

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA

**DOMÍNIOS NANO/MICROMÉTRICOS EM UM MESMO  
SUPORTE: ESTRATÉGIAS PARA GERAÇÃO DE  
CATALISADORES SUPORTADOS**

**YOLICE PATRICIA MORENO RUIZ**

TESE DE DOUTORADO

**Porto Alegre, RS**

**Abril, 2016**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA

**DOMÍNIOS NANO/MICROMÉTRICOS EM UM MESMO  
SUPORTE: ESTRATÉGIAS PARA GERAÇÃO DE  
CATALISADORES SUPORTADOS**

**YOLICE PATRICIA MORENO RUIZ**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador:

**Dr. Prof. João Henrique Zimnoch dos Santos**

Co-orientador:

**Dr. Edwin Alexander Moncada Acevedo**

**Porto Alegre, RS**

**Abril, 2016**

ATA Nº 056  
Ata da Reunião da Comissão Julgadora da Tese de Doutorado de  
**YOLICE PATRÍCIA MORENO RUIZ**  
Mestre em Engenharia Química

Data: 28/04/2016

Título: "DOMÍNIOS NANO/MICROMÉTRICOS EM UM MESMO SUPORTE: ESTRATÉGIAS PARA GERAÇÃO DE CATALISADORES SUPORTADOS"

Prof. Orientador:

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos – PPGEQ/UFRGS

Prof. Co-Orientador:

Prof. Dr. Edwin Alexandre Moncada Acevedo – ECOPETROL/Colômbia

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Daniel Eduardo Weibel – IQ/UFRGS

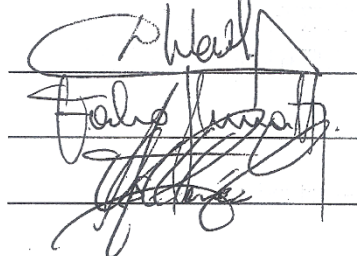
Dr. Fábio André Kunrath – BRASKEM

Prof. Dr. Oscar William Perez Lopez – DEQUI/UFRGS

Julgamento:

Assinatura

Parecer (\*)



Aprovado  
Aprovado  
APROVADO

Parecer Final: APROVADO


Alterações sugeridas: CONFORME MATERIAL ENCAMINHADO

Data da entrega da versão final: 15/06/16

**OBSERVAÇÃO:** A concessão do título de doutor só estará em plena validade após terem sido preenchidos todos os demais requisitos, incluindo o disposto no ART. 43 do Regimento do PPGEQ, no prazo de 60 dias, conforme previsto no regimento do curso e na legislação superior pertinente, com a consequente homologação da presente ata pela Comissão de Pós-Graduação.

(\*) Aprovado ou Reprovado.

**COPIA**  
IDÊNTICA A ORIGEM

  
Patrício José da Silva Freitas  
Assistente em Administração  
Secretário do PPGEQ  
Escola de Engenharia/UFRGS

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. João H. Z. dos Santos, que me deu tudo o apoio, a confiança, o estímulo e as orientações para realizar esta Tese. Foi minha guia em tudo este processo de aprendizagem. É uma excelente pessoa que eu admiro e gosto de trabalhar com ele.

Ao Dr. Edwin Moncada pela amizade, o apoio, a colaboração e a confiança gerada neste estudo. Sempre gerou oportunidades para eu aprender e crescer profissionalmente.

A todos e a cada uns dos meus colegas do laboratório K106. Grasiela, Eliana, Cristiane, Alexandra, Jacqueline, Larissa, Ariane, Viviane, Silvia, Letícia, Arthur, William Leonardo, Cícero, Luis Fernando, Giovanni, William Feltrin, Marcéo, Marcius, César, Diego, Felipe, Henrique, Nissar, José Rodrigo e os Renan por receber-me, ajudar-me e acampar-me durante esses 4 anos, foram minha família no Brasil. Sempre se destacaram pelo o coleguismo e amizade no grupo.

Ao Prof. Daniel Weibel pelas orientações, por facilitar-me as instalações de seu laboratório e poder realizar as experiências de fotocátalise.

A Deus que sempre está comigo em tudo momento, pelas oportunidades e desafios superados na minha vida.

A minha família (Ariel, Lennys, Enny, Dannys e Carlos) que sempre me apoio em todos os momentos e decisões na minha vida. O que eu sou é o reflexo do amor que sento por eles.

A Nelzy Ramirez pela amizade e a colaboração permanente no doutorado.

A Eúzebio Skovroinski pelo o amor, a amizade e a compressão nos meus estudos.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pelas infinitas experiências de SAXS e as oportunidades de aprender.

Ao Dr. Mateus Borda Cardoso (LNLS) pelas discussões, dicas e trabalhos em conjunto.

À CAPES pela bolsa concedida, o que me proporcionou a oportunidade de fazer o doutorado Universidade Federal Rio Grande do Sul.

# PRODUÇÃO CIENTÍFICA

## ARTIGOS PUBLICADOS

**Y. P. Moreno**, M. B. Cardoso, M. F. Ferrão, E. A. Moncada, and J. H. Z. dos Santos. Effect of  $\text{SiCl}_4$  on the preparation of functionalized mixed-structure silica from monodisperse sol-gel silica nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, vol. 292, pp. 233-245, 2016. DOI: 10.1016/j.cej.2016.02.027.

**Y. P. Moreno**, M. B. Cardoso, E. A. Moncada, and J. H. Z. dos Santos. Correlating the morphological properties and structural organization of monodisperse spherical silica nanoparticles grown on a commercial silica surface. *ChemPhysChem*, vol. 16, pp. 2981-2994, 2015. DOI: 10.1002/cphc.201500216.

Y. P. da Silva, V. Dalmoro, **Y. P. Moreno**, L. B. Capeletti, C. R. B. Mendonca, J. H. Z. dos Santos, C. M. S. Piatnicki. Biodiesel water in oil microemulsions: ferrocene as a hydrophobic probe for direct analysis by differential pulse voltammetry at a Pt ultramicroelectrode. *Analytical Methods*, vol. 6, pp. 9212-9219, 2014. DOI: 10.1039/C4AY01047G.

## ARTIGOS SUBMETIDOS

**Y. P. Ruiz**, M. F. Ferrão, M. B. Cardoso, E. A. Moncada, and J. H. dos Santos. Structural discrimination of mixed-structure silica by multivariate analysis applied to SAXS profiles in combination with FT-IR spectroscopy. *RSC Advances*. ID is: RA-ART-02-2016-003306, 5 fevereiro 2016.

**Yolice P. M. Ruiz**, W. L. da Silva, M. A. Lansarin, F. C. Stedile, C. Radtke, E. A. Moncada, and J. H. Z. dos Santos. Nanoparticles and mixed silicas as supports for the preparation of heterogeneous titania photocatalysts in the degradation of rhodamine B dye. *New Journal of Chemistry*. NJ-ART-02-2016-000445, 9 fevereiro 2016.

## CAPÍTULO DE LIVRO

*Nanotechnology Applied to Solar Cells for Energy Solutions*, **Y. P. Moreno Ruiz** and E. Moncada Acevedo. *Nanotechnology Research Journal*, © Nova Science Publishers, Inc. vol. 7, n. 2, pp. 179-220, 2014, ISSN: 1935-2484.

*Alternative Approaches in Development of Heterogeneous Titania-based Photocatalyst*, in *Photocatalysis*, **Y. P. Moreno**, C. C. Escobar, W. L. da Silva, J. H. Z. dos Santos. InTech Open. Aceito 7 March 2016.

## **TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS**

**Y. P. Moreno**; J. H. Z. dos Santos; Moncada, Edwin. *Suportes metalocênicos mistos para polimerização de eteno*. Oktoberforum - Cinética Aplicada, Catálise e reatores, 2014, Porto Alegre. Apresentação em forma oral pela doutoranda.

**Y. P. Moreno**; J. H. Z. dos Santos. *Effect of  $\text{SiCl}_4$  on synthesis monodisperse silica nanoparticles by sol-gel method*. XIII Brazilian Materials Research Society Meeting, XIII SPBMat. 2014, João Pessoa. Apresentação em forma de pôster.

**Y. P. Moreno**; J. H. Z. dos Santos. *Addition of non-ionic surfactant in synthesis of stable monodispersed porous silica nanoparticles by the sol-gel method*. XIII Brazilian Materials Research Society, XIII SPBMat, 2014, João Pessoa. Apresentação em forma de pôster.

**Y. P. Moreno**; J. H. Z. dos Santos. *Multivariate SAXS profiles analysis applied to synthesis of mixed-structured silica from  $\text{SiCl}_4$  by sol-gel method*. XIV Brazilian Materials Research Society Meeting, XIV SPBMat. 27 setembro ao 1 outubro de 2015, Rio de Janeiro. Apresentação em forma oral pela doutoranda.

**Y. P. Moreno**; J. H. Z. dos Santos. *Multivariate SAXS profiles analysis applied to synthesis of heterogeneous titania photocatalysts by sol-gel method*. 25<sup>th</sup> Annual Users Meeting (RAU), the Brazilian Synchrotron Light Laboratory(LNLS/CNPEM). 16 - 17 de setembro, 2015, Campinas. Apresentação em forma de pôster.

**Y. P. Moreno**; J. H. Z. dos Santos. *Estruturas nano-micrométricas como suportes metalocênico heterogêneos mistos para polimerização de etileno*. 18<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Catálise. 13-17 de setembro, 2015, Porto Seguro, Bahia. Apresentação em forma de pôster.

A. M. Navarrete, A. R. Machado, **Y. P. Moreno**, J. H. Z. Dos Santos e L. A. Soares. *Influência da encapsulação do óleo essencial de laranja no tamanho médio e potencial zeta de nanopartículas de quitosana*. IV Simpósio de Engenharia e Ciência de Alimentos, realizado na Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP). 1 a 14 de novembro de 2014, em São José do Rio Preto, SP. Apresentação em forma de pôster.

## RESUMO

Sílicas mistas estruturadas, incluídas funcionalizadas e híbridas, foram preparadas pelo crescimento de nanopartículas de sílicas esféricas sobre uma superfície micrométrica mesoporosa, Sylopol-948 (Grace) via processo sol-gel hidrolítico em meio básico (NH<sub>4</sub>OH) empregando seis rotas diferentes. As concentrações molares de alguns reagentes, tais como Tetraetilortoxisilicato, SiCl<sub>4</sub>, Octadecilamina, Tween-80, Pluronic-L31 e Rodamina B, foram estudados em três níveis diferentes.

As nanopartículas e as sílicas mistas estruturadas foram empregadas como suportes catalíticos em três aplicações: polimerização de etileno, fotodegradação da Rodamina B (RhB) e fotogeração de hidrogênio. Os precursores dos catalisadores utilizados para as reações de polimerização foi (nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> e para fotocatalise, TiO<sub>2</sub> (P25) e TiCl<sub>4</sub>. O desempenho dos sistemas catalíticos heterogêneos resultantes foi comparado com os catalisadores comerciais (nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> e P25, conforme a sua aplicação.

As atividades catalíticas dos catalisadores suportados foram influenciadas por: (i) características texturais (diâmetro do poro e a área específica); (ii) estrutura organizacional das partículas (tamanho e a natureza fractal dos *clusters*), e (iii) presença de grupos funcionais. Por exemplo, os domínios nanométricos no suporte micrométrico comercial e a presença de copolímeros em bloco provenientes do Tween-80 favoreceram o desempenho dos catalisadores mistos híbridos estruturados, atingindo uma produtividade de 12.700 kgPE.molZr.hr<sup>-1</sup> nas reações de polimerização, onze vezes (11×) superior ao catalisador homogêneo e 5 vezes melhor que o metaloceno heterogêneo imobilizado sobre Sylopol-948 (2.340 kgPE.molZr<sup>-1</sup>.hr<sup>-1</sup>).

Os sistemas fotocatalíticos preparados neste estudo atingiram atividade de 45% e 68% na fotodegradação da RhB sobre radiação de luz visível e UV, respectivamente, valores superiores ao TiO<sub>2</sub> (12,3% e 82%, respectivamente) sob radiação visível. Entretanto, o desempenho deles como fotocatalisadores para geração de H<sub>2</sub> foi muito superior (11,200 μmol H<sub>2</sub>.μmol Ti<sup>-1</sup>.hr<sup>-1</sup>) em comparação ao catalisador comercial TiO<sub>2</sub>, 0,012 μmol H<sub>2</sub>.μmol Ti<sup>-1</sup>.hr<sup>-1</sup>. As vantagens desses sistemas catalíticos resultantes com domínios nanométricos e micrométricos são: (i) os catalisadores não precisaram ser dopados com nenhum outro metal e tampouco de técnicas de síntese mais complexas reportadas na literatura; (ii) podem ser reutilizados; (iii) proporcionam melhor adsorção e interação entre os sítios ativos e os reagentes alvo; (iv) pouca quantidade de TiO<sub>2</sub> é necessário para atingir atividade fotocatalítica elevada.

*Palavras-chave:* suporte; polimerização; fotocatalise; sílica mista e sol-gel.

## ABSTRACT

Structured mixed silicas, including functionalized and hybrids ones, were prepared by synthesis and growth of spherical silica nanoparticles on the surface of micrometric mesoporous particles of Sylopol-948 (Grace) via hydrolytic sol-gel process in alkaline medium (NH<sub>4</sub>OH), employing six routes. The molar concentration of some reactants, such as Tetraethyl orthosilicate, SiCl<sub>4</sub>, Octadecylamine, Tween-80, Pluronic-L31 and Rhodamine B, were studied in three different levels.

The nanoparticles and structured mixed silicas were used as catalytic supports in three applications: ethylene polymerization, Rhodamine B (RhB) photodegradation and hydrogen photogeneration. The catalytic precursor used for polymerization reactions was (nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> and, for photocatalysis reaction, TiO<sub>2</sub> (P25) and TiCl<sub>4</sub>. The resulting heterogeneous catalytic systems were compared with the commercial ones: (nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> and P25 according to their applications.

The catalytic activity of the supported catalysts was influenced by factors such as: (i) textural characteristics (pore diameter and surface area); (ii) particles organizational structure (average size and the clusters fractal nature); (iii) presence of functional groups. For instance, the nanometric domains created on the micrometric commercial surface and the presence of block copolymer from Tween-80 afforded good performance of the mixed structured hybrid catalysts, reaching a productivity of 12,700 kgPE.molZr<sup>-1</sup>.hr<sup>-1</sup>, in polymerization reactions, 11 times higher than that of the homogeneous catalyst and 5 times better than the heterogeneous catalyst immobilized on Sylopol-948 (2,343 kgPE.molZr<sup>-1</sup>.hr<sup>-1</sup>).

The resulting photocatalyst systems afforded 45% and 68% in RhB photodegradation, under visible and UV radiation, respectively, which values are better than that of commercial TiO<sub>2</sub> (12.3% e 82%, respectively) under the visible radiation. The photocatalysts used in H<sub>2</sub> generation showed much higher performance than commercial TiO<sub>2</sub> catalyst (11.200 μmol H<sub>2</sub>.μmol Ti<sup>-1</sup>.hr<sup>-1</sup> e 0,012 μmol H<sub>2</sub>.μmol Ti<sup>-1</sup>.hr<sup>-1</sup>, respectively). The advantages of these resulting catalytic systems which bear both nanometric and micrometric domains are: (i) they neither need any additional metal dopants nor complex synthesis techniques, such as those commonly reported in the literature; (ii) these systems may be reused; (iii) provide better adsorption and interaction between the target reagents and the particles active sites; and (iv) only a small quantity of TiO<sub>2</sub> is necessary to reach relevant photocatalytic activities.

*Keywords:* support, polymerization; photocatalysis, mixed silica and sol-gel.



## SUMÁRIO

	Pág.
<b>RESUMO .....</b>	<b>I</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>II</b>
<b>SUMÁRIO.....</b>	<b>III</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>VII</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>XII</b>
<b>LISTA DE ESQUEMAS.....</b>	<b>XIV</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....</b>	<b>XVI</b>
<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
1.1. Processo sol-gel.....	4
1.2. Catalisadores metalocênicos para o processo de polimerização de etileno.....	7
1.3. Fotocatalisadores à base de TiO <sub>2</sub> .....	20
1.4. Problemática dos sistemas suportados.....	34
<b>CAPÍTULO 2. OBJETIVOS .....</b>	<b>38</b>
2.1. Objetivo geral .....	38
2.2. Objetivos específicos.....	38
<b>CAPÍTULO 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>39</b>
<b>3.1. Materiais utilizados .....</b>	<b>39</b>
<b>3.2. Síntese dos suportes catalíticos para reações de polimerização .....</b>	<b>40</b>
3.2.1. Síntese das nanopartículas de sílica (S <sub>N</sub> ).....	40
3.2.2. Sínteses dos suportes mistos estruturados (S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> ).....	42
3.2.3. Codificação dos suportes de sílica para reações de polimerização .....	43

3.2.4. Preparação dos catalisadores para reações de polimerização.....	44
3.2.5. Reações de polimerização de etileno.....	45
<b>3.3. Preparação dos fotocatalisadores para degradação da RhB.....</b>	<b>46</b>
3.3.1. Reações de fotocatalise para degradação da RhB .....	47
<b>3.4. Preparação dos fotocatalisadores para produção de H<sub>2</sub>.....</b>	<b>48</b>
3.4.1. Reações de fotocatalise para produção de hidrogênio.....	50
<b>3.5. Caracterização dos materiais .....</b>	<b>51</b>
3.5.1. Porosimetria de nitrogênio .....	51
3.5.2. Potencial Zeta (PZ).....	52
3.5.3. Espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) .....	52
3.5.4. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) .....	53
3.5.5. Espectroscopia de refletância difusa no ultravioleta-vis (DRS).....	53
3.5.6. Microscopia eletrônica de varredura (SEM) .....	53
3.5.7. Microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectroscopia de emissão de raios X por dispersão de energia (SEM-EDX) .....	54
3.5.8. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	54
3.5.9. Espalhamento de luz dinâmico (DLS).....	54
3.5.10. Difração de raios X (XRD).....	55
3.5.11. Espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS).....	55
3.5.12. Espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) .....	56
3.5.13. Espectroscopia de emissão de fóton induzido por raios X (XPS) .....	56
3.5.14. Cromatografia de permeação em gel (GPC) .....	57
3.5.15. Calorimetria diferencial de varredura (DSC) .....	57
3.5.16. Análise termogravimétrica (TGA) .....	58
3.5.17. Cromatografia a gás.....	58
3.5.18. Análise multivariada.....	58
3.5.19. Análises estatísticas .....	58

<b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>60</b>
<b>4.1. CATALISADORES PARA POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO.....</b>	<b>60</b>
4.1.1. Caracterização dos suportes .....	60
4.1.1.1. Características estruturais das partículas do suporte .....	61
4.1.1.2. Estrutura vibracional da rede de sílica dos suportes.....	64
4.1.1.3. O teor de cloro nos suportes nano ( $S_NCl$ ) e mistos ( $S_M S_N Cl$ ) funcionalizados quimicamente .....	68
4.1.2. Caracterização dos catalisadores suportados.....	68
4.1.2.1. O teor de metal imobilizado .....	68
4.1.2.2. Codificação dos resultados para suportes e catalisadores .....	70
4.1.2.3. Características texturais dos catalisadores suportados .....	71
4.1.2.4. Organização multi-escala e natureza fractal dos catalisadores.....	75
4.1.2.5. Análise multivariada de SAXS dos catalisadores através de HCA e PCA	81
4.1.2.6. Características morfológicas das partículas do suporte.....	83
4.1.3. Atividade catalítica dos catalisadores suportados .....	87
4.1.3.1. Efeito das características texturais sobre a atividade catalítica .....	91
4.1.3.2. Efeito das características estruturais sobre a atividade catalítica .....	92
4.1.4. Características dos polímeros obtidos .....	95
4.1.4.1. Efeito das características estruturais na distribuição das massas molares dos polímeros.....	100
4.1.4.2. Relações entre as características térmicas dos polímeros com as características texturais dos catalisadores .....	102
4.1.5. Otimização da atividade catalítica dos catalisadores mistos: efeito do Tween-80 .....	105
4.1.5.1. Características morfológicas dos catalisadores .....	110
4.1.5.2. Características morfológicas dos polímeros obtidos .....	113
4.1.5.3. Atividade catalítica dos catalisadores $S_M S_N 7Tw$ .....	117

<b>4.2. FOTOCATALISADORES DE TITANIA NA DEGRADAÇÃO DA RODAMINA B.....</b>	<b>121</b>
4.2.1. Características estruturais das sílicas nano ( $S_NCl$ ) e mistas ( $S_M S_N Cl$ ).....	121
4.2.2. Organização multi-escala dos suportes ( $S_N Cl/S_M S_N Cl$ ) e dos fotocatalisadores ( $S_N ClTi/S_M S_N ClTi$ ) analisada por SAXS .....	123
4.2.3. Medidas de potencial Zeta.....	126
4.2.4. Medidas de XRD .....	128
4.2.5. Efeito das Nanopartículas sobre as características morfológicas dos fotocatalisadores .....	129
4.2.6. Energia do <i>band gap</i> dos fotocatalisadores de titânia por DRS .....	131
4.2.7. Espectroscopia de emissão de fóton induzido por raios X (XPS) e determinação do teor de Ti.....	132
4.2.8. Atividade catalítica na fotodegradação da RhB .....	133
4.2.9. Avaliação da atividade fotocatalítica para uma amostra de água de um lago.....	137
<b>4.3. FOTOCATALISADORES DE TITANIO PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO (<math>H_2</math>) .....</b>	<b>138</b>
4.3.1. Características texturais dos nanocatalisadores suportados .....	138
4.3.2. Organização multi-escala e natureza fractal dos nanocatalisadores.....	141
4.3.3. Características estruturais dos nanocatalisadores .....	143
4.3.4. Difraxogramas de XRD.....	144
4.3.5. Características morfológicas dos nanocatalisadores .....	145
4.3.6. O teor de titânia imobilizado nos nanocatalisadores .....	147
4.3.7. Atividade fotocatalítica dos nanocatalisadores de titânia suportados para gerar $H_2$ .....	148
<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSÃO .....</b>	<b>154</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>156</b>

