_2) pode ser empregado para controle do comprimento da cadeia polimérica¹.

Sítios ácidos podem ser gerados em sílicas sintéticas através da incorporação de metais à estrutura por meio do método sol-gel não-hidrolítico¹⁷, que possibilita a condensação dos precursores com baixo ou nenhum teor de grupos silanóis, passíveis de desativar o sítio ativo^{63,65}. Sistemas dessa natureza habilitam a ativação do metaloceno à baixas concentrações de MAO pois o suporte assume a função do cocatalisador¹⁸. O Esquema 10 é a representação dos sistemas híbridos contendo sítios ácidos de Lewis baseado na literatura^{17,18}, mostrando um mapa potencial pictórico que expressa regiões ricas em elétrons nas colorações amarelo a vermelho e regiões deficientes nas cores verde a azul. É possível observar que Si-O-Si possui distribuição mais homogênea da carga eletrônica e possui maior número de onda em comparação aos fragmentos Si-O-Cr, Si-O-Mo e Si-O-W, cujo deslocamento do número de onda indica a formação das ligações com os metais de transição, além da deficiência eletrônica sobre os íons metálicos representados.



Esquema 10. Pictograma de sítios ácidos gerados em sílicas sintéticas através da incorporação de Cr, Mo ou W por meio do método sol-gel não-hidrolítico (baseado em Bernardes *et al.*¹⁷).

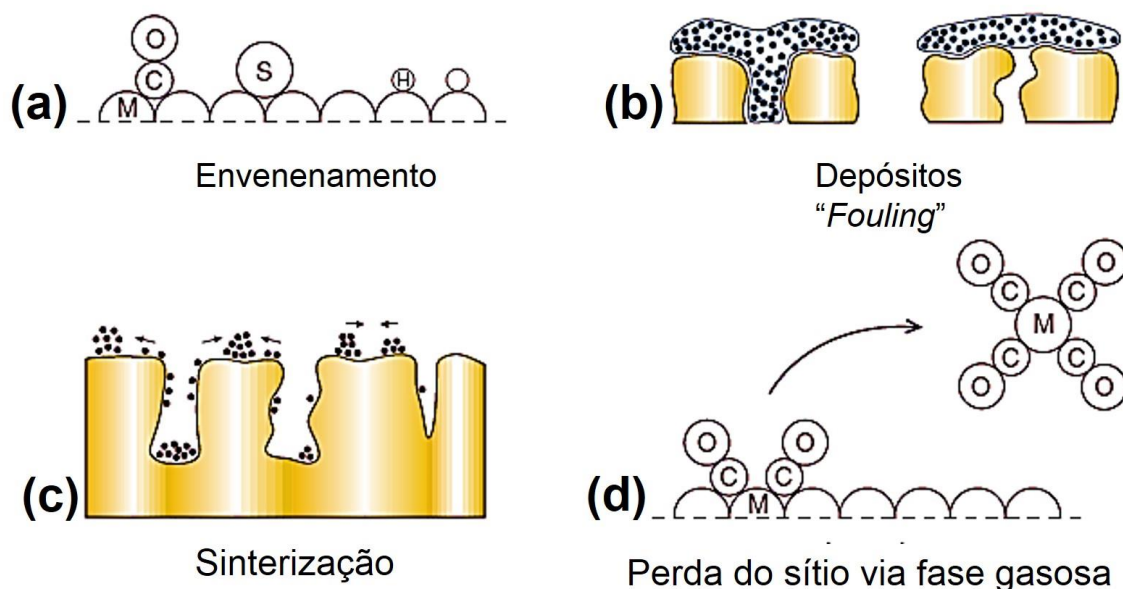
2.2. Perda de atividade em sistemas catalíticos

2.2.1. *Mecanismos de desativação*

Zircônio é o centro eletrofílico de catalisadores zirconocenos que possuem sítio ativo único³¹, mesmo que a coordenação de um cátion metalocênico a mais de um oligômeros de MAO gere sítios diferentes, capazes de afetar a polidispersão de massas molares do polímero⁶⁹.

Quando ativado pelo cocatalisador MAO, o zirconoceno é alquilado e torna-se catiônico³¹⁻³³. A deficiência eletrônica do átomo central atribui ao metaloceno maior eletrofilicidade, passivando-o à desativação frente a compostos ricos em elétrons (O₂ ou CO₂), que coordenam ao centro catiônico do metal de transição de forma semelhante à olefina²⁴. O processo competitivo impede a inserção de novas moléculas de etileno ao organometálico e cessa o processo de polimerização²⁴.

A perda de atividade é um dos maiores problemas relativos aos catalisadores heterogêneos dentro do “tempo de operação”, e ocorre por mecanismos de natureza química ou física. Os eventos de desativação, para sistemas heterogêneos em geral, são classificados em quatro classes: envenenamento ou inibição, depósitos de “*fouling*”, sinterização e transformação de fase^{70,71} (Esquema 11).



Esquema 11. Mecanismos de desativação de catalisadores (adaptado de Hagen⁷²).

O Esquema 11a se relaciona ao envenenamento, que ocorre com a adsorção química forte de uma espécie contaminante, presente, por exemplo, na corrente de alimentação do

catalisador. O veneno pode atuar apenas bloqueando estericamente o sítio ativo ou alterar a forma de adsorção de outras espécies por efeitos eletrônicos, ou ainda, modificar a natureza química dos sítios ativos por interconversão de sítios básicos a sítios ácidos, por exemplo^{70,71}. Conforme ilustrado no Esquema 11b, os depósitos encrustados (*fouling*) podem se formar a partir de coque derivado da decomposição de hidrocarbonetos e olefinas em processos de craqueamento petroquímico. Pode, também, derivar de incrustações de poliolefinas nas paredes de reatores de polimerização². O *fouling* é um processo que culmina com o bloqueio de poros do suporte e impede o acesso ao sítio ativo^{70,71} ou derivar-se de crescimento anômalo não planejado da poliolefina, que se deposita nas paredes do reator e impede o funcionamento contínuo do mesmo². O Esquema 11c mostra o efeito da sinterização, no qual a desativação de natureza física ocorre pela modificação estrutural do catalisador e/ou suporte em processos que empregam altas temperaturas — processo termicamente ativado (como na síntese Fisher-Tropsch⁷³). A sinterização reduz a superfície específica do sistema pela aglomeração e coalescência de pequenos cristalitos dos metais⁷¹. O Esquema 11d indica a desativação por mudança de estado do catalisador, levando, por exemplo, ao desprendimento do sítio ativo do suporte pela mudança de fase sólido-gasosa. Um exemplo de desativação por mudança de estado do catalisador é a formação de CuCl_2 volátil em sistemas heterogêneos que imobilizam cobre metálico para síntese de metano^{71,74}.

O envenenamento é apenas um dos meios que levam à perda da atividade, porém é a maneira frente a qual a maioria dos catalisadores, suportados ou encapsulados, estão mais susceptíveis à desativação química⁷⁵. Não raro, moléculas contaminantes são arrastadas para o interior do reator ou mesmo geradas pelo próprio processo de transformação. Como exemplo, além dos nucleófilos que competem com eteno pelo sítio do zirconoceno ativado em reações de polimerização de poliolefinas^{24,26,35}, há reações paralelas com CO , CO_2 ou H_2O em processos de síntese de amônia sobre catalisador de Fe ou reações paralelas de fósforo em conversores catalíticos automotivos a base de Pt e Pd que envenenam os processos e desativam os sistemas catalíticos⁷¹.

Os efeitos dos contaminantes sobre os catalisadores da reação vão desde a competição com o sítio ativo, e consequente redução de atividade⁷⁶, até a completa desativação do centro ativo, reversível ou irreversivelmente⁷⁷. Outra definição associada ao envenenamento em sistemas heterogêneos é a distinção entre venenos (substâncias fortemente coordenadas ao sítio ativo irreversivelmente) e inibidores (substâncias fracamente ligadas à superfície do sistema catalítico e de forma reversível)⁷¹. Depreende-

se, pois, que as substâncias empregadas para desativação dos sistemas catalíticos podem ser consideradas venenos quando não permitem reversibilidade^{26,35} e, ao apresentarem, por algum artifício, químico ou físico, reativação do sistema catalítico, podem ser considerados inibidores²⁴. Independentemente do envenenamento ser reversível ou irreversível, as implicações da desativação, enquanto o contaminante estiver adsorvido na superfície do sistema, são os mesmos⁷⁰.

2.2.2. *Venenos como moléculas-sonda em catálise heterogênea*

A característica ácida dos suportes possibilita o emprego de moléculas-sonda, que são bases de Lewis fortemente quimissorvidas à superfície, para titular o sistema catalítico e estimar um limite máximo para a concentração de sítios ativos através do bloqueio de nichos de polimerização. Tais moléculas-sonda são, comumente, também venenos que reduzem a atividade do sistema catalítico. A propriedade de reduzir a atividade é empregada em titulação de superfície de sólidos catalíticos, como se pode observar na Tabela 2, cuja concentração de sítios é expressa em nm⁻². É possível observar, pela contagem de sítios por área, que o veneno interage com a superfície do sistema catalítico de forma seletiva, dependendo da natureza da molécula adsorvente. Os diferentes efeitos sobre a queda na atividade também exemplificam a diversidade de afinidades dos venenos pelos sítios ácidos do metal.

Tabela 2. Exemplos de venenos utilizados em titulação de superfícies para determinar a concentração de sítios ativos (adaptado de Mc Daniel⁶²).

Veneno	m _{catal} (g)	m _{venen} (g)	$\frac{\text{venen}}{M}$	Queda de atividade (%)	Metal ativo (%)	Sítios nm ⁻²
O ₂	0,0636	3,62×10 ⁻⁵	0,092	79	<12	<0,048
CO	0,0813	6,32×10 ⁻⁵	0,144	56	<26	<0,107
NH ₃	0,0845	8,93×10 ⁻⁵	0,323	63	<51	<0,212
CCl ₄	0,0594	1,02×10 ⁻³	0,580	95	<61	<0,252
CO ₂	0,0650	1,62×10 ⁻²	29,5	48	—	—
C ₂ H ₂	0,0691	1,13×10 ⁻¹	327	89	—	—

Catalisador: 1 % (m/m) de Cr em sílica, S_A = 280 m² g⁻¹, T_{calc} = 871 °C.

T_{poli} = 110 °C.

m_{catal} = massa do catalisador empregado; m_{venen} = massa de veneno empregada.

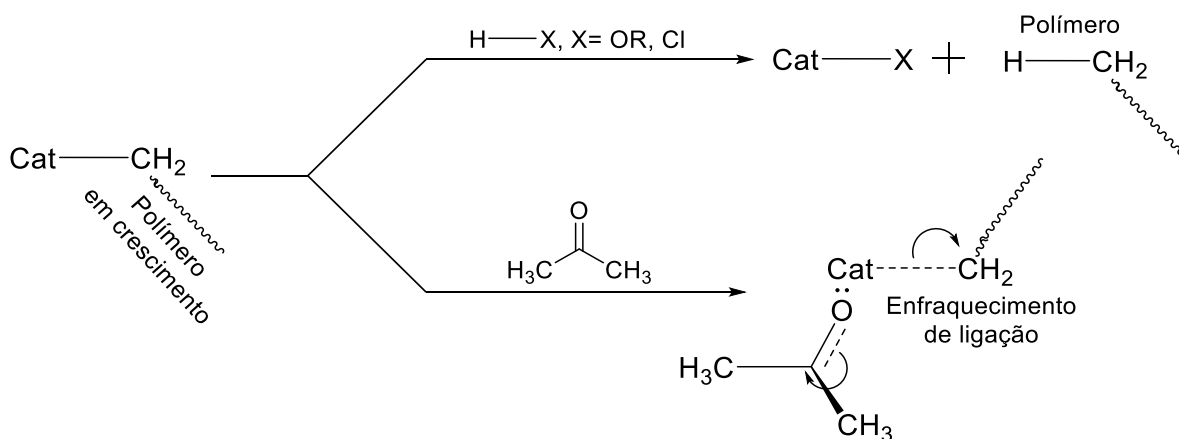
$\frac{\text{venen}}{M}$ = proporção molar entre veneno e metal, onde M = Cr.

Han e colaboradores³⁴ procederam o bloqueio do centro ativo do complexo Metaloceno/MAO no sistema heterogêneo utilizando CO. Como CO coordena-se irreversivelmente ao complexo ativado, a molécula atua como veneno e leva a uma drástica redução da atividade com o aumento da quantidade de CO. Essa propriedade pode ser utilizada para determinação do número de sítios ativos na polimerização de olefinas, empregando CO como molécula-sonda³⁴. Kallio *et al.*²⁴ mostrou que O₂ e CO₂ são venenos que reduzem em 70 % a atividade catalítica dos sistemas metalocênicos avaliados em reações de fase gasosa (uma razão veneno/Zr de 1:1); além do que, o sistema catalítico pode ser totalmente reativado quando exposto a luz visível, tornando o contaminante mero inibidor da reação. O grupo também relatou que o envenenamento da reação com O₂ e CO₂ leva a um alargamento da distribuição da massa molar e aumento da massa molar. As diferenças na distribuição e incremento da massa molar foram atribuídas à criação de novos sítios ativos no sistema catalítico que, apesar das baixas atividades, permaneceram ativos por mais tempo.

Hong *et al.*³⁵ determinaram o número de sítios ativos através do emprego de CO como inibidor, assumindo que duas moléculas coordenam a cada centro ativo do sistema Cp₂ZrCl₂ ou ao sistema diimina-Ni(II)/MAO. A desativação do metaloceno é atribuída a possível formação de cátions estáveis do tipo Cp₂Zr(η²-COCH₃)(CO)^{+35,78}. Investigações teóricas sugerem que CO reduz a velocidade, porém não cessa completamente a polimerização de olefinas, de forma que a copolimerização de monóxido de carbono ao etileno é viável através da coordenação da carbonila ao Zr⁷⁹.

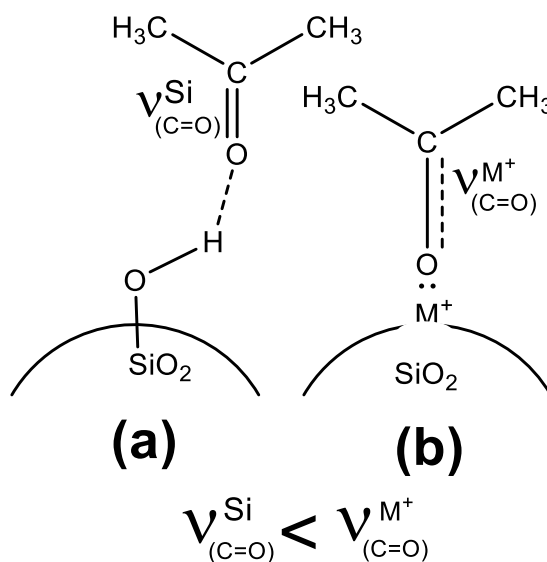
Kitti *et al.*²⁶ conduziu experimentos de contaminação utilizando como modelo moléculas simples e estericamente pequenas, tais como, metanol, acetona e acetato de etila, para elucidar o efeito do envenenamento em catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos clássicos. O grupo utilizou etilbenzoato como espécie doador de elétrons. Nesse sistema, metanol exibiu o maior poder de desativação e estabeleceram a seguinte ordem decrescente de desativação: metanol > acetona > acetato de etila.

Outras moléculas, como mostra de forma simplificada o Esquema 12, apresentam-se como venenos da polimerização. Ácidos inorgânicos e álcoois, tais como HCl e EtOH, são reagentes utilizados em reações de envenenamento na terminação da polimerização em leito de lama⁶². CH₃COCH₃ é um exemplo de composto carbonilado simples capaz de inibir a polimerização^{80,81}.



Esquema 12. Inativação do sítio ativo (baseado em McDaniel⁶² e Gollmann *et al.*^{80,81}).

As estratégias para adsorção de contaminantes, tais como modificar a superfície de sistemas catalíticos Ziegler-Natta clássicos ($\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{SiO}_2$) utilizando metais (Ag e Cu)⁸¹, podem ser benéficas para a manutenção da atividade dos sistemas catalíticos de produção de poliolefinas e a extensão do benefício pode ser mensurado por moléculas-sonda. A introdução de metais gera sítios ácidos de Lewis (M^+) que interagem com o grupamento carbonila. A interação da acetona como molécula-sonda com a superfície de sílica, por exemplo, ocorre através de ligações de hidrogênio entre o oxigênio do grupamento carbonila e os hidrogênios dos grupos silanóis, conforme a Esquema 13⁸¹.



Esquema 13. Formas de coordenação do grupamento carbonila à (a) superfície da sílica e (b) superfície da sílica modificada com metais (adaptado de Gollmann *et al.*⁸¹).

Estudos de espectroscopia no infravermelho sugerem que o número de onda do estiramento $\nu_{(C=O)}$ é maior para a carbonila coordenada ao metal (Ag ou Cu) em comparação à carbonila ligada ao hidrogênio do silanol, o que indica maior interação do grupo funcional com a superfície contendo sítios ácidos de Lewis⁸¹. Portanto, o uso de metais em estruturas de sistemas catalíticos para adsorção de contaminantes carbonilados corrobora a ideia de atribuir tal adsorção ao caráter ácido desses sítios.

Em teoria, venenos (tais como H₂O, sulfetos, CO₂, O₂ e metanol) estabilizam fortemente as superfícies de MgCl₂ e MgCl₂/TiCl₂Et ativado por trietilalumínio (AlEt₃), de tal forma que a estrutura se torna inerte para a polimerização, quando se compara sistemas catalíticos heterogêneos Ziegler-Natta clássicos submetidos e não submetidos à contaminação²⁵. Bahri-Laleh²⁵ demonstrou que a presença de venenos aumenta a barreira energética para inserção de etileno, acarretando a queda na atividade do catalisador.

2.2.3. Motivações para estudos de desativação catalítica

Contaminantes, quando houver, provem do fluxo de alimentação próprios aos processos catalíticos^{70,71}. Na polimerização de olefinas, podem ser citados como contaminantes CO, CO₂, O₂, H₂O (em nível traço) presentes como impurezas do eteno comercial⁸². A água é, também, impureza comumente associada a solventes, tal como tolueno, embora este seja classificado como fracamente solúvel (solubilidade = 0,32 g·L⁻¹)⁸³. Não obstante, o centro iônico do sistema catalítico adquire caráter profundamente eletrofílico quando em estado ativado, sujeito à passivação por moléculas ricas em elétrons, hibridizadas sp e sp² (tais como CO, CO₂, O₂, acetona), ou bastante nucleofílicas (CH₃OH, H₂O)^{24,26}, mesmo que em quantidades diminutas — da ordem de partes por bilhão⁸¹. Gollmann *et al.*⁸¹ observaram queda de 40 % na atividade dos sistemas MgCl₂/TiCl₄/SiO₂ (sem qualquer modificação) em relação àqueles que não foram submetidos a contaminação utilizando somente 0,05 % de acetona. Em termos da literatura envolvendo a temática acerca de envenenamento de catalisadores, encontra-se referência peculiar ao uso de contaminantes para determinar o número de sítios ativos em

ambientes homogêneos^{34,35} ou para testes de inibição e reativação em fase gasosa^{*24,84,85} ou, ainda, para o estudo da interação e efeito em sistemas Ziegler-Natta clássicos^{25,26,81}.

Grande parte das informações sobre substâncias de desativação em reações de produção de poliolefinas provém do emprego proposital de venenos⁷⁰ com intuito de moderar a atividade dos sistemas catalisadores, alterar a sua seletividade ou, no caso de síntese de poliolefinas táticas, direcionar a estereoisomeria dos carbonos quirais através da orientação das metilas²⁶.

Substâncias compostas de elementos com excessivo grau nucleofílico, tais como dibenzilideno sorbitol, altamente oxigenado, ou ionômeros^{†86} contendo grupo funcional carboxila são, frequentemente, adicionadas *in situ* à reação ou subsequentemente com a finalidade de atuarem como agentes nucleantes^{‡87,88}. Também estas substâncias podem funcionar como inibidores da reação de polimerização, através da possibilidade de coordenarem-se ao sítio ativo dos sistemas catalíticos.

2.3. Estratégias de funcionalização da superfície

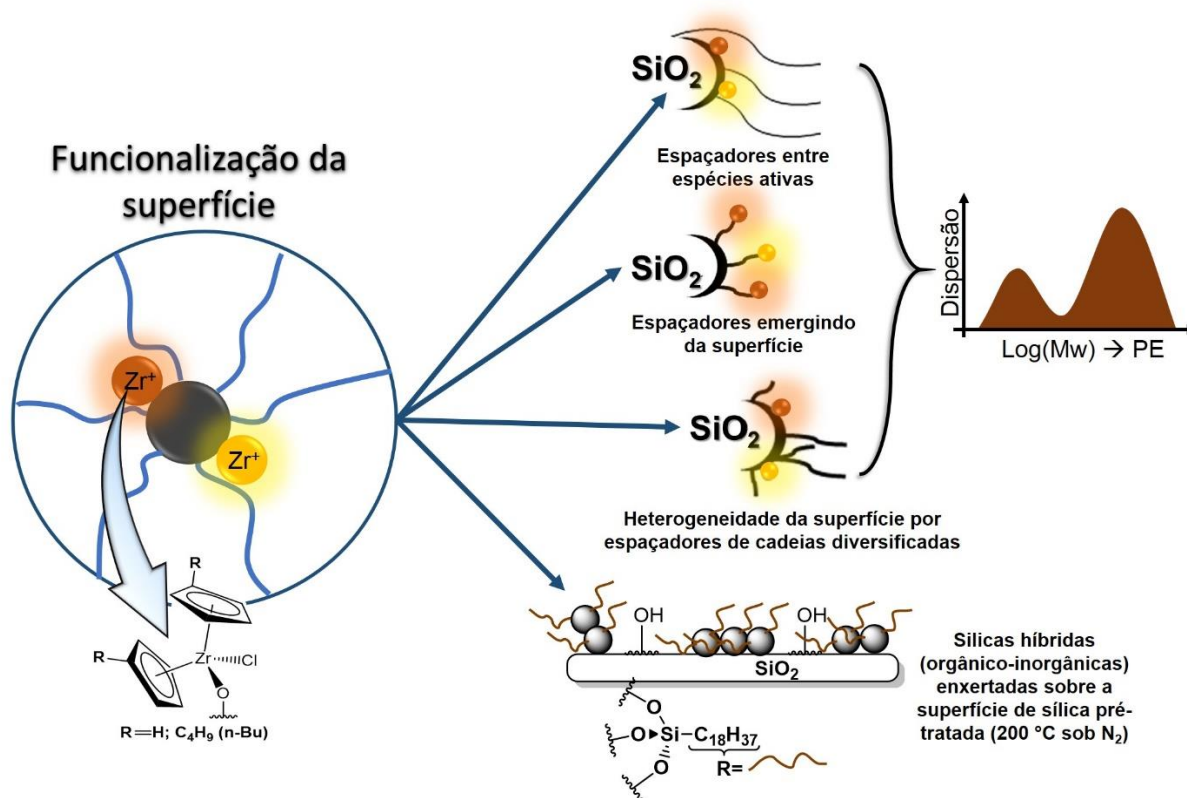
Os sistemas heterogêneos contendo o metalloceno suportado visam adaptar o catalisador à realidade industrial¹, cujas operações unitárias são projetadas para comportarem os clássicos catalisadores heterogêneos descobertos por Ziegler e Natta, os quais fornecem polímeros com ampla distribuição de massas molares, o que facilita o pós-processamento^{10,11}. No entanto, apesar dos metallocenos apresentarem maior atividade, o sítio ativo único limita a produção de poliolefinas à estreita distribuição de massas molares³¹.

* Reações em fase gasosa são reações químicas nas quais reagentes e produtos são gases nas condições em que a síntese se processa. Em reações de fase gasosa homogêneas, reagentes e produtos formados são gasosos. Ao passo que em reações de fase gasosa heterogêneas, uma das substâncias participantes (inicial, produzida ou ambas) encontrar-se-á em fase líquida ou sólida^{24,84,85}.

† Ionômeros são macromoléculas poliméricas formadas por uma pequena, porém significativa porção de unidades constitucionais que contém grupos iônicos ou ionizáveis ou ambos. Frequentemente, são copolímeros de algum sal de sódio, eteno, ácido acrílico ou metacrílico, acrilato, estireno ou anidrido maléico^{24,84,85}.

‡ Agentes nucleantes são substratos exóticos à reação, de alta afinidade ao polímero formado, capazes de reduzir a barreira energética inerente à nucleação da poliolefina, para que haja cristalização mediante sítios de nucleação, caminho para aumentar o influxo de nucleação no cristalito. Medrar a taxa de cristalização e aumentar a temperatura de cristalização são funções dos agentes nucleantes, os quais visam moldar o comportamento de cristalização do polímero de forma a entregar-lhe propriedades mecânicas e estabilidade térmica ótimas em específicas aplicações^{87,88}.

As mais variadas estratégias sintéticas são utilizadas com o intuito de ampliar a dispersão da massa molar dos polímeros obtidos pelos sistemas contendo o metaloceno suportado. A Esquema 14 resume técnicas tais como ancorar um organossilano à superfície da sílica, produzindo um híbrido orgânico-inorgânico⁶ que pode conter os sítios de zirconoceno entre as cadeias do espaçador⁵, pode coordenar o zirconoceno em suas extremidades, afastando-o da superfície^{5,89}, pode incorporar espaçadores de cadeias lineares variáveis quanto à quantidade de carbonos ou quanto à polaridade das estruturas orgânicas – criando heterogeneidades na superfície do suporte²³. Outra abordagem de síntese é a modificação de um suporte, por exemplo, a sílica pré-tratada termicamente, de forma a enxertar em sua superfície outro sistema híbrido, que contenha o organossilanos⁹⁰.

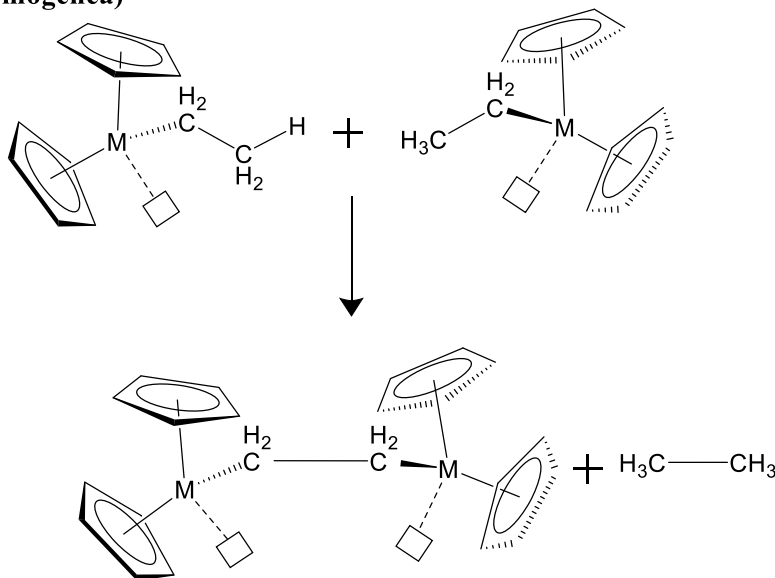


Esquema 14. Funcionalização de sílicas para tornar a superfície heterogênea.

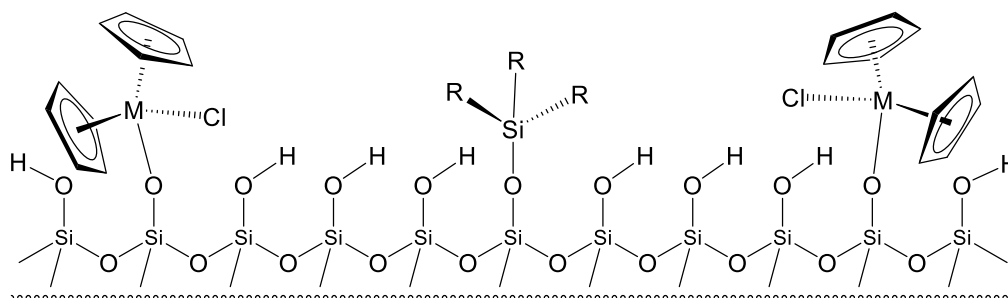
As técnicas mencionadas, em conjunto do emprego de suportes contendo sítios ácidos de Lewis, configuram estratégias empregadas para **(i)** aumentar a atividade do catalisador e reduzir a quantidade de MAO, tornando sítio mais eletrofílico^{18,40}, **(ii)** estabilizar o metaloceno, ou seja, evita a desativação biomolecular do metaloceno (Esquema 15a)⁹¹ ao isolar moléculas através de espaçadores ditos horizontais (Esquema 15b)^{5,6,89,92} e **(iii)** gerar nichos heterogêneos na superfície do suporte capazes de variar a

massa molar do polímero produzido (polidispersão de massas) a partir, unicamente, do sistema catalisador^{5,7}.

**a) Desativação Bimolecular do metaloceno
(Fase Homogênea)**



**b) Isolamento de moléculas do metaloceno por espaçadores horizontais
(Fase Heterogênea)**



Esquema 15. (a) Desativação bimolecular de metalocenos e (b) uso de espaçadores em sílica (baseado em Collins *et al.*⁹¹ e dos Santos *et al.*⁶).

Bernardes *et al.*⁹⁰ combinou a estratégia de enxerto à sílica à estratégia de produzir sílicas híbridas por condensação não-hidrolítica, indicando que o caminho natural à investigação científica é a busca de combinação de técnicas para alcançar os objetivos de estabilizar o sítio ativo e incrementar a atividade de sistemas catalíticos, bem como a polidispersão de massas molares dos polímeros com eles obtidos.

2.4. Sistemas em duas camadas (*Dual-shell*): problemática e hipótese de tese

Até o momento, a revisão mostrou os seguintes aspectos no que concerne a polimerização de olefinas com catalisadores metalocênicos suportados:

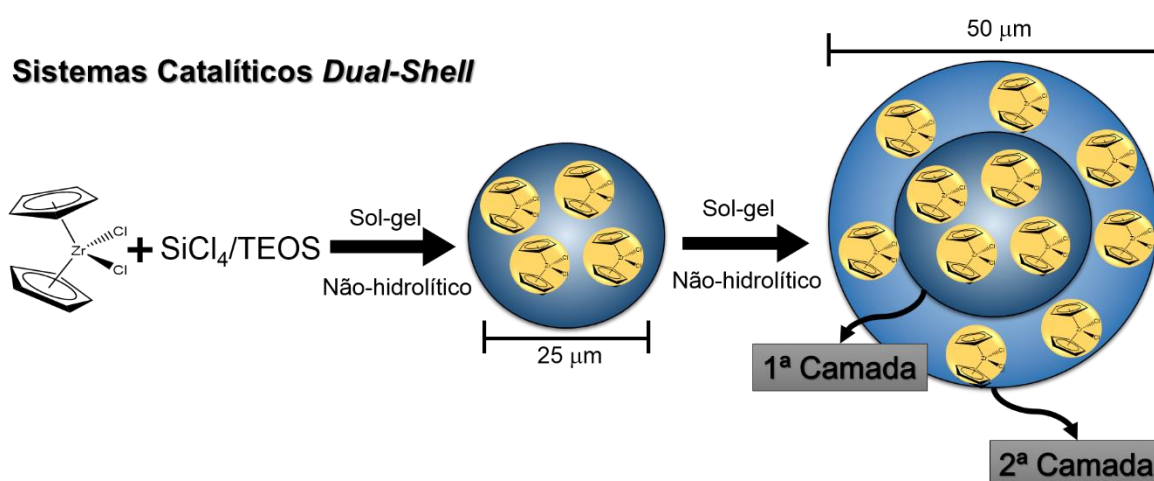
- (i) A heterogeneização de metalocenos sobre sílica (suporte) é uma abordagem bem consolidada e investigada na literatura;
- (ii) A estreita PDI intrínseca a polímeros produzidos por catalisadores de sítio único é uma limitação, do ponto de vista tecnológico, no que se refere ao pós-processamento das matrizes poliméricas;
- (iii) O alargamento da polidispersão tem sido proposto por várias abordagens, a saber: condensação não-hidrolítica utilizando metais (W, Ti)^{18,40}, ancoragem de grupos organossilanos⁵, modulação da polaridade da superfície com produção de sílicas híbridas de naturezas distintas²³;
- (iv) Aliado aos itens supra, mecanismos de desativação por envenenamento de sistemas catalíticos ou incrustações em reatores representam um problema real em processos industriais². Uma das abordagens é o tratamento ácido da superfície⁸⁰ ou o emprego de precursores de metais (CuCl₂, AgNO₃) capazes de gerar sítio ácido de Lewis na superfície do suporte⁸¹.

Em suma, apesar do conhecimento aprofundado adquirido em mais de 30 anos acerca de heterogeneização de metalocenos (com trabalhos datando do início da década de 80³⁰), certos aspectos ainda requerem investigação e desenvolvimento tecnológico, como o controle da polidispersão dos polímeros gerados e a robustez desses sistemas catalíticos frente a potenciais contaminantes, sem comprometer a atividade catalítica. Destarte, a exemplo de sistemas “core@dual-shell” com funcionalidades fotocatalíticas e aplicação em células de combustível⁹³⁻⁹⁶, imaginou-se um sistema funcionalizado, gerado a partir de sílicas híbridas, sobre as quais um novo processo de condensação é realizado, produzindo duas camadas de sílica, espaçadas pelas cadeias orgânicas e encapsulando o metaloceno. Isto significa que se trata de um processo iterado, combinando duas vezes a mesma síntese.

2.4.1. Modelo proposto para heterogeneização em duas camadas

Para heterogeneizar o metaloceno sobre um suporte capaz de lhe conferir propriedades similares as dos sistemas catalíticos clássicos, atualmente empregados no processo de produção de polietileno, foram aplicadas estratégias como a síntese não-hidrolítica de óxidos binários $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ contendo o zirconoceno encapsulado⁴⁰. A funcionalização da sílica com organo-alcóxisilanos de cadeias carbônicas de diferentes naturezas (na tentativa de gerar uma “micro-heterogeneidade” local no catalisador capaz de alcançar a polidispersão de massas)^{5,6} está sendo estudada para tal⁹⁰. Com o mesmo intuito, metais de transição, tais como Cr, Mo e W, foram pensados como substitutos da rede de sílica a fim de promover a atividade do sistema catalítico e a polidispersão de massas do polímero produzido¹⁷.

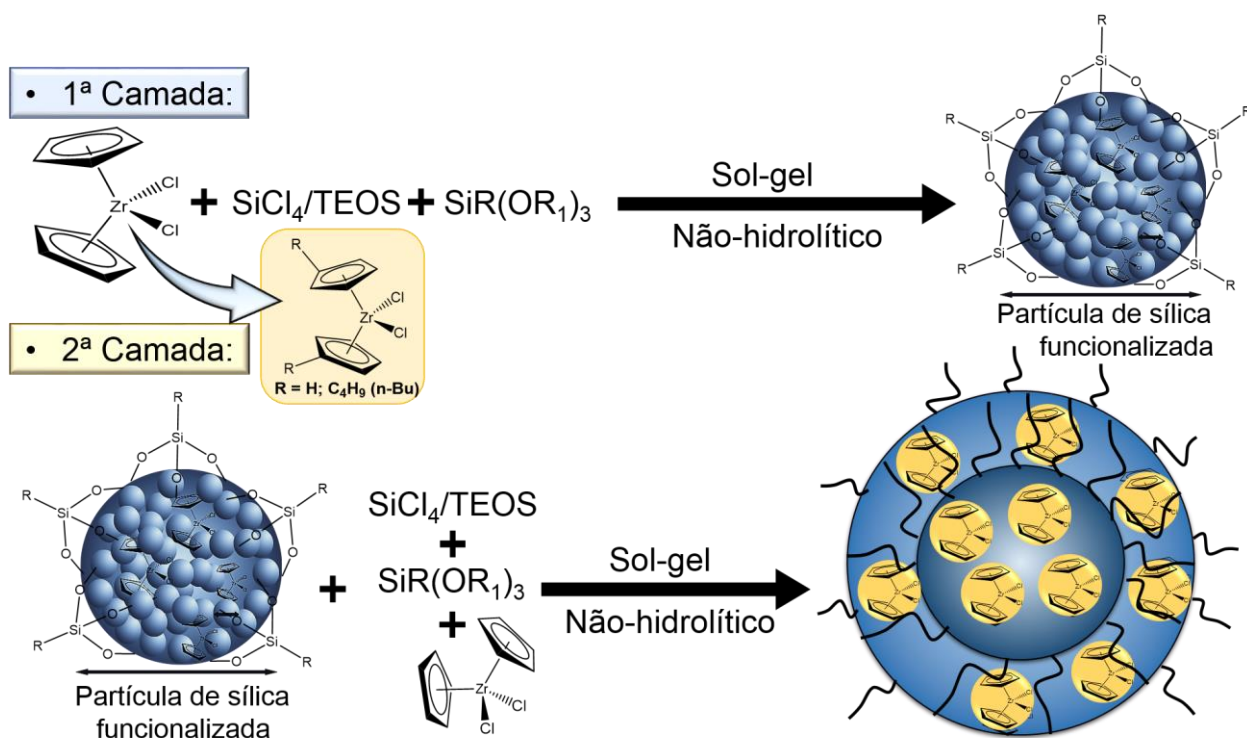
Uma abordagem inovadora à síntese de catalisadores metalocênicos, imobilizados em sílica, a fim de produzir polietilenos com ampla polidispersão de massas molares é a utilização de duas reações consecutivas, totalmente efetuadas sob condições de atmosfera inerte, sendo a segunda sobre o material obtido na primeira, para gênese de ambiente “micro-heterogêneo” local ao zirconoceno de sítio ativo único. Obter-se-ia, dessa forma estrutura de duas cascas (*Dual-shell*), contendo metaloceno encapsulado em ambas, conforme ilustrado no Esquema 16.



Esquema 16. Síntese de partículas do tipo *Dual-shell*.

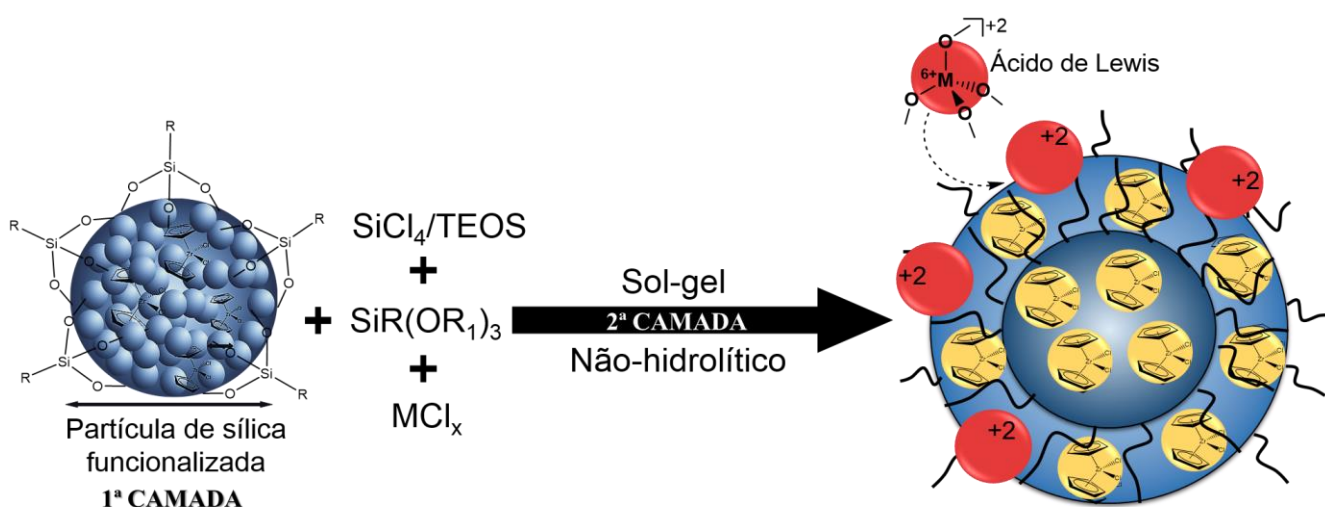
Complementarmente, a funcionalização da sílica com organo-alcóxisilanos^{5,6,90} habilita modificar cada camada citada com um silano distinto, fazendo com que as cadeias

orgânicas do silano funcionem como espaçadores entre camadas e tornem cada camada ainda mais heterogênea uma da outra (Esquema 17).



Esquema 17. Síntese de partículas *Dual-Shell* funcionalizadas.

Da mesma forma, os metais de transição do grupo VI, uma vez incorporados à estrutura de sílica, formam com ela, durante a síntese, uma rede binária¹⁷ que pode auxiliar promovendo a heterogeneização da superfície que circunda o metaloceno (Esquema 18).

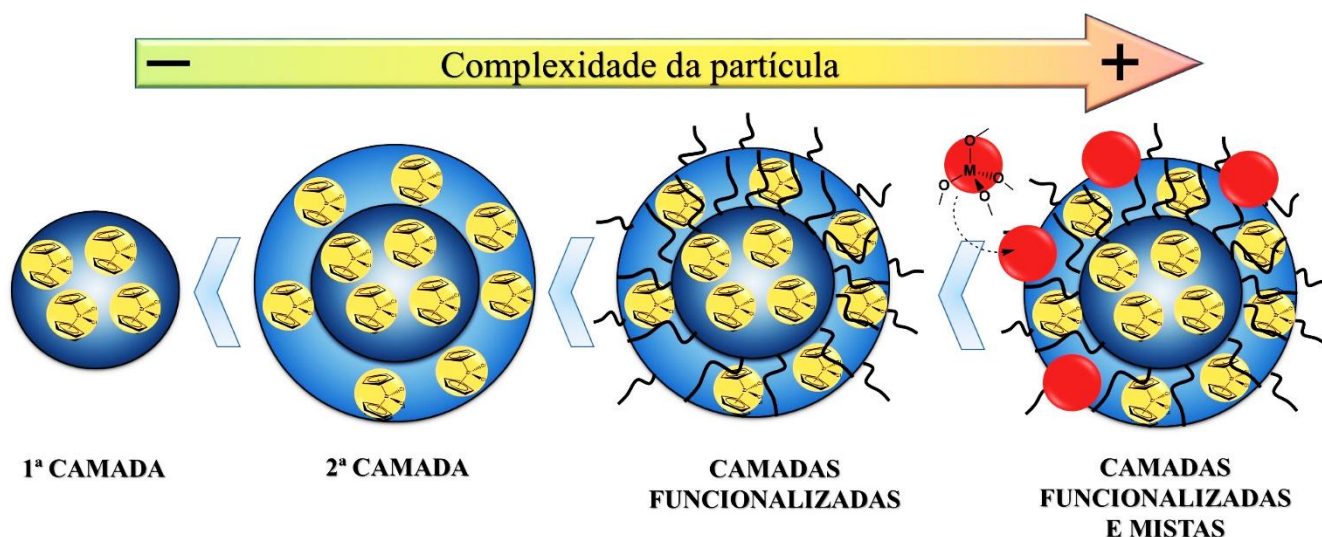


Esquema 18. Síntese de partículas *Dual-shell* funcionalizadas e contendo sítios ácidos de Lewis.

Os sistemas catalíticos contendo Cr, Mo ou W, capazes de gerar sítios ácidos de Lewis promovem aumento de atividade. Ademais, o ambiente heterogêneo singular, proporcionado pelos íons de metais atrelados à estrutura de sílica por ligações* $^{+n}\text{M}-\text{O}-\text{Si}$, que podem assumir geometrias distintas¹⁷, permite a criação de uma microheterogeneidade local que tende a produzir distintas frações de massas molares de polietilenos, ampliando a polidispersão (PDI). Sítios ácidos de Lewis são capazes de coordenar a moléculas como a acetona, pela interação com a carbonila⁸¹. Moléculas nucleofílicas, tais como a acetona, interagem com o centro ativo metalocênico, quando alquilado pelo cocatalisador (que é um centro iônico altamente eletrofílico), inativando-o. Há, portanto, a possibilidade dos sítios ácidos de Lewis atuarem como componentes de sacrifício, protegendo o sítio ativo frente a compostos carbonilados, utilizados como modelo de moléculas-sonda para averiguar a atividade dos sistemas frente a contaminações^{54,55}.

2.4.2. Hipótese do aumento da complexidade em sistemas “Dual-shell”

De forma geral, é possível averiguar que há uma complexidade crescente na proposta de modificação da cápsula de sílica que aprisionará o metaloceno (Esquema 19).



Esquema 19. Complexidade crescente da partícula da cápsula de sílica.

* **M** é o metal (Cr, Mo ou W) e **+n** representa a carga que o metal eventualmente assume na estrutura de sílica.

Sistemas funcionalizados com diferentes alquilssilanos e/ou modificados com metais, desenvolvidos através de duas sínteses iteradas, a segunda sobre o material obtido na primeira, **são candidatos** a promover um ambiente micro-heterogêneo local ao metaloceno. Destarte, regiões de natureza eletrônica distintas são produzidas na estrutura da sílica, atribuindo características singulares a cada região de sítios ativos, ampliando a polidispersão de massas do polímero. Além disso, rotas sintéticas, cujo metaloceno é imobilizado diretamente à superfície do catalisador^{6,42}, tais como *grafting*, devem expor os sítios ativos de forma mais efetiva aos substratos presentes no reator. Portanto, se existe ganho na atividade pela maior exposição do catalisador, também deve haver perda acentuada pela facilidade com que um contaminante encontra o nicho de coordenação/polimerização, bloqueando-o. Da mesma forma, a cápsula formada pela rede de sílica, na rota sol-gel não-hidrolítica^{7,97}, no entorno do metaloceno adicionado durante a gelificação e reticulação, deve apresentar-se como barreira física protetora do sítio ativo. A natureza dos metais integrados à rede de sílica¹⁷, que atuam como ácidos de Lewis^{81,98,99}, sugere emprega-los no intuito de adsorverem o contaminante antes que este interaja com o sítio ativo catalítico, servindo de estratégia de contorno para manter a operacionalidade dos sistemas catalíticos heterogêneos no processo de polimerização.

Questionou-se qual efeito que a síntese em dupla camada produz sobre a atividade. Qual, de fato, é a extensão da “micro-heterogeneidade” local alcançada pelo procedimento na produção de polietilenos de massa polidispersa? Se o metal incorporado ao sistema de camada dupla é capaz de incrementar a atividade e gerar uma superfície ainda mais heterogênea entre cada sítio ativo, aumentando a PDI? Ao considerar a natureza das espécies imobilizadas na sílica, qual a repercussão de um determinado contaminante sobre os sistemas catalíticos modificados com metais – que são possíveis sítios ácidos de Lewis – na polimerização em leito de lama^{*100}? Qual a influência da rota de imobilização (ao suportar o metaloceno por *grafting* ou encapsula-lo via rota sol-gel não-hidrolítica)? Além disso, seriam os metais de transição do grupo VI estratégias para geração de ácidos de Lewis capazes de aumentar a atividade, ampliar a polidispersão e ainda proteger o sítio ativo da desativação por um contaminante oxigenado? São indagações cujo conteúdo exprime a questão de pesquisa e norteiam a hipótese da presente tese.

* Reações “em leito de lama”, do inglês *slurry*, são aquelas em que solventes são empregados como leito da reação para dispersar as partículas do polímero em crescimento e os monômeros adicionados, bem como os demais reagentes necessários à síntese¹⁰⁰.

A presente tese calca-se na **hipótese** de que ambientes micro-heterogêneos pontuais na superfície do sistema condensado, capazes de ajustar a densidade eletrônica do metaloceno aprisionado em seus interstícios, podem ser gerados pela ampliação da complexidade de sistemas catalíticos heterogêneos. O desenvolvimento, através da síntese em duas etapas iteradas (a segunda etapa utilizando o sólido obtido na primeira, sobre o qual é depositado uma nova camada) com a modificação da superfície das cápsulas de sílica com diferentes alquilssilanos ou com a modificação da rede de sílica com óxidos metálicos, geraria as estruturas complexas que levam a diferenças eletrônicas e estéricas entre os sítios de cada camada de sílica e manteriam a integridade do catalisador, produzindo polímeros com ampliada polidispersão de massas molares.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Investigar o efeito da estrutura – tanto em uma como em duas camadas - de sílicas mistas híbridas, dotadas de espaçadores orgânicos, no desempenho de metalocenos encapsulados em polimerização de etileno.

3.2. Objetivos específicos

- Avaliar a viabilidade de síntese sol-gel não-hidrolítica em duas camadas.
- Relacionar atividade, propriedades dos sistemas catalíticos heterogêneos e propriedades dos polímeros com eles obtidos.
- Correlacionar o efeito de dopantes (Cr, Mo e W) na rede de sílica e organo-alcóxissilanos como funcionalização da superfície com a atividade catalítica.
- Correlacionar os efeitos observados na atividade catalítica e dispersão de massas do polímero com as características estruturais e texturais dos sistemas observados.
- Avaliar o efeito de dopantes na tolerância do sistema catalítico heterogêneo, em polimerização em leito de lama, ante contaminantes.

4. METODOLOGIA

4.1. Reagentes

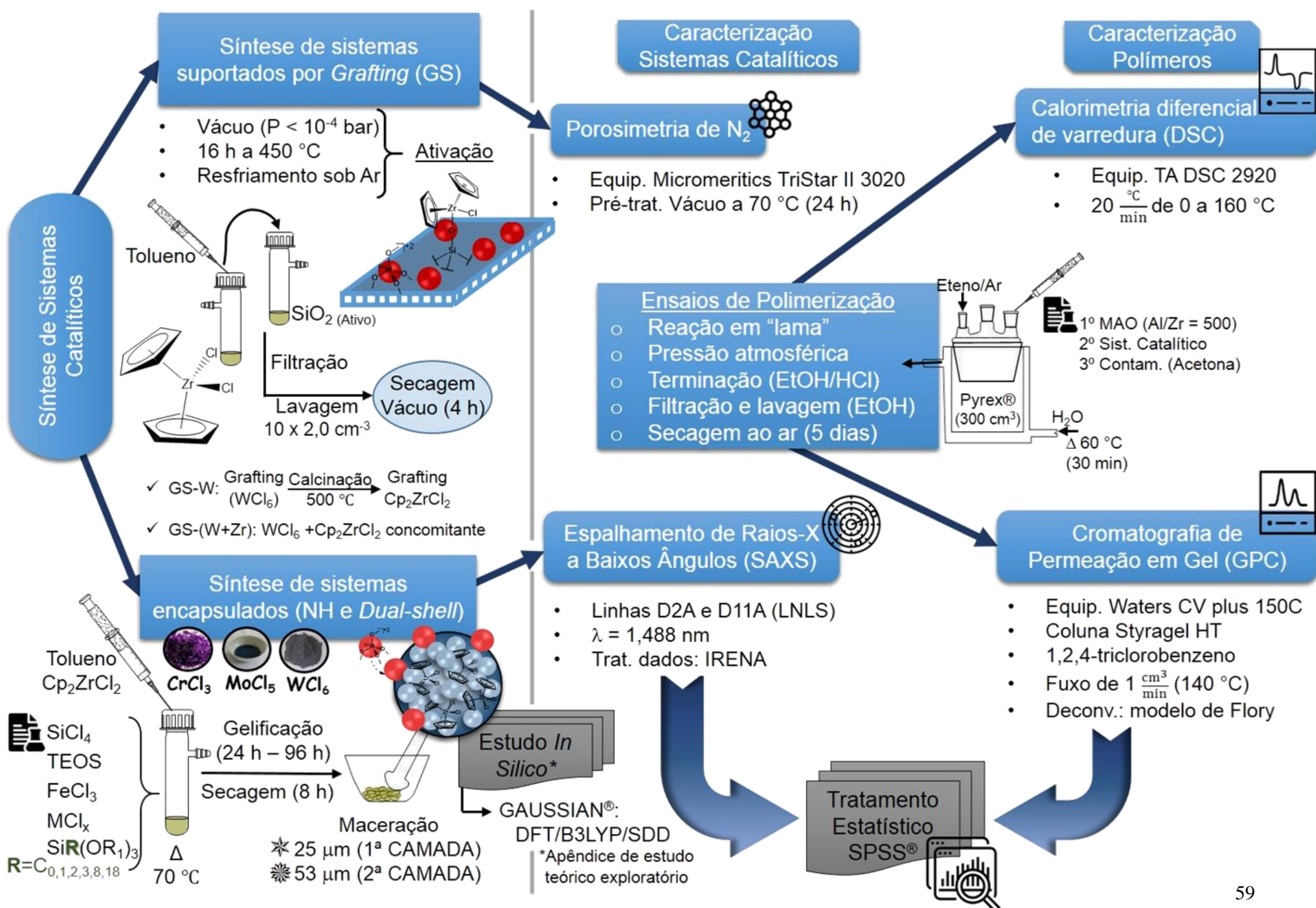
A Tabela 3 informa o elenco de reagentes utilizados e tratamentos efetuados sobre os mesmos.

Tabela 3. Reagentes e pré-tratamentos realizados.

Reagente	Fórmula (Sigla)	Pureza	Fornecedor
Preparo dos Suportes			
Sylopol [®] 948	SiO ₂	—	GRACE
Tetraetoxissilano ^a	Si(OEt) ₄ (TEOS)	98 %	ACROS
Metiltrietoxissilano	(CH ₃)Si(OEt) ₃ (MTES)	99 %	Sigma Aldrich
Isopropiltrietoxissilano	(C ₃ H ₇)Si(OEt) ₃ (iPTES)	97 %	Sigma Aldrich
Octiltrietoxissilano	(C ₈ H ₁₇)Si(OEt) ₃ (OTES)	90 %	Down Corning
Octadeciltrimetoxissilano	(C ₁₈ H ₃₇)Si(OCH ₃) ₃ (ODS)	85 %	TCI
Tetracloro de silício	SiCl ₄	99 %	Sigma Aldrich
Cloreto férrico ^b	FeCl ₃	98 %	Neon
Tricloreto de cromo	CrCl ₃	99,9 %	Merk
Pentacloro de molibdênio ^c	MoCl ₅	99,9 %	Sigma Aldrich
Hexacloro de tungstênio	WCl ₆	99,9 %	Sigma Aldrich
Síntese dos polímeros			
Tolueno ^d	C ₆ H ₅ CH ₃	98,5 %	Nuclear
Acetona ^e	CH ₃ COCH ₃	99,5 %	Fmaia
Ácido clorídrico	HCl	38 %	Nuclear
Etanol industrial	EtOH	—	—
Metilaluminoxano ^f	(MAO)	10 % em tolueno	Sigma Aldrich
Dicloreto de bis(η ⁵ -ciclopentadienil)zircônio IV	Cp ₂ ZrCl ₂	98 %	Sigma Aldrich
Dicloreto de bis(η ⁵ - <i>n</i> -butilciclopentadienil)zircônio IV	(<i>n</i> BuCp) ₂ ZrCl ₂	97 %	Sigma Aldrich
Etileno	CH ₂ CH ₂	99,5%	White Martins
Argônio	Ar	99,999 %	Air Liquide

^a Secagem sob vácuo por 6 h. ^b Secagem sob vácuo por 10 h. ^c Secagem sob vácuo por 12 h. ^d Purificado por refluxo com sódio metálico (Na^o) e indicador benzofenona, seguido de destilação em atmosfera inerte (Ar) e coletado sobre peneira molecular 3A, imediatamente antes do uso. ^e Empregada como agente de envenenamento; foi purificada por, pelo menos, 6 h de refluxo com carbonato de potássio anidro (K₂CO₃), seguido pela destilação sob atmosfera inerte (Ar) e estocado sobre peneira molecular 3A. ^f Percentual em massa.

Todos os procedimentos foram realizados sob atmosfera inerte, utilizando a técnica de *Schlenk*, conforme pode ser visualizado no infográfico do Esquema 20. Parâmetros de síntese, tanto dos sistemas catalíticos como dos polímeros obtidos com estes, e caracterizações as quais foram sujeitados sistemas heterogêneos e polímeros estão explicitados no Esquema 20. Sistemas encapsulados (NH) receberam nomenclatura conforme o haleto utilizado (CrCl_3 , MoCl_5 ou WCl_6) e conforme o silano adicionado à síntese.



Esquema 20. Infográfico resumindo as etapas de síntese dos sistemas catalíticos, dos polímeros e as caracterizações realizadas.

4.2. Síntese de metalocenos suportados e encapsulados

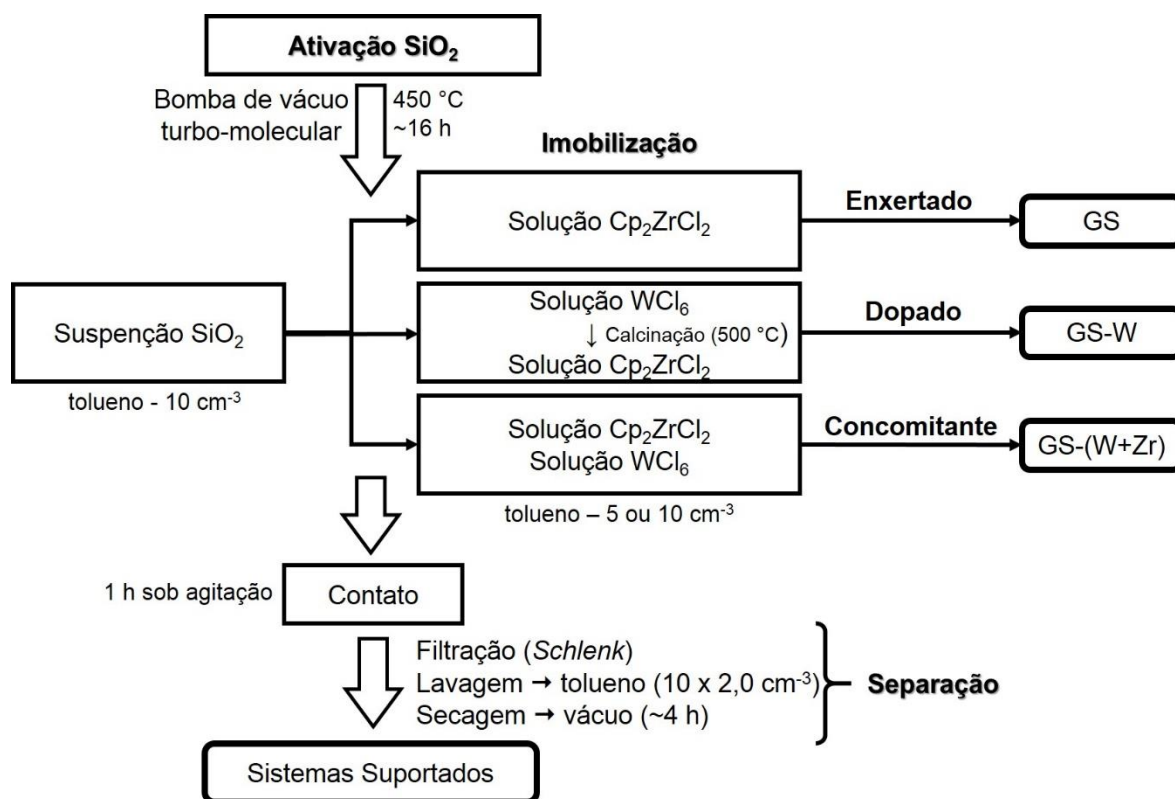
Os metalocenos foram imobilizados por duas rotas distintas: **a)** utilizando a técnica de *grafting* sobre a superfície de uma sílica comercial e **b)** utilizando a rota sol-gel não hidrolítica para aprisionar o metaloceno na rede de sílica que funciona como cápsula, retendo o zirconoceno estericamente^{1,18,38,40}. A segunda rota (não-hidrolítica) foi utilizada para produzir os sistemas imobilizados em duas camadas de sílica (*Dual-shell*).

4.2.1. Síntese de sistemas catalíticos suportados por *grafting**

A sílica foi ativada sob vácuo ($P < 10^{-4}$ bar) por 16 h a 450 °C e resfriada a temperatura ambiente sob argônio. Em um experimento típico, uma solução de Cp_2ZrCl_2 , correspondendo a 0,5 % (m/m) de Zr/SiO₂, previamente solubilizada em tolueno por 30 min, foi adicionada a cerca de 1,0 g da sílica pré-ativada, também suspensa por 30 min em tolueno. A suspensão foi agitada por 1 h em temperatura ambiente e após, o solvente é removido sob vácuo através de um filtro Schlenk. O sólido resultante foi lavado dez vezes com 2,0 cm³ de tolueno e seco sob vácuo por, pelo menos, 4 h. Os sistemas nos quais Cp_2ZrCl_2 foi enxertado em sílica ativada foram nomeados **GS**.

Para fins de comparação, dois sistemas análogos foram preparados: **(i)** o primeiro por *grafting* de WCl_6 (1 % (m/m) W/SiO₂) sob condições similares às descritas, seguido de calcinação. A taxa de aquecimento foi de 22,5 °C min⁻¹ até o forno atingir a temperatura de 500 °C, permaneceu 3,5 h nesta temperatura e foi deixado esfriar, a 20 °C min⁻¹ até a temperatura de 300 °C. Imediatamente, procedeu-se o *grafting* com 0,3 % (mol/mol) do metaloceno, relativo a SiO₂. **GS-W** refere-se a esse sistema de sílica comercial dopada com W. **(ii)** o segundo sistema foi preparado pelo *grafting* concomitante de Cp_2ZrCl_2 e WCl_6 (0,3 % (mol/mol) relativo a SiO₂), após desidroxilação em bomba turbo-molecular. Denominou-se esse sistema **GS-(W+Zr)**. O Esquema 21 mostra o resumo de todas as etapas na obtenção de sistemas catalíticos suportados por *grafting*¹¹.

* Certos autores optam por traduzir o termo *grafting* para o equivalente “enxerto”¹¹. No presente manuscrito optar-se-á por manter o termo na língua inglesa.



Esquema 21. Rota de obtenção dos sistemas catalíticos suportados por *grafting*.