## Lista de Figuras

- Figura 1.** (A) Distribuição espacial dos catalisadores para (B) para obter polipropileno atático e isotático a partir de um suporte híbrido com dois domínios catalíticos. (C) Imagem de SEM depois de 15 min de polimerização [51]..... 10
- Figura 2.** Investigação da cinética da polimerização de etileno por  $(Cp)_2ZrCl_2$  suportado sobre sílica [45]..... 16
- Figura 3.** Imagem do reator fotocatalítico utilizado nas reações de geração de  $H_2$  e fonte de irradiação..... 51
- Figura 4.** Espectro de FTIR típico dos nanosuportes (vermelho) e mistos estruturados (azul),  $S_N$  e  $S_M S_N$  (A);  $S_N Cl$  e  $S_M S_N Cl$  (B);  $S_N Da$  e  $S_M S_N Da$  (C);  $S_N Tw$  e  $S_M S_N Tw$  (D);  $S_N Pu$  e  $S_M S_N Pu$  (E). Região de  $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ . Pastilha em KBr..... 62
- Figura 5.** Deconvolução para a banda correspondente ao  $[v_{as}(\text{Si-O-Si})]$  da ligação Si-O-Si no espectro de FTIR do nanosuporte  $S_N$ . ..... 65
- Figura 6.** Comparação das isotermas de adsorção-dessorção e os *loops* de histerese para os catalisadores e suportes sintetizados. Em detalhe: distribuição do tamanho dos poros. .... 72
- Figura 7.** Curva de SAXS típica de nanopartículas sintetizadas ( $S_N7$ ), utilizada como suporte, com as curvas de ajustes dos níveis através do modelo Unificado [166]..... 76
- Figura 8.** Curvas de SAXS dos catalisadores nanométricos ( $\circ$ , vermelho), mistos estruturados ( $\square$ , azul) comparados com o sistema suportado sobre sílica micrométrica comercial ( $S_M$ ,  $\Delta$ , verde).  $S_N$  e  $S_M S_N$  (A);  $S_N Cl$  e  $S_M S_N Cl$  (B);  $S_N Da$  e  $S_M S_N Da$  (C);  $S_N Tw$  e  $S_M S_N Tw$  (D);  $S_N Pu$  e  $S_M S_N Pu$  (E)..... 77

<b>Figura 9.</b> Relação entre o raio de partícula secundária do suporte (S.Rp <sub>2</sub> ) e a dimensão fractal do catalisador (C.P <sub>3</sub> ) no nível três, correlação de Spearman ( $r_{Sp} > -0,707$ , para $p < 0,05$ ). .....	80
<b>Figura 10.</b> Dendrograma obtido para os catalisadores suportados a partir dos dados de SAXS. ....	81
<b>Figura 11.</b> Gráficos de escores da PCA. PC1 vs PC2 (A) e PC2 vs PC4 (B). ....	82
<b>Figura 12.</b> Imagens de TEM para os nanosuportes de sílica S <sub>N</sub> (A, B) e S <sub>N</sub> Pu (C e D). Magnificações de 25.000 e 80.000 ×.....	83
<b>Figura 13.</b> Imagens de SEM dos nanosuportes, S <sub>N</sub> (A) e S <sub>N</sub> Cl (B); dos suportes mistos, S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> Cl (F e H); S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> antes (E) e após a imobilização dos metalocenos (G), comparados ao suporte comercial, S <sub>M</sub> (C e D).....	84
<b>Figura 14.</b> Relação entre os tipos de suporte nanométricos (A) e mistos estruturados (B) com as melhores atividades catalíticas na polimerização de etileno de cada método.....	89
<b>Figura 15.</b> Relação entre o diâmetro do poro de catalisador (C.Dp <sub>BJH</sub> ) nanométrico (A) e misto estruturado (B) com atividade catalítica em polimerização de etileno. Correlação de Spearman ( $r_{Sp} > -0,809$ em A e $r_{Sp} > 0,779$ em B, para $p < 0,05$ ). .....	92
<b>Figura 16.</b> Influência do tamanho de partícula do catalisador nanométrico (A) e misto estruturado (B), determinado por SAXS, sobre a atividade catalítica em polimerização do etileno. Correlação de Spearman ( $r_{Sp} > 0,780$ em A e $r_{Sp} > 0,868$ em B, para $p < 0,05$ ). .....	93
<b>Figura 17.</b> Relação entre a lei de Potência da partícula do catalisador (C.P <sub>3</sub> ) nanométrico (A) e misto estruturado (B) no nível 3, determinado por SAXS, sobre a atividade catalítica em polimerização do etileno. Correlação de Spearman ( $r_{Sp} > 0,733$ em A e $r_{Sp} > -0,838$ em B, para $p < 0,05$ ). .....	94
<b>Figura 18.</b> Deconvolução dos cromatogramas de GPC dos polímeros resultantes com os sistemas catalíticos nanométricos (A, C, E, G e H) e mistos estruturados (B, D, F, H e I). ....	98

<b>Figura 19.</b> Relação entre a lei de Potência da partícula do catalisador (C.P <sub>3</sub> ) nanométrico (A) no nível 3, determinado por SAXS, sobre a massa molar ponderal média (M <sub>w</sub> ) dos polímeros resultantes. Correlação de Spearman ( $r_{sp} > -0,77$ , para $p < 0,05$ ). .....	101
<b>Figura 20.</b> Termogramas de DSC, temperaturas de cristalização T <sub>C</sub> (A e B) e as temperaturas de fusão T <sub>F</sub> (C e D) dos polímeros empregando os catalisadores nanométricos (A e C) e mistos estruturados (B e D). .....	102
<b>Figura 21.</b> Efeito do tamanho da partícula e arranjo estrutural catalisador heterogêneo híbrido nas propriedades térmicas do polímero. ....	103
<b>Figura 22.</b> Efeito da área específica do catalisador (C.S <sub>BET</sub> ) sobre a cristalinidade (X <sub>C</sub> ) dos polímeros obtidos. Correlação de Spearman ( $r_{sp} > -0,789$ , para $p < 0,05$ ). .....	104
<b>Figura 23.</b> Catalisadores estruturados híbridos e polietileno obtidos a partir de diferentes concentrações de Tween-80: (A) S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> 7Tw12; (B) S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> 7Tw85; (C) S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> 7Tw111; (D) S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> 7Tw57G; (E) S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> 7Tw-Pu57 e (F) S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> 7TwPu57. ....	107
<b>Figura 24.</b> Difratomogramas de difração de XRD dos catalisadores mistos estruturados de acordo a concentração de Tween-80 e do Pluronic-L31. ....	110
<b>Figura 25.</b> Imagens de SEM para os catalisadores mistos estruturados: S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> 7Tw57G (A e B), S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> 7Tw111 (C e D) e S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> 7Tw57M (E e F). Magnificações de 50,00 K $\times$ e 100,00 K $\times$ . Imagens de TEM dos sistemas S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> 7Tw57 (G) e S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> 7Tw57M (H). ....	111
<b>Figura 26.</b> Imagens de SEM dos polímeros obtidos a partir das reações de polimerização homogênea (A e B) e heterogênea empregando os catalisadores S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> 7Tw57 (C e D) e S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> 7Tw57M (E e F). ....	113
<b>Figura 27.</b> Imagens de SEM dos polímeros obtidos a partir de S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> 7Tw57G (A e B), S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> 7TwPu12 (C e D) e S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> 7Tw-Pu57 (E e F). ....	115
<b>Figura 28.</b> Otimização do desempenho dos catalisadores mistos híbridos pelo o efeito do Tween-80 na polimerização do etileno. ....	118

<b>Figura 29.</b> Comparação das isotermas de adsorção-dessorção e os <i>loops</i> de histerese para os suportes sintetizados. Em detalhe: distribuição do tamanho dos poros..	121
<b>Figura 30.</b> Curvas de SAXS dos suportes nanométricos ( $S_NCl_5$ e $S_NCl_3$ ) e dos suportes de sílica mistos ( $S_M S_N Cl_5$ e $S_M S_N Cl_3$ ) como uma função da razão molar TEOS/SiCl <sub>4</sub> .	124
<b>Figura 31.</b> Distribuição de tamanho médio de partículas para $S_N Cl$ e $S_M S_N Cl$ como função da razão molar TEOS/SiCl <sub>4</sub> .	126
<b>Figura 32.</b> Potencial Zeta (PZ) das dispersões dos suportes nanométricos e mistos em função do $S_{BET}$ e do $R_p$ por SAXS. Correlação de Spearman ( $r_{sp} > 0,957$ , para $p < 0,05$ ).	127
<b>Figura 33.</b> Difractogramas de difração de XRD de $S_M$ (B) e dos fotocatalisadores nanométricos e mistos de acordo a razão molar TEOS/SiCl <sub>4</sub> (A). Os pico referentes à fase Anatase (A) estão identificados na figura.	129
<b>Figura 34.</b> Imagens de TEM dos fotocatalisadores: $S_N Cl_5 Ti$ (A and B), $S_M S_N Cl_5 Ti$ (C), $S_N Cl_3 Ti$ (D) e $S_M S_N Cl_3 Ti$ (E). Imagens de SEM de $S_M S_N Cl_5 Ti$ (F).	130
<b>Figura 35.</b> (A) Espectro de RBS do SiTi; (B) Espectro de XPS na região de Ti 2p para os fotocatalisadores TiO <sub>2</sub> , $S_N Cl_5 Ti$ e $S_M S_N Cl_5 Ti$ e as respectivas energias de ligação de cada espécie. Em detalhe: Deconvolução na região de Ti <sup>4+</sup> para $S_N Cl_5 Ti$ .	132
<b>Figura 36.</b> Percentagem de degradação da RhB sobre radiação visível (A) e UV(B) depois de 60 min de reação. Condições experimentais: $C_{catalisador} = 0,70 \text{ g L}^{-1}$ , $C_{RhB} = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ , $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ , pH natural, radiação visível de $202 \text{ W.m}^{-2}$ , radiação UV de $30 \text{ W m}^{-2}$ e erro de 5%.	133
<b>Figura 37.</b> Correlação de Spearman entre a degradação da RhB sobre radiação de luz UV e visível e a área específica dos fotocatalisadores ( $r_{sp} > 0,872$ , para $p < 0,05$ )	134
<b>Figura 38.</b> Comparação das isotermas de adsorção-dessorção e as de histerese para os nanocatalisadores sintetizados. Em detalhe: distribuição do tamanho de poros.	138



<b>Figura 39.</b> Relação entre as características texturais e as eletrônicas (PZ) para os fotocatalisadores.....	140
<b>Figura 40.</b> Curvas de SAXS dos catalisadores nanométricos preparados a partir de (a) 3 e 5 mL de TiCl <sub>4</sub> e 50 e 100mg de TiO <sub>2</sub> e de (b) 25 mg de TiO <sub>2</sub> .....	141
<b>Figura 41.</b> Espectro de FTIR típico dos nanocatalisadores de titânia. Região de 1500 – 400 cm <sup>-1</sup> . Pastilha de KBr. ....	143
<b>Figura 42.</b> Difratomogramas de difração de XRD do nanocatalisadores de acordo ao tipo de precursor de titânio. Os picos referentes às fases Anatase (A) e do Rutilo (R) estão identificados na figura. ....	144
<b>Figura 43.</b> Imagens de TEM dos nanocatalisadores, S <sub>N</sub> CITiCl <sub>15</sub> (A, B), S <sub>N</sub> CITiO <sub>50</sub> (C, D), S <sub>N</sub> CIRhTiO <sub>25</sub> (E, F) e S <sub>N</sub> DaRhTiO <sub>25</sub> (G, H). ....	146
<b>Figura 44.</b> Influência da massa do catalisador (S <sub>N</sub> CITiCl <sub>13</sub> ) na geração de H <sub>2</sub> . ....	148
<b>Figura 45.</b> Comparação da produção de H <sub>2</sub> entre os nanocatalisadores de titânia suportado em função do tempo, sobre radiação de luz UV. ....	150
<b>Figura 46.</b> Relação entre atividade fotocatalítica e taxa de produção de H <sub>2</sub> . Correlação de Spearman ( $r_{sp} > 0,850$ para $p < 0,05$ ). ....	151
<b>Figura 47.</b> Relação entre taxa de produção de H <sub>2</sub> com (A) o diâmetro da partícula primaria (B) e o <i>band-gap</i> dos catalisadores. Correlação de Spearman ( $r_{sp} > -0,752$ e $r_{sp} > -0,870$ , respectivamente, para $p < 0,05$ ). ....	152

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Exemplos de estratégias de imobilização de metallocenos em sílicas, pesquisadas a partir do 2014 - 2016.....	18
<b>Tabela 2.</b> Comparação de fotocatalisadores reportados na degradação de poluentes persistentes, pesquisadas a partir do 2015 - 2016. ....	27
<b>Tabela 3.</b> Comparação de fotocatalisadores reportados na produção de H <sub>2</sub> .....	30
<b>Tabela 4.</b> Materiais, solventes e reagentes utilizados. ....	39
<b>Tabela 5.</b> Codificação dos suportes preparados pelos diferentes métodos sol-gel. ....	44
<b>Tabela 6.</b> Codificação dos fotocatalisadores para fotodegradação da RhB.....	47
<b>Tabela 7.</b> Codificação dos fotocatalisadores de hidrogênio. ....	50
<b>Tabela 8.</b> Relação percentual entre os parâmetros estrutural molecular: anéis com seis membros siloxano, percentual (SiO) <sub>6</sub> ; modo longitudinal óptico, percentual (LO); grupos de silanóis, percentual (Si-OH).....	66
<b>Tabela 9.</b> Composição química dos suportes S <sub>N</sub> Cl e S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> Cl em termos da razão atômica em relação ao SiO <sub>2</sub> , determinado por SEM-EDX.....	68
<b>Tabela 10.</b> Percentual de Zr presente em cada catalisador preparado com os diferentes suportes nanométricos e mistos sintetizados determinado por RBS.....	69
<b>Tabela 11.</b> Codificação da descrição dos resultados para os suportes e catalisadores. .	70
<b>Tabela 12.</b> Parâmetros das isotermas do BET, área específica (S.S <sub>BET</sub> e C.S <sub>BET</sub> ), volume do poro (S.V <sub>pBJH</sub> e C.V <sub>pBJH</sub> ) e diâmetro médio de poros dessorção (S.D <sub>pBJH</sub> e C.D <sub>pBJH</sub> ) dos suportes e catalisadores, respectivamente.....	74
<b>Tabela 13.</b> Resultados do modelo Unificado das curvas de SAXS dos suportes e catalisadores sintetizados de acordo ao método de síntese. ....	79
<b>Tabela 14.</b> Atividades catalíticas na polimerização do etileno para os diferentes sistemas e propriedades físicas dos polímeros determinadas por DSC e GPC. ....	88

<b>Tabela 15.</b> Relações entre as propriedades dos polietilenos resultantes e as características estruturais ( $C.P_3$ ) e texturais ( $C.S_{BET}$ ) dos catalisadores heterogêneos suportados. ....	96
<b>Tabela 16.</b> Resultados das deconvoluções dos cromatogramas de GPC.....	99
<b>Tabela 17.</b> Características texturais do suporte e catalisador ( $S.S_{BET}$ e $C.S_{BET}$ , $S.V_{p_{BJH}}$ e $C.V_{p_{BJH}}$ , $S.D_{p_{BJH}}$ e $C.D_{p_{BJH}}$ ) e estruturais dos parâmetros de modelo Unificado das curvas de SAXS.....	108
<b>Tabela 18.</b> Atividade catalítica na polimerização de etileno e as propriedades físicas dos polímeros.....	117
<b>Tabela 19.</b> Parâmetros das isotermas de BET ( $C.S_{BET}$ , $V_{p_{BJH}}$ e $C.D_{p_{BJH}}$ ) e resultados do modelo Unificado das curvas de SAXS dos suportes ( $S_M$ , $S_{NCl/S_M S_{NCl}}$ ) e fotocatalisadores ( $S_{MTi}$ , $S_{NCl/S_M S_{NCl}}$ ) com $TiCl_4$ .....	122
<b>Tabela 20.</b> Potencial Zeta (PZ) e a energia da <i>band gap</i> ( $E_g$ ) do $S_M$ , $TiO_2$ e suportes empregados na preparação dos fotocatalisadores, e percentagem de adsorção do catalisador devido à fotólise (UV e visível).....	127
<b>Tabela 21.</b> Comparação da atividade fotocatalítica dos diferentes fotocatalisadores de titânio usando $SiO_2$ .....	136
<b>Tabela 22.</b> Valores de potencial Zeta (PZ) e parâmetros das isotermas de BET: área específica ( $C.S_{BET}$ ), volume do poro e microporo ( $C.V_{p_{BJH}}$ e $C.V_{\mu p}$ ) e diâmetro médio de poros dessorção ( $C.D_{p_{BJH}}$ ) dos nanocatalisadores. ....	139
<b>Tabela 23.</b> Resultados do modelo Unificado das curvas de SAXS dos nanocatalisadores preparados. ....	141
<b>Tabela 24.</b> Composição química dos nanocatalisadores em termos da razão mássica em relação ao $SiO_2$ .....	147
<b>Tabela 25.</b> Resultados das reações de produção de $H_2$ .....	149
<b>Tabela 26.</b> Energia de <i>band gap</i> ( $E_g$ ) dos fotocatalisadores nanométricos.....	152

## Lista de Esquemas

- Esquema 1.** Exemplos de rotas de síntese e produção de diferentes materiais pelo o método sol-gel. Adaptado da referência [15]. ..... 5
- Esquema 2.** (A) Adsorção de  $TiCl_3$  nas diferentes *faces* de cristal do  $MgCl_2$ , (B) poliolefina resultante com larga distribuição de massa molar [31]. ..... 8
- Esquema 3.** Estrutura do complexo metallocênico suportado: (A) uma espécie [31] monodentada e espécie bidentada (B) [56]. ..... 12
- Esquema 4.** Modelos de interação do metalloceno  $Cp_2ZrCl_2$  com espécies presentes numa superfície de sílica ácida (A: elemento ácido) [57, 60]. ..... 12
- Esquema 5.** Heterogeneização do metalloceno sobre sílica pré-tratada termicamente e depois a ativação do catalisador com o MAO [65, 66]. ..... 14
- Esquema 6.** Metalloceno sintetizado in situ, ligado covalentemente sobre o suporte [70]. ..... 15
- Esquema 7.** Valores de  $E_g$  (eV) e posição da banda de condução (BC) e banda de valência (BV) para vários semicondutores em  $pH = 0$ , vs. eletrodo normal de hidrogênio (ENH). O esquema foi tomado das referências [102, 104]. .... 22
- Esquema 8.** Geração do par elétron/buraco a partir da fotoexcitação e as respectivas reações de redução e oxidação da água. .... 23
- Esquema 9.** (A) Zircônio suportado sobre as nanopartículas sintetizadas e o suporte de sílica (comercial). (B) Representação de um cromatograma de GPC de uma poliolefina gerada com o metalloceno suportado. .... 34
- Esquema 10.** Fotocatalisador de titânio suportado sobre as nanopartículas sintetizadas e o suporte de sílica (comercial) para avaliar sua potencialidade na degradação da Rodamina B (RhB). ..... 35

<b>Esquema 11.</b> Titânio suportado sobre as nanopartículas sintetizadas. ....	36
<b>Esquema 12.</b> Comparação da imobilização de sítios catalíticos numa superfície: porosa (A) e mista com nanopartículas (B). ....	37
<b>Esquema 13.</b> Etapas empregadas nas sínteses dos nanosuportes catalíticos: S <sub>N</sub> 7, S <sub>N</sub> 7Cl15, S <sub>N</sub> 7Da, S <sub>N</sub> 7Tw e S <sub>N</sub> 7Pu. ....	41
<b>Esquema 14.</b> Etapas empregadas nas sínteses dos suportes mistos estruturados: S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> 7, S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> 7Cl15, S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> 7Da, S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> 7Tw e S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> 7Pu. ....	42
<b>Esquema 15.</b> Desenho experimental da síntese dos suportes catalíticos segundo o método <i>Nested Desing</i> [131]. ....	43
<b>Esquema 16.</b> Etapas da preparação dos catalisadores heterogêneos. ....	45
<b>Esquema 17.</b> Etapas empregadas nas sínteses dos fotocatalisadores nanométricos (A) e mistos estruturados (B) usando TiCl <sub>4</sub> como precursor de titânio. ....	47
<b>Esquema 18.</b> Etapas empregadas nas sínteses dos nanofotocatalisadores suportados. Usando TiCl <sub>4</sub> (S <sub>N</sub> ClTiCl <sub>3</sub> , S <sub>N</sub> ClTiCl <sub>5</sub> ) e TiO <sub>2</sub> (S <sub>N</sub> ClTiO <sub>25</sub> , S <sub>N</sub> ClTiO <sub>50</sub> , S <sub>N</sub> ClTiO <sub>100</sub> , S <sub>N</sub> ClRhTiO <sub>25</sub> , S <sub>N</sub> DaTiO <sub>25</sub> e S <sub>N</sub> DaRhTiO <sub>25</sub> ) como precursores de titânio. ....	49
<b>Esquema 19.</b> Representação esquemática de uma rede de sílica contendo cinco unidades estruturais cíclicas de siloxano: (A) seis membros [(SiO) <sub>6</sub> ]; (B) quatro membros [(SiO) <sub>4</sub> ]. Adaptado da referência [151]. ....	64
<b>Esquema 20.</b> Proposta da formação do suporte misto estruturado a partir dos nanosuportes S <sub>N</sub> (A), das nanopartículas funcionalizadas S <sub>N</sub> Cl (B) e das nanosilicas híbridas S <sub>N</sub> Da (C), respectivamente. ....	86
<b>Esquema 21.</b> Efeito da interação da superfície do suporte funcionalizado misto estruturado (S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> Cl) com o (nBuCp) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> no desempenho do catalisador heterogêneo. (A e B) formação de espécies inativas. ....	90
<b>Esquema 22.</b> Absorção e fotodegradação da Rodamina (RhB) sobre a superfície do suporte/catalisador. ....	135

## Lista de Abreviaturas e Símbolos

<b>BET</b>	Brunauer, Emmett, Teller
<b>BJH</b>	Barret, Joyner and Halenda
<b>CG</b>	Cromatografia a gás
<b>DCT</b>	Detector de condutividade térmica
<b>DSC</b>	Calorimetria diferencial de varredura
<b>HCA</b>	Análise de agrupamento hierárquico
<b>IUPAC</b>	União Internacional de Química Pura
<b>ICP OES</b>	Espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente
<b>FTIR</b>	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
<b>GPC</b>	Cromatografia de permeação em gel
<b>LNLS</b>	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
<b>MAO</b>	Metilaluminoxano
<b>M<sub>w</sub></b>	Massa molar ponderal médio
<b>M<sub>n</sub></b>	Mass molar numérico médio
<b>PCA</b>	Análise por componentes principais
<b>PDI</b>	Polidispersão
<b>PE</b>	Polietileno
<b>POAs</b>	Processos oxidativos avançados
<b>RBS</b>	Espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford
<b>RhB</b>	Rodamina B
<b>SAXS</b>	Espalhamento de raios X em baixo ângulo
<b>SEM</b>	Microscopia eletrônica de varredura
<b>SEM-EDX</b>	Microscopia eletrônica de varredura acoplada espectroscopia de emissão de raios X por dispersão de energia
<b>TEA</b>	Trietilalumínio
<b>TEOS</b>	Tetraetilortossilicato
<b>TEM</b>	Microscopia eletrônica de transmissão
<b>TMA</b>	Trimetilalumínio

<b>TIBA</b>	Triisobutilalumínio
<b>UV</b>	Ultravioleta
<b>Vis</b>	Visível
<b>UV-Vis</b>	Espectroscopia molecular no ultravioleta-vísivel
<b>XRD</b>	Difração de raios X
<b>XPS</b>	Espectroscopia de fótons induzidos por raios X
<b>u.a.</b>	Unidades arbitrárias
<b>PZ</b>	Potencial Zeta

## INTRODUÇÃO

A catálise é uma ciência multidisciplinar que envolve reações complexas e transformações de moléculas orgânicas que são promovidas por catalisadores homogêneos e/ou heterogêneos. A relevância dessa temática reflete-se na rentabilidade econômica dos processos industriais. Por exemplo, o consumo mundial de polietileno foi de 101,7 milhões de toneladas em 2014 de acordo com IHS Chemical Inc [1]. Além disso, o mercado global de fotocatalisadores teve um faturamento de \$1,6 bilhões em 2015, segundo a Compound Annual Growth Rate (CAGRs) [2]. Assim, os lucros dos processos industriais são enormes o que impulsiona a pesquisa a manter a vantagem competitiva, melhorar os sistemas catalíticos atuais e buscar o desenvolvimento de novos processos catalíticos, mais rentáveis, mais ecologicamente viáveis ou que necessitem de menor demanda energética.

Um catalisador heterogêneo usualmente é constituído de dois componentes: o suporte e os sítios cataliticamente ativos. A natureza do suporte é uma das preocupações relevantes da pesquisa. Muitos esforços têm se focando na preparação dos suportes porque as características do material podem afetar o desempenho do catalisador em termos de: (i) atividade catalítica; (ii) seletividade; (iii) robustez; (iv) dispersão da espécie ativa; e (v) morfologia. Além disso, o desenvolvimento de novos suportes é ditado pelos processos aplicados nas plantas industriais de produção já existentes.

Nesse sentido, o processo sol-gel tem adquirido uma relevância científica na preparação de suportes de catalisadores, sejam sílicas, nanomateriais e/ou nanocompósitos. Sua aplicação potencial tem se expandido em muitas outras áreas tais como alimentos, biosensores, armazenamento de energia, eletroquímica, farmácia, fotocatalise, entre outras.

O processo sol-gel é uma síntese simples, de baixo custo, que permite o desenvolvimento de nanopartículas com composição e microestrutura controláveis a um nível molecular através da introdução de grupos funcionais. Além disso, possibilita a fabricação direta de materiais multicomponentes em diferentes configurações (nanofios, espumas, fibras, revestimentos, nanopartículas, *core-shell*) com propriedades muito específicas.



Na área de catálise heterogênea, as nanopartículas oferecem elevada área específica, porosidade e tamanho ajustáveis, alta estabilidade térmica e mecânica, propriedades funcionais e baixo custo, o que os torna ideais em processos catalíticos. Essas partículas podem ser usadas como nanosportes para a heterogeneização de metallocenos e/ou de fotocatalisadores à base de titânia, por exemplo. Assim, aumentar a resistência mecânica, melhorar a estabilidade térmica dos catalisadores, favorecer o contato íntimo entre os sítios ativos e os reagentes e incrementar o desempenho dos catalisadores são algumas das motivações nas pesquisas envolvendo nanopartículas.

Catalisadores metallocênicos tornaram-se relevantes para a indústria de poliolefinas devido a: (i) alto controle na microestrutura do polímero; (ii) elevada atividade catalítica; (iii) possibilidade de obtenção de polímeros com melhores propriedades ópticas e mecânicas que aqueles materiais produzidos por catalisadores Phillips e Ziegler-Natta; (iv) produção de polímeros estereoespecíficos com propriedades específicas; (v) variedade de poliolefinas (homopolímeros e copolímeros); e (vi) produção de polímeros dotados de estreita distribuição de massa molar. Porém, para que os metallocenos possam se adaptar às plantas industriais de polimerização já existentes, as quais funcionam com catalisadores heterogêneos, faz-se necessário sua heterogeneização. Além disso, do ponto de vista de processamento, faz-se necessário alargar a polidispersão dos polímeros gerados.

Embora existam muitas estratégias de imobilização de metallocenos sobre sílicas, nenhum dos ambientes gerados pelas rotas reportadas na literatura e que serão expostas neste trabalho, são capazes de superar as deficiências dos catalisadores em termos de (i) atividade catalítica reduzida, (ii) ativação com alta concentração de MAO e (iii) controle da distribuição de massa molar inadequado.

Por outro lado, na área de fotocatalise heterogênea, as nanopartículas de metal (Ag, Pt, Au, Ti, Fe, Cu, Pb, etc) podem ter limitações quanto a sua reutilização, devido a seu tamanho e podem sofrer problemas de agregação. Para superar essas limitações, as nanopartículas dos catalisadores podem ser imobilizadas sobre um suporte sólido, pois essa estratégia permite: (i) melhorar o contato e a adsorção entre o catalisador e os reagentes; (ii) aumentar a área específica; (iii) diminuir a carga de fotocatalisador no suporte; e (iv) expandir sua aplicação à degradação de poluentes orgânicos persistentes e à fotogeração de H<sub>2</sub>.

Estudos anteriores têm se focado no desenvolvimento de novos sistemas catalíticos através do encapsulamento do catalisador e/ou organosilano pelo método sol-gel não hidrolítico, funcionalização do suporte (sílica) com organosilanos, dopagem do suporte com metais, entre outras. Essas estratégias têm se preocupado com a natureza química do suporte, isso é, com a presença de grupos ácidos, orgânicos, inorgânicos, ligantes polares, apolares, hidrofóbicos, entre outros na superfície do suporte ou no entorno do centro catalítico. Ao contrário, neste trabalho, o foco é a natureza do suporte, sua estrutura mista, com domínios nanométricos e micrométricos em um mesmo suporte, cujas características e aspectos estruturais irão refletir na atividade do catalisador segundo a aplicação de interesse, seja na polimerização de etileno, na fotodegradação de poluentes ou fotogeração de H<sub>2</sub>.

A presente tese encontra-se organizada da seguinte maneira. O primeiro capítulo discute a importância do método sol-gel, catalisadores metalocênicos e fotocatalisadores à base de titânia, abordando as principais rotas de heterogeneização descritas na literatura, tipos de suportes e de catalisadores e as tendências de aplicações nos últimos anos. O segundo capítulo apresenta os objetivos dessa tese. O terceiro capítulo descreve a metodologia experimental utilizada para o desenvolvimento do presente trabalho. No quarto capítulo são apresentados os resultados e as discussões nas três aplicações estudadas: catalisadores metalocênicos, fotodegradação da Rodamina B e fotogeração de hidrogênio. Finalmente, o quinto capítulo apresenta as conclusões deste trabalho que sustentam a presente tese.

## CAPÍTULO 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1. PROCESSO SOL-GEL

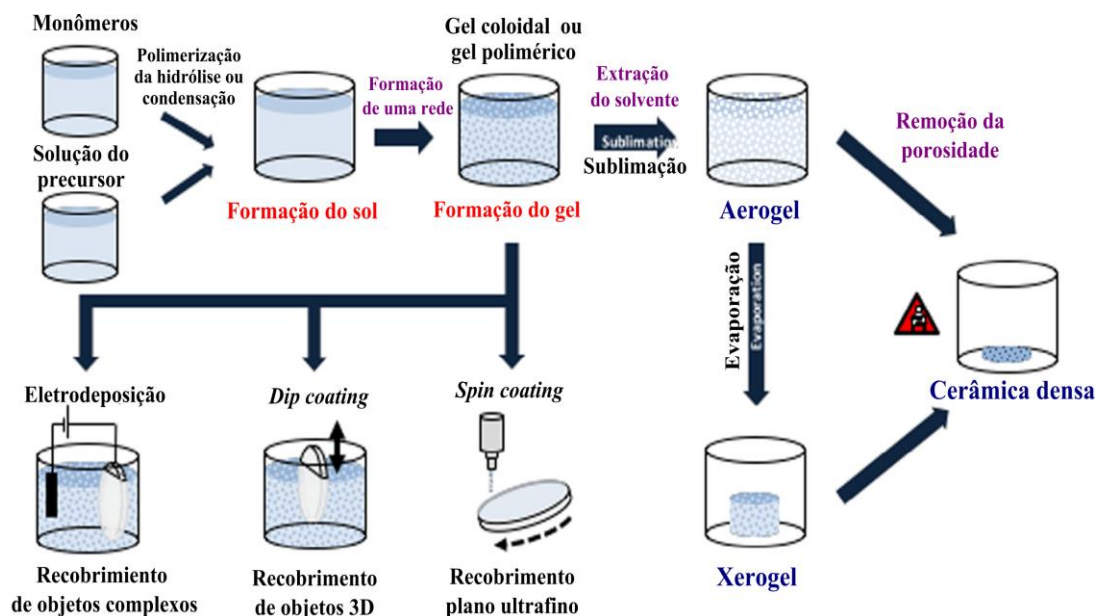
As nanopartículas de sílica ocupam uma posição de destaque na investigação científica, devido: (i) às suas propriedades físico-químicas [3]; (ii) sua morfologia ajustável (*tailorable*) [4]; e (iii) sua aplicação potencial em muitas áreas. Exemplos de aplicação incluem o uso em catálise, como suportes para a imobilização de catalisadores metaloceno para reações de polimerização de olefinas [5]; na adsorção, como adsorventes para a remoção de azul de metileno de água [6]; no processamento indústria de alimentos, como nanosensores para detectar e quantificar concentrações muito pequenas de patógenos, compostos orgânicos, e outros produtos químicos [7]; em aplicações fotovoltaicas, como revestimentos anti-reflexo [8] ou como semicondutores nanocristais [9]; em aplicações biomédicas para imobilização de enzima ou proteína [10] e na liberação da drogas [11]. As nanopartículas podem ser utilizadas também como cargas de reforço em recobrimentos para melhorar a resistência à abrasão e à corrosão [12], em eletroquímica [13], em cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) [14], e como biosensores compatíveis com sistemas biológicos devido às suas condições brandas [15].

As nanosilicas têm sido sintetizadas por vários métodos os quais podem se dividir em três categorias: (i) preparação em estado gasoso (método de condensação de gas, processo de vaporização e deposição em vácuo. e processo de deposição de vapor químico); (ii) preparação em estado sólido através do moagem mecânica; e (iii) preparação em estado líquido, tais como o método de microemulsão e o processo sol-gel [3].

Entre esses procesos, a preparação pelo método sol-gel proporciona muitas vantagens sobre os outros métodos. Caracteriza-se por ser uma síntese simples, flexível, escalável a

processo industrial, de baixo custo, proporciona produtos com boa pureza, boa homogeneidade e elevadas estabilidades mecânicas e térmicas [16]. Além disso, o método de sol-gel permite que a composição e a microestrutura sejam controláveis a um nível molecular através da introdução de grupos funcionais [3, 17], a formação do material a temperatura ambiente [18] e possibilita a fabricação direta de materiais multicomponentes em diferentes configurações (monólitos, revestimentos, espumas e fibras) [15]. A morfologia, a textura, a estrutura molecular, e a aplicação funcional de géis de sílica é fortemente dependente das condições de síntese.

O método sol-gel envolve a hidrólise e condensação de um alcóxido metálico em meio ácido ou básico. A primeira etapa (hidrólise) consiste no crescimento e agregação de partículas coloidais (entre 1 nm e 1  $\mu$ m) estáveis em um meio líquido, que é referido como o sol. Na segunda etapa (condensação), as partículas reagem umas com as outras formando um gel, que é uma rede tridimensional rígida. O gel pode-se formar a partir de partículas coloidais (gel coloidal) ou a partir de cadeias poliméricas (gel polimérico). Em ambos os casos, há formação de uma rede interconectada com a presença de poros [3] como mostra o Esquema 1.



**Esquema 1.** Exemplos de rotas de síntese e produção de diferentes materiais pelo método sol-gel. Adaptado da referência [15].

No processo sol-gel, as propriedades físico-químicas dos materiais resultantes dependem: (i) do tipo de catalisador utilizado na reação e (ii) da natureza dos precursores. Quando o catalisador ácido é empregado, as reações de hidrólise dos grupos alcóxidos

são favorecidas, enquanto que um catalisador básico promove principalmente as reações de condensação. Os precursores podem se dividir em duas classes: inorgânicos (cloretos, nitratos, etc) e alcóxidos (tetrametoxisilano (TMOS), tetraetoxisilano (TEOS), entre outros) [3, 19]. O TEOS é um dos principais alcóxidos de silício utilizado, devido principalmente à formação de redes robustas, à reatividade moderada e a um elevado grau de controle, que é proporcionado através de simples variações nas condições de síntese, tais como pH, temperatura, concentração dos reagentes, solventes, técnicas de secagem e aditivos [4, 15].

Recentemente, o processo sol-gel tem sido descrito como sendo um "processo verde" e utilizado para o desenvolvimento de nanomateriais e/ou nanocompósitos para geração e armazenamento de energia de forma sustentável [20]. Além disso, vem sendo desenvolvidos materiais utilizados na geração de hidrogênio (H<sub>2</sub>) e na degradação de poluentes orgânicos tais como rodamina B [21], azul de metileno [22] e fármacos [23] através de processos fotocatalíticos heterogêneos [24, 25].

Nesse mesmo contexto, a flexibilidade do processo sol-gel tem permitido o uso do conceito de Impressão Molecular (IM) como uma estratégia alternativa para produção de materiais a serem utilizados em Processos Oxidativos Avançados (POAs)<sup>1</sup> [26, 27]. A impressão molecular consiste em fazer um molde de uma determinada molécula na rede de sílica. Dessa forma, é possível gerar matrizes de sílica com alta especificidade e seletividade para uma determinada molécula, como por exemplo para utilização em processos de adsorção de corantes, fármacos, entre outros [28, 29].

Devido às características das nanopartículas tais como: elevada área específica, porosidade ajustável, distribuição de tamanho estreita, alta estabilidade térmica e mecânica, propriedades funcionais e baixo custo [30]. Essas partículas podem ser usadas como nanosportes para a heterogeneização de catalisadores, seja por imobilização em sua superfície por processos de *grafting* (enxerto) ou impregnação de complexos metálicos (metalocenos), bem como de nanopartículas de metal (como por exemplo Zr e Ti).

---

<sup>1</sup> Processos oxidativos avançados (POAs) são tecnologias amigáveis com meio ambiente para a remoção de poluentes orgânicos na água e das águas residuais. Esses processos baseiam-se na geração de espécies oxidantes poderosas, tais radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ,  $E^\circ = 2,80\text{ V}$ ), que podem fragmentar, destruir e degradar contaminantes em moléculas pequenas. Os processos de oxidação (isto é, a mineralização) envolvem a produção de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e, eventualmente, íons inorgânicos como produtos finais [24, 25].

A atividade do catalisador imobilizado vai depender de: (i) características texturais como tamanho do poro e área específica; (ii) aspectos estruturais referentes à natureza química de sítios ácidos ou básicos; e (iii) grupos presentes na matriz de sílica tais como ligantes polares ou apolares, hidrofílicos ou hidrofóbicos de cadeia de hidrocarbonetos longa ou curta devem afetar as interações decorrentes entre os diversos componentes do sistema e influenciar o acesso ao catalisador. As características ideais de um catalisador são as seguintes: matéria-prima de baixo custo, o processamento relativamente simples, operacionalidade em uma ampla faixa de temperatura, alta produtividade, estabilidade catalítica e/ou fotoquímica, e capacidade para adsorver reagentes na superfície e nos poros da partícula.

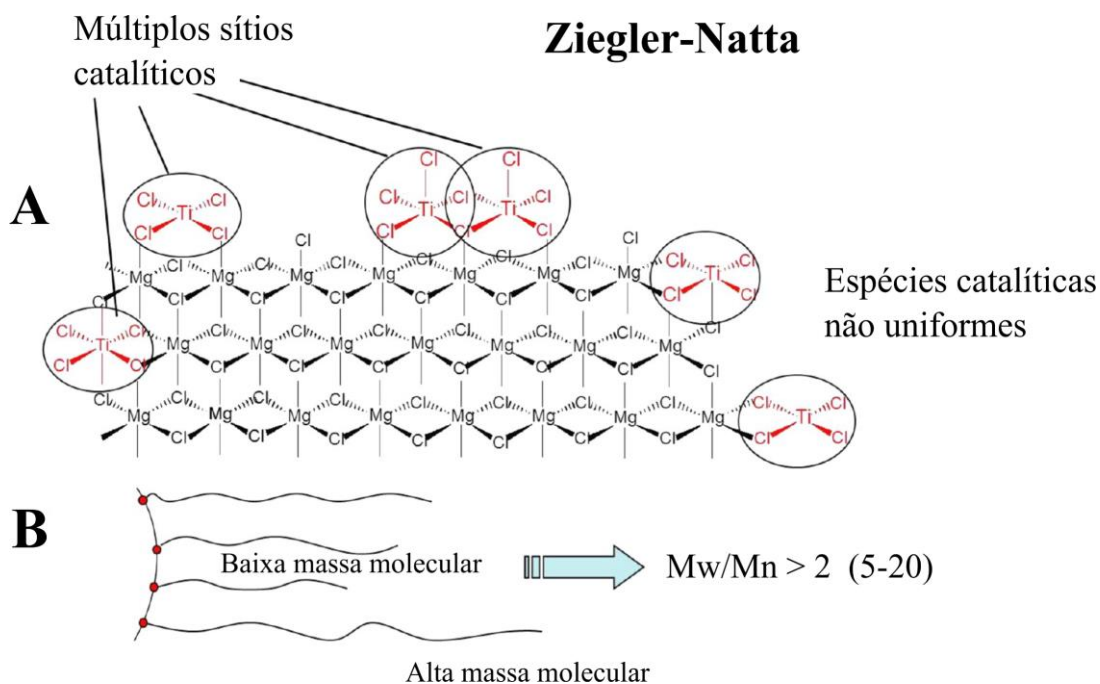
Nanopartículas obtidas pelo método sol-gel, bem como suas aplicações, estão amplamente relatadas em publicações recentes. Incluem-se aí, publicações de uma gama muito ampla de materiais com propriedades muito específicas. Portanto, devido justamente às várias vantagens do processo sol-gel e às propriedades dos nanomateriais, que o método sol-gel foi escolhido para sintetizar materiais à base de sílica, caracterizar tais materiais e investigar a atividade de três aplicações diferentes. Para a síntese, foram empregadas rotas distintas. Quanto às aplicações, os materiais foram utilizados como catalisadores para polimerização de etileno, na fotodegradação da Rodamina B e na fotogeração de hidrogênio ( $H_2$ ). Uma revisão mais específica da literatura de catalisadores para reações de polimerização de etileno e fotocatalisadores é encontrada a seguir.

## **1.2. CATALISADORES METALOCÊNICOS PARA O PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO**

As poliolefinas existem em qualquer parte da vida diária, como por exemplo, em produtos têxteis, em materiais de embalagens, na indústria automotiva, em medicina, entre outros. As poliolefinas são produzidas em polimerizações utilizando catalisadores Ziegler-Natta, Phillips e recentemente, metallocenos [31]. Os catalisadores Phillips desenvolvidos pela Phillips Petroleum são baseados em óxidos de cromo ( $CrO_3$ ) suportados em sílica ou alumina, são de baixo custo, não necessitam de cocatalisadores, geram polietilenos com moderada massa molar ( $10 - 20 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e são capazes de

produzir polietileno de alta densidade (HDPE) com massa molar alta, mas não podem ser utilizados na polimerização de propileno [32].

Os catalisadores Ziegler-Natta, descobertos em 1953, são os mais empregados na indústria de polimerização para a produção de poliolefinas [33], mas não são ativos para a polimerização de propeno, são utilizados em processos em suspensão ou lama (*slurry*), massa (*bulk*) e fase gás. Os catalisadores podem ser adsorvidos diferentemente nas várias *faces* de cristal do suporte (em geral  $MgCl_2$ ) gerando catalisadores heterogêneos com múltiplos sítios ativos (Esquema 2). Esses catalisadores caracterizam-se por exibirem alta atividade ( $> 20.000 \text{ kgPE/g cat} \times \text{bar}$ ) e por produzirem polímeros de alta densidade, cristalinidade e larga polidispersidade, com distribuições microestruturais largas e às vezes multimodais [34].



**Esquema 2.** (A) Adsorção de  $TiCl_3$  nas diferentes *faces* de cristal do  $MgCl_2$ , (B) poliolefina resultante com larga distribuição de massa molar [31].

O maior avanço em polimerização de olefinas, depois da descoberta dos catalisadores Ziegler-Natta, foi a descoberta de metallocenos, de sítios catalíticos uniformes, de natureza homogênea (complexos organometálicos), contendo um único tipo de sítio ativo (*single-site*), capazes de gerar polímeros com distribuição de massa molar estreita ( $M_w/M_n \cong 2$ ). Os metallocenos tornaram-se viáveis somente após à descoberta de sua ativação pelo metilaluminoxano (MAO) por Sinn e Kaminsky em 1980 [35]. O MAO tem como funções: (i) alquilar o metalloceno (precursor catalítico); (ii) estabilizar o cátion

alquílico; (iii) atuar como uma base de Lewis podendo coordenar ao Zr através dos átomos de oxigênio, ativando as espécies inativas do metaloceno; e (iv) capturar as impurezas do meio racional (*scavenger*) [32, 36-38].

Os metalocenos podem ainda apresentar substituição no anel  $n^5$ -ciclopentadienil ( $C_5H_5^-$  ou Cp) com ligantes aromáticos maiores, tais como fluorenil ( $C_{13}H_9^-$  ou Flu), indenil ( $C_9H_7^-$ , Ind), ou ainda outros ligantes, através da eliminação desses ligantes com unidades de alqueno. Essa transformação resulta em catalisadores quirais, capazes de ajustar a estereoquímica do substituinte polimerizado, tais como propileno [39, 40]. Dependendo da natureza do catalisador, polímeros atáticos, isotáticos, sindiotáticos ou hemitáticos podem ser produzidos, graças principalmente à simetria e à esfera de coordenação do metal de transição. O controle da taticidade é importante já que afeta o comportamento de cristalização e as características térmicas das poliolefinas obtidas [41].

Os catalisadores metalocênicos caracterizam-se por apresentar (i) alta atividade catalítica (10 - 100 vezes maior que dos sistemas Ziegler-Natta clássicos), (ii) produção de polímeros estereo-específicos e (iii) polímeros com distribuição estreita de massa molar e com melhores propriedades ópticas e mecânicas que aqueles produzidos por catalisadores Phillips e Ziegler-Natta, porém são difíceis de ser processados, especialmente em altas massas molares [42].