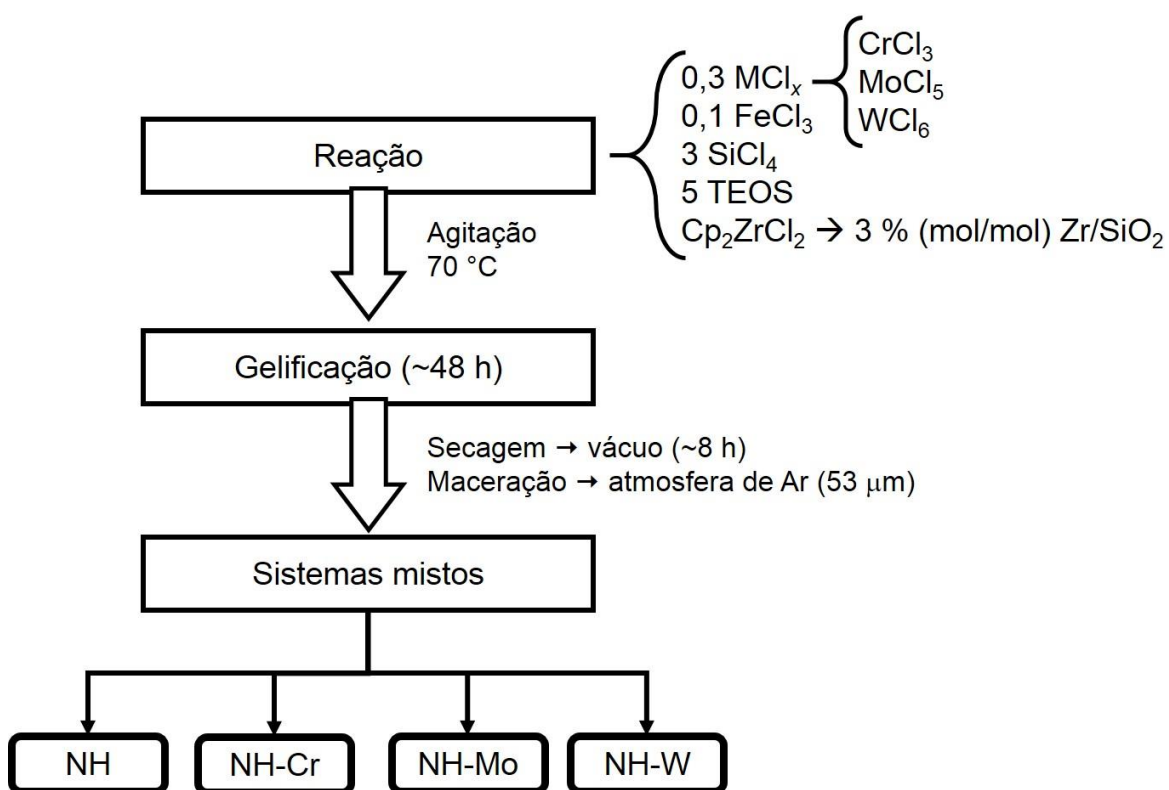
4.2.2. *Síntese de sistemas catalíticos mistos encapsulados*

Cp₂ZrCl₂ foi aprisionado na matriz de sílica¹ pelo método sol-gel não-hidrolítico, contendo Cr, Mo ou W em sua estrutura, como descrito por Bernardes *et al.*¹⁷. A proporção molar final dos precursores de sílica e dos cloretos metálicos foi: 3 SiCl₄:5 TEOS:0,1 FeCl₃:0,3 MCl_x, onde M é o metal (Cr, Mo ou W) e *x* é a respectiva valência de cada metal, de acordo com cada sal respectivamente empregado. Em um típico experimento, cerca de 30 mg de FeCl₃ e 0,45 mmol do cloreto metálico (CrCl₃, MoCl₅ ou WCl₆) foram misturados em um tubo Schlenk, seguido pela adição de 2 cm³ de TEOS (8,8 mmol) e 0,6 cm³ de SiCl₄ (5,2 mmol). Uma solução de Cp₂ZrCl₂ em tolueno, correspondendo a 15 % (m/m) do total de SiO₂ produzido na reação, foi preparada em um segundo tubo Schlenk. A quantidade, em massa, do metaloceno corresponde a 150 mg (0,50 mmol) do composto organometálico. Uma vez que o conteúdo do segundo Schlenk é adicionado ao primeiro, este é imerso em nitrogênio líquido e mantido sob atmosfera de Ar até congelar. O frasco é, finalmente, retirado do refrigerante e purgado sob vácuo por cerca de 10 min. O material foi mantido sob agitação magnética, nos tubos em atmosfera inerte estática, e aquecido a 70 °C no banho de óleo de silicone até completa gelificação (cerca de 48 h). Após, os sistemas foram secos sob vácuo dinâmico (em média 8 horas), maceradas em almofariz sob

atmosfera de Ar, utilizando caixa de luvas, até atingirem granulometria de, pelo menos, 53 μm e peneiradas.

Para fins de comparação, sílicas sem Cr, Mo ou W também foram preparadas e denominadas unicamente **NH**. FeCl_3 é o ácido de Lewis empregado como catalisador do processo, na proporção molar de $\text{TEOS}:\text{FeCl}_3$ igual a 50. Como reportado na literatura, resíduos do FeCl_3 permanecem no xerogel obtido e não podem ser eliminados da rede de sílica^{47,101}.

A nomenclatura das amostras obtidas dessa forma segue a seguinte lógica: NH refere-se a sílicas produzidas por sol-gel não-hidrolítico. Quando se segue o símbolo químico do metal (W, Mo ou Cr) é sabido que foi empregado o respectivo haleto na síntese da sílica. Por exemplo, **NH-Mo** significa metaloceno encapsulado em sistema misto com molibdênio e 3 % (mol/mol) de Zr/SiO_2 . Sílica sem a presença de Cr, Mo ou W (branco) foi chamado apenas **NH**. O Esquema 22 sintetiza a metodologia utilizada na produção dos sistemas catalíticos mistos encapsulados.



Esquema 22. Rota de produção dos sistemas catalíticos mistos encapsulados.

4.2.3. Síntese de sistemas em duas camadas: *Dual-shell*

Da mesma forma que os sistemas mistos (item 4.2.2), os sistemas em duas camadas, doravante denominados sistemas *Dual-shell*, foram obtidos através do método sol-gel não hidrolítico, de forma que o produto da reação fosse um material híbrido constituído de 90 % (mol/mol) de sílica e 10 % (mol/mol) do organossilano ancorado à rede da estrutura, isto é, 9 SiO₂:1 SiOR na proporção para obtenção de 1,0 g do material funcionalizado como 1ª camada e 0,2 g do material funcionalizado como 2ª camada. Procedendo dessa forma, cada experimento é independente quanto as quantidades dos precursores de silício, que serão condicionadas ao organo-alcóxissilano empregado, conforme visualizado na Tabela 4. Os valores entre parênteses indicam a incerteza da medida da massa.

Tabela 4. Quantidades empregadas dos precursores de silício para produção dos sistemas *Dual-shell*, considerando a pureza dos reagentes.

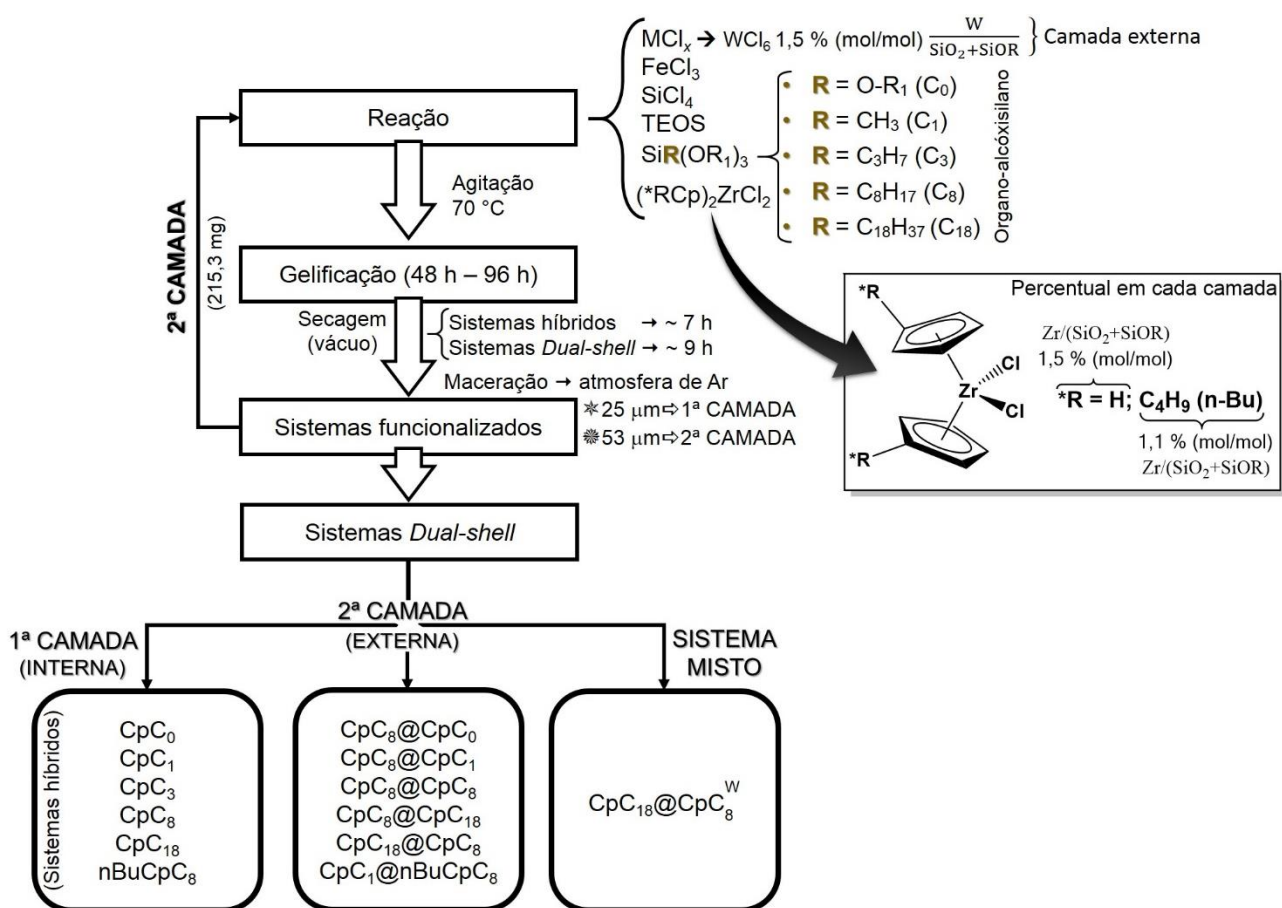
Organo-alcóxissilano	ρ^a (25 °C)	SiCl ₄		Si(OEt) ₄ (TEOS)		SiR(OR ₁) ₃	
	(g·cm ⁻³)	Massa (g)	Volume ^b (cm ³)	Massa (g)	Volume (cm ³)	Massa (g)	Volume (cm ³)
CAMADA INTERNA ^c							
Si(OEt) ₄ (C ₀)	0,940	1,413(9)	0,96	1,769(2)	1,88	—	—
Si(OEt) ₃ CH ₃ (C ₁)	0,895	1,287(5)	0,87	1,594(8)	1,70	0,300(2)	0,34
Si(OEt) ₃ C ₃ H ₇ (C ₃)	0,892	1,229(9)	0,83	1,523(5)	1,62	0,338(8)	0,38
Si(OEt) ₃ C ₈ H ₁₇ (C ₈)	0,880	1,106(4)	0,75	1,370(5)	1,46	0,440(1)	0,50
Si(OMe) ₃ C ₁₈ H ₃₇ (C ₁₈)	0,890	0,921(2)	0,62	1,141(2)	1,21	0,525(8)	0,59
CAMADA EXTERNA ^d							
Si(OEt) ₄ (C ₀)	0,940	0,285(6)	0,19	0,353(8)	0,38	—	—
Si(OEt) ₃ CH ₃ (C ₁)	0,895	0,257(5)	0,17	0,319(0)	0,34	0,060(0)	0,07
Si(OEt) ₃ C ₈ H ₁₇ (C ₈)	0,880	0,221(3)	0,15	0,274(1)	0,29	0,088(0)	0,10
Si(OMe) ₃ C ₁₈ H ₃₇ (C ₁₈)	0,890	0,184(2)	0,12	0,228(2)	0,24	0,105(2)	0,12

^a Densidade do organo-alcóxissilano na temperatura de 25 °C. ^b Volume estimado com base na densidade de SiCl₄ (a 25 °C) de 1,483 g·cm⁻³. ^c Produção de 1 g de material funcionalizado. ^d Produção de 200 mg de material funcionalizado sobre 215,3 mg do material da camada interna (total de 430,6 mg).

Uma proporção aproximada dos precursores da síntese pode ser descrita como: 1 SiR(OR₁)₃:4,5 SiCl₄:4,5 TEOS: A quantidade de Cp₂ZrCl₂ empregada foi equivalente a 1,5 % (mol/mol) do material produzido em cada camada (relativo, portanto, à soma SiO₂+SiOR). Os sistemas *Dual-shell* totalizam os mesmos 3 % (mol/mol) de metaloceno que contém os sistemas mistos. O ácido de Lewis necessário à reação sol-gel não-hidrolítica (FeCl₃) foi adicionado na proporção de 1 a 2 % (m/m) de sal relativo à massa de

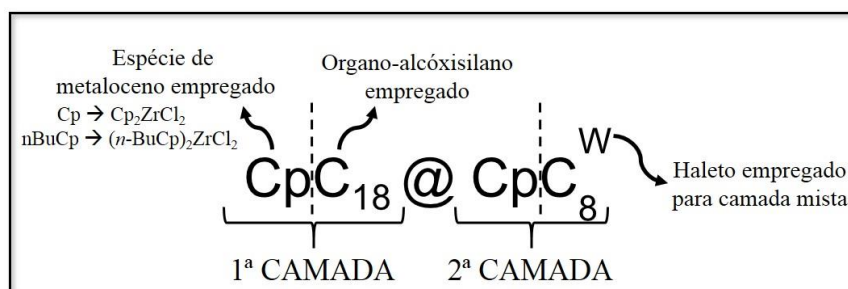
material produzida em cada camada. O haleto de metal de transição do grupo VI foi adicionado na proporção molar de 1:1 MCl_x :Metaloceno na camada.

Um típico experimento para obtenção da **1ª camada** envolve o uso de cerca de 10 – 20 mg de $FeCl_3$, o volume calculado (Tabela 4) de $SiCl_4$, TEOS e do organo-alcóxisilano. A solução de Cp_2ZrCl_2 em tolueno, preparada em um segundo tubo Schlenk, correspondendo a 7,5 % (m/m) do total de material (SiO_2+SiOR) produzido na reação. A quantidade, em massa, do metaloceno corresponde a 75 mg (0,26 mmol) do composto organometálico. Ao adicionar o conteúdo do segundo Schlenk ao primeiro, este é imerso em nitrogênio líquido ($N_{2(l)}$) e mantido sob atmosfera de Ar até congelar. O frasco é, finalmente, retirado do $N_{2(l)}$ e purgado sob vácuo por cerca de 10 min. O meio reacional foi mantido sob agitação magnética, nos tubos de *Schlenk*, em atmosfera inerte estática. O aquecimento foi de 70 °C em banho de óleo de silicone até completa gelificação (de 48 h a 96 h, dependendo do organo-alcóxisilano utilizado). Os sistemas funcionalizados foram secos sob vácuo dinâmico, em média 7 h para os sistemas híbridos (1ª Camada). As estruturas obtidas foram maceradas em almofariz sob atmosfera de Ar, utilizando caixa de luvas, até atingirem granulometria de, pelo menos, 25 μm e peneiradas. Para a **2ª camada**, arbitrou-se uma quantidade de 215,3 mg da primeira camada, a qual contém 15 mg do metaloceno e ocupa volume compatível com o tubo *Schlenk* e os demais reagentes. A formação da segunda camada, contendo quantidades proporcionais dos reagentes e do catalisador, – 7,5 % (m/m) de Cp_2ZrCl_2 equivalendo a 15 mg (0,051 mmol) – deve-se à adição das quantidades calculadas dos precursores (Tabela 2) de forma a obter-se 200 mg da nova camada, totalizando em torno de 430,6 mg de produto *Dual-shell* em cada síntese. A metodologia prossegue de forma idêntica à síntese da primeira camada, excetuando-se dois pontos: (i) o período de secagem sob vácuo, que é, em média, duas horas superior, isto é, de 9 h para os sistemas *Dual-shell* (2ª Camada) e (ii) a granulometria da maceração, que é efetuada até as partículas adquirirem 53 μm , de forma a minimizar o rompimento das estruturas internas. As quantidades de $FeCl_3$ variam de 2 a 4 mg e, no caso da adição de WCl_6 , este foi incorporado junto aos demais reagentes na quantidade de 20,4 mg (0,051 mmol). Verifica-se, no Esquema 23, cada etapa na síntese de sistemas *Dual-shell*.



Esquema 23. Rota de síntese dos sistemas *Dual-shell*.

A nomenclatura segue o esboço da Esquema 24. De forma genérica, a primeira parte anterior à “arroba” indica a 1ª camada, a posterior à “arroba” indica a 2ª camada. Cada fração dessas duas é subdividida na sigla que indica o metalloceno empregado (Cp para Cp₂ZrCl₂ e nBuCp para (n-BuCp)₂ZrCl₂) e na sigla que indica a espécie de organossilano ancorado, cujo índice subscrito refere-se ao tamanho da cadeia de carbonos do mesmo. Modificação da rede de sílica com metal do grupo VI é indicada como índice sobrescrito à camada que o contém. Dessa forma, CpC₈@CpC₁₈^W significa um sistema *Dual-shell* constituído de uma primeira camada de Cp₂ZrCl₂ encapsulado em sílica funcionalizada com OTES, recoberta por uma segunda camada que também encapsula Cp₂ZrCl₂, porém funcionalizada com ODS e cuja rede foi modificada com WCl₆.



Esquema 24. Legenda de identificação dos sistemas *Dual-shell*.

4.3. Ensaios de polimerização

A polimerização do etileno foi realizada em reator de vidro tipo Pyrex[®] de 300 cm³ conectado a um circulador termostático, agitador magnético e entradas para o argônio e para o monômero. A reação se processa em leito de lama, utilizando 150 mL de tolueno como solvente. Para cada experimento, uma quantidade, em massa, do sistema catalítico, correspondendo a 5×10^{-5} mol L⁻¹ de Zr, foi suspensa em 10 cm³ de tolueno. Essa solução foi homogeneizada por alguns minutos e após, introduzida no reator sob atmosfera inerte. A polimerização foi realizada em pressão atmosférica, a 60 °C por 30 min, empregando-se Metilaluminoxano (MAO) como cocatalisador numa razão Al/Zr = 500. Etanol acidificado com HCl serviu para extinguir o processo de polimerização e os produtos foram separados por filtração, lavados com etanol e secos em temperatura ambiente por cerca de 5 dias.

Para testar a robustez dos sistemas catalíticos mistos, uma quantidade de acetona, atuando como veneno, foi adicionada ao reator. A titulação (em bateladas) iniciou-se com 0,1 µg·g⁻¹ do veneno (em massa de tolueno), aumentando a quantidade gradualmente, nas mesmas proporções, até que o sistema fosse inativado por completo. A massa adicionada corresponde exatamente a mesma quantidade em partes por um milhão de partes (ppm) do solvente utilizado. O contaminante também foi adicionado, em quantidade específica de 0,1 µg·g⁻¹, a alguns sistemas *Dual-shell*.

4.4. Caracterização dos catalisadores suportados e encapsulados

4.4.1. Porosimetria de nitrogênio

As isotermas de adsorção de N₂ foram obtidas utilizando um equipamento Micromeritics TriStar II 3020. As amostras foram pré-tratadas a 70 °C, por 24 h, sob vácuo

para garantir a completa desgaseificação. A superfície específica foi determinada utilizando o método de Brunauer-Emmet-Teller (BET), a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ na faixa de $0,01 < P/P_{\text{atm}} < 0,35$. O diâmetro médio de mesoporos e a distribuição dos mesmos foi calculada utilizando o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH), considerando a isoterma de adsorção. O volume de microporos foi calculado usando o *t-plot* e modelos de isotermas de Harkins e Jura.

A análise de microporos foi realizada em equipamento Micromeritics Tristar II Kr 3020. As isotermas de adsorção (60 pontos em média) e dessorção (40 pontos em média) foram obtidas na temperatura de ebulição do nitrogênio. Houve preparação prévia dos sistemas a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob vácuo, por 30 ou 150 h. As superfícies específicas foram estimadas usando-se o método BET e a distribuição de tamanho de poros, usando-se o método DFT (*Density Functional Theory*) e o método de Horvath-Kawazoe (H-K)¹⁰².

4.4.2. Espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS)

Os experimentos de SAXS foram conduzidos nas linhas de luz D2A e D11A do Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS, Campinas, Brasil) utilizando um comprimento de onda $\lambda = 1,488\text{ nm}$. O feixe de raios X foi monocromado com o uso de monocromadores de silício. O feixe foi colimado utilizando um conjunto de fendas definidas pela geometria dos orifícios. O feixe incidente foi detectado por duas distâncias distintas entre amostra e detector (491 e 1605 mm) para aumentar o alcance do vetor de espalhamento q ($q = (4\pi/\lambda) \times \sin \theta$; $2\theta =$ ângulo de espalhamento). As amostras secas foram fixadas entre duas lâminas adesivas de fita tipo Kapton[®], e o feixe colimado de raios X foi incidido através de uma câmara que continha o suporte de aço inoxidável com a amostra.

Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente. Behenato de prata em pó foi utilizado como padrão para calibrar a distância entre amostra e detector, a inclinação do detector e a posição do feixe incidente. Correções de transmissão, corrente negra e lâmina de fita Kapton[®] foram realizadas nas imagens 2D antes de processar novos dados. A média para o padrão de espalhamento isotópico foi radialmente calculada.

Análises dos dados de SAXS foram realizados utilizando o algoritmo Irena, código desenvolvido para o software matemático Igor Pro (WaveMetrics, Portland, EUA)¹⁰³. Um ajuste unificado de multiníveis foi utilizado para descrever dois ou três níveis da organização estrutural evidentes nos dados de espalhamento. No modelo sobre o qual foi

arquitetado o algoritmo Irena, o espalhamento fornecido por cada nível estrutural é definido pela soma do modelo exponencial de Guinier e limitado estruturalmente por uma cauda representada pela lei de potência. Uma equação geral representando um número finito i de níveis pode ser escrita como consta na eq. 1^{104,105}:

$$I(q) = \sum_{i=1}^n G_i \exp\left(\frac{-q^2 R_{g_i}^2}{3}\right) + B_i \exp\left(\frac{-q^2 R_{g_{(i+1)}}^2}{3}\right) \times \left[\frac{\left(\operatorname{erf}\left(\frac{q R_{g_i}}{\sqrt{6}}\right)\right)^3}{q} \right]^{P_i} \quad (\text{eq. 1})$$

onde n é o número de níveis estruturais observados, G é a constante de Guinier, R_g é o raio de giro, e B é uma constante específica do espalhamento representado pela lei de potência, que é definida pelo expoente de decaimento P .

Identificadas correlações esféricas entre partículas em um mesmo nível, a correção da intensidade com a interferência das partículas vizinhas é efetuada a partir da eq. 2^{104,105}.

$$I(q)_{\text{com interferência}} = \frac{I(q)}{(\mathbf{1} + \mathbf{Viz} \times f(q, dc_i))}; \mathbf{Viz} = \mathbf{8} \times \frac{V_s}{V_o} \quad (\text{eq. 2})$$

onde Viz é o número de vizinhos e representa um fator de empacotamento referente ao preenchimento de uma camada. Viz é um parâmetro de correção do modelo unificado relacionado ao volume sólido da própria partícula esférica (V_s) e ao volume ocupado por essa esfera no espaço (V_o). Quanto maior o valor de Viz , maior é a interferência e, por isso, mais correlacionado está o sistema no nível avaliado. $f(q, dc_i)$ é a função de amplitude da esfera para correlações esféricas (com interferência das partículas vizinhas). dc é a distância de correlação de uma cama ou partícula i em relação à outra. Viz e dc são parâmetros do modelo de correção da intensidade, válido apenas para esferas cujas interações entre partículas ocorrem no mesmo nível^{104,105}.

4.4.3. Espectroscopia reflectiva total atenuada de infra-vermelho com transformada de Fourier (ATR-FTIR)

As medidas de infravermelho foram realizadas em espectrômetro Bruker ALPHA-P FTIR, utilizando reflexão total atenuada (*Attenuated Total Reflection* – ATR) em um diamante de salto único. A resolução espectral foi de 4 cm^{-1} com aquisição de 32

varreduras. A faixa de varredura foi de 500 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹ em modo de absorvância. Os sistemas catalíticos pulverizados foram medidos uma vez sem impregnação e duas vezes impregnando-se a superfície com por gotejamento da acetona sobre o sistema. Um curto período de tempo foi intencionalmente deixado entre a adição da acetona e a medida, para promover a máxima interação entre acetona e superfície do sistema catalítico.

4.5. Caracterização dos polímeros sintetizados

As massas molares e a distribuições de peso molecular foram determinadas utilizando Cromatógrafo de Permeação em Gel (GPC) a altas temperaturas da marca Waters, modelo CV plus 150C, equipado com detector viscosimétrico e três colunas tipo Styragel HT (HT³, HT⁴ e HT⁶E) cujo limite de exclusão é de 1 × 10⁷ para o poliestireno. O solvente empregado foi o 1,2,4-triclorobenzeno a um fluxo de 1 cm³ min⁻¹, e as análises foram realizadas a temperatura de 140 °C. As colunas foram calibradas com polietilenos e polipropilenos lineares de baixa densidade e poliestireno, cuja distribuição de massa molar é padrão. M_w é determinado através dos parâmetros de Mark-Houwink (K = 0,000406; α = 0,725; para T = 140 °C). A deconvolução do conjunto de dados se deu através do modelo de distribuição de Flory¹⁰⁶. O ponto de fusão (T_f) e cristalinidade (χ_c) do polímero foram determinados num equipamento de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) da marca TA, modelo DSC 2920, conectado ao Integrador Térmico 5000 e calibrado com índio, utilizando uma taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹ na faixa de 0 a 160 °C. Dois ciclos de aquecimento-resfriamento foram realizados; o primeiro tem objetivo de apagar a memória residual mecânica e história térmica dos polímeros, o segundo foi utilizado para a análise das propriedades térmicas descritas e cujos resultados foram reportados. O nível de cristalinidade foi determinado pela relação expressa na eq. 3:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad (\text{eq. 3})$$

Onde ΔH_m é a entalpia de fusão da amostra (calculada pela área sob a curva endotérmica do perfil reportado pelo DSC) e ΔH_m⁰ é a entalpia de fusão de uma amostra de polietileno 100 % cristalina, geralmente empregada¹⁰⁷ com o valor de 4,1 kJ·mol⁻¹, correspondendo a cerca de 293 J·g⁻¹.

4.6. Tratamento estatístico e modelagem computacional

4.6.1. Tratamento estatístico aplicado às caracterizações

Os resultados experimentais apresentados ao longo do estudo foram tratados estatisticamente através dos métodos de correlação paramétrico de Pearson (r_p) e não-paramétrico de Spearman (r_{sp}) utilizando o software SPSS[®]. Processou-se a análise através da comparação de todos os dados *versus* todos. Correlações entre as variáveis consideradas relações fortes foram aquelas cujo coeficiente (r_p ou r_{sp}) foi superior a $\pm 0,7$. Foram julgadas significantes as correlações (positivas ou negativas) ao nível de $**p < 0,01$ ou $*p < 0,05$. O teste de hipóteses de Mann-Withney^{108,109} para dados não-paramétricos foi utilizado para averiguar diferenças significantes entre variáveis de conjuntos independentes de sistemas catalíticos distintos.

4.6.2. Modelagem computacional de orbitais moleculares

Um apêndice (ANEXO 8.1) foi adicionado mostrando a quantificação teórica da energia referente aos orbitais moleculares e potenciais eletrostáticos de espécies de metais de transição possíveis de existirem na rede de sílica, calcado em trabalhos prévios e rotinas computacionais comumente aplicadas a óxidos de cromo¹¹⁰, molibdênio¹¹¹ e tungstênio^{112,113}. Foi empregada versão de avaliação do software GAUSSIAN[®], utilizando método *ab-initio*, ao nível de cálculo DFT/B3LYP/SDD. O método funcional híbrido B3LYP^{114,115} (que combina argumento da teoria de Hartree-Fock com argumento da teoria do funcional de densidade — DFT), aliado ao conjunto base SDD^{116,117} foi satisfatoriamente empregado a baixo custo computacional e sem registro de erro para calcular a energia dos orbitais de fronteira dos íons Zr^{4+} , Si^{4+} , Cr^{6+} , Mo^{6+} e W^{6+} . A interpretação das propriedades de dureza (η) e moleza (σ) das espécies computadas e diferenças no efeito da desativação por acetona em cada espécie foi efetuada a partir do conceito de ácidos e bases duros e moles de Pearson (HSAB)¹¹⁸⁻¹²¹. O método semiempírico PM3^{122,123} foi empregado na determinação de entalpias de formação e energias de orbitais de fronteira de moléculas com sistemas de ligação π em orbitais “p”.

Espera-se, com este apêndice, motivar trabalho futuro mais acurado envolvendo a natureza do sítio ácido e a atividade dos sistemas catalíticos testados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. A natureza dos sistemas heterogêneos suportados, encapsulados e *Dual-Shell*

As propriedades investigadas dos sistemas catalíticos suportados por *grafting*, mistos encapsulados, sistemas com dupla camada (*Dual-Shell*), bem como dos sistemas catalíticos homogêneos (Cp_2ZrCl_2 e $(\text{nBuCp})_2\text{ZrCl}_2$) estão explicitadas nos subitens seguintes. A alínea 5.1.1 trata do comparativo entre sistemas enxertados sobre sílica comercial e os sistemas mistos encapsulados. A partir desse estudo, houve a expansão do conceito de sistemas encapsulados para sistemas em duas camadas, estruturalmente modificados, dos quais se trata na alínea 5.1.2 foram averiguadas as relações entre microestrutura e textura do suporte e as propriedades térmicas e de dispersão de massas dos polímeros obtidos com os sistemas catalíticos sintetizados.

5.1.1. Sistemas catalíticos suportados por *grafting* e mistos encapsulados

5.1.1.1. *Atividade dos sistemas catalíticos*

A Tabela 5 mostra a atividade resultante das polymerizações utilizando os sistemas suportados por *grafting* (GS) e os sistemas mistos encapsulados (NH), comparativamente ao sistema catalítico homogêneo (Cp_2ZrCl_2), que foi empregado em cada cápsula.

Tabela 5. Atividade catalítica dos sistemas GS e NH na polymerização.

Sistema	Atividade ($\times 10^2 \text{ kg}_{\text{PE}} \cdot \text{mol}_{\text{Zr}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)
Cp_2ZrCl_2	18
GS	10
GS-(W+Zr)	8
GS-W	—
NH	1
NH-W	16
NH-Mo	11
NH-Cr	5

$[\text{Zr}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Al}/\text{Zr}] = 500$; $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$; $V = 0,15 \text{ L}$ (tolueno);
 $t = 0,5 \text{ h}$; $P = 1 \text{ bar}$ (etileno).

Os sistemas heterogeneizados em sílica (Tabela 5) resultam em valores de atividades inferiores ao do homogêneo. Esse comportamento deve-se aos seguintes eventos: **(i)** nem todas as espécies geradas na superfície são necessariamente ativas, comparativamente ao sistema homogêneo, onde espera-se que todas sejam potencialmente ativas^{6,92}. **(ii)** a própria superfície representa impedimento estérico ao desempenhar o efeito de ligante volumoso, restringindo o acesso do monômero aos sítios ativos, efeito inexistente no sistema homogêneo¹²⁴.

Dentre os sistemas heterogêneos, observa-se uma dependência entre a rota de imobilização e a atividade catalítica, de forma que as diferenças entre GS e NH podem ser atribuídas à forma de imobilização do metaloceno. Para NH, sítios ativos oclusos na estrutura da sílica, durante a síntese sol-gel não-hidrolítica, podem vir a impedir a interação com o cocatalisador para formar o complexo ativado MAO-Cp₂ZrCl₂. Conseqüentemente, a atividade do sistema NH é mais baixa. Existe, não apenas um menor número de sítios disponíveis, como, provavelmente, há também menor capacidade do catalisador de incorporar novas unidades monoméricas à cadeia do polímero a cada alquilação.

Comparativamente, dois sistemas contendo tungstênio, porém sintetizados por rotas diferentes, também apresentam diferenças na atividade. NH-W é mais ativo que GS-W, porque este sistema, ao contrário daquele, foi obtido por adição concomitante de sal de W e Cp₂ZrCl₂. Nessa circunstância, é possível que ambos os componentes compitam pelos grupos silanóis desestabilizados do suporte e, quando a sílica é lavada, há propensão do material não reagido ser lixiviado da superfície de sílica. Diferente é, pois, a estrutura de NH-W, cuja imobilização do metaloceno se dá por aprisionamento e não há etapa de lavagem. Logo, não pode haver efeito de lixiviação.

O comportamento natural dos elementos Cr, Mo e W, conforme descrito no ANEXO 8.2, mostra que há excelente integração das espécies desses metais com sílica e silicatos. Não há dúvida de que Cr, Mo ou W incorporados à sílica modificam-na estruturalmente¹⁷ e lhe atribuem a seguinte ordem de atividade: NH-W > NH-Mo > NH-Cr ≫ NH. Os metais tornam o centro ativo mais eletrofílico pela criação de sítios ácidos de Lewis por causa da maior atividade dos mesmos em comparação com o sistema NH. Cabe salientar que o sistema GS-W não se mostrou ativo, porém foi mantido no escopo do trabalho na tentativa de buscar características estruturais, morfológicas ou texturais que o distingam dos demais sistemas e justifique sua inatividade.

A Tabela 5 mostra, portanto, que modificações a que a estrutura de sílica é submetida alteram a atividade, evidenciando a dependência desta com a natureza do suporte, conforme relatado para sistemas semelhantes suportados em sílica^{5,6,125}.

5.1.1.2. Propriedades texturais e morfológicas

Os sistemas submetidos à análise de Porosimetria de nitrogênio resultaram em isotermas características agrupadas em dois conjuntos distintos, conforme mostrado na Figura 1.

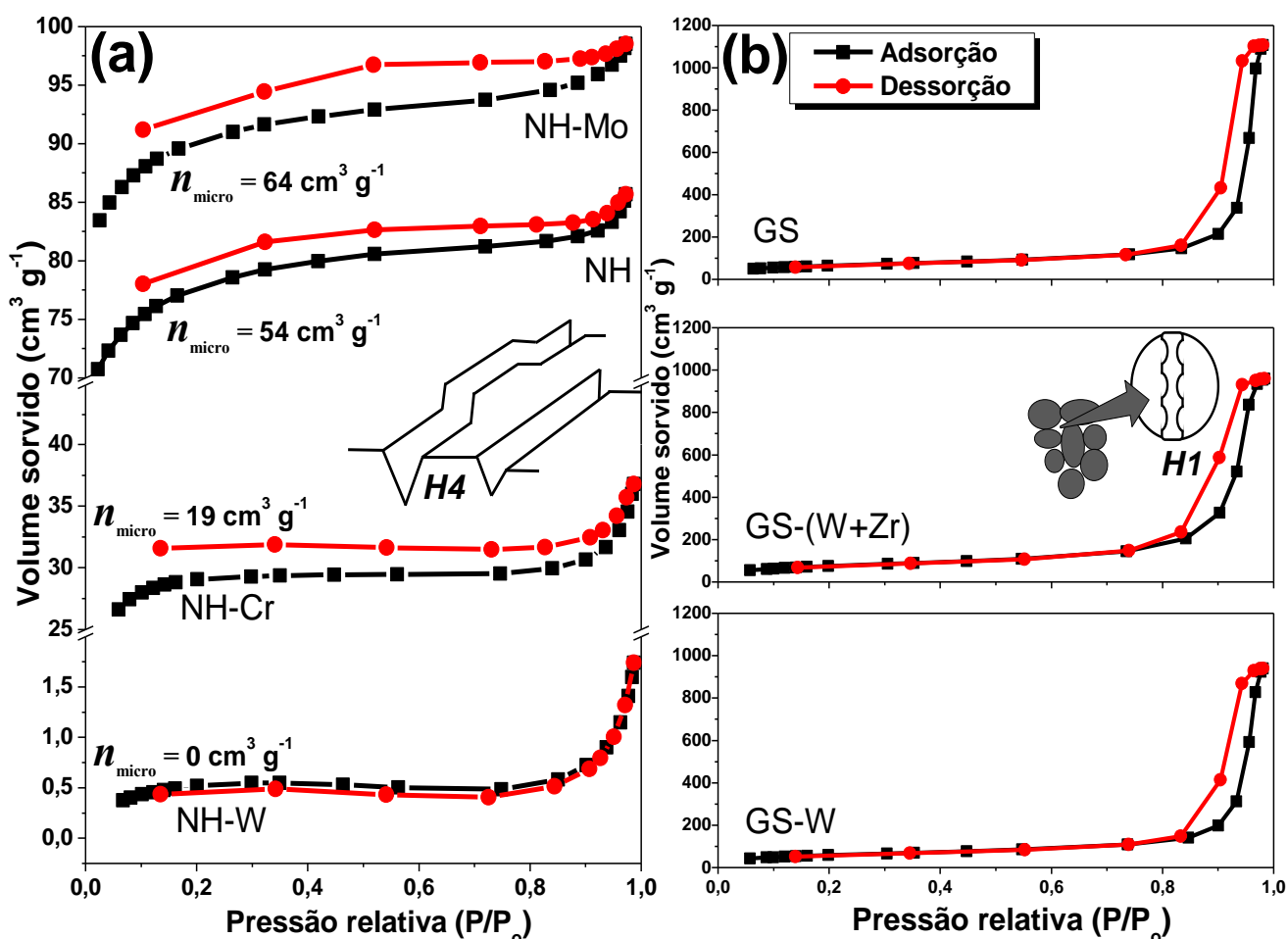


Figura 1. Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 : na coluna (a) estão os sistemas NH (encapsulados) e na coluna (b) os sistemas GS (suportados). O detalhe em cada coluna é uma ilustração de como se entende a geometria do poro segundo a forma das histereses.

O primeiro conjunto (Figura 1a) é composto somente pelos sistemas NH e podem ser classificadas como isotermas intermediárias entre os *Tipos I e II* de acordo com a classificação BDDT¹²⁶. As isotermas do *Tipo II* costumam ser atribuídas a sólidos não-

porosos ou macroporosos*. No entanto, o platô formado na faixa de P/P_0 de 0,2 a 0,8 assemelha-se muito àquele existente em materiais microporosos, cujo perfil típico é atribuído à isoterma do *Tipo I*. Não há como, de fato, categorizar, de forma absoluta, determinadas amostras, ao passo que os próprios autores das classificações^{126,127} afirmam a existência das características de um tipo de isoterma em outra (tal como o patamar de saturação comum às isotermas do *Tipo II* e *Tipo IV*). Observa-se, portanto, que o sistema assemelhar-se-á à isoterma do *Tipo I* variando do sistema $NH-W > NH-Cr > NH \cong NH-Mo$, essa é a mesma ordem cujo diâmetro de poros (D_p) diminui (formação dos microporos), com o conseqüente aumento na superfície específica (Tabela 6) devido à maior exposição de área. Essa hipótese é plausível com o aparecimento das histereses de adsorção nos sistemas descritos na ordem supracitada. As histereses que se estendem até as mais baixas pressões atingíveis, tais como aquelas observadas na Figura 1a, são forte indicativo da presença de microporos na amostra e estão associadas ao intumescimento de poros de paredes não-rígidas ou ao aprisionamento da molécula sonda em poros que possuem diâmetros aproximadamente iguais a do adsorvato. A recomendação da IUPAC¹²⁷ para a atribuição da forma da histerese é *H4*, uma vez que a faixa de P/P_0 em que visualiza-se a mesma é superior a 0,7, possuindo uma forma horizontal e paralela. A classificação *H4* é um caso extremo de forma atribuído a poros estreitos em fenda, cujo diâmetro pode ser inferior a 1,3 nm¹²⁷.

Considerando a plausibilidade da existência de microporos, a Figura 1a mostra o aumento da capacidade de microporos (n_{micro}) como parâmetro de comparação entre os sistemas, calculada pela diferença entre a capacidade de retenção do sólido (n_m^{BET})[†] e o conteúdo da monocamada, externa aos microporos, obtido pelo método “*t-plot*”, cuja curva foi definida pela equação de Harkins e Jura, conforme os critérios de Rouquerol *et al.* e a recente orientação da IUPAC^{128,129}. É notável que NH, NH-Cr e NH-Mo possuem significativa capacidade de microporos, não podendo ser negligenciada. É, então, confirmada a interpretação para a histerese contínua até as mais baixas pressões nesses sistemas. O sistema NH-W, bem como os sistemas GS possuem toda capacidade de

* A IUPAC recomenda classificar o tamanho dos poros em: macroporos (poros cuja largura excede 50 nm); mesoporos (poros com largura entre 2 nm e 50 nm) e microporos (poros de dimensões inferiores a 2 nm)¹²⁷.

† A capacidade de retenção do sólido, obtida pelo ajuste do intervalo aplicado ao modelo BET (n_m^{BET}) é devidamente proporcional à superfície específica (S_{BET}), porém representa mais adequadamente a superfície dos sistemas contendo microporos por ser conceitualmente mais próxima da realidade física de estruturas com tal textura, representando a capacidade de retenção bastante energética do sólido frente ao adsorvato considerado^{128,129}.

microporos muito reduzida ($n_{\text{micro}} \leq 5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), conforme a Tabela 6, e pode ser, portanto, desprezada.

O segundo conjunto (Figura 1b) é formado unicamente pelos sistemas GS, que apresentam isotermas do *Tipo IV*, que, de acordo com a BDDT¹²⁶ é típica de materiais mesoporosos. O resultado condiz com a classificação da sílica comercial (Sylopol 948[®]) utilizada para o suporte do zirconoceno³⁷. Para a IUPAC¹²⁷, a forma da histerese se enquadra na classificação *H1*, outro extremo da categorização proposta, uma vez que o intervalo de P/P₀ que apresentam as curvas está em cerca de 0,2, caracterizando uma forma mais vertical e paralela do laço. *H1* é associado aos canais e fendas existentes devido à aglomeração de material esférico compacto relativamente uniforme¹²⁷. Portanto, a mesoporosidade destes sistemas advém da relação interpartículas. Como todos os materiais desse conjunto apresentaram perfis semelhantes, é possível inferir que praticamente não houve alteração da estrutura e distribuição de poros nesses sistemas pós-*grafting*, apesar de haver diferenças entre as propriedades texturais dos sistemas (vide Tabela 6).

Tabela 6. Parâmetros texturais dos sistemas avaliados por Porosimetria de N₂.

Sistema	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	n_m^{BET} (cm ³ g ⁻¹) CPTP	D _{p(BJH)} (Å)	V _{p(BJH)} (cm ³ g ⁻¹)	n_{micro} (cm ³ g ⁻¹) CPTP
GS	233	53	297	1,7	5
GS-(W+Zr)	274	63	208	1,5	0,1
GS-W	215	49	265	1,5	0
NH	264	67	32	0,030	54
NH-W	2	0,5	305	0,0020	0
NH-Mo	304	78	33	0,030	64
NH-Cr	99	26	84	0,020	19

A Tabela 6 mostra que o volume de poros (V_{p(BJH)}) é extremamente afetado pelo método de imobilização do metaloceno, sendo que sistemas NH possuem baixíssimo volume de poros em comparação aos sistemas GS, de modo geral. Além disso, observa-se que o diâmetro de poros (D_{p(BJH)}) é menor para os sistemas NH (que possuem microporos), exceto para NH-W; e é superior à 200 Å para os sistemas GS. A análise posterior de microporos, onde as amostras são submetidas à fisissorção de nitrogênio a pressões muito baixas (Figura 2), confirma que o diâmetro médio de poros (BJH) dos sistemas NH é menor que o diâmetro de poros dos sistemas GS, com atualização para o sistema NH-W (que passa de 305 para 34 Å) e o sistema NH (que passa de 32 a 500 Å).

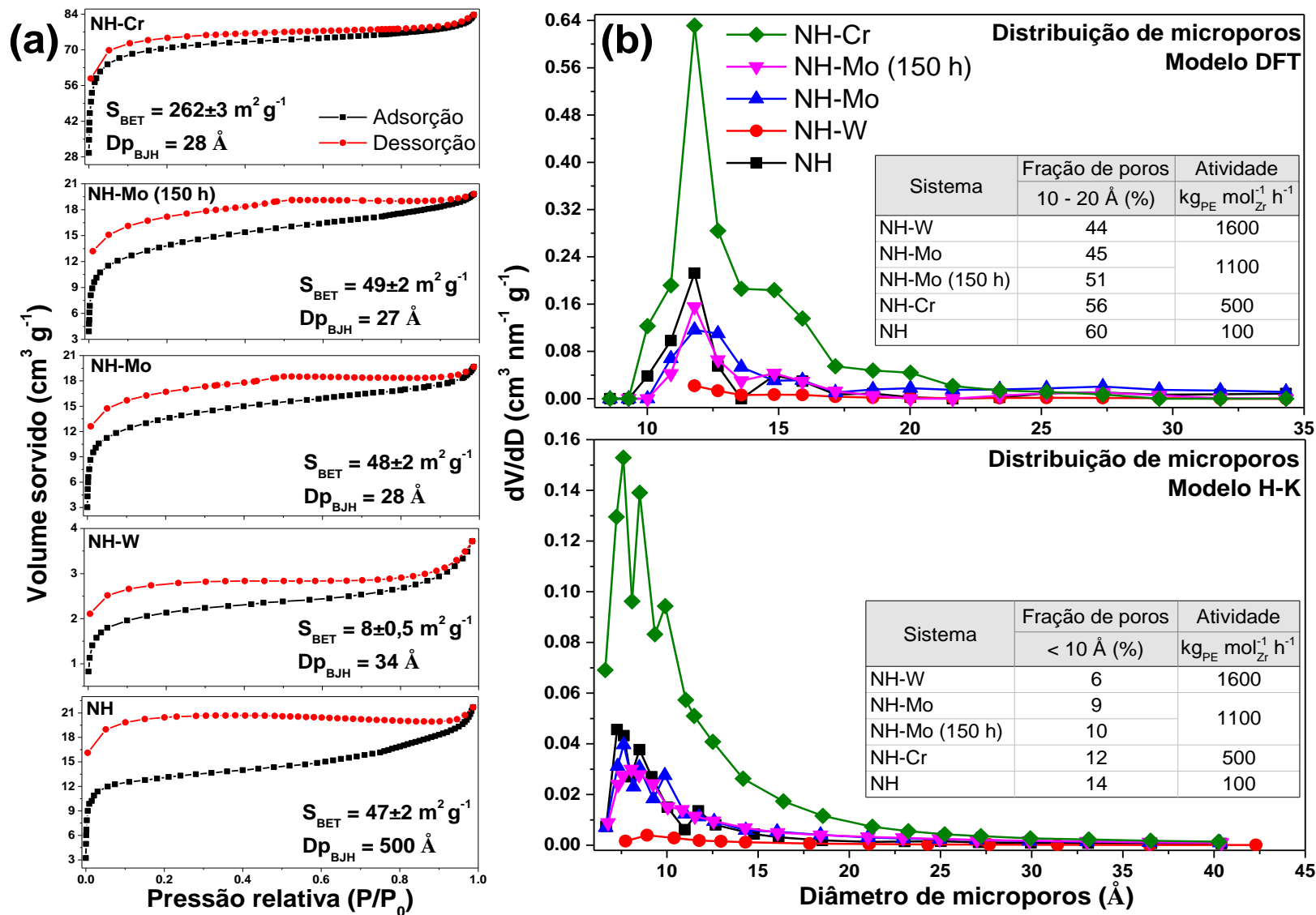


Figura 2. (a) Isotermas de fisissorção de N₂ e (b) distribuição de microporos dos sistemas contendo W, Mo e Cr.

A porosimetria de nitrogênio para determinação de microporos exige pressões muito mais reduzidas que uma checagem de rotina da textura da amostra, empregando-se muito mais pontos de adsorção e dessorção que uma análise convencional, como pode ser visto na Figura 2a. O processo aumenta o tempo de análise, no entanto torna a determinação mais acurada. Isto significa, por exemplo, que algumas variáveis podem sofrer alteração, tais como a superfície específica, que é corrigida para valores menores nos sistemas NH e NH-Mo e para valor maior no sistema NH-Cr, permanecendo quase invariável para NH-W. O diâmetro médio de poros para os sistemas NH-W, NH-Mo e NH-Cr é de 30 Å, sendo o diâmetro de poros de NH 500 Å. No entanto, como o volume médio de poros adsorvido na região de mesoporos (BJH) é bastante baixo (em torno de $0,0200 \pm 0,0004 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) o diâmetro de poros na região de 20 a 500 Å é quase negligenciável e responsável pelas discrepâncias, nesse diâmetro de poros, observadas em ambas as porosimetrias de N₂.

Observação importante é o fato de NH-W possuir superfície específica muito reduzida ($2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Este sistema permanece com superfície específica bastante diminuta quando repetida a porosimetria de N₂, com mais pontos de fisissorção, sobre a mesma amostra ($8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). O resultado indica que a porosidade do sistema NH-W é muito limitada, podendo ser considerado sistema não-poroso, e, portanto, a superfície saturada com o zirconoceno está totalmente exposta ao cocatalisador e monômero, o que leva este sistema a uma atividade maior que a dos demais sistemas mistos encapsulados.

De forma geral, a superfície específica dos sistemas NH é baixa ($< 50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), exceto para NH-Cr, cuja área é superior a $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A forma das isotermas (Figura 2a), sem que as curvas de adsorção e dessorção se encontrem, é indicativo da microporosidade dos sistemas pelo efeito de enchimento dos poros, seguido de uma condensação do nitrogênio, ocluindo-o nos poros. Durante a dessorção, volumes maiores do que os adsorvidos saem dos poros, pois referem-se à fração do volume ocluídos nos poros¹²⁷.

O sistema NH-Mo foi submetido à cerca de 150 h de desgaseificação a 70 °C, sob vácuo, para garantir a total remoção de material adsorvido nos poros, pois apresentou anomalias, tais como volatilização de material durante a etapa de pré-tratamento e um ombro singular em relação aos demais sistemas na isoterma de dessorção a $P/P_0 = 0,5$. No entanto, a S_{BET} e a distribuição média de poros (BJH) permanecem similares, mesmo após um longo período de pré-tratamento, o que sugere que períodos superiores a 30 h não removem voláteis a ponto de alterar a superfície específica do sistema. Houve diferenças na distribuição de microporos de NH-Mo ao aumentar-se o período de pré-tratamento do sistema. Foi observado aumento de 13 % na fração de poros menores de 20 Å, indicativo

de que poros muito pequenos necessitam bastante tempo para serem desgaseificados, em virtude do efeito de condensação irreversível nessas estruturas¹²⁷. O resultado também corrobora a microporosidade dos sistemas sintetizados pelo método não-hidrolítico.

A distribuição de poros dos sistemas (Figura 2b) indica concentração de poros de 12 Å pelo método DFT e, em menor quantidade, poros de 8 Å pelo método H-K.

Os sistemas apresentam uma fração de pelo menos 50 % dos poros na região de microporos (poros < 20 Å), se for considerada a área parcial da curva de distribuição de cada método pela soma da área total nas curvas dos métodos H-K, DFT e BJH. Da mesma forma, determinou-se a fração de poros situada entre 10 e 20 Å pelo método DFT e a fração de poros menores que 10 Å utilizando a geometria de poros em fenda de Horvath-Kavazoe (Figura 2b), o que possibilitou estabelecer um paralelo com a atividade dos sistemas.

Verificou-se que os sistemas contendo menor fração de microporos (NH-W e NH-Mo) são mais ativos que os sistemas cuja fração de microporos de 10 a 20 Å situa-se acima de 50 % e a fração de microporos menores que 1 Å é superior à 10 % (NH-Cr e NH). Tal constatação, como observado por Silveira *et al.*¹³⁰, sugere que a presença de obstáculos na superfície do sistema heterogêneo, gerados pelo aumento da fração de microporos, dificulta a difusão dos reagentes aos sítios ativos, reduzindo a atividade.

5.1.1.3. Microestrutura por espalhamento de raios X

A técnica de Espalhamento de Raios X em Baixos Ângulos (SAXS) é útil para elucidar estruturas em multiescala de partículas cuja geometria seja fractal^{*131,132} e a estrutura tenham dimensões coloidais[†] (entre um e mil nanômetros)^{104,133}. Tanto

* Fractais são estruturas geométricas complexas sem possibilidade de descrição pela geometria Euclidiana (clássica), que considera comprimento, área e volume. Possuem padrões de autossimilaridade que se propagam iterativamente, ao infinito, conforme se modifica a escala cujo fractal é analisado. A simetria do objeto pode ser determinística (ao saber exatamente o processo que gera o padrão) ou estocástica (quando a estrutura é produzida por uma distribuição de pontos situados randomicamente no espaço). A dimensão fractal representa a fração ou grau de ocupação do espaço, portanto, objetos sólidos podem constituir-se de fractais de massa, de superfície e, menos comumente citado, de poros. Processos que evoluem no tempo podem gerar fractais de tempo^{131,132}.

† O intervalo angular de espalhamento observável de estruturas de tamanho coloidal é pequeno porque suas dimensões são imensamente grandes comparada ao comprimento de onda de raios X. Sabe-se que os raios X são principalmente espalhados pelos elétrons, portanto, um espalhamento de raios X a baixos ângulos é observado em amostras que possuem regiões de dimensão coloidal que apresentem densidade eletrônica heterogêneas^{104,133}.

catalisadores a base de sílica comercial Sylopol[®], funcionalizada por *grafting*, quanto os sistemas a base de sílicas mistas foram submetidas à análise da microestrutura através da técnica de SAXS. O perfil de intensidade de espalhamento de raios X é determinado experimentalmente por um vetor de transferência de momento no espaço recíproco (q), cujo gráfico $I(q) \times q$ gera os perfis típicos visualizados na Figura 3 para os sistemas investigados.

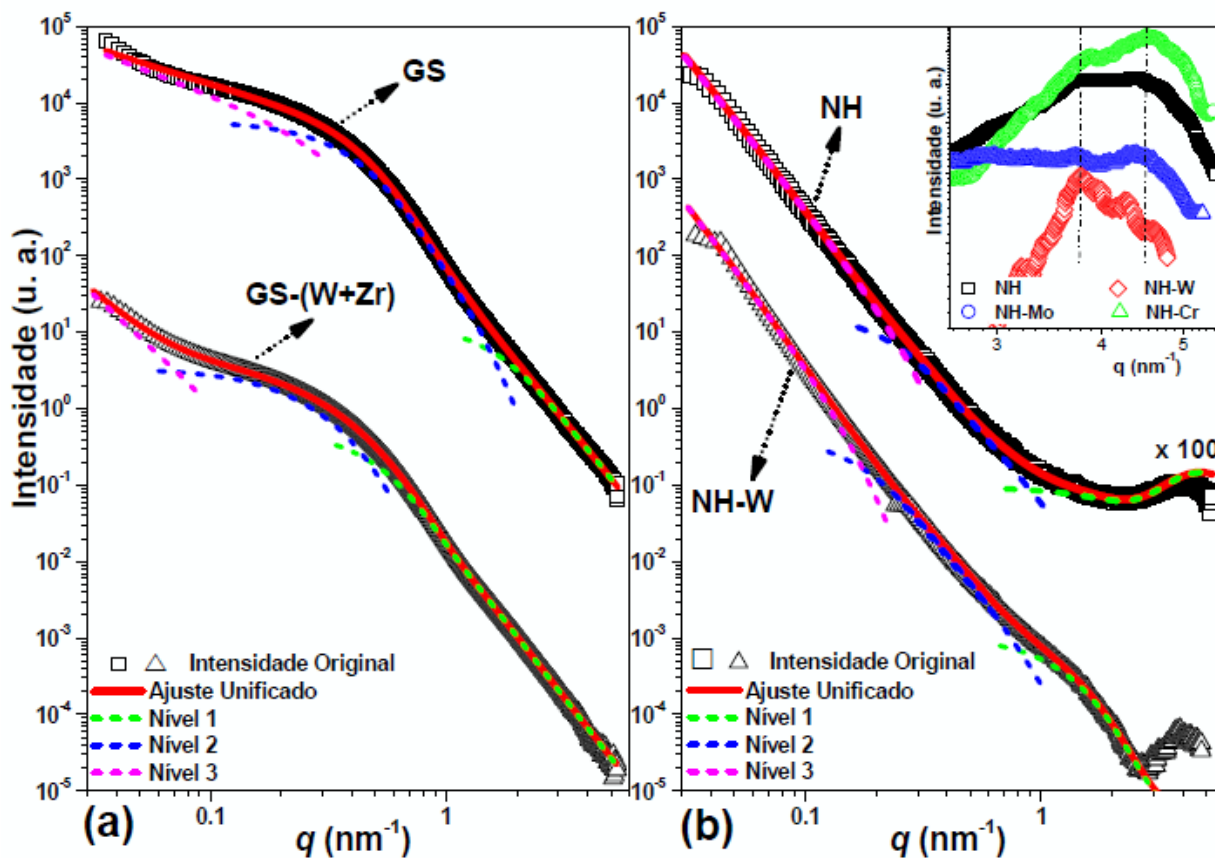


Figura 3. Perfis de SAXS típicos de sistemas catalíticos obtidos por (a) *grafting* – GS e (b) sol-gel não-hidrolítico – NH. Em ambos os casos com (Δ) e sem (\square) tungstênio na estrutura. O detalhe em (b) é uma ampliação do gráfico na região do primeiro nível hierárquico, contendo as curvas suavizadas de todos os sistemas NH testados.

É possível observar que os sistemas suportados (Figura 3a) e encapsulados (Figura 3b) apresentam estrutura hierárquica composta de três níveis de organização dentro da escala de medida. O comportamento se repete para todos os sistemas heterogêneos sintetizados. Os sistemas NH apresentam uma forte correlação entre as partículas primárias que não é observada nos sistemas GS. O efeito é devido à presença das partículas vizinhas que influencia o espalhamento e permite estimar a distância média (d_s) entre elas e a partícula primária utilizando o vetor de espalhamento máximo ($q_{máx}$) da região do

máximo de espalhamento ($I(q)_{máx}$) com a relação¹³³: $ds = 2\pi/q_{máx}$. O detalhe na Figura 3b é uma ampliação suavizada^{*134,135} das curvas de SAXS, dos sistemas encapsulados (NH), na região do primeiro nível hierárquico, o qual apresenta o ombro indicativo da correlação supracitada.

A organização dos níveis na região de Guinier permite estimar o Rg_1 , que dá informações sobre partículas primárias; essas, por sua vez, estão relacionadas com a formação dos poros em óxidos mistos à base de sílica¹⁷. Assumindo o modelo unificado¹³³, que parte de esferas, Rg é um parâmetro dessas partículas esféricas proporcional ao raio da partícula ou agregado (Rp) que pode ser estimado por $Rp = \sqrt{5/3} \times Rg$. Portanto Rp_1 é o raio das partículas primárias e Rp_2 é o raio das partículas ou agregados do segundo nível. A estrutura dos aglomerados de partículas pode ser determinada através da análise do expoente da lei-de-potência ($I \propto q^{-P}$), que é a dimensão fractal obtida pelo ajuste das curvas de espalhamento de cada sistema. Se $1,0 < P < 3,0$, as partículas daquele nível apresentam um agregado fractal de massa. Quando $3,0 < P < 4,0$, os agregados do referido nível possuem geometria de fractal de superfície (partículas densas com alta rugosidade). Entretanto, no caso de $P = 4,0$, o nível relacionado tem um núcleo denso e uma superfície uniforme^{36,105}. Da mesma forma que ocorre com o raio para cada nível, tem-se que P_2 é a dimensão fractal do segundo nível e P_3 é a dimensão fractal do terceiro nível de agregação.

Nota-se que o deslocamento observado para a amostra NH-W, no detalhe da Figura 3b, reflete uma brusca diferença na distância média das partículas primárias nesse sistema em relação aos demais sistemas NH. Esse comportamento parece refletir na atividade, explicando por que é o mais ativo dentre os sistemas heterogêneos testados. Talvez, a distância auferida pelo sistema para suas partículas primárias tenha possibilitado melhores difusões e maior acesso do monômero aos sítios ativos do catalisador Cp_2ZrCl_2 .

A afirmação exige uma modelagem mais precisa, conseguida através dos parâmetros de distância de correlação (d_c) das partículas primária e seu número de vizinhos (Viz) (cujo valor é indicativo da intensidade de correlação das partículas – quanto maior o valor deste parâmetro, mais correlacionado é o sistema). A Figura 4 mostra como a curva ajustada

* Para melhor identificar o $q_{máx}$ e o deslocamento, para menores valores de q , ocorrido no sistema NH-W as curvas foram suavizadas utilizando a rotina de Savitzky-Golay¹³⁴ com a média em uma janela de 44 pontos e um polinômio de segunda ordem. O processo de suavização da curva tem sido recentemente aplicado em estudos envolvendo a técnica de SAXS¹³⁵.

modela mais adequadamente os dados experimentais dos sistemas NH, NH-W, NH-Mo e NH-Cr.