As plantas industriais operam com catalisadores Ziegler-Natta [41, 43]. Os catalisadores metalocenos homogêneos têm limitações nas plantas industriais porque: (i) requerem altas razões MAO/metaloceno para ativação do catalisador e para apresentar uma atividade adequada ao emprego industrial, o que acarreta em custos elevados; (ii) altas concentrações de MAO geram resíduos de alumínio no polímero, podendo afetar algumas propriedades do polímero, introduzindo uma etapa de purificação no processo de produção [32, 34]; (iii) requerem o uso de grandes quantidades de solvente para polimerização em solução; e (iv) o polímero obtido sob a forma de pó fino aumenta a viscosidade e causa o fenômeno de *fouling*, produzindo um material aglomerado nas paredes do reator [42, 44].

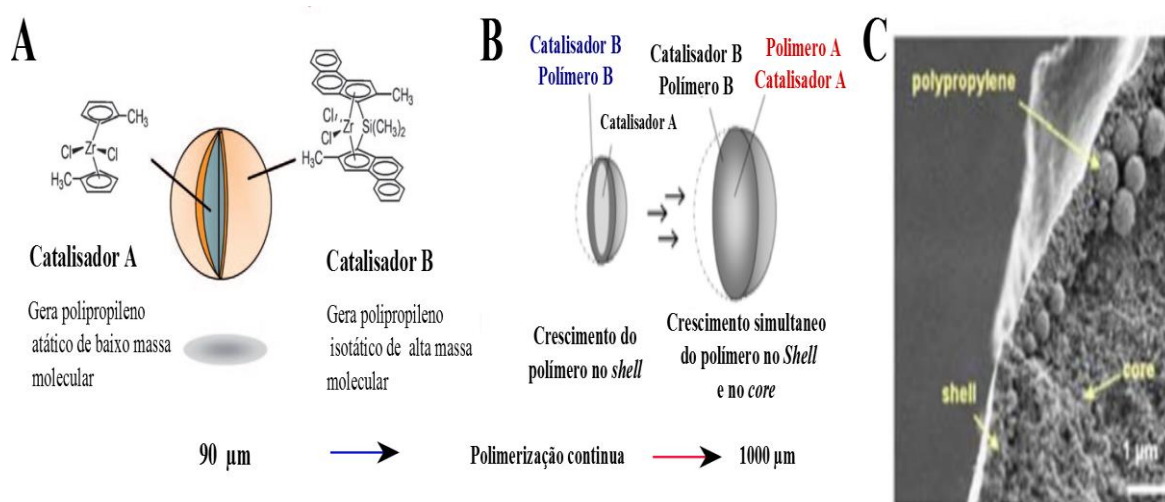
Para que os metalocenos possam ser utilizados nas plantas atuais existentes, esses necessitam serem heterogenizados sobre um suporte também insolúvel no meio de reação [44]. O catalisador imobilizado no suporte deve dispor de interações eletrônicas e de fatores estéricos que possam favorecer: (i) elevada atividade catalítica; (ii) resistência à



degradação térmica; (iii) geração de polímeros de maior massa molar e distribuição de massa molar relativamente larga; (iv) redução da susceptibilidade às reações de desativação do catalisador; e (v) produção de partículas de polímero com forma e tamanho adequados aos processos industriais [45, 46].

Os metallocenos suportados têm deficiências nos processos industriais devido à: (i) baixa atividade catalítica, devido ao efeito estérico desempenhado pelo suporte (que funciona como um ligante volumoso), que dificulta o acesso ao metalloceno imobilizado, tanto pelo MAO quanto pelo monômero [40, 47, 48]; (ii) controle na distribuição de massa molar (estreita) inadequada às condições de processamento comumente empregadas; e (iii) possibilidade de ocorrer reações de desativação do catalisador metallocênico potencialmente ativo devido à formação de um composto de zircônio não passível de ativação pela adição do cocatalisador ou mesmo decomposição do complexo metallocênico com eliminação dos ligantes da superfície do suporte [49].

Dentre as tentativas para o controle e aumento da polidispersidade, pode-se citar as sínteses de catalisadores híbridos com dois domínios catalíticos [31, 50, 51]: Ziegler-Natta/metalloceno, Ziegler-Natta/não metallocenos, metallocenos/metallocenos e não metallocenos/metallocenos, como é ilustrado na Figura 1.



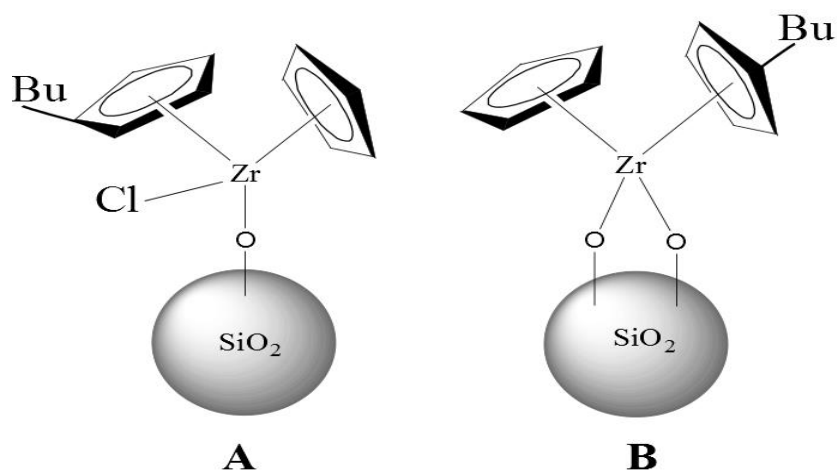
**Figura 1.** (A) Distribuição espacial dos catalisadores para (B) para obter polipropileno atático e isotático a partir de um suporte híbrido com dois domínios catalíticos. (C) Imagem de SEM depois de 15 min de polimerização [51].

O suporte deve atuar de forma funcional tanto para a cinética de ativação como para de polimerização, através de um ambiente de imobilização funcional formado pelo suporte e pelas estratégias de imobilização. É importante que a sinergia entre o suporte e

o metaloceno ofereça características como (i) preservação da integridade do metaloceno, (ii) permanência do metaloceno no suporte durante a polimerização, (iii) distribuição homogênea do metaloceno sobre a partícula do suporte, (iv) acesso do metaloceno ao MAO e ao monômero, (v) ativação do complexo em concentrações reduzidas de MAO, (vi) geração de sítios de alta atividade catalítica e (vii) controle da reatividade dos sítios gerados ao longo da polimerização. Além disso, o suporte também atua como transportador e molde (*template*) para a formação de partículas do produto, uma vez que a forma dos suportes é replicada durante a polimerização [44, 52]. Por razões de transporte e processamento, é desejado que as partículas de olefinas sejam de alta densidade e esféricas, de tamanho 0,5 - 3  $\mu\text{m}$ , que facilita processamento em uma extrusora ou em um reator de filme de sopro (*film blowing*) [53]. Por razões econômicas, o controle da morfologia dos produtos deve ser obtido durante o próprio processo de polimerização, já que reduz significativamente os custos de transporte [31, 49].

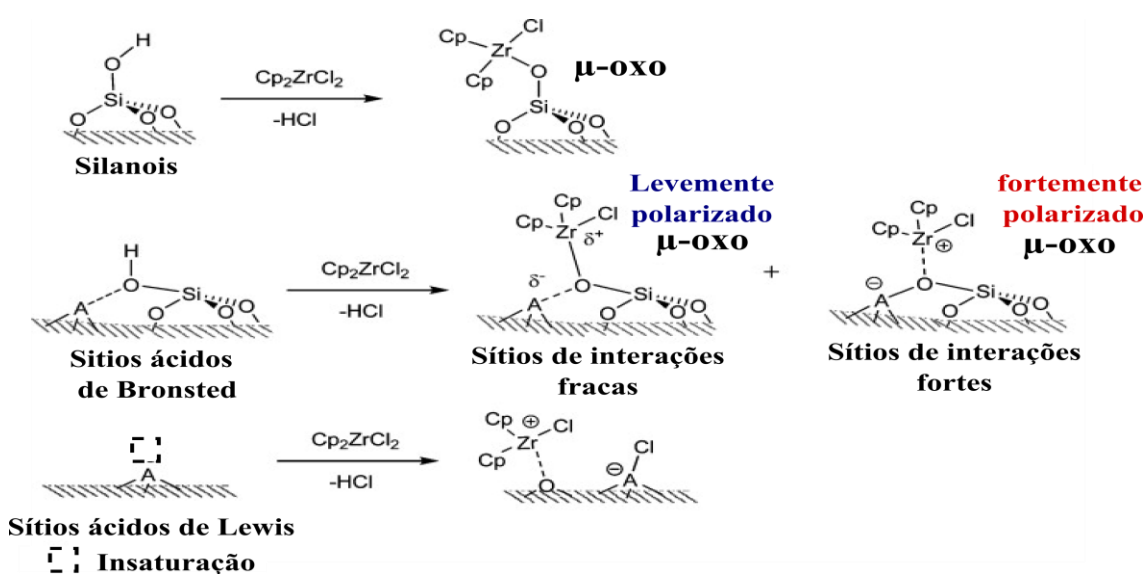
O desenvolvimento de novos suportes é dirigido pelos processos aplicados nas plantas industriais de produção já existentes. Diferentes tipos de materiais têm sido usados como suportes na imobilização de metalocenos. Dentre os sólidos inorgânicos podem-se citar a sílica ( $\text{SiO}_2$ ), o óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), as zeólitas (aluminosilicatos), e os compostos de magnésio (cloreto ( $\text{MgCl}_2$ ), óxido, fluoreto). Os suportes também podem ser de origem orgânica (Dorresteijn *et al.* [54] e Lei *et al.* [55]) e mesmo híbridos (Diesing *et al.* [51]).

A sílica é um dos suportes mais utilizados para metalocenos: são sólidos amorfos que apresentam uma leve acidez de Brønsted e área específica entre 150 -700  $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , com diâmetro médio de poros de 25 nm. As sílicas estão formadas por partículas primárias (10 - 100 nm) que agregam e formam partículas micrométricas porosas (10 -50  $\mu\text{m}$ ) que são usualmente empregadas na polimerização. Poros largos e áreas específicas elevadas são importantes para obter uma melhor dispersão do catalisador/MAO, reduzindo também os efeitos de difusão e, por conseguinte, melhorar a atividade. Os suportes são submetidos a tratamento térmico sob vácuo, para a dessorção da água (fisicamente adsorvida) e desidroxilação da superfície, tornado relevante a presença de grupos siloxano na superfície que são reativos e interagem com os metalocenos. Dependendo da temperatura de pré-tratamento pode se ter uma superfície de sílica com diferentes teores de grupos silanóis, o que pode, por sua vez, gerar espécies mono- ou bidentadas (Esquema 3), essas últimas, inativas na polimerização [56].



**Esquema 3.** Estrutura do complexo metalocênico suportado: (A) uma espécie [31] monodentada e espécie bidentada (B) [56].

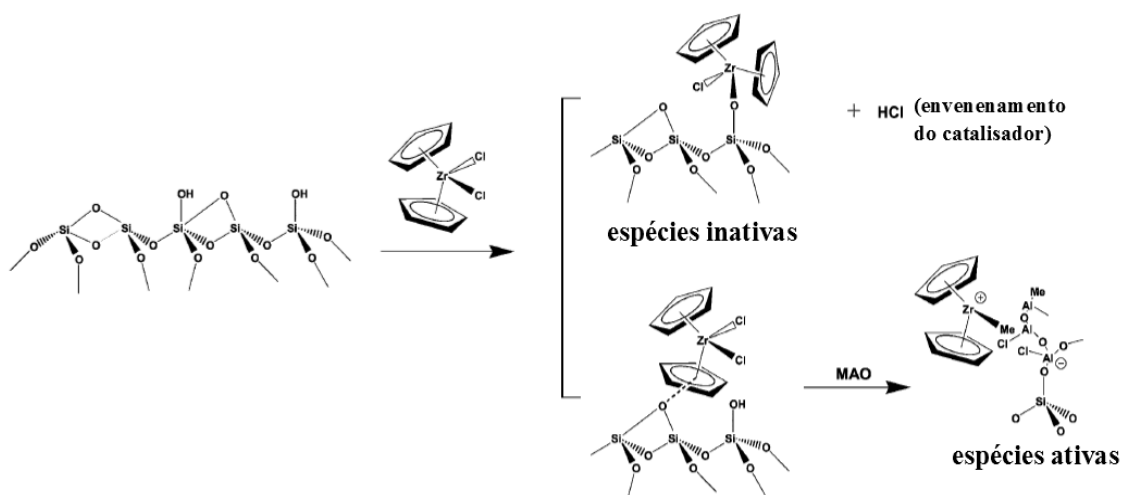
De acordo com o modelo proposto por Campos *et al.* [57], as atividades de polimerização dependem do equilíbrio entre os sítios ácido de Lewis, que favorecem a formação de espécies catiônicas ativas e os sítios ácidos de Brönsted fracos, que geram espécies  $\mu$ -oxo menos propensas à ativação. Os sítios de Brönsted fracos geram uma pequena carga de separação na ligação Zr-O, mas não é suficiente para originar as espécies catiônicas ativas. Com sítios de Brönsted fortes, a deslocalização da carga negativa retira a densidade eletrônica da ligação  $\mu$ -oxo, criando uma espécie muito mais polarizada e eletrofílica. Embora, nenhuma das espécies representadas no Esquema 4 seja ativa por si só, já foi proposto que as espécies  $\mu$ -oxo podem ser ativados em presença de MAO [58, 59].



**Esquema 4.** Modelos de interação do metaloceno  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  com espécies presentes numa superfície de sílica ácida (A: elemento ácido) [57, 60].

O desempenho de um metaloceno suportado é uma função da natureza das espécies ativas formadas, o que depende da natureza do suporte, dos tratamentos nele aplicados, do método e das condições de imobilização do complexo de metal de transição e das condições experimentais na polimerização [34, 42]. Entre os métodos de heterogeneização do suporte encontra-se:

(i) Heterogeneização direta do metaloceno no suporte, ou seja, suporte/metaloceno/MAO. Trata-se de um método de impregnação e adsorção física sobre o suporte, na qual a superfície do suporte de sílica é submetida a um tratamento térmico para a desidroxilação (vide Esquema 5). Trata-se de uma das rotas mais importantes de preparação de catalisadores suportados reportados na literatura [58, 59, 61-63]. Catalisadores gerados por essas rotas apresentam baixa atividade em relação ao sistema homogêneo devido à: (i) limitada difusão do MAO ou monômero ao metaloceno imobilizado [64]; (ii) formação de poucos sítios aptos à polimerização; e (iii) ligação inadequada entre metaloceno e suporte. Podem existir efeitos estéricos do suporte (ligante volumoso) ou decomposição do complexo metalocênico com eliminação dos ligantes com sítios específicos da superfície do suporte [32, 42, 59]. Suportes de caráter ácido ( $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$ , zeólitas [49], etc) têm sido sintetizados para gerar catalisadores ativos em ausência de MAO ou baixas concentrações, mas atividade é baixa porque não favorece a reação de inserção consecutiva de olefinas na cadeia do polímero. A massa molar do polímero obtido é maior devido ao decréscimo das reações de terminação e a atividade catalítica é menor ao catalisador homogêneo, por causa da redução de sítios ativos e de metilas reativas para ativação do catalisador.



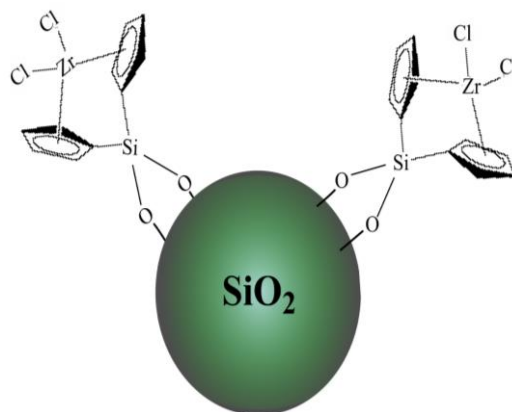
**Esquema 5.** Heterogeneização do metaloceno sobre sílica pré-tratada termicamente e depois a ativação do catalisador com o MAO [65, 66].

- (ii) Heterogeneização do metaloceno sobre suporte previamente funcionalizado: suporte/MAO (TIBA<sup>2</sup> ou TEA<sup>3</sup>)/metaloceno [59, 67], por exemplo. Trata-se de um método indireto, em que a interação do suporte com o catalisador é mediada pelo MAO (ou por um alquilaluminio) [68, 69]. Essa rota apresenta as seguintes limitações: problemas de lixiviação do metaloceno para o meio racional durante a polimerização em lama ou em massa e não é aplicável a processo em fase gás. Se o pré-tratamento do suporte é com cargas elevadas de MAO pode obstruir os poros do suporte de sílica e levar à fixação do metaloceno só na superfície externa do suporte. A vantagem é que muitos dos sistemas desenvolvidos por essa rota são ativos sem a necessidade de MAO externo (suplementar) ou necessitam de menores teores de MAO no reator para a polimerização.
- (iii) Heterogeneização via síntese direta do metaloceno: O metaloceno é ligado covalentemente com a superfície do suporte através de seu ligante. O complexo de metal de transição é sintetizado diretamente sobre o suporte através grupos funcionais presentes na superfície, isto é: SiO<sub>2</sub>/metaloceno/cocatalisador [70, 71]. Este método é muito atraente porque promove forte ligação química entre o suporte e metaloceno gerado: os grupos silanóis proporcionam sítios de fixação dos ligantes que posteriormente serão

<sup>2</sup> TIBA: Triisobutilalumínio

<sup>3</sup> TEA: Trietilalumínio

metalados, gerando o metaloceno diretamente sobre a superfície da sílica (Esquema 6) [70]. Isso garante uma redução na taxa de lixiviação do complexo, evitando a obstrução do reator. Essa rota promove alta reatividade e relativa redução de impedimentos estéricos sobre o centro metálico, já que os centros ativos encontram-se mais expostos na superfície.

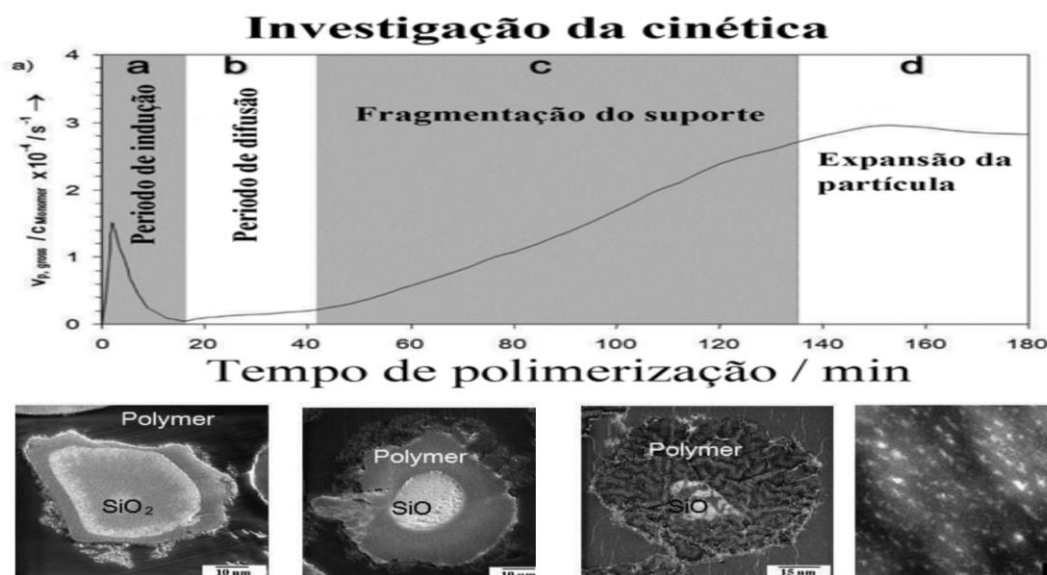


**Esquema 6.** Metaloceno sintetizado in situ, ligado covalentemente sobre o suporte [70].

- (iv) Heterogeneização de metalocenos por encapsulamento [72]: síntese do suporte é pelo método sol-gel não hidrolítico, na qual dentro da rede do óxido (por exemplo,  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ;  $\text{SiO}_2\text{-WO}_3$ ) formada, o complexo fica retido entre as partículas primárias por efeitos estéricos, sem necessidade de ligação química covalente entre ambos [73, 74]. As características do complexo são preservadas, maior estabilidade térmica, menor susceptibilidade à desativação, concentrações reduzidas de MAO ( $\text{Al/Zr} = 50 - 500$ ) e boa atividade catalítica.
- (v) Heterogeneização de metalocenos in situ: A sílica é pretratada com MAO. A imobilização do metaloceno é realizada diretamente no reator. O sítio ativo é formado pela reação do metaloceno em solução com o MAO suportado e depois em presença do monômero, o sítio ativo passa a polimerizar. A quantidade do metaloceno adicionado é limitada pela máxima adsorção possível no suporte. Este método é restrito ao processo de polimerização em lama (*slurry*) [75, 76].

O controle do processo de fragmentação dos agregados de micropartículas é uma das preocupações principais para processos industriais de polimerização [31, 45, 46, 77]. Se a fragmentação ocorre muito cedo durante a polimerização, apenas materiais macios e

muitos pequenos são obtidos, pois não há efeito de replicação [77, 78]. Por outro lado, se a fragmentação é demasiada lenta, os fragmentos dos suportes não serão suficientemente pequenos para evitar efeitos de dispersão [45, 79].



**Figura 2.** Investigação da cinética da polimerização de etileno por  $(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$  suportado sobre sílica [45].

De acordo com Ronko *et al.* [80] e outros estudos [38, 46, 66, 79], o comportamento de fragmentação e polimerização dos catalisadores é dependente do tipo de catalisador e da natureza do suporte. Nos suportes de sílica, o processo de fragmentação é camada por camada (*layer by layer*), ou seja, o processo inicia desde a camada mais externa e lentamente procede em direção à mais interna. Pode acontecer uma fragmentação incompleta, mas também um período de indução atrasando o processo de polimerização. Na etapa inicial, uma camada de poliolefina cristalina densa é formada sobre o suporte de sílica e resulta em uma barreira de difusão para o monômero (Figura 2). Somente após um determinado tempo de reação, a camada se rompe, e subsequentemente, microcanais são gerados e abrem caminho para os sítios ativos internos que depois proporcionaram a fragmentação completa do suporte [81].

Na polimerização homogênea, o monômero é capaz de alcançar o catalisador em todas as direções. No caso de suportado, o catalisador é parcialmente protegido pelo suporte rígido [40, 45, 46, 48]. Além disso, a rede porosa do suporte tem efeito sobre a microestrutura do polímero. A rigidez da superfície inorgânica afeta a conformação de sítios cataliticamente ativos e, portanto, diminui o estereocontrole em casos de

polimerizações de  $\alpha$ -olefina mais elevados e pode mostrar diferente estereoselectividade do que aqueles em meios não confinados [40, 64, 82-84]

É esperado que a imobilização do complexo metalocênico diminua os processos de desativação bimolecular e que se obtenham sítios ativos mais estabilizados. Neste contexto, muitos estudos têm sendo desenvolvidos em torno das rotas de heterogeneização de catalisadores metalocênico. A Tabela 1 apresenta algumas das tendências de pesquisa para a imobilização de complexos metalocênicos em sílica no período 2014 ao 2016, realizada no banco de dados do *Scopus* ([www.scopus.com](http://www.scopus.com)), restringindo-se às palavras-chaves: *metallocene*, *silica*, *supported metallocene* e *polyethylene* (excluindo-se *non-metallocene* e *post-metallocene*).



**Tabela 1.** Exemplos de estratégias de imobilização de metallocenos em sílicas, pesquisadas a partir do 2014 - 2016.

Catalisador	Suporte	Método de preparação	Comentários	Ref.
$(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	Sílica PQ 3030	Impregnação  Sílica/MAO/ $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$  Sílica/ $n\text{BuSnCl}_3$ /MAO/ $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	Reações de polimerização de etileno, do copolímero etileno-1-hexeno com cada um dos catalisadores; Múltiplos sítios ativos e a cinética de cristalização de polímeros foram modeladas; Cinco espécies ativas distintas foram previstas; Parâmetros de cristalização foram correlacionados com as características do polímero, que foram influenciadas pela multiplicidade do catalisador; Mw: 74,4 – 80,3 kg.mol <sup>-1</sup> e Mw/Mn: 3,5 - 3,8.	Atiqullah <i>et al.</i> 2014 [83]
$\text{rac-Et}(1\text{-indenyl})_2\text{ZrCl}_2$	Davisil 643 Sylopol-948 (Grace)	<i>Grafting</i>  Sílica/MAO/ $\text{rac-Et}(1\text{-indenyl})_2\text{ZrCl}_2$	O polietileno cresceu como nanofibras de diâmetro 30-50 nm a partir da superfície da sílica; Nenhuma fragmentação das partículas foi observada sobre suporte de sílica onde nanofibras de polímero crescem apenas a partir da superfície externa; Propriedades de polímeros foram pouco afetadas pelo processo; Atividade: 5100 - 8500 kgPE.molZr <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> , Mw: 107 - 109 kg.mol <sup>-1</sup> e Mw/Mn: 2,3 - 2,6.	Lee <i>et al.</i> 2014 [85]
$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$	Sílica sintetizada pelo sol-gel não hidrolítico	Impregnação do catalisador ou com MAO Encapsulamento de TEA, TMA e MAO	Os catalisadores encapsulados não foram ativos na faixa de Al/Zr de 250-500. Mw dos polietilenos obtidos pelo cocatalisador encapsulado foi menor que a dos polímeros obtidos na polimerização homogênea. Mw/Mn aumentou em presença do cocatalisador encapsulado; Atividade: 372 - 503 kgPE.molZr <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> , Mw: 6638 – 65098 Da e Mw/Mn: 3,2 – 4,8.	Caresani <i>et al.</i> 2014 [73]
$\text{ZrCl}_4$ $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$	Sílica gel	Via síntese direta do metalloceno (i) e impregnação (ii)  Sílica/ $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$	Dois catalisadores $\text{SiO}_2/\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ foram preparados: (i) por ligações químicas a partir de $\text{SiO}_2/\text{SiCl}_4/\text{Cp}/\text{ZrCl}_4$ ; (ii) $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ adsorvido na sílica; O catalisador (i) mostrou maior atividade catalítica que o metalloceno imobilizado no suporte; Atividade: (i) 4500 kgPE.molZr <sup>-1</sup> .2h <sup>-1</sup> e (ii) 3500 kgPE.molZr <sup>-1</sup> .2h <sup>-1</sup> ; Mw/Mn: (i) 3,21 e (ii) 3,47.	Majdoub <i>et al.</i> 2015 [86]

Catalisador	Suporte	Método de preparação	Comentários	Ref.
$(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	Sílica PQ 3030	Impregnação Sílica/ $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ / MAO/ $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	A propriedades térmicas do copolímero 4-metil-1-penteno foram comparadas com o polietileno; Para um ânion MAO definido, maior energia de ativação ( $E_a$ ) foi previsto como um pré-requisito para alcançar maior cristalinidade. Isto significa que a cristalização mais lenta aumentou a cristalinidade, melhorando a estrutura da cadeia do polímero; Atividade: (i) $54,55 \text{ gPE.g Cat}^{-1}.\text{Zr}^{-1}.\text{2h}^{-1}$ ; $M_w$ : $223,37 \text{ g.mol}^{-1}$ ; $M_w/M_n$ : 1,54.	Atiqullah <i>et al.</i> 2016 [87]
$(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	Sílica Sylopol-948 (Grace)	<i>Grafting</i> Sílica/MAO/ $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ Sílica/MAO/ $i\text{Bu}_3\text{Al}$	Polímero com concentração de monômero (2,7 – 4,3 %) exibiram uma distribuição de composição química bimodal. Entretanto, os copolímeros etileno-1-hexeno com ( $\leq 2,7$ % mol) e de hexano ( $\geq 7,6$ % mol) mostraram uma distribuição monomodal do comonômero; Atividade: (i) $184 \text{ gPE.gSiO}_2$ ; $M_w$ : $102 \text{ g.mol}^{-1}$ ; $M_w/M_n$ : 2,2.	Karbach <i>et al.</i> 2016 [88]
$(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	Sílica Sylopol-948 (Grace)	<i>Grafting</i> Sílica/MAO/ $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	A temperatura de dehidroxilação (200, 450 e 600 °C) afeta a atividade, a morfologia do polímero e a $M_w/M_n$ ; Fibras grossas de polietileno de alta densidade (HDPE) foram obtidas no processo em lama ( <i>slurry</i> ), entretanto o processo em fase gás não obteve essas fibras; Maior atividade catalítica no processo em fase gás; Atividade: $1198 \text{ gPE.gCat}^{-1}$ , $M_w$ : $127,5 \text{ Kg/mol}$ e $M_w/M_n$ : 2,2.	Bashir <i>et al.</i> 2016 [89]
$(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	Sílica PQ 3030	Impregnação Sílica/MAO/ $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	Os efeitos tais como camada limite hidrodinâmica (HBL), a estrutura do ânion MAO, o impedimento estérico do comonômero foram avaliados nas reações de polimerização homogênea e heterogênea de etileno e nas copolimerizações com 1-hexano e 4-metil-1-penteno; A ruptura eventual e parcial das cadeias do polímero foi modelada usando as equações de Flory e de Gibbs-Thompson; Atividade: $46,36 \text{ gPE.gCat}^{-1}.\text{hr}^{-1}$ , $M_w$ : $318,574 \text{ g/mol}$ e $M_w/M_n$ : 1,58.	Adamu <i>et al.</i> 2016 [90]

De acordo com a Tabela 1, as sílicas obtidas pelo processo sol-gel são os suportes mais utilizados para imobilização de catalisadores. Os principais métodos de imobilização de metalocenos mais empregados são a heterogeneização direta do catalisador no suporte, ou seja, suporte/metaloceno/MAO e a heterogeneização do metaloceno sobre suporte previamente funcionalizado (suporte/MAO/metaloceno) com o MAO, participando da heterogeneização como um composto intermediário na imobilização no suporte. De forma geral, sílicas mesoporosas tais como Sylopol-948, PQ 3030, Davisil 643, entre outras são os suportes mais estudados para a imobilização de catalisadores porque oferecem área específica elevada, forma e distribuição de tamanho dos poros uniformes, os quais são propriedades importantes para a imobilização e estabilidade de sítios ativos e alta produtividade de polímeros.

### 1.3. FOTOCATALISADORES À BASE DE $\text{TiO}_2$

A União Internacional da Química Pura (IUPAC) define o termo fotocatalise como uma reação catalítica induzida pela luz, que acarreta a absorção da luz por um catalisador ou um substrato. Nesse caso, o catalisador envolvido é definido como uma substância que possa produzir as transformações químicas dos participantes da reação e as reações redox sobre as moléculas, as quais são ativadas pela geração do par elétron-buraco na superfície do catalisador a partir de uma irradiação de luz acima do *band gap* do catalisador [91].

Recentemente, a fotocatalise heterogênea é reconhecida como um “processo verde” amigável com um ambiente e tem sido explorada: (i) na degradação de poluentes persistentes, tais como fármacos, corantes, pesticidas; (ii) na geração de hidrogênio ( $\text{H}_2$ ); (iii) purificação da água e outras aplicações, entre outras.

Poluentes orgânicos persistentes (POPs), decorrentes de alguns processos industriais, são um dos mais sérios problemas relacionados à poluição da água. Tais poluentes têm causado várias complicações de saúde para os seres humanos, tais com dores de cabeça, reações alérgicas e irritação na pele [92]. Para o tratamento de poluentes orgânicos, os processos convencionais usualmente envolvem a coagulação, a adsorção em carvão ativado, a floculação e a ultrafiltração. Entretanto, estas técnicas não são 100% efetivas para remoção de POPs de matrizes ambientais, são caras e geralmente não destroem os

poluentes. Elas simplesmente transferem o poluente da fase líquida para a fase sólida, a qual requer um tratamento adicional [93].

Nos últimos anos, os processos de oxidação avançados (POAs) se tornaram uma alternativa aos métodos convencionais. Os processos oxidativos avançados são baseados na produção química, fotoquímica e fotocatalítica de radicais hidroxilas ( $\text{OH}\cdot$ ), que agem como agentes de oxidação fortes. Tais processos vêm comprovando ser uma alternativa promissora aos tratamentos convencionais de águas residuais devido, principalmente, a uma significativa redução de custo operacional [94]. Neste contexto, a degradação de poluentes orgânicos por fotocatalise heterogênea com catalisadores baseados em titânia, é uma das aplicações dos POA com maior êxito para degradação de poluentes recalcitrantes em águas residuais, em condições ambientais [95].

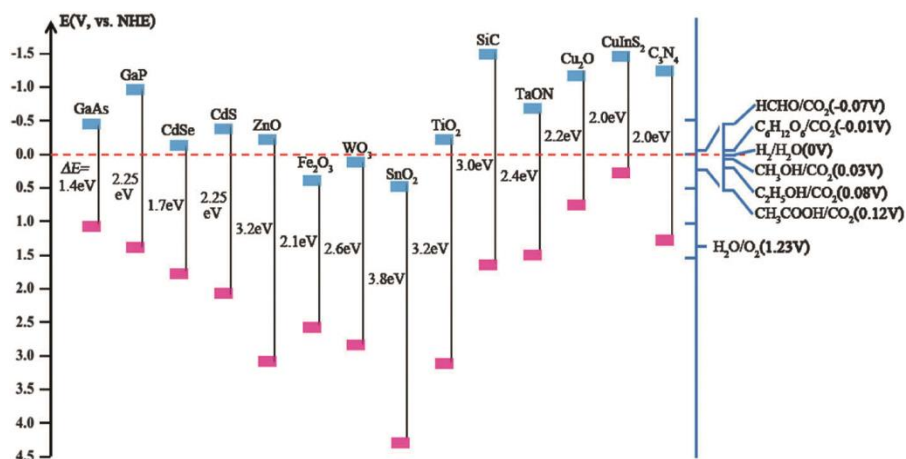
Por outro lado, a geração de hidrogênio como uma energia limpa tem surgido como alternativa para substituir os combustíveis fósseis e resolver, ao menos em parte, os problemas ambientais. Nesse sentido, a separação fotocatalítica da água tem se convertido numa abordagem promissora para converter diretamente a energia solar em energia através da produção de  $\text{H}_2$ , a partir da água. A água e a luz solar são naturalmente abundantes. Portanto, o processo fotocatalítico, para produzir  $\text{H}_2$  a partir da  $\text{H}_2\text{O}$ , pode ser viável [20, 96]. Atualmente, o hidrogênio é principalmente obtido através da reforma do vapor de metano [25].

Em condições degaseificadas (isto é sem presença de  $\text{O}_2$ ) é possível a fotogeração de hidrogênio a partir da água utilizando reagentes de sacrifício, tais como álcoois (metanol, etanol, isopropanol, etc), trietanolamina [96], ácido cloroacético e, dinucleótido de dihidronicotinamida e adenina (NADH) [97]. Esses reagentes de sacrifício são facilmente oxidados, incrementam o tempo de vida dos fotoelétrons, atuam como doadores de elétrons, são muito eficientes como sequestradores de buracos (*hole scavengers*) e incrementam a taxa de produção de  $\text{H}_2$ , em comparação com a reação empregando água pura [98]. As lacunas fotogeradas irreversivelmente oxidam esses agentes ao invés da água [99].

Os processos fotocatalíticos dependem de diversas condições experimentais, tais como intensidade de luz da lâmpada, pH da solução, concentração do catalisador, concentração do reagente de sacrifício, concentração do poluente, presença de oxidantes

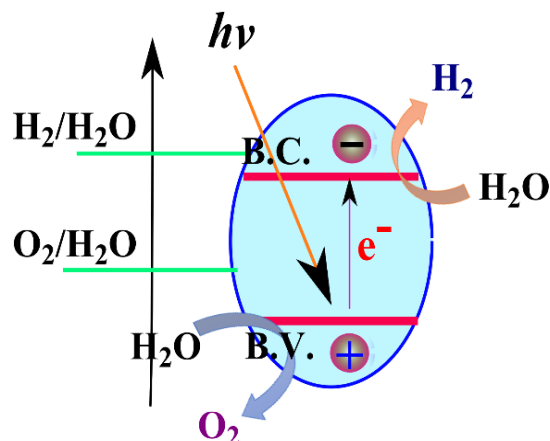
auxiliares ( $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{O}_3$ ) e temperatura. Além disso, a quantidade de metal empregado como dopante no catalisador tem influência também na fotocatalise [96, 100].

Entre os catalisadores semicondutores, tais como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{SnO}_2$ , o  $\text{TiO}_2$  é um que mais se sobressai devido a sua alta atividade, estabilidade química, não toxicidade e pelo baixo custo [20]. Semicondutores ( $\text{CdS}$ ,  $\text{CdSe}$ , etc.) com energia de *band gap* estreito podem absorver energia solar em uma larga faixa espectral, porém podem sofrer fotocorrosão durante a fotocatalise [96, 101]. Por outro lado,  $\text{WO}_3$  tem um pequeno  $E_g$  de 2,6 eV, que poderia, teoricamente, utilizar 12% da luz solar. No entanto, a sua banda de condução não é suficientemente negativa para a redução de água.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tem um  $E_g$  menor (2,1 eV) que pode absorver comprimentos de onda maiores e utilizar o espectro solar mais eficientemente. No entanto, um dos principais desafios é que a posição da borda da banda de condução é distante do potencial padrão ( $E^\circ$ ) do par  $\text{H}^+/\text{H}_2$  [102]. Os fotocatalisadores à base de  $\text{TiO}_2$  podem incrementar a atividade fotocatalítica. Por outro lado, catalisadores livres de metal, como carbeto de silício ( $\text{SiC}$ ) têm sido investigados [103]. No Esquema 7 estão representadas as posições do  $E_g$  de vários semicondutores, com os seus respectivos potenciais redox.



**Esquema 7.** Valores de  $E_g$  (eV) e posição da banda de condução (BC) e banda de valência (BV) para vários semicondutores em  $\text{pH} = 0$ , vs. eletrodo normal de hidrogênio (ENH). O esquema foi tomado das referências [102, 104].

Na reação fotocatalítica, os elétrons excitados pela energia dos fótons incidentes, que saltam para a banda de condução do fotocatalisador, migram para a interface e podem ficar disponíveis para participar nas reações de redução. Os buracos gerados na banda de valência, pelos elétrons que foram excitados, podem ficar disponíveis para as reações de oxidação. O Esquema 8 ilustra o processo descrito.



**Esquema 8.** Geração do par elétron/buraco a partir da fotoexcitação e as respectivas reações de redução e oxidação da água.

A atividade fotocatalítica de semicondutores à base de  $\text{TiO}_2$  é fortemente afetada por sua morfologia (forma e tamanho), porosidade e características texturais [20, 105]. Recentemente, nanopartículas de metais, por exemplo Pt [98], Au [99], utilizadas como cocatalisadores têm sido depositadas sobre estruturas de  $\text{TiO}_2$ . A eficiência fotocatalítica desses sistemas pode estar comprometida pela quantidade de metal empregado para dopar as partículas de  $\text{TiO}_2$ , porque um excesso de metal é capaz de atenuar as reações fotoquímicas como resultado do bloqueio na superfície do  $\text{TiO}_2$  [98]. Por isso, têm-se estudados métodos alternativos para controlar e homogeneizar a carga de metais sobre semicondutores, tais como *sputtering*<sup>4</sup> [98], electrodeposição química de vapor [97, 106] e *electrospinning*<sup>5</sup> [103].

Uma das grandes limitações do  $\text{TiO}_2$  é sua energia de *band gap* larga (3,2 – 3,0 eV). Devido a isso, somente radiação UV pode ser usada para produção de  $\text{H}_2$ . Aproximadamente 5% de radiação solar é luz UV, em relação a 46% de luz visível, o que restringe o uso de luz visível e limita a eficiência de geração de  $\text{H}_2$  a partir de luz solar [96, 99]. Para produção de  $\text{H}_2$  a partir de luz visível, os fotocatalisadores devem ter posições de banda e energia de *band gap* adequadas ( $1,23 < E_g < 3,0$  eV) [96].

Neste contexto, diferentes estratégias têm sido adotadas para expandir a foto-resposta na região visível e portanto melhorar a eficiência fotocatalítica: (i) variação do tamanho

<sup>4</sup> *Sputtering* ou pulverização catódica é uma técnica de deposição de filme finos, em que a superfície de um material sólido é bombardeada por átomos ou íons com energias de alguns eV ou KeV.

<sup>5</sup> *Electrospinning* ou eletrospiação é uma tecnologia de fabricação de nanofibras poliméricas através da aplicação de um campo elétrico forte à solução de polímero.

das nanopartículas; (ii) dopagem com íons de metal/não metal; (iii) acoplamento de TiO<sub>2</sub> com semicondutores de menor *band gap*; (iv) imobilização de um metal sobre nanopartículas de óxido metálico [99]; (v) sensibilização espectral usando corantes ou polímeros, tais como Eosina Y e Riboflavina [96]; e (vi) uso de moléculas orgânicas como doadoras e aceptoras de elétrons, como por exemplo o dinucleótido de dihidronicotinamida e adenina [97, 106]. Alguns exemplos dessas estratégias são óxido de grafeno/TiO<sub>2</sub> [20], Ag/TiO<sub>2</sub> [107] e líquidos iônicos/TiO<sub>2</sub> [105].

Entre os outros semicondutores, o silício é um dos materiais mais baratos, mais abundante e importante, e tem sido potencialmente aplicado para células solares [108] devido a sua estabilidade, não toxicidade, existência de infraestrutura para produção em grande escala, além da possibilidade de ajustar o limiar da banda [109]. Além disso, um pré-requisito para um semicondutor atuar como fotocatalisador é apresentar uma eficiente separação de cargas sob excitação da luz. Os elétrons e os buracos gerados devem alcançar a superfície para facilitar as reações de oxidação correspondentes. O silício tem um *band gap* de 1,12 eV: efetivamente absorve luz solar, mas a máxima energia da banda de valência torna termodinamicamente impossível sua participação na oxidação da H<sub>2</sub>O. Para resolver esse problema, semicondutores heterogêneos capazes de modificar a energia da banda de valência têm sido investigados [108]. Alguns exemplos são, compósitos de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> [25], Ru/SiO<sub>2</sub>, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> [97], nanofibras de SiC [103], sílica porosa [110], nanofios de Cr/Si [109], nanopartículas de B/SiO<sub>2</sub> [24].

O uso de nanopartículas tem adquirido importância e sua aplicação tem se expandido em diferentes áreas como catálise, medicina e alimentos. No contexto da fotocatalise, as propriedades das nanopartículas são distintamente diferentes de materiais de maior dimensão, devido a três diferenças principais: (i) a razão área da superfície/volume; (ii) o efeito do confinamento quântico<sup>6</sup>; e (iii) as interações eletrodinâmicas melhoradas.

---

<sup>6</sup> O efeito de confinamento quântico é essencialmente devido às mudanças na estrutura eletrônica que ocorrem pela influência direta da escala de tamanho sobre a estrutura de bandas de energia de um determinado material, um fenômeno que resulta do aprisionamento de elétrons e buracos em partículas com dimensões na escala nanométrica, que varia de acordo com o material. Tais efeitos se tornam importantes quando a dimensão da partícula se aproxima, ou é menor que o raio de Bohr do éxiton, fazendo com que as propriedades do material sejam dependentes do tamanho.

Entre as razões que têm motivado trabalhar com nanomateriais em fotocatalise se destacam: (i) possibilidade de existir um contato íntimo entre a espécie catalítica e o reagente ou poluente, pois o caminho de difusão dos elétrons/buracos é menor que 10 nm, antes que eles se recombinem [111]; (ii) melhoria na adsorção de moléculas [95]; (iii) a energia de *band gap* nas nanopartículas dos semicondutores é determinada pelo seu tamanho devido ao efeito do confinamento quântico [112]. Por exemplo, o  $E_g$  atinge valores de 2,7 a 1,2 eV para nanopartículas de Si com diâmetros de 1 a 9 nm [110]; (iv) as nanopartículas apresentam elevada razão superfície/volume, de forma que existe uma grande quantidade de átomos superficiais em relação ao mesmo material na forma *bulk*. Átomos localizados na superfície apresentam maior energia que os átomos do *bulk*; e (v) o tamanho das nanopartículas pode ser ajustado e sua superfície pode ser modificada em nível atômico, o que os torna ideais em catálise heterogênea [24].

Na área de catálise heterogênea, as nanopartículas oferecem elevada área específica e aumentam a atividade catalítica, porém podem sofrer problemas de agregação. Para superar essa limitação tem se adotado como estratégia imobilizar as nanopartículas sobre suportes. De acordo com Yamada *et al.* [97] a principal desvantagem das nanopartículas metálicas é a falta de estabilidade, em parte devido à formação de aglomerados das nanopartículas metálicas, inclusive pela cobertura com moléculas orgânicas durante a produção fotocatalítico de  $H_2$ . Tal problema de aglomeração das nanopartículas de metal pode ser suplantado pela aplicação de nanopartículas de catalisadores sobre um suporte sólido, porque pode-se ajustar e controlar o crescimento das nanopartículas com a forma e tamanho desejado através da alteração da morfologia do suporte. Por exemplo, Yamada *et al.* [106] reportaram que as nanopartículas de Cu não suportadas mostraram menor eficiência na geração de  $H_2$  comparado com nanopartículas suportadas sobre sílica-alumina, provavelmente devido à fácil aglomeração das nanopartículas de Cu. A durabilidade de nanopartículas de Ru suportada sobre sílica foi melhorada em comparação às partículas de Ru livres [97]. Assim, a incorporação de partículas sobre suporte de óxidos pode prevenir a aglomeração das nanopartículas, e gerar uma maior fotoatividade catalítica.