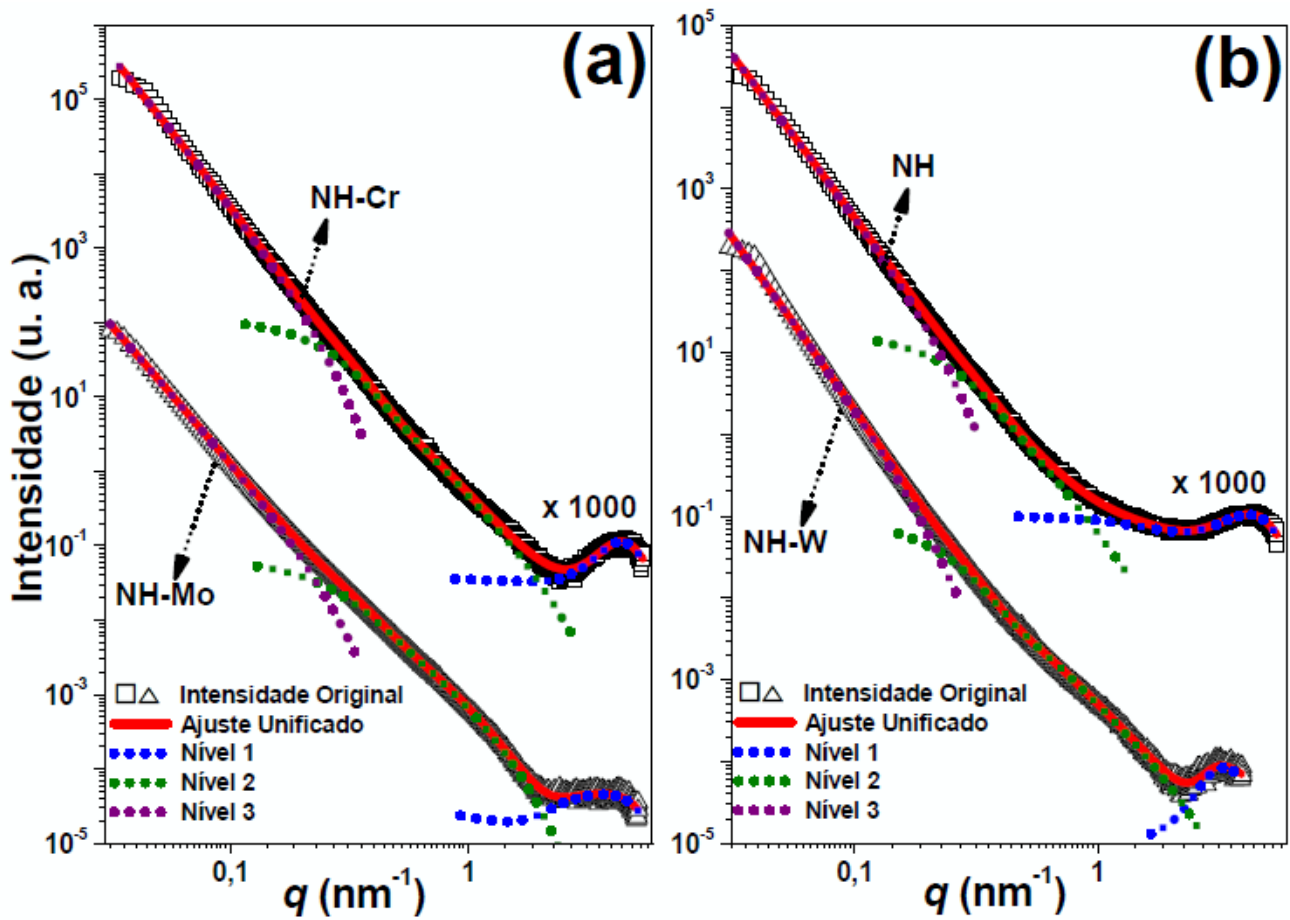


Figura 4. Perfis de SAXS utilizando modelo correlacionado para (a) NH-Cr e NH-Mo e (b) NH-W e NH.

A Tabela 7 mostra todos os parâmetros extraídos da modelagem dos perfis de SAXS utilizando o modelo unificado e modelo unificado corrigido pela interferência de correlação das partículas primárias em comparação com valores de atividade. Nota-se que, salvo algumas atualizações, os valores concordam entre modelo unificado e modelo unificado de correlação, indicando que se trata de um fino ajuste da curva modelada.

Tabela 7. Parâmetros dos perfis ajustados de SAXS em três níveis de agregação levando em consideração um modelo não-correlacionado e um correlacionado para sistemas mistos encapsulados.

Sistema	Atividade ^a (kg _{PE} mol _{Zr} ⁻¹ h ⁻¹)	SAXS						
		Nível 1			Nível 2		Nível 3	
		Rp ₁ (nm)	d _s (nm)	SSA ₁ (cm ² cm ⁻³)	P ₂	Rp ₂ (nm)	P ₃	
GS	1000	1,43	—	122×10 ³	4,0	6,04	1,2	
GS-(W+Zr)	800	4,73	—	27	2,4	10,10	2,8	
GS-W	—	0,74	—	8	3,8	6,44	1,1	
NH	100	0,77	1,4	—	3,6	9,53	3,9	
NH-W	1600	1,94	1,7	—	3,6	13,48	4,0	
NH-Mo	1100	1,02	1,4	—	3,0	8,43	3,7	
NH-Cr	500	2,03	1,4	—	3,9	25,45	3,7	

SAXS (Modelo correlacionado)								
		Rp ₁ (nm)	d _c (nm)	Viz	SSA ₁ (cm ² . cm ⁻³)	P ₂	Rp ₂ (nm)	P ₃
NH	100	1,12	1,1	3,6	64	3,5	9,30	3,8
NH-W	1600	0,74	1,6	4,9	206	2,7	8,73	4,0
NH-Mo	1100	1,38	1,1	4,0	22	2,8	7,92	3,7
NH-Cr	500	0,93	1,2	4,3	93	3,2	9,25	4,0

^aObtida a partir da razão da massa produzida de polímero pela quantidade molar de Zr imobilizado no sistema catalítico e pelo tempo de operação do reator em pressão atmosférica;

Rp_n = Raio da partícula do enésimo nível de agregação; P_n = dimensão fractal do enésimo nível; d_s = distância média entre partículas (primárias); d_c = distância de correlação; Viz = n° de vizinhos; SSA_n = superfície específica das partículas da enésima camada (P~4).

A distância de correlação entre as partículas primárias (d_c) é bastante significativa para NH-W em comparação com os demais sistemas correlacionados (Tabela 7), bem como o número de vizinhos, o que demonstra que este é o sistema de partículas mais correlacionadas. Estes parâmetros, além da elevada superfície específica (SSA₁), podem justificar a maior atividade do sistema NH-W. Entretanto, a mais baixa SSA₁ dentre todos os sistemas é de GS-W e pode estar relacionada à inatividade deste sistema, pois indica obstrução de canais que geram a superfície de contato do sítio ativo com o monômero, dificultando, inclusive, a fragmentação do sistema durante a polimerização².

Uma característica relevante é de que os sistemas GS-(W+Zr), NH-W e NH-Mo possuem uma estrutura fractal de massas no segundo nível de estruturação hierárquica (P₂ < 3) e mantêm-se com as mais elevadas atividades dentre os sistemas que contém sítios ácidos de Lewis e sistemas correlacionados (NH). Esta constatação parece indicar uma

relevância das propriedades do segundo nível de estruturação hierárquica e o favorecimento da difusão dos reagentes em estruturas mais rugosas desse nível de fractalidade.

Percebe-se, da Tabela 7, que os sistemas GS tendem a $P_2 > P_3$, de forma que as partículas do primeiro nível tendem a estruturarem-se em fractais de superfície no nível subsequente e estas partículas, por sua vez, tendem a agregar-se exclusivamente em fractais de massa no último nível, concordando com o maior volume de poros da Tabela 6. Já os sistemas NH tendem a $P_2 < P_3$, de forma que as partículas do primeiro nível tendem a estruturar-se em fractais de superfície no nível subsequente e manter-se com esta estrutura, porém mais densa e menos rugosa, no último nível de organização, concordando com os baixos volumes de poros expressos na Tabela 6.

As correlações estatísticas significantes, paramétrica e não-paramétricas, possíveis dos dados da Tabela 7, estão graficamente expressas na Figura 5.

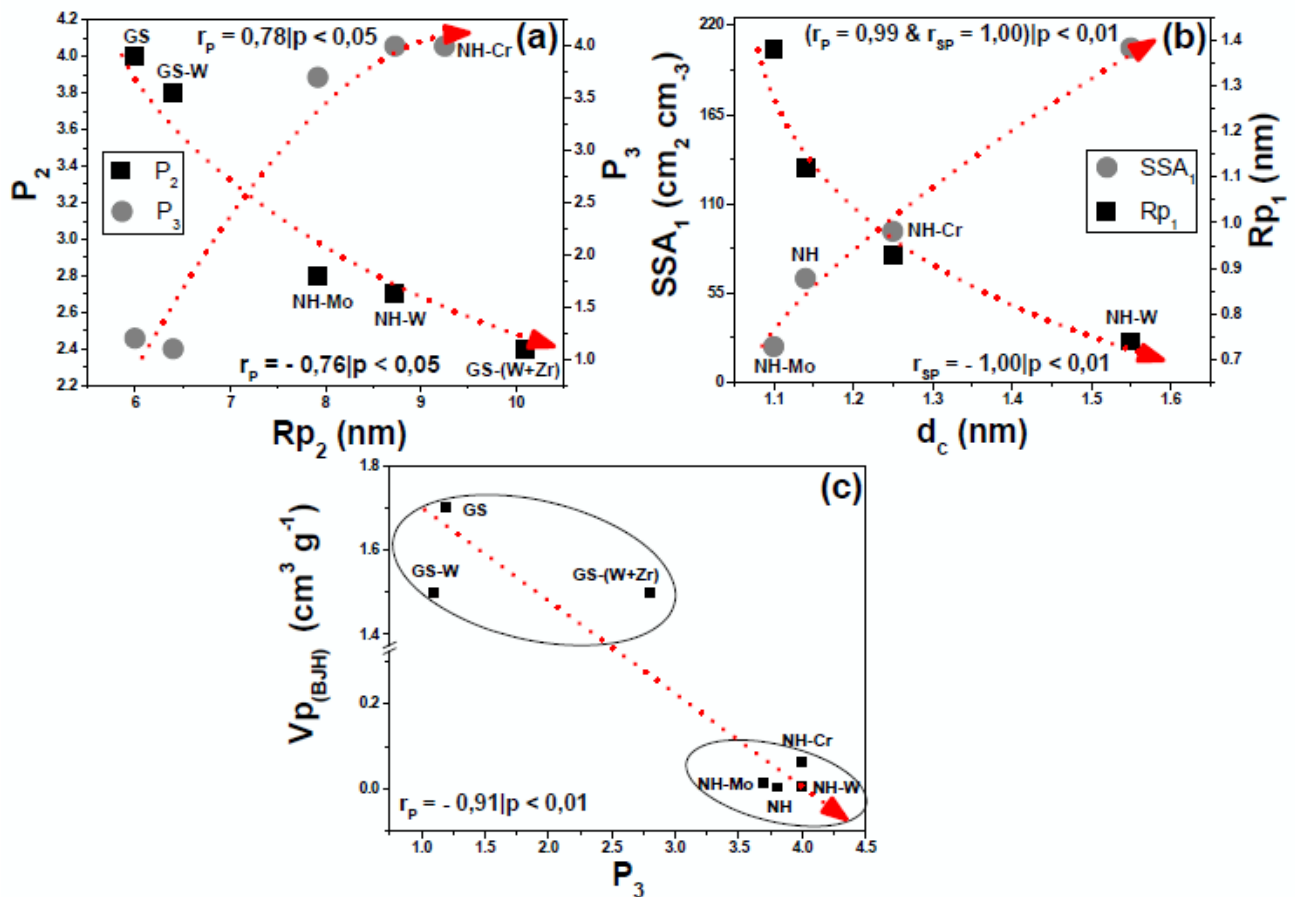


Figura 5. Correlações de Pearson e Spearman significantes entre variáveis com (a) Raio de partículas, (b) distância de correlação entre partículas e (c) dimensão fractal.

Uma correlação negativa foi observada entre R_{p2} e P_2 e uma correlação positiva entre R_{p2} e P_3 (Figura 5a). O significado para o comportamento observado é de que sistemas com partículas no segundo nível hierárquico de raios maiores possuem uma estrutura mais rugosa e menos regular. No entanto, em um nível hierárquico subsequente, partículas de raios maiores no nível anterior tendem a formar estruturas mais densas e regulares. A distância de correlação (d_c) está negativamente relacionada ao raio das partículas do primeiro nível (Figura 5b), sugerindo que sistemas correlacionados possuem partículas mais distantes umas das outras devido ao menor raio de suas partículas. Os espaços entre as partículas pode ser o responsável pelo aumento da superfície específica do primeiro nível hierárquico, levando à correlação fortemente positiva entre d_c e SSA_1 .

As duas regiões distintas para sistemas GS e NH, assinaladas na Figura 5c, levam a uma correlação fortemente negativa entre P_3 e $V_{p(BJH)}$. P_3 refere-se à dimensão fractal do mais alto nível hierárquico de agregação e, portanto, o mais próximo da escala de medida sensível à Porosimetria de N_2 , indicando que quanto mais densas e menos rugosas são as partículas dos sistemas, menos volume adsorverão e, conseqüentemente, menor será o volume dos poros, pois são mais rasos em materiais lisos. Lembrando que os valores de P aumentam com a prevalência de partículas densas e pouco rugosas e diminuem com o aumento da rugosidade e colapso da estrutura.

São observados indícios de adensamento do sistema, que acompanha redução no volume de adsorção e aumento do valor de P_3 . Por interpolação, os sistemas com maior R_{p2} devem ter sua capacidade de adsorção reduzida pela redução da porosidade. A propensão à maior atividade de alguns sistemas correlacionados NH (NH-W e NH-Mo) é possível através da fractalidade de massa da estrutura em algum dos níveis hierárquicos do sistema.

5.1.1.4. *Efeito da natureza do suporte sobre as características do polímero*

Os sistemas catalíticos mistos afetam as propriedades dos polímeros obtidos a partir deles. A Figura 6 ilustra a relação entre a atividade catalítica na polimerização do etileno, o percentual de cristalinidade (após eliminação da memória térmica do polímero) e massa molar dos polietilenos resultantes. Os sistemas foram comparados entre si e com sistemas obtidos por *grafting*.

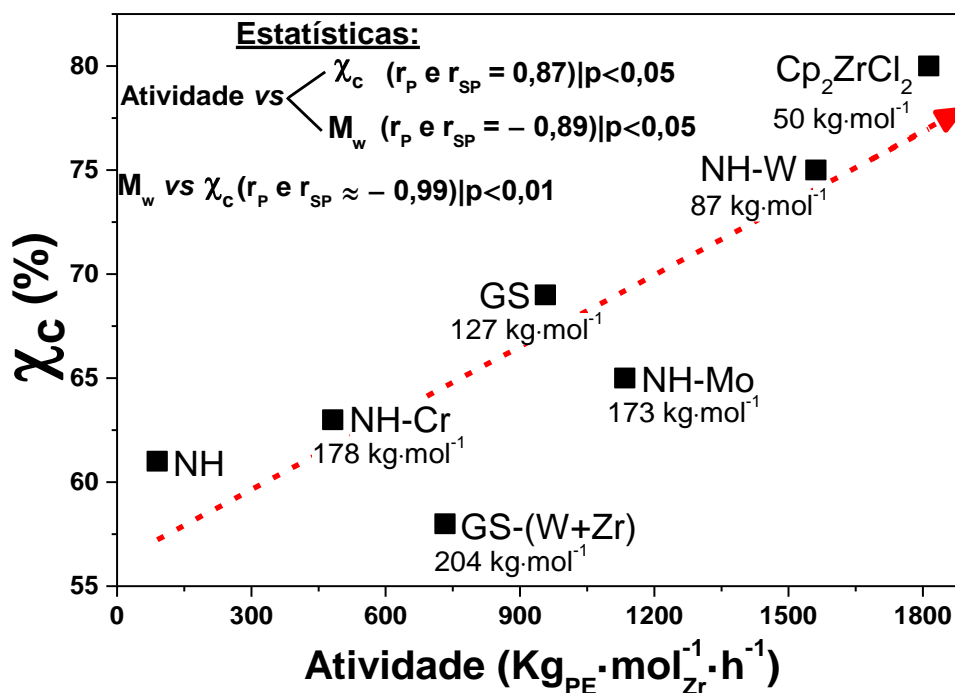
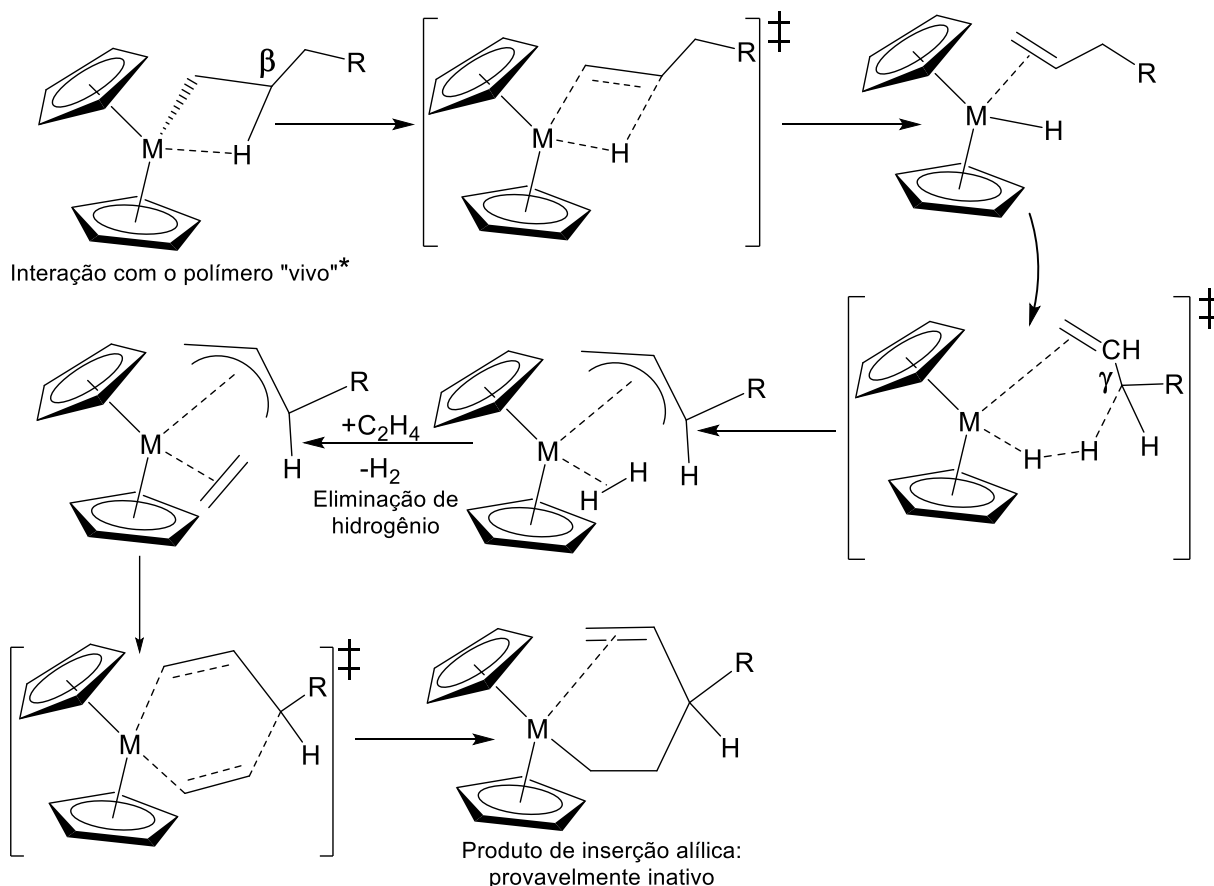


Figura 6. Tendências para o percentual de cristalinidade (χ_c) e massa molar (M_w) versus atividade na polimerização do etileno.

De acordo com a Figura 6, os sistemas catalíticos pouco ativos tendem a produzir polímeros com percentual de cristalinidade menor (χ_c), bem como massas molares médias (M_w) mais elevadas. Fisch *et al.*^{1,40} observou que a superfície de sílica afeta o centro catalítico durante as etapas de crescimento da cadeia polimérica, o que gera polímeros, produzidos por sistemas imobilizados, com maior massa molar em comparação àqueles polímeros produzidos por sistemas homogêneos. Desta forma, não é descartado que a morfologia do sistema heterogêneo encapsulado é responsável pela disponibilidade controlada do metaloceno no meio reacional, de forma que o metaloceno fica disponível aos poucos, após a fragmentação exercida por pressão do monômero no interior da partícula de sílica. O evento de fragmentação explica por que, apesar da baixa superfície específica, os sistemas mantêm atividade (mesmo que reduzida em comparação com sistemas homogêneos) e possuem maior massa molar, ao coibir as reações de terminação por β -eliminação.

É conhecida a tendência de catalisadores mais ativos produzirem polietilenos com M_w baixa, tipicamente atribuída às reações de transferência de cadeia que determinam a massa molar dos polímeros^{136,137}. Os catalisadores mais ativos interagem com maior número de cadeias poliméricas crescentes, pois, ao gerar, *in situ*, quantidades maiores de H_2 pela eliminação de hidrogênio- β , indicam a formação de mais da espécie alílica inerte,

que prejudica o mecanismo de crescimento da cadeia^{68,138}. O Esquema 25 mostra o mecanismo de geração de hidrogênio pelo processo de ativação alílica durante a polimerização de olefinas com metallocenos.



*O centro ativo metálico interage com o polímero vivo, isto é, com a cadeia do polímero em crescimento.
M = Zr, Hf, Ti

Esquema 25. Mecanismo de geração de hidrogênio pelo processo de ativação alílica durante a polimerização de olefinas com metallocenos (adaptado de Margl *et al.*¹³⁸ e Bashir *et al.*⁶⁸)

A formação do fragmento alílico ocorre através de um processo de β -eliminação, pelo qual um átomo de hidrogênio da cadeia em crescimento é abstraído pelo metal para formar uma espécie de olefina de hidreto metálico. Subsequentemente, um dos átomos de hidrogênio γ da cadeia, terminada em radical vinil, é trazido para a vizinhança do hidreto por uma rotação da cadeia que lhe é permitida devido à baixa barreira energética. O γ -hidrogênio é abstraído para formar uma espécie de di-hidrogênio alílico. O ligante di-hidrogênio pode, subsequentemente, ser ejetado do centro metálico, dando origem a uma espécie alílica "nua", que também pode provocar a inserção de uma nova molécula do monômero (no caso, eteno).

O produto de inserção alílico pode ser inerte em relação a propagação adicional, uma vez que contém uma terminação vinílica π -complexada. Essa saturação coordenativa do centro metálico pode impedir uma complexação adicional do monômero e, assim, a propagação da cadeia em não mais do que alguns passos de inserção adicionais¹³⁸.

Por outro lado, os catalisadores menos ativos possuem centros metálicos que interagem com uma pequena quantidade de cadeias poliméricas em crescimento e geram menos hidrogênio molecular, portanto, as cadeias não são clivadas do centro ativo e a quantidade de polímero produzida possui maior M_w ⁶⁸. O efeito explica a menor massa molar para GS, NH-W e Cp_2ZrCl_2 , respectivamente. Maiores valores de massa molar foram observados para GS-(W+Zr) e NH-Cr, que são sistemas de baixa atividade. Apesar da atividade de NH-Mo ser comparável à atividade de NH-W, são obtidos polietilenos com maior M_w , o que pode ser devido a efeitos sinérgicos entre a complexa estrutura da sílica e a natureza volátil do próprio precursor $MoCl_5$.

Apesar do efeito da massa molar, cuja cadeias maiores tendem a apresentar baixa cristalinidade, a pouca atividade também significa um baixo rendimento, implicando maior importância da quantidade do catalisador presente na massa produzida, que pode atuar como carga de um compósito no produto polimérico final. Vários estudos com semelhantes materiais¹³⁹⁻¹⁴¹ reportam perda de cristalinidade pela presença de sólido poroso inorgânico no polímero (da mesma forma que ocorre na Figura 6), cuja porosidade prejudica a formação de regiões mais ordenadas na massa produzida de polímero.

A Tabela 8 mostra resultados da caracterização dos polímeros produzidos pelos diferentes sistemas quanto à massa molar ponderal média (M_w) e o índice de polidispersão (PDI) dos polietilenos, além da atividade catalítica expressa para cada sistema testado. Sistemas com atividade iguais ou inferiores a $100 \text{ kg}_{PE} \cdot \text{mol}_{Zr}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ não tiveram o produto polimérico analisado devido à carga mineral que impediu sua solubilização completa no solvente.

Tabela 8. Massa molar média e polidispersão dos polietilenos obtidos.

Sistema	Atividade (kgPE · mol _{Zr} ⁻¹ · h ⁻¹)	M _w (kg · mol ⁻¹)	PDI
Cp ₂ ZrCl ₂	1800	50	1,9
GS	1000	127	2,0
GS-(W+Zr)	800	204	2,4
NH	100	—	—
NH-W	1600	87	2,1
NH-Mo	1100	173	3,5
NH-Cr	500	178	2,9

Nos dados da Tabela 8, é observada uma tendência crescente para valores maiores de PDI nos catalisadores imobilizados. Examinando os sistemas obtidos por *grafting*, um grande número de grupos OH isolados, gerados por pré-tratamento térmico a 450 ° C, é capaz de produzir um conjunto mais uniforme de sítios ativos¹⁴², o que leva a uma menor polidispersão. Sistemas encapsulados mostram PDI próximo ao relatado na literatura para sílicas obtidas pelo método sol-gel não-hidrolítico^{18,23,38}. É possível que a heterogeneidade de superfície dos sistemas, causadas pelos ácidos de Lewis, sejam responsáveis pela maioria das diferenças na Mw entre os sistemas, apesar de um aumento menor no PDI indicar que a natureza única do zirconoceno é preservada em cada sistema isolado, principalmente para NH-W.

A temperatura de fusão dos sistemas GS e NH acompanha a massa molar e é tanto maior quanto maior é a massa molar ponderal média (M_w) e menos ativo tende a ser o catalisador (Figura 7a). Conforme referido, o efeito da atividade sobre a massa molar é explicado pelas reações de β-terminação em sistemas mais ativos. Contudo, a maior temperatura de fusão em polímeros de maior massa, gerados por sistemas de baixa atividade, pode ser explicada pela necessidade de maior energia (entalpia de fusão – ΔH_f) para a transição de fase de polímeros de massas maiores (Figura 7b), o que é esperado¹⁴³.

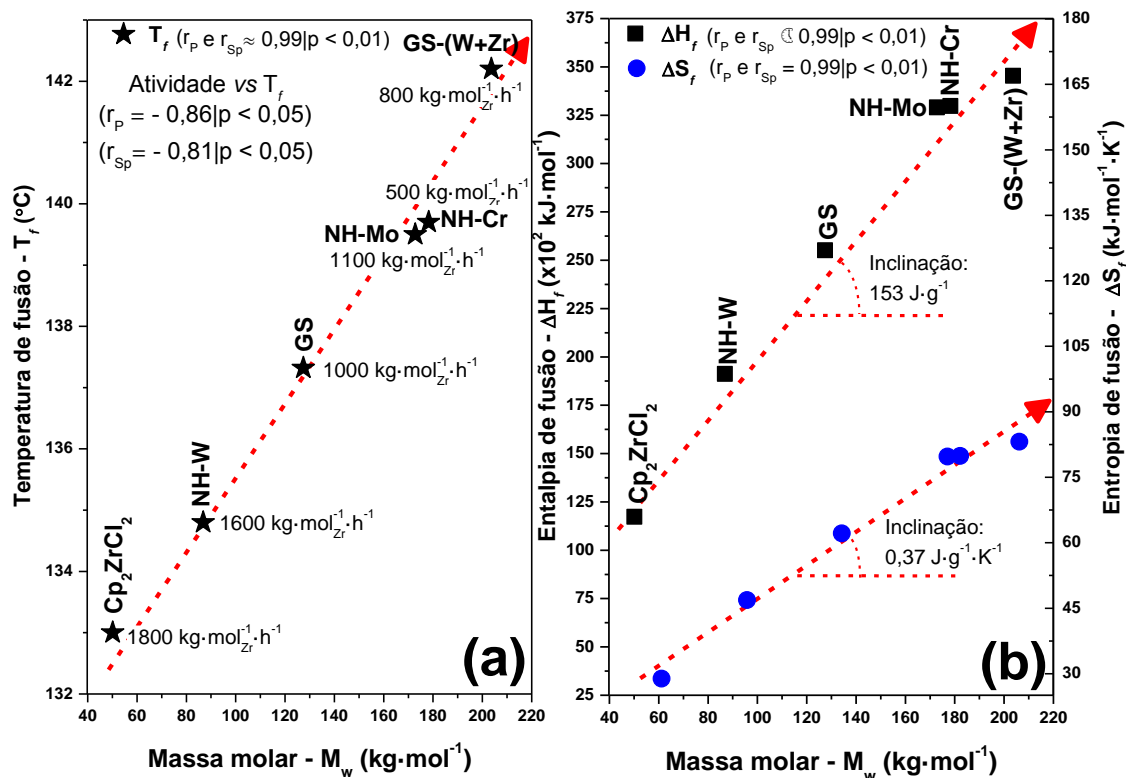


Figura 7. (a) Tendência da temperatura de fusão (T_f) e da atividade com a massa molar (M_w) e (b) tendência da entalpia de fusão molar (ΔH_f) e da entropia molar (ΔS_f) com a massa molar (M_w) dos sistemas enxertados (GS) e encapsulados (NH).

O efeito do aumento da massa molar dos polietilenos sobrepuja o efeito de redução da cristalinidade, que causa redução da temperatura de fusão devido ao aumento da entropia do processo térmico. A relação $T_f = \Delta H_f / \Delta S_f$, na condição de equilíbrio térmico, permite a determinação da entropia do evento térmico (ΔS_f) e o coeficiente angular (α) das curvas de ajuste aos dados da Figura 7 mostra a maior influência da entalpia sobre o evento entrópico ($\alpha_{\Delta H_f} \gg \alpha_{\Delta S_f}$), aumentando a T_f .

A menor atividade de sistemas catalíticos pode implicar em maior concentração do material constituinte do sistema catalítico presente no polímero produzido, o que pode contribuir para o aumento da T_f nos sistemas que apresentam reduzida atividade (tal como $T_{f(\text{GS}-(\text{W}+\text{Zr}))}(142 \text{ }^\circ\text{C}) > T_{f(\text{NH}-\text{W})}(135 \text{ }^\circ\text{C})$, cujas atividades de $\sim 800 \text{ kg}\cdot\text{mol}_{\text{Zr}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ para GS-(W+Zr) e $\sim 1600 \text{ kg}\cdot\text{mol}_{\text{Zr}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ para NH-W foram relatadas). Há, portanto, maior probabilidade de que haja parcela do produto da reação de polimerização confinado no interior dos poros de sílica. Como a sílica representa mais de 95 % da massa dos sistemas GS e de 70 a 83 % da massa dos sistemas NH, é possível que a propriedade refratária¹⁴⁴ ao calor do SiO_2 funcione como parede de contingência e retarde o efeito do aquecimento

sobre o polímero no interior do poro. Tal peculiaridade faz com que uma maior temperatura seja necessária para que haja a fusão do polietileno. Trata-se de um efeito que pode explicar a limitação da transferência de calor necessário ao processo térmico de amolecimento das cadeias e fusão da poliolefina.

A Figura 8 mostra a evolução das frações de massas poliméricas obtidas por cada sistema heterogêneo. A linha ruidosa de cor preta refere-se ao dado experimental. A linha vermelha, sobreposta à primeira, é a curva de ajuste e refere-se à soma dos elementos que compõem a curva experimental. As demais curvas referem-se às diferentes frações de massa molar que constituem o polímero. Quando identificadas essas frações, as cores variam de azul < magenta < verde < roxo para frações de menor a maior massa molar, respectivamente.

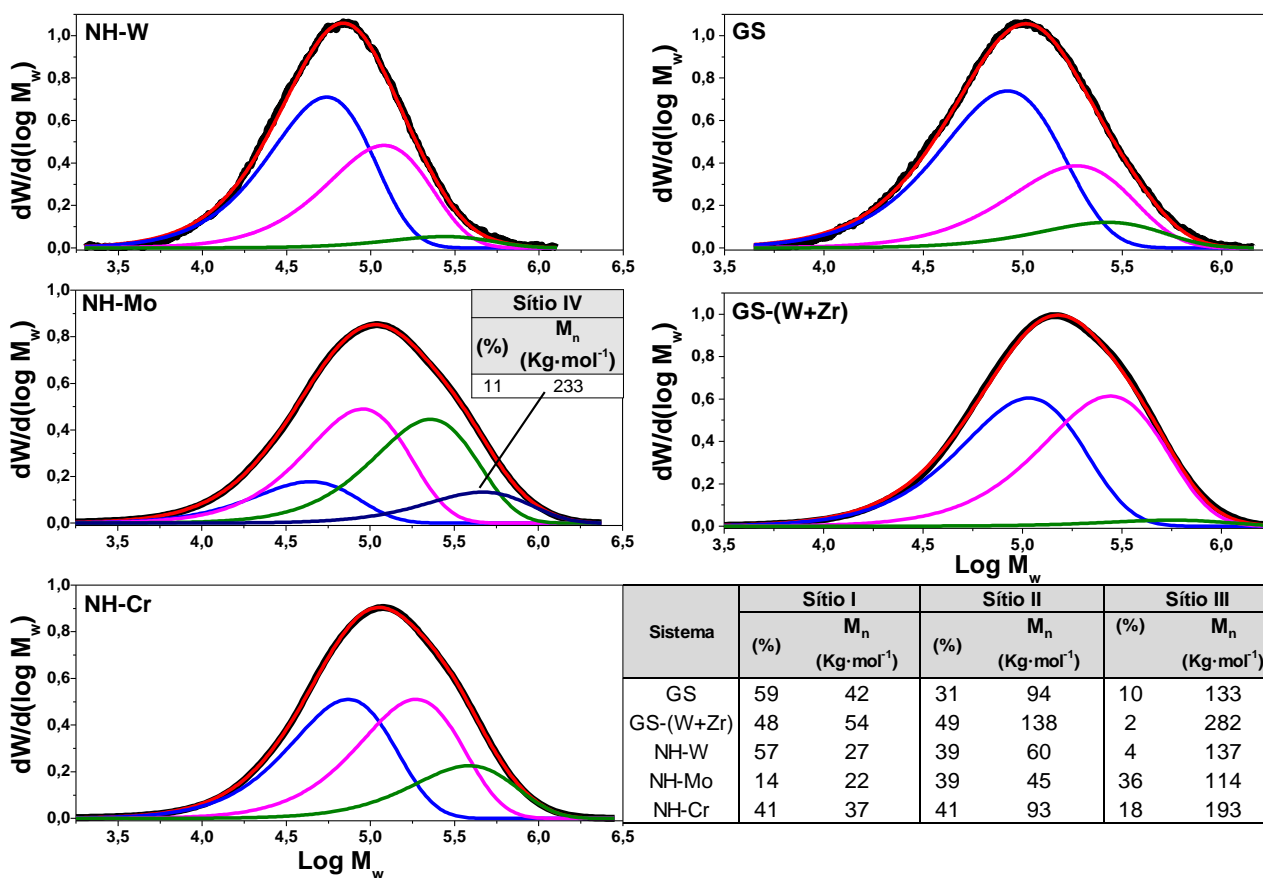


Figura 8. Deconvoluções em cromatogramas de GPC dos polímeros obtidos a partir de sistemas catalíticos enxertados e encapsulados.

A deconvolução do pico expresso no cromatograma, efetuada de acordo com metodologia no ANEXO 8.3, mostra a medida da distribuição das massas molares dos polímeros, cuja forma pode ser descrita como uma soma das distribuições de Schulz-Flory

estacionárias e se apresentar como uni, bi ou multimodal, dependendo dos valores do argumento central da classe de frequência máxima. O método proposto por Soares *et al.*¹⁴⁵⁻¹⁴⁷ permite a identificação de centros ativos até que se obtenha o menor erro residual para o ajuste da curva.

A massa molar dos polímeros, conforme pode ser visualizado na Figura 8, evolui em três frações distintas, significando que há, pelo menos três sítios ativos distintos operando de forma a produzir majoritariamente (57 %) polietilenos da menor massa molar no sistema NH-W (27 kg·mol⁻¹), em torno de 75 % de polietilenos de massa molar intermediária a elevada no sistema NH-Mo (45-114 kg·mol⁻¹) e, pelo menos, 82 % de polietilenos de pequenas a intermediárias massas molares para o sistema NH-Cr (37-93 kg·mol⁻¹). O efeito, no mínimo, ilustra um potencial de modulação da massa molar de polietilenos empregando determinado precursor de ácidos de Lewis. O sistema NH-Mo pôde ser deconvoluído em quatro frações, indicando que este é o sistema mais polidisperso, com atividade e M_w intermediárias entre as atividades e M_w dos sistemas NH-W e NH-Cr, atribuindo-lhe capacidade de tornar o sítio ativo eletrofílico o suficiente e morfologicamente capaz de coibir reações de terminação por β -eliminação.

Uma explicação para o comportamento de NH-Mo poderia residir nas propriedades eletrônicas intermediárias entre aquelas do W e Cr que o elemento Mo possui ao ocupar o quinto período da classificação periódica.

5.1.2. Sistemas catalíticos de sílicas híbridas em dupla camada – Dual-Shell

5.1.2.1. *Atividade dos sistemas catalíticos*

Os sistemas catalíticos sintetizados em dupla camada, isto é, nos quais submeteu-se o resultado do processo sol-gel realizado primariamente a uma nova etapa do mesmo processamento variando-se o organossilano utilizado ou o sal de metal, apresentaram as atividades resultantes de polimerizações elencadas na Tabela 9.

Tabela 9. Atividade catalítica dos sistemas *Dual-Shell* nas polimerizações.

Sistema	Atividade ($\times 10^2 \text{ kg}_{\text{PE}} \cdot \text{mol}_{\text{Zr}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)
$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2^*$	46
$(\text{nBuCp})_2\text{ZrCl}_2$	33
CpC_0	1
CpC_1	9
CpC_3	1
CpC_8	12
CpC_{18}	11
nBuCpC_8	2
$\text{CpC}_8 @ \text{CpC}_0$	5
$\text{CpC}_8 @ \text{CpC}_1$	14
$\text{CpC}_8 @ \text{CpC}_8$	12
$\text{CpC}_8 @ \text{CpC}_{18}$	16
$\text{CpC}_1 @ \text{nBuCpC}_8$	12
$\text{CpC}_{18} @ \text{CpC}_8$	13
$\text{CpC}_{18} @ \text{CpC}_8^{\text{W}}$	16

[Zr] = $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; [Al/Zr] = 500; T = 60 °C; V = 0,15 L (tolueno); t = 0,5 h; P = 1 bar (etileno).

*A atividade do sistema Cp_2ZrCl_2 flutuou entre 1800 e $4600 \text{ kg}_{\text{PE}} \cdot \text{mol}_{\text{Zr}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

As atividades dos sistemas *Dual-Shell* mostradas na Tabela 9 tem características semelhantes às atividades em polimerizações heterogêneas já reportadas no item 5.1.1.1, quando comparados com sistemas homogêneos, tais como, Cp_2ZrCl_2 e $(\text{nBuCp})_2\text{ZrCl}_2$. Os sistemas homogêneos foram empregados como controle para verificar a eficiência do sistema de polimerização frente às variáveis que afetam a reação, tais como, temperatura, reagentes, fluxo de eteno, além do layout do reator e ambiente de atmosfera inerte^{23,124,148,149}. Destarte, os sistemas *Dual-Shell*, tais como outros sistemas heterogêneos^{23,124,148}, possuem atividades inferiores às atividades dos sistemas homogêneos devido às espécies inativas geradas na superfície da sílica^{6,92} e ao efeito de ligante volumoso exercido pela sílica, que restringe o acesso do monômero aos sítios ativos¹²⁴.

Para os sistemas híbridos observa-se uma tendência de aumento da atividade com a variação do tamanho da cadeia de carbonos do organossilano, sendo o sistema CpC_8 um dos mais ativos e, por esse motivo, escolhido para compor a primeira camada da maioria

dos sistemas *Dual-shell*. Dentre os sistemas em duas camadas, CpC₈@CpC₁₈ é o mais ativo, posto que, a partir do resultado satisfatório obtido, promoveu-se as sínteses dos sistemas inversos CpC₁₈@CpC₈ e CpC₁₈@CpC₈^W para checagem de desempenho. O primeiro resultou em atividade pouco menor e o segundo, em atividade comparável a CpC₈@CpC₁₈. Um limite para a atividade de sistemas encapsulados nas condições de polimerização empregadas pode ser conjecturado, uma vez que os sistemas sintetizados anteriormente pelo método não-hidrolítico (ver item 5.1.1.1) apresentaram desempenho máximo igual aos sistemas mais ativos ora apresentados (1600 kg_{PE}·mol_{Zr}⁻¹·h⁻¹). A escolha de tungstênio para a geração de ácidos de Lewis na superfície da camada externa do mencionado suporte é devida à presença desse metal apresentar a melhor atividade dentre os precursores utilizados nos sistemas NH (item 5.1.1.1).

O sistema CpC₈@CpC₀ apresenta a menor atividade dentre as atividades dos sistemas *Dual-shell*. Fica evidente a necessidade de modificadores, tais como os organoalcoxissilanos, para maximizar a atividade dos sistemas, indicando que os espaçadores orgânicos cumprem papel fundamental no acesso do cocatalisador ao metaloceno e na dinâmica de difusão do monômero, na intrusão da olefina nos poros e subsequente fragmentação da partícula. Capeletti *et al.*²³ descreveram maior atividade para sistemas análogos a CpC₈, atribuindo o efeito à proteção dos sítios pelo silano e a uma melhor difusão do monômero pela rede de sílica. Barrera *et al.*⁵, ao comparar sílicas funcionalizadas com organossilanos de cadeia longa (C₁₈) e sílicas não-funcionalizadas (sílica nua), atribuíram o maior desempenho conferida à estrutura pela cadeia carbônica ao impedimento da desativação bimolecular do catalisador.

No sistema CpC₈@CpC₈ observa-se atividade idêntica àquela do sistema híbrido isolado (CpC₈) indicando que o sistema retém desempenho dos componentes da primeira camada e mantém ou incorpora algo do desempenho dos componentes da segunda camada – como ocorre para CpC₈@CpC₁ em que, isolados, CpC₈ e CpC₁ apresentam atividades inferiores ao sistema combinado *Dual-shell*. Isto também vale para nBuCpC₈, cuja troca de metaloceno reduziu consideravelmente a atividade (83 % inferior à atividade de CpC₈). Entretanto, CpC₁ combinado a este sistema produziu CpC₁@nBuCpC₈, que é quase 1 $\frac{1}{2}$ vezes mais ativo que CpC₁ e é 6 vezes superior à atividade de nBuCpC₈, isoladamente.

A atividade dos sistemas *Dual-shell* não representa médias das atividades dos sistemas originais, posto que suas atividades são sempre superiores às atividades dos sistemas escolhidos para formar as camadas isoladamente. Portanto, a combinação dos

sistemas em uma síntese iterada, produzindo duas camadas porosas, espaçadas com organossilanos, parece aumentar o desempenho em termos da atividade dos sistemas catalíticos.

5.1.2.2. Propriedades texturais e morfológicas

Foram avaliadas propriedades texturais e morfológicas de sistemas híbridos (CpC_x , $x = 0, 1, 3, 8$ ou 18) que serviram de estudo para a primeira camada da sequência de sistemas *Dual-Shell*, bem como as propriedades dos sistemas em dupla camada dispostas na Tabela 10. De forma geral, os sistemas apresentaram baixa superfície específica (S_{BET}) e baixo volume de adsorção ($V_{\text{p(BJH)}}$) na região de mesoporos (20 a 500 Å)¹²⁷, apesar do diâmetro médio de poros nessa região ($D_{\text{p(BJH)}}$) estar entre 35 e 120 Å para os sistemas avaliados – indicando a presença de mesoporos rasos.

Tabela 10. Propriedades texturais de sistemas híbridos e sistemas *Dual-shell*.

Sistema	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$D_{\text{p(BJH)}}$ (Å)	$V_{\text{p(BJH)}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
CpC ₀	21	119	0,0051
CpC ₁	300	39	0,070
CpC ₈	4	100	0,011
CpC ₁₈	4	121	0,013
CpC ₈ @CpC ₀	8	105	0,022
CpC ₈ @CpC ₁	9	110	0,025
CpC ₈ @CpC ₈	14	106	0,040
CpC ₈ @CpC ₁₈	6	105	0,017
CpC ₁ @nBuCpC ₈	3	63	0,0044
CpC ₁₈ @CpC ₈	31	54	0,035
CpC ₁₈ @CpC ₈ ^W	29	55	0,034

O Processo de síntese iterada tende a aumentar a superfície específica dos sistemas pois observa-se (Tabela 10) que os sistemas em dupla camada apresentam superfície específica maior que a primeira camada isolada (CpC₈), excetuando CpC₁@nBuCpC₈, cuja superfície específica é inferior a CpC₁. O diâmetro médio de poros dos sistemas CpC₈@CpC₀ e CpC₈@CpC₁₈ está entre o diâmetro de poros dos sistemas híbridos que os

compõe individualmente. Os sistemas $\text{CpC}_8@\text{CpC}_1$ e $\text{CpC}_8@\text{CpC}_8$ apresentam diâmetro médio de poros pouco superior ao diâmetro de poros dos sistemas híbridos que os compõem. Já os sistemas $\text{CpC}_{18}@\text{CpC}_8$ e $\text{CpC}_{18}@\text{CpC}_8^{\text{W}}$ possuem diâmetro médio de poros com cerca da metade do diâmetro de poros dos sistemas que os compõem. Aparentemente, os sistemas contendo na primeira camada CpC_1 ou CpC_8 tendem a manter ou aumentar em até 3 vezes o diâmetro de poros. No entanto, sistemas reversos, contendo CpC_{18} na primeira camada reduzem quase duas vezes o diâmetro de poros. A cadeia carbônica de 18 carbonos, recoberta por uma segunda camada parece ocluir os poros, diminuindo seu diâmetro, apesar de criar canais e orifícios que aumentam a superfície específica ($S_{\text{BET}} \approx 30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

O baixo volume adsorvido (média de $0,03 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) na região de mesoporos, tal como ocorre aos sistemas NH da Tabela 6, é indicativo de sólidos pouco porosos ou cuja adsorção ocorre em microporos, muito semelhante ao que sucede para sistemas NH, NH-W, NH-Mo e NH-Cr (item 5.1.1.2).

As isotermas de fisissorção de nitrogênio para sistemas híbridos e *Dual-shell* são apresentadas na Figura 9. Os sistemas híbridos (CpC_x , $x = 0, 1, 3, 8$ ou 18) podem ser classificadas como isotermas do *Tipo II* de acordo com a classificação BDDT¹²⁶, comum a sólidos não-porosos ou macroporosos. No entanto, a exemplo dos sistemas NH do item 5.1.1.2, o platô formado na faixa de P/P_0 de 0,2 a 0,8, apesar de menos pronunciado para os sistemas apresentados na Figura 9, assemelha-se muito àquele existente em materiais microporosos, cujo perfil típico é atribuído à isoterma do *Tipo I*. Observa-se, ainda, que os sistemas *Dual-shell* tendem a apresentar elementos das isotermas do *Tipo III*, tais como a curva convexa que não apresenta uma inflexão na parte inicial da faixa de pressões relativas (P/P_0), indicando que as interações entre as moléculas do adsorvato sobrepujam aquelas entre superfície e adsorvato – o que pode ser causado pela influência dos grupos orgânicos que modificam a polarizabilidade da superfície. Mais uma vez, não há como, de fato, categorizar de forma absoluta a que tipo de isoterma pertencem os sistemas.

Observando a primeira coluna da Figura 9, onde é possível comparar sistemas com organossilanos incorporados em ordem crescente da cadeia carbônica, verifica-se modificação da forma da isoterma com o tamanho ascendente da cadeia do organossilano. Em uma linha da Figura 9 também se observam diferenças nos perfis de isotermas, como na sequência CpC_{18} , $\text{CpC}_8@\text{CpC}_{18}$ e $\text{CpC}_{18}@\text{CpC}_8$, indicando que a textura e a interação do adsorvato com a superfície é alterada dependendo da ordem em que se encontram as acamadas dos sistemas. Já a incorporação de precursores de

tungstênio na camada externa parece não alterar significativamente a textura e a interação do adsorbato com a superfície pela semelhança dos perfis de isotermas de $\text{CpC}_{18}@\text{CpC}_8$ e $\text{CpC}_{18}@\text{CpC}_8^{\text{W}}$.

CpC_1 apresenta histerese com diferença real entre os ramos de adsorção e dessorção da isoterma (Figura 9) e, seguindo a recomendação da IUPAC¹²⁷, a atribuição da forma da histerese é *H4*, uma vez que a faixa de P/P_0 em que visualiza-se a mesma é superior a 0,7, com forma horizontal e paralela. A classificação *H4*, conforme mencionado, é um caso extremo atribuído a poros estreitos em fenda, cujo diâmetro pode ser inferior a 1,3 nm¹²⁷.

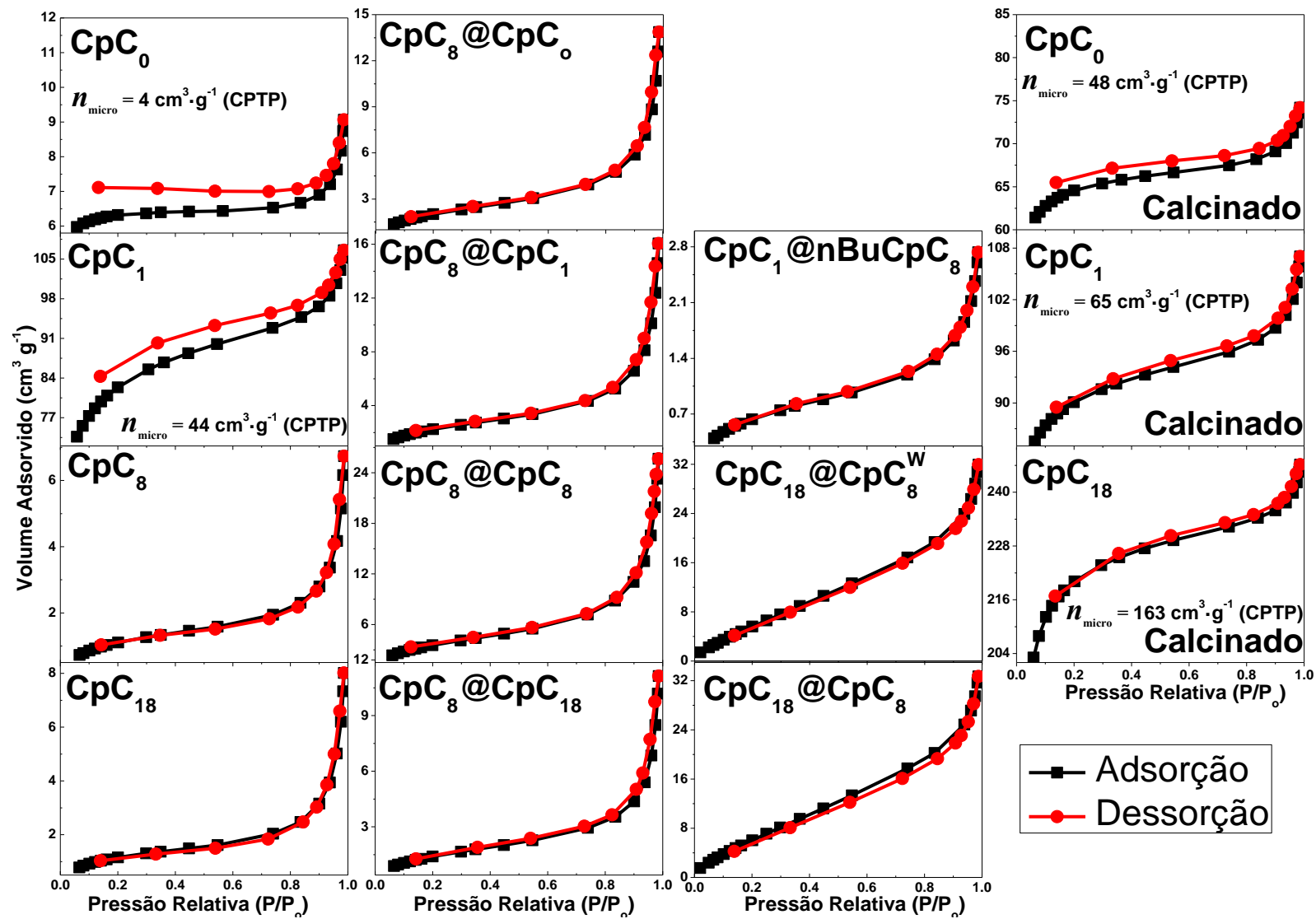


Figura 9. Perfil das isotermas de porosimetria de nitrogênio para sistemas de sílica híbrida e *Dual-Shell*.

A Figura 10a mostra uma tendência inversa do aumento da atividade com a redução da constante C^* , obtida do modelo de BET^{127,129,150}. Um elevado valor de C ($C \geq 150$) é associado tanto ao enchimento de microporos estreitos como a sítios de adsorção de alta energia na superfície do sistema^{129,151}. Portanto, o parâmetro C é indicativo indireto da polarizabilidade da superfície^{150,152} e já foi satisfatoriamente empregado para estabelecer relações entre a polaridade superficial do suporte de sílica, a concentração relativa de zircônio (Zr/SiO_2) no suporte e a distância de ligação Zr-O de metalocenos immobilizados na superfície da sílica^{37,153}. $C_{(CpC_0)}$ e $C_{(CpC_1)}$ possuem valores muito elevados e não foram incorporados ao gráfico de barras da Figura 10a para não comprometer a visualização dos demais valores pela escala utilizada.

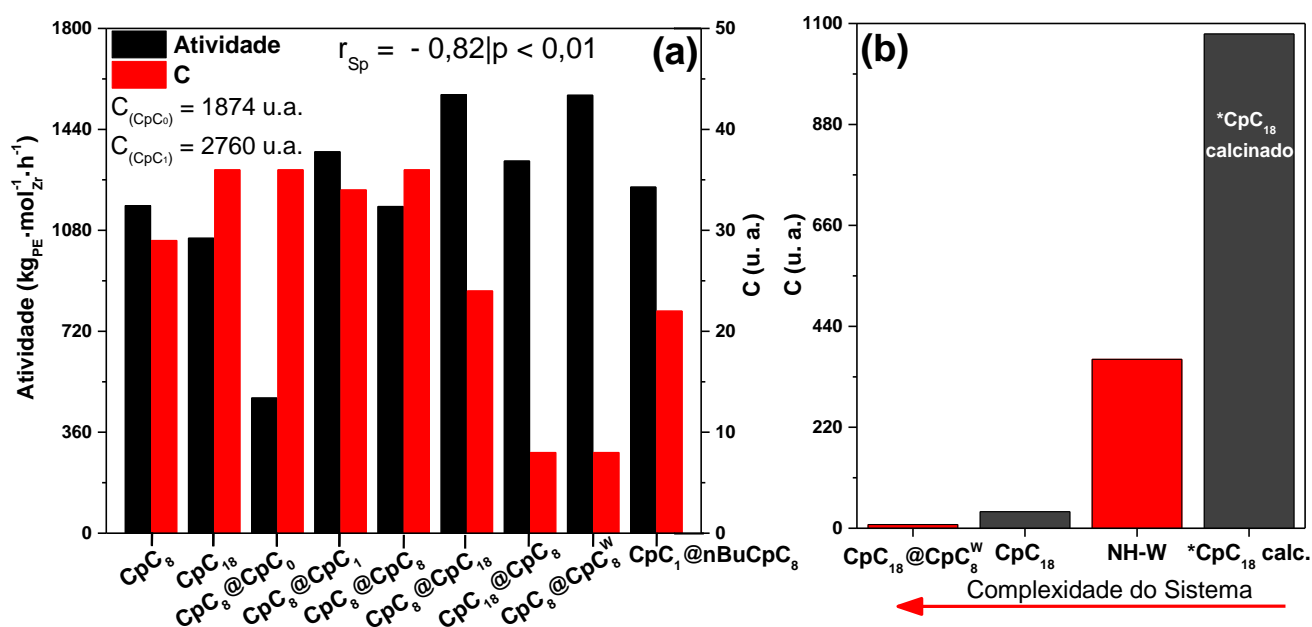


Figura 10. (a) Tendência da polarizabilidade de superfície em sistemas Dual-Shell e (b) Redução da polarizabilidade com aumento de complexidade de sistemas híbridos.

A tendência expressa na Figura 10a é coerente com a introdução de organossilanos de cadeia carbônica maior em mais de uma camada (superfície mais apolar), o que representa a redução da polarizabilidade da superfície. A tendência de aumento da

* C é constante da equação de BET, obtida a partir do **coeficiente angular** da reta que melhor se ajusta aos pontos da isoterma de adsorção, considerando o limite válido do modelo ($0,05 < p/p_o < 0,35$) e do **intercepto** da reta $y \left(\frac{1}{\{V_{gás\ ads.} \times [(p/p_o) - 1]\}} \right)$, no eixo da ordenada. $V_{gás\ ads.}$ é o volume de adsorvato adsorvido à superfície do sólido. Por fim, a relação $C = 1 + \left(\frac{\text{coeficiente angular}}{\text{intercepto}} \right)$ permite estimar o valor do parâmetro C ^{127,129,150}.

atividade com redução do parâmetro C é, portanto, indicativo de que o efeito da redução de polarizabilidade da superfície, gerado pelo organossilano, propicia aumento da atividade por outros efeitos texturais, tais como o bloqueio de microporos que prejudicam a difusão do monômero na estrutura.

A calcinação de alguns sistemas catalíticos híbridos, após ensaios de polimerização, serviu ao objetivo de investigar a estrutura da sílica sem os modificadores orgânicos (organoalcoxissilanos), bem como do próprio metaloceno ocluído, cuja decomposição térmica deve produzir óxidos dos metais de transição. O procedimento visa a compreensão da textura e estrutura do suporte de sílica de modo indireto, a partir da eliminação da parcela orgânica. Portanto, para compor a Figura 10b, somente $C_{(CpC_{18})}$ calcinado apresentou um valor válido para a propriedade física.

A redução da polarizabilidade superficial por efeito do organossilano pode ser visualizada na comparação entre $CpC_{18}@CpC_8^W$ e NH-W (Figura 10b), em que a polarizabilidade do sistema *Dual-shell* é 46 vezes menor do que a do sistema sem espaçadores orgânicos, representando apenas 2 % da polarizabilidade de um sistema sintetizado com precursores de ácidos de Lewis (tais como, WCl_6), o que não afeta significativamente a atividade, que é semelhante para ambos os sistemas ($1600 \text{ kg}_{PE} \cdot \text{mol}_{Zr}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).

O efeito da presença do organossilano na polarizabilidade da superfície da estrutura do sistema também pode ser verificado pelo sistema CpC_{18} (Figura 10b), em que se verifica um aumento de até 30 vezes na polarizabilidade da superfície do sistema após a queima do organossilano por calcinação. O efeito pode ser atribuído tanto ao colapso da estrutura e produção de microporos sendo preenchidos pelo adsorvato^{125,145} quanto às espécies ácidas de Lewis presentes na superfície da estrutura quando esta é submetida a temperaturas em torno de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ^{154,155}, aumentando-lhe a acidez. Observa-se redução da polarizabilidade da superfície pelo aumento da complexidade do sistema, quando organossilanos de cadeia apolar ou mesmo quando WCl_6 foi empregado na síntese (Figura 10b).

Os sistemas calcinados, cuja rampa de aquecimento utilizada está na Figura 11a, mostraram correlação fortemente positiva com a atividade dos respectivos sistemas antes da calcinação (Figura 11b). A superfície específica de CpC_3 foi tomada apenas na pressão relativa de 0,06 (*single point*), pois o sistema não adsorveu em pressões superiores, impossibilitando mensurar os demais parâmetros texturais ($Dp_{(BJH)}$ e $Vp_{(BJH)}$).

A correlação expressa na Figura 11b corrobora, de forma indireta, o fato de que a parcela orgânica presente na estrutura da sílica está ocluída em canais que representariam obstáculos à difusão do monômero, pois quanto mais o material volátil é eficiente em criar área durante a queima, maior é a atividade do sistema catalítico antes da queima. Os obstáculos, conforme referidos na literatura¹³⁰, estão geralmente na faixa de microporos (poros < 20 Å).

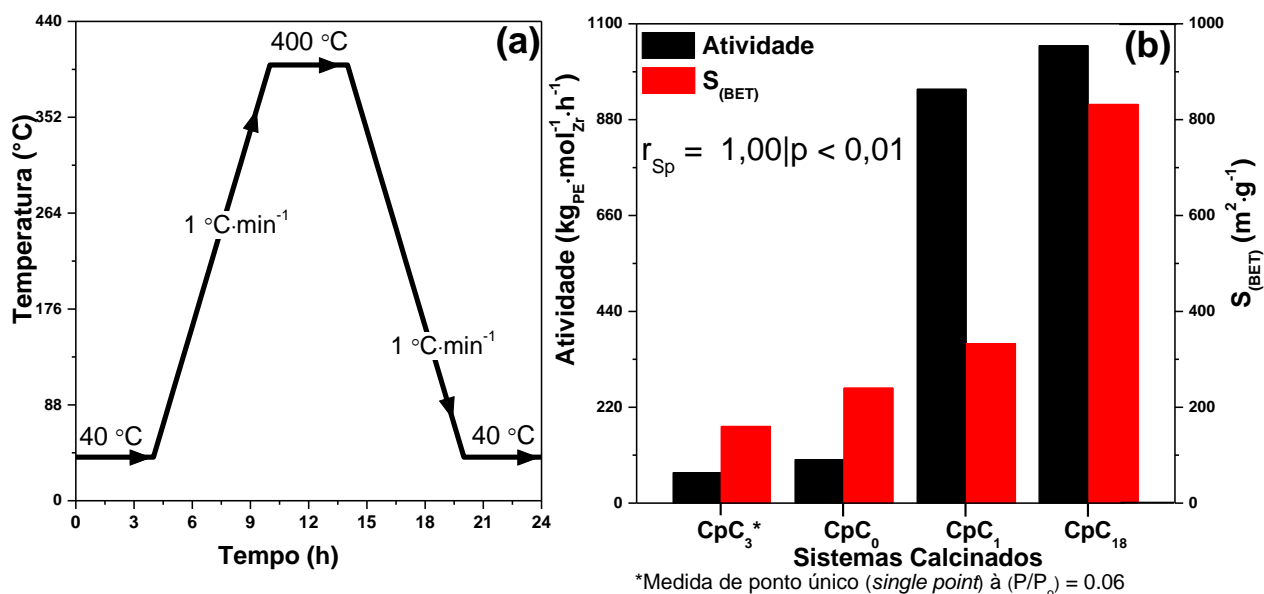


Figura 11. (a) Rampa de aquecimento da calcinação de sistemas híbridos. (b) Correlação entre Atividade e Superfície específica em sistemas calcinados.