Outra estratégia reportadas têm sido o uso de surfactantes, copolímeros em bloco, como por exemplo poli-(estireno metil metacrilato), para ajustar a morfologia do suporte e atingir melhor atividade fotocatalítica. De acordo com Shen *et al.* [109], entre os vários



métodos para a criação de características desejadas em silicone, em nano-escala, copolímeros em bloco já mostraram aplicações litográficas promissoras devido à relativa facilidade de se atingirem dimensões inferior a 50 nm, em uma, duas ou três dimensões (1D, 2D e 3D, respectivamente) com morfologias periódicas que podem ser facilmente conseguidas através de parâmetros ajustáveis e esquemas de processamento simples e de alto rendimento.

Durante a última década, vários materiais mesoporosos com composições distintas de nanopartículas e sistemas híbridos nanoestruturados complexos utilizando suportes de SiO<sub>2</sub> foram reportados para degradação da Rodamina B (RhB) por fotocatalise. Por exemplo, Chen *et al.* [113] propuseram um compósito mesoporoso fibroso caroço@dupla-casca de SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, obtido por *eletrospinning*. Wang *et al.* [114] usaram esferas de SiO<sub>2</sub> com a superfície modificada (~ 50 nm) como molde, como *templates*, com uma carga adicional de óxido de grafeno e nanopartículas de Au, a qual foi recoberta com uma camada de TiO<sub>2</sub>. Li *et al.* [115] prepararam microesferas de um compósito (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>@Pt, ~ 420 nm) com uma camada de SiO<sub>2</sub> entre o caroço magnético e a casca de TiO<sub>2</sub>. Zhang *et al.* [116] sintetizaram compósitos caroço-casca de Pt@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> (~120 nm).

A Tabela 2 ilustra um panorama dos estudos que estão sendo realizados em fotocatalise para degradação dos poluentes orgânicos persistentes, pesquisados a partir de 2015 e realizada no banco de dados do Scopus ([www.scopus.com](http://www.scopus.com)), restringido às palavras chaves: *silica, TiO<sub>2</sub>, photocatalysis, degradation, organic dyes, pollutants, treatment, and aqueous solutions*.

**Tabela 2.** Comparação de fotocatalisadores reportados na degradação de poluentes persistentes, pesquisadas a partir do 2015 - 2016.

Catalisador	Suporte	Método de preparação	Molécula alvo	Comentários	Ref.
Nanopartículas de SnO <sub>2</sub>	SBA-15	<i>Grafting</i> SBA-15/SnO <sub>2</sub>	Rodamina B (RhB)	Nanopartículas de SnO <sub>2</sub> formadas dentro dos poros da SBA-15; Morfologias diferentes do suporte, tais como fibra, anel e esférica foram sintetizadas e avaliadas na fotodegradação; A morfologia esférica foi a melhor em termos de degradação da RhB em solução; Um modelo matemático foi desenvolvido para descrever a difusão, adsorção e as etapas de reação na degradação da RhB.	Srinivasan <i>et al.</i> [117] 2015
Nanopartículas de prata Ag	Grânulos ( <i>beads</i> ) de quartzo organizados num leito empacado ( <i>packed bed</i> )	<i>Grafting</i> Ag/quartzo	Laranja de metilo; Azul de metileno; Cloreto de Rodamina B	A degradação dos corantes foi testada como um processo por etapas ( <i>batch</i> ) e um processo contínuo também; Taxa de degradação elevada dos corantes (0,7 gCorante.gAg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> ) foi atingido num sistema empacotado; Azul de metileno foi degradado continuamente por 40 h sem redução da atividade catalítica.	Zhou <i>et al.</i> [118] 2015
Nanopartículas de TiO <sub>2</sub>	SBA-15 (Sílica) Al-SBA-15 (Aluminossilicato)	Sol-gel <i>Grafting</i> SBA-15/ TiO <sub>2</sub> Al-SBA-15/TiO <sub>2</sub>	Metanol	Nanocatalisadores de TiO <sub>2</sub> forma preparados por impregnação (IWI) e por síntese direta (DS) na superfície dos suportes; O catalisador TiO <sub>2</sub> /SBA-15 mostrou um desempenho melhor que o P25 (comercial); A ordem de melhor fotoatividade sobre radiação da luz UV: TiO <sub>2</sub> /SBA-15(DS) > TiO <sub>2</sub> /Al-SBA-15 (IWI) > TiO <sub>2</sub> /SBA-15 (IWI) > P25.	Salameh <i>et al.</i> [119] 2015
Filmes de Fe-TiO <sub>2</sub>	Fibras óticas de quartzo ( <i>side-glowing optical fibers SOFs</i> )	Deposição hidrotérmica assistida (PAHD) SOFs /Fe-TiO <sub>2</sub>	Rodamina B (RhB)	5% de Fe:TiO <sub>2</sub> (razão molar) é um valor adequado para obter maior atividade sobre radiação de luz visível e ultravioleta; A adsorção e oxidação fotocatalítica da RhB pelo sistema Fe-TiO <sub>2</sub> /SOFs comportou-se de acordo ao modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood aparentemente com cinética de primeira ordem atingida em 0,5 h <sup>-1</sup> e 0,33 h <sup>-1</sup> sobre radiação da luz UV e visível, respectivamente.	Lin <i>et al.</i> [120] 2015

Catalisador	Suporte	Método de preparação	Molécula alvo	Comentários	Ref.
Ag@AgBr	SBA-15 (Sílica)	Sol-gel Impregnação SBA-15/Ag@AgBr	Rodamina B (RhB)	O efeito da carga do Ag no sistema catalítico foi avaliado nas reações de fotodegradação; O maior desempenho (77%) foi atingido com 50% de carga (50Ag@AgBr/SBA-15); A degradação do RhB seguiu uma cinética de segundo ordem; O aumento de carga de Ag e a diminuição da concentração inicial de RhB favorecem as reações de degradação; O catalisador, 50Ag@AgBr/SBA-15 foi regenerado com soluções de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e reusado 5 ciclos.	Hu <i>et al.</i> [121] 2015
Nanopartículas de Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Bentonita esfoliada (EB)	<i>Grafting</i> EB/Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Rodamina B (RhB)	O sistema Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /EB (95%) obteve melhor degradação da RhB que Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (82%) sem o suporte sobre radiação da luz visível; A fotoatividade melhorada foi atribuída principalmente à interação eletroestática entre Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> e a EB com carga negativa.	Ma <i>et al.</i> [122] 2016
MnO <sub>2</sub>	MCM-41 (Sílica)	Precipitação <i>In situ</i> MCM-41/MnO <sub>2</sub>	Rodamina 6G; Azul de metileno; Rodamina B (RhB)	O catalisador MnO <sub>2</sub> /MCM-41(10) mostrou melhor degradação devido à área específica (1313 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ), diâmetro de poro estreito (2,04 nm) e ao volume de poro elevado (0,86 cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ); A transferência de elétrons, a geração de radicais •OH e a energia de <i>band gap</i> (1,9 eV) foram as propriedades mais importantes nesses sistemas catalíticos para a degradação; A adsorção de corantes é favorável em pH >2,9 devido à interação das moléculas catiônicas do corante com a superfície negativa do catalisador; quando pH incrementou a percentagem de adsorção aumentou.	Nanda <i>et al.</i> [123] 2016
TiO <sub>2</sub>	Sílica	Sol gel Impressão molecular (MI) Sílica/TiO <sub>2</sub>	Diclofenaco; Ibuprofeno; Tioconazole, Valsartan, Ketoconazol; Gentamicina	A MI nas silicas sintetizadas melhorou a adsorção e a degradação dos fármacos de 48 até 752% e de 5 até 427%, respectivamente; O aumento dos sistemas com MI foi devido à presença de cavidades específicas sobre a matriz de sílica e à aspectos estruturais e texturais; Os fotocatalisadores com MI foram reutilizados 7 ciclos, na qual o 60% da atividade foi preservada para o sistema contendo o Diclofeanco.	Escobar <i>et al.</i> [29] 2016

De acordo com a Tabela 2, o  $\text{TiO}_2$  é o semicondutor mais estudado como fotocatalisador. Suportes de fotocatalisadores baseados em sílica tais como SBA-15, MCM-41 e sílicas com impressão molecular (MI) obtidas pelo processo sol-gel [58, 124] têm sido amplamente empregados em processos de fotodegradação de poluentes [125]. O processo sol-gel proporciona controle eficaz sobre a morfologia, tamanho de partícula, permite que o grau de aglomeração dos produtos seja baixo com elevada resistência mecânica, características importantes que podem afetar a atividade catalítica e melhorar a estabilidade térmica dos fotocatalisadores [126]. No entanto, os catalisadores mencionados acima, empregam quantidades elevadas de espécie ativa.

Conforme ilustrado na Tabela 2, é possível verificar que as estratégias que vem sendo utilizadas na imobilização do catalisador sobre um suporte são  $\text{TiO}_2$ /metal, sílica/ $\text{TiO}_2$ , sílica/ $\text{TiO}_2$ -Metal e sílica/semicondutor. O semicondutor é dopado com metais tais como Ag, Mn, Sn, Pt, Au, Cr, Pb dentre outros. Porém, o cromo<sup>7</sup>, o chumbo<sup>8</sup> e manganês<sup>9</sup> são metais pesados contaminantes e possuem um potencial tóxico muito elevado. Enquanto o ouro e a platina são metais de elevado custo econômico.

Pode se observar, portanto, que existem muitos esforços focados na degradação de poluentes utilizando fotocatalisadores (compósitos, nanométricos e/ou suportados) à base de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{SiO}_2$ . Neste contexto da fotocatalise, tecnologias ambientais também têm sido desenvolvidas para fotogeração de hidrogênio como ilustra a Tabela 3. As pesquisas recentes são reportadas a partir do 2013 nessa temática, realizada no banco de dados do Scopus ([www.scopus.com](http://www.scopus.com)), restringido às palavras chaves: *water splitting*, *silica*,  $\text{TiO}_2$ , *hydrogen production* e *photocatalysis*.

---

<sup>7</sup> O cromo provoca irritação na pele e, em doses elevadas, câncer.

<sup>8</sup> O chumbo atinge o sistema nervoso, a medula óssea e os rins.

<sup>9</sup> O manganês causa problemas respiratórios e efeitos neurotóxicos.

**Tabela 3.** Comparação de fotocatalisadores reportados na produção de H<sub>2</sub>.

Sistema fotocatalítico	Método de preparação	Reagente de sacrifício	Comentários	Ref.
Nanotubos de TiO <sub>2</sub> /Pt	<i>Magnetron sputtering</i> (DC-MS)	Metanol, etanol, glicerol e fenol	O efeito o tamanho da molécula do álcool (metanol, etanol, glicerol, etc) pode estar correlacionado com a velocidade de transferência de elétrons; Dopagem de nanotubos de TiO <sub>2</sub> com Pt aumentou a geração de H <sub>2</sub> em comparação ao TiO <sub>2</sub> livre; Atividade catalítica: 3,6 μmol H <sub>2</sub> / cm <sup>2</sup> em 6 h.	Langer <i>et al.</i> [98] 2013
Compósitos de: SiO <sub>2</sub> /Ru, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> /Ru, TiO <sub>2</sub> /Ru, CeO <sub>2</sub> /Ru, MgO/Ru	Impregnação Deposição química de vapor	Dinucleótido de dihidronicotinamida e adenina (NADH)	Comparações entre os métodos de preparação do catalisador; O desempenho do catalisador Ru/SiO <sub>2</sub> foi superior às outras nanopartículas de Ru imobilizadas nos outros suportes; O método de preparação e a morfologia do suporte de SiO <sub>2</sub> influenciou na fotocatalise; Atividade catalítica: 1,7 mol H <sub>2</sub> /g <sub>Ru</sub> em 0,97 wt% de Ru em Ru/SiO <sub>2</sub> .	Yamada <i>et al.</i> [97] 2013
TiO <sub>2</sub> /Pt	Fotodeposição	Trietanolamina (TEOA) Eosina Y	Mecanismos de reação sobre radiação solar e visível foram estabelecidos; Maior produção de H <sub>2</sub> foi atingido com menor intensidade de luz (30 mW.cm <sup>-2</sup> ) devido à redução do processo de recombinação de carga; A curva experimental de geração de H <sub>2</sub> segue a isoterma tipo Langmuir e variou como função da concentração TEOA; Atividade catalítica: 1,8 μmol H <sub>2</sub> / cm <sup>2</sup> com intensidade lâmpada 90 mW.cm <sup>-2</sup> 10,82% sobre luz UV.	Chowdhury <i>et al.</i> [96] 2015
Espuma de TiO <sub>2</sub>	Hidrólise do TiCl <sub>4</sub> com líquido iônicos (LI)	Etanol	Nanopartículas de TiO <sub>2</sub> obtidas usando LI apresentaram um aumento na quantidade de espuma comparado às sintetizadas usando só água; A fotoatividade melhorou pela calcinação das partículas devido ao aumento da área específica; Atividade catalítica: 1304 μmol H <sub>2</sub> /gr em 2,5 h com intensidade de lâmpada de 240 W.	Krishnappa <i>et al.</i> [105] 2015

Sistema fotocatalítico	Método de preparação	Reagente de sacrifício	Comentários	Ref.
Nanofolhas de TiO <sub>2</sub>	Sol-gel	Metanol	Óxido de grafeno foi empregado como <i>template</i> ; A estrutura cristalográfica dos catalisadores foi estimada determinando a percentagem da fase rutilo (R) e da anatase (A); Atividade fotocatalítica depende da razão A/R; Atividade catalítica: 339 µmol H <sub>2</sub> /h.	Cai <i>et al.</i> [20] 2015
Nanofios de Si/Cr	Deposição de vapor químico intensificada por plasma	-	Fotocatalisadores de nanofios de Cr sobre Si com polímero em bloco (poli estireno metil metacrilato) de morfologia nanolamelar foram preparados; Absorção da luz aumentou no silício nanoestruturado devido ao incremento da densidade de corrente. A potência diminuiu com a profundidade da deposição pelo o aumento do nível de recombinação da superfície; As características eletroquímicas do eletrodo quando exposto a uma lâmpada solar de 1000 W/m <sup>2</sup> foram avaliadas; O silício com as nanoestruturas lamelares de orientação aleatória, exibindo maior absorção em água do que as perfeitamente ordenadas; A morfologia do Si (tipo p) foi modificada usando polímeros em bloco.	Shen <i>et al.</i> [109] 2015
Compósitos de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> /Pt Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> /Cu	Impregnação Fotodeposição	Oxalato	Fotosensibilizador orgânico: íon 2-fenil-4-(1-naftil)-quinolínio (QuPh <sup>+</sup> -Na); Para suportar o Pt e o Cu, os métodos de impregnação e fotodeposição foram estudados. O método de fotodeposição foi o mais adequado e atingiu maior eficiência fotocatalítica; O Cu mostrou ser mais eficiente na produção de H <sub>2</sub> ; Uma rápida geração de H <sub>2</sub> foi observado na suspensão 0,055mM de íons de Cu com QuPh <sup>+</sup> -Na/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> ; Atividade catalítica: 0,11 µmol H <sub>2</sub> /h.	Cobos <i>et al.</i> [25] 2016

Sistema fotocatalítico	Método de preparação	Reagente de sacrifício	Comentários	Ref.
Nanofibras de Carbetto de Silício (SiC)/carbono grafítico	Redução térmica do carbono e <i>Electrospinnig</i>	Metanol	Preparação de um fotocatalisador livre de metal; SiC pode absorber luz tanto na região ultravioleta como no visível (2,39 eV para 3C-SiC e 3,02 para 6H-SiC); Atividade alta em pH = 13-14; O desempenho do catalisador é limitado devido à rápida recombinação dos elétrons e buracos fotogerados; Atividade catalítica: Sob luz solar: 180,2 $\mu\text{mol H}_2/\text{g.h}$ ; sob luz visível: 31 $\mu\text{mol H}_2/\text{g.h}$	Wang <i>et al.</i> [103] 2016
Sílica porosa (pSi) Nanopartículas de SiO <sub>2</sub>	Deposição eletroquímica anódica	Álcool furfurílico	Fotosensibilização da sílica em função do tempo empregando vários solventes; geração de <sup>1</sup> O <sub>2</sub> ; a fotoatividade foi atribuída à reação da pSi com a água e não ao <sup>1</sup> O <sub>2</sub> ; Descrição pela primeira vez que a oxidação da H <sub>2</sub> O deteriora a produção de <sup>1</sup> O <sub>2</sub> por pSi. Atividade catalítica: 1,33 $\mu\text{mol O}_2/\text{min}$	Moor <i>et al.</i> [110] 2016
Nanopartículas SiO <sub>2</sub> /B tipo p	Deposição eletrolítica a partir de um monocristal de Si dopado como boro	Isopropanol	Dehidrogenação de álcoois secundários (tais como isopropanol) a acetonas em água a temperatura ambiente e baixa pressão foi demonstrada; Mecanismo para produzir acetona e H <sub>2</sub> a partir do isopropanol foi proposto; A presença de ligações Si-H sobre a superfície, que são os capturadores de elétrons, pode ser necessária para a produção de acetona, mas os resultados mostraram que a presença de disilano ou Si=Si é necessário para a geração de H <sub>2</sub> . Atividade catalítica: 90 $\mu\text{mol H}_2$ em 2 h	Demellawi <i>et al.</i> [24] 2015

O estado da arte descrito anteriormente sobre a preparação de fotocatalisadores para geração de  $H_2$  é muito amplo. Além do  $TiO_2$ , outros materiais semicondutores têm sido explorados tais como cromo, platina, cobre, rutênio,  $Fe_2O_3$ , etc. Os suportes para fotocatalise são preferivelmente preparados pelo método sol-gel porque possibilita a fabricação direta de materiais multicomponentes em diferentes configurações (nanopartículas, monólitos, revestimentos, espumas e fibras) [15].

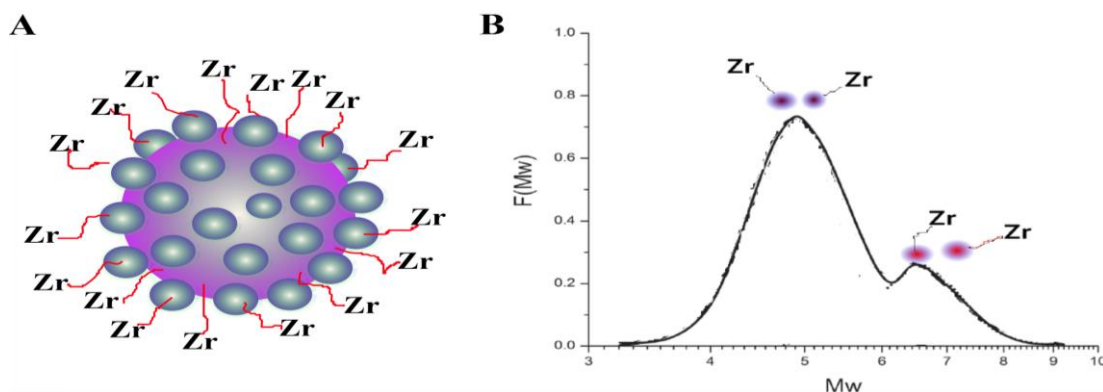
O panorama exposto até agora sobre heterogeneização de catalisadores de polimerização e fotocatalisadores para degradação de poluentes e geração de  $H_2$  é bastante amplo e discutido na literatura. Desde o ponto de vista da catálise, o suporte é o veículo para a fase ativa (sítios catalíticos ativos) [127] e suas propriedades texturais, estruturais e morfológicas, como seus grupos moleculares influenciam diretamente no desempenho do catalisador imobilizado.



## 1.4. PROBLEMÁTICA DOS SISTEMAS SUPORTADOS

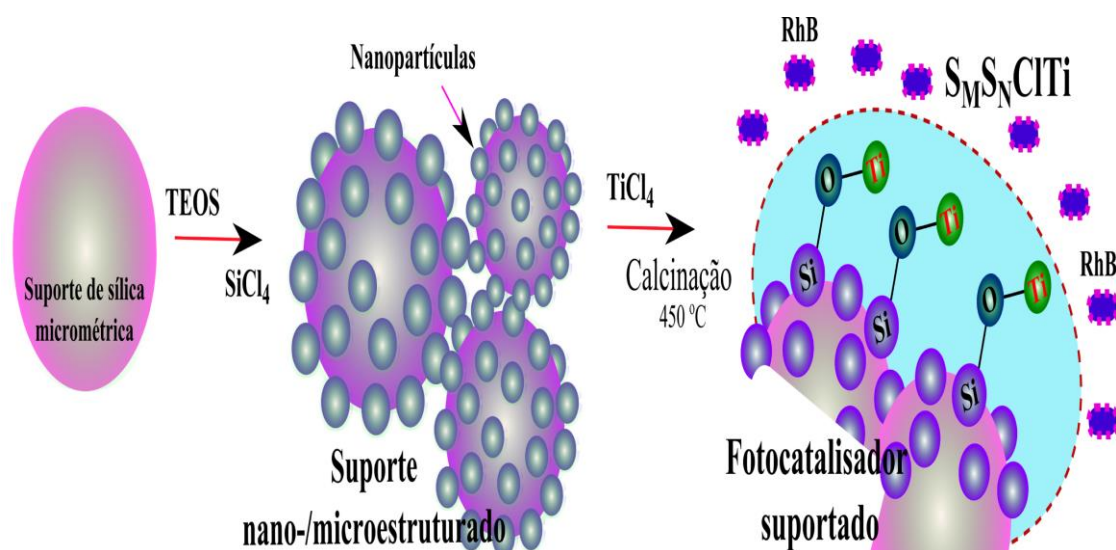
Com base na revisão bibliográfica anteriormente apresentada, na catálise heterogênea, para o processo de polimerização de etileno, alguns dos ambientes gerados pelas rotas reportadas na literatura não são capazes de superar as deficiências dos catalisadores em termos de (i) atividade catalítica reduzida, (ii) ativação com alta concentração de MAO e (iii) controle da distribuição de massa molar inadequado. É possível que um suporte misto estruturado possa ser uma estratégia alternativa para resolver as anteriores limitações.

Na heterogeneização de metallocenos, a abordagem de um suporte de sílica com dois domínios: nanométricos e micrométricos (Esquema 9A), pode ser uma estratégia muito importante que seja capaz de: (i) aumentar a área específica do suporte; (ii) gerar heterogeneidade local nessa superfície; (iii) favorecer um aumento no número de sítios ativos estáveis (balanço de efeito eletrônico); (iv) gerar sítios de diferentes reatividades; (v) requerer menor quantidade de MAO para ativação do metalloceno pela diminuição de efeitos estéricos; (vi) produzir um alargamento na distribuição de massa molar do polímero (Esquema 9B); e (vii) favorecer o controle na morfologia do polímero (suportes esféricos) e na fragmentação do suporte. É possível que no processo de polimerização o suporte fragmente desde as nanopartículas (camada externa) em direção as partículas micrométricas. Assim, um suporte misto estruturado (nano/micropartícula) com heterogeneidade local em torno do sítio ativo pode influenciar na distribuição das espécies catalíticas do metalloceno sobre o suporte, no desempenho do catalisador e nas propriedades do polímero, como por exemplo um alargamento na distribuição de massa molar (Esquema 9B).