Os organossilanos e o catalisador podem, ainda, manter dutos e canais, cujo diâmetro de poro permitem a difusão do cocatalisador e do monômero ao sítio ativo no suporte, e que colapsam quando removidos da estrutura. Indicativo desse colapso é a redução no diâmetro médio de poros e o aumento da superfície específica após a calcinação para CpC₀, e CpC₁₈, por exemplo (Tabela 11). O aumento na superfície específica pela eliminação térmica das parcelas orgânicas também foi observado para sistemas híbridos de reduzida S_{BET}, obtidos por Barrera *et al.*¹⁵⁶.

Tabela 11. Propriedades texturais de sistemas híbridos calcinados.

Sistema ^a	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	D _{p(BJH)} (Å)	V _{p(BJH)} (cm ³ ·g ⁻¹)
CpC ₀	240	46	0,025
CpC ₁	333	45	0,043
CpC ₃ ^b	160	—	—
CpC ₁₈	832	36	0,081

^a A rampa de aquecimento utilizada está expressa na Figura 11a.

^b O sistema não adsorveu em pressões superiores à medida de ponto único (*single point*) (P/P₀ = 0,06).

O sistema CpC₀, antes e após a calcinação, mostra um afastamento dos ramos de adsorção (Figura 9) que é devido à escala utilizada, que amplia a isoterma para melhor visualização gráfica.

Após a calcinação, CpC₀ aumenta a capacidade de adsorção em microporos (n_{micro} aumenta 12 vezes – Figura 9). Os sistemas CpC₀, CpC₁ e CpC₁₈ exibem aumento da capacidade de adsorção em microporos ascendente após a calcinação. A capacidade de adsorção em microporos, após a eliminação da parcela orgânica por calcinação, indica que os sistemas são formados por redes de microporos que estavam ocluídos por uma parcela dos organossilanos e pelo catalisador (metalloceno) antes da calcinação. O bloqueio de microporos é benéfico à atividade, pois, como já demonstrado na literatura¹³⁰, o aumento de microporos gera obstáculos à difusão do monômero, que tende a diminuir a atividade. A oclusão desses microcanais pela parcela orgânica presente nas sílicas híbridas pode explicar a tendência de aumento da atividade com o aumento da cadeia carbônica do organossilano, também observada por Capeletti *et al.*²³, ou com a inclusão de uma segunda camada de sílica híbrida aos sistemas catalíticos.

5.1.2.3. Microestrutura por espalhamento de raios X

Segue-se a investigação da microestrutura dos sistemas utilizando a técnica de espalhamento de raios X em baixos ângulos (SAXS), primeiro para elucidar possíveis modificações estruturais que levam um mesmo sistema a apresentar diferentes atividades quando submetido a períodos de secagem sob vácuo distintos. Depois, para verificar as diferenças estruturais entre sistemas híbridos, antes e após a calcinação. E, por último, as implicações estruturais da síntese em duas camadas (*Dual-shell*) incorporando diferentes organossilanos à sílica.

5.1.2.3.1. Microestrutura de sistemas em diferentes períodos de secagem sob vácuo.

O sistema híbrido CpC₁ e o sistema *Dual-shell* CpC₁@nBuCpC₈ foram os primeiros sistemas modificados com espaçadores sintetizados durante o presente estudo. O sistema CpC₁ mostrou dificuldade na secagem, necessitando em torno de 7 h sob vácuo para adquirir aspecto uniformemente seco. Reproduziu-se a síntese até que 3 h foram suficientes para secar o sistema. O mesmo seguiu-se com CpC₁@nBuCpC₈, conseguindo-se secar o sistema com 4 h sob vácuo dinâmico. Este último, bem como o híbrido nBuCpC₈ apresentou período de gelificação superior a 10 dias e foi considerado pouco conveniente frente aos demais sistemas *Dual-shell* sintetizados, cujo período de gelificação foi de 48 h a 96 h, apresentando atividade média superior a 1000 kg_{PE}·mol_{Zr}⁻¹·h⁻¹. A investigação estrutural sobre prováveis razões para diferenças na atividade pelo tempo de secagem resultou nos perfis de SAXS apresentados na Figura 12.

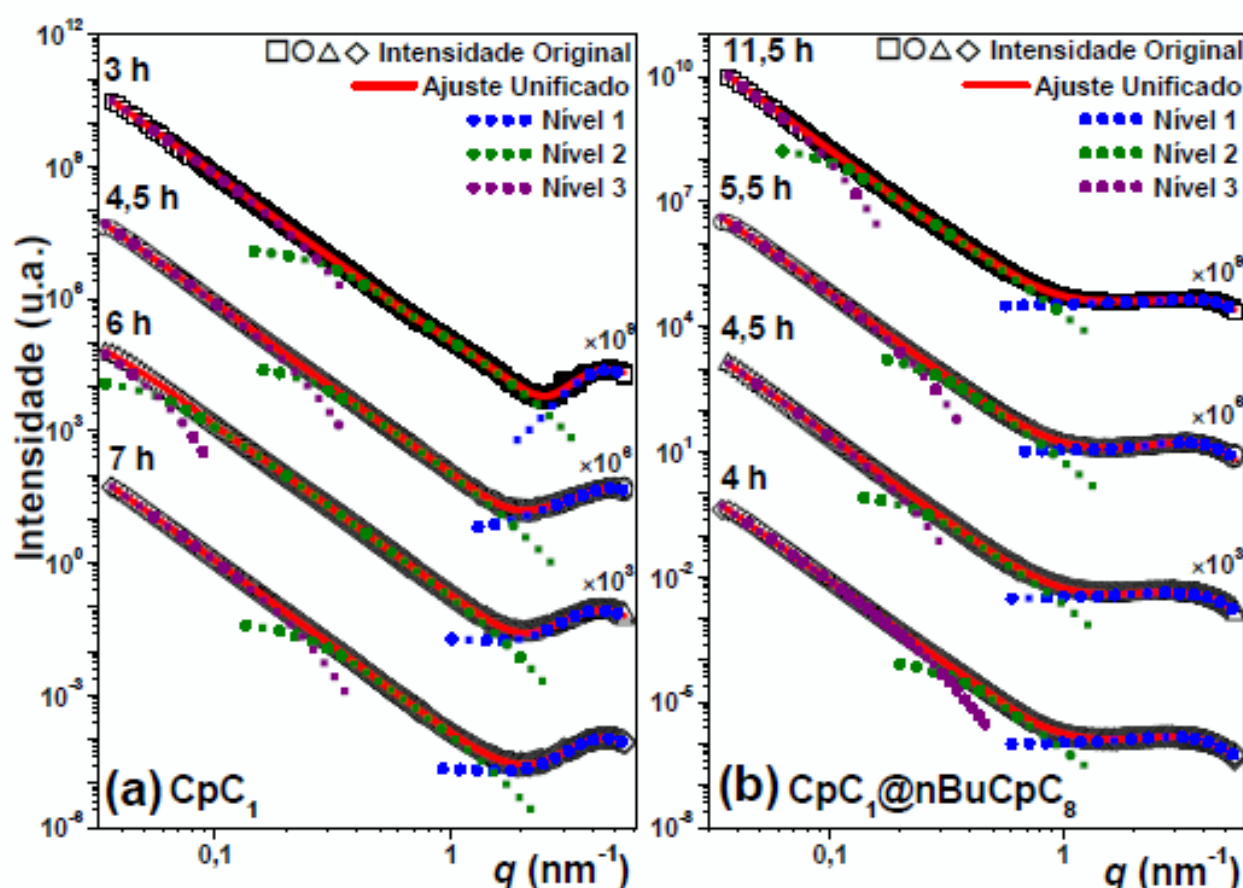


Figura 12. Perfis de SAXS ao variar o tempo de secagem de um mesmo sistema (a) híbrido e (b) *Dual-shell*.

Os parâmetros de modelagem dos perfis de SAXS de CpC₁ e CpC₁@nBuCpC₈ com diferentes tempos de secagem estão expressos na Tabela 12.

Tabela 12. Parâmetros dos perfis de SAXS para sistemas com diferentes períodos de secagem (modelo correlacionado).

Sistema	Secagem (h)	Atividade ^a (kgPE·mol ⁻¹ _{Zr} ·h ⁻¹)	SAXS						
			Nível 1				Nível 2		Nível 3
			Rp ₁ (nm)	dc (nm)	Viz	SSA (cm ² cm ⁻³)	P ₂	Rp ₂ (nm)	P ₃
CpC ₁	3	900	0,78	1,4	1,9	60	3,3	7,84	3,7
	4	500	0,66	2,4	2,0	813	3,9	9,54	3,7
	6	400	0,99	1,0	1,6	284	3,8	41,87	2,8
	7	100	0,99	1,1	2,8	47	3,9	9,54	3,7
CpC ₁ @nBuCpC ₈	4	270	0,50	1,5	1,4	45	4,0	7,34	3,8
	4,5	280	1,14	2,6	1,3	32	3,8	10,18	3,9
	5,5	300	1,10	2,6	1,1	362	4,0	9,87	3,8
	11,5	1200	1,02	2,5	1,2	40	3,8	23,50	3,8

^aObtida a partir da razão da massa produzida de polímero pela quantidade molar de Zr imobilizado no sistema catalítico e pelo tempo de operação do reator em pressão atmosférica;

Rp_n = Raio da partícula do enésimo nível de agregação; P_n = dimensão fractal do enésimo nível; dc = distância de correlação; Viz = n° de vizinhos; SSA_n = superfície específica das partículas da enésima camada (P~4).

Observa-se, da Figura 12, que os sistemas apresentam nuances estruturais distintas e, da Tabela 12, obtém-se que a mudança na estrutura afeta a atividade e está correlacionada ao tempo de secagem sob vácuo do sistema. Todavia, uma correlação inversa entre o período de secagem e a atividade é observada para CpC₁ ($r_p = -0,96 | p < 0,05$ e $r_{sp} = -1,00 | p < 0,01$) e uma correlação direta é observada para CpC₁@nBuCpC₈ ($r_p = 0,99 | p < 0,05$ e $r_{sp} = 1,00 | p < 0,01$), indicando que sistemas híbridos possuem atividade maximizada ao permanecerem o menor tempo possível na etapa de secagem. Já sistemas *Dual-shell* suportam maiores períodos de secagem e, dessa forma, maximizam a atividade.

Aparentemente, quando partículas de um mesmo sistema *Dual-Shell* apresentam aumento do raio no segundo nível hierárquico, produzem sistemas que necessitam maior tempo de secagem e, no entanto, são mais ativos (Figura 13). Períodos de secagem mais curtos, que resultam em atividades menores, podem ser devidos às partículas

extremamente esfaceladas pela maceração (por isso apresentam menor Rp_2), que permitem uma rápida remoção de resquícios do solvente e produtos da reação, mas que expõe o sítio ativo de forma a torná-lo muito susceptível à inativação.

Os períodos de secagem mais curtos parecem benéficos à atividade do sistema CpC_1 (Tabela 12). A presença de um espaçador de cadeia curta não necessita, provavelmente, maiores períodos para remoção de solvente ocluído na estrutura. No caso de CpC_1 é plausível que um longo período de vácuo dinâmico tornou o sítio ativo susceptível à desativação por submetê-lo a algum fluxo contaminante.

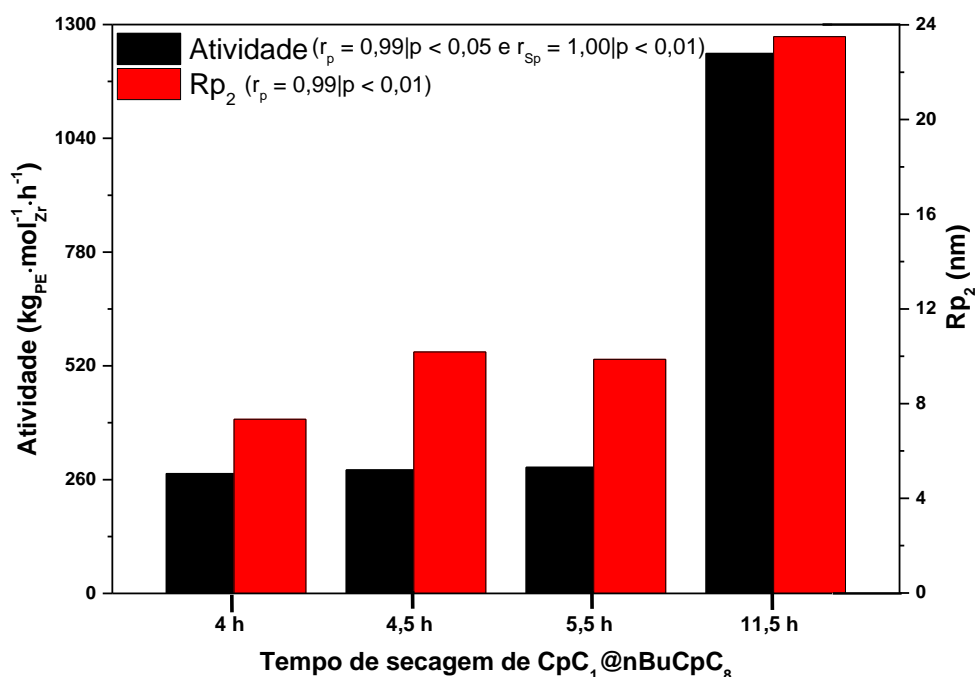


Figura 13. Correlação entre o tempo de secagem do sistema *Dual-shell* e a atividade e o raio de partículas no segundo nível de agregação hierárquica (Rp_2).

Com base nesses resultados preliminares, procurou-se submeter os sistemas híbridos a um mínimo de secagem. Mesmo assim, sistemas como CpC_8 e CpC_{18} , devido à natureza do organossilano, precisam de maior período de tempo para secar e, em média, um período de 7 h foi necessário para garantir que os sistemas estavam livres de solvente e pudessem ser satisfatoriamente macerados*. Já a média de secagem para os sistemas *Dual-shell*

* Sistemas cujo solvente não foi satisfatoriamente removido apresentam textura pastosa durante a etapa de maceração em almofariz na *glove box*, sob atmosfera de Ar. A textura desses sistemas não permite triturar o sólido, tornando-o pegajoso e muito agregado, formando placas delgadas de difícil manipulação.

permaneceu em 9 h, sendo suficiente para produzir sistemas satisfatoriamente maceráveis e quase 30 % mais ativos que o sistema $\text{CpC}_1@n\text{BuCpC}_8$.

5.1.2.3.2. Microestrutura de sistemas híbridos e híbridos calcinados.

A calcinação dos sistemas híbridos foi um procedimento que permitiu investigar o comportamento da microestrutura de um sistema sintetizado pelo método sol-gel não-hidrolítico após a eliminação do espaçador incorporado à sílica. O processo térmico elevou a temperatura das estruturas à 400 °C por 4 h, conforme rampa da Figura 11a e modificou-as conforme a volatilização dos diferentes espaçadores incorporados aos sistemas. Os perfis típicos de espalhamento de raios X em baixos ângulos de sistemas híbridos calcinados, representados na Figura 14, mostram as partículas agregadas em três níveis hierárquicos, tal como os sistemas híbridos dos quais se originam, isto é, CpC_0 , CpC_1 , CpC_3 e CpC_{18} .

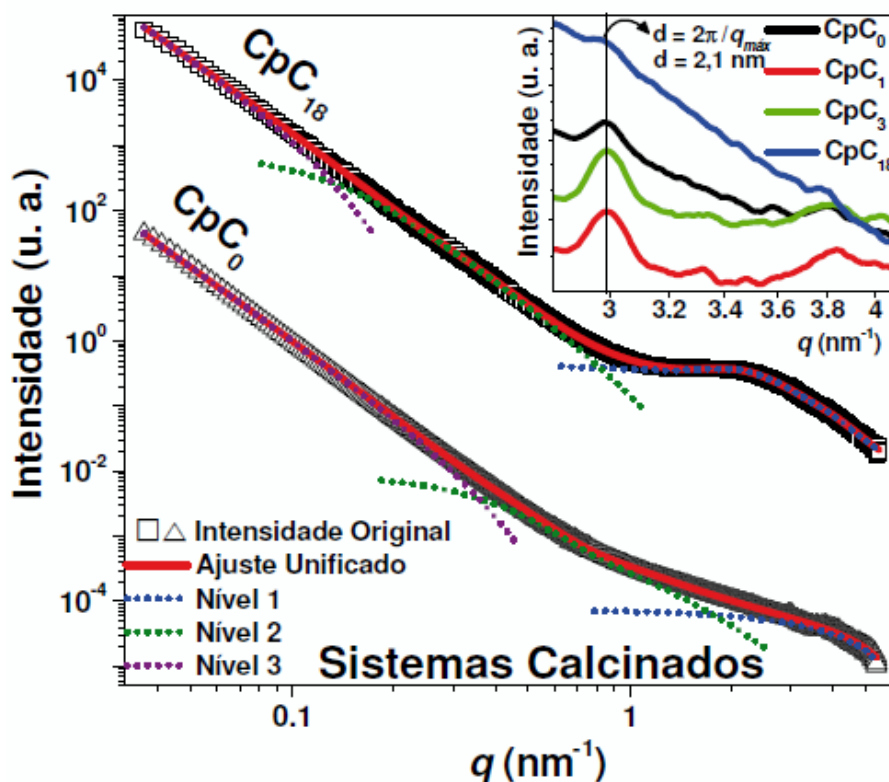


Figura 14. Perfis de SAXS para sistemas híbridos submetidos à calcinação. O detalhe é uma ampliação do gráfico na região do primeiro nível hierárquico, contendo as curvas suavizadas de todos os sistemas híbridos calcinados.

O detalhe na Figura 14 é uma ampliação suavizada^{*134,135} das curvas de SAXS dos sistemas híbridos calcinados, na região do primeiro nível hierárquico. Há espalhamento indicativo de formação de estruturas ordenadas com reflexão em 2,1 nm, também verificada por Petkowicz *et. al.*¹⁵⁷ e por Assaker *et. al.*¹⁵⁸ nessa faixa de espalhamento. Ambos atribuem a reflexão característica à presença de fases mesoporosas regulares. A regularidade de mesoporos, formados após a calcinação, é mais intensa em sistemas que sofreram incorporação de MTES ou iPTES (CpC₁ e CpC₃), sendo menos intensa para o sistema CpC₀ e desfavorecida no sistema incorporado com ODS (CpC₁₈), com área do pico cerca de 73 % menor que a área relativa ao pico no perfil SAXS de CpC₃.

Diferenças significativas entre sistemas híbridos, antes e após a calcinação, também podem ser verificadas nos parâmetros das curvas de SAXS dispostas na Tabela 13. Parâmetros, tais como o raio das partículas do primeiro nível hierárquico de agregação (Rp₁), a superfície específica das partículas do Nível 1 (SSA₁), o raio das partículas do segundo nível e a dimensão fractal do terceiro nível (P₃), são visivelmente afetados pela calcinação.

Tabela 13. Comparação entre parâmetros de SAXS de sistemas correlacionados híbridos antes e após a calcinação.

Sistema	SAXS						
	Nível 1				Nível 2		Nível 3
	Rp ₁ (nm)	dc (nm)	Viz	SSA ₁ (cm ² cm ⁻³)	P ₂	Rp ₂ (nm)	P ₃
CpC ₀	1,01	1,3	1,8	23	2,4	7,92	3,9
CpC ₁	0,78	1,4	1,9	60	3,3	7,84	3,7
CpC ₃	0,94	1,2	3,6	33	3,8	8,76	3,8
CpC ₁₈	1,04	3,2	1,2	18	3,0	2,05	3,9
Sistemas submetido à calcinação							
CpC ₀	0,80	1,0	3,4	4	2,2	6,05	3,7
CpC ₁	0,85	1,6	0,5	44	3,4	7,96	3,7
CpC ₃	1,20	1,0	1,8	22	3,9	14,94	3,6
CpC ₁₈	1,73	2,9	1,2	30	3,8	18,14	3,5

Rp_n = Raio da partícula do enésimo nível; P_n = dimensão fractal do enésimo nível; dc = distância de correlação; Viz = n° de vizinhos; SSA_n = superfície específica das partículas da enésima camada (P~4).

* Para melhor verificar a região das curvas que apresentaram espalhamento coerente com formação anômala de estruturas ordenadas, as curvas foram suavizadas utilizando a rotina de Savitzky-Golay¹³⁴, com a média em uma janela de 20 pontos e um polinômio de segunda ordem.

A superfície específica SSA_1 de CpC_{18} aumenta com a calcinação e a SSA_1 dos demais sistemas diminui (Tabela 13); indicativo de que, em leito de lama, o sistema incorporado com ODS funciona facilitando a exposição do sítio ativo ao cocatalisador e monômero, o que explica a maior atividade para este sistema ($1100 \text{ kg}_{PE} \cdot \text{mol}_{Zr}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$). As observações foram dispostas graficamente na Figura 15.

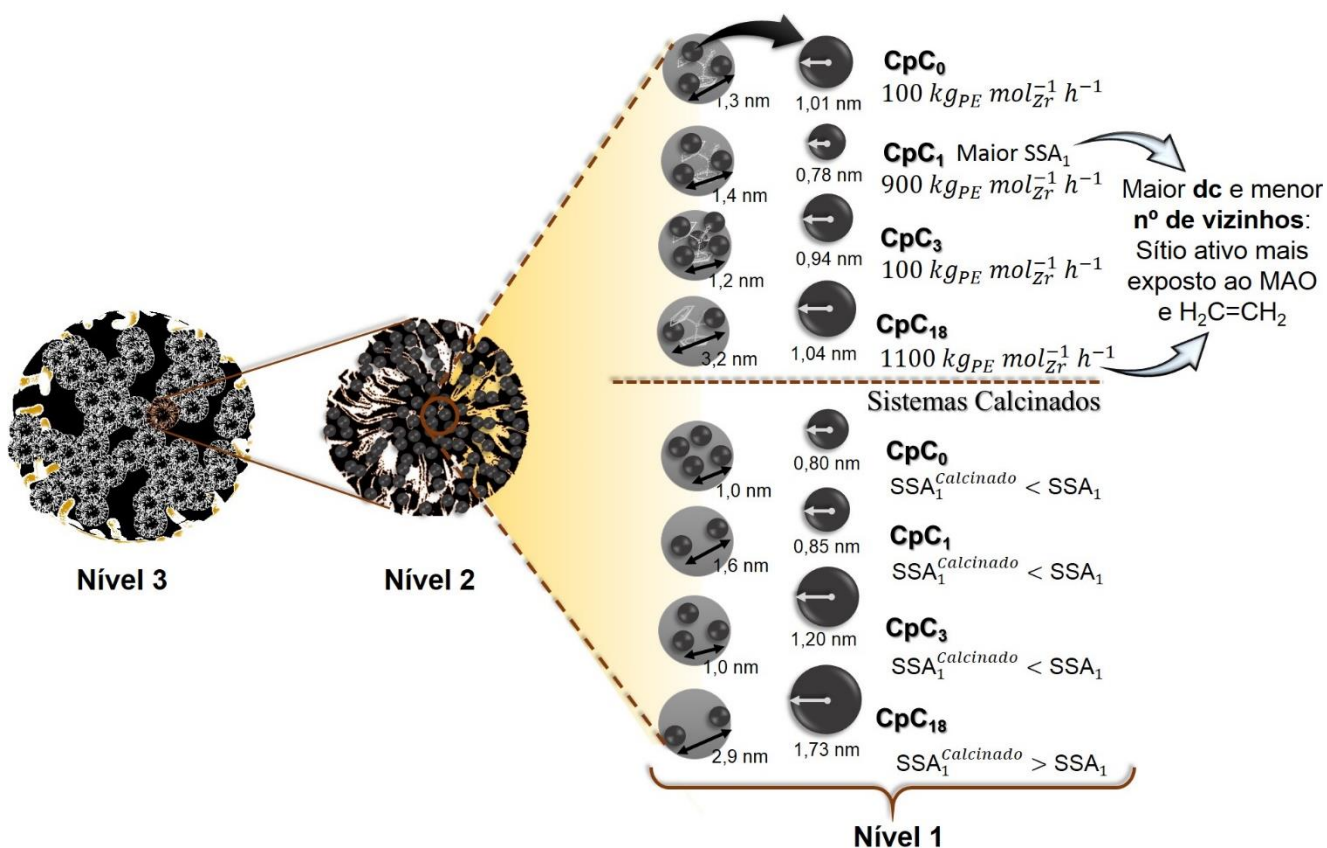


Figura 15. Pictograma de interpretação dos parâmetros das partículas no Nível 1 de agregação em sistemas híbridos antes e após a calcinação.

CpC_1 também apresenta atividade considerável em comparação aos demais sistemas híbridos ($900 \text{ kg}_{PE} \cdot \text{mol}_{Zr}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), talvez por possuir a maior superfície específica de partículas no Nível 1 ($60 \text{ cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$); a redução dessa superfície específica após a calcinação (Tabela 13), porém, pode ser indício de que nem todo sítio ativo está exposto aos reagentes, o que dificulta a polimerização e reduz a atividade.

A Figura 15 mostra que, no Nível 1, há maior distância de correlação e menor nº de vizinhos para os sistemas CpC_1 e CpC_{18} , antes e após a calcinação, o que pode justificar a maior atividade destes sistemas frente aos demais híbridos devido à exposição do sítio ativo, que é facilitada nesse contexto. CpC_0 e CpC_3 apresentam menor distância de correlação antes e após a calcinação, além de CpC_3 apresentar o maior número de vizinhos

dentre os sistemas híbridos investigados, o que pode, igualmente, justificar menor atividade devido ao aprisionamento do sítio ativo.

A calcinação provoca segmentação¹⁵⁹ das partículas primárias de CpC₀, reduzindo seu raio e aumentando o número de vizinhos, o que levou a uma redução da distância de correlação das partículas, conforme indicado no modelo proposto na Figura 16a. No entanto, nos demais sistemas, o organossilano incorporado à sílica favorece a coalescência^{160,161} de partículas e aumenta seu raio o que tende a reduzir o número de vizinhos e também a média da distância de correlação entre as partículas primárias (Figura 16b).

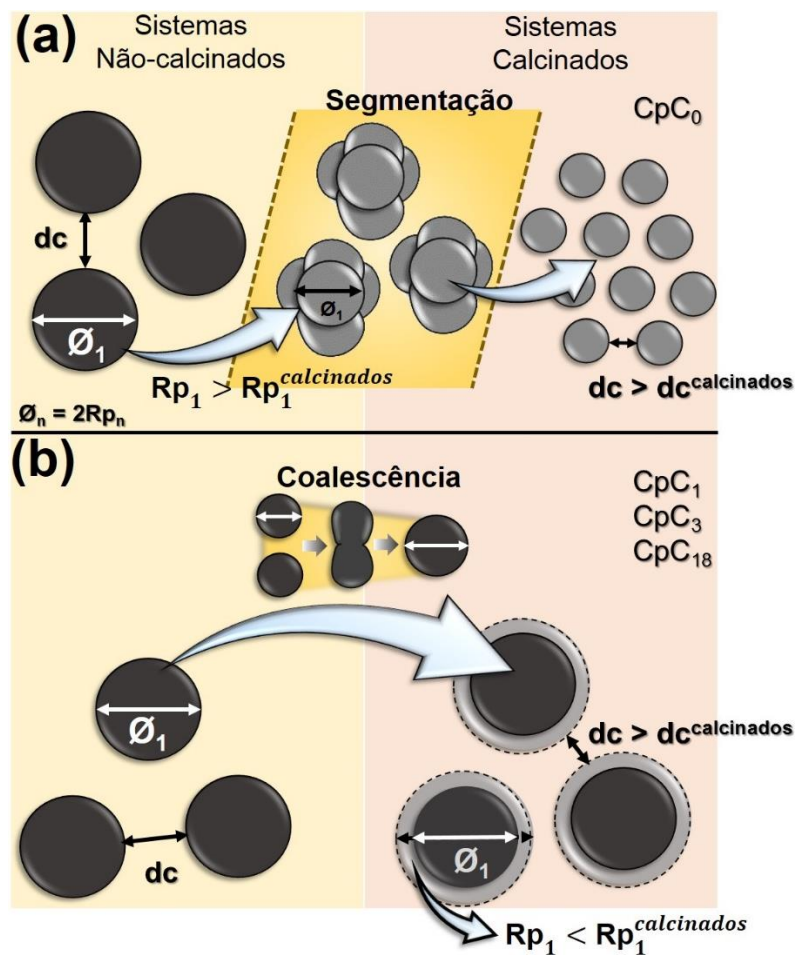


Figura 16. Modelo de evolução das partículas primárias (Nível 1) de sistemas híbridos após a calcinação.

Eventualmente, pode ocorrer que partículas primárias coalesçam, observando-se um aumento do raio. Porém, a supressão de partículas vizinhas ocasiona aumento na distância de correlação após calcinação, como ocorre para CpC₁, em que o raio R_{p_1} cresce em

menos de 10 % e a redução de vizinhos é superior a 70 %. Uma lacuna maior do que aquela que havia antes da calcinação é gerada entre partículas (dc).

Outro exemplo, que corrobora o modelo proposto na Figura 16 é o que ocorre com CpC₁₈, em que, não há variação do número de vizinhos após a calcinação. Porém, a coalescência de partículas gera um aumento superior a 65 % no diâmetro das partículas primárias de CpC₁₈ após calcinação, o que representa quase 10 % na redução da distância entre partículas primárias nesse sistema.

A partir dos dados da Tabela 13 verifica-se, nos gráficos da Figura 17, que há aumento do raio das partículas que compõe o Nível 1 e um aumento, mais ou menos, linear para o raio de agregados do Nível 2 dos sistemas híbridos calcinados, normalizados pelo raio das partículas não calcinadas (Figura 17).

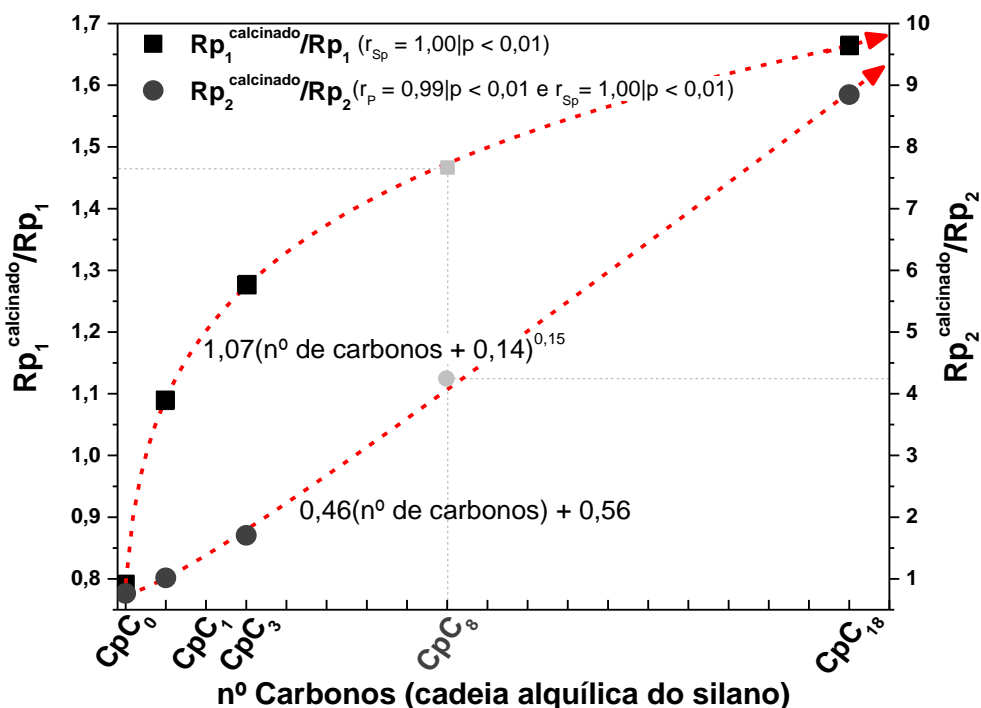


Figura 17. Correlação entre o tamanho da cadeia alquílica do organossilano e o raio de partículas primárias (Rp_1) e de Nível 2 (Rp_2) normalizadas de sistemas híbridos calcinados.

A tendência do aumento dos raios de partículas aumenta com o número de carbonos da cadeia alquílica do organossilano (Figura 17) e permite estimar que CpC₈ terá Rp_1 quase 10 % maior do que CpC₁₈, se calcinado. Como o raio das partículas primárias afeta a distância entre as partículas, conforme já demonstrado, podendo influenciar o acesso do monômero ao sítio ativo, então a semelhança entre os raios Rp_1 de CpC₈ e Rp_1 de CpC₁₈ também pode ser responsável pela semelhança nas atividades desses dois sistemas

híbridos. A afirmação é corroborada pela semelhança na distância de correlação e número de vizinhos de ambos os sistemas, conforme demonstrado na Tabela 14 da seção 5.1.2.3.3.

O exame retrospectivo dos sistemas híbridos calcinados, procurando relacionar propriedades após o evento térmico com as atividades desses sistemas, permite uma compreensão integrada da evolução da estrutura sem a presença dos espaçadores com o comportamento em polimerização dos sistemas híbridos. Como o Nível 3 contém as partículas mais sensíveis à porosimetria de N₂, um modelo da evolução estrutural e textural das partículas no 2º e 3º níveis de agregação dos sistemas híbridos, pré e pós-calcinação, é apresentado na Figura 18.

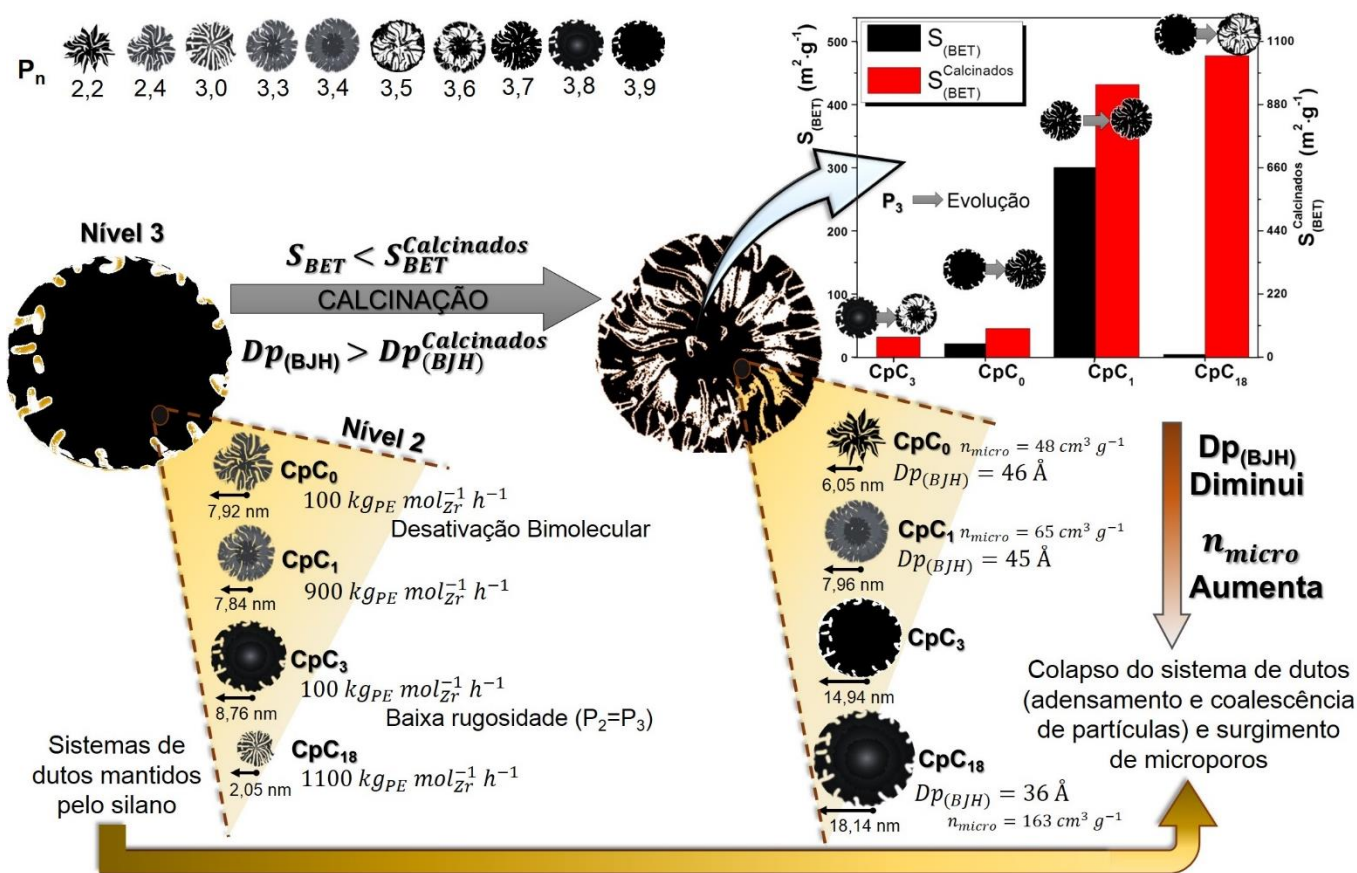


Figura 18. Modelo de evolução estrutural e textural das partículas dos sistemas híbridos em Nível 2 e Nível 3 de agregação após calcinação.

Através da Tabela 13 verifica-se que, com a calcinação ocorre redução no parâmetro P₃, o que significa que as partículas sofrem aumento da rugosidade, sendo tanto mais rugosas quanto maior for a cadeia alquílica do organossilano incorporado à sílica. Traduzindo para o modelo da Figura 18, significa que sistemas de menor superfície específica (S_{BET}) e maior diâmetro de poros ($Dp_{(BJH)}$), devido à menor rugosidade da

superfície dos sistemas no Nível 3, dão lugar a um sistema mais rugoso após a eliminação térmica do organossilano, aumentando a superfície específica e reduzindo o diâmetro de poros¹⁶¹, principalmente pelo aumento da fração de poros em dimensões menores que 2 nm, deduzido devido ao aumento da capacidade de retenção em microporos (n_{micro}) dos sistemas híbridos calcinados.

As partículas primárias agregam-se em um segundo nível de agregação e formam estruturas que aumentam de tamanho após a calcinação e vão de fractais de massa à fractais de superfície com aumento de quase 30% em P₂ para CpC₈, por exemplo. O comportamento das partículas do Nível 2 sugere o colapso do sistema de dutos mantido pelo organossilano com subsequente adensamento e coalescência das partículas. O distanciamento das partículas primárias (aumento da distância de correlação - dc) em sistemas híbridos calcinados (Figura 15) acompanha o aumento da capacidade de retenção em microporos (poros < 20 Å), que são orifícios e fendas com dimensões semelhantes às distâncias das partículas com raios Rp₁. A presença de microporos nos sistemas calcinados reforça a ideia de que o organossilano bloqueia esses obstáculos de difusão ao monômero e favorece a atividade dos sistemas na ordem CpC₀ ≈ CpC₃ < CpC₁ < Cp₁₈.

A desativação bimolecular do metaloceno em CpC₀ (que não contém espaçadores orgânicos para evita-la) e a baixa rugosidade de CpC₃ (cuja densa dimensão fractal do Nível 2 se reproduz nas partículas de Nível 3 e aumenta no segundo nível hierárquico após a calcinação) podem ser outros fatores que contribuem para a baixa atividade dos sistemas.

A hipótese de bloqueio de obstáculos pelo organossilano e de que um reduzindo número de vizinhos auxilia a difusão da olefina talvez possa ser estendida para os sistemas *Dual-shell* e explicar a atividade de CpC₈@CpC₁₈ (1600 kg_{PE}·mol_{Zr}⁻¹·h⁻¹), que é uma das mais elevadas dentre os sistemas deste tipo analisados.

5.1.2.3.3. Microestrutura de sistemas *Dual-shell*.

Quando submetidos ao feixe colimado de alta energia, os sistemas híbridos e *Dual-shell* revelam, através do espalhamento dos raios X a baixos ângulos, uma estrutura hierárquica que se organiza em três níveis de agregação. Os perfis típicos dessas estruturas estão demonstrados na Figura 19.

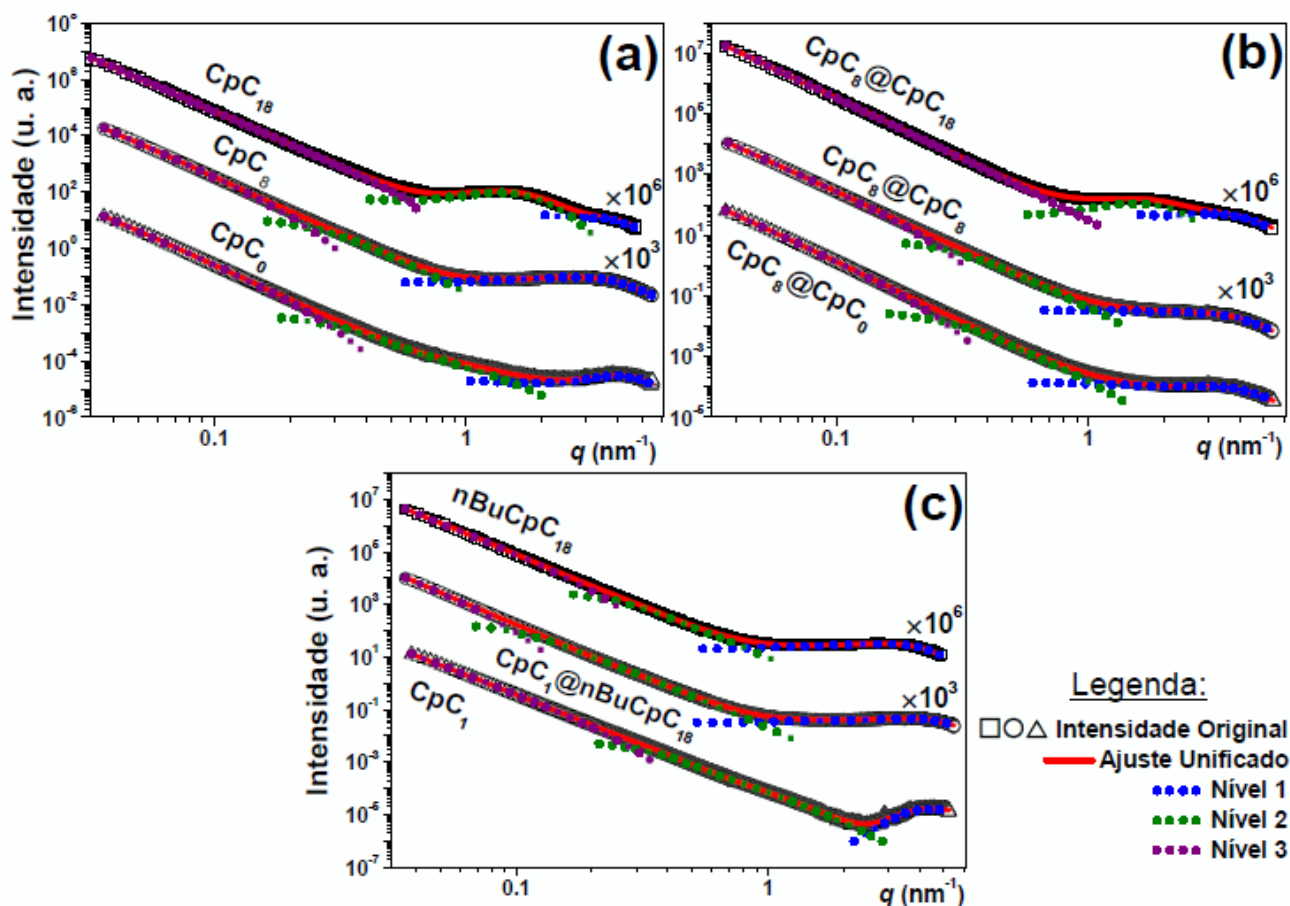


Figura 19. Típicos perfis de SAXS para (a) sistemas híbridos, (b) sistemas *Dual-shell* e (c) um comparativo entre o sistema *Dual-shell* e os híbridos que o compõe.

As principais diferenças entre os perfis de SAXS para sistemas híbridos estão representados na Figura 19a, onde pode-se verificar diferenças estruturais entre um sistema sem a adição de espaçadores e com a adição de espaçadores de diferentes cadeias alquílicas. Semelhantemente, pode-se verificar diferenças estruturais sutis entre sistemas *Dual-shell* em que a natureza da segunda camada variou com o tamanho da cadeia alquílica dos organossilanos (Figura 19b). Um comparativo das diferenças estruturais entre um sistema composto por duas camadas e os híbridos que o compõe pode ser visualizado na Figura 19c.

Os sistemas *Dual-shell* apresentam características estruturais semelhantes às características das camadas que os compõe, como pode ser observado pelos parâmetros extraídos do ajuste à curva de SAXS na Tabela 14. Por exemplo, apesar do raio médio das partículas primárias (1° Nível) (R_{p1}) dos sistemas apresentados na Tabela 14 estar em torno de 1,10 nm, CpC₈@CpC₀, CpC₈@CpC₁, CpC₈@CpC₁₈ e CpC₁₈@CpC₈^w possuem R_{p1} mais próximos dos raios das partículas primárias dos sistemas CpC₈ e CpC₁₈, provavelmente devido a constituírem a primeira camada desses sistemas.

Tabela 14. Parâmetros dos perfis de SAXS para sistemas correlacionados híbridos e *Dual-shell*.

Sistema	SAXS						
	Nível 1				Nível 2		Nível 3
	Rp ₁ (nm)	dc (nm)	Viz	SSA ₁ (cm ² cm ⁻³)	P ₂	Rp ₂ (nm)	P ₃
CpC ₀	1,01	1,3	1,8	23	2,4	7,92	3,9
CpC ₁	0,78	1,4	1,9	60	3,3	7,84	3,7
CpC ₃	0,94	1,2	3,6	33	3,8	8,76	3,8
CpC ₈	1,29	3,0	1,3	31	4,0	9,87	3,8
CpC ₁₈	1,04	3,2	1,2	18	3,0	2,05	3,9
nBuCpC ₈	1,17	2,9	1,4	54	3,6	9,55	3,9
CpC ₈ @CpC ₀	1,17	2,6	0,4	50	3,7	8,59	3,8
CpC ₈ @CpC ₁	1,34	1,1	1,7	29	3,7	8,57	3,8
CpC ₈ @CpC ₈	0,85	1,4	2,1	48	3,8	8,53	3,7
CpC ₈ @CpC ₁₈	1,27	1,1	1,0	21	2,4	1,74	3,9
CpC ₁ @nBuCpC ₈	1,02	2,5	1,2	40	3,8	23,50	3,8
CpC ₁₈ @CpC ₈	1,30	1,2	1,5	32	3,5	6,64	3,8
CpC ₁₈ @CpC ₈ ^W	1,06	1,1	1,2	27	3,2	6,88	3,9

Rp_n = Raio da partícula do enésimo nível; P_n = dimensão fractal do enésimo nível; dc = distância de correlação; Viz = n° de vizinhos; SSA_n = superfície específica das partículas da enésima camada (P~4).

CpC₁@nBuCpC₈ e CpC₁₈@CpC₈ possuem menor diferença em relação aos raios das partículas primárias de Nível 1 de nBuCpC₈ e CpC₈. CpC₈@CpC₈ possui Rp₁ 34 % menor do que CpC₈, o que indica que a formação em duas camadas dos sistemas *Dual-shell* também pode propiciar propriedades completamente distintas daquelas dos sistemas que compõem a estrutura, individualmente. A distância de correlação das partículas do Nível 1 (dc) é maior para CpC₈, CpC₁₈ e nBuCpC₈ em relação à distância de correlação dessas partículas em CpC₈@CpC₈, CpC₈@CpC₁₈ e CpC₁@nBuCpC₈, corroborando que a síntese iterada produz sistemas estruturalmente diversos dos híbridos, apesar das semelhanças ou proximidade dos valores de parâmetros calculados.

O número de vizinhos (Viz) de CpC₈@CpC₀ e CpC₁₈@CpC₈^W é mais próximo do número de vizinhos de CpC₈ e CpC₁₈ (partículas que compõem a 1ª camada), já CpC₈@CpC₁, CpC₈@CpC₁₈, CpC₁₈@CpC₈, CpC₁@nBuCpC₈ possuem número de vizinhos mais semelhante ao número de vizinhos dos sistemas que compõem a 2ª camada. CpC₈@CpC₈ é o sistema *Dual-shell* que possui as partículas do primeiro nível mais

correlacionadas por possuir mais de duas partículas vizinhas, bem como CpC₃, que possui o maior número de vizinhos dentre os sistemas híbridos e *Dual-shell*, com quase quatro partículas vizinhas no Nível 1. Observou-se que a maioria dos sistemas mais ativos (atividade > 1300 kg_{PE}·mol_{Zr}⁻¹·h⁻¹) não possuem mais que 1,5 vizinhos. A observação corrobora que um menor número de vizinhos facilita o acesso do monômero ao sítio ativo, e tende a aumentar a atividade.

A superfície específica de partículas do Nível 1 (SSA₁) de CpC₈@CpC₀, CpC₈@CpC₁, CpC₁₈@CpC₈ e CpC₁₈@CpC₈^w é mais próxima da SSA₁ de CpC₈. CpC₈@CpC₁₈ possui menor diferença com a superfície específica de partículas do 1º Nível de CpC₁₈ e a SSA₁ de CpC₁@nBuCpC₈ é mais semelhante à superfície específica de Nível 1 de nBuCpC₈. A semelhança, em termos da SSA₁, dos sistemas *Dual-shell* com os sistemas híbridos contendo organossilanos de cadeia alquílica com oito ou mais carbonos pode significar que a incorporação de OTES ou ODES tem importância na formação da superfície específica das partículas primárias nesses sistemas.

No segundo nível hierárquico, as partículas dos sistemas *Dual-shell* apresentam expoente da lei de potência do modelo unificado (P₂) coerente com a dimensão fractal de superfície, com exceção de CpC₈@CpC₁₈, cujas partículas possuem morfologia atribuída a fractais de massa. No terceiro nível hierárquico, todos os sistemas apresentaram dimensão fractal (P₃) de superfície, mostrando que são partículas densas e pouco rugosas. Um quadro pictórico apresentando diferenças e semelhanças entre as partículas dos Níveis 2 e 3 entre os sistemas *Dual-Shell* e híbridos individuais que os compõe é mostrado na Figura 20.

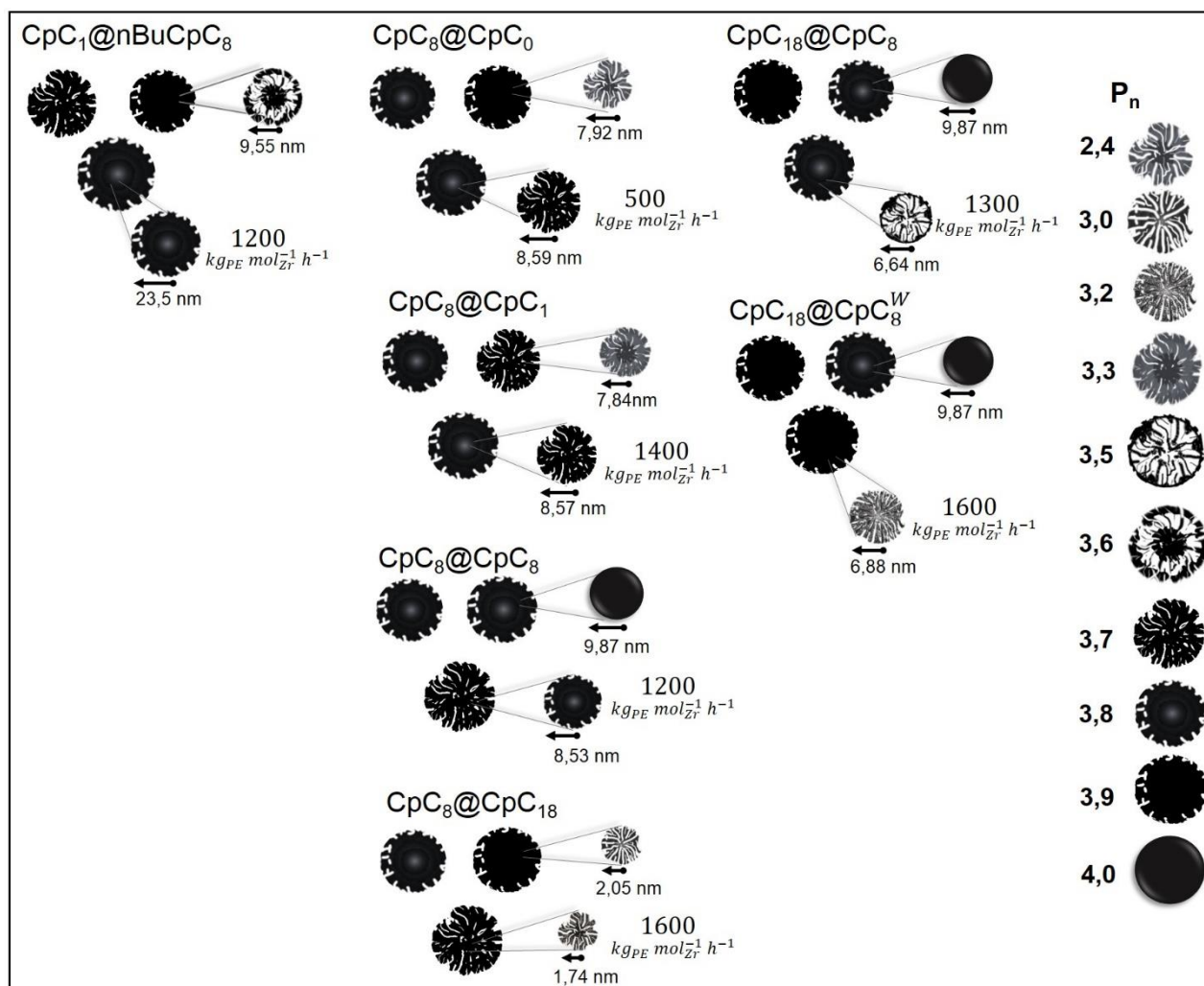


Figura 20. Pictograma representando a microestrutura das partículas dos sistemas *Dual-shell* e os sistemas híbridos dos quais derivam.

No quadro da Figura 20 é possível verificar que R_{p2} , o raio das partículas do 2º Nível hierárquico dos sistemas *Dual-shell*, é mais semelhante ao raio das partículas de segundo nível dos sistemas híbridos que compõe a segunda camada. Por exemplo, $CpC_8@CpC_{18}$ possui R_{p2} mais próximo do R_{p2} de CpC_{18} , com uma diferença de apenas 15 %, enquanto que a diferença entre os raios das partículas do Nível 2 entre o referido sistema *Dual-shell* e CpC_8 é superior a 80 %. O efeito pode ser reflexo do emprego, para a síntese da segunda camada, dos mesmos organossilanos utilizados nos sistemas híbridos. Além do que, a dimensão em que a análise do segundo nível se processa é superior à do Nível 1 e revela a morfologia e estrutura de partículas maiores, as quais correspondem a uma segunda camada nos sistemas *Dual-shell*.

A diferença entre os raios das partículas R_{p2} dos sistemas *Dual-shell* e os raios R_{p2} dos sistemas híbridos individuais, cujo organossilano foi utilizado para reproduzir a síntese

em uma segunda camada nos sistemas *Dual-shell*, aumenta com o aumento da cadeia de carbonos incorporada à estrutura, assim $\text{CpC}_8@\text{CpC}_0$ (8 %) < $\text{CpC}_8@\text{CpC}_1$ (9 %) < $\text{CpC}_8@\text{CpC}_8$ (14 %) < $\text{CpC}_8@\text{CpC}_{18}$ (15 %) < $\text{CpC}_{18}@\text{CpC}_8^W$ (30 %) < $\text{CpC}_{18}@\text{CpC}$ (33 %). O comportamento destas partículas é semelhante aos pares, ou seja, os primeiros sistemas sem incorporação de um organossilano e a incorporação de MTES sofre menos diferenças estruturais que aumentam quando a segunda camada é funcionalizada com OTES e ODS. Por fim a inversão de camadas de sistemas *Dual-shell* e a incorporação de sítios ácidos de Lewis tornam as estruturas ainda mais distintas dos sistemas híbridos individuais. Já o Rp_2 de $\text{CpC}_1@n\text{BuCpC}_8$ é quase 2,5 vezes maior que o Rp_2 de $n\text{BuCpC}_8$, indicando que o uso de $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ (um metalloceno mais substituído que Cp_2ZrCl_2) para compor a segunda camada em sínteses iteradas resulta em sistemas com o raio de partículas no Nível 2 maior.

Ao interpretar a Tabela 14 e analisar a Figura 20 é possível concluir que as partículas de raio $\text{Rp}_2 < 2$ nm e estrutura fractal de massa do sistema $\text{CpC}_8@\text{CpC}_{18}$, bem como a modificação do sistema $\text{CpC}_{18}@\text{CpC}_8^W$ para conter sítios ácidos de Lewis contribuíram para a atividade de $1600 \text{ kg}_{\text{PE}} \cdot \text{mol}_{\text{Zr}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ desses sistemas, superior à atividade dos demais sistemas híbridos e *Dual-shell* analisados.

Em vista da relação entre propriedades texturais e da microestrutura dos sistemas híbridos e *Dual-shell*, e das correlações estatísticas negativas de P_3 com S_{BET} (Figura 21a) e $\text{Vp}_{(\text{BJH})}$ (Figura 21b), bem como uma tendência positiva entre P_3 e $\text{Dp}_{(\text{BJH})}$ (Figura 21c), pode-se inferir que a medida que os sistemas tornam-se mais densos e menos rugosos, há uma redução da superfície específica e os poros tornam-se mais rasos, uma vez que o diâmetro de poros aumenta e o volume de retenção desses poros é menor. Os grupos de sistemas que se formam ao estabelecer-se as correlações estatísticas mostram como o comportamento tende a ser tanto mais intenso quanto maior é a cadeia alquílica do silano integrado à sílica ou tanto mais complexa quanto for a estrutura, por exemplo, constituída por duas camadas ou por sítios ácidos de Lewis incorporados.

Outra tendência geral observada foi o aumento do raio das partículas no segundo nível de agregação hierárquica (Rp_2) com o aumento da dimensão fractal no Nível 2 (Figura 21d), implicando que as partículas nesse nível se tornam menos rugosas e maiores, o que, pela Tabela 14 é observado para sistemas híbridos e para $\text{CpC}_1@n\text{BuCpC}_8$, que são sistemas menos ativos em comparação com os demais sistemas *Dual-shell*. A correlação corrobora que sistemas mais densos prejudicam o acesso do monômero ao sítio ativo.

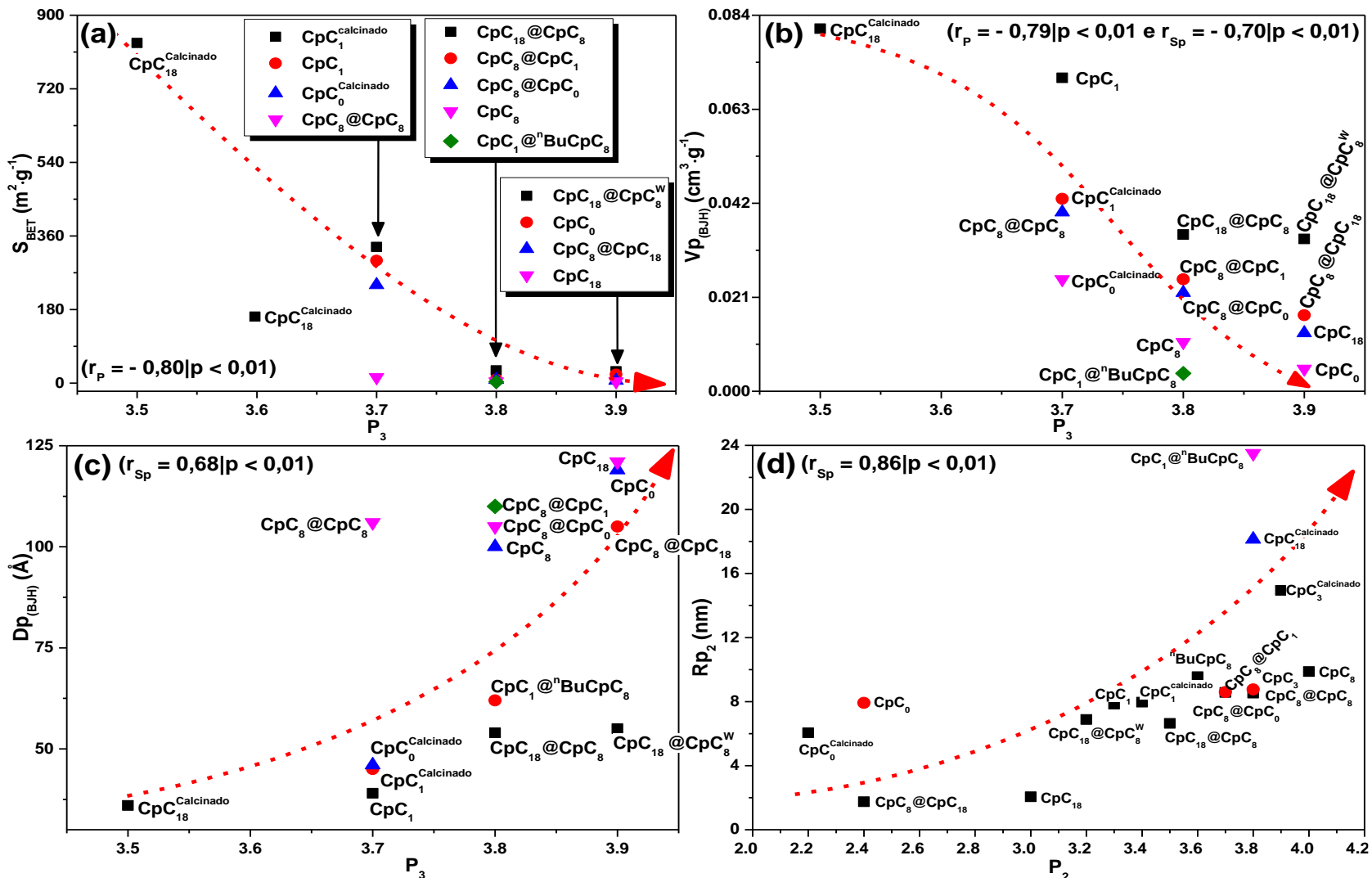


Figura 21. Correlações estatísticas relevantes entre a dimensão fractal do terceiro nível (P_3) e (a) superfície específica (S_{BET}), (b) Volume médio de poros ($Vp_{(BJH)}$) e o (c) diâmetro médio de poros na região de mesoporos ($Dp_{(BJH)}$). (d) A correlação entre P_2 e Rp_2 (segundo nível).

5.1.2.4. Efeito da natureza do suporte sobre as características do polímero

Os polímeros obtidos através de síntese utilizando metallocenos encapsulados em suportes de sílica híbridos e suportes em duas camadas (*Dual-shell*) apresentaram características térmicas, exploradas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), típicas dos perfis de aquecimento/resfriamento mostrados na Figura 22.

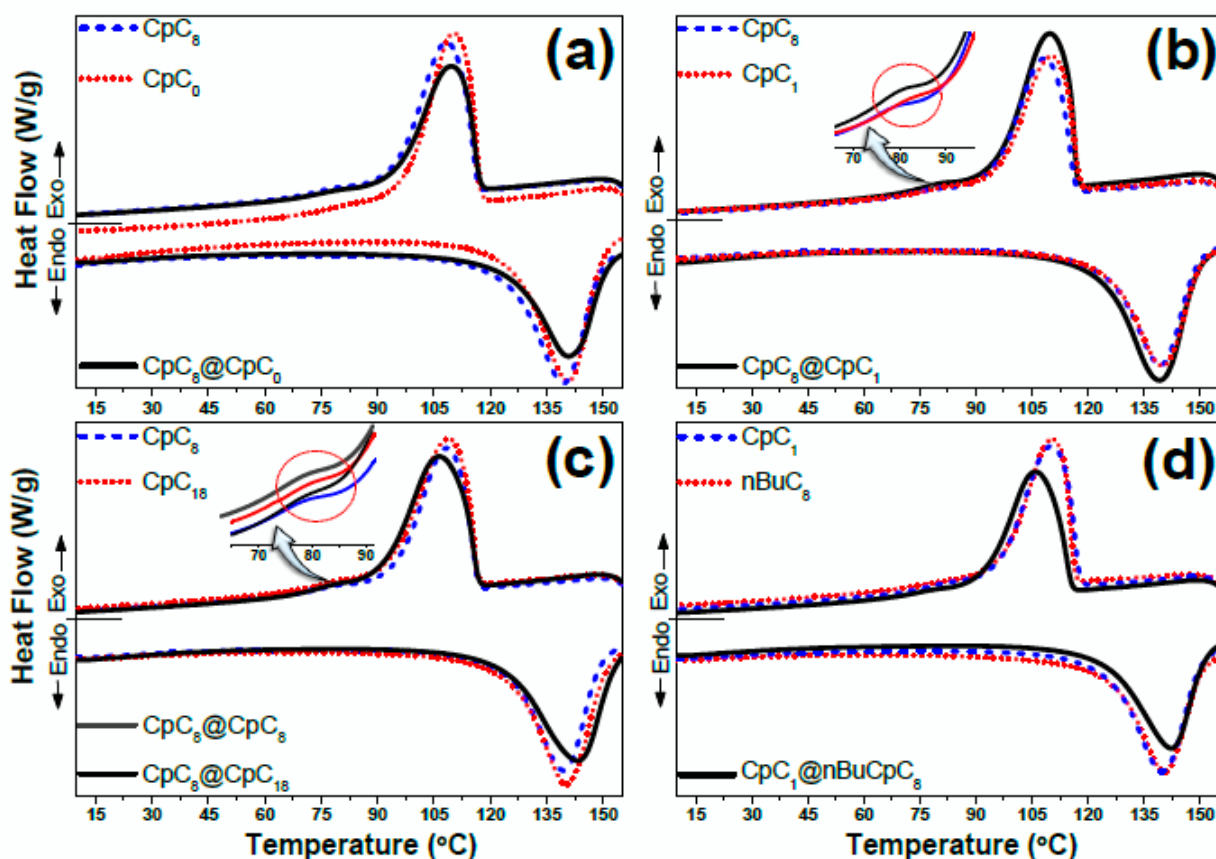


Figura 22. Comparação entre termogramas da segunda varredura (DSC) para polietilenos obtidos com sistemas contendo (a) Cp_2ZrCl_2 e OTES, (b) Cp_2ZrCl_2 , MTES e OTES, (c) Cp_2ZrCl_2 , OTES e ODS e (d) Cp_2ZrCl_2 , $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$, MTES e OTES.

Todos os polietilenos produzidos por sistemas *Dual-shell* apresentaram diferenças dos polímeros produzidos com sistema híbridos. A comparação mostra que $\text{CpC}_8@CpC_0$ (Figura 22a) apresenta menor intensidade no pico do processo endotérmico, representativo da fusão do polímero que os híbridos CpC_8 e CpC_0 . Ao passo que $\text{CpC}_8@CpC_1$ apresenta processos térmicos cujos sinais são mais intensos que os sinais de CpC_8 e CpC_1 , com ombros na faixa de 70 a 90 °C no perfil exotérmico (Figura 22b), um comportamento semelhante ao apresentado pelo sistema $\text{CpC}_8@CpC_8$ (Figura 22c). $\text{CpC}_8@CpC_{18}$ (Figura 22c) apresenta, além do ombro exotérmico na faixa de 70 a 90 °C, um deslocamento da

temperatura de fusão (T_f) para valores superiores aos dos sistemas híbridos, bem como temperatura de cristalização, para valores inferiores aos dos sistemas híbridos. Algo semelhante acontece com as temperaturas de fusão e cristalização de $CpC_1@nBuCpC_8$, porém sem a expressão do ombro nos perfis exotérmicos da calorimetria por varredura (Figura 22d).

Os deslocamentos de pico (opostos aos deslocamentos de $CpC_8@CpC_{18}$ e $CpC_1@nBuCpC_8$) e ombros, na faixa de 80 a 90 °C, são mais expressivos nos perfis dos polietilenos obtidos com $CpC_{18}@CpC_8$ (Figura 23a) e $CpC_{18}@CpC_8^W$ (Figura 23b) em comparação com perfis dos demais sistemas *Dual-shell* ou em comparação com perfis dos polímeros gerados por sistemas híbridos CpC_8 e CpC_{18} . Sendo que $CpC_{18}@CpC_8^W$ apresenta um ombro singular na faixa de 120 a 145 °C.

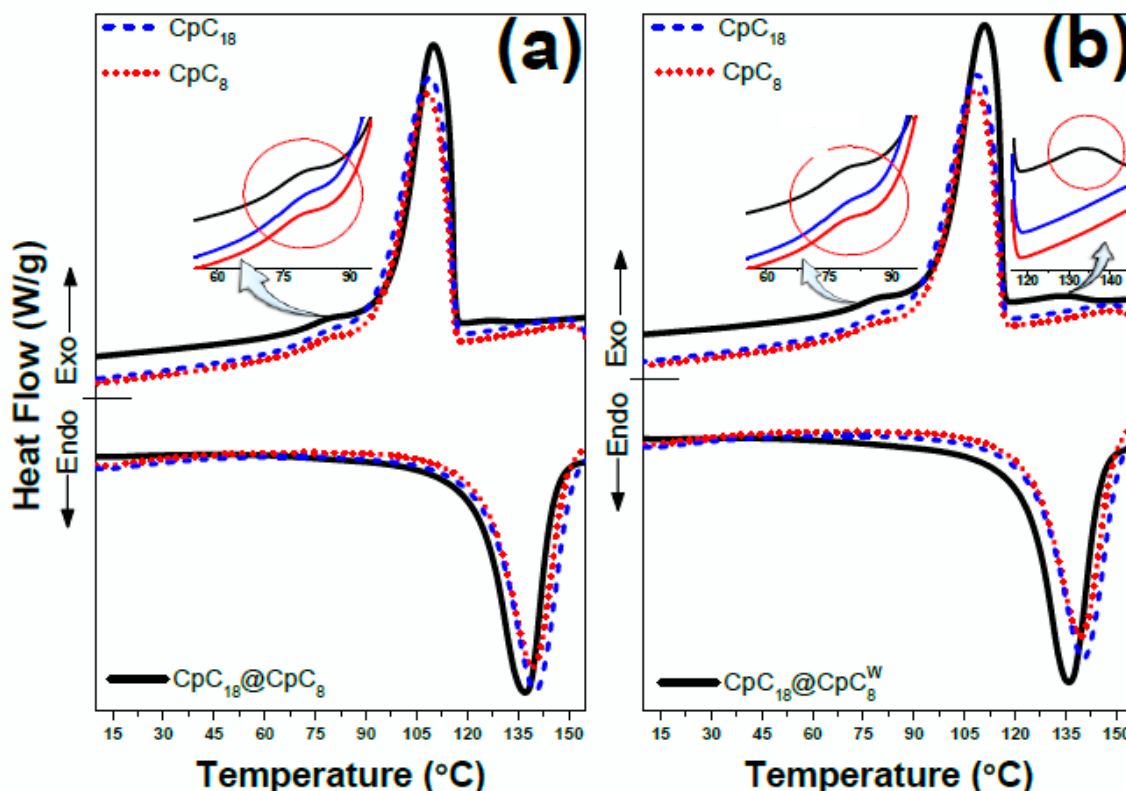


Figura 23. Comparação entre termogramas da segunda varredura (DSC) para polietilenos obtidos com sistemas (a) $CpC_{18}@CpC_8$ e os híbridos CpC_{18} e CpC_8 e (b) $CpC_{18}@CpC_8^W$ e os híbridos CpC_{18} e CpC_8 .

Para Caresani *et al.*⁷, termogramas que apresentaram ombros de menor intensidade, como aqueles mostrados na Figura 22b,c e na Figura 23a,b, podem estar relacionados a polímeros de cristalinidades distintas, produzidos por diferentes sítios ativos presentes no sistema catalítico. Ferreira *et al.*¹⁶² atribui ombros em termogramas à estrutura do sistema

catalítico. Portanto, as modificações de superfície, tais como incorporação de organossilano e ácidos de Lewis, tendem a modular a circunvizinhança onde o metalloceno está encapsulado, gerando sítios ativos com diferenças tais que podem produzir cadeias poliméricas com diferentes características (de massa molar ou de cristalinidade) numa mesma estrutura para catálise.

A Figura 24a mostra as propriedades térmicas dos polímeros obtidos com sistemas híbridos e *Dual-shell*. A cristalinidade e a temperatura de fusão variaram de 40 a 71 % e de 136 a 146 °C, respectivamente. A Figura 24b mostra as propriedades molares dos polietilenos obtidos com sistemas híbridos e *Dual-shell*. As massas molares ponderais médias dos sistemas avaliados variaram de 109 a 434 kg·mol⁻¹ e a polidispersão, que é um parâmetro para a distribuição das massas molares produzidas por diferentes sítios ativos de um mesmo sistema catalítico, variou de 2,5 a 3,4.

Os sistemas CpC₀ e CpC₃, com atividades em torno de 100 kg_{PE}·mol_{Zr}⁻¹·h⁻¹, não tiveram o produto polimérico analisados pela técnica de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) devido à carga mineral que impediu a completa solubilização do PE no solvente. CpC₈@CpC₀ (~ 500 kg_{PE}·mol_{Zr}⁻¹·h⁻¹) e CpC₈@CpC₈ (~ 1200 kg_{PE}·mol_{Zr}⁻¹·h⁻¹), que são os sistemas *Dual-shell* com a menor atividade, também não puderam ser processados por GPC dentro das condições de análise empregadas, apesar de apresentarem produção de polietileno cerca de cinco (CpC₈@CpC₀) e doze (CpC₈@CpC₈) vezes superior à média de produção dos sistemas CpC₀ e CpC₃.

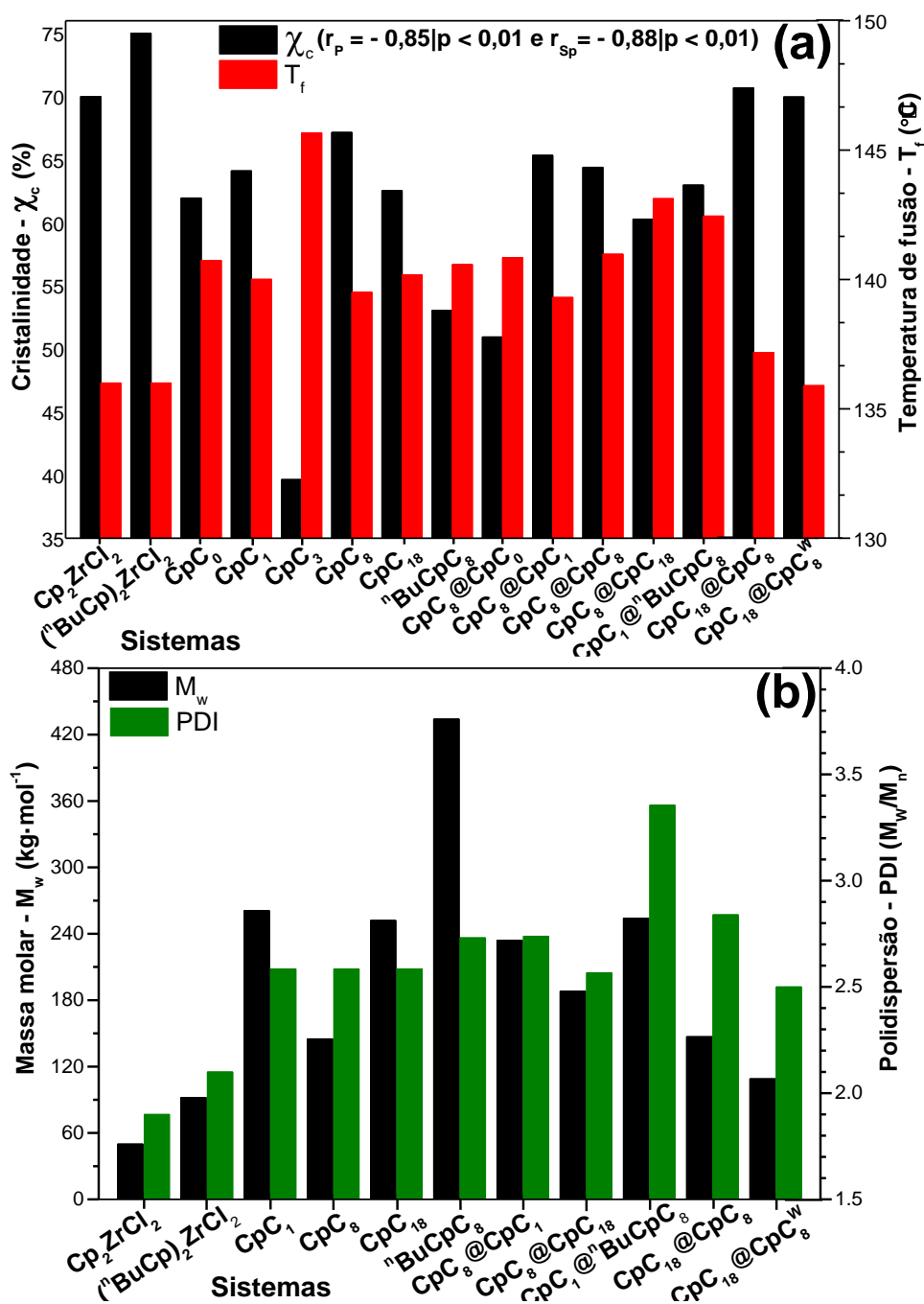


Figura 24. Características dos polietilenos obtidos com os sistemas híbridos e *Dual-shell*: (a) cristalinidade (χ_c) e temperatura de fusão (T_f) e (b) massa molar ponderal média (M_w) e polidispersão (PDI).

Analisando as tendências estatísticas de correlação entre a atividade, a massa molar ponderal média (M_w), a cristalinidade (χ_c), a temperatura de fusão (T_f) e traçando um paralelo com propriedades microestruturais e texturais dos sistemas catalíticos avaliados é possível estimar que sistemas mais ativos, tais como CpC₁₈@CpC₈^w, que possui superfície específica superior a maioria dos demais sistemas *Dual-shell* (Figura 25a), produzem polietilenos de menor massa molar (Figura 25b), e bem por isso, de cadeias menores. As

cadeias mais curtas são mais organizadas e com alto grau de empacotamento (Figura 25c) em relação aos sistemas menos ativos, que produzem polímeros de cadeia maior e menos estruturados (Figura 25d). Os polímeros produzidos por sistemas menos ativos precisam de mais energia para fundir devido a sua maior massa molar e tendem a aumentar a temperatura do evento endotérmico de fusão, tal como ocorre com o sistema nBuCpC₈, que é um dos menos ativos ($\sim 200 \text{ kg}_{\text{PE}} \cdot \text{mol}_{\text{Zr}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) (Tabela 10), que possui maior massa molar ($434 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$) (Figura 24b), possui um dos menores graus de cristalinidade ($\sim 50 \%$) e uma das maiores temperaturas de fusão dentre os sistemas avaliados ($> 140 \text{ }^\circ\text{C}$) (Figura 24a). Para Fisch *et al.*¹, uma elevada M_w leva a baixa cristalinidade quando a cinética de cristalização é mais lenta em cadeias poliméricas mais longas.

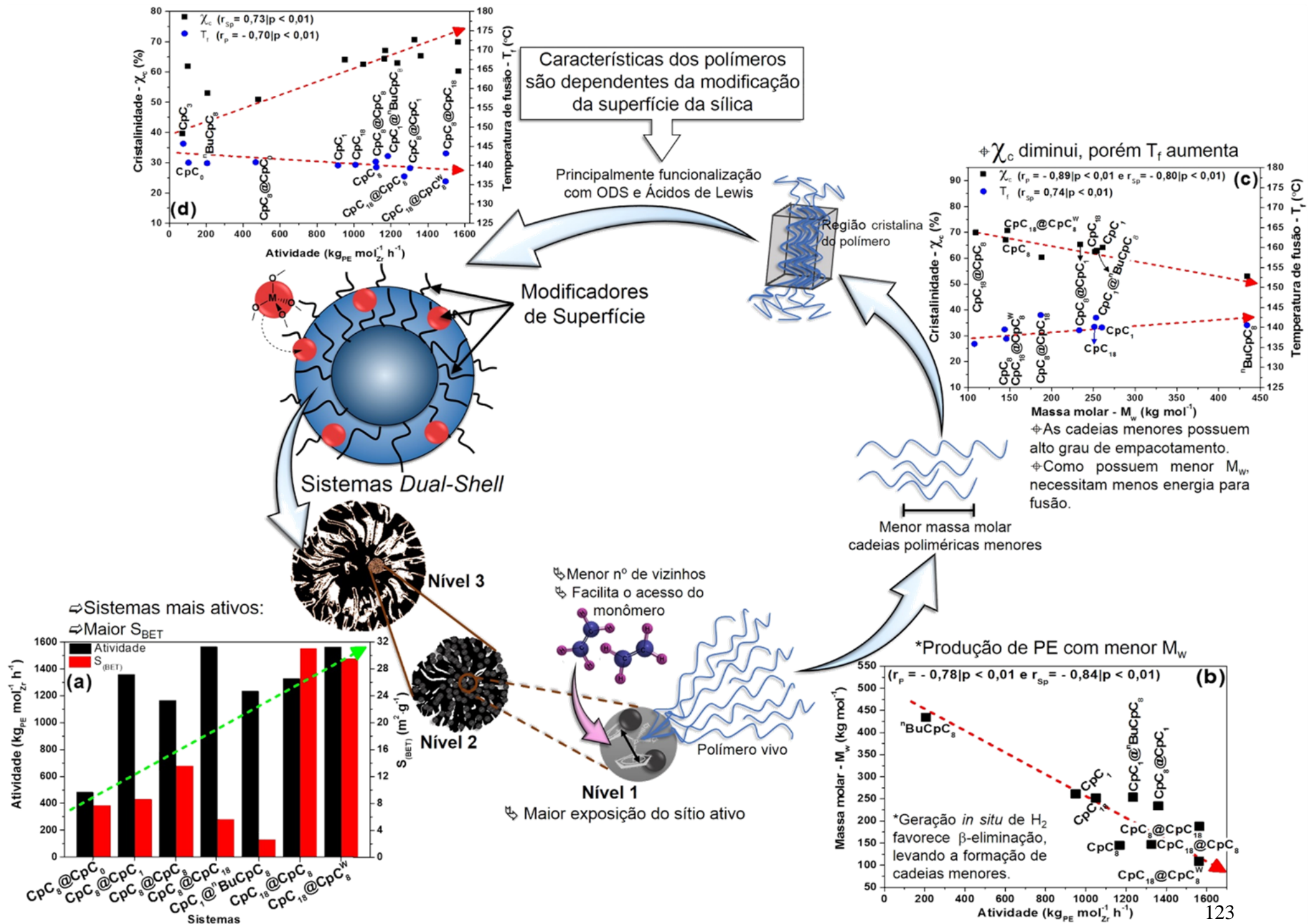


Figura 25. Infográfico de como tendem a crescer as cadeias poliméricas em função da estrutura dos sistemas híbridos e *Dual-Shell*: correlação entre (a) atividade e superfície específica (S_{BET}), (b) atividade e M_w , (c) M_w , χ_c e T_f e (d) atividade, χ_c e T_f .

A estrutura ordenada dos polietilenos, com a configuração de cadeias dobradas (Figura 26a), é apontada por Fisch *et al.*¹ como a responsável pela dependência da massa molar com a fração cristalina (Figura 25c), além de a nucleação intramolecular de cadeias dobradas, apesar de instável, ser cineticamente favorecida. Hu¹⁶³ descreve a formação dos cristais poliméricos lamelares a partir das cadeias dobradas que, lentamente, se desdobram para assumirem uma conformação mais próxima da configuração estável de cristais de cadeias estendidas, até atingirem o equilíbrio. Estes últimos formam-se somente por nucleação intermolecular extremamente lenta, bem por isso, pouco favorecida (Figura 26b).

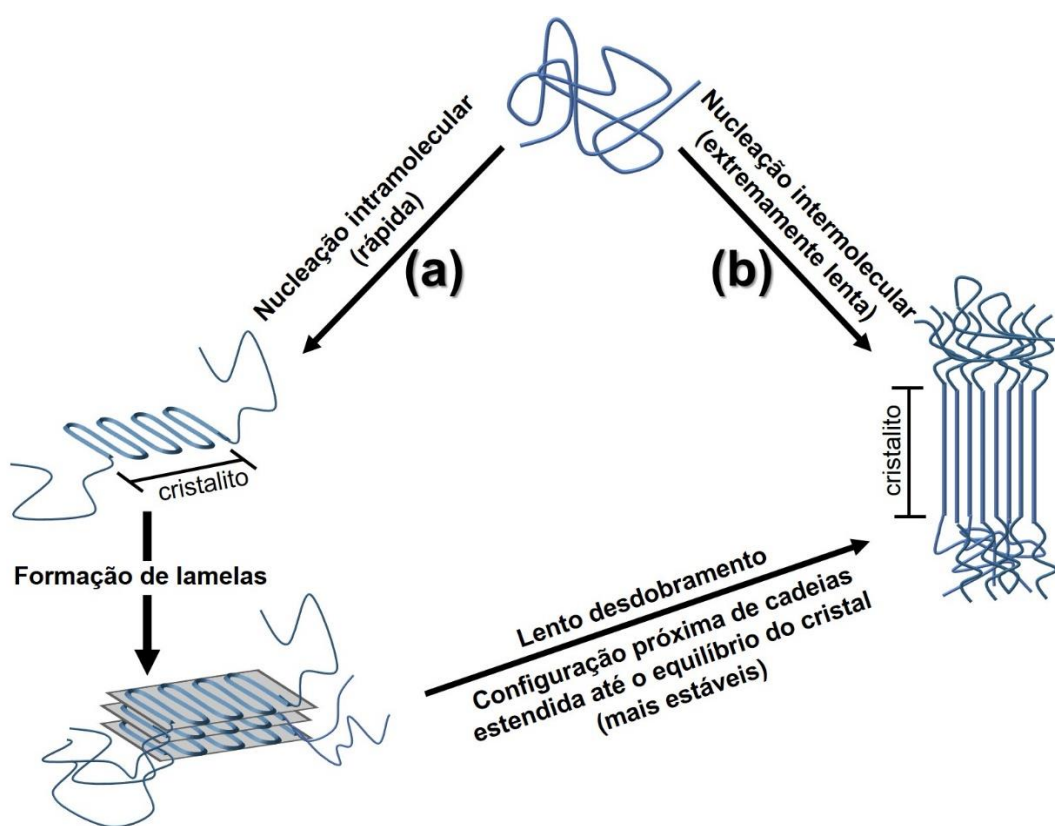


Figura 26. Pictograma do princípio de formação da região cristalina pelo dobramento da cadeia do polímero: a nucleação intramolecular é favorecida (a) e leva a formação de regiões cristalinas lamelares. As cadeias dobradas relaxam e sofrem lento desdobramento, tendendo a adquirir a configuração de cristais de cadeias estendidas (b), até que atinjam o equilíbrio (adaptado de Hu¹⁶³).

Outro exemplo que sustenta a sucessão de correlações da Figura 25 é o polietileno obtido através do sistema CpC₁₈@CpC₈, que possui o maior grau de cristalinidade (71 %) e o processo endotérmico de fusão ocorre apenas um grau acima do mesmo evento térmico do PE obtido com CpC₁₈@CpC₈^W, cuja cristalinidade é a segunda maior (70 %). A massa

molar do polímero produzido por $\text{CpC}_{18}@\text{CpC}_8$ é de $147 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, em torno de $\frac{1}{4}$ maior que a massa molar de $\text{CpC}_{18}@\text{CpC}_8^{\text{W}}$, que é a menor dentre as massas molares de PE sintetizados a partir dos demais sistemas híbridos e *Dual-shell* avaliados. Além do mais, o sistema $\text{CpC}_{18}@\text{CpC}_8$ possui atividade catalítica apenas 15 % inferior à atividade dos sistemas $\text{CpC}_8@\text{CpC}_{18}$ e $\text{CpC}_{18}@\text{CpC}_8^{\text{W}}$, que são os sistemas mais ativos. $\text{CpC}_{18}@\text{CpC}_8$ possui a maior superfície específica dentre os sistemas *Dual-shell* ($31 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) e possui não mais que duas partículas vizinhas no primeiro nível estrutural hierárquico (Tabela 14); semelhantemente à $\text{CpC}_{18}@\text{CpC}_8^{\text{W}}$, que possui S_{BET} igual a $29 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e uma partícula vizinha no primeiro nível estrutural hierárquico. Destarte, as características do polímero de $\text{CpC}_{18}@\text{CpC}_8^{\text{W}}$ são semelhantes às características do PE de $\text{CpC}_{18}@\text{CpC}_8$.

Assim sendo, uma forma sucinta de expressar todo o raciocínio proposto acerca das correlações, bem como das propostas à eventos de causalidade, está condensado na Figura 25, que exemplifica a dependência das características do polímero com as propriedades de superfície do sistema catalítico.

A tendência de catalisadores mais ativos produzirem polietilenos de menor M_w (Figura 25c), tipicamente atribuída às reações de transferência de cadeia que determinam o peso molecular dos polímeros^{136,137}, já foi relatada neste trabalho para sistemas mistos modificados com ácidos de Lewis (subitem 5.1.2.4). Ocorre que catalisadores mais ativos interagem com maior número de cadeias poliméricas crescentes, pois, ao gerar, *in situ*, quantidades maiores de H_2 pela eliminação de β -hidrogênio formam mais da espécie alílica inerte, prejudicando o mecanismo de crescimento do PE^{68,138}. Esse mecanismo explica, por exemplo, por que sistemas homogêneos (Cp_2ZrCl_2 e $(^n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$), cuja atividade supera a atividade dos catalisadores heterogêneos (Tabela 9), apresentam as menores massas molares registradas (Figura 24). Os sistemas menos ativos interagem com uma quantidade menor de polímeros em crescimento e geram menos hidrogênio molecular, portanto, as cadeias não são clivadas do centro ativo e a quantidade de polímero produzida possui maior M_w ⁶⁸. O comportamento também é relatado em sistemas híbridos por Barrera *et al.*⁵

O sistema CpC_3 produz PE com a menor cristalinidade dentre os sistemas analisados (Figura 24a), além de uma das menores atividades registradas. Também possui o polímero com a mais elevada temperatura de fusão ($146 \text{ }^\circ\text{C}$), características que sugerem um polímero de elevada massa molar ponderal média, uma vez que o material poliolefínico não pode ser processado por GPC.

A polidispersão de massas molares apresentada pelos polímeros sintetizados com os sistemas híbridos e *Dual-shell* mostrou-se próxima dos sistemas de sítio único, destacando-se $\text{CpC}_1@n\text{BuCpC}_8$ e $\text{CpC}_{18}@n\text{CpC}_8$, cujo PDI foi superior a três e próximo a três, respectivamente (Figura 24b). $\text{CpC}_1@n\text{BuCpC}_8$ possui um raio de partícula no segundo nível estrutural hierárquico de 23,5 nm (Tabela 14), o maior Rp_2 dentre todos os sistemas híbridos e *Dual-shell* analisados. Ao passo que $\text{CpC}_{18}@n\text{CpC}_8$ possui superfície específica de $31 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (Tabela 10), a maior dentre os sistemas *Dual-shell*. No caso de $\text{CpC}_1@n\text{BuCpC}_8$, além da diferença de atividades do zirconoceno (Cp_2ZrCl_2 – 1ª camada) e zirconoceno substituído ($(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ – 2ª camada)^{39,164}, as partículas maiores do Nível 2 da estrutura, bem como a maior superfície específica em $\text{CpC}_{18}@n\text{CpC}_8$, parece favorecer a polidispersão de massas ao proporcionar um ambiente micro-heterogêneo a cada sítio ativo, que produz PE de massas molares distintas a partir de uma mesma molécula catalizadora.

A Figura 27 mostra a evolução das frações de massas poliméricas obtidas por cada sistema heterogêneo híbrido ou *Dual-shell* possível de análise. A linha ruidosa de cor preta, nos gráficos apresentado na Figura 27, refere-se ao dado experimental. A linha vermelha, sobreposta à primeira, é a curva de ajuste e refere-se à soma dos elementos que compõem a curva experimental. As demais curvas referem-se às diferentes frações de massa molar que constituem o polímero. Quando identificadas essas frações, as cores variam de azul < magenta < verde para frações de menor a maior massa molar, respectivamente.

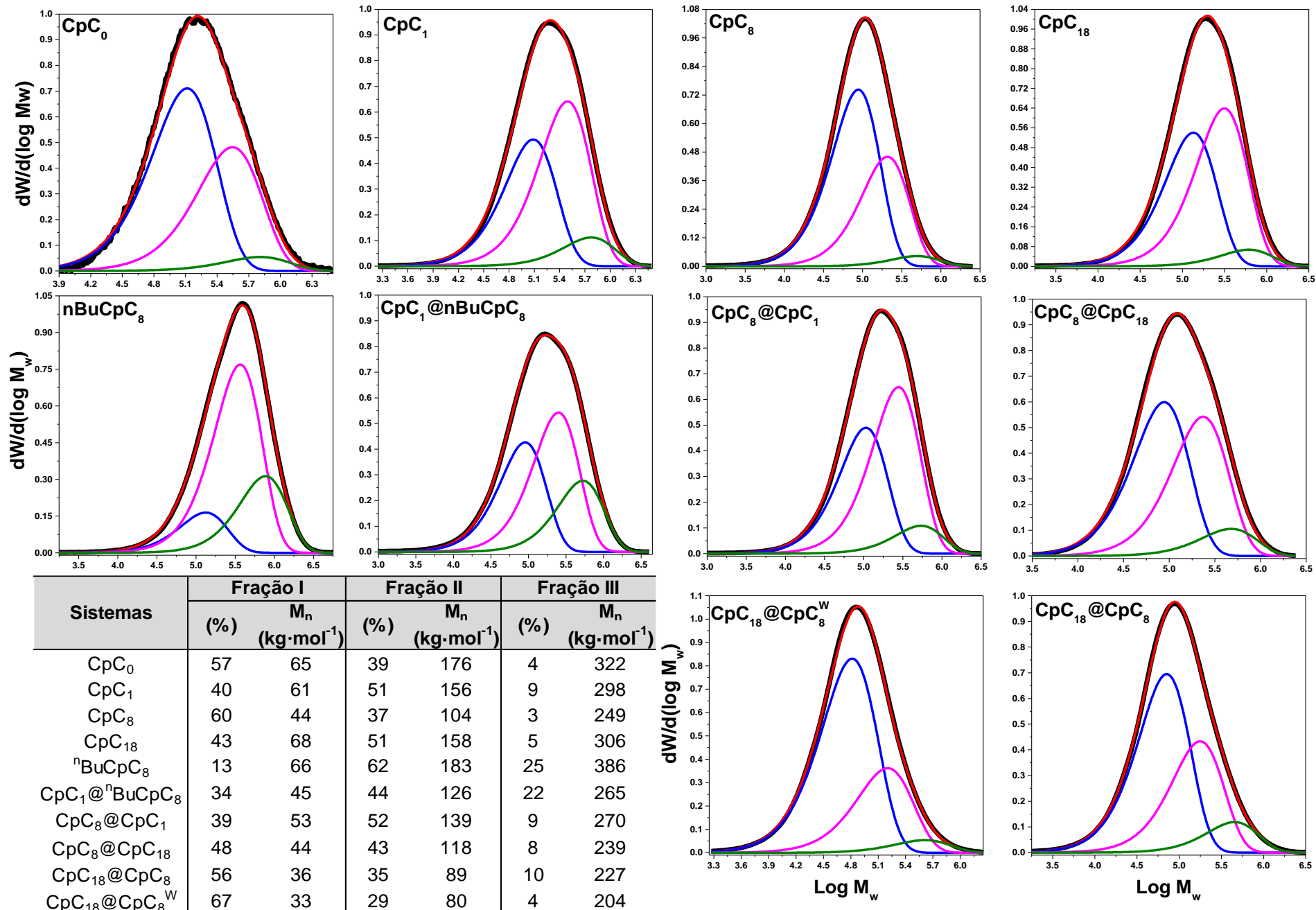


Figura 27. Deconvoluções em cromatogramas de GPC dos polímeros obtidos a partir de sistemas catalíticos híbridos e *Dual-shell*.

A deconvolução do pico expresso no cromatograma da Figura 27, até que se obtivesse o menor erro residual para o ajuste da curva segundo o método proposto por Soares *et al.*¹⁴⁵⁻¹⁴⁷, mostra que a medida da distribuição das massas molares dos polímeros permite a identificação de pelo menos três centros ativos. Os sistemas heterogêneos podem ser organizados em três grupos distintos com base nas frações molares dos polímeros produzidas pelos sítios ativos presentes nas estruturas: **(i)** CpC₀, CpC₈, CpC₁₈@CpC₈ e CpC₁₈@CpC₈^W possuem sítios cuja produção favorece majoritariamente (entre 55 e 70 %) polímeros de menor massa molar (entre 30 a 65 kg·mol⁻¹), cuja massa, na fração, é tanto menor quanto mais ativo é o sistema. **(ii)** CpC₁, CpC₁₈, nBuCpC₈ e CpC₈@CpC₁ apresentam sítios ativos que produzem predominantemente frações de polímeros (em torno de 50 e 60 %) com massa molar intermediária (entre 135 e 185 kg·mol⁻¹), cuja massa, na fração, também tende a ser menor conforme aumenta a atividade do sistema. **(iii)** CpC₁@nBuCpC₈ e CpC₈@CpC₁₈ são sistemas cujos sítios geram percentuais majoritários de frações de massas molares menores a intermediárias (com 78 % e 92 %, respectivamente) com valores que vão de 45 a 126 kg·mol⁻¹ para o primeiro sistema, cuja atividade é de aproximadamente 1200 kg·mol_{Zr}⁻¹·h⁻¹ e 44 a 118 kg·mol⁻¹ para o segundo, cuja atividade está em torno de 1600 kg·mol_{Zr}⁻¹·h⁻¹. Neste último grupo, também são notados deslocamentos de massa molar polimérica para menores valores em sistema de maior atividade.

Por exemplo, no primeiro grupo – **(i)** – CpC₀ apresenta atividade não maior que 100 kg·mol_{Zr}⁻¹·h⁻¹ e produz 57 % de um polímero de massa 65 kg·mol⁻¹, já CpC₁₈@CpC₈^W mostra atividade de quase 1600 kg·mol_{Zr}⁻¹·h⁻¹ e produz 67 % de um polietileno com ~30 kg·mol⁻¹ de massa. No segundo grupo – **(ii)** – nBuCpC₈ é que apresenta a menor atividade (~200 kg·mol_{Zr}⁻¹·h⁻¹) e produz 62 % de um polímero de massa ~180 kg·mol⁻¹, enquanto que CpC₈@CpC₁, com atividade de quase 1400 kg·mol_{Zr}⁻¹·h⁻¹ gera uma fração de mais de 50 % de polietilenos com massa molar em torno de 140 kg·mol⁻¹. As informações, que podem ser acompanhadas pelo quadro da Figura 27 contra a Tabela 9, indicam a tendência dos dados. A tendência da massa molar numérica média (M_n) de frações isoladas é semelhante à tendência da massa molar ponderal média (M_w) em relação à atividade dos sistemas e pode ser atribuída ao efeito de produção de hidrogênio *in situ* de sistemas mais ativos, que favorece a β-eliminação das cadeias em crescimento, resultando em polímeros de menor massa molar^{5,68}.

Os sistemas contendo $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ como componente ativo são os sistemas que mais produzem a fração de polímeros que contém a maior massa molar, sendo que $n\text{BuCpC}_8$ e $\text{CpC}_1@n\text{BuCpC}_8$ geram 25 % de polietilenos de $386 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ e 22 % de polietilenos de $265 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivamente. O sistema híbrido $n\text{BuCpC}_8$ é, aliás, o sistema cuja fração de maior massa molar representa a maior massa molar dentre todos os sistemas investigados, o que pode ser devido à limitação das reações de terminação da cadeia polimérica devido a sua baixa atividade. O metalloceno substituído é mais ativo que Cp_2ZrCl_2 , pois a eletrodoação ao anel aromático é facilitada pela cadeia alquílica, estabilizando o caráter catiônico do centro metálico. No entanto, a atividade também é limitada pelo efeito estérico do próprio alquil-ligante, que afeta a etapa de coordenação e inserção da olefina¹⁶⁴. Portanto, n-butyl (ligante do anel aromático) é capaz de oferecer obstáculos que, associados à incorporação de OTES (C_8) à estrutura, dificultam o acesso do monômero e reduzem a atividade, bem como favorecem, em alguma medida, a fração polimérica de maior massa molar através de efeitos estéricos do ligante.

Com o intuito de comparar o quanto mais próximo é o valor das massas e frações molares dos polímeros produzidos por sistemas *Dual-Shell* e dos polímeros gerados por sistemas híbridos que contém os mesmos espaçadores, calculou-se a diferença percentual das massas molares numéricas médias (M_n) para cada fração de polímero produzida pelo sistema em bicamada e cada um dos híbridos que contém o mesmo organossilano de forma a construir a Tabela 15. A Tabela 15 contém, igualmente, as diferenças entre os percentuais das frações molares.

Tabela 15. Diferenças percentuais (%) entre massas molares (M_n) e frações molares dos polímeros produzidos por sistemas híbridos e *Dual-Shell*.

Massa molar numérica média (M_n) (%)											
Fração	CpC ₁ @ ⁿ BuCpC ₈		CpC ₈ @CpC ₁		CpC ₈ @CpC ₁₈		CpC ₁₈ @CpC ₈		CpC ₁₈ @CpC ₈ ^W		
	CpC ₁	ⁿ BuCpC ₈	CpC ₈	CpC ₁	CpC ₈	CpC ₁₈	CpC ₁₈	CpC ₈	CpC ₁₈	CpC ₈	NH-W
I	26 ^a	32	21	13 ^a	0 ^a	35	47	19 ^a	52	26	20 ^a
II	20 ^a	32	34	11 ^a	13 ^a	26	44	15 ^a	49	23 ^a	33
III	11 ^a	31	8 ^a	9	4 ^a	22	26	9 ^a	33	18 ^a	48
Média	19 ^a	32	21	11 ^a	6 ^a	27	39	14 ^a	45	22 ^a	34
Fração molar (%)											
Fração	CpC ₁ @ ⁿ BuCpC ₈		CpC ₈ @CpC ₁		CpC ₈ @CpC ₁₈		CpC ₁₈ @CpC ₈		CpC ₁₈ @CpC ₈ ^W		
	CpC ₁	ⁿ BuCpC ₈	CpC ₈	CpC ₁	CpC ₈	CpC ₁₈	CpC ₁₈	CpC ₈	CpC ₁₈	CpC ₈	NH-W
I	13 ^a	160	34	1 ^a	19	11 ^a	29	6 ^a	54	12 ^a	17
II	15 ^a	29	41	1 ^a	19	14 ^a	32	6 ^a	43	21 ^a	25
III	148	11 ^a	150	3 ^a	144	58 ^a	77 ^a	174	19	25	1 ^a
Média	59 ^a	67	75	2 ^a	61	28 ^a	46 ^a	62	39	19	14 ^a

^aValores que representam a menor diferença percentual, indicando maior similaridade do polietileno produzido pelo sistema *Dual-shell* com o polímero gerado pelo sistema híbrido indicado na fração analisada.

Quanto às semelhanças entre sistemas híbridos e *Dual-shell*, é possível afirmar que CpC₁@ⁿBuCpC₈ e CpC₈@CpC₁ produzem polímeros cuja massa de cada fração é mais semelhante à massa de cada fração de polímeros produzidos pelo híbrido CpC₁. Por exemplo, a poliolefina gerada de CpC₁@ⁿBuCpC₈ possui uma diferença média entre as massas molares numéricas (M_n) de cada fração e as massas de cada fração geradas a partir de CpC₁ em torno de 20 %, mas uma diferença média das massas molares de cada fração gerada a partir do híbrido ⁿBuCpC₈ é maior que 30 % (Tabela 15). Quando MTES (que também compõe CpC₁) entra na constituição da casca mais externa do sistema, como em CpC₈@CpC₁, também há menor diferença entre o valor da massa nas Frações I e II do sistema *Dual-shell* (em torno de 10 %) em comparação com a diferença entre a massa da Fração I e II obtida com o sistema em dupla camada relativo ao híbrido que contém OTES (CpC₈) e que compõe a camada interna do sistema *Dual-shell*, (cuja diferença entre a massa é de 21 e 34 %, respectivamente, para as Frações I e II) (Tabela 15). A Fração III, no sistema CpC₈@CpC₁, mostra-se semelhante às massas molares numéricas de CpC₈ e CpC₁ (diferença < 10 % para ambos os sistemas).

De modo semelhante, os demais sistemas *Dual-shell* produzem polímeros cuja massa de cada fração é mais semelhante à massa de cada fração de polietileno produzido por CpC₈. Como exemplo, CpC₈@CpC₁₈ apresenta diferença média de 6 % entre valores de massa molar numérica (M_n) para as três frações molares do polímero produzido pelo

sistema de duas camadas e o híbrido CpC₈ (Tabela 15). No entanto, a diferença média entre as frações de massas molares de polímeros gerados por CpC₈@CpC₁₈ e CpC₁₈ é superior a 25 %. Quando OTES, utilizado na síntese do híbrido CpC₈, ocupa a casca externa do sistema *Dual-shell*, como em CpC₁₈@CpC₈, a diferença média entre a massa de polímeros de cada fração gerada pelo sistema CpC₁₈@CpC₈ e CpC₈ fica em torno de 15 %, enquanto que a diferença entre a massa média de cada fração polimérica gerada por CpC₁₈@CpC₈ e CpC₁₈ é de quase 40 % (sendo superior a este percentual se a Fração I e II for analisada individualmente). O mesmo ocorre com CpC₁₈@CpC₈^W (Tabela 15), cuja comparação do valor das massas molares de cada fração produzida pelo sistema *Dual-shell* com CpC₁₈ e CpC₈ mostra uma diferença média respectiva de 45 % e 22 %, colocando o produto polimérico do sistema iterado em duas camadas mais próximo do produto polimérico de CpC₈. A Fração I de massa polimérica produzido por CpC₁₈@CpC₈^W possui ainda menor diferença com a mesma fração de massa de polímero produzido por NH-W, indicando que os sítios ácidos de Lewis contribuem para a produção de polímeros de massas semelhantes, independente do sistema em que se encontram.

Uma explicação possível para o efeito observado para a semelhança de dados entre sistemas contendo MTES e OTES na produção de polímeros reside na arquitetura dos próprios sistemas. Em CpC₁@nBuCpC₈ e CpC₈@CpC₁₈, em que o espaçador de **maior cadeia orgânica** ocupa a camada externa do sistema, este permite, através de acesso facilitado do monômero por canais gerados pelo espaçador, atingir a camada mais interna, cujo espaçador (MTES no caso de CpC₁@nBuCpC₈ e OTES no caso de CpC₈@CpC₁₈) é o organossilano que conferem à estrutura de sílica híbrida maior atividade em comparação à atividade da sílica híbrida que contém o mesmo organossilano presente na camada externa. Isto é:

$$\text{Atividade}_{\text{CpC}_1} (950 \text{ kg}^{-1} \cdot \text{mol}_{\text{Zr}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}) > \text{Atividade}_{\text{nBuCpC}_8} (200 \text{ kg}^{-1} \cdot \text{mol}_{\text{Zr}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}) \text{ e}$$

$$\text{Atividade}_{\text{CpC}_8} (1200 \text{ kg}^{-1} \cdot \text{mol}_{\text{Zr}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}) > \text{Atividade}_{\text{CpC}_{18}} (1100 \text{ kg}^{-1} \cdot \text{mol}_{\text{Zr}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}).$$

Para os demais sistemas, o espaçador de **menor cadeia orgânica** ocupa a camada mais externa, sendo este menos susceptível de formar canais para que o monômero atinja a camada mais interna do sistema *Dual-Shell*, limitando a formação de polímeros com as características que esta camada primária dá aos mesmos, mesmo que seja composta por um organossilano que confira maior atividade ao sistema em comparação à atividade do organossilano que está na camada subsequente, mais externa. É o que ocorre em CpC₈@CpC₁, em que, se forem observadas as atividades dos sistemas híbridos individuais,

que contém os mesmos espaçadores, verificar-se-á que a $\text{Atividade}_{\text{CpC}_8} > \text{Atividade}_{\text{CpC}_1}$, mesmo que a camada interna ainda represente relevância em curto alcance para a atividade do sistema *Dual-Shell* e para a composição molar do polietileno que produz. O acesso do monômero ao sítio ativo em $\text{CpC}_{18}@\text{CpC}_8$ e $\text{CpC}_{18}@\text{CpC}_8^{\text{W}}$ pode sofrer influência da limitação estérica do espaçador de menor cadeia orgânica (OTES), conforme relatado, bem como um favorecimento cinético da produção de polímeros cuja característica é semelhante a polímeros produzidos por sistemas contendo OTES e ácidos de Lewis devido a sua maior atividade, uma vez que a atividade de CpC_8 e de NH-W ($1600 \text{ kg}^{-1} \cdot \text{mol}_{\text{Zr}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) é superior à atividade de CpC_{18} , mesmo que haja uma contribuição universal dos sítios ativos para a atividade final do sistema *Dual-Shell* e para a composição das frações molares dos polímeros produzidos quando da fragmentação do sistema catalítico heterogêneo^{165,166}.

Em termos dos percentuais das frações molares produzidas pelos sistemas, a análise individual dos percentis de cada fração produzida pelos sistemas *Dual-Shell* se assemelham mais aos percentuais das frações produzidas pelo híbrido isolado que contém o organossilano presente na camada mais externa do sistema em bicamada, o que pode ser reflexo da maior exposição (na camada externa) do organossilano. $\text{CpC}_1@n\text{BuCpC}_8$, $\text{CpC}_8@\text{CpC}_1$, $\text{CpC}_8@\text{CpC}_{18}$ e $\text{CpC}_{18}@\text{CpC}_8$ geram a Fração III com mais que o dobro de diferença entre o sistema *Dual-shell* e CpC_1 ou CpC_8 (Tabela 15).

Independentemente das características das poliolefinas produzidas pelos sistemas heterogêneos, é perceptível um potencial de modulação da massa molar de polietilenos empregando determinado espaçador em sistema híbrido e combinando-o em determinada sequência iterada com um segundo modificador da superfície da sílica para produzir sistemas em bicamada, capazes de gerar polímeros de composição – de massas molares – igualmente ímpar.

5.1.2.4.1. Propriedades termodinâmicas em polímeros de diferentes massas.

As propriedades termodinâmicas dos polietilenos produzidos pelos distintos sistemas híbridos e *Dual-shell* investigados reforçam a capacidade de as estruturas modularem polímeros com distintas características químicas (tais como a massa molar e a cristalinidade) e que refletem nas propriedades mecânicas do material final (por exemplo, resistência, dureza e flexibilidade)³. Isto torna os sistemas catalíticos ferramentas de

controle para produção de poliolefinas específicas capazes de suprir necessidades da indústria.

Para investigar melhor as propriedades termodinâmicas dos polietilenos produzidos, considerou-se o equilíbrio sólido-líquido, que representa a mudança de fase física ocorrida durante as medidas de calorimetria e permite usar a entalpia de fusão (ΔH_f) obtida naquele contexto para calcular a entropia de fusão (ΔS_f), ambas como função da massa molar (M_w) dos polietilenos, determinada por GPC.

No equilíbrio $\Delta G_f = \Delta H_f - T_f \Delta S_f = 0$, onde ΔG_f é a energia livre de Gibbs e T_f a temperatura de fusão (obtida do pico do termograma). Nesse caso, $\Delta S_f = \Delta H_f / T_f$. Quando os dados dessas propriedades, para cada polímero obtido de diferentes sistemas, são cruzados com os valores que as massas molares dos polietilenos assumem, verifica-se a dependência diretamente proporcional que ambas as propriedades termodinâmicas têm com a massa molar no equilíbrio de fases (Figura 28).

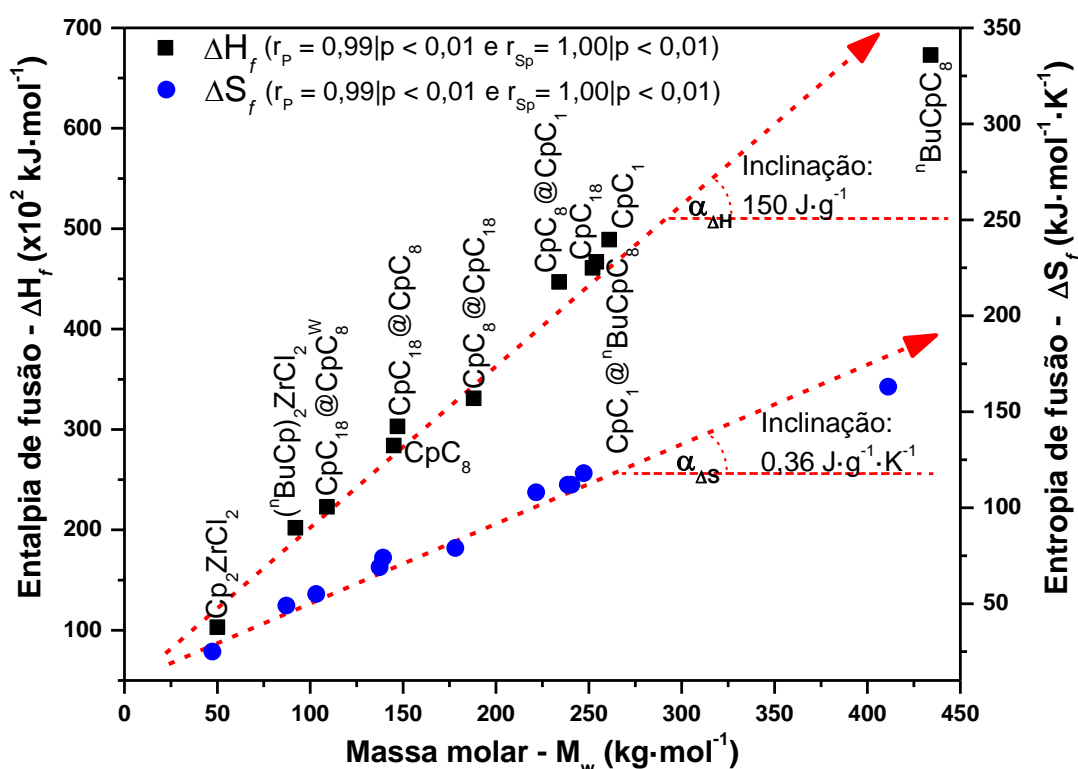


Figura 28. Propriedades termodinâmicas obtidas da segunda varredura da medida de DSC como função da massa molar dos polímeros produzidos com sistemas homogêneos, híbridos e *Dual-shell*.

A massa molar permite a determinação da entalpia de fusão em uma base molar. A interdependência da entalpia de fusão com a massa molar do polímero, na condição de

equilíbrio térmico, é esperada¹⁴³, porém a comparação com a ΔS_f ajuda a explicar as temperaturas de fusão observadas. $T_f = \Delta H_f / \Delta S_f$ e, como pode ser observado pelo coeficiente angular (α) das curvas de ajuste aos dados da Figura 28 ($\alpha_{\Delta H_f} \gg \alpha_{\Delta S_f}$), a energia necessária para que polímeros de maior massa molar façam a transição de fase é muito maior que o efeito da entropia que essa mudança (e a perda da estrutura cristalina) causa. Por esse motivo a temperatura de fusão para cada polímero tende a ser maior com o aumento da massa molar desses polietilenos. Em outras palavras, a entalpia aumenta em uma taxa maior (por grama) do que a entropia dos sistemas.

A massa molar, por sua vez, está relacionada à atividade de cada sistema catalítico, cujos sistemas mais ativos geram polímeros de menor massa devido a reações de β -eliminação (Figura 25). E a atividade dos sistemas é relacionada à estrutura que os modificadores de superfície conferem à sílica, conforme discutido em 5.1.2.2 e 5.1.2.3.

5.2. Catalisadores poliméricos e os efeitos da adição de um contaminante

A existência dos metais Cr, Mo e W na estrutura de sílica tende a gerar sítios ácidos de Lewis em sua superfície que podem favorecer fenômenos relacionados à quimissorção de moléculas eletrofílicas. A hipótese prevê que tais sítios sejam capazes de coordenar moléculas como a acetona, pela interação com a carbonila⁸¹, em detrimento da coordenação desta com o sítio ativo do sistema catalítico, o que justificaria o uso de Cr, Mo ou W como componentes de sacrifício para manutenção da atividade dos sistemas catalíticos. Segue, portanto, o teste dessa hipótese em sistemas cujo Cp_2ZrCl_2 foi encapsulado e, para fins de comparação do efeito contaminante com demais rotas de imobilização, o teste de envenenamento em sistemas suportados por *grafting*.

Num primeiro momento foi investigado se a permuta na ordem de adição dos reagentes influenciaria na atividade dos sistemas e seu efeito em determinadas propriedades do polímero, como segue no item 5.2.1. Já o item 5.2.2 trata da aplicação da situação mais drástica, identificada pela permuta da adição de reagentes, na polimerização utilizando os diversos sistemas catalíticos heterogêneos sintetizados.

5.2.1. Efeito da ordem de adição do veneno

Diferentes ordens de adição da acetona à polimerização foram exploradas com o intuito de verificar se afeta a atividade e em qual medida, para então, testar a tolerância de cada sistema catalítico heterogêneo na situação mais drástica.

5.2.1.1. Efeito da ordem de adição sobre a atividade de Cp_2ZrCl_2

O resultado do estudo da ordem da adição da cetona ao reator de polimerização é apresentado na Figura 29.

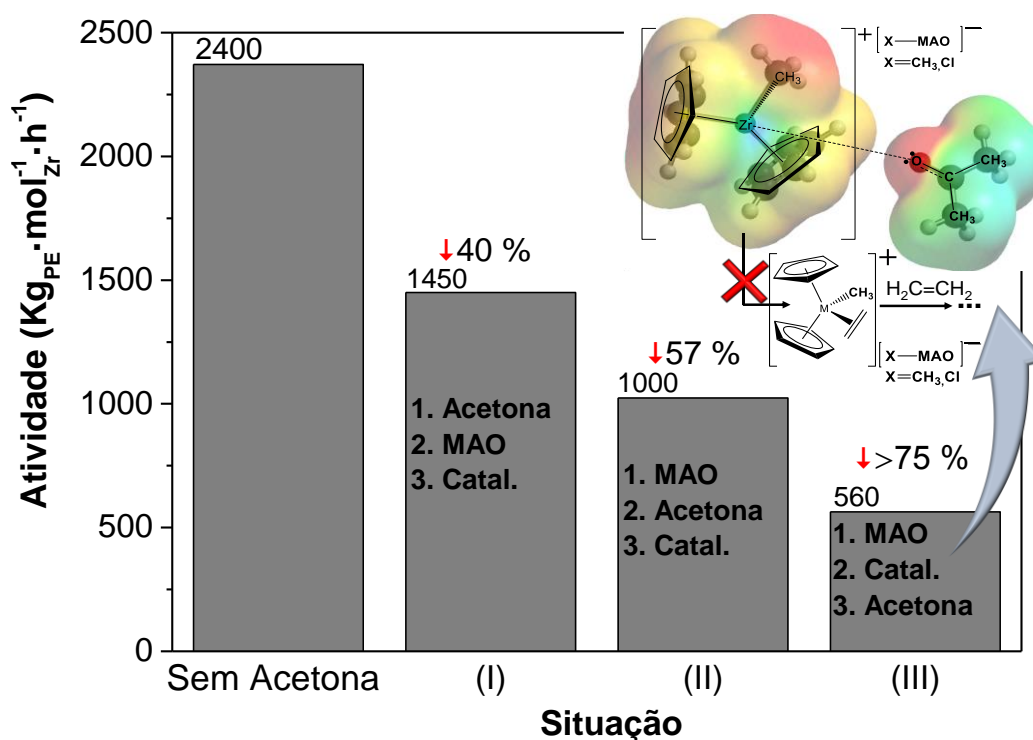


Figura 29. Efeito da ordem no processo de adição dos reagentes na atividade de polimerização dos sistemas homogêneos. [Acetona] = 0,1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

De acordo com a Figura 29, verifica-se a influência da acetona, cujo papel de contaminante desempenha com eficiência de redução de mais de três quartos da atividade na utilização de 0,1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ da substância. Permutando a ordem da adição do catalisador (Cp_2ZrCl_2), do cocatalisador (MAO) e do veneno (acetona), a mais drástica redução de atividade é observada quando a adição da acetona ocorre após os demais reagentes. As diferentes situações analisadas permitem inferir que: (i) na situação representada em (I) ocorre descontaminação do reator pela atuação do cocatalisador MAO, que reage com

acetona antes de gerar a espécie ativa. Há, portanto, uma redução da quantidade disponível para gerar espécies ativas da reação, acarretando a redução de cerca de 40 % na atividade. **(ii)** um comportamento semelhante, porém sem tanta efetividade pode ser observado na segunda situação (II). A adição de MAO, seguida da adição imediata do veneno, mostra que a própria espécie ativa fica comprometida, levando a uma perda de atividade intermediária, da ordem de 57 %. **(iii)** finalmente, a maior desativação do sistema por envenenamento é observada na terceira situação (III), na qual a adição do veneno ocorre por último, quando as espécies ativas do complexo MAO-catalisador já foram geradas (diagrama de potencial eletrostático na Figura 29). Nesse caso, a perda de atividade é superior a 75 %. Portanto, em ordem crescente, as situações de desativação foram: (I) < (II) < (III).

Na continuação do estudo, a situação (III) foi eleita como modelo para o teste de tolerância dos catalisadores suportados e encapsulados, pois representa a condição mais extrema dentre as três investigadas, permitindo avaliar a eficiência do sistema catalítico em condição de máxima desativação.

5.2.1.2. Efeito da ordem de adição sobre a propriedade térmica do polietileno

Verificou-se que o grau de cristalinidade do polietileno obtido é afetado pela ordem de adição dos reagentes nos sistemas catalíticos homogêneos, onde a concentração de acetona foi de $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. A temperatura de fusão, por sua vez, não sofre significativa influência da permuta. A situação (III) – quando a acetona foi adicionada no último instante, após o cocatalisador e o catalisador – apresenta aumento da cristalinidade, comparado às situações (I) e (II), comportamento evidenciado na Figura 30. A entalpia de cristalização aumenta na seguinte ordem, segundo cada situação analisada: $\Delta H_c^{(I)} (223 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}) < \Delta H_c^{(II)} (230 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}) < \Delta H_c^{(III)} (238 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1})$, o que indica que a ordem de adição de acetona afeta o comportamento de formação do polímero durante a produção em meio homogêneo.