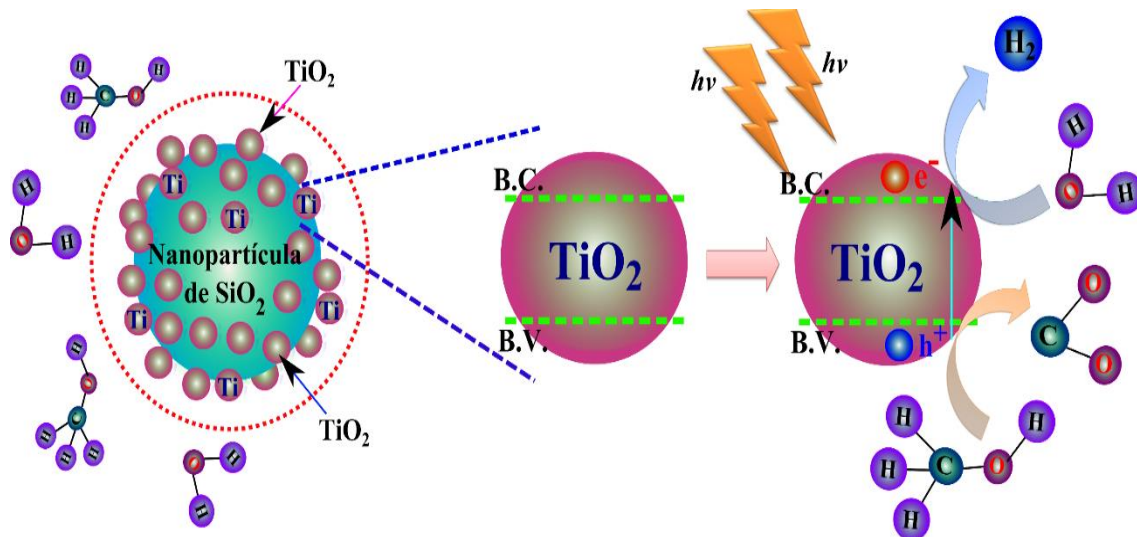
**Esquema 9.** (A) Zircônio suportado sobre as nanopartículas sintetizadas e o suporte de sílica (comercial). (B) Representação de um cromatograma de GPC de uma poliolefina gerada com o metalloceno suportado.

Em fotocatalise heterogênea, vale a pena notar que os suportes nanométricos podem apresentar limitações na recuperação e reutilização do catalisador devido ao seu tamanho e podem sofrer problemas de agregação resultando na diminuição na atividade fotocatalítica [117, 118]. Talvez, uma combinação de nanosílicas e sílica micrométrica possa ser uma estratégia para suplantar essas limitações como ilustra o Esquema 10. Além disso, o processo de síntese destes materiais funcionalizados com cloretos é fácil, simples e utiliza baixa temperatura, o que é uma boa solução para economizar o consumo de energia, para reduzir os custos de produção, e para diminuir a poluição ambiental [19].



**Esquema 10.** Fotocatalisador de titânio suportado sobre as nanopartículas sintetizadas e o suporte de sílica (comercial) para avaliar sua potencialidade na degradação da Rodamina B (RhB).

Em paralelo, a abordagem de um suporte misto estruturado pode: (i) melhorar o contato entre o poluente e o catalisador; (ii) aumentar a adsorção das moléculas orgânicas do poluente sobre a superfície do suporte devido ao incremento da área específica; e (iii) favorecer à atividade fotocatalítica de  $\text{TiO}_2$  sem o uso de outros metais tais como Au, Pt, Ag e Fe, usualmente reportados na literatura [112-114].

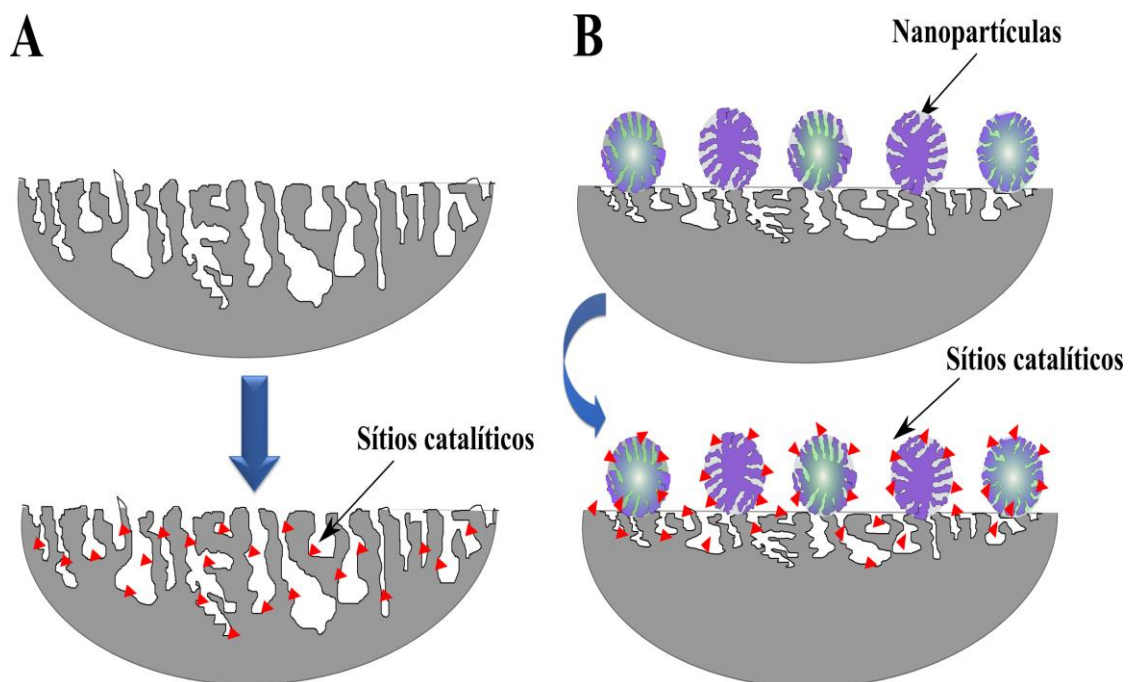


**Esquema 11.** Titânio suportado sobre as nanopartículas sintetizadas.

Embora existam muitos estudos focados na fotocatalise para geração de hidrogênio (*water splitting*<sup>10</sup>) usando silicas, ao nosso conhecimento inexitem estudos que relatem nanopartículas de sílicas sintetizadas pelo método sol-gel hidrolítico e que sejam utilizadas como nanosuportes para a imobilização de TiO<sub>2</sub>, gerando espécies catalisadoras para a produção de H<sub>2</sub>, como mostra o Esquema 11.

Um aspecto importante, independentemente do sistema investigado, é a área específica do suporte catalítico. Geralmente, o controle de porosidade de suportes encontra-se vinculado à geração de poros via rotas sintéticas, uso de *templates* ou de agentes porogênicos. Os resultados são materiais dotados de elevada área específica graças à formação de poros. Isso permite, na maioria das vezes, uma maior carga catalítica ou dispersão dos centros ativos. Em contrapartida, a colocação desses catalisadores no interior dos poros, embora possa ser considerada positiva no sentido de proteção a venenos catalíticos, implica em menor acessibilidade e conseqüentemente limitações dos processos difusivos (Esquema 12A). Em outras palavras, a maior disponibilidade de sítios catalíticos imobilizados não se traduz plenamente tendo em vista às restrições de acesso a esses centros.

<sup>10</sup> *Water splitting* é processo de quebra da molécula da água em seus constituintes elementares, hidrogênio e oxigênio.



**Esquema 12.** Comparação da imobilização de sítios catalíticos numa superfície: porosa (A) e mista com nanopartículas (B).

A partir disso, surgiram-nos alguns questionamentos:

- (i) Ao invés de aumentar a área específica pela geração de poros nos suportes, seria possível aumentar essa área através de geração de rugosidade sobre a superfície?
- (ii) Essa rugosidade seria capaz de deixar os sítios mais expostos, e portanto, mais ativos (Esquema 12B)?
- (iii) E essa abordagem seria capaz de gerar uma heterogeneidade local que afetaria os produtos formados?
- (iv) De que forma, o crescimento de nanopartículas de sílicas num suporte micrométrico afetam a incorporação dos sítios catalíticos?
- (v) Qual é o efeito da interação do suporte misto com o metaloceno e/ou fotocatalisador?

Assim, os questionamentos anteriores levaram-nos a propor a seguinte hipótese de tese: *é possível gerar aumento de área específica em suportes catalíticos através do crescimento estruturado de nanopartículas sobre uma superfície micrométrica, que por sua vez reflete-se na produtividade dos centros catalíticos aí imobilizados.*

## **CAPÍTULO 2. OBJETIVOS**

### **2.1. OBJETIVO GERAL**

Investigar o efeito da heterogeneização de metallocenos e fotocatalisadores em sílicas mistas estruturadas dotadas de dois domínios: nanométrico e micrométrico, como suportes na atividade catalítica em termos da produtividade de polietileno, fotodegradação de poluentes como a Rodamina B (RhB) e fotogeração de H<sub>2</sub>.

### **2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- ❖ Correlacionar o efeito de método de sínteses dos suportes mistos estruturados e nanosportes nas características físicas e químicas dos catalisadores suportados.
- ❖ Avaliar o efeito das características texturais, estruturais e morfológicas do catalisador imobilizado em suportes mistos estruturados e em nanosportes no desempenho dos sistemas catalíticos.
- ❖ Analisar o efeito dos parâmetros de sínteses dos suportes nas propriedades dos polímeros gerados e na atividade fotocatalítica.

## CAPÍTULO 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

### 3.1. MATERIAIS UTILIZADOS

Os materiais utilizados durante o desenvolvimento deste trabalho, compreendendo a síntese dos suportes, preparação dos catalisadores e testes de polimerização, encontram-se descritos na Tabela 4. Em geral, os reativos descritos foram utilizados conforme recebidos, salvo algumas exceções descritas no texto.

**Tabela 4.** Materiais, solventes e reagentes utilizados.

Material	Fornecedor	Observação
<i>Suporte</i>		
Sylopol-948 (sílica)	W.R. Grace Chemical	Xerogel comercial, grade 948
<i>Solventes</i>		
Álcool etílico comercial	Nuclear	96 %
Tolueno P.A.	Nuclear	98,5 %, destilado em presença de sódio metálico e benzofenona
Água purificada		Destilada e deionizada utilizando um sistema Milipore 60
<i>Reagentes</i>		
Sódio metálico P.A.	Merck	
Benzofenona P.A.	Merck	
Hidróxido de Amônio P.A.	Nuclear	29%
Tetraetilortoxissilicato (TEOS)	Acros	98%, [CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O] <sub>4</sub> Si]
Tetracloroeto de silício (SiCl <sub>4</sub> )	Sigma Aldrich	99%
Tetracloroeto de titânia (TiCl <sub>4</sub> )	Sigma Aldrich	99,9%
Metilaluminoxano (MAO)	Sigma Aldrich	10% de Al em tolueno
Diclorobis(n-butilciclopentadienil)dicloro zircônio(IV)	Sigma Aldrich	(nBuCp) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>

Continuação da Tabela 4.

<u>Surfactantes</u>		
Octadecilamina (ODA)	Sigma Aldrich	90%, [CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>17</sub> NH <sub>2</sub> ]
Pluronic-L31 (Pu)	Sigma Aldrich	Polietilenoglicol-B-polipropeno PEG-PPG-PEG]
Tween-80 (Tw)	Sigma Aldrich	Monooleato de polioxietilenosorbitan
<u>Gases</u>		
Argônio	White Martins	N50 ultra puro 99,99%, seco através da passagem em, colunas contendo peneira molecular 4 Å.
Etileno	White Martins	
Nitrogênio	White Martins	99,99%, N50 ultrapuro

### 3.2. SÍNTESE DOS SUPORTES CATALÍTICOS PARA REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

Cinco diferentes rotas (SG, Cl, Da, Tw e Pu) foram empregadas para a síntese dos nanosuportes de sílica, de morfologia esférica, através do método sol-gel, por hidrólise de TEOS utilizando catálise básica a temperatura ambiente.

#### 3.2.1. SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA (S<sub>N</sub>)

As sínteses das nanopartículas de sílica (S<sub>N</sub>) foram preparadas pela hidrólise de TEOS usando o processo semi-batelada de uma etapa [128]. Na primeira etapa, duas soluções foram preparadas. A primeira solução (A) é uma mistura de 0,5 M de TEOS dissolvida em 15 mL de etanol. Na segunda solução (B), uma solução de amônio 0,5 M foi dissolvida em 5 mL de etanol e 3 mL de água. Cada solução foi homogeneizada por agitação magnética a temperatura ambiente por 15 min. Após, a solução B foi adicionada gota-a-gota à solução A, sob uma taxa de 0,2 mL.min<sup>-1</sup>. A mistura resultante foi agitada por 3 h a temperatura ambiente. Ao final da reação, nanopartículas de sílica foram obtidas, indicado por um aumento na opalescência da mistura que normalmente iniciou-se 1 h depois da adição da solução B à solução A, como foi reportado anteriormente [129, 130].

O método **SG** corresponde à síntese de nanopartículas de sílica monodispersas (S<sub>N</sub>), usando o TEOS como o precursor de sílica.

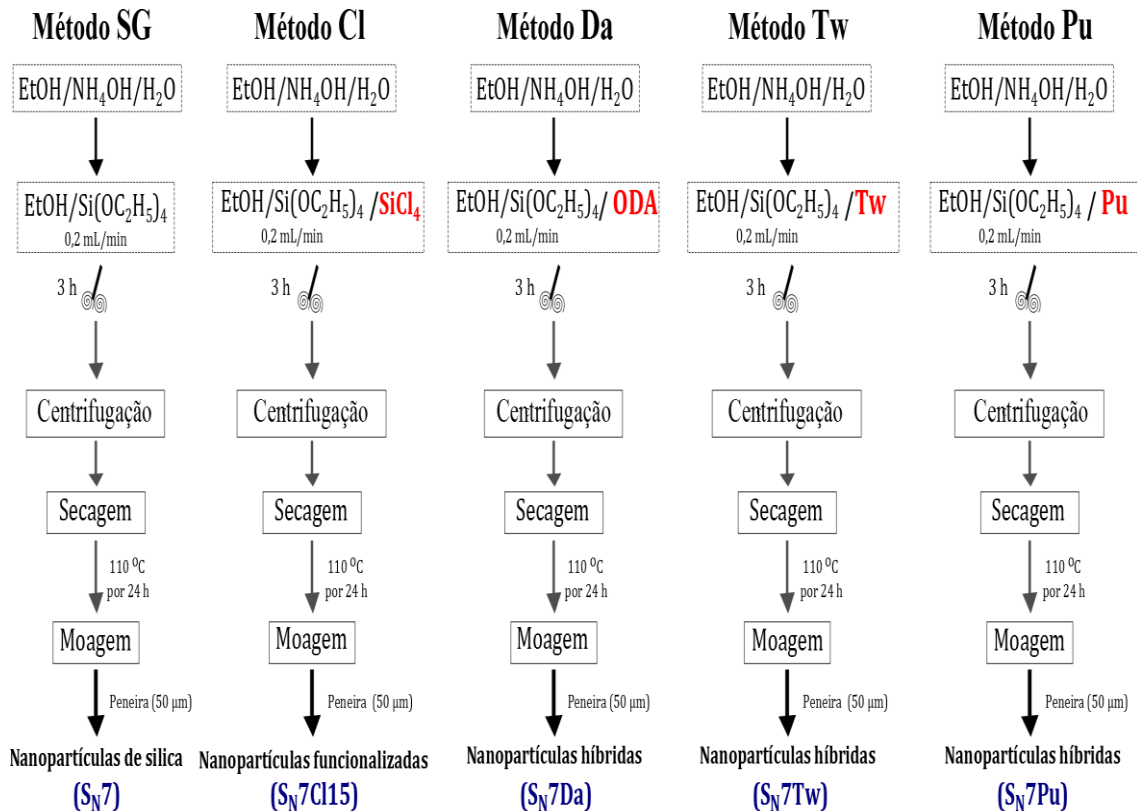
No método **Cl** foram sintetizado nanosuportes de sílica funcionalizadas ( $S_NCl$ ) quimicamente por átomos de cloro na superfície destas partículas, preparadas usando  $SiCl_4$ . As etapas deste método são iguais ao método **SG**, mas com a adição de  $SiCl_4$  na primeira solução (A).

No método **Da** geraram-se nanopartículas de sílica híbridas ( $S_NDa$ ) usando Octadecilamina (ODA) na primeira solução (A) previamente dissolvida em 15 mL de etanol P.A., agitada por 1 h a temperatura ambiente e depois misturada com o TEOS.

No método **Tw** também foram sintetizadas nanopartículas de sílica híbridas ( $S_NTw$ ) usando o Tween-80 (Tw). Entretanto, no método **Pu**, os nanosuportes híbridos ( $S_NPu$ ) foram preparados a partir do Pluronic-L31 (Pu).

Nas sínteses dos materiais híbridos, a quantidades de ODA, Tween-80 e Pluronic-L31 foram iguais para fins de comparação.

O Esquema 13 ilustra as etapas envolvidas nas sínteses destes nanosuportes catalíticos de sílica ( $S_N7$ ), funcionalizados ( $S_N7Cl15$ ), e híbridos ( $S_N7Da$ ,  $S_N7Tw$  e  $S_N7Pu$ ).



**Esquema 13.** Etapas empregadas nas sínteses dos nanosuportes catalíticos:  $S_N7$ ,  $S_N7Cl15$ ,  $S_N7Da$ ,  $S_N7Tw$  e  $S_N7Pu$ .

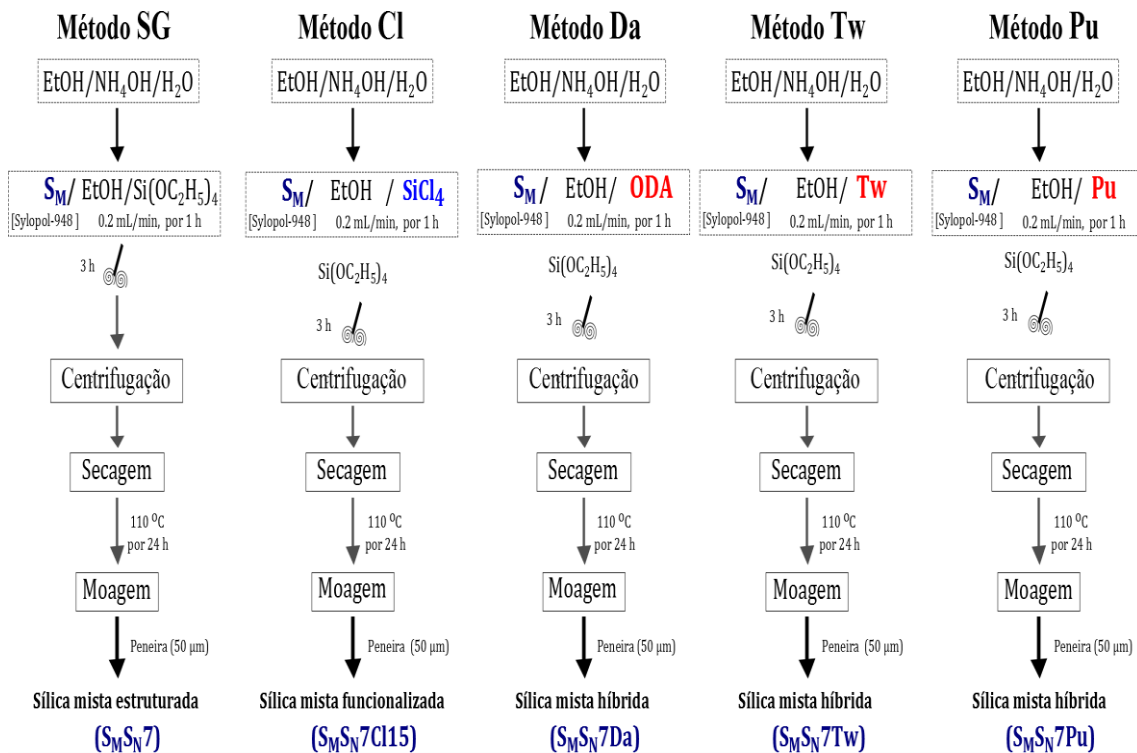


### 3.2.2. SÍNTESES DOS SUPORTES MISTOS ESTRUTURADOS ( $S_M S_N$ )

Neste procedimento, soluções similares (A e B) foram preparadas e as mesmas etapas foram feitas como nas sínteses das nanopartículas ( $S_N$ ) descritas pelo método **SG**. Porém, na primeira solução (A), 0,2 g do Sylopol-948 ( $S_M$ ), sílica micrométrica comercial foi misturada com 15 mL de etanol P.A. por 0,3 h, depois 0,5 M de TEOS foram dissolvidos nesta solução, e agitados por 1 h a temperatura ambiente.

Os suportes mistos de sílica estruturada ( $S_M S_N$ ) foram obtidos pela formação de nanopartículas monodispersas ( $S_N$ ) sobre a superfície do Sylopol-948 ( $S_M$ ), com o objetivo de gerar heterogeneidade superficial a partir das nanopartículas recobrando a superfície das partículas micrométricas do Sylopol-948, como mostra o Esquema 14.

A dispersão de nanopartículas de sílica ( $S_N$ ) e suportes mistos ( $S_M S_N$ ) foram centrifugados a 13.300 rpm por 30 min. Após, as amostras foram lavadas três vezes com etanol. Finalmente, os materiais foram secos a 110 °C numa estufa durante um período de 24 horas e moídas até obter um pó muito fino de 50  $\mu$ m.