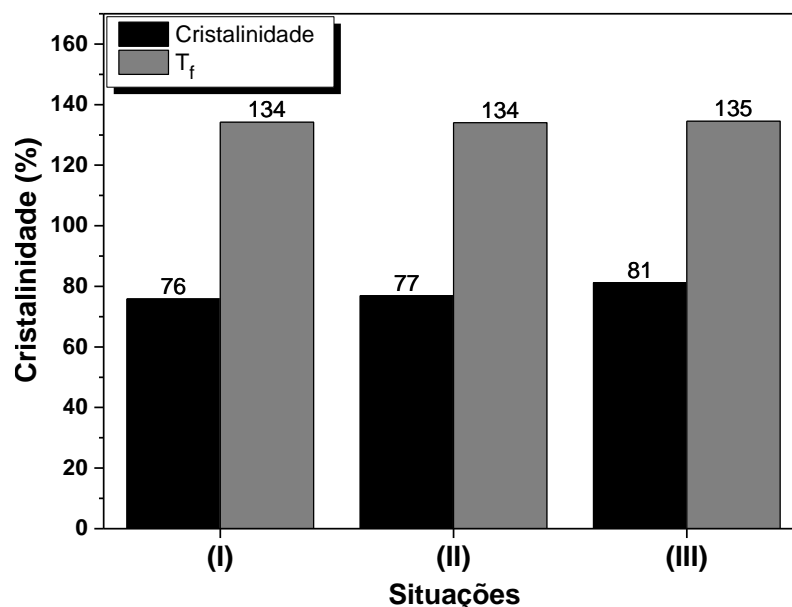


Figura 30. Efeito da ordem de adição dos reagentes na cristalinidade e ponto de fusão dos sistemas homogêneos.

Aplicando as massas molares obtidas de cromatografia de permeação em gel (GPC) para converter a entalpia de fusão (ΔH_f), obtida das medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC), em uma base molar, é possível estimar a entropia molar (ΔS_f) de equilíbrio sólido-líquido para a transição de fase do polímero obtido das três situações apresentadas para a ordem de adição do contaminante. A entropia apresenta-se da seguinte maneira, segundo cada situação averiguada:

$$\Delta S_f^{(I)} (22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) \cong \Delta S_f^{(II)} (22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) > \Delta S_f^{(III)} (15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$$

De acordo com a mesma relação necessária à determinação da entropia molar de fusão, $T_f = \Delta H_f / \Delta S_f$, é possível perceber que a redução no valor de ΔS_f , além de representar um ambiente com regiões mais ordenadas no polímero – que é relacionado a um grau maior de cristalinidade, é responsável pelo aumento de 1 °C da temperatura de fusão do polietileno na situação (III) e manutenção da temperatura nas situações (I) e (II).

Em princípio, a adição de um contaminante após a adição do cocatalisador ou do catalisador inibe a formação do sítio ativo, reduzindo a atividade. A redução da atividade em mais de 75 % afeta a cristalinidade do polímero, favorecendo o dobramento^{1,163*} da

* A nucleação intramolecular em cadeias dobradas é cineticamente favorável¹⁶³ e a dependência de maiores graus de cristalinidade com a menor massa molar de polímeros, como será discutido a partir da seção 5.2.1.3, já foi descrita como evidência da formação de cristais lamelares de cadeias poliméricas dobradas¹

cadeia polimérica e, com isso, a formação de regiões ordenadas, o que é evidenciado por uma menor ΔS_f (o polímero perde menos energia pois necessita-a para manter certa regularidade estrutural) e maior ΔH_c (o processo exotérmico mais efetivo, que libera mais energia, indica a estabilidade da estrutura formada após a cristalização, por necessitar menos energia para manter sua conformação).

5.2.1.3. Efeitos da ordem de adição sobre a distribuição de massas do polietileno

A ordem de adição dos reagentes, numa típica reação homogênea, envolvendo o catalisador, o cocatalisador (MAO), e $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ do veneno (acetona), interfere tanto na atividade do catalisador quanto nas propriedades do polímero, como pode ser visualizado na Tabela 16, que traz também dados referentes à cristalinidade. Observa-se, no entanto, que a situação sem o contaminante é distinta das demais e que, conforme é a ordem de adição do veneno, mais drástica é a desativação catalítica, a cristalinidade aumenta e a polidispersão, bem como a massa molar ponderal média (M_w), tende a diminuir. Portanto, variando a ordem de adição dos reagentes de forma que a desativação seja potencializada ocorrem reduções na M_w e no índice de polidispersão ($\text{PDI} = M_w/M_n$, onde M_n é a massa molar numérica média). As diferenças entre amostras contaminadas e não contaminadas são significativas e a variabilidade destas se dá conforme a ordem de adição dos reagentes.

Tabela 16. Influência da ordem de adição da acetona sobre a produção de polietilenos em fase homogênea.

Situação	Atividade ($\text{kg}_{\text{PE}} \cdot \text{mol}_{\text{Zr}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	M_w ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)	PDI	χ_c (%)
Sem Acetona	2371	50	1,9	80
I ^a	1449	40	4,6	76
II ^b	1024	41	4,4	77
III ^c	563	25	3,2	81

^a acetona/MAO/catalisador; ^b MAO/acetona/catalisador; ^c MAO/catalisador/acetona.

A cromatografia por exclusão (GPC) para cada situação em que a acetona foi permutada durante a síntese de polietilenos utilizando catalisador homogêneo está ilustrada nos perfis da Figura 31. A linha ruidosa de cor preta refere-se ao dado experimental, a linha vermelha, sobreposta à primeira, é a curva de ajuste e refere-se à soma dos elementos que compõem a curva experimental. As demais curvas referem-se às diferentes frações de massa molar que constituem o polímero. Quando houver essas frações, as cores variam de

azul < magenta < verde < roxo para frações de menor a maior massa molar, respectivamente.

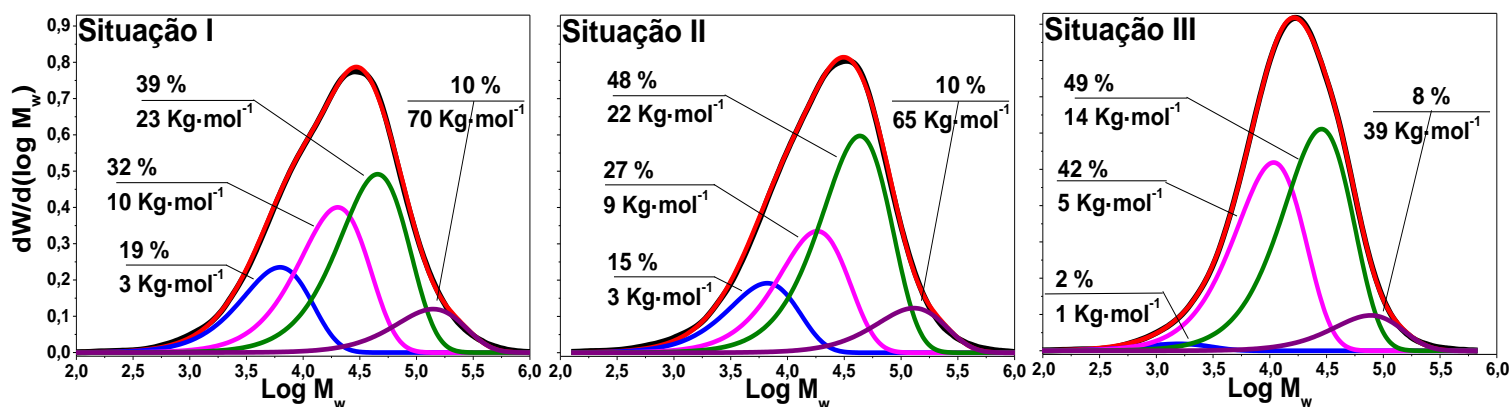


Figura 31. Deconvoluções típicas em cromatogramas de GPC de polímeros obtidos a partir de sínteses em meio homogêneo, através da permuta na ordem de adição dos reagentes.

Da Figura 31 tem-se que a Situação III, a mais drástica, desloca as frações do cromatograma para menores massas molares numéricas médias (M_n – valores indicados para cada fração). Há considerável redução da fração de menor massa molar (curva azul) quando se compara cada situação em que há permuta do contaminante, mantendo a concentração do mesmo constante. A situação mais drástica (Situação III) demonstra a maior redução para a fração de menor massa molar. É possível que nas Situações I e II, em que a adição do catalisador é ulterior a adição de acetona, MAO, interagindo com o contaminante, seja capaz de formar o complexo ativado com Cp_2ZrCl_2 , mantendo-se ativo e gerando distintas frações de massas poliméricas, como se sítios ativos diversos fossem gerados pela interação Acetona-MAO- Cp_2ZrCl_2 . A formação de novos sítios ativos criados pela interação com o veneno já houvera sido sugerida por Kallio *et al.*²⁴

Na Situação III, a acetona é adicionada posteriormente aos demais reagentes. Nessa situação, o complexo ativado MAO- Cp_2ZrCl_2 deve tornar-se menos ativo pela interação direta com a acetona. A desativação é seletiva e afeta mais a fração de polímero de menor massa molar. O mecanismo proposto por Chien e Wang^{53,115} propõe que mais de uma molécula de MAO pode coordenar-se ao metaloceno, ativando-o de formas diversas e gerando novos sítios ativos. A formação de múltiplos sítios de um mesmo centro ativo pode ser atribuída, segundo os autores, à interação entre metaloceno e mais de um oligômero de metilaluminoxano, que flutua entre um mínimo de MAO coordenado a Cp_2ZrCl_2 – limitado pela estabilidade da coordenação – e um máximo – limitado por

efeitos estéricos – havendo um equilíbrio entre ambos, o qual sofre influência da quantidade de MAO adicionada ao reator de polimerização. Nesse contexto, o contaminante maximiza sua toxidez pela ordem de adição (Figura 31) e sugere-se que a afinidade do veneno ao sítio ativo impede a coordenação específica de número de moléculas do cocatalisador que gera frações poliméricas de menor massa molar.

5.2.2. O comportamento dos sistemas heterogêneos submetidos à contaminação

Sistemas contendo Cr, Mo e W, obtidos via sol-gel não-hidrolítico, foram submetidos à contaminação *in situ* em reação de polimerização do etileno, utilizando-se acetona como molécula sonda para o teste de tolerância. Os sistemas foram comparados entre si, com o sistema homogêneo (Cp_2ZrCl_2) e com sistemas catalíticos enxertados obtidos via *grafting* com o intuito de verificar o efeito em sistemas obtidos de diferentes rotas de imobilização do metaloceno.

A seguir são apresentados resultados do envenenamento, bem como das características do polímero pós-contaminado.

5.2.2.1. *Atividade dos sistemas catalíticos na presença de contaminante*

A presença do contaminante foi avaliada primeiro no conjunto de dados submetidos à titulação com a molécula-sonda por bateladas ascendentes de veneno até a completa desativação (**Grupo I**). Esse grupo, composto por sistemas mistos encapsulados, sintetizados pelo método sol-gel não-hidrolítico (NH) e sistemas obtidos por *grafting* na superfície de Silopol[®] (GS), é comparado entre si e o sistema homogêneo no item 5.2.2.1.1. No seguimento da experimentação (item 5.2.2.1.2), sistemas obtidos por *grafting* (GS), mistos encapsulados obtidos via sol-gel não hidrolítico (NH) e sistemas híbridos em duas camadas (*Dual-shell*), todos contendo tungstênio como sítio ácidos, bem como o grupo de controle sem o metal de transição do grupo VI e o sistema homogêneo (**Grupo II**), foram comparados a fim de elucidar a importância do metal presente na estrutura ante ao contaminante.

5.2.2.1.1. Atividade sob bateladas de contaminação (**Grupo I**)

Os experimentos de envenenamento dos sistemas catalíticos obtidos via *grafting* e sintetizados via sol-gel não-hidrolítico são apresentados na Figura 32, que mostra a perda da atividade como função da adição de acetona, em bateladas, com incrementos de iguais proporções para cada experimento, até que o sistema catalítico desativasse por completo. A correlação entre cada experimento em batelada mostra-se de ($r_{sp} = -1,00 | p < 0,01$), considerando os dados não-paramétricos. No entanto, a correlação de Pearson foi significativa para GS, NH-W e NH-Mo, com os respectivos coeficientes de correlação sendo: ($r_p = -0,93 | p < 0,05$), ($r_p = -0,96 | p < 0,05$) e ($r_p = -0,99 | p < 0,01$).

Ainda com relação à Figura 32, verificou-se que a atividade dos sistemas NH decresce na ordem: $W > Mo > Cr$. Sistemas contendo tungstênio tendem a desativar menos com a adição de $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e $0,2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de acetona à reação em comparação a uma queda bem mais acentuada da atividade em catalisadores homogêneos. No entanto, os sistemas contendo W são altamente desativados com quantidades maiores de acetona. Comparando os sistemas homogêneo e heterogêneos, ambos resistem praticamente até a mesma quantidade máxima de acetona. Não obstante, 57 % dos sistemas catalíticos ativos consegue resistir até $0,3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de acetona.

O processo de desativação é distinto para cada sistema catalítico, seja devido à natureza da imobilização ou à cinética de difusão sobre a superfície, propiciando resistência singular de cada sistema frente as diferentes concentrações de acetona. Por exemplo, diferentes valores do coeficiente angular da curva de envenenamento de cada sistema (Figura 32) devem indicar que há diferenças pronunciadas para o comportamento de cada sistema catalítico frente ao contaminante.

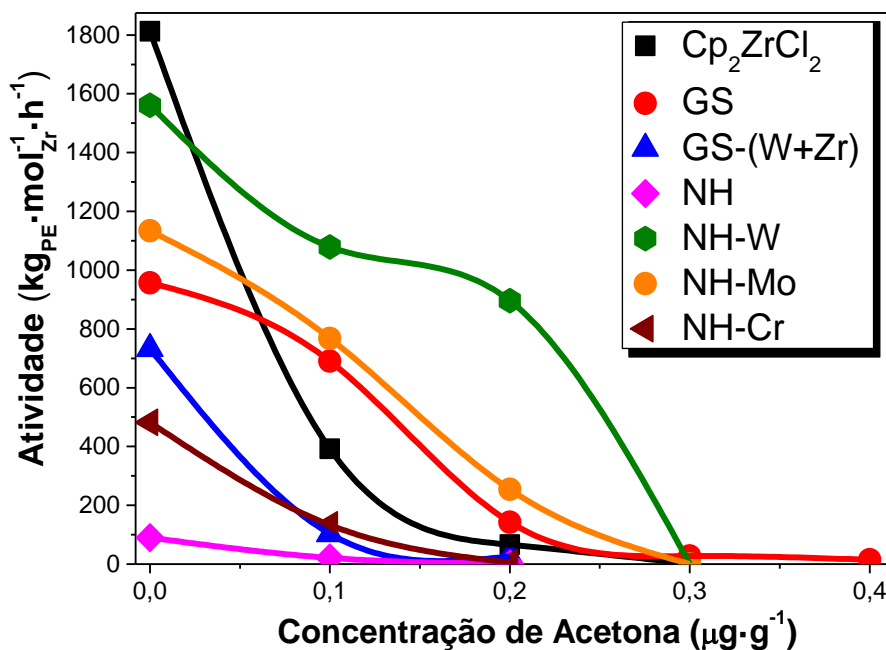


Figura 32. Perda da atividade dos sistemas catalíticos com incrementos na concentração do veneno.

O coeficiente de ajuste linear ao qual foram submetidas as curvas de desativação (Figura 32) ficou entre $0,83 \leq R^2 \leq 0,99$. O sistema Homogêneo (considerado na região linear, sem o ponto próximo da nulidade) e os sistemas GS exibiram $R^2 < 0,90$, enquanto que todos os sistemas NH apresentaram $R^2 > 0,90$, significando que o modelo de regressão linear se adequa melhor a estes últimos. Os sistemas GS perdem a atividade de forma exponencial, indicando que a estrutura pode ser responsável pelas diferenças frente aos sistemas NH, quando em contato com o contaminante. O efeito parece estar atrelado à proteção inerente à casca de sílica. É provável que efeitos estéricos da casca de sílica protejam o catalisador encapsulado, tornando-o mais tolerante à acetona, tal como ocorre com sistemas *core-shell* desenvolvidos para oxidação/redução catalítica de NO em catalisadores automotivos, frequentemente submetidos a fluxos contaminantes de SO_2 e H_2O ^{167,168}, nos motores de combustão a diesel. Ao tempo que o metal (Cr, Mo ou W) mantém considerável atividade, esse acaba também atuando como componente de sacrifício devido a sua afinidade com os grupos carbonila. A interação $W-C=O$ é conjecturada, por exemplo, em nanomateriais à base de tungstênio que foram recentemente sintetizados e aplicados como sensores de fase gasosa para acetona^{98,99}. A influência recíproca entre metal e acetona também parece estar envolvida no desenvolvimento de eletrodos químicos para detecção de acetona na atmosfera baseados em óxidos mistos de

cromo ou para detecção de acetona em elevadas temperaturas baseados em óxidos mistos de molibdênio^{169,170}.

A Figura 33 apresenta o coeficiente angular das retas ajustadas às curvas de desativação para os sistemas catalíticos GS e NH avaliados (Figura 32), nos intervalos de concentração da acetona entre $0,0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e $0,4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. O coeficiente angular (α_{ativ}) da reta ajustada a cada conjunto de dados na Figura 32 é indicativo aproximado da desativação que os sistemas sofrem a cada incremento na quantidade de acetona. α_{ativ} acompanha a mediana (\tilde{y})^{*} do conjunto. Entendeu-se que há uma tendência de quanto maior α_{ativ} , mais propenso está o sistema à inatividade frente ao contaminante. A mediana é o conjunto de dados, somados para cada sistema individualmente, que expressa o valor central da distribuição¹⁷¹ e retorna a tendência de o sistema manter-se ativo, mesmo frente a um contaminante.

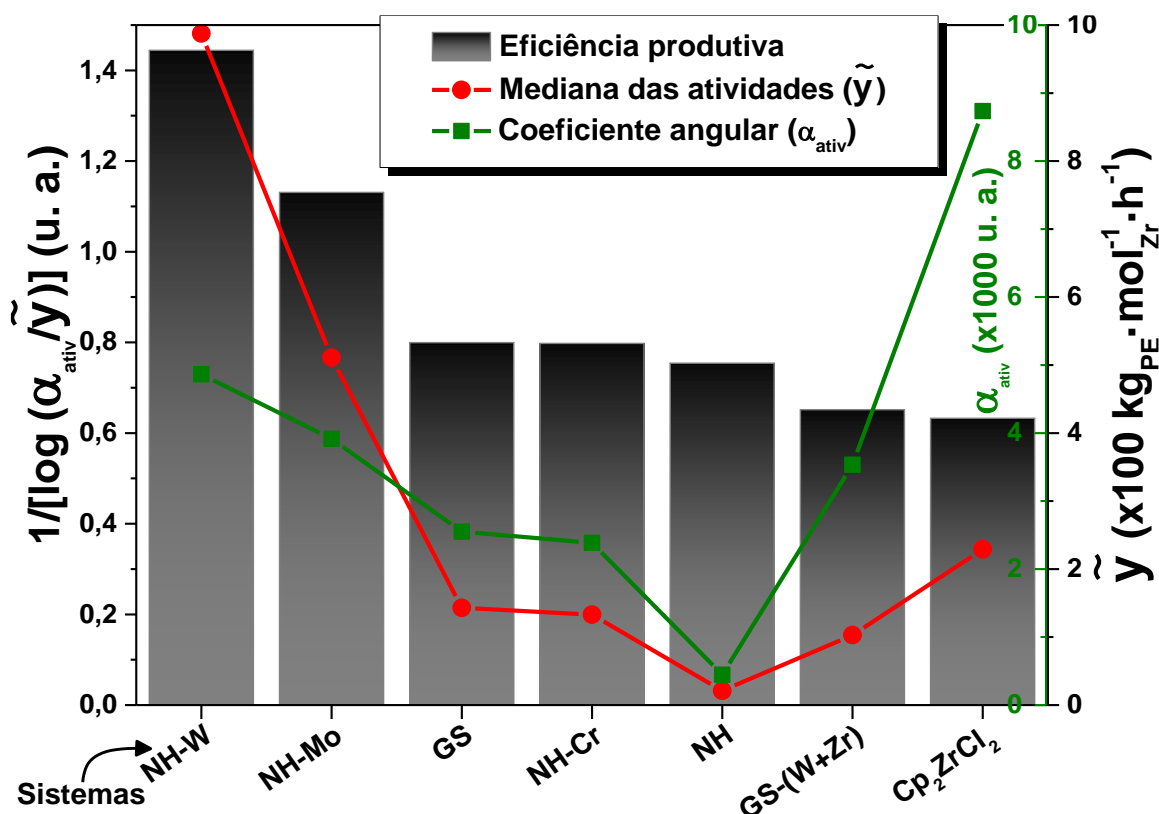


Figura 33. Comparação da eficiência produtiva de cada sistema catalítico submetida ao envenenamento e os parâmetros experimentais (α_{ativ} e \tilde{y}) utilizados em sua definição.

* No caso de pequenas amostras não-paramétricas, de distribuição desconhecida, é altamente recomendável utilizar a mediana como parâmetro descritivo em detrimento da média, já que aquela representa exatamente o centro da distribuição e não é afetada pelos valores extremos ou discrepantes da amostra¹⁷¹.

Cada experimento independente, realizado com nova e maior quantidade do contaminante pode afetar o sistema de forma a manter ou reduzir a inclinação da curva de desativação (α_{ativ}). A Figura 33 expõe esse comportamento dos sistemas frente a novas adições de veneno. A Figura 33 mostra o parâmetro $1/\log\left(\frac{\alpha_{\text{ativ}}}{\tilde{y}}\right)$ representado pelas barras, que racionaliza os resultados experimentais extraídos da Figura 32, tais como α_{ativ} (o coeficiente angular das retas ajustadas ao conjunto de da atividades descendentes de cada sistema submetido ao envenenamento) normalizado pela mediana das atividades de cada sistema envenenado (\tilde{y}), isto é, a medida da centralidade do conjunto de dados adquiridos pela adição, em batelada, da acetona a cada sistema submetido à contaminação. Quando a razão $\left(\frac{\alpha_{\text{ativ}}}{\tilde{y}}\right)$ tende à unidade, isto implica no maior balanço custo/benefício entre a potencial desativação e a manutenção da atividade do sistema catalítico. Em outras palavras, o sistema catalítico possui maior **eficiência produtiva** frente ao contaminante.

O recíproco de $\log\left(\frac{\alpha_{\text{ativ}}}{\tilde{y}}\right)$ organiza o resultado da fração de forma ascendente em cujo conceito expresso pela relação $1/\log\left(\frac{\alpha_{\text{ativ}}}{\tilde{y}}\right)$ implica que não há catalisador 100 % eficiente, uma vez que $\lim_{\left(\frac{\alpha_{\text{ativ}}}{\tilde{y}}\right) \rightarrow 1} \left[1/\log\left(\frac{\alpha_{\text{ativ}}}{\tilde{y}}\right)\right] = \infty$, o que representa a indefinição intrínseca à razão proposta para definir a eficiência produtiva quando o balanço custo/benefício representa máxima eficiência.

A interpretação da Figura 33 sugere que Cp_2ZrCl_2 é mais propenso à inativação; maiores rendimentos sem o contaminante nos primeiros instantes de polimerização aumentam a mediana da atividade. A desativação frente ao veneno, no entanto, ainda é alta e reduz a eficiência ao menor valor para sistemas homogêneos. O sistema homogêneo é aquele cuja influência da adição de um contaminante é máxima. Na comparação dos quatro sistemas encapsulado NH, o sistema sem a introdução de ácidos de Lewis (NH) possui a menor eficiência produtiva, sugerindo que os ácidos de Lewis, gerados na superfície da sílica por espécies de W, Mo ou Cr, melhoram a produtividade catalítica pois deve conseguir ancorar um maior número de moléculas do veneno ao metal de sacrifício. NH-W e NH-Mo têm ambos o menor decaimento produtivo, além de serem sistemas cuja mediana de atividade permanece alta durante as adições sucessivas do contaminante. A tendência observada para a eficiência produtiva é $\text{Cr} < \text{Mo} < \text{W}$. É possível portanto que o raio atômico, densidade ou eletronegatividade de Pauling¹⁷² justifiquem a afinidade crescente da acetona com as propriedades periódicas dos elementos presentes como ácidos

de Lewis na estrutura de sílica. A maior capacidade de coordenação ao W, por exemplo, representaria menor quantidade do contaminante livre no reator e maior eficiência produtiva dos sítios ativos.

Dentre os sistemas concebidos por *grafting*, é possível observar que α_{ativ} para GS é menor que α_{ativ} para GS-(W+Zr), implicando que a adição de acetona afeta mais a atividade desse sistema do que a mesma quantidade do contaminante adicionada àquele, sem a presença de W em sua estrutura, indício de que tungstênio, em sílicas suportadas pelo método *grafting*, leva a sistemas catalíticos mais facilmente desativáveis, cuja eficiência produtiva é menor. Não obstante, o cromo presente nos sistemas NH tem efeito reverso e leva a catalisadores mais resistentes ao envenenamento, muito embora a eficiência produtiva desse sistema seja baixa em comparação aos sistemas NH-W e NH-Mo. Sistemas cuja composição não apresenta metais incorporados em sua estrutura ou que foram obtidos pelo enxerto (*grafting*) do metaloceno à superfície da sílica, mostraram-se menos eficientes frente ao contaminante.

5.2.2.1.2. Atividade sob contaminação de acetona (**Grupo II**)

A eficiência produtiva apresentada pelos sistemas NH-W sugere que a incorporação de ácidos de Lewis advindos do haleto de tungstênio favorece e mantém a atividade catalítica para polimerização do sistema heterogêneo, sob contaminação de acetona. Portanto, o grupo composto pelo sistema obtido por *grafting*, pelo sistema misto encapsulado e pelo sistema *Dual-shell*, com e sem ácidos de Lewis do tipo W_xO_y foi comparado ao sistema homogêneo em uma mesma condição de contaminação.

A atividade de cada sistema é, por isso, relativa à atividade de cada sistema sem estar submetido à $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de acetona.

Sob contaminação de $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de acetona, os sistemas obtidos por *grafting*, tais como GS-(W+Zr)), mostraram menor atividade relativa quando contém sítios ácidos de Lewis provindos de WCl_6 , o que foi atribuído ao processo de inoculação do haleto de tungstênio à estrutura de sílica pela reação de *grafting* com a superfície, que compete com a imobilização de Cp_2ZrCl_2 . A competição, na superfície da sílica, por silanóis desestabilizados na etapa de pré-ativação deve reduzir tanto os sítios ativos de metaloceno quanto sítios ácidos de Lewis, que poderiam adsorver o veneno. A interpretação para o resultado da Figura 34 já foi expresso no item 5.1.1.1 (sobre a atividade de sistemas catalíticos enxertados, obtidos nas condições descritas em 4.2.1).

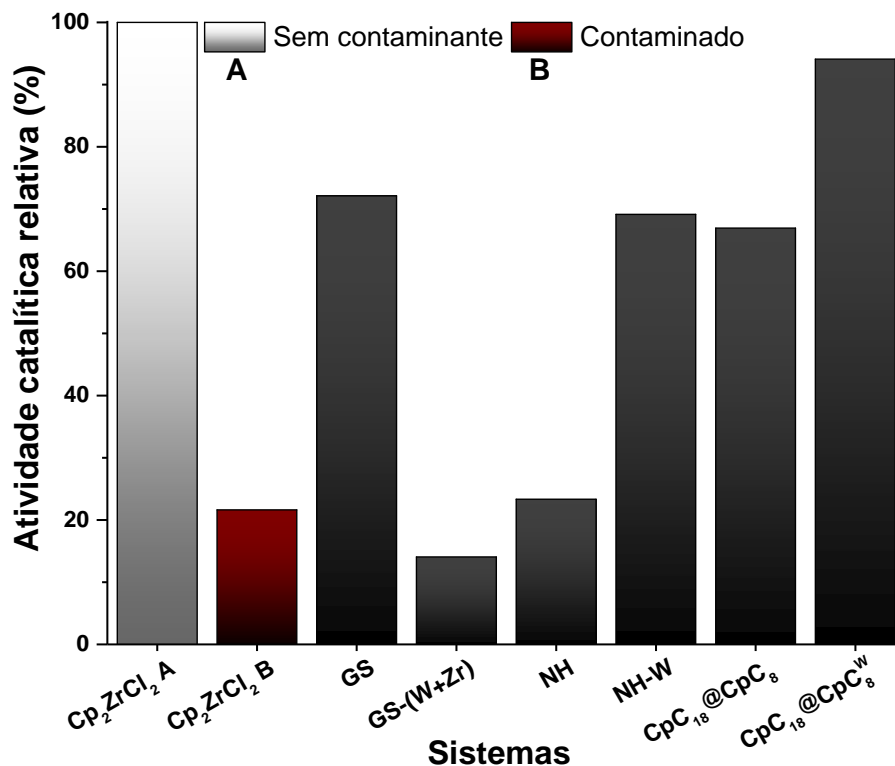


Figura 34. Comparação da atividade catalítica em polimerização de etileno entre o sistema homogêneo, sistemas enxertados (GS), sistemas mistos obtidos por sol-gel não hidrolítico (NH) e sistemas híbridos em duas camadas (*Dual-shell*), utilizando $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de acetona.

O sistema heterogêneo misto obtido via sol-gel não hidrolítico (NH e NH-W), na Figura 34, mostrou benefício da introdução de WCl_6 à estrutura de sílica (MH-W), apresentando maior atividade relativa em comparação com o sistema isento desse tipo de sítio ácido de Lewis advindo do haleto de tungstênio (NH) quando submetido à contaminação por acetona. É possível observar, por exemplo, que o sistema homogêneo contaminado (Cp_2ZrCl_2 B) e o sistema NH apresentam atividades relativas semelhantes, enquanto que a atividade relativa do sistema NH-W é superior a ambas e em torno de 30 % inferior à atividade do sistema homogêneo sem contaminação (Cp_2ZrCl_2 A).

O sistema heterogêneo híbrido obtido em duas camadas (*Dual-shell* – $\text{CpC}_{18}@CpC_8^W$), na Figura 34, mostrou a maior atividade relativa em comparação aos demais sistemas, inclusive maior do que a atividade relativa do sistema que não foi adicionado o haleto de tungstênio ($\text{CpC}_{18}@CpC_8$). O sistema $\text{CpC}_{18}@CpC_8^W$, por exemplo, possui atividade relativa, sob contaminação de acetona, apenas 6 % inferior à atividade do sistema homogêneo sem contaminação (Cp_2ZrCl_2 A). No entanto, o sistema isento de sítios ácidos de Lewis advindos de WCl_6 ($\text{CpC}_{18}@CpC_8$) possui atividade relativa semelhante ao

sistema NH-W e é quase três vezes maior que a atividade relativa do sistema homogêneo contaminado (Cp_2ZrCl_2 B). É possível, portanto, que a arquitetura em duas camadas do sistema *Dual-Shell*, em específico o sistema híbrido modificado com ODS e OTES, respectivamente em cada camada, contribua para a proteção dos sítios ativos frente ao contaminante e que a introdução de WCl_6 potencialize a adsorção de moléculas nucleófilas (tais como a acetona) à superfície da sílica, tornando o sistema catalítico ainda menos susceptível à desativação. A sugestão para o comportamento do sistema *Dual-shell* frente ao contaminante é corroborado pelos vinte e cinco pontos percentuais superiores da atividade relativa do sistema $\text{CpC}_{18}@\text{CpC}_8^{\text{W}}$ em comparação com o sistema NH-W.

Destarte, a evolução da complexidade da estrutura pode ser justificada pela manufatura de um sistema catalítico robusto, que mantenha a atividade do metalloceno encapsulado, mesmo frente a um contaminante. A Figura 35 ilustra o mecanismo sugerido para explicar a atividade relativa dos sistemas contendo sítios ácidos de Lewis, que favorece a manutenção da atividade em sistemas contaminados por acetona. No sistema GS-(W+Zr) ocorre um fenômeno exclusivamente da superfície, em que o sítio ativo e o sítio ácido de Lewis, ambos expostos ao contaminante, rapidamente sofrem adsorção do mesmo por interação metal-nucleófilo. O sistema NH-W favorece a adsorção da acetona aos sítios ácidos de Lewis, enquanto que o zirconoceno encapsulado é mantido ativo e gradualmente exposto ao seio da solução pela fragmentação da partícula de sílica, que ocorre devido à pressão hidráulica exercida pelas cadeias do polímero vivo (em crescimento). O sistema $\text{CpC}_{18}@\text{CpC}_8^{\text{W}}$ possui o efeito do sistema NH-W, incrementado por uma segunda camada e espaçadores orgânicos, que provavelmente potencializam a atividade em dois momentos de fragmentação, além de favorecer a difusão do monômero.

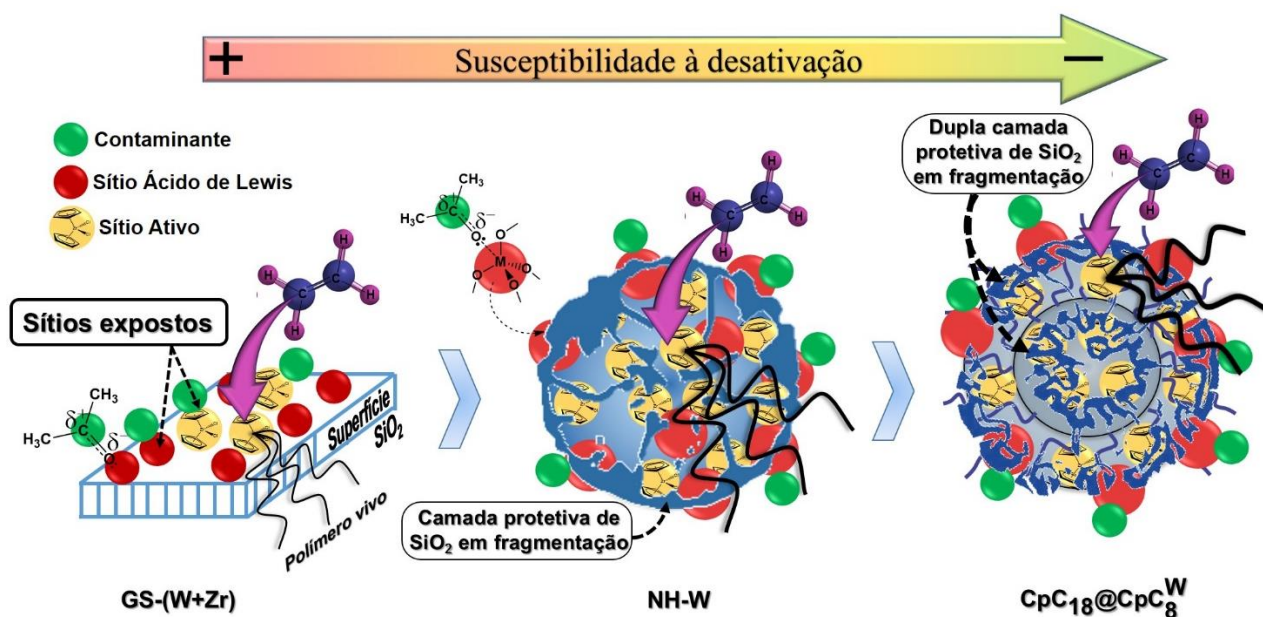


Figura 35. Mecanismo que favorece a manutenção da atividade de sistemas contaminados.

A importância da dupla casca de sílica como camada protetiva também é evidenciada em experimentos de envelhecimento ao ar atmosférico de CpC₁@nBuCpC₃, que, apesar de não haver controle da quantidade, é uma forma de envenenamento gradual da superfície do sistema heterogêneo pela umidade e demais gases oxidantes que compõe a atmosfera⁹². No experimento, detalhado no material ANEXO 8.4, a comparação com sistemas enxertados e envelhecidos de dos Santos *et al.*⁹² sugere que o material *Dual-shell* é menos susceptível a desativação quando estocado em ambiente não-inerte.

5.2.2.2. Interação metal-acetona

O processo de adsorção de acetona em uma superfície pode ser afetado pela superfície específica, pela natureza dos sítios contidos na superfície da sílica e pela concentração de grupos silanóis, os dois últimos podendo ser modulados por modificações químicas⁸¹. A interação entre acetona e a superfície da sílica pode ser mensurada monitorando o estiramento $\nu_{(C=O)}$ – em experimentos de ATR – quando o contaminante é adsorvido na superfície de sistemas enxertados (GS) ou encapsulados (NH), por exemplo (Figura 36).

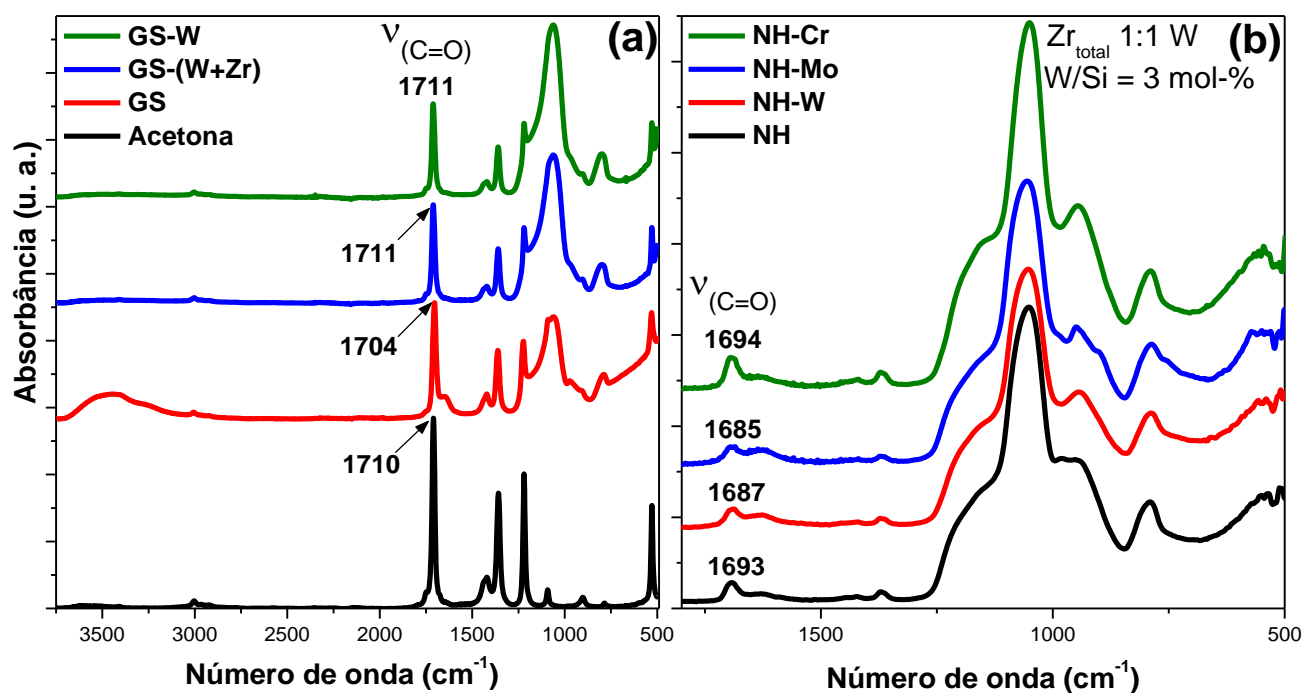


Figura 36. Adsorção de acetona em sistema (a) obtido por *grafting* – GS e (b) encapsulados – NH, monitorada pelo estiramento $\nu_{(C=O)}$.

Comparando os dados de absorvância da acetona pura ($\nu_{(C=O)}=1710\text{ cm}^{-1}$) (Figura 36a) e $\nu_{(C=O)}$ para acetona gotejada sobre sistemas obtidos por *grafting* e encapsulados, é possível notar um deslocamento para menores valores do número de onda. Tais deslocamento são maiores em sistemas encapsulados do que em sistemas obtidos por *grafting*. O comportamento é atribuído a uma redução na ordem de ligação da carbonila na cetona⁸¹, a qual deve-se à coordenação ao centro metálico dos sítios ácidos de Lewis.

A rota não-hidrolítica emprega FeCl_3 como catalisador para a gelificação inorgânica do sol de precursores silícicos, que é um ácido de Lewis não eliminado da rede de sílica após a síntese da mesma, como relatado na literatura^{47,101}. Portanto a superfície ácida da sílica torna-se afim da acetona, refletindo no deslocamento do estiramento $\nu_{(C=O)}$ para sistemas NH, mesmo quando não há inserção adicional de Cr, Mo ou W (Figura 36b).

Os deslocamentos mostrados na Figura 36b estão na ordem:

$$\text{NH-Mo } \nu_{(C=O)} \approx \text{NH-W } \nu_{(C=O)} > \text{NH } \nu_{(C=O)} \approx \text{NH-Cr } \nu_{(C=O)}$$

A sequência sugere que Mo e W contribuem para a polarizabilidade da superfície do sistema catalítico, que produz um material com maior afinidade à acetona (por isso apresentam maior eficiência produtiva - Figura 33). O sistema constituído de Cr desloca $\nu_{(C=O)}$ para valores próximos aos valores do sistema NH, indicando que Cr contribui semelhantemente a todos os precursores da síntese não-hidrolítica para a polarizabilidade

da superfície. Os desvios observados na adsorção de acetona tornam a superfície dos sistemas NH comparável à superfície de ácidos de Lewis tradicionais, tais como a crisotila, a alumina ou as sílicas modificadas por Ag/Cu^{80,81}.

A Figura 36a mostra espectros sem deslocamento em $\nu_{(C=O)}$ para as sílicas modificadas GS-(W+Zr) e GS-W. O que pode ser atribuído às perdas de precursores de sítios ácidos devido as sucessivas lavagens que o sólido é submetido pós-*grafting*. Comparado ao sistema GS, é possível que a labilidade adquirida pelos grupos silanóis na superficiais da sílica (Si-OH) – sítios subsequentemente ocupados pelo halogeneto de W – afetou a polarizabilidade da superfície de forma que a superfície se tornasse sem afinidade à acetona; superfície que, sem a modificação estrutural com Cr, Mo ou W, demonstrava afinidade pela cetona. Com a superfície mais inerte em relação à acetona, não há um componente de sacrifício que adsorva a molécula-sonda e, com isso, fica disponível para interagir com os centros metalocênicos em exposição durante a fragmentação da partícula, inativando o sistema. O resultado é a redução da atividade relativa observada para GS-(W+Zr) na Figura 34.

A Figura 37 mostra o experimento de adsorção em sistema *Dual-shell* comparado ao perfil de ATR da acetona.

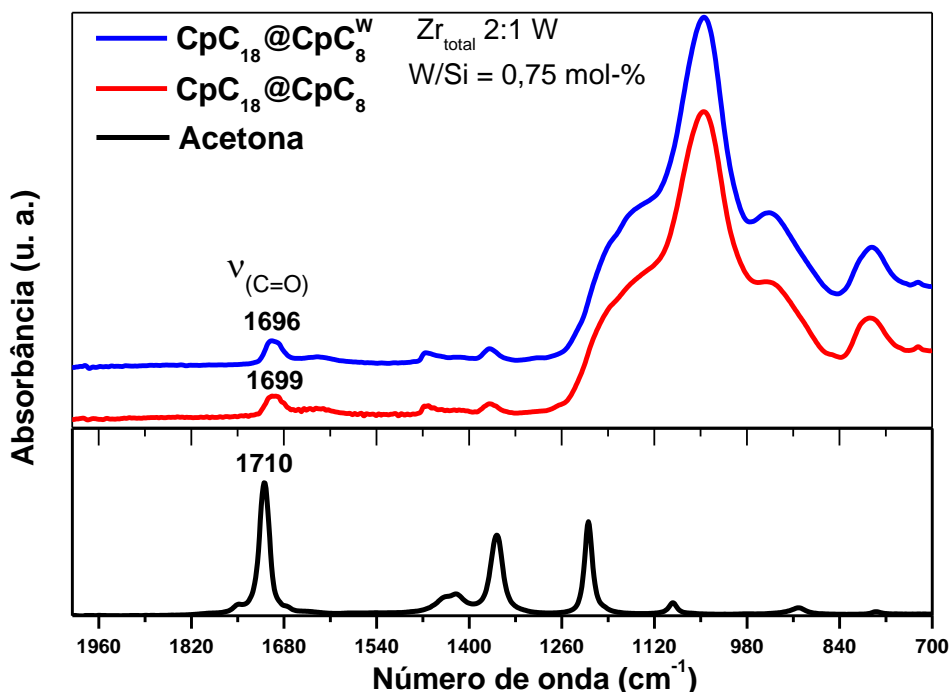


Figura 37. Adsorção de acetona na superfície de sistema *Dual-Shell* monitorada pelo estiramento $\nu_{(C=O)}$.

A Figura 37 indica a adsorção da acetona na superfície do sistema em duas camadas, pelo fato de deslocar o estiramento $\nu_{(C=O)}$ para menores valores de número de onda. O sistema $CpC_{18}@CpC_8^W$, contudo, sofre menor redução da ordem de ligação da carbonila na acetona ($\nu_{(C=O)}=1696\text{ cm}^{-1}$) do que NH-W. Há uma relação entre a menor redução da ordem de ligação da carbonila e menor proporção molar total entre zircônio e tungstênio no sistema *Dual-shell*, sendo, porém, a proporção idêntica de ambos os metais na camada mais externa (...@CpC₈^W).

A proporção molar W/Si do sistema *Dual-shell* é cerca de ¼ da proporção em sistemas mistos encapsulados (NH). A influência desta menor proporção é de que o sítio ácido de Lewis está diluído em uma quantidade total maior de sílica. A acetona tem menor probabilidade de encontrar um sítio ácido de Lewis imerso em grande quantidade de sílica onde ancorar-se, refletindo em um menor deslocamento do estiramento da carbonila da acetona.

Os sistemas encapsulados que não contém sítios ácidos de Lewis provindos de WCl_6 deslocam o estiramento $\nu_{(C=O)}$ como no sistema NH, o que indica que a polarizabilidade da superfície no sistema analisado é devida aos precursores da síntese não-hidrolítica.

5.2.2.3. Influência das propriedades texturais sobre a desativação dos sistemas

A Figura 38 traz a relação entre o coeficiente angular (α_{ativ}) e o parâmetro C^* , obtido do modelo de BET^{127,129,150}. Inseto na Figura 38 está a tabela que mostra valores da constante C para sistema enxertados e contendo ácidos de Lewis. Em termos do que o parâmetro representa ao modelo de BET, um elevado valor de C ($C \geq 150$) é associado tanto ao enchimento de microporos estreitos como a sítios de adsorção de alta energia na superfície do sistema.

* C é constante da equação de BET, obtida a partir do **coeficiente angular** da reta que melhor se ajusta aos pontos da isoterma de adsorção no limite válido do modelo ($0,05 < p/p_o < 0,35$) e do **intercepto** da reta $y\left(\frac{1}{\{V_{gás\ ads.} \times [(p/p_o) - 1]\}}\right)$. $V_{gás\ ads.}$ é o volume adsorvido à superfície do sólido. Portanto, $C = 1 + (\text{coeficiente angular/intercepto})$ ^{127,129,150}.

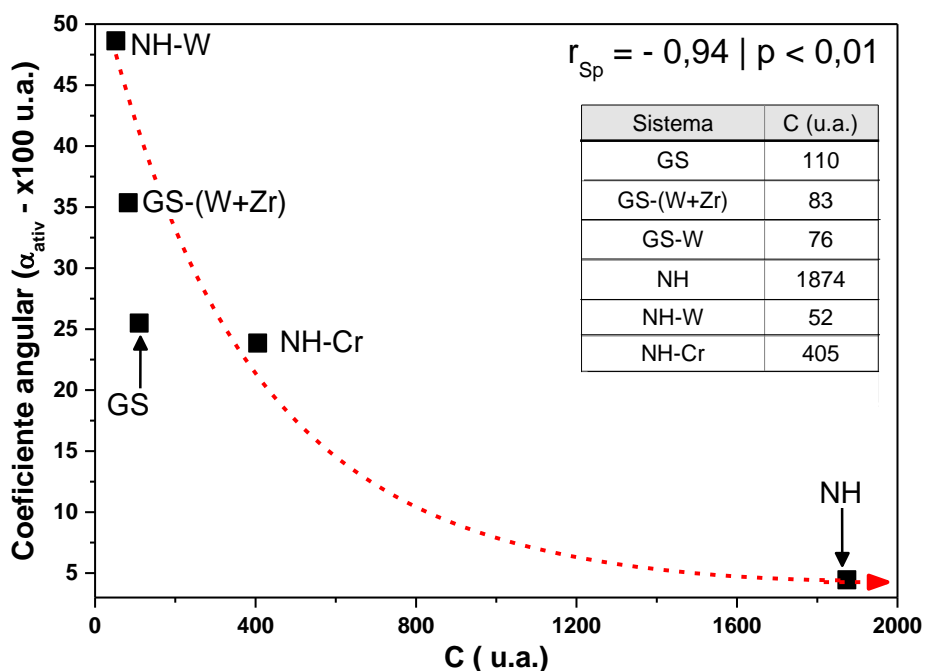


Figura 38. Relação entre a taxa de desativação e a constante C (modelo BET).

Destarte, o parâmetro C é indicativo da polaridade da superfície^{150,152} e já foi satisfatoriamente empregado para estabelecer relações entre a polaridade superficial do suporte de sílica e a concentração relativa de zircônio (Zr/SiO₂) e a distância Zr-O de metalocenos imobilizados na superfície de sílicas pela técnica de *grafting*^{37,153}. Verificou-se correlação não-paramétrica inversamente proporcional entre o parâmetro C e a inclinação da reta representativa do ajuste linear dos dados das curvas de desativação (Figura 32), sugerindo que sistemas catalíticos contendo superfície de maior polaridade desativam-se menos (menor α_{ativ}).

A propriedade C representa os sítios de adsorção de toda a superfície, sendo, portanto, atribuível ao metal incorporado e à textura e estrutura da sílica, podendo sofrer alterações sinérgicas. Silveira *et al.*³⁷ propôs que sílicas obtidas pelo método sol-gel não-hidrolítico aumentam o parâmetro C devido ao emprego de ácidos de Lewis utilizados para promover a reação entre SiCl₄ e Si(OEt)₄, incorporando resíduos metálicos à rede de sílica. Como consequência $C_{(NH)} \gg C_{(GS)}$. O metal do grupo VI empregado na síntese, contudo, modifica as características de superfície através de sua natureza eletrônica, sobrepunhando a influência dos resíduos da síntese e tem-se que $C_{(NH-W)} < C_{(GS-(W+Zr))}$. A adição do metal do grupo VI tende a reduzir a magnitude do parâmetro C dos sistemas nas rotas de encapsulamento não-hidrolítico: $C_{(NH)} \gg C_{(NH-Cr)} > C_{(NH-W)}$, justificando maior inclinação de α_{ativ} .

Para sistemas enxertados: $C_{(GS)} > C_{(GS-(W+Zr))} > C_{(GS-W)}$, fazendo sentido que, para sistemas dopados com WCl_6 (GS-W), a etapa de calcinação deva remover uma grande parcela de sítios ácidos de Lewis da superfície, reduzindo a polaridade do sistema enxertado.

5.2.2.4. Efeito do envenenamento sobre as propriedades térmicas do polietileno

A Figura 39 mostra a tendência dos valores de cristalinidade (χ_c) e da temperatura de fusão (T_f) com o aumento da concentração de acetona em sistemas enxertados e modificados com ácidos de Lewis (encapsulados). Para o gráfico na Figura 39a, o conjunto de dados teve a tendência definida pelo método dos mínimos quadrados com $0,99 < R^2 < 0,71$.

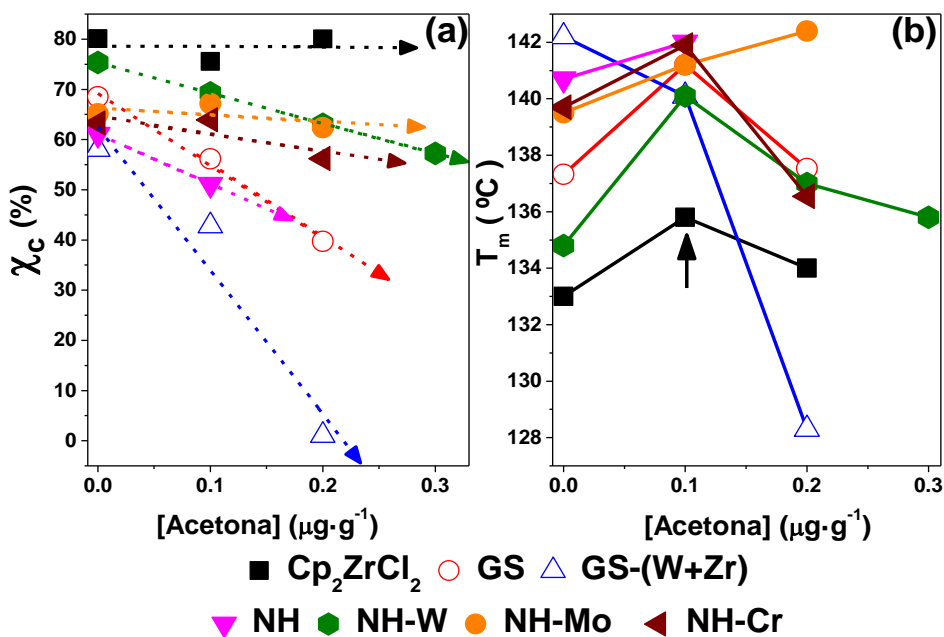


Figura 39. (a) Cristalinidade (χ_c) e (b) temperatura de fusão (T_f) para polímeros obtidos em diferentes concentrações do veneno em sistemas enxertados e encapsulados contendo ácidos de Lewis.

A Figura 39a mostra que a cristalinidade diminui com a adição de quantidades maiores do contaminante em novos experimentos de polimerização. O comportamento vai de encontro ao que já se tem reparado em relação à menor cristalinidade de polietilenos produzidos por sistemas de maior atividade (Figura 6 e Figura 25), uma vez que a adição de quantidades maiores de veneno significa reduzir a atividade do sistema catalítico até que cada sítio ativo esteja irreversivelmente comprometido e seja incapaz de fazer a

conversão do monômero em poliolefina. Isto é, o veneno gera uma limitação de transferência de massa em alguns sítios, o que reduz a atividade do sistema, prevenindo, dessa forma, a β -eliminação da cadeia por terminações em que há a transferência de hidrogênio molecular gerado *in situ* em outros sítios, que continuam ativos. Originam-se, desse processo, polímeros de maior massa molar, conforme mecanismo descrito por Bashir⁶⁶ e Margl *et al.*¹³⁴

Por exemplo, a massa molar ponderal média (M_w) de polietilenos produzidos com GS e NH-W aumenta com a adição sequencial de 0,1 e 0,2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de acetona ao reator (Figura 40a). Consequência da adição de acetona é a redução da atividade, que por sua vez, repercute na massa molar dos polímeros, aumentando-a (Figura 40b). Os sistemas apresentados na Figura 40 produziram poliolefinas solúveis para determinação das massas molares por análise em GPC após o envenenamento com acetona nas concentrações de 0,1 e 0,2 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, ilustrando o efeito da contaminação em um sistema enxertado (GS) e um sistema encapsulado (NH-W).

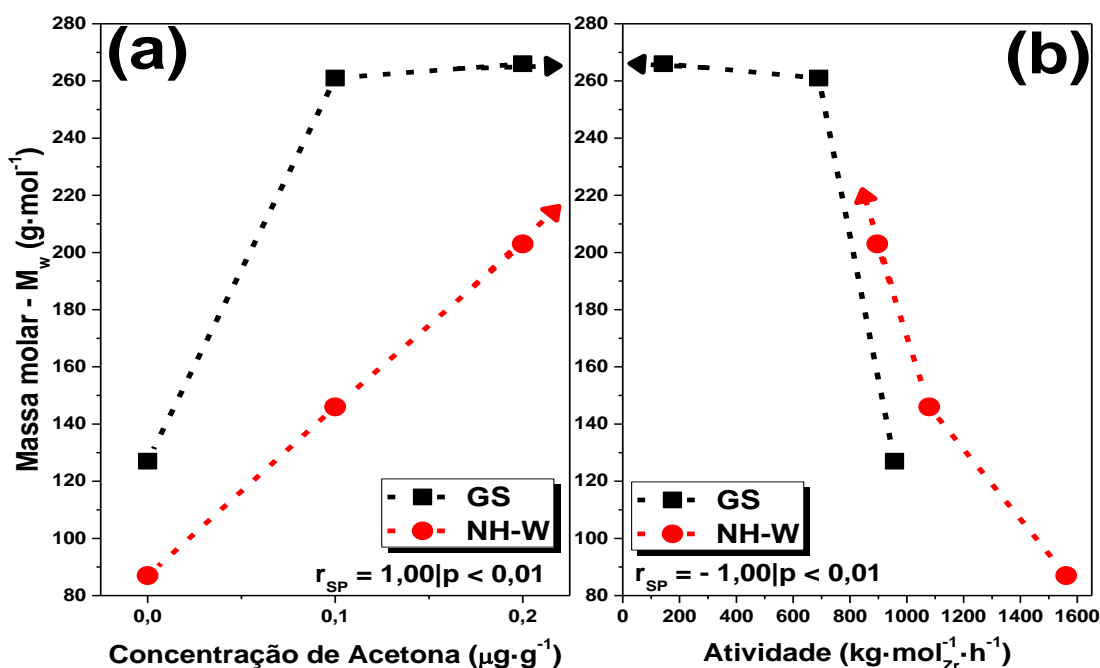


Figura 40. Relação entre a massa molar ponderal média (M_w) e (a) a concentração do contaminante adicionado ao reator e (b) a atividade dos sistemas GS e NH-W submetidos ao envenenamento.

Atribui-se a polímeros de maior massa molar uma menor capacidade de dobrar as macromoléculas e agrupá-las ordenadamente, de forma que a cinética desse processo em polímeros de cadeias maiores é mais lento, reduzindo a cristalinidade¹.

O aumento da temperatura de fusão (T_f) com a adição de $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de acetona (Figura 39b) pode ser reflexo do aumento da massa molar (M_w) dos polímeros de sistemas contaminados, num primeiro momento (Concentração_{Acetona} = $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). NH-Mo, cuja $M_{w[\text{Acetona}]_{0,0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}}}$ (173 kg mol^{-1}) < $M_{w[\text{Acetona}]_{0,2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}}}$ (239 kg mol^{-1}), expressa aumento da T_f para o evento térmico da poliolefina de maior massa molar gerada com o sistema sob $0,2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ do contaminante. Para os demais sistemas submetidos à maiores concentrações de acetona, a redução subsequente da T_f , com adição de $0,2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ou mais, pode ser atribuída à redução de cristalinidade e justifica-se pelo aumento da entropia da região cristalina organizada, a qual causa uma redução na energia livre de Gibbs, implicando em uma menor temperatura necessária para a fusão do polímero.

Um comparativo entre as características de polímeros produzidos a partir de sistemas com e sem ácidos de Lewis, do tipo que pode ser gerado a partir de WCl_6 , e o sistema homogêneo está representado na Figura 41, a qual descreve o comportamento do polietileno obtido em reação com contaminação de $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de acetona.

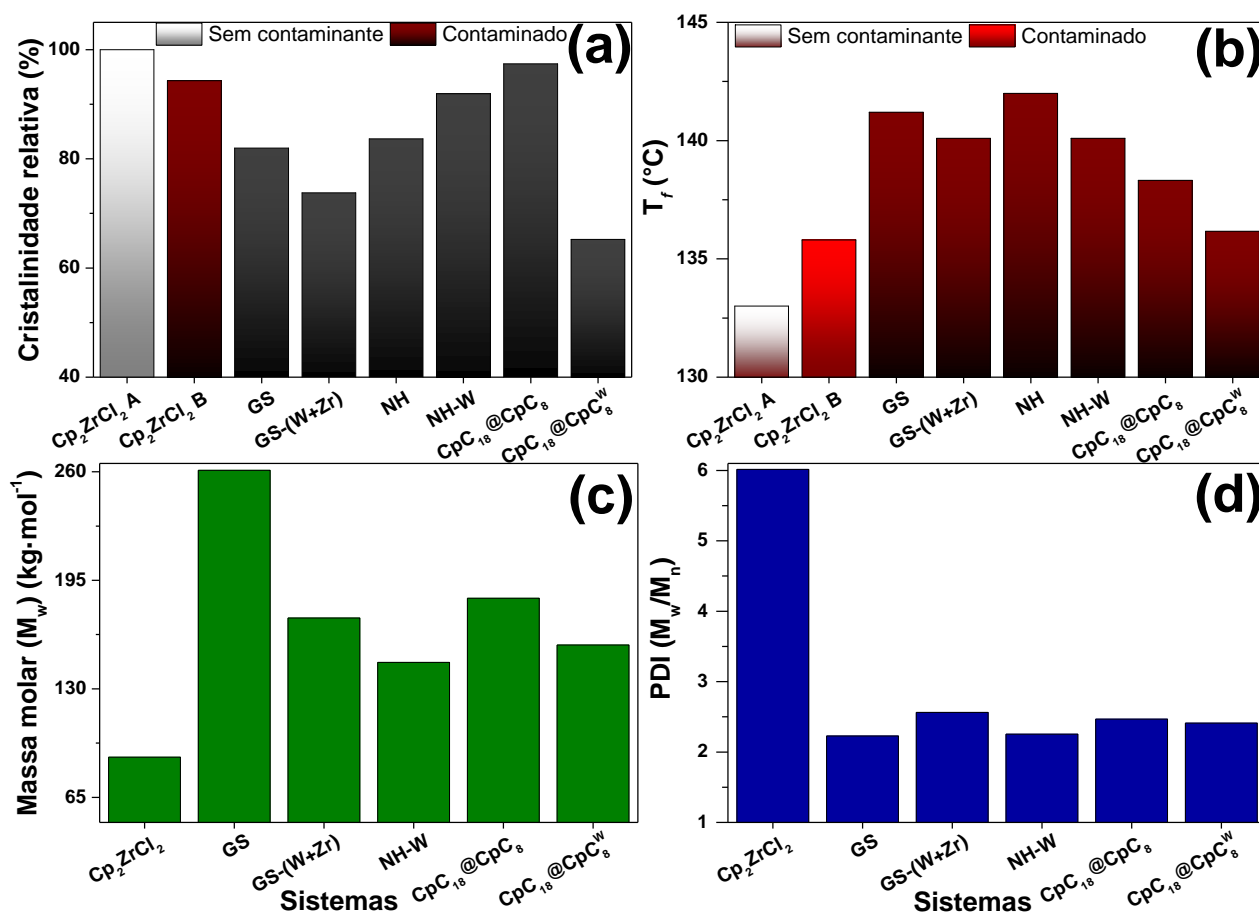


Figura 41. Características de PE obtido em sistemas submetidos a $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de contaminação por acetona: (a) perda de cristalinidade (b) temperatura de fusão (T_f) (c) massa molar ponderal média (M_w) e (d) polidispersão de polímeros obtidos em reator contaminado.

Na Figura 41a é possível observar que o sistema $\text{CpC}_{18}@\text{CpC}_8^{\text{W}}$ ($1340 \text{ kg}\cdot\text{mol}_{\text{Zr}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) produziu um polímero, sob contaminação, cuja perda da cristalinidade foi a maior dentre o conjunto analisado. O sistema $\text{CpC}_{18}@\text{CpC}_8$, cuja atividade é menor ($800 \text{ kg}\cdot\text{mol}_{\text{Zr}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$), produziu polímeros que mantiveram a cristalinidade de polietilenos obtidos em reação sem contaminação. Os demais sistemas heterogêneos sofreram déficit de cristalinidade sob contaminação. De uma forma geral, a redução de atividade favorece polímeros de maior massa, o que leva a polietilenos mais densos, cuja temperatura de fusão é mais elevada (Figura 41b) e geram maior quantidade de regiões amorfas no PE. Na série de sistemas submetidos à contaminação, observa-se uma tendência de o aumento na T_f acompanhar um aumento da massa molar das poliolefinas produzidas (Figura 41c). Por exemplo, $M_{\text{wGS}}(T_f = 141 \text{ }^\circ\text{C}) > M_{\text{w}_{\text{CpC}_8@\text{CpC}_8^{\text{W}}}}(T_f = 136 \text{ }^\circ\text{C})$. A polidispersão dos sistemas heterogêneos é pouco afetada, como verificado na Figura 41d. O sistema homogêneo, porém, é bastante afetado pela introdução de acetona ao reator, aumentando a PDI e reduzindo a massa molar ponderal média (M_w). O resultado de um aumento na PDI em Cp_2ZrCl_2 é evidência de que a competição entre MAO e acetona forma espécies inéditas no meio reacional, capaz de produzir polietilenos pouco densos de diversas M_w , conforme sugerido no item 5.2.1.3.

Sistemas contaminados com uma mesma quantidade do veneno produzem polietilenos cuja tendência da massa molar com as temperaturas de fusão, entalpias e entropias de fusão (Figura 42) seguem, razoavelmente, as mesmas tendências de sistemas mistos encapsulados e sistemas *Dual-shell*.

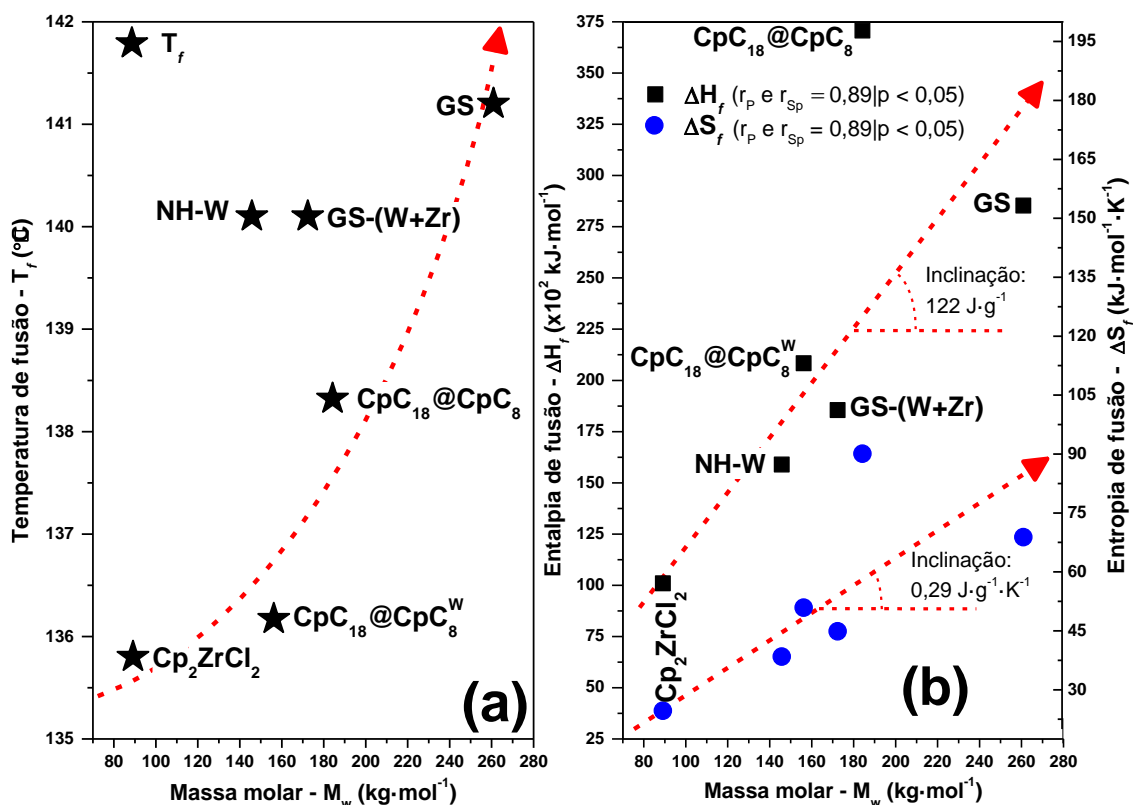


Figura 42. Tendências observadas para a massa molar ponderal média (M_w) e (a) temperatura de fusão (T_f) e (b) entalpia (ΔH_f) e entropia (ΔS_f) de fusão de sistemas contaminados com 0,1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de acetona.

A Figura 42a corrobora o fato de sistemas com maior M_w apresentarem maior T_f , uma vez que a transição de fase necessita mais energia. O efeito é, então, explicado pela entalpia molar na condição de equilíbrio térmico, onde é válida a relação $\Delta S_f = \frac{\Delta H_f}{T_f}$. Como os sistemas possuem ascensão linear de entalpia de fusão, conforme a Figura 42b, então uma temperatura pelo menos proporcional ou superior deve ser fornecida para que a poliolefina supere o equilíbrio e haja total transição de fase. As inclinações discrepantes das curvas de ΔH_f e ΔS_f indicam que as regiões organizadas (ou cristalinidade) das cadeias de PE pouco contribuem para o efeito global da T_f , sendo mais importante o tamanho das cadeias poliméricas expressa em M_w .

5.2.2.5. Envenenamento da superfície como titulação de sítios ativos

A superfície de catalisadores heterogêneos contendo sítios ácidos de Lewis é titulável⁶² e o envenenamento pode ser utilizado para estimar o número aproximado de sítios ativos por área da superfície do sólido. Um limite máximo ($<$) para a existência de sítios ativos pode ser determinado considerando que o veneno é cem por cento eficiente e

que toda a acetona adicionada no reator quimissorveu nos sítios ativos e interrompeu completamente a polimerização. A estimativa somente possui validade assumindo que cada molécula de veneno inativa apenas um sítio catalítico ativo. O método, descrito com detalhes no ANEXO 8.5, permite ter uma ideia sobre a fração dos sítios que apresentam atividade, inferindo-se que o número de sítios ativos não pode ser maior que o número de átomos por nm^2 informados na coluna “*Sítios/nm²*” da Tabela 17.

Tabela 17. Titulação de sítios ativos utilizando acetona como sonda.

Sistema	[Zr] (%-m/m)	m _{catal} ^a (mg)	m _{venen} ^b (mg)	S _{BET} (m ² ·g ⁻¹)	[Acet]/ [Zr] ^c	Atividade ^d kg·mol _{Zr} ⁻¹ ·h ⁻¹	Queda na atividade (%)	Zr ativo (%)	Sítios/ nm ²	Zr/ nm ²
Cp ₂ ZrCl ₂	31	2,2	0,013	—	0,03	1800	78	< 4	—	
			0,026		0,06		96	< 6		
GS	0,5	139,1	0,013	230	0,03	1000	28	< 11	< 0,015	0,14
			0,026		0,06		85	< 7	< 0,010	
			0,039		0,09		97	< 9	< 0,013	
			0,052		0,12		99	< 12	< 0,017	
GS-(W+Zr) ^e	0,5	138,8	0,013	270	0,03	800	86	< 3	< 0,004	0,12
			0,026		0,06		96	< 6	< 0,008	
NH	4,0	17,3	0,013	47	0,03	100	77	< 4	< 0,217	5,53
			0,026		0,06		99	< 6	< 0,338	
NH-W ^e	4,0	17,3	0,013	8	0,03	1600	31	< 10	< 3,159	32,48
			0,026		0,06		43	< 14	< 4,606	
NH-Mo ^e	4,0	17,3	0,013	48	0,03	1100	30	< 10	< 0,546	5,38
			0,026		0,06		78	< 8	< 0,421	
NH-Cr ^e	4,0	17,3	0,013	262	0,03	500	72	< 4	< 0,042	1,00
			0,026		0,06		99	< 6	< 0,061	
CpC ₁₈ @CpC ₈	2,2	31,6	0,013	31	0,03	1300	33	< 9	< 0,399	4,39
CpC ₁₈ @CpC ₈ ^{Wf}	2,2	31,6	0,013	29	0,03	1600	6	< 51	< 2,214	4,34

^am_{catal} = massa do sistema catalítico heterogêneo empregada.

^bm_{venen} = massa de veneno (acetona) empregada.

^c[Acet]/[Zr] = proporção molar entre veneno (acetona) e Zircônio.

^dT_{poli} = 60 °C; Razão Al/Zr = 500; t_{poli} = 0,5 h; V_{tolueno} = 0,15 L; P_{eteno} = 1 bar.

^eRazão molar de Zr 1:1 M, onde M = W, Mo ou Cr

^fRazão molar de Zr 1:1 W (na camada – ...@CpC₈^W); Zr 2:1 W (duas camadas – CpC₁₈@CpC₈^W)

A Tabela 17 traz, quando possível, os cálculos relacionados à mais de uma quantidade de acetona adicionada ao reator, o que indica uma uniformidade dos sítios ativos, ou seja, mesmo quantidades maiores do veneno, ao serem utilizadas para titular a superfície do sistema heterogêneo, retornam valores de mesma ordem de grandeza.

Com o auxílio da Tabela 17 é possível compreender a natureza da atividade dos sistemas catalíticos obtidos via *grafting*, mistos encapsulados e *Dual-shell*. O sistema homogêneo expressa pouco Zr ativo, em média 5 %, devido à sua alta taxa de desativação diante do contaminante.

A baixa atividade de sistemas obtidos via *grafting* (GS e GS-(W+Zr)) pode ser explicada devido ao fato desses sistemas possuir muito menos sítios ativos por nm² em comparação com sistemas mistos encapsulados (NH-X, onde X= W ou Mo).

O sistema NH possui cerca de 15 vezes mais sítios por nm² que os sistemas obtidos por *grafting*, no entanto, a baixa percentagem – cerca de 5 % - de Zr ativo sobre a superfície de sílica lhe confere pouca atividade (100 kg·mol_{Zr}⁻¹·h⁻¹). Algo semelhante ocorre com NH-Cr, cuja quantidade de sítios por nm² é da mesma ordem de grandeza que GS.

GS, GS-(W+Zr) e NH-Cr possuem atividades inferiores ou iguais a 1000 kg·mol_{Zr}⁻¹·h⁻¹, sendo a atividade menor dos dois últimos sistemas atribuível à menores quantidades de Zr ativo (%) na superfície da sílica. GS é mais ativo, dentre os três sistemas citados, devido ao maior percentual de Zr ativo na superfície.

NH-W é um dos sistemas que possui a menor superfície específica (S_{BET}) e por isso concentra a maior quantidade de sítios ativos por nm², no entanto os 10 % de zircônio ativo da quantidade total de zircônio adicionado ao sistema pode contribuir significativamente para a maior atividade desse sistema (1600 kg·mol_{Zr}⁻¹·h⁻¹), assim como ocorre com NH-Mo. O sistema CpC₁₈@CpC₈^W alcança atividade semelhante à atividade de NH-W devido ao alto índice de Zr ativo que esse sistema apresenta em sua superfície (~50 %), além das quantidades comparáveis de sítios por nm² que ambos os sistemas apresentam.

As semelhanças entre as atividades de NH-Mo e CpC₁₈@CpC₈ devem-se, muito provavelmente, pelas quantidades de Zr ativo (cerca de 9 %) e de sítios ativos por nm² (cerca de 0,4 sítios/nm²) que ambos os sistemas apresentam.

5.2.2.6. Efeito do envenenamento sobre a dispersão de cadeias poliméricas

A seguir, discute-se o efeito da molécula-sonda acetona sobre a dispersão de cadeias poliméricas.

Como sugerido por McDaniel⁶² e Groppo *et al.*¹⁷³, um determinado veneno pode ser seletivo para frações específicas de sítios ativos, o que explica o percentual reduzido de Zr ativo obtido das proporções expressas na Tabela 17, não havendo, porém, indício para crer que o mesmo seja 100 % seletivo.

Os experimentos de cromatografia de permeação em gel (GPC) podem, todavia, apresentar quais frações do polímero são preferencialmente suprimidas quando submetidas à certas quantidades do contaminante, dando indícios da seletividade do veneno. A Figura 43 mostra exemplo de deconvolução de sistema, contendo sítios ácidos de Lewis, submetido à contaminação.

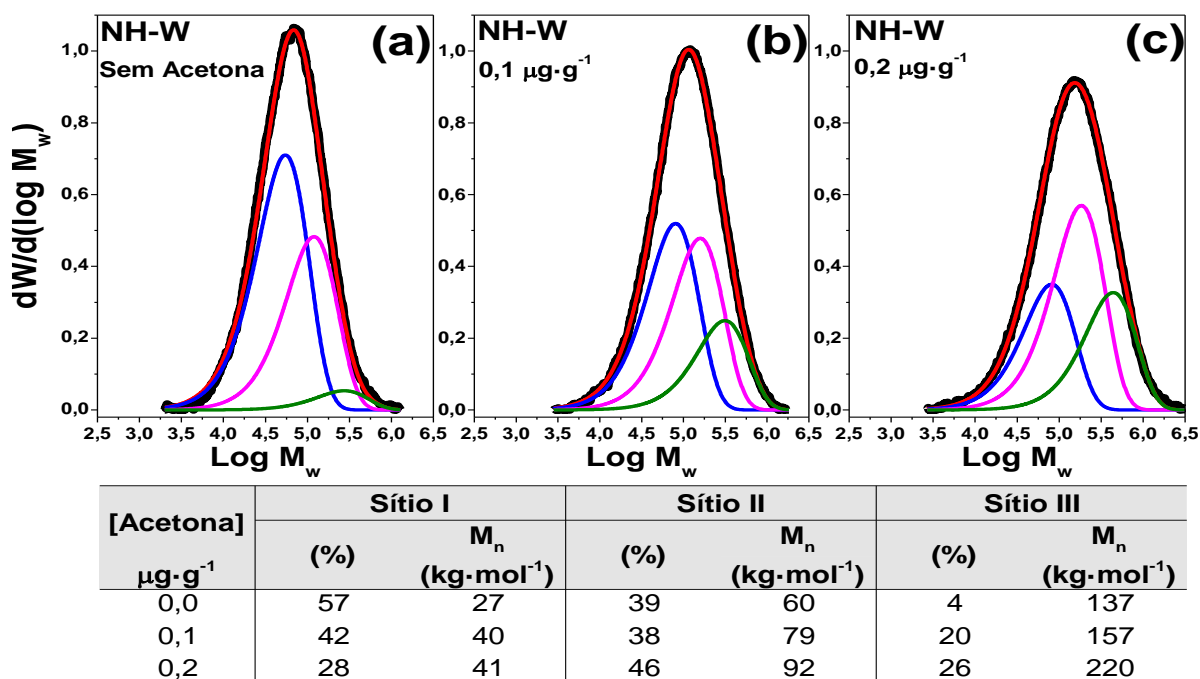


Figura 43. Deconvoluções de cromatogramas de GPC dos polímeros obtidos a partir de sistema misto encapsulados, contendo ácidos de Lewis (NH-W) submetido à contaminação por (a) 0,0 µg·g⁻¹, (b) 0,1 µg·g⁻¹ e (c) 0,2 µg·g⁻¹ de acetona.

A redução da massa molar de polietilenos em reações com catalisadores de alta atividade pode ser compreendida como produto de maior geração *in situ* de H₂, que, através de espécies alílicas inertes, cliva a cadeia polimérica^{68,138}. Dessa maneira, uma menor atividade inibe o processo de geração de H₂ e produz polímeros de maior M_w. O que explica também o aumento da massa molar numérica média (M_n) em cada fração de polímero produzida. No entanto, compreendendo cada fração da massa polimérica como sendo produzida em sítios ativos de natureza diferente na superfície do sistema heterogêneo, é possível inferir que o contaminante está inativando sítios catalíticos

seletivamente quando é observada redução de fração específica de massa molar do polímero produzido em uma reação com sistema envenenado.

Na Figura 43 é visível a redução da fração de menor massa molar (Sítio I - curva em azul), como também é possível observar o déficit de percentuais do Sítio I na tabela abaixo da Figura 43. As diminuições da citada fração é evidência de que a acetona é veneno de inibição seletivo para sítios catalíticos que produzem as menores frações de massa molar do PE, em sistemas mistos encapsulados obtidos por sol-gel não hidrolítico e na presença de sítios ácidos de Lewis.

Em sistemas híbridos, obtidos por iteração de camadas e contendo sítios ácidos de Lewis, isto é, nos sistemas *Dual-Shell* com tungstênio, foi observado o mesmo comportamento sob contaminação de acetona, conforme pode ser verificado na Figura 44.

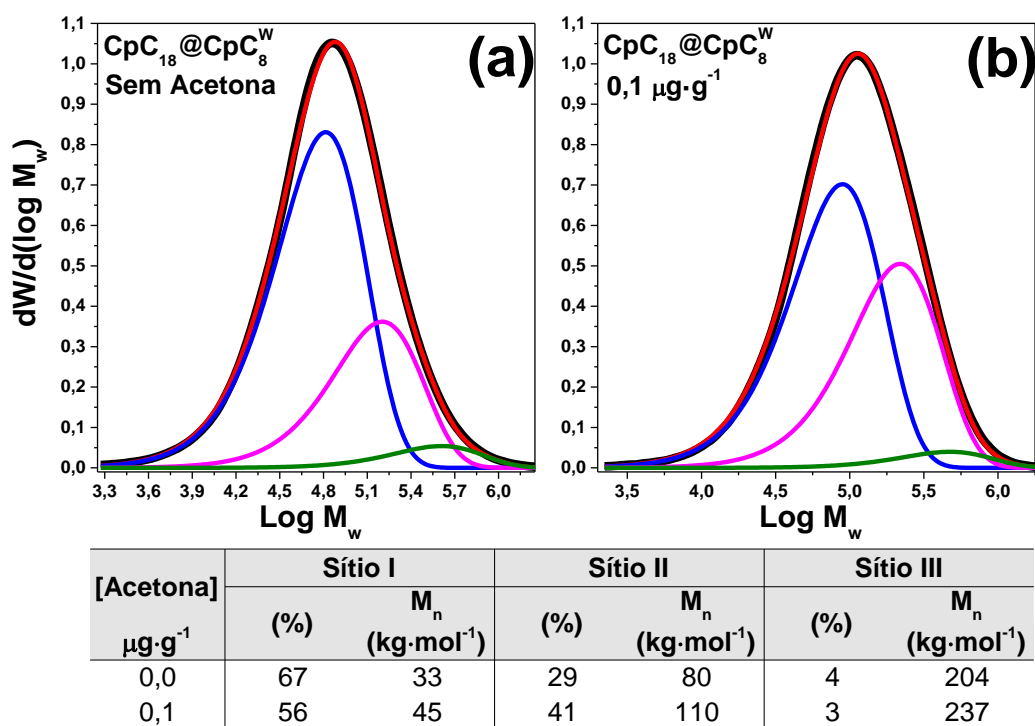


Figura 44. Deconvoluções de cromatogramas de GPC dos polímeros obtidos a partir de sistema *Dual-shell*, contendo ácidos de Lewis ($\text{CpC}_{18}\text{@CpC}_8^{\text{W}}$), submetido à contaminação por (a) $0,0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ e (b) $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de acetona.

A redução da fração gerada pelo Sítio I (curva azul, Figura 44), quando da adição de $0,1 \mu\text{g g}^{-1}$ de acetona sugere a inativação majoritária desse sítio ativo pelo contaminante. A preferência do veneno por sítios de produção de polímero de massas molares menores em ambos os sistemas, NH-W e *Dual-shell*, é indicado pela diferença de mais de dez pontos percentuais na fração dos dois sistemas, antes e após serem submetidos à contaminação.

5.3. Considerações finais: transversalidade na caracterização de sistemas catalíticos heterogeneizados em sílica

Percebeu-se que sistemas híbridos modificados com OTES e ODS geram sistemas catalíticos mais ativos. Com a informação, procedeu-se a síntese de sistemas *Dual-shell* com camadas modificadas, ora com OTES ora com ODS. Os sistemas assim obtidos apresentaram as maiores atividades, como por exemplo $\text{CpC}_8@\text{CpC}_{18}$ e $\text{CpC}_{18}@\text{CpC}_8$. Sabendo-se da eficiência experimental de ácidos de Lewis incorporados à superfície, tal como ocorre com a atividade de NH-W, incorporou-se sítios ácidos de Lewis à $\text{CpC}_{18}@\text{CpC}_8^{\text{W}}$, aos quais conjectura-se que a labilidade do metal contribui para a atividade por aumentar a acidez do sistema *Dual-shell*.

A calcinação de sistemas híbridos, tais como CpC_{18} , indicou que a parcela orgânica, isto é, o organossilano, bloqueia dutos que apresentam obstáculos de difusão ao monômero, gerando caminhos que amplificam a atividade, uma vez que a atividade aumenta com a superfície específica de sistemas que foram, posteriormente à polimerização, calcinados.

A microestrutura de sistemas híbridos e *Dual-shell*, investigada por SAXS, indica que a distância de correlação (**dc**) e o número de vizinhos (**Viz**) das partículas primárias (primeiro nível estrutural hierárquico) exerce papel fundamental na atividade dos sistemas heterogêneos, sendo que maiores distâncias entre partículas e menor quantidade delas no Nível 1 deve facilitar a difusão do monômero e aumentar a atividade. Existem semelhanças entre as propriedades microestruturais, tais como **Rp₂**, entre sistemas híbridos e sistemas *Dual-shell* cuja segunda camada foi modificada com o mesmo organossilano utilizado como espaçador orgânico no sistema híbrido correlato; evidência de que houve, de fato, um recobrimento iterado das camadas no sistema catalítico em duas camadas.

Há também diferenças entre as superfícies específicas de sistemas híbridos e sistemas *Dual-shell* e as propriedades dos polímeros produzidos pelos sistemas investigados, sendo que os sistemas de duas camadas possuem propriedades únicas para modular as características do PE produzido.

As análises de GPC resultaram em três frações de massa molar da poliolefina, indicando que há, nos sistemas catalíticos heterogêneos, pelo menos três sítios ativos de produção de PE distintos, os quais geram polidispersão de até 3,4 em sistemas *Dual-Shell*.

A imobilização de Cp_2ZrCl_2 na superfície da sílica, por *grafting* ou aprisionamento (sol-gel não-hidrolítico), resultou em sistemas de menor atividade em relação ao sistema

homogêneo. Prova de que nem todos os sítios encontram-se necessariamente ativos, como se estimou pela titulação da superfície com envenenamento parcial desta.

Medidas de distribuição de poros demonstraram que sistemas cujo metaloceno encontra-se aprisionado na rede de sílica (como, por exemplo, em sistemas NH) há redução da atividade pela presença de maior fração de microporos na estrutura de sílica.

Dentre os sistemas obtidos por *grafting* e mistos encapsulados, é maior a atividade de sistemas identificados como fractais de massa, pois são menos densos e facilitam a difusão do monômero.

De uma forma geral, as propriedades térmicas e de massa dos polímeros produzidos por sistemas NH e *Dual-shell* dependem da atividade destes, sendo que sistemas catalíticos menos ativos tendem a produzir polímeros de maior M_w e menos cristalinos. O comportamento é devido a menor desativação alílica que sofrem os sistemas menos ativos, cujo processo gera H_2 *in situ* e produz um efeito de clivagem da cadeia em crescimento. A maior entropia gerada por cadeias mais longas também acaba resultando em regiões menos ordenadas do PE.

Observou-se que a ordem de adição do contaminante afeta a atividade da reação homogênea e que MAO atua descontaminando o sistema por reagir primeiro com a acetona, antes da formação do complexo ativado, nas situações de menor perda da atividade (I e II). Os sistemas NH-W e NH-Mo toleraram até $0,3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de acetona e a eficiência produtiva dos sistemas contendo ácidos de Lewis, quais sejam NH-W, NH-Mo e NH-Cr, é uma das maiores dentre os sistemas titulados por acetona. É possível destacar que NH-W é o sistema com a maior eficiência produtiva, sugerindo que o metal W é o mais eficiente na atuação como componente de sacrifício, gerando sítios de quimissorção na superfície da sílica capaz de remover a acetona antes que esta interaja com o sítio ativo.

Quando empregado em sistema *Dual-Shell*, o ácido de Lewis aumentou a atividade e fez de $\text{CpC}_{18}@ \text{CpC}_8^{\text{W}}$ o sistema cuja perda seletiva de atividade (6 %) fosse uma das menores frente à adição de $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de acetona. Observou-se, ainda, evidências da adsorção seletiva da acetona à sítios de produção de PE de menor massa molar devido à redução dessa fração de massa molar, identificada por deconvoluções de cromatogramas de GPC.

6. CONCLUSÕES

Os sistemas em dupla-camada (*Dual-shell*) mantiveram-se ativos para a polimerização de eteno, provando que é possível obter sistemas catalíticos híbridos, por iteração de camadas via sol-gel não-hidrolítico, cujo metaloceno encontra-se aprisionando na rede de sílica. Sistemas híbridos modificados com organoalcoxissilanos geram sistemas catalíticos mais ativos.

Os sistemas *Dual-shell* modificados com organoalcoxissilanos de cadeias orgânicas de oito e dezoito carbonos apresentaram as maiores atividades. A incorporação de ácidos de Lewis à superfície melhorara a atividade dos sistemas mistos encapsulados e *Dual-shell*. Conjectura-se que a labilidade do metal incorporado, principalmente tungstênio, contribui para aumentar a atividade por aumentar a acidez do sistema catalítico.

O experimento de calcinação de sistemas híbridos indicou que a parcela orgânica, isto é, o organossilano, bloqueia dutos – muito provavelmente microporosos – que apresentam obstáculos de difusão ao monômero, gerando novos caminhos que amplificam a atividade, uma vez que a atividade aumenta com a superfície específica dos sistemas submetidos à calcinação, posteriormente ao experimento de polimerização.

A microestrutura de sistemas híbridos e *Dual-shell* indica que a distância entre partículas primárias (primeiro nível estrutural hierárquico) e o número de vizinhos das mesmas exerce papel fundamental na atividade dos sistemas heterogêneos, sendo que maiores distâncias entre partículas e células com menor quantidade delas no primeiro nível hierárquico devem facilitar a difusão do monômero e aumentar a atividade.

Sistemas híbridos e sistemas *Dual-shell* com a segunda camada modificada com o mesmo organossilano utilizado como espaçador orgânico no sistema híbrido correlato possuem semelhanças entre as propriedades microestruturais, tais como o raio das partículas do segundo nível estrutural hierárquico: evidência de que houve, de fato, um recobrimento iterado das camadas no sistema catalítico, produzindo um novo sistema de duas camadas distinto dos sistemas híbridos isolados. As diferenças entre as superfícies específicas e as propriedades dos polímeros produzidos pelos de sistemas híbridos e sistemas *Dual-shell* mostram que os sistemas de duas camadas possuem propriedades distintas dos sistemas híbridos isolados para modular as características do polietileno produzido.

A titulação da superfície com envenenamento parcial desta evidenciou que nem todos os sítios encontram-se necessariamente ativos, o que explica o fato da imobilização

de Cp_2ZrCl_2 na superfície da sílica, por *grafting* ou sol-gel não-hidrolítico, resultar em sistemas menos ativos que os sistemas homogêneos.

Medidas de distribuição de poros demonstraram que sistemas cujo metaloceno encontra-se aprisionado na rede de sílica pela síntese sol-gel não-hidrolítica apresentam redução da atividade devido à presença de maior fração de microporos na estrutura de sílica. É, portanto, maior a atividade de sistemas identificados como fractais de massa, pois são menos densos e facilitam a difusão do monômero.

Sistemas mistos encapsulados e sistemas *Dual-shell* produzem polímeros cujas propriedades térmicas e de massa dependem da atividade destes sistemas catalíticos, sendo que sistemas mais ativos tendem a produzir polímeros de menor massa molar e com maior grau de cristalinidade. A massa molar é resultado de processo de inativação alílica, que produz um efeito de clivagem da cadeia do polímero em crescimento. A cristalinidade apresentada pelos polímeros é devida a maior entropia gerada por cadeias mais longas, resultado de regiões menos ordenadas da estrutura do polietileno.

O Sistema contendo ácidos de Lewis produzidos a partir de halogeneto de W apresenta a maior eficiência produtiva dentre os sistemas titulados por acetona. O que sugere que o metal W é o mais eficiente na atuação como componente de sacrifício, gerando sítios de quimissorção na superfície da sílica capaz de remover a acetona antes que esta interaja com o sítio ativo. Quando empregado em sistema *Dual-Shell*, o ácido de Lewis aumentou a atividade e tornou o sistema catalítico mais tolerante ao veneno, ao passo que lhe ampliou a polidispersão de massas molares, com pelo menos três sítios ativos de produção de PE distintos.

Postula-se, em suma, que: é viável o aprisionamento do metaloceno através do método sol-gel não-hidrolítico iterado, que produziu partículas de sílica híbridas em dupla esfera de coordenação, eventualmente modificadas com W, como uma rota de síntese para a obtenção de sistemas catalíticos multissítios, altamente robustos e de elevada atividade para a polimerização de olefinas.

7. REFERÊNCIAS

- (1) Fisch, A. G.; da Silveira Jr, N.; Cardozo, N. S. M.; Secchi, A. R.; dos Santos, J. H. Z.; Soares, J. B. P. Direct production of ultra-high molecular weight polyethylene with oriented crystalline microstructures. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2013**, *366*, 74-83.
- (2) Carnahan, E. M.; Jacobsen, G. B. Supported Metallocene Catalysts. *CATTECH* **2000**, *4*, 74-88.
- (3) Ronca, S.: Chapter 10 - Polyethylene. In *Brydson's Plastics Materials*; 8th ed.; Gilbert, M., Ed.; Butterworth-Heinemann: Cambridge, 2017; pp 247-278.
- (4) Stürzel, M.; Mihan, S.; Mülhaupt, R. From Multisite Polymerization Catalysis to Sustainable Materials and All-Polyolefin Composites. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 1398-1433.
- (5) Barrera, E. G.; Stedile, F. C.; Brambilla, R.; dos Santos, J. H. Z. Broadening molecular weight polyethylene distribution by tailoring the silica surface environment on supported metallocenes. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *393*, 357-363.
- (6) dos Santos, J. H. Z.; Greco, P. P.; Stedile, F. C.; Dupont, J. Organosilicon-modified silicas as support for zirconocene catalyst. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *154*, 103-113.
- (7) Caresani, J. R.; Lattuada, R. M.; Radtke, C.; dos Santos, J. H. Z. Attempts made to heterogenize MAO via encapsulation within silica through a non-hydrolytic sol-gel process. *Powder Technol.* **2014**, *252*, 56-64.
- (8) Xu, H.; Guo, C.-Y. Polymerization in the confinement of molecular sieves: Facile preparation of high performance polyethylene. *Eur. Polym. J.* **2015**, *65*, 15-32.
- (9) Gheno, G.; Basso, N. R. d. S.; Livotto, P. R.; Ribeiro, M. R.; Lourenço, J. P.; Ferreira, A. E.; Galland, G. B. A New Post-Metallocene-Ti Catalyst with Maltolate Bidentate Ligand: an Investigation in Heterogeneous Polymerization Reactions in Different Mesoporous Supports. *J. Braz. Chem. Soc.* **2016**, *27*, 2082-2092.
- (10) Edmondson, S.; Gilbert, M.: Chapter 2 - The Chemical Nature of Plastics Polymerization. In *Brydson's Plastics Materials*; 8th ed.; Gilbert, M., Ed.; Butterworth-Heinemann: Cambridge, 2017; pp 19-37.
- (11) Fisch, A. G.; Cardozo, N. S. M.; Secchi, A. R.; Santos, J. H. Z. d. Catalisadores metalocênicos suportados para a produção de poliolefinas: revisão das estratégias de imobilização. *Quim. Nova* **2011**, *34*, 646-657.
- (12) Abeykoon, C.; Kelly, A. L.; Vera-Sorroche, J.; Brown, E. C.; Coates, P. D.; Deng, J.; Li, K.; Harkin-Jones, E.; Price, M. Process efficiency in polymer extrusion: Correlation between the energy demand and melt thermal stability. *Appl. Energy* **2014**, *135*, 560-571.
- (13) Heeley, E. L.; Gough, T.; Hughes, D. J.; Bras, W.; Rieger, J.; Ryan, A. J. Effect of processing parameters on the morphology development during extrusion of polyethylene tape: An in-line small-angle X-ray scattering (SAXS) study. *Polymer* **2013**, *54*, 6580-6588.
- (14) Caresani, J. R. F. Encapsulamento de alquilalumínios em sílica usando sol-gel não hidrolítico. Dissertação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

- (15) Silveira, F.; Petry, C. F.; Pozebon, D.; Pergher, S. B.; Detoni, C.; Stedile, F. C.; dos Santos, J. H. Z. Supported metallocene on mesoporous materials. *Appl. Catal., A* **2007**, *333*, 96-106.
- (16) Cerrada, M. L.; Bento, A.; Pérez, E.; Lorenzo, V.; Lourenço, J. P.; Ribeiro, M. R. Hybrid materials based on polyethylene and MCM-41 microparticles functionalized with silanes: Catalytic aspects of in situ polymerization, crystalline features and mechanical properties. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *232*, 86-96.
- (17) Bernardes, A.; Radtke, C.; Alves, M. d.; Baibich, I.; Lucchese, M.; dos Santos, J. Synthesis and characterization of SiO₂-CrO₃, SiO₂-MoO₃, and SiO₂-WO₃ mixed oxides produced using the non-hydrolytic sol-gel process. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2014**, *69*, 72-84.
- (18) Fisch, A. G.; Cardozo, N. S. M.; Secchi, A. R.; Stedile, F. C.; Radtke, C.; De Sá, D. S.; da Rocha, Z. N.; dos Santos, J. H. Z. Immobilization of zirconocene within silica-tungsten by entrapment: Tuning electronic effects of the support on the supported complex. *Appl. Catal., A* **2009**, *370*, 114-122.
- (19) Bhaduri, S. B. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing edited by C.J. Brinker and G.W. Scherer Academic Press, Inc., San Diego, CA 908 pages, hard cover, 1990. *Mater. Manuf. Processes* **1993**, *8*, 391-392.
- (20) Debecker, D. P.; Mutin, P. H. Non-hydrolytic sol-gel routes to heterogeneous catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3624-3650.
- (21) Bianchini, D.; Bichinho, K. M.; dos Santos, J. H. Z. Polyethylenes produced with zirconocene immobilized on MAO-modified silicas. *Polymer* **2002**, *43*, 2937-2943.
- (22) dos Santos, J. H. Z.; Krug, C.; da Rosa, M. B.; Stedile, F. C.; Dupont, J. r.; de Camargo Forte, M. The effect of silica dehydroxylation temperature on the activity of SiO₂-supported zirconocene catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *139*, 199-207.
- (23) Capeletti, L. B.; do Carmo Martins Alves, M.; Cardoso, M. B.; dos Santos, J. H. Z. Hybrid silica based catalysts prepared by the encapsulation of zirconocene compound via non-hydrolytic sol-gel method for ethylene polymerization. *Applied Catalysis A: General* **2018**, *560*, 225-235.
- (24) Kallio, K.; Wartmann, A.; Reichert, K.-H. Reactivation of a Poisoned Metallocene Catalyst by Irradiation with Visible Light. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 187-190.
- (25) Bahri-Laleh, N. Interaction of different poisons with MgCl₂/TiCl₄ based Ziegler-Natta catalysts. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *379*, 395-401.
- (26) Kitti, T.; Sang Yull, K.; Yuichi, H.; Toshiaki, T.; Minoru, T.; Bunjerd, J.; Piyasan, P. Effects of various poisoning compounds on the activity and stereospecificity of heterogeneous Ziegler-Natta catalyst. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2008**, *9*, 024402.
- (27) Galli, P.; Vecellio, G. Technology: driving force behind innovation and growth of polyolefins. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 1287-1336.
- (28) Elschenbroich, C.: *Organometallics*; 6th ed.; Vieweg+Teubner Verlag, 2009. pp. 757.
- (29) Hlatky, G. G. Heterogeneous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1347-1376.

- (30) Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H. J.; Woldt, R. „Lebende Polymere” bei Ziegler-Katalysatoren extremer Produktivität. *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 396-402.
- (31) Kaminsky, W.; Laban, A. Metallocene catalysis. *Appl. Catal., A* **2001**, *222*, 47-61.
- (32) Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.; Armstrong, F.; Hagerman, M.: *Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry*; 5th ed.; OUP Oxford: Great Britain, 2010. pp. 851.
- (33) Kaminsky, W. Discovery of Methylaluminumoxane as Cocatalyst for Olefin Polymerization. *Macromolecules* **2012**, *45*, 3289-3297.
- (34) Han, T. K.; Ko, Y. S.; Park, J. W.; Woo, S. I. Determination of the Number of Active Sites for Olefin Polymerization Catalyzed over Metallocene/MAO Using the CO Inhibition Method. *Macromolecules* **1996**, *29*, 7305-7309.
- (35) Hong, D. S.; Jeong, D. W.; Cho, H. Y.; Cui, L.; Tarte, N. H.; Woo, S. I. Poisoning effect of CO on ethylene polymerization with Ni(II)-diimine/MAO. *Polymer* **2006**, *47*, 184-192.
- (36) Silveira, F.; Brambilla, R.; Silveira, N. P.; do Carmo Martins Alves, M.; Stedile, F. C.; Pergher, S. B. C.; Santos, J. H. Z. Effect of textural characteristics of supported metallocenes on ethylene polymerization. *J. Mater. Sci.* **2010**, *45*, 1760-1768.
- (37) Silveira, F.; Pires, G. P.; Petry, C. F.; Pozebon, D.; Stedile, F. C.; Santos, J. H. Z. d.; Rigacci, A. Effect of the silica texture on grafting metallocene catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *265*, 167-176.
- (38) Fisch, A.; Petry, C. F.; Pozebon, D.; Stedile, F. C.; Cardozo, N. S. M.; Secchi, A. R.; dos Santos, J. H. Z. Immobilization of zirconocene into silica prepared by non-hydrolytic sol-gel method. *Macromol. Symp.* **2006**, *245*, 77-86.
- (39) Fisch, A. G.; Cardozo, N. S. M.; Secchi, A. R.; Stedile, F. C.; da Silveira, N. P.; dos Santos, J. H. Z. Investigation of silica particle structure containing metallocene immobilized by a sol-gel method. *J. Non-Cryst. Solids* **2008**, *354*, 3973-3979.
- (40) Fisch, A. G.; Cardozo, N. S. M.; Secchi, A. R.; Stedile, F. C.; Livotto, P. R.; de Sá, D. S.; da Rocha, Z. N.; dos Santos, J. H. Z. Immobilization of metallocene within silica-titania by a non-hydrolytic sol-gel method. *Appl. Catal., A* **2009**, *354*, 88-101.
- (41) Campos, J. M.; Lourenço, J. P.; Fernandes, A.; Rego, A. M.; Ribeiro, M. R. Mesoporous Ga-MCM-41 as support for metallocene catalysts: Acidity-activity relationship. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *310*, 1-8.
- (42) dos Santos, J. H. Z.; Ban, H. T.; Teranishi, T.; Uozumi, T.; Sano, T.; Soga, K. Supported metallocenes using inorganic-organic hybrid xerogels. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *158*, 541-557.
- (43) Substance identifier - CAS: 7631-86-9. (accessed November.21. 2017).
- (44) *The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*; Iler, R. K., Ed.; John Wiley & Sons: New York, 1979, pp 866.
- (45) Hiratsuka, R. S.; Santilli, C. V.; Pulcinelli, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. *Quim. Nova* **1995**, *18*, 171-180.
- (46) Jutzi, P.; Schubert, U.: *Silicon Chemistry: From the Atom to Extended Systems*; Wiley: Darmstadt, 2003. pp. 507.

- (47) Bourget, L.; Corriu, R. J. P.; Leclercq, D.; Mutin, P. H.; Vioux, A. Non-hydrolytic sol-gel routes to silica. *J. Non-Cryst. Solids* **1998**, *242*, 81-91.
- (48) Nassar, E. J.; Avila, L. R.; Pereira, P. F. S.; Mello, C.; de Lima, O. J.; Ciuffi, K. J.; Carlos, L. D. Eu(III) incorporation in sol-gel aluminum-yttrium matrix by non-hydrolytic route. *J. Lumin.* **2005**, *111*, 159-166.
- (49) Sakka, S.: *Handbook of sol-gel science and technology: Processing, Characterization and Applications*; Kluwer Academic Publishers, 2005; Vol. 1. pp. 1986.
- (50) Pugolovkin, L. V.; Cherstiouk, O. V.; Plyasova, L. M.; Molina, I. Y.; Kardash, T. Y.; Stonkus, O. A.; Yatsenko, D. A.; Kaichev, V. V.; Tsirlina, G. A. Electrodeposited non-stoichiometric tungstic acid for electrochromic applications: film growth modes, crystal structure, redox behavior and stability. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *388, Part B*, 786-793.
- (51) Brinker, C. J.; Scherer, G. W.: *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*; Academic Press: London, 1990. pp. 462.
- (52) da Silva, C. R.; Wallau, M.; Uriquieta-González, E. A. Mesoporous Carbons Prepared by Nano-Casting with Meso- or Non-Porous Silica Nanoparticles. *Journal of Brazilian Chemical Society* **2006**, *17*, 10.
- (53) Schumacher, K.; Grün, M.; Unger, K. K. Novel synthesis of spherical MCM-48. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *27*, 201-206.
- (54) Minatti, E.; Zanette, D. Salt effects on the interaction of poly(ethylene oxide) and sodium dodecyl sulfate measured by conductivity. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects* **1996**, *113*, 237-246.
- (55) Roth, W. J.; Vartuli, J. C.: Synthesis of mesoporous molecular sieves. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Čejka, J., Bekkum, H. v., Eds.; Elsevier, 2005; Vol. Volume 157; pp 91-110.
- (56) Vartuli, J. C.; Schmitt, K. D.; Kresge, C. T.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; McCullen, S. B.; Hellring, S. D.; Beck, J. S.; Schlenker, J. L.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.: Development of a formation mechanism for M41S materials. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; J. Weitkamp, H. G. K. H. P., Hölderich, W., Eds.; Elsevier, 1994; Vol. Volume 84; pp 53-60.
- (57) Bangi, U. K. H.; Jung, I.-K.; Park, C.-S.; Baek, S.; Park, H.-H. Optically transparent silica aerogels based on sodium silicate by a two step sol-gel process and ambient pressure drying. *Solid State Sci.* **2013**, *18*, 50-57.
- (58) Hüsing, N.; Schubert, U. Aerogele – luftige Materialien: Chemie, Struktur und Eigenschaften. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 22-47.
- (59) Jiménez-Saelices, C.; Seantier, B.; Cathala, B.; Grohens, Y. Spray freeze-dried nanofibrillated cellulose aerogels with thermal superinsulating properties. *Carbohydr. Polym.* **2017**, *157*, 105-113.
- (60) Yaqubzadeh, A. R.; Ahmadpour, A.; Bastami, T. R.; Hataminia, M. R. Low-cost preparation of silica aerogel for optimized adsorptive removal of naphthalene from aqueous solution with central composite design (CCD). *J. Non-Cryst. Solids* **2016**, *447*, 307-314.
- (61) Bernards, T. N. M.; Van Bommel, M. J.; Jansen, J. A. J. The Effect of HF in a Two-Step Sol-Gel Process of TEOS. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**, *13*, 749-752.

- (62) McDaniel, M. P.: A Review of the Phillips Supported Chromium Catalyst and Its Commercial Use for Ethylene Polymerization. In *Advances in Catalysis, Vol 53*; Gates, B. C., Knozinger, H., Jentoft, F. C., Eds.; Advances in Catalysis; Elsevier Academic Press Inc: San Diego, 2010; Vol. 53; pp 123-606.
- (63) Velthoen, M. E. Z.; Muñoz-Murillo, A.; Bouhmadi, A.; Cecius, M.; Diefenbach, S.; Weckhuysen, B. M. The Multifaceted Role of Methylaluminoxane in Metallocene-Based Olefin Polymerization Catalysis. *Macromolecules* **2018**, *51*, 343-355.
- (64) Panchenko, V. N.; Danilova, I. G.; Zakharov, V. A.; Semikolenova, N. V.; Paukshtis, E. A. Effect of the acid–base properties of the support on the catalytic activity of ethylene polymerization using supported catalysts composed of Cp₂ZrX₂ (X = Cl, Me) and Al₂O₃(F). *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* **2017**, *122*, 275-287.
- (65) Velthoen, M. E. Z.; Boereboom, J. M.; Bulo, R. E.; Weckhuysen, B. M. Insights into the activation of silica-supported metallocene olefin polymerization catalysts by methylaluminoxane. *Catal. Today* **2018**.
- (66) Ciardelli, F.; Altomare, A.; Michelotti, M. From homogeneous to supported metallocene catalysts. *Catal. Today* **1998**, *41*, 149-157.
- (67) Huang, J.; Rempel, G. L. Ziegler-Natta catalysts for olefin polymerization: Mechanistic insights from metallocene systems. *Prog. Polym. Sci.* **1995**, *20*, 459-526.
- (68) Bashir, M. A.; Monteil, V.; Boisson, C.; McKenna, T. F. L. Experimental proof of the existence of mass-transfer resistance during early stages of ethylene polymerization with silica supported metallocene/MAO catalysts. *AIChE J.* **2017**, *63*, 4476-4490.
- (69) Chien, J. C. W.; Wang, B. P. Metallocene Methylaluminoxane Catalysts for Olefin Polymerization. V. Comparison of Cp₂ZrCl₂ and CpZrCl₃. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1990**, *28*, 15-38.
- (70) Argyle, M.; Bartholomew, C. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. *Catalysts* **2015**, *5*, 145.
- (71) Forzatti, P.; Lietti, L. Catalyst deactivation. *Catal. Today* **1999**, *52*, 165-181.
- (72) Hagen, J.: *Industrial Catalysis: A practical Approach*. 2nd ed.; Wiley-VHC Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2006; pp 525.
- (73) Comazzi, A.; Pirola, C.; Longhi, M.; Bianchi, C. L. M.; Suslick, K. S. Fe-based heterogeneous catalysts for the Fischer-Tropsch reaction: Sonochemical synthesis and bench-scale experimental tests. *Ultrason. Sonochem.* **2017**, *34*, 774-780.
- (74) Zhu, Q.; Zhang, Q.; Wen, L. Anti-sintering silica-coating CuZnAlZr catalyst for methanol synthesis from CO hydrogenation. *Fuel Process. Technol.* **2017**, *156*, 280-289.
- (75) Kissin, Y. V.: *Isospecific Polymerization of Olefins: With Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts*; 1 ed.; Springer: New York, 1985; Vol. 9. pp. 1-439.
- (76) You, Y.; Chang, H.; Zhu, T.; Zhang, T.; Li, X.; Li, J. The poisoning effects of phosphorus on CeO₂-MoO₃/TiO₂ DeNO_x catalysts: NH₃-SCR activity and the formation of N₂O. *Molecular Catalysis* **2017**, *439*, 15-24.

- (77) Mahlaba, S. V. L.; Mahomed, A. S.; Friedrich, H. B. Regeneration of a 15% Ni/SiO₂ phosphorus poisoned catalyst and subsequent effects of the support on recovery of the catalytic activity. *Appl. Catal., A* **2018**, *565*, 163-169.
- (78) Guo, Z.; Swenson, D. C.; Guram, A. S.; Jordan, R. F. Isolable Zirconium(IV) Carbonyl Complexes. Synthesis and Characterization of (C₅R₅)₂Zr(eta.²-COCH₃)(CO)⁺ Species (R = Me, H). *Organometallics* **1994**, *13*, 766-773.
- (79) Budzelaar, P. H. M. CO/Ethene Copolymerization at Zirconocene Centers? *Organometallics* **2004**, *23*, 855-860.
- (80) Gollmann, M. A. C.; Capeletti, L. B.; Fisch, A. G.; dos Santos, J. H. Z.; Miranda, M. S. L. Adsorbents for acetone in cyclohexane effluent employed in Ziegler-Natta catalyst process. *Adsorption* **2008**, *14*, 805-813.
- (81) Gollmann, M. A. C.; Capeletti, L. B.; Miranda, M. S. L.; dos Santos, J. H. Z. Modified-sorbents for acetone adsorption: Application in ethylene polymerization process. *Chem. Eng. J.* **2009**, *147*, 383-390.
- (82) Substance Identifier - CAS: 74-85-1. <https://scifinder.cas.org> (accessed June.25. 2017).
- (83) Substance Identifier - CAS: 108-88-3. <https://scifinder.cas.org> (accessed December.03. 2016).
- (84) Segal, D.: *Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials*; Cambridge University Press: Cambridge, 1989. pp. 182.
- (85) Kallio, K.; Wartmann, A.; Reichert, K.-H. Effect of Light on the Activity of Metallocene Catalysts in the Gas-Phase Polymerisation of Ethylene. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1330-1334.
- (86) Hess, M.; Jones, R. G.; Kahovec, J.; Kitayama, T.; Kratochvil, P.; Kubisa, P.; Mormann, W.; Stepto, R. F. T.; Tabak, D.; Vohlidal, J.; Wilks, E. S. Terminology of polymers containing ionizable or ionic groups and of polymers containing ions - (IUPAC recommendations 2006). *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 2067-2074.
- (87) Feng, Y.; Jin, X.; Hay, J. N. Effect of nucleating agent addition on crystallization of isotactic polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *69*, 2089-2095.
- (88) Xing, S.; Li, R.; Si, J.; Tang, P. In situ polymerization of poly(styrene-alt-maleic anhydride)/organic montmorillonite nanocomposites and their ionomers as crystallization nucleating agents for poly(ethylene terephthalate). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2016**, *38*, 167-174.
- (89) Barrera, E. G.; dos Santos, J. H. Z. Designing polyethylene characteristics by modification of the support for FI catalyst. *Molecular Catalysis* **2017**, *434*, 1-6.
- (90) Bernardes, A. A.; Emanuelli, C. A.; Coffferri, P.; Netto, A. M.; Miranda, M. S. L.; Brambilla, R.; dos Santos, J. H. Z. Octadecyl-modified silicas obtained by non-hydrolytic condensation of a C18-hybrid silica sol on a silica surface. *J. Non-Cryst. Solids* **2017**, *466-467*, 8-14.

- (91) Collins, S.; Linnolahti, M.; Zamora, M. G.; Zijlstra, H. S.; Rodríguez Hernández, M. T.; Perez-Camacho, O. Activation of Cp_2ZrX_2 (X = Me, Cl) by Methylaluminoxane As Studied by Electrospray Ionization Mass Spectrometry: Relationship to Polymerization Catalysis. *Macromolecules* **2017**, *50*, 8871-8884.
- (92) dos Santos, J. H. Z.; Rosa, M. B. D.; Krug, C.; Stedile, F. C.; Haag, M. C.; Dupont, J.; Forte, M. D. C. Effects of ethylene polymerization conditions on the activity of SiO_2 -supported zirconocene and on polymer properties. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 1987-1996.
- (93) Chamary, S.; Hautcoeur, D.; Hornez, J.-C.; Leriche, A.; Cambier, F. Bio-inspired hydroxyapatite dual core-shell structure for bone substitutes. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2017**, *37*, 5321-5327.
- (94) Chen, W.; Ma, Z.; Pan, X.; Hu, Z.; Dong, G.; Zhou, S.; Peng, M.; Qiu, J. Core@dual-Shell Nanoporous SiO_2 - TiO_2 Composite Fibers with High Flexibility and Its Photocatalytic Activity. *J. Am. Ceram. Soc.* **2014**, *97*, 1944-1951.
- (95) Gao, H.; Zhou, Y.; Sheng, X.; Zhao, S.; Zhang, C.; Zhang, M. Synthesis of core-shell and hollow structured dual-mesoporous silica templated by alkoxysilyl-functionalized ionic liquids and CTAB. *Mater. Lett.* **2018**, *211*, 126-129.
- (96) Ramya, E.; Rao, M. V.; Rao, D. N. Third-order nonlinear optical properties of CdSe/ZnS/CdSe core-shell-shell quantum dots. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2019**, *107*, 24-29.
- (97) Capeletti, L. B.; Dos Santos, J. H. Z.; Moncada, E.; Da Rocha, Z. N.; Pepe, I. M. Encapsulated alizarin red species: The role of the sol-gel route on the interaction with silica matrix. *Powder Technol.* **2013**, *237*, 117-124.
- (98) Kim, N.-H.; Choi, S.-J.; Kim, S.-J.; Cho, H.-J.; Jang, J.-S.; Koo, W.-T.; Kim, M.; Kim, I.-D. Highly sensitive and selective acetone sensing performance of WO_3 nanofibers functionalized by Rh_2O_3 nanoparticles. *Sens. Actuators, B* **2016**, *224*, 185-192.
- (99) Liu, S.; Zhang, F.; Li, H.; Chen, T.; Wang, Y. Acetone detection properties of single crystalline tungsten oxide plates synthesized by hydrothermal method using cetyltrimethyl ammonium bromide supermolecular template. *Sens. Actuators, B* **2012**, *162*, 259-268.
- (100) Gahleitner, M.; Paulik, C.: Chapter 11 - Polypropylene and Other Polyolefins A2 - Gilbert, Marianne. In *Brydson's Plastics Materials*; 8th ed.; Gilbert, M., Ed.; Butterworth-Heinemann: Cambridge, 2017; pp 279-309.
- (101) Hay, J.; Raval, H. Preparation of Inorganic Oxides via a Non-Hydrolytic Sol-Gel Route. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **1998**, *13*, 109-112.
- (102) Webb, P. A.; Orr, C.; Camp, R. W.; Olivier, J. P.; Yunes, Y. S.: *Analytical Methods in Fine Particle Technology*; Micromeritics Instrument Corporation, 1997.
- (103) Ilavsky, J.; Jemian, P. R. Irena: tool suite for modeling and analysis of small-angle scattering. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 347-353.
- (104) Beaucage, G. Approximations leading to a unified exponential power-law approach to small-angle scattering. *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, *28*, 717-728.
- (105) Beaucage, G. Small-angle scattering from polymeric mass fractals of arbitrary mass-fractal dimension. *J. Appl. Crystallogr.* **1996**, *29*, 134-146.

- (106) Maddipati, S. V.; Delgass, W. N.; Caruthers, J. M. Determination of the Catalytic Sites for Ziegler-Natta Homo-Polymerization from GPC Data. *Macromol. Theory Simul.* **2011**, *20*, 31-45.
- (107) Wunderlich, B.; Czornyj, G. Study of Equilibrium Melting of Polyethylene. *Macromolecules* **1977**, *10*, 906-913.
- (108) Corder, G. W.; Foreman, D. I.: *Nonparametric Statistics: A Step-by-Step Approach*; Wiley, 2014.
- (109) Mann, H. B.; Whitney, D. R. On a Test of Whether one of Two Random Variables is Stochastically Larger than the Other. *The Annals of Mathematical Statistics* **1947**, *18*, 50-60.
- (110) Zhai, H. J.; Li, S.; Dixon, D. A.; Wang, L. S. Probing the electronic and structural properties of chromium oxide clusters $(\text{CrO}_3)_{(n)}^{(-)}$ and $(\text{CrO}_3)_{(n)}$ ($n=1-5$): Photoelectron Spectroscopy and density functional calculations. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5167-5177.
- (111) Scanlon, D. O.; Watson, G. W.; Payne, D. J.; Atkinson, G. R.; Egdell, R. G.; Law, D. S. L. Theoretical and Experimental Study of the Electronic Structures of MoO_3 and MoO_2 . *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4636-4645.
- (112) Ruusuvuori, K.; Kurtén, T.; Ortega, I. K.; Loukonen, V.; Toivola, M.; Kulmala, M.; Vehkamäki, H. Density-functional study of the sign preference of the binding of 1-propanol to tungsten oxide seed particles. *Computational and Theoretical Chemistry* **2011**, *966*, 322-327.
- (113) Wang, F. G.; Di Valentin, C.; Pacchioni, G. Electronic and Structural Properties of WO_3 : A Systematic Hybrid DFT Study. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 8345-8353.
- (114) Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *98*, 5648-5652.
- (115) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B* **1988**, *37*, 785-789.
- (116) Andrae, D.; Häußermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuß, H. Energy-adjusted ab initio pseudopotentials for the second and third row transition elements. *Theoretica chimica acta* **1990**, *77*, 123-141.
- (117) Dunning, T. H.; Hay, P. J.: Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. In *Methods of Electronic Structure Theory*; Schaefer III, H. F., Ed.; Modern Theoretical Chemistry 3; Springer US: Boston, MA, 1977; pp 1-27.
- (118) Pearson, R. G. Hard and soft acids and bases, HSAB, part I: Fundamental principles. *Journal of Chemical Education* **1968**, *45*, 581.
- (119) Pearson, R. G. Hard and soft acids and bases, HSAB, part II: Underlying theories. *Journal of Chemical Education* **1968**, *45*, 643.
- (120) Pearson, R. G. Hard and soft acids and bases — The evolution of a chemical concept. *Coordination Chemistry Reviews* **1990**, *100*, 403-425.
- (121) Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533-3539.
- (122) Stewart, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method. *Journal of Computational Chemistry* **1989**, *10*, 209-220.

- (123) Zakharian, T. Y.; Coon, S. R. Evaluation of Spartan semi-empirical molecular modeling software for calculations of molecules on surfaces: CO adsorption on Ni(111). *Computers & Chemistry* **2001**, *25*, 135-144.
- (124) Ouros, A. C. d.; Souza, M. O. d.; Pastore, H. O. Metallocene Supported on Inorganic Solid Supports: an Unfinished History. *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, *25*, 2164-2185.
- (125) Jin, Y.; Cheng, R.; He, X.; Liu, Z.; Zhao, N.; Liu, B. The First Vanadium-Oxide-Based UHMWPE Catalyst Supported on Chemically Modified Silica Gel. *Macromol. Chem. Phys.* **2017**, *218*, 1600443-n/a.
- (126) Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. E.; Teller, E. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1723-1732.
- (127) Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 16.
- (128) Rouquerol, J.; Llewellyn, P.; Rouquerol, F. Is the bet equation applicable to microporous adsorbents? *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2007**, *160*, 49-56.
- (129) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051-1069.
- (130) Silveira, F.; Alves, M. d. C. M.; Stedile, F. C.; Pergher, S. B.; dos Santos, J. H. Z. Microporous and mesoporous supports and their effect on the performance of supported metallocene catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, *315*, 213-220.
- (131) Avnir, D.; Gutfraind, R.; Farin, D.: Fractal Analysis in Heterogeneous Chemistry. In *Fractals in Science*; Bunde, A., Havlin, S., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1994; pp 229-256.
- (132) Birdi, K. S.: *Fractals in Chemistry, Geochemistry, and Biophysics: An Introduction*; Springer US: New York, 1993.
- (133) Glatter, O.; Kratky, O.: *Small angle x-ray scattering*; Academic Press Inc. LTD: Londres, 1982. pp. 515.
- (134) Savitzky, A.; Golay, M. J. E. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 1627-1639.
- (135) Malaby, A. W.; Chakravarthy, S.; Irving, T. C.; Kathuria, S. V.; Bilsel, O.; Lambright, D. G. Methods for analysis of size-exclusion chromatography–small-angle X-ray scattering and reconstruction of protein scattering. *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48*, 1102-1113.
- (136) Bahri-Laleh, N.; Hanifpour, A.; Mirmohammadi, S. A.; Poater, A.; Nekoomanesh-Haghighi, M.; Talarico, G.; Cavallo, L. Computational modeling of heterogeneous Ziegler-Natta catalysts for olefins polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **2018**, *84*, 89-114.
- (137) Guo, Y.; Zhang, Z.; Guo, W.; Khan, A.; Fu, Z.; Xu, J.; Fan, Z. Kinetics and mechanism of metallocene-catalyzed olefin polymerization: Comparison of ethylene, propylene homopolymerizations, and their copolymerization. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2017**, *55*, 867-875.

- (138) Margl, P. M.; Woo, T. K.; Ziegler, T. Potential Catalyst Deactivation Reaction in Homogeneous Ziegler–Natta Polymerization of Olefins: Formation of an Allyl Intermediate. *Organometallics* **1998**, *17*, 4997-5002.
- (139) Campos, J. M.; Lourenço, J. P.; Cramail, H.; Ribeiro, M. R. Nanostructured silica materials in olefin polymerisation: From catalytic behaviour to polymer characteristics. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 1764-1804.
- (140) Cerrada, M. L.; Pérez, E.; Lourenço, J. P.; Campos, J. M.; Rosário Ribeiro, M. Hybrid HDPE/MCM-41 nanocomposites: Crystalline structure and viscoelastic behaviour. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *130*, 215-223.
- (141) Kaminsky, W.; Funck, A.; Klinke, C. In-situ Polymerization of Olefins on Nanoparticles or Fibers by Metallocene Catalysts. *Top. Catal.* **2008**, *48*, 84-90.
- (142) Santos, J. H. Z. d.; Larentis, A.; Rosa, M. B. d.; Krug, C.; Baumvol, I. J. R.; Dupont, J.; Stedile, F. C.; Forte, M. d. C. Optimization of a silica supported bis(butylcyclopentadienyl)-zirconium dichloride catalyst for ethylene polymerization. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 751-757.
- (143) Sánchez-Soto, P. J.; Ginés, J. M.; Arias, M. J.; Novák, C.; Ruiz-Conde, A. Effect of Molecular Mass on the Melting Temperature, Enthalpy and Entropy of Hydroxy-Terminated PEO. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2002**, *67*, 189-197.
- (144) Sobrosa, F. Z.; Stochero, N. P.; Marangon, E.; Tier, M. D. Development of refractory ceramics from residual silica derived from rice husk ash. *Ceram. Int.* **2017**, *43*, 7142-7146.
- (145) Alghyamah, A. A.; Soares, J. B. P. Simultaneous Deconvolution of the Molecular Weight and Chemical Composition Distribution of Polyolefins Made with Ziegler-Natta Catalysts. *Macromol. Symp.* **2009**, *285*, 81-89.
- (146) Soares, J. B. P. Mathematical modelling of the microstructure of polyolefins made by coordination polymerization: a review. *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 4131-4153.
- (147) Soares, J. B. P.; Hamielec, A. E. Deconvolution of chain-length distributions of linear polymers made by multiple-site-type catalysts. *Polymer* **1995**, *36*, 2257-2263.
- (148) Azimfar, F.; Badiei, A.; Ghafelebashi, S. M.; Daftari-Besheli, M.; Shirin-Abadi, A. R. Effect of MAO-modified nanoporous silica supports with single-site titanocene catalyst on ethylene polymerization. *Korean J. Chem. Eng.* **2018**, *35*, 1026-1032.
- (149) Fisch, A. G. Effects of the Ethoxide in the Coordination Sphere of Titanium on the Performance of MgCl₂-Based Ziegler–Natta Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57*, 6141-6152.
- (150) Lowell, S.; Shields, J. E.; Thomas, M. A.; Thommes, M.: *Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density*; Springer Netherlands, 2004.
- (151) Mel'gunov, M. S.; Ayupov, A. B. Direct method for evaluation of BET adsorbed monolayer capacity. *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *243*, 147-153.
- (152) Lowen, W. K.; Broge, E. C. Effects of dehydration and chemisorbed materials on surface properties of amorphous silica. *J. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 16-&.

- (153) Silveira, F.; Alves, M. d. C. M.; Stedile, F. C.; Pergher, S. B. C.; Santos, J. H. Z. d. The Role of the Support in the Performance of Grafted Metallocene Catalysts. *Macromol. React. Eng.* **2009**, *3*, 139-147.
- (154) Izan, S. M.; Triwahyono, S.; Jalil, A. A.; Majid, Z. A.; Fatah, N. A. A.; Hamid, M. Y. S.; Ibrahim, M. Additional Lewis acid sites of protonated fibrous silica@BEA zeolite (HSi@BEA) improving the generation of protonic acid sites in the isomerization of C6 alkane and cycloalkanes. *Applied Catalysis A: General* **2019**, *570*, 228-237.
- (155) Kim, B.-K.; Lee, D.-Y.; Gwak, G.-H.; Han, Y.-S.; Oh, J.-M. Zn-Fe mixed metal oxides from metal hydroxide precursor: Effect of calcination temperature on phase evolution, porosity, and catalytic acidity. *J. Solid State Chem.* **2019**, *269*, 454-458.
- (156) Barrera, E. G.; Livotto, P. R.; Santos, J. H. Z. d. Hybrid silica bearing different organosilanes produced by the modified Stöber method. *Powder Technol.* **2016**, *301*, 486-492.
- (157) Petkowicz, D. I.; Canal, S.; Finger, P. H.; Mignoni, M. L.; dos Santos, J. H. Z. Synthesis of hybrid zeolites using a solvent-free method in the presence of different organosilanes. *Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, *241*, 98-106.
- (158) Assaker, K.; Stébé, M.-J.; Blin, J.-L. Mesoporous silica materials from diluted and concentrated solutions of nonionic fluorinated and ionic hydrogenated surfactants mixtures. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects* **2018**, *536*, 242-250.
- (159) Grady, Z. A.; Arthur, A. Z.; Wohl, C. J. Topological control of polystyrene-silica core-shell microspheres. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects* **2019**, *560*, 136-140.
- (160) Benedetti, L.; Brulé, B.; Decraemer, N.; Evans, K. E.; Ghita, O. Evaluation of particle coalescence and its implications in laser sintering. *Powder Technol.* **2019**, *342*, 917-928.
- (161) He, S.; Huang, Y.; Chen, G.; Feng, M.; Dai, H.; Yuan, B.; Chen, X. Effect of heat treatment on hydrophobic silica aerogel. *J. Hazard. Mater.* **2019**, *362*, 294-302.
- (162) Ferreira, A. E.; Cerrada, M. L.; Pérez, E.; Lorenzo, V.; Cramail, H.; Lourenço, J. P.; Quijada, R.; Ribeiro, M. R. Hafnocene catalyst for polyethylene and its nanocomposites with SBA-15 by in situ polymerization: Immobilization approaches, catalytic behavior and properties evaluation. *Eur. Polym. J.* **2016**, *85*, 298-312.
- (163) Hu, W. The physics of polymer chain-folding. *Phys. Rep.* **2018**, *747*, 1-50.
- (164) Silveira, F.; Simplício, L. M. T.; Rocha, Z. N. d.; Santos, J. H. Z. d. Metallocenes in ethylene polymerization studied by cyclic and differential pulse voltammetry. *Appl. Catal., A* **2008**, *344*, 98-106.
- (165) Horáčková, B.; Grof, Z.; Kosek, J. Dynamics of fragmentation of catalyst carriers in catalytic polymerization of olefins. *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62*, 5264-5270.
- (166) Yang, P.; Fu, Z.; Fan, Z. 1-Hexene polymerization with supported Ziegler-Natta catalyst: Correlation between catalyst particle fragmentation and active center distribution. *Molecular Catalysis* **2018**, *447*, 13-20.
- (167) Guo, R.-t.; Chen, Q.-l.; Ding, H.-l.; Wang, Q.-s.; Pan, W.-g.; Yang, N.-z.; Lu, C.-z. Preparation and characterization of CeO_x@MnO_x core-shell structure catalyst for catalytic oxidation of NO. *Catal. Commun.* **2015**, *69*, 165-169.

- (168) Liu, J.; Du, Y.; Liu, J.; Zhao, Z.; Cheng, K.; Chen, Y.; Wei, Y.; Song, W.; Zhang, X. Design of MoFe/Beta@CeO₂ catalysts with a core-shell structure and their catalytic performances for the selective catalytic reduction of NO with NH₃. *Appl. Catal., B* **2017**, *203*, 704-714.
- (169) Liu, F.; Ma, C.; Hao, X.; Yang, C.; Zhu, H.; Liang, X.; Sun, P.; Liu, F.; Chuai, X.; Lu, G. Highly sensitive gas sensor based on stabilized zirconia and CdMoO₄ sensing electrode for detection of acetone. *Sens. Actuators, B* **2017**, *248*, 9-18.
- (170) Zhang, H.; Yin, C.; Guan, Y.; Cheng, X.; Liang, X.; Lu, G. NASICON-based acetone sensor using three-dimensional three-phase boundary and Cr-based spinel oxide sensing electrode. *Solid State Ionics* **2014**, *262*, 283-287.
- (171) Serfling, R.: Asymptotic Relative Efficiency in Estimation. In *International Encyclopedia of Statistical Science*; Lovric, M., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2011; pp 68-72.
- (172) Cotton, F. A.; Wilkinson, G.: *Advanced Inorganic Chemistry: A Comprehensive Text*; 3rd ed.; Wiley: New York, 1972. pp. 1171.
- (173) Groppo, E.; Martino, G. A.; Piovano, A.; Barzan, C. The Active Sites in the Phillips Catalysts: Origins of a Lively Debate and a Vision for the Future. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 10846-10863.
- (174) Pearson, R. G. The HSAB Principle — more quantitative aspects. *Inorganica Chimica Acta* **1995**, *240*, 93-98.
- (175) Vasconcellos, M. L. A. A. A teoria de Pearson para a disciplina de química orgânica: um exercício prático e teórico aplicado em sala de aula. *Química Nova* **2014**, *37*, 171-175.
- (176) Pearson, R. G.: Hard and Soft Acids and Bases. In *Survey of Progress in Chemistry*; Arthur F, S., Ed.; Elsevier, 1969; Vol. Volume 5; pp 1-52.
- (177) Goldschmidt, V. M. The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. The seventh Hugo Muller Lecture, delivered before the Chemical Society on March 17th, 1937. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1937**, 655-673.
- (178) Hollabaugh, C. L.: Chapter 2 Modification of Goldschmidt's geochemical classification of the elements to include arsenic, mercury, and lead as biophile elements. In *Developments in Environmental Science*; 1st ed.; Dibyendu Sarkar, R. D., Robyn, H., Eds.; Elsevier: Amsterdam, Netherlands, 2007; Vol. Volume 5; pp 9-31.
- (179) Preedy, V. R.: *Fluorine: Chemistry, Analysis, Function and Effects*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2015; Vol. 6. pp. 360.
- (180) Fylstra, D.; Lasdon, L.; Watson, J.; Waren, A. Design and Use of the Microsoft Excel Solver. *INFORMS Journal on Applied Analytics* **1998**, *28*, 29-55.
- (181) Ratner, M.; Lasdon, L. S.; Jain, A. Solving geometric programs using GRG: Results and comparisons. *Journal of Optimization Theory and Applications* **1978**, *26*, 253-264.

8. ANEXOS

ANEXO 8.1. Interpolação da modelagem computacional e princípio HSAB

Com base na modelagem computacional utilizando a versão de avaliação do software Gaussian[®], procurou-se lançar luz à desativação catalítica, pela interação com a acetona. Espera-se que os resultados teóricos, que se utilizam do princípio de ácidos e bases duros e moles (HSAB), possam nortear não apenas trabalhos experimentais futuros, que visem contornar as limitações impostas por contaminantes carbonilados eventualmente existentes no processo de produção de polímeros derivados de olefinas, como também seja princípio de uma metodologia mais ampla, que integre o poder de sistemas de processamento de dados aos processos de polimerização. A partir disso, possibilite computar sistemas químicos condensados complexos (tais como os catalisadores metalocênicos imobilizados em matriz de sílica), economizando, de forma sumária, tempo de bancada, além de antever situações de contorno para escala piloto.

O conceito envolvido nos testes efetuados *in silico* é calcado em modelos de reações ácido-base, porquanto a afinidade de um determinado metal pela acetona ou grupo carbonila ($-C=O$) pode ser compreendida como interação ácido-base para a ligação metal- $C=O$ do monóxido de carbono ou grupamentos alquenila ($-RC=CR_2$), onde a região da ligação π , rica em elétrons, atuando como base de Lewis, doa densidade eletrônica suficiente para o átomo do centro metálico. O metal atua como ácido de Lewis, recebendo a densidade eletrônica pela interação à região do orbital d desocupado, numa típica ligação σ . No entanto, o metal também pode ser compreendido como uma base, à medida que doa densidade eletrônica à carbonila (ou grupo alquenila) por ação dos orbitais d ocupados, numa ligação com características π , estabelecendo uma retrodoação³².

Ao considerar-se um sistema químico, qual seja um átomo, molécula, íon ou radical ou, ainda, quaisquer agrupamentos que estejam em algum estado de interação, o potencial químico eletrônico (μ) é constante em qualquer região do sistema e é definido pela variação da energia dos elétrons (E) em relação ao número de elétrons do sistema (N), considerando a invariabilidade do potencial nuclear (v) (eq. 4)^{120,121}.

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_v \quad (\text{eq. 4})$$

De modo que a variação do potencial químico resulta em valor finito definido pela diferença entre o potencial de ionização (PI) e afinidade eletrônica (AE) do sistema químico considerado, conforme a eq. 5^{120,121}.

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_v = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right) \approx (PI - AE) \quad (\text{eq. 5})$$

Como a energia dos elétrons de valência (e_v^-) de um sistema simples como um átomo, onde todos e_v^- possuem número quântico principal e secundário (ou azimutal) idêntico, pode ser escrita como uma equação quadrática, a derivada segunda resulta naturalmente no valor da dureza (η), uma vez que esse parâmetro é atrelado ao termo quadrado da eq. 6. O parâmetro a é uma constante definida como uma combinação de integral do núcleo e integral de repulsão elétron-elétron na camada de valência, atrelada ao termo linear da eq. 6^{120,121}.

$$E = \eta N^2 + aN \quad \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right) = \eta \quad (\text{eq. 6})$$

Comparando a eq. 5 e a variação expressa na eq. 6, depreende-se o resultado da eq. 7, onde η é a aproximação da metade da média da integral de repulsão elétron-elétron na camada de valência.

$$\eta = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_v \approx \frac{(PI - AE)}{2} \quad (\text{eq. 7})$$

Isto significa, por exemplo, que uma espécie com elevado potencial de ionização, porém baixa afinidade eletrônica possui maior dureza (η) e, portanto, é menos polarizável e mais susceptível a interação eletrostática. Em comparação, espécies em que tanto potencial de ionização e afinidade eletrônica são elevados, são mais polarizáveis e, portanto, mais moles (σ), além de mais susceptíveis a interações covalentes entre si^{32,120,174}.

Contudo, assumindo a teoria dos orbitais moleculares, que relaciona o potencial de ionização com a energia do orbital molecular ocupado de mais alta energia (E_{HOMO}) e a

afinidade eletrônica ao orbital molecular desocupado de mais baixa energia (E_{LUMO}), o parâmetro dureza pode ser estimado utilizando a eq. 8^{120,121}.

$$\left. \begin{array}{l} PI = -E_{HOMO} \\ AE = -E_{LUMO} \end{array} \right\} \eta = \frac{(E_{LUMO} - E_{HOMO})}{2} \quad (\text{eq. 8})$$

Portanto, espécies com alta variação de energia entre orbitais de fronteira (HOMO e LUMO)*, são consideradas **duros**. Conforme o parâmetro diminui, significa que menores são as diferenças energéticas entre orbitais HOMO-LUMO e, conseqüentemente, mais **moles** serão consideradas. Destarte, a moleza ascende com o decréscimo da dureza e é expressa pela eq. 9.

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (\text{eq. 9})$$

Moléculas, átomos ou íons considerados duros possuem baixa densidade eletrônica e a energia do HOMO é, em decorrência, mais baixa, enquanto que a energia do LUMO é significativamente maior. A consequência geral é que as transições eletrônicas interorbitais são desfavorecidas, o sistema tende a ser pouco polarizável, e tende, também, a interagir com outro sistema de igual natureza eletrônica numa interação de característica mais eletrostática, em virtude da distância HOMO-LUMO. Já sistemas moles são eletronicamente densos e, por isso, a energia do HOMO é maior e do LUMO significativamente menor, favorecendo a transição de elétrons interorbitais, o sistema é facilmente polarizável e, tende, reciprocamente, a interagir com outro sistema de natureza eletrônica mais densa, compartilhando elétrons em interações de característica mais covalente. Em outras palavras, um ácido duro interage com base dura e um ácido mole tende a interagir com base mole, bilateralmente. Essa é a essência do princípio HSAB de Pearson¹¹⁸⁻¹²¹.

A determinação das energias dos orbitais de fronteira não é trivial e torna-se tanto mais complexa quanto mais átomos e arranjos espaciais um determinado sistema suscita para descrevê-lo. Por conseguinte, é justificável a utilização de modelagem molecular para

* HOMO (*Highest Occupied Molecular orbital*) é o orbital molecular **ocupado** de mais alta energia; o LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) é o orbital molecular **desocupado** de menor energia. Ambos os orbitais são conhecidos como orbitais de fronteira e são os orbitais de valência que costumam efetivamente estar envolvidos na ligação química.

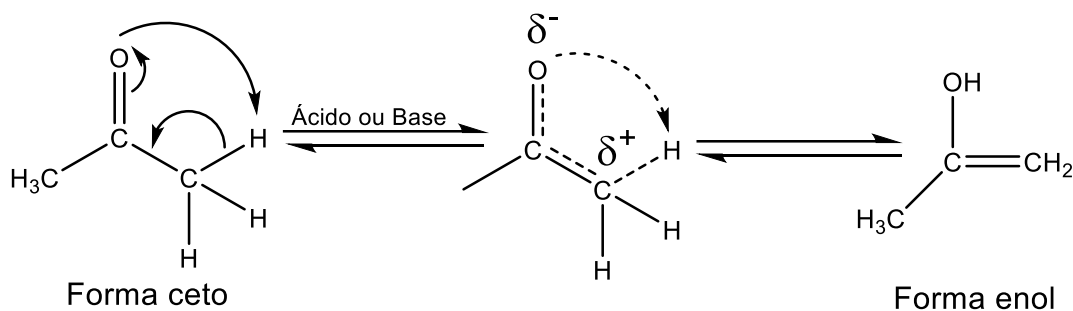
estimar esses valores. Simplificações no sistema são aceitáveis à medida que reduzem o custo computacional e otimizam o tempo de estudo¹⁷⁵.

8.1.1. Modelagem *in silico* da interação metal-enol

Para melhor racionalizar o comportamento observado dos sistemas encapsulados em relação à contaminação de venenos oxigenados, isto é, a acetona, a modelagem de fragmentos silícicos nos quais os metais do grupo VI estão inseridos em geometrias específicas foi investigada de forma que seja averiguável alguma relação entre a dureza desses fragmentos e a taxa de desativação dos sistemas NH.

É conhecida a capacidade de tautomerização (forma de interconversão estrutural em cetonas) da forma propan-2-ona em o prop-1-en-2-ol. Essa forma de isomerização ocorre tanto em meio ácido como básico e explica a coordenação do centro metálico à ligação sp^2 dos carbonos^{32,172} (Esquema 26).

Tautomeria ceto-enólica



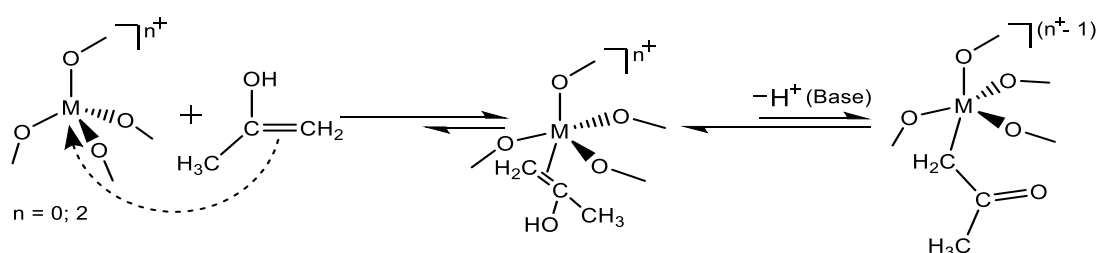
Esquema 26. Tautomerização da acetona.

A desativação catalítica resulta da interação entre acetona e o sítio ativo do sistema catalítico. O complexo ativado MAO-Zirconoceno é responsável pela alquilação do organometálico, transferência e inserção de monômeros na cadeia polimérica ora em crescimento³². Faz sentido, portanto, contextualizar a desativação catalítica através da interação do contaminante, na forma enólica, com a espécie alquilada do metaloceno. A hipótese teórica proposta é de que o metal (Cr, Mo ou W), como parte estrutural do suporte¹⁷, também interage com a acetona, tornando-se componente de sacrifício do sistema catalítico arquitetado, na medida que o enol encontra os sítios ácidos de Lewis da superfície da estrutura antes da espécie ativa do metaloceno, mesmo que haja afinidade eletrônica preferível pela última. Os cálculos teóricos, calcados no princípio de ácidos e

bases duros e moles (*Hard and Soft Acids and Bases* — HSAB), sustentam a ideia de que o metal protegerá o sítio ativo de acordo com a dureza inerente à espécie metálica. A propriedade de dureza, por sua vez, é dependente tanto da espécie como da geometria e dos ligantes atrelados ao íon metálico, isto é, depende do ambiente que circunvizinha o metal^{120,121,174,176}.

Metais do grupo VI, quando constituem silicatos, estão circundados por oxigênios em geometria tetraédrica ou octaédrica¹⁷, e podem, ainda, comportar-se como organometálicos, pois tem capacidade de coordenar-se ao enol (Esquema 27)¹⁷². Ao aplicar a regra de estabilidade dos 16/18 elétrons, percebe-se que os silicatos de metais de transição da grupo VI podem coordenar 5, 4, 3 ou 2 moléculas do enol, dependendo de sua geometria e estado de oxidação. O Zr, ativado pelo MAO, coordena apenas uma molécula do enol, formando uma estrutura estável com 16 elétrons na camada de valência³² (Tabela 18). Portanto, a presença de Cr, Mo ou W na estrutura favorece a atividade do metaloceno devido ao fator entrópico, considerando a maior capacidade de coordenação desses metais ao enol. Estruturas de Cr, Mo e W, tanto em geometrias tetraédrica quanto octaédrica e estados de oxidação ímpares (+5 e +3) não devem ser estáveis ao coordenar o enol, pois não obedecem à regra dos 16/18 elétrons para organometálicos.

Contudo, a característica de coordenar favoravelmente o enol não elucidada o porquê de alguns metais, dentre aqueles do grupo VI da Tabela Periódica testados, agirem com maior ou menor proteção ao centro ativo, reduzindo o potencial de inativação do veneno em relação ao sítio de polimerização do zirconoceno.



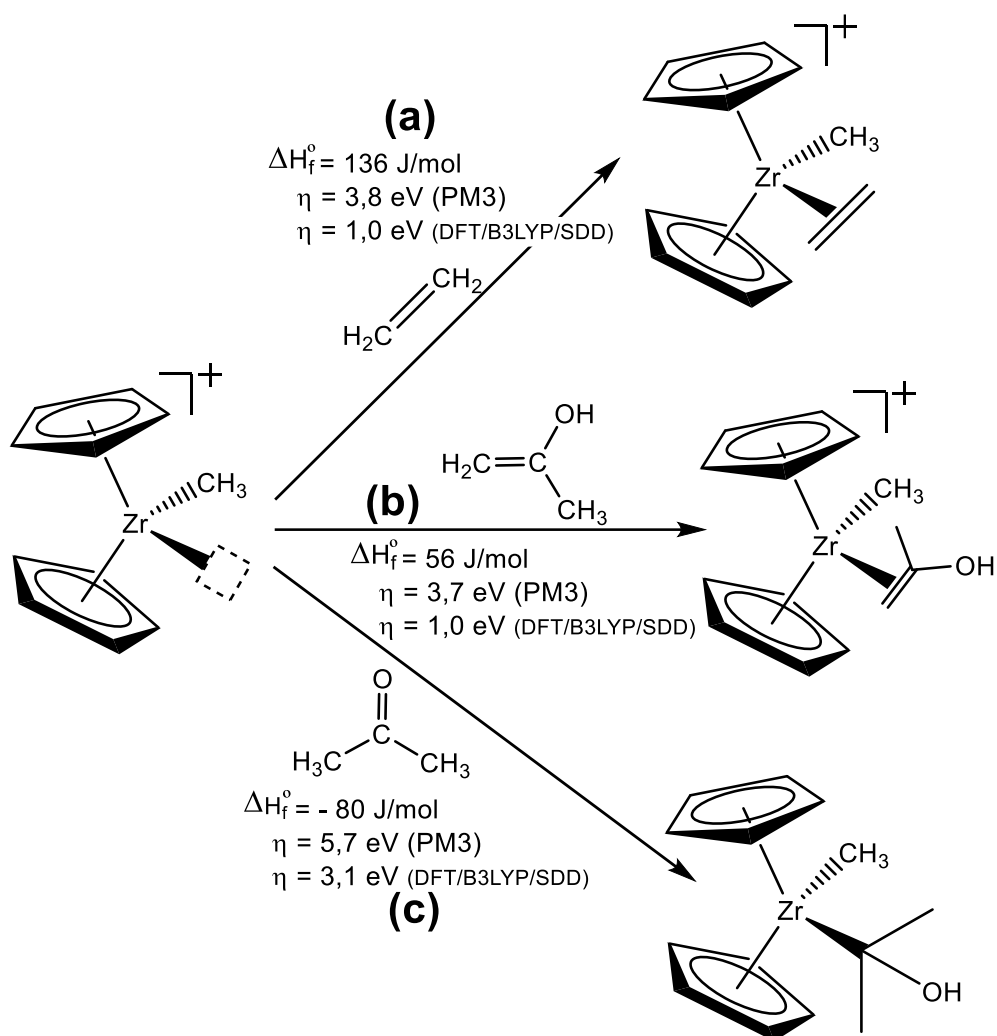
Esquema 27. Coordenação do metal ao enol [adaptado de Cotton e Wilkinson¹⁷²].

Tabela 18. Capacidade de coordenação ao enol do metal de transição em silicatos, estimada pela regra dos 16/18 elétrons.

Fragmento	Estado de oxidação do metal^a	Geometria inicial	Estável com^b	Enol^c
$[M(OSi\equiv)_4]^{2+}$	M^{6+}	Tetraédrica	18 elétrons	5
$[M(OSi\equiv)_4]$	M^{4+}	Tetraédrica	18 elétrons	4
$[M(OSi\equiv)_4(Cl)_2]$	M^{6+}	Octaédrica	18 elétrons	3
$[M(OSi\equiv)_4(Cl)_2]^{2-}$	M^{4+}	Octaédrica	18 elétrons	2
$[Cp_2ZrCH_3]^+$	Zr^{4+}	Tetraédrica	16 elétrons	1

^a M = Cr, Mo ou W; ^b Preferência de estabilidade usual³²; ^c Número máximo de moléculas coordenadas.

O software Gaussian[®] foi utilizado para verificar a estabilidade e a dureza do eteno, da acetona e do prop-1-en-2-ol, conforme expresso no Esquema 28. Com o uso do algoritmo semiempírico PM3, simplificação que permite cálculos de energia em moléculas com ligações π , procedeu-se às comparações entre HOMO e LUMO, que estão na mesma ordem de grandeza que cálculos efetuados com DFT/B3LYP/SDD, verificando-se que, em ambas as rotinas computacionais, a acetona apresenta maior dureza.



Esquema 28. Dureza e estabilidade do (a) eteno, (b) prop-1-en-2-ol e (c) da acetona e a sugestão de interação com o sítio ativo metalocênico.

O Esquema 28 traz sugestões de ligação metal-carbono (como no caso da acetona) ou coordenação do sistema π da molécula de enol e eteno ao centro metálico. Considera-se que a entalpia de formação (ΔH_f°) da acetona, por ser a maior energia negativa dentre as três moléculas citadas, demonstra a estabilidade da estrutura. O enol e o eteno apresentam $\Delta H_f^\circ > 0$ (obtido da rotina PM3), implicando estruturas instáveis, mais afins da ligação com o centro ativo metalocênico. Ao nível de cálculo DFT/B3LYP/SDD, podem ser extraídas entalpias de formação que possuem a mesma tendência. Portanto, o enol deve competir com o eteno pelo sítio ativo. Considerando a comparação entre a dureza (η) da acetona e do enol com a dureza do eteno, percebe-se que prop-1-en-2-ol possui valor da propriedade semelhante, porém menor que a dureza do eteno. A menor η pode explicar, por exemplo, porque há uma tendência da acetona (ou o tautômero) adsorver no íon que

apresenta a menor dureza dentre Cr, Mo e W, acompanhando a perda de atividade quando 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$ de acetona é adicionado à reação de polimerização, conforme Figura 45.

Explicando melhor: ao utilizar-se do conceito de ácidos e bases duros e moles de Pearson¹¹⁸⁻¹²¹, cujos valores foram obtidos a partir de dados processados *in silico* das energias de HOMO e LUMO dos íons indicados na Tabela 19, é possível interpretar os resultados de atividades catalíticas, comparativamente a dados da literatura e aos cálculos que estimam a dureza teórica de cada espécie entre si.

Tabela 19. Dureza de íons por método *ab-initio*, ao nível de cálculo DFT/B3LYP/SDD.

Espécie	η (eV)	σ (eV)	Entalpia de formação (kJ mol ⁻¹)
Si ⁴⁺	51	0,019	-286
Zr ⁴⁺	18	0,055	-44
Cr ⁶⁺	26	0,038	-77
Mo ⁶⁺	23	0,043	-60
W ⁶⁺	24	0,042	-59

A Figura 45a mostra a relação entre a eficiência produtiva dos sistemas catalíticos mistos encapsulados e a dureza hipotética dos íons inseridos na rede de sílica. Os íons, cuja dureza foi obtida ao nível de cálculo de DFT/B3LYP/SDD, relacionam-se inversamente com a eficiência de produção de PE, ou seja, quanto mais eficiente frente ao contaminante, menor é a dureza do íon.

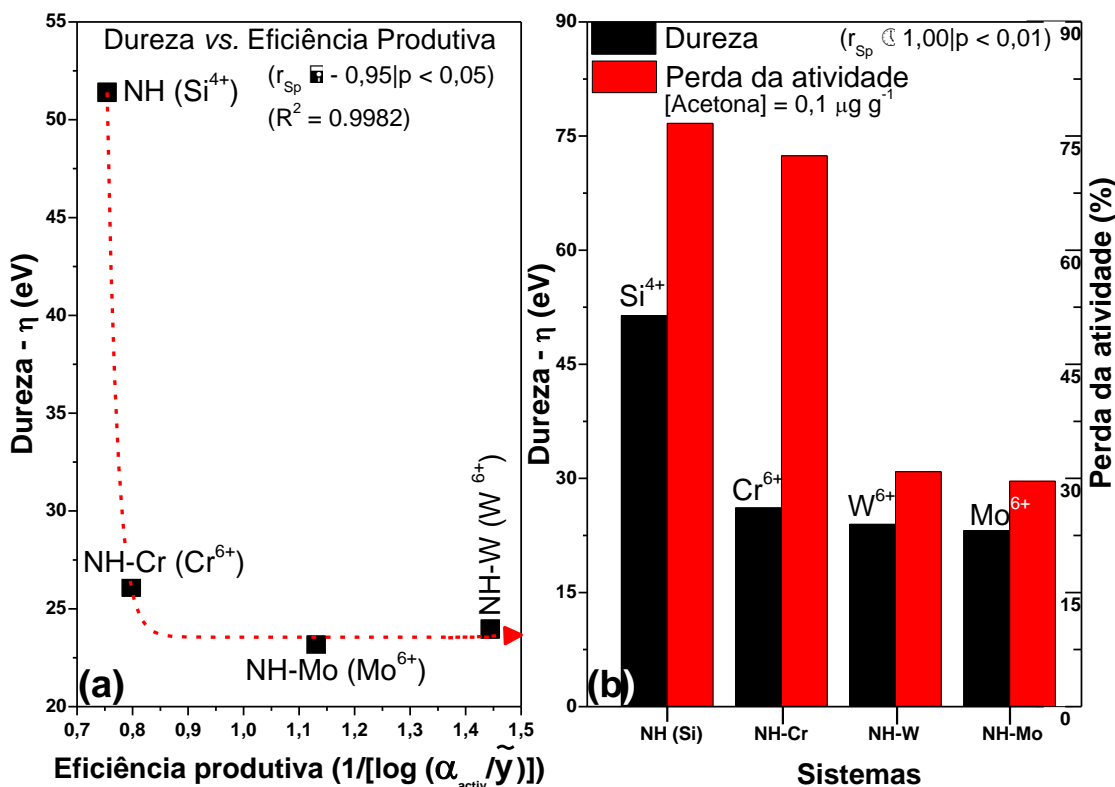


Figura 45. Correlação entre a dureza (η) e (a) a eficiência produtiva e (b) a perda de atividade na adição de $0,1 \mu\text{g g}^{-1}$ de acetona em polimerizações com os sistemas catalíticos heterogêneos mistos encapsulados.

Comparando o valor da dureza dos íons na Tabela 19 (comparação válida especificamente entre os íons simulados com o método DFT/B3LYP/SDD), percebe-se que o íon é tanto mais mole quanto mais avança na ordem: $\text{Si}^{4+} < \text{Cr}^{6+} < \text{W}^{6+} \lesssim \text{Mo}^{6+} < \text{Zr}^{4+}$. Essa ordem concorda com o menor percentual de perda de atividade dos sistemas NH ao adicionar $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ de acetona ao reator de polimerização (Figura 45b), ou seja, $\text{NH} < \text{NH-Cr} < \text{NH-W} < \text{NH-Mo}$. Ponderando que álcoois e cetonas são considerados bases duras^{32,176}, extensivamente, a acetona e seu tautômero também o são. Com base nessa informação, é possível cogitar que o enol tem preferência por ligar-se a sistemas de elevada dureza, porém, como a dureza dele, em comparação ao eteno e à acetona é menor, liga-se preferencialmente, ao ácido de Lewis que possui dureza menor. Dessa forma, dentre o elenco de íons da Tabela 19, é possível prever que o contaminante preterirá a superfície (Si^{4+}) e Cr^{6+} e terá mais afinidade com os metais Mo^{6+} e W^{6+} , competindo com Zr^{4+} . Todavia, a dureza dos metais Cr, W e Mo é semelhante e verifica-se que tanto aumenta a eficiência produtiva como diminui a perda de atividade (Figura 45) com a redução da dureza do metal de sacrifício.

As entalpias de formação teóricas foram mantidas para comparar a estabilidade de cada íon. Dessa forma, presume-se que a grande estabilidade de Si^{4+} ($\Delta H_f^\circ = -286 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) justifica a inércia da estrutura de sílica em si e, também, a afinidade e capacidade de desativação do contaminante frente a compostos de zircônio (Zr^{4+} , $\Delta H_f^\circ = -44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), cuja entalpia de formação é bem menos negativa e, conseqüentemente menos estável. Outra informação interessante é a semelhança termodinâmica teórica entre W^{6+} e Mo^{6+} ($\text{W}_{\Delta H_f^\circ}^{6+} \approx \text{Mo}_{\Delta H_f^\circ}^{6+}$), que pode justificar semelhanças na atividade das estruturas NH-W e NH-Mo, conforme observado na Tabela 5. Destarte, as semelhanças de desempenho de Mo e W como componentes de sacrifício podem derivar do comportamento anfótero do elemento molibdênio, segundo descrito por Goldschmidt^{32,177,178}

Estudos mais detalhados envolvendo simulação da superfície da sílica como uma rede na qual encontram-se imersos os ácidos de Lewis podem trazer dados mais acurados acerca das propriedades HSAB dos metais e elucidar diferenças de atividade levando em consideração a complexidade estrutural da própria sílica.

ANEXO 8.2. Comportamento natural dos elementos Cr, Mo e W

A Figura 46 refere-se à classificação periódica dos elementos segundo Goldschmidt^{32,177} e mostra, em destaque, em qual classe se enquadram os elementos principais que participam da estrutura dos sistemas catalíticos empregados no estudo de envenenamento.

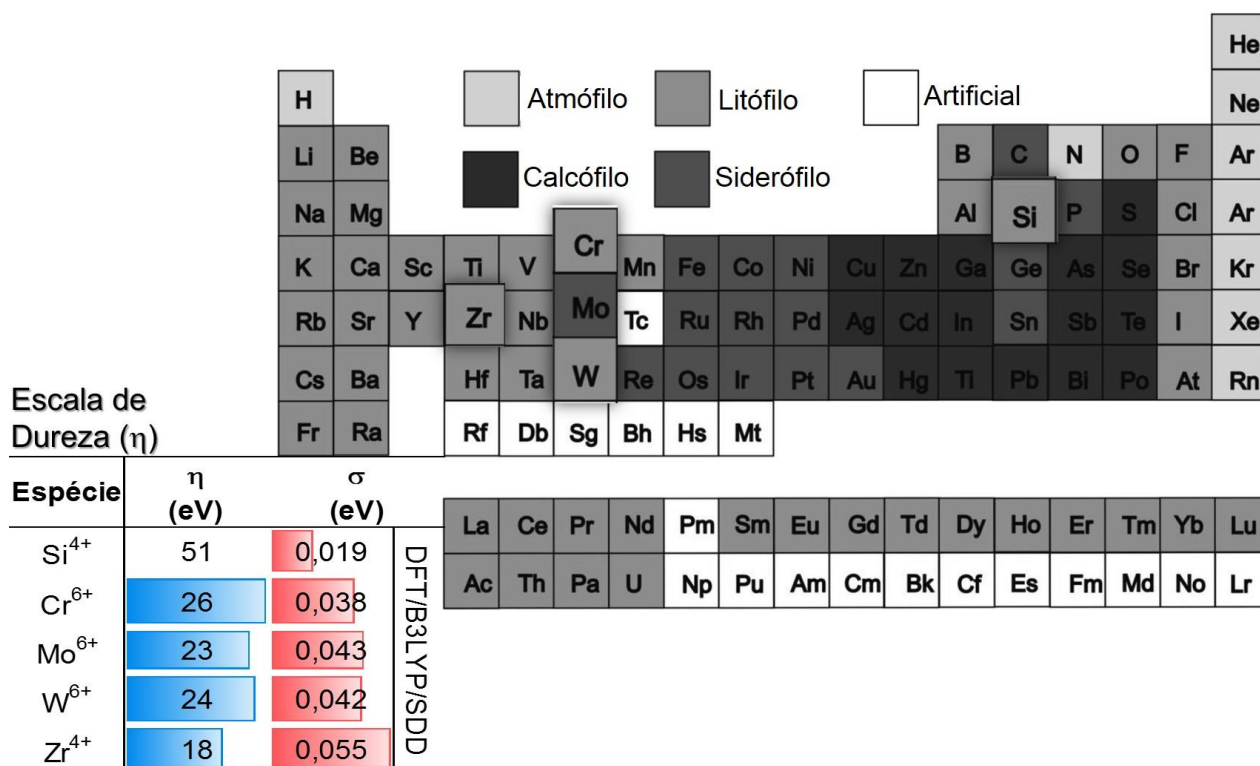


Figura 46. A classificação geoquímica dos elementos de Goldschmidt e a escala de dureza dos cátions do grupo 6, Si⁴⁺ e Zr⁴⁺ [adaptado de Preedy¹⁷⁹].

A ordem de dureza dos cátions do grupo 6, observada na escala ínsita à Figura 46, concorda com a classificação geoquímica dos elementos de Goldschmidt^{32,177}, revisada contemporaneamente por Hollabaugh.¹⁷⁸ Na classificação geoquímica entende-se W e Cr (do grupo 6), além de Si e Zr, como elementos **litófilos**, mais abundantemente encontrados na crosta terrestre, em combinação com silicatos, conquanto Mo seja considerado **siderófilo**, isto é, faz parte de uma classe de elementos que costumam ocorrer naturalmente em seu estado fundamental.

A dureza dos íons do grupo de transição VI (Cr e W) explica a afinidade por bases duras, tal como O²⁻, e sua abundância relativa na crosta terrestre – a litosfera, além de sua presença majoritária em silicatos³². Mo possui íon de dureza intermediária, fenômeno que explica o comportamento díspar do elemento e sua existência tanto com bases duras como com bases moles, como S²⁻, na forma de sulfetos.³²

De forma semelhante, poder-se-ia pensar que a natural afinidade de Cr e W por bases duras, tornando-os preponderantemente óxidos ou silicatos, torna-os mais integrados à rede de sílica. O Mo, no entanto, apresenta-se como íon de menor dureza dentre os íons do grupo VI da Tabela Periódica e, segundo a classificação geoquímica, pode apresentar afinidade por bases moles e mesmo, encontrar-se naturalmente em seu estado fundamental, não sendo, portanto, tão íntegro à malha de sílica. A falta de integridade entre Mo e SiO₂

pode explicar o comportamento textural de NH-Mo, com aumento da fração de microporos na amostra submetida à 150 h de pré-tratamento em comparação com 24 h de pré-tratamento (Figura 2b).

A dureza é uma medida da tendência dos minérios. O princípio HSAB auxilia na racionalização de um grande volume de observações em química inorgânica, tal como o composto que um determinado elemento tenderá a formar na Natureza³². Portanto, apesar do cátion Zr^{4+} apresentar menor dureza dentre o elenco de sítios ácidos de Lewis testados, o elemento Zr aparece nas tabelas geoquímicas classificado como litófilo, devido a sua abundância na crosta terrestre^{177,178}. Contudo, a menor dureza do cátion Zr^{4+} ajuda a estabelecer que o contaminante prefere coordenar-se aos metais do grupo IV, cuja dureza é mais compatível com a forma enólica do contaminante, conforme discutido no ANEXO 8.1, tornando-os componentes de sacrifício.

ANEXO 8.3. Metodologia de deconvolução das curvas de GPC

A ferramenta utilizada é uma planilha do *Microsoft Excel Solver*, implementada com o código de otimização não-linear chamado *generalized reduced gradient (GRG2)*^{180,181}.

Alimenta-se a planilha com valores de " $\log(M_w)$ " e " W " com dados obtidos da Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) e arbitrada uma quantidade de frações molares (n) que compõem o PE obtido do sistema em investigação e que levam à melhor resolução do cromatograma. É estabelecido para cada fração molar um valor de massa molecular média numérica (M_n) respectiva baseada na M_n do polímero que o GPC retorna. Ao realizar a aproximação dos valores e a minimização do resíduo da curva gerada pela deconvolução ($\Sigma\Delta^2$), o comando *Solver* é executado e a planilha faz o cálculo de fração molar (x) e suas respectivas massas moleculares numéricas (M_n), baseado no número de frações pré-determinadas. As aproximações são acompanhadas pela curva " $\log M_w$ vs. $dW/d(\log M_w)$ " gerada a cada atualização dos dados em uma segunda planilha do mesmo projeto (mesmo arquivo de extensão ".xlsx"). Destarte, a Tabela 20 mostra um fragmento da planilha do *Excel* otimizada para valores de GPC do polímero obtido de $CpC_{18}@CpC_8^W$, por exemplo.

Tabela 20. Fragmento da planilha de *Excel* usada para a deconvolução de curvas de GPC. Estão expressos o número de frações molares componentes da curva de GPC (n), neste caso n = 3; fração molar de cada componente (x); massa molecular numérica média de cada componente (M_n); resíduo da curva gerada pela deconvolução ($\Sigma \Delta 2$); ($\log M_w$) e (W) são dados obtidos da curva de GPC (ilustrou-se com os primeiros 5 pontos da tabela apenas).

Deconvolution of MWD using Flory's distributions			
Sample	(Dec)CpC18@CpC8W		
n	1	2	3
x	0,666391269	0,29026	0,043348
M_n	32690,88636	79852,8	203858,7
$\Sigma \Delta 2$	0,009699134		
GPC data			
$\log M_w$	dW_dlogM_w	M_w	ΣW
3,272355795	0,007045045	1872,22	0,999929
3,289161444	0,007555062	1946,08	0,000123
3,305875063	0,007902742	2022,44	0,000129
3,322489262	0,008095478	2101,31	0,000133
3,33901763	0,008528853	2182,82	0,000137

As curvas que se pode acompanhar no projeto *Excel* (Figura 47) resultam da deconvolução do cromatograma, com n = 3. O processamento matemático sugere a existência de três frações de M_n distintas, sendo a primeira fração de ~67 % de massa $M_n = 33 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ (curva verde), a segunda fração de ~29 % de massa $M_n = 80 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ (curva rosa) e uma última fração de ~4 % de $M_n = 204 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$.

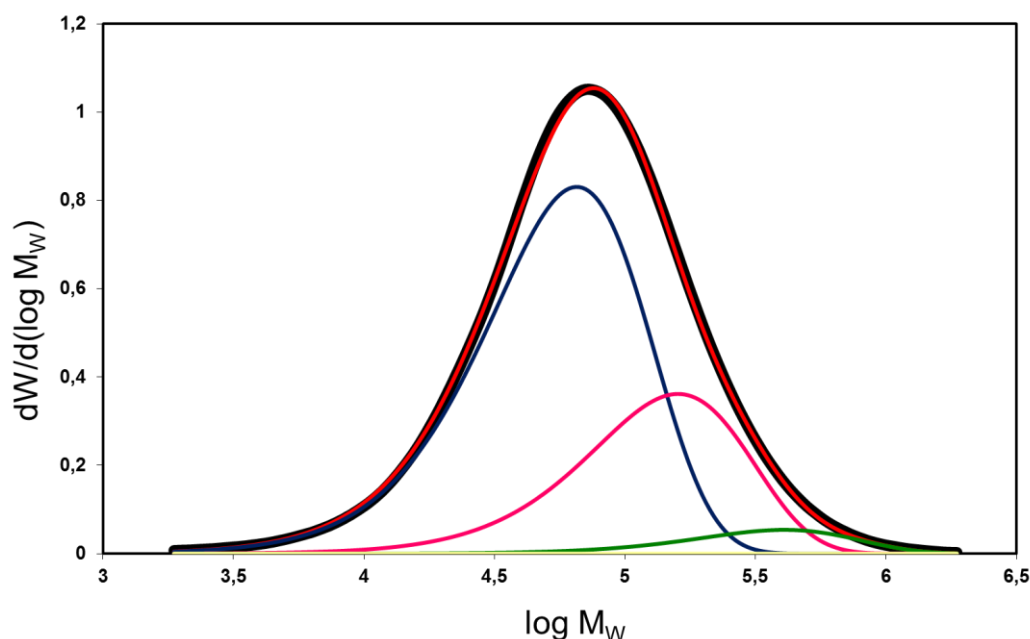


Figura 47. Cromatograma e deconvolução do pico de GPC de PE obtido com $\text{CpC}_{18}@CpC_8^W$. A curva preta (—) é a medida original; a curva azul (—) é a 1ª fração molar que representa a menor M_n (sítios na camada externa - CpC_8^W); a curva rosa (—) é a 2ª fração molar (sítios na camada interna - CpC_{18}) e a curva verde (—) é a 3ª fração molar, que representa a maior M_n . A curva vermelha (—) é a soma das frações componentes da poliolefina.

Em sistemas *Dual-shell*, tais como $\text{CpC}_{18}@CpC_8^W$, podem ser observadas características de produção de polietilenos de sistemas híbridos e mistos isolados, tais como CpC_{18} , CpC_8 e NH-W (este último pode receber nomenclatura concordante aos demais sistemas, sendo ela CpC_0^W , por se tratar de um sistema misto contendo ácidos de Lewis, porém livre de modificação com organossilano). Pela observação direta dos resultados de GPC tem-se que $M_{nCpC_{18}} (102 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}) > M_{nCpC_8} (55 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}) \approx M_{nCpC_0^W} (42 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1})$. Portanto, o sistema $\text{CpC}_{18}@CpC_8^W$ pode apresentar as duas principais frações de massa molar do polímero (que representam 94 % do todo) concernentes a sítios catalíticos que produzem polímeros de menor massa molar na camada externa da partícula (formada por $@CpC_8^W$, a combinação de CpC_8 e CpC_0^W) e sítios catalíticos que produzem polímeros de maior massa molar na camada interna do sistema *Dual-shell* (formada por $CpC_{18}@$). Como as atividades catalíticas de CpC_8 e CpC_0^W são superiores à atividade de CpC_{18} , é possível que esta diferença produza quantidade maior da fração de PE de menor massa molar ($< M_n$ – curva azul na Figura 47) no sistema *Dual-shell*, tanto pela maior produção desta fração como pelas reações de β -terminação,

favorecidas em sítios de maior atividade, que clivam as cadeias em crescimento^{66,136}. Justifica-se assim, atribuir a sítios de diferentes naturezas na superfície do sistema catalítico heterogêneo a produção de distintas frações da poliolefina.

A escolha do número de frações molares (n) a ser utilizado segue alguns critérios: **(i)** Após a execução do *Solver* pela planilha de cálculo, a repetição ou similaridade (Tabela 21) de valores de peso molecular indica que o cálculo deve ser corrigido para reduzir o número de frações. Como exemplo, na Tabela 21, o primeiro cálculo realizado utiliza $n = 5$, acarretando na repetição de 3 valores de massa molar (M_n). Como não é coerente a existência de 3 frações de mesma M_n , opta-se por refazer o cálculo, agora com $n = 4$. Agora verifica-se que 2 frações se repetem, com mesmo valor de M_n , inviabilizando o resultado. Nova tentativa é feita fixando $n = 3$, e o resultado são três frações de M_n distintas. **(ii)** O parâmetro $\Sigma\Delta^2$ indica o resíduo originário do cálculo de soma das frações obtidas e que devem ser iguais ao valor de área da curva de GPC. O valor de resíduo deve ser o menor possível para estabelecer o melhor ajuste da soma ao resultado de GPC obtido. **(iii)** Como qualquer sinal de ruído no cromatograma pode gerar uma curva, necessita-se analisar graficamente o cromatograma e as frações geradas pelo cálculo. Deve ser feita a exclusão da fração que esboça o ruído e gerado novo cálculo. Por exemplo, na Tabela 21, os valores de $\Sigma\Delta^2$ para $n = 5$ e $n = 4$ são ligeiramente menores que para $n = 3$. No entanto, o descarte de resultados e a consideração de $\Sigma\Delta^2$ maior (0,009699134) como sendo o mais aceitável é devido à repetição de valores de M_n nos cálculos de frações superiores a três, tornando os valores de massa molar coerentes.

Tabela 21. Típicos resultados de deconvoluções onde se escolheu os valores de n utilizando como critério a não repetição de valores de peso molecular das frações (células destacadas). Notar que o valor de resíduo ($\Sigma \Delta 2$) do melhor cálculo não é necessariamente o menor.

Deconvolution of MWD using Flory's distributions					
Sample	(Dec)CpC18@CpC8W				
n	1	2	3	4	5
x	0,666391223	0,29026	0,000628	0,0294473	0,013272
M _n	32690,88543	79852,7	203858,6	203858,56	203858,6
$\Sigma \Delta 2$	0,009699017				
n	1	2	3	4	5
x	0,666391223	0,29026	0,000634	0,0427135	0
M _n	32690,88544	79852,7	203860,3	203858,54	1
$\Sigma \Delta 2$	0,009699060				
n	1	2	3	4	5
x	0,666391269	0,29026	0,043348	0	0
M _n	32690,88636	79852,8	203858,7	1	1
$\Sigma \Delta 2$	0,009699134				

ANEXO 8.4. Desativação de sistemas por envelhecimento ao ar ambiente

O envelhecimento de catalisadores é medida do desempenho de sistemas heterogêneos para produção de PE⁹², uma vez que é parâmetro para o tempo estimado de aproveitamento do sistema. Sistemas suportados em sílica, contendo (ⁿBuCp)₂ZrCl₂ foi objeto de estudo de dos Santos *et al.*⁹² O sistema *Dual-shell* contendo (ⁿBuCp)₂ZrCl₂ foi acondicionado em ambiente não-inerte (ar atmosférico) pelo período indicado na Figura 48, sendo avaliado em polimerização de PE em pelo menos duas situações distintas: 2 meses e 8 meses após a remoção de atmosfera inerte do frasco.

As medidas de atividade em um sistema envelhecido ao ar não configuram experimentação sistemática, que permite a comparação entre diferentes sistemas de mesma natureza, mas é indicativo do potencial de desempenho dos sistemas de camadas iteradas (*Dual-shell*) em comparação com sistemas enxertados, sob condições de polimerização semelhantes, já relatados por dos Santos *et al.*⁹².

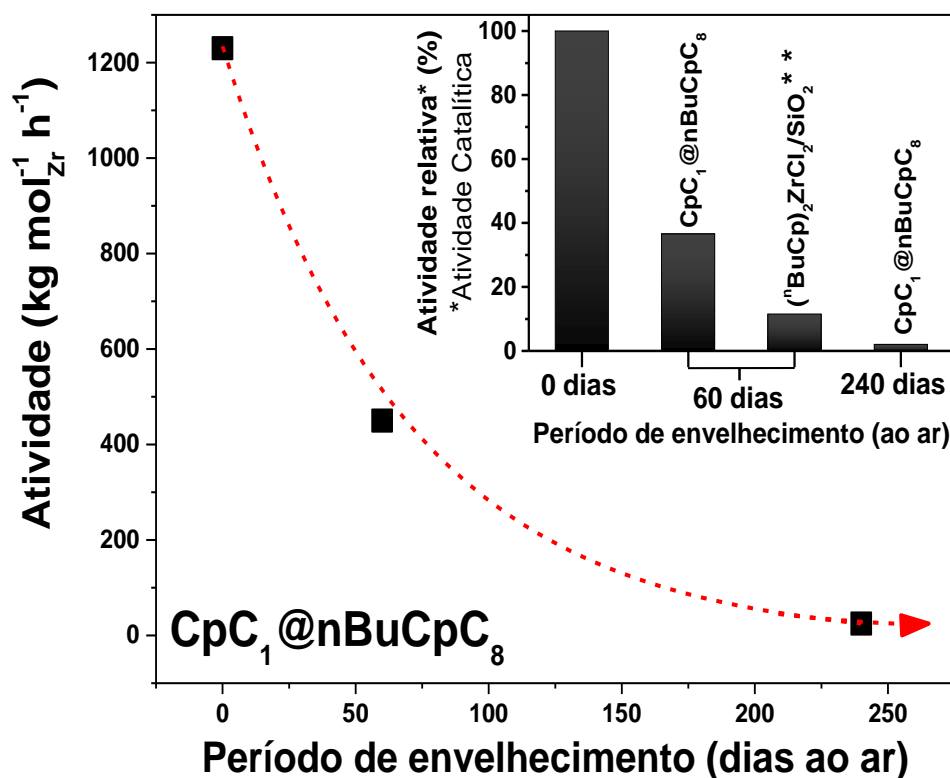


Figura 48. Efeito do envelhecimento em atmosfera não-inerte na atividade de sistema *Dual-shell*. Polimerização realizada por 0,5 h sob pressão de 1 atm de eteno em 0,15 L de tolueno à 60 °C, com $[Zr] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ e $[Al]/[Zr] = 500$. **Dados extraídos de dos Santos *et al.*⁹².

Sistemas enxertado com $(^n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ apresentam um tempo de meia vida ($t_{1/2}$) de aproximadamente 60 dias, período em que perdem, aproximadamente, 50 % de sua atividade, quando acondicionados sob atmosfera inerte⁹². A redução de atividade expressa na Figura 48 sugere que o sistema *Dual-shell*, acondicionado em atmosfera não-inerte, ou seja, ao ar, apresenta um $t_{1/2}$ não muito inferior aos sistemas armazenados sob argônio.

O gráfico em barras inserido na Figura 48 mostra que o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) do sistema $\text{CpC}_1@\text{nBuCpC}_8$ é $t_{1/2} \leq 60$ dias, período em que a atividade do sistema *Dual-shell* reduz em pouco mais de 60 %. O sistema enxertado com $(^n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$, descrito por dos Santos *et al.*⁹² perde de 85 % a 90 % da atividade sob as mesmas condições de armazenamento e no mesmo período de tempo (60 dias), estimando-se a atividade de sistemas utilizados no dia ou poucos dias após a sua síntese (atividades $\approx 2000\text{-}1300 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}_{\text{Zr}} \cdot \text{h}^{-1}$), com atividades reduzidas a $180 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}_{\text{Zr}} \cdot \text{h}^{-1}$.

Isto significa que o período em que os sistemas *Dual-shell* perdem a atividade, armazenados sob ar atmosférico, é comparável ao período de perda de atividade de sistemas enxertados, armazenados sob atmosfera inerte. Sistemas *Dual-shell* são, também,

até três vezes mais resistentes ao ar atmosférico que sistemas enxertados sob as mesmas condições de armazenamento, pois a perda de atividade do sistema CpC₁@nBuCpC₈ é em torno de 30 % menor que a redução de atividade do sistema (nBuCp)₂ZrCl₂/SiO₂, descrito por dos Santos⁹². O desempenho catalítico superior, com menor razão [Al]/[Zr], mostrado pelo sistema CpC₁@nBuCpC₈ ao ar, em comparação com sistemas enxertados previamente testados por dos Santos *et al.*⁹², mostra evidências de que a dupla camada de sílica pode ser responsável por limitar a hidrólise do metaloceno pela humidade do ar, reduzindo a formação de óxidos ou hidróxidos ou ambas as espécies na superfície da sílica.

Ainda em relação à Figura 48, é possível observar que o sistema *Dual-shell* permaneceu ativo por até 8 meses após a sua síntese, com pouco mais de 95 % de perda da atividade nesse período.

ANEXO 8.5. Cálculo da concentração de sítios ativos presentes no sistema heterogêneo

- 1) A massa da fração de metal (%) inserida na sílica foi convertida em quantidade de matéria (eq. 10):

$$\frac{m(g)Veneno \div massa\ molar\ \left(\frac{g}{mol}\right)Veneno}{m(g)metal\ (M) \div massa\ molar\ \left(\frac{g}{mol}\right)metal} = \frac{mol\ veneno}{mol\ metal\ (M)} \quad (eq. 10)$$

- 2) Considerando a perda de atividade (%):

$$\begin{array}{l} \text{A perda de atividade (\%)} \xrightarrow{\text{representa}} \text{quantidade (mol) adicionado do veneno} \\ \text{Então 100 \%} \xrightarrow{\text{representa}} \text{quantidade (mol) a determinar do veneno} \end{array} \quad (eq. 11)$$

↓
Inativa 100 % dos sítios ativos

Considerou-se que cada molécula de acetona (veneno) inativa um sítio ativo, então, se 100 %, isto é, todos os sítios ativos são inativados, a quantidade estimada pela proporção da (eq.11) representa um limite máximo (<) de sítios efetivamente ativos que podem existir na superfície do sistema catalítico.

3) O número de sítios (refere-se ao nº de átomos do metal):

O número de sítios é definido como o número de átomos inativados do metal, que no caso apresentado é Zr. O número de sítios em atividade é representado pelo produto da quantidade molar do veneno que inativaria todos os sítios ativos (eq. 11) com o número de Avogadro ($N_A = 6,02 \times 10^{23}$ átomos por mol) (eq. 12):

$$n^\circ \text{ Sítios ativos} = \text{mol de Veneno que inativa 100 \% dos sítios} \times N_A \quad (\text{eq. 12})$$

4) Convertendo a unidade da superfície específica (S_{BET}):

A superfície específica é, comumente expressa em ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). A conveniência de converter a unidade para ($\text{nm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) reside em permitir extrair o nº de sítios por área do sistema catalítico sem expoentes. Para tanto (eq. 13):

$$S_{BET} (\text{nm}^2 \text{ g}^{-1}) = S_{BET} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1}) \times 10^{18} \text{ nm}^2 \quad (\text{eq. 13})$$

Para, finalmente, calcular a superfície específica da massa do sistema catalítico empregado na síntese do polímero, a (eq. 13) é multiplicada pela massa do catalisador empregada (m_{catal}):

$$S_{BET} (\text{nm}^2) = S_{BET} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1}) \times 10^{18} \text{ nm}^2 \times m_{\text{catal}} (\text{g}) \quad (\text{eq. 14})$$

Por fim, o número de sítios por unidade de área é dado pela razão entre a (eq.12) e a (eq. 14), produzindo:

$$S\acute{t}ios/nm^2 = \frac{mol\ de\ Veneno\ que\ inativa\ 100\ \%\ dos\ s\acute{t}ios \times N_A}{S_{BET}\ (m^2\ g^{-1}) \times 10^{18}\ nm^2 \times m_{catal}\ (g)} \quad (eq.\ 15)$$

5) O percentual de metal ativo (%):

O percentual de metal ativo, que, no caso dos sistemas catalíticos heterogêneos avaliados, se traduz pela quantidade de Zr ativo, é obtido pela mesma quantidade (mol) de veneno que inativa a totalidade dos sítios ativos. Como a consideração inicial é de que cada mol do veneno inative um mol de Zr, a massa total de Zr que pode ser inativada (a partir da fração de queda da atividade) pode ser estimada:

$$Zr\ ativo\ (m) = Ven.\ inativa\ 100\ \% \ dos\ s\acute{t}ios\ (mol) \times massa\ molar\ \left(\frac{g}{mol}\right) Zr \quad (eq.\ 16)$$

Dessa forma, o percentual é definido com base na proporção de massa, em gramas, adicionada do metal (Zr_{total}), como sendo a totalidade de sítios disponíveis para a atividade. Como a quantidade utilizada de veneno é menor que a quantidade de metal na superfície do sistema catalítico heterogêneo, a fração efetiva do metal ativo é menor e tem-se que:

$$\begin{array}{ccc} m\ (g)\ metal\ (Zr_{total}) & \xrightarrow{Representa} & 100\ \% \ de\ metal\ no\ sistema\ heterog\êneo \\ & \xrightarrow{Representa} & \\ Zr\ ativo\ (m) & & a\ parcela\ a\ determinar\ de\ Zr\ ativo\ (\%) \end{array}$$

Destarte, é possível definir um percentual máximo de sítios ativos na superfície do sistema catalítico heterogêneo, com base na atividade de Zr aprisionado na sílica e da titulação com um contaminante e efetuar a comparação intersistemas nas condições de polimerização mencionadas. É fato que, como diferentes contaminantes são seletivos para os sítios ativos presentes no sistema heterogêneo⁶², o valor apresentado pode mudar e representa apenas os sítios inativados pela acetona, que se apresenta seletiva para a fração de polímeros de menor massa molar produzida pelos sistemas heterogêneos – como se pôde verificar na Figura 43 e na Figura 44 do item 5.2.2.6.