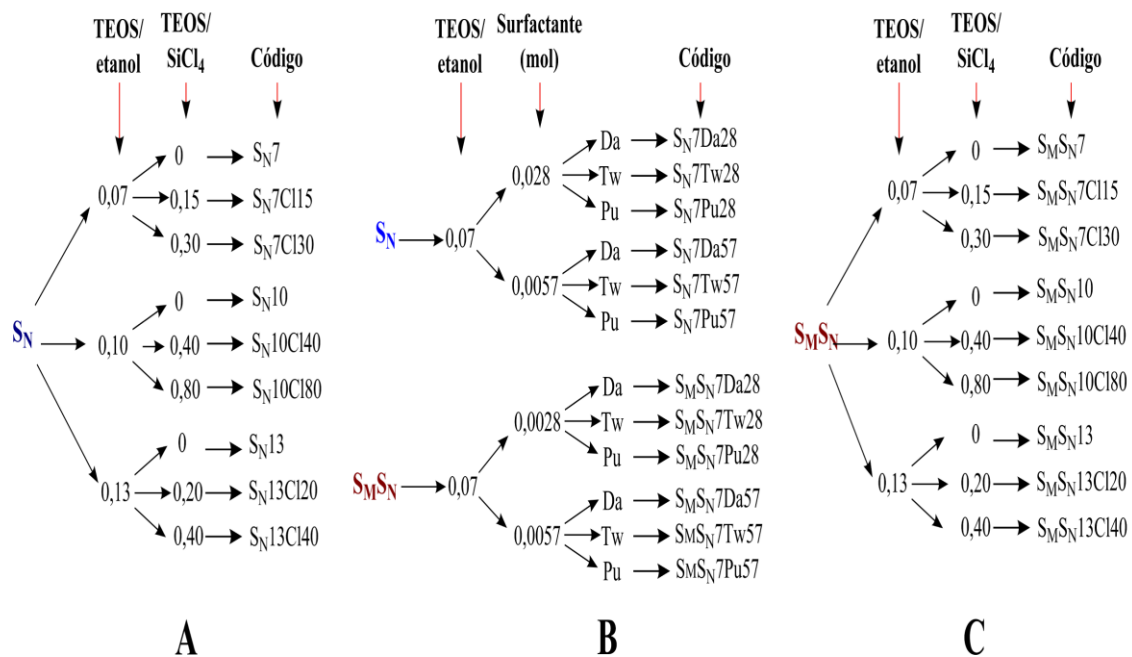


**Esquema 14.** Etapas empregadas nas sínteses dos suportes mistos estruturados:  $S_M S_N 7$ ,  $S_M S_N 7 Cl 15$ ,  $S_M S_N 7 Da$ ,  $S_M S_N 7 Tw$  e  $S_M S_N 7 Pu$ .

Outros tipos de suportes mistos foram também preparados para cada método de síntese. Por exemplo, no método **Cl** resultaram partículas mistas estruturadas e funcionalizadas ( $S_M S_N Cl$ ). Usando as mesmas condições de sínteses no método **SG**, mas a partir das nanopartículas  $S_N Cl$  e a sílica micrométrica  $S_M$  (Esquema 14). Entretanto, no método **Da** foram sintetizados suportes mistos híbridos estruturados ( $S_M S_N Da$ ) pelo crescimento de  $S_N Da$  sobre a superfície do  $S_M$ . Outros suportes híbridos foram preparados,  $S_M S_N Tw$  e  $S_M S_N Pu$ , nos métodos **Tw** e **Pu**, respectivamente.

### 3.2.3. CODIFICAÇÃO DOS SUPORTES DE SÍLICA PARA REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

Os materiais preparados foram codificados em função do método de sínteses (SG, Cl, Da, Tw e Pu), das relações TEOS/Etanol (0,07 – 0,13) e TEOS/SiCl<sub>4</sub> (0,15 - 0,80) e da quantidade de moles do surfactante (0,0028 – 0,0057). Por exemplo, a primeira letra corresponde à síntese de nanosuportes ( $S_N$ ) ou sílicas mistas ( $S_M S_N$ ), seguida das razões molares entre precursor (TEOS, SiCl<sub>4</sub>) e solvente e a última letra refere-se ao método de síntese. O *Nested Design* foi usado para a síntese dos suportes como mostra o Esquema 15 [131]. A Tabela 5 apresenta em detalhe alguns exemplos dos códigos respectivos das nanopartículas de sílica e dos suportes mistos estruturados.



**Esquema 15.** Desenho experimental da síntese dos suportes catalíticos segundo o método *Nested Desing* [131].

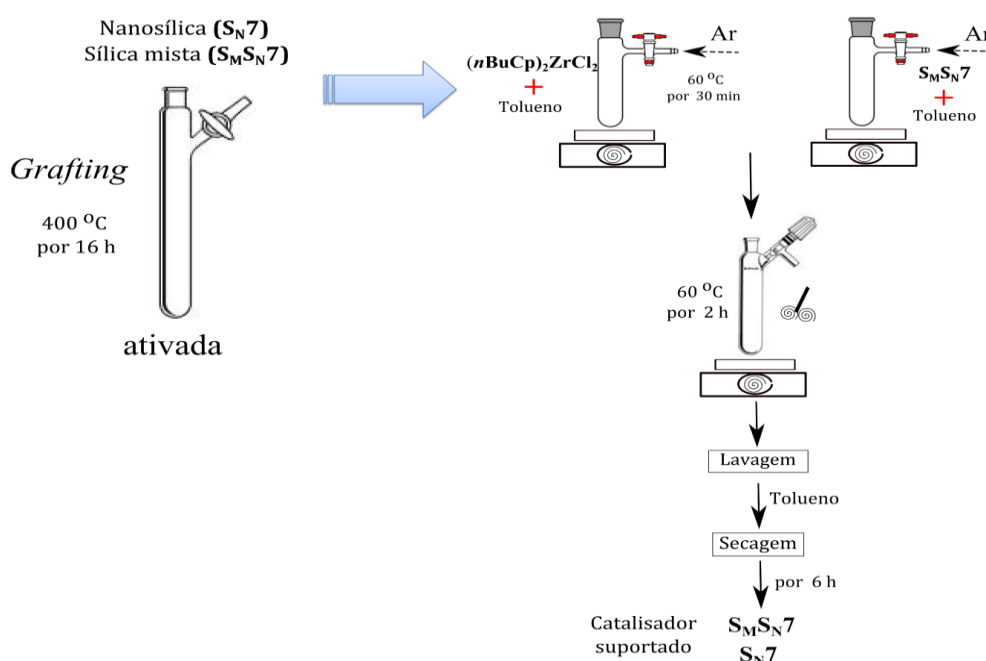
**Tabela 5.** Codificação dos suportes preparados pelos diferentes métodos sol-gel.

Amostra	Nomenclatura
Catalisador ( <i>n</i> BuCp) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub>	HOMO
Sylopol-948	S <sub>M</sub>
Nanopartícula com TEOS/etanol de 0,07	S <sub>N</sub> 7
Nanopartícula com TEOS/etanol de 0,10	S <sub>N</sub> 10
Nanopartícula com TEOS/etanol de 0,13	S <sub>N</sub> 13
Sylopol-948 + Nanopartícula com TEOS/etanol de 0,07	S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> 7
Sylopol-948 + Nanopartícula com TEOS/etanol de 0,10	S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> 10
Sylopol-948 + Nanopartícula com TEOS/etanol de 0,13	S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> 13
Nanopartícula com TEOS/etanol de 0,07 + TEOS/SiCl <sub>4</sub> de 0,15	S <sub>N</sub> 7Cl15
Nanopartícula com TEOS/etanol de 0,07 + TEOS/SiCl <sub>4</sub> de 0,30	S <sub>N</sub> 7Cl30
Nanopartícula com TEOS/etanol de 0,07 + TEOS/SiCl <sub>4</sub> de 0,50	S <sub>N</sub> 7Cl50
Nanopartícula com TEOS/etanol de 0,10 + TEOS/SiCl <sub>4</sub> de 0,40	S <sub>N</sub> 10Cl40
Nanopartícula com TEOS/etanol de 0,10 + TEOS/SiCl <sub>4</sub> de 0,80	S <sub>N</sub> 10Cl80
Sylopol-948 + Nanopartícula com TEOS/etanol de 0,07 + TEOS/SiCl <sub>4</sub> de 0,15	S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> 7Cl15
Sylopol-948 + Nanopartícula com TEOS/etanol de 0,07 + TEOS/SiCl <sub>4</sub> de 0,30	S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> 7Cl30
Sylopol-948 + Nanopartícula com TEOS/etanol de 0,07 + TEOS/SiCl <sub>4</sub> de 0,50	S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> 7Cl50
Sylopol-948 + Nanopartícula com TEOS/etanol de 0,10 + TEOS/SiCl <sub>4</sub> de 0,40	S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> 10Cl40
Sylopol-948 + Nanopartícula com TEOS/etanol de 0,10 + TEOS/SiCl <sub>4</sub> de 0,80	S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> 10Cl80
Nanopartícula com TEOS/etanol de 0,07 + ODA 0,0028 mol	S <sub>N</sub> 7Da28
Sylopol-948 + Nanopartícula com TEOS/etanol de 0,07 + ODA 0,0028 mol	S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> 7Da28
Sylopol-948 + Nanopartícula com TEOS/etanol de 0,07 + ODA 0,0057 mol	S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> 7Da57
Nanopartícula com TEOS/etanol de 0,07 + Tween-80 0,0028 mol	S <sub>N</sub> 7Tw28
Sylopol-948 + Nanopartícula com TEOS/etanol de 0,07 + Tween-80 0,0028 mol	S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> 7Tw28
Sylopol-948 + Nanopartícula com TEOS/etanol de 0,07 + Tween-80 0,0057 mol	S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> 7Tw57
Nanopartícula com TEOS/etanol de 0,07 + Pluronic-L31 0,0028 mol	S <sub>N</sub> 7Pu28
Sylopol-948 + Nanopartícula com TEOS/etanol de 0,07 + Pluronic-L31 0,0028 mol	S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> 7Pu28
Sylopol-948 + Nanopartícula com TEOS/etanol de 0,07 + Pluronic-L31 0,0057 mol	S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> 7Pu57

### 3.2.4. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES PARA REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

Os catalisadores suportados (heterogêneos) foram preparados através do método *grafting*. Cerca de 1,0 g de suporte (S<sub>N</sub> ou S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>) foi tratado a 400 °C sob vácuo (P < 10<sup>-5</sup> bar) por 16 h. O resfriamento foi feito sob vácuo dinâmico até a temperatura ambiente e armazenada sob atmosfera inerte de argônio em tubos de *Schlenk* para uso posterior.

Utilizando a técnica do *Schlenk*, sob atmosfera de argônio, o suporte ativado foi suspenso em 10 mL de tolueno a 60 °C em agitação por 0,5 h, e em outro *Schlenk* foi preparada uma solução de 10 mL de tolueno com 20 mg de  $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$  (catalisador homogêneo comercial), equivalente a 0,5 % em massa de Zr em relação ao suporte. Após, a solução do catalisador foi misturada com o suporte a 60 °C e permaneceu em agitação por 2 h, até obter o catalisador suportado que logo foi lavado com tolueno e deixado sob vácuo por 6 h no próprio tubo de *Schlenk* com filtro e depois, sob atmosfera inerte, transferido para um tubo de *Schlenk* para uso nas reações de polimerização e caracterização do sistema catalítico suportado. No Esquema 16 estão apresentadas as etapas envolvidas na preparação dos catalisadores heterogêneos.



**Esquema 16.** Etapas da preparação dos catalisadores heterogêneos.

### 3.2.5. REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO

As reações de polimerização de etileno, utilizando os catalisadores heterogêneos (nanométricos ou mistos estruturados) foram realizadas em um reator de vidro de 0,3 L de capacidade, equipado com circulador de água para controle de temperatura e agitador magnético. As polimerizações foram feitas sob atmosfera de etileno por 30 min, utilizando 150 mL de tolueno seco (previamente injetado), a 60 °C e 1 bar. Sob atmosfera de argônio, ao reator adicionou-se uma solução de MAO (homogêneo, 5 % p/p de Al) e

de catalisador misto suportado (heterogêneo) em função da relação  $[Al/Zr] = 330$  calculada, para ter uma quantidade de  $5,5 \times 10^{-5} \text{ mol Zr.L}^{-1}$  em todas as reações.

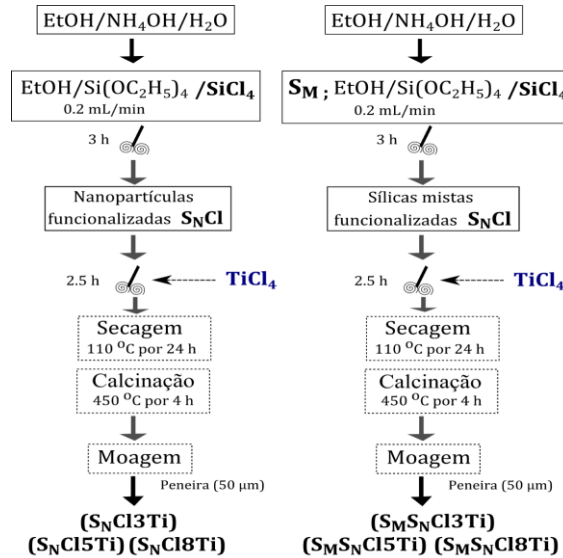
Passado o período de 30 min, o reator foi drenado em uma solução de etanol acidificado a 10 % (V/V) com HCl em um copo de Becker, para desativação do sistema catalítico e precipitação do polímero. A mistura foi filtrada e lavada com água e acetona sucessivas vezes até a eliminação do tolueno e resíduos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

### **3.3. PREPARAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES PARA DEGRADAÇÃO DA RHB**

Uma serie de fotocatalisadores suportados nanométricos e mistos estruturados foram preparados usando  $TiCl_4$  sobre as partículas previamente sintetizadas. A sínteses das nanopartículas funcionalizadas ( $S_NCl$ ) e mistas estruturadas ( $S_M S_N Cl$ ) foram descritas previamente nas secções 3.2.1 e 3.2.2, respectivamente. As nanosílicas foram preparadas usando uma razão molar de TEOS/ $SiCl_4$  de 3,0 – 8,0. Os suportes foram rotulados de acordo com a razão molar TEOS/ $SiCl_4$  empregado na síntese. Por exemplo,  $S_NCl_3$  refere-se às nanopartículas funcionalizadas preparadas com a TEOS/ $SiCl_4 = 3,0$ . Detalhes do procedimento experimental dos suportes foi reportado previamente por Moreno *et al.* [19].

Na preparação dos fotocatalisadores de titânio, 3 mL de  $TiCl_4$  foi adicionado à dispersão de nanopartículas previamente sintetizadas. A mistura resultante foi agitada por 2,5 h a temperatura ambiente. Ao final da reação, a dispersão foi secada a 110 °C numa estufa durante um período de 24 h. Finalmente, o material foi calcinado em uma mufla a 450 °C por 4 h para gerar  $TiO_2$ . Nessas condições experimentais,  $TiO_2$  foi suportado sobre nanopartículas sintetizadas. Três nanosuportes funcionalizados ( $S_NCl$ ) e três mistos estruturados ( $S_M S_N Cl$ ) diferentes foram usados na produção de fotocatalisadores nanométricos e mistos para a degradação fotocatalítica da Rodamina B (RhB).

O Esquema 17 ilustra as etapas envolvidas na preparação dos catalisadores suportados de titânio a partir de nanopartículas funcionalizados,  $S_NCl$  e mistas estruturadas,  $S_M S_N Cl$ . A Tabela 6 apresenta os catalisadores heterogêneos preparados e a nomenclatura usada.



**Esquema 17.** Etapas empregadas nas sínteses dos fotocatalisadores nanométricos (A) e mistos estruturados (B) usando  $\text{TiCl}_4$  como precursor de titânio.

**Tabela 6.** Codificação dos fotocatalisadores para fotodegradação da RhB.

Amostra	Nomenclatura
Catalisador P25 (Degussa)	$\text{TiO}_2$
Nanopartículas $\text{S}_\text{NCl}$ de $\text{TEOS/SiCl}_4 = 3,0 + 3 \text{ mL TiCl}_4$	$\text{S}_\text{NCl}3\text{Ti}$
Nanopartículas $\text{S}_\text{NCl}$ de $\text{TEOS/SiCl}_4 = 5,0 + 3 \text{ mL TiCl}_4$	$\text{S}_\text{NCl}5\text{Ti}$
Nanopartículas $\text{S}_\text{NCl}$ de $\text{TEOS/SiCl}_4 = 8,0 + 3 \text{ mL TiCl}_4$	$\text{S}_\text{NCl}8\text{Ti}$
Sylopol-948 + $\text{S}_\text{NCl}$ de $\text{TEOS/SiCl}_4 = 3,0 + 3 \text{ mL TiCl}_4 + 3 \text{ mL TiCl}_4$	$\text{S}_\text{M}\text{S}_\text{NCl}3\text{Ti}$
Sylopol-948 + $\text{S}_\text{NCl}$ de $\text{TEOS/SiCl}_4 = 5,0 + 3 \text{ mL TiCl}_4 + 3 \text{ mL TiCl}_4$	$\text{S}_\text{M}\text{S}_\text{NCl}5\text{Ti}$
Sylopol-948 + $\text{S}_\text{NCl}$ de $\text{TEOS/SiCl}_4 = 8,0 + 3 \text{ mL TiCl}_4 + 3 \text{ mL TiCl}_4$	$\text{S}_\text{M}\text{S}_\text{NCl}8\text{Ti}$

### 3.3.1. REAÇÕES DE FOTOCATÁLISE PARA DEGRADAÇÃO DA RhB

Os ensaios de degradação do corante RhB consistem na dispersão de 0,0175 g de catalisador em 25 mL da solução de corante. A mistura foi agitada e iluminada com radiação visível ou UV, usando lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W (General Electric). Os ensaios de degradação foram realizados em um reator batelada (*Slurry*) de 50 mL encamisado e isolado externamente com papel alumínio. Esses ensaios foram realizados em duas etapas com duração de 1 h cada. A primeira, chamada de etapa de escuro, foi realizada na ausência de radiação para permitir o equilíbrio

adsorção/dessorção da Rodamina B sobre a superfície do catalisador. A segunda consistiu na reação fotocatalítica com presença de radiação (visível ou UV). A radiação foi ajustada para 202 W.m<sup>-2</sup> para o visível (Piranômetro Tipo SL 100, Skilltech Instruments) e 30 W.m<sup>-2</sup> (Radiometer Series 9811, Cole-Parmer Instrument) para o ultravioleta.

O acompanhamento da degradação foi feito por meio de amostragem, utilizando-se um sistema seringa/catéter acoplado ao reator. Foram coletadas amostras de 1 mL, armazenadas em *Eppendorfs*®, nos tempos de 0, 5, 15, 30 e 60 minutos. Em seguida, as amostras foram centrifugadas (centrífuga refrigerada Cientec CT-5000R) por 20 minutos com rotação de 5.000 rpm, temperatura de 25 °C e 1 minuto de aceleração/desaceleração. Ao final, as amostras foram diluídas (0,5 mL da amostra em 5 mL de água destilada) em um frasco de vidro âmbar.

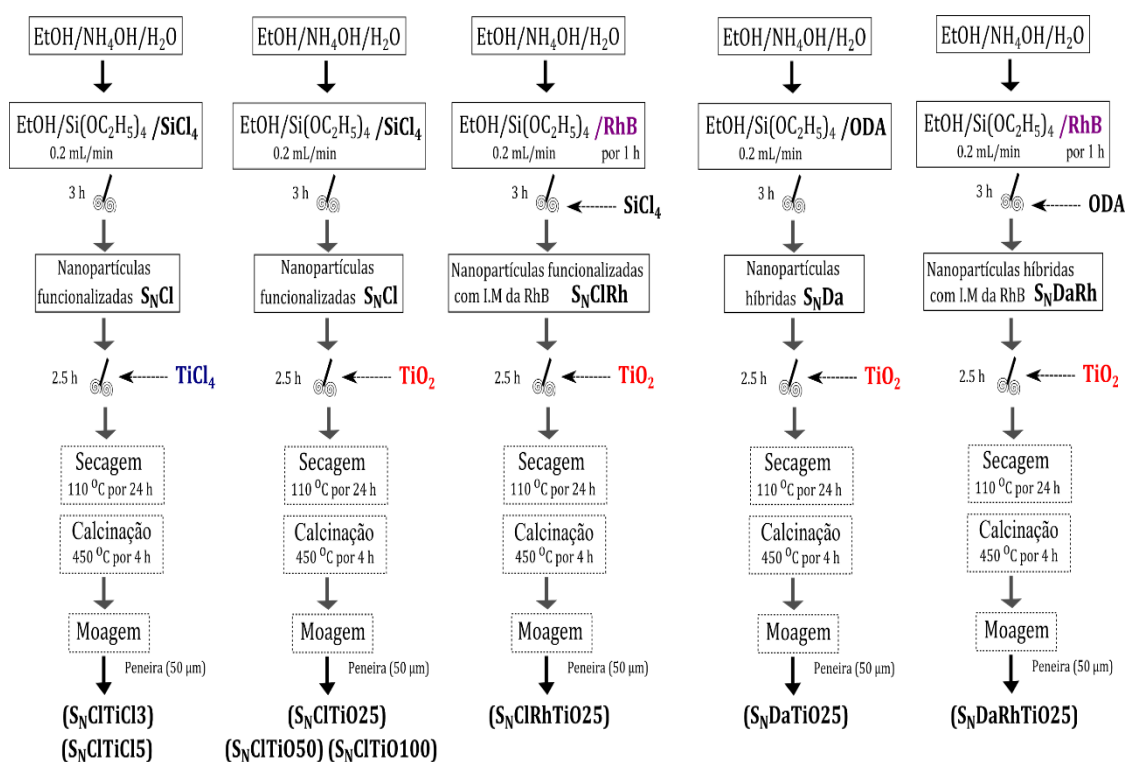
Para o avanço da reação, foram feitas as medidas de absorvância das soluções coletadas ao longo da reação. A leitura da absorvância foi efetuada num espectrofotômetro de feixe duplo (Varian, Cary 100) dotado de lâmpada halogênica, no comprimento de 553 nm. Para determinação da absorvância foram utilizadas duas cubetas de quartzo, sendo uma preenchida com água destilada e deionizada (cubeta de referência), e a outra preenchida com a amostra a ser analisada (cubeta de amostra). A absorvância foi relacionada à concentração de RhB através de uma curva de calibração:  $Abs = 0,2053 \cdot C$  (mg.L<sup>-1</sup>) com  $R^2 = 0,9911$  (N=7).

### 3.4. PREPARAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES PARA PRODUÇÃO DE H<sub>2</sub>

Uma serie de fotocatalisadores suportados nanométricos foram preparados usando TiCl<sub>4</sub> ou TiO<sub>2</sub> sobre as nanopartículas previamente sintetizadas. A sínteses das nanopartículas funcionalizadas (S<sub>N</sub>Cl) e híbridas (S<sub>N</sub>Da) foram descritas previamente na secção 3.2.1. A Rodamina B (RhB) foi utilizada como *template* da estrutura (rede) dos nanosuportes utilizando o conceito de Impressão Molecular (IM) como rota alternativa nesses suportes, para gerar matrizes de sílica dotados de sítios específicos de reconhecimento, ligações complementares e seletividade para uma determinada molécula, favorecendo o processo de adsorção [28, 29].

Os nanocatalisadores para produção de  $H_2$  foram preparados igualmente com o procedimento descrito na seção 3.3. Cinco nanosuportes funcionalizados ( $S_NCl$ ), uma nanopartículas híbridas ( $S_NDa$ ) e duas nanosílicas (funcionalizadas,  $S_NClRh$  e híbridas,  $S_NDaRh$ ) com impressão molecular da RhB diferentes foram usados na produção de fotocatalisadores nanométricos.

O Esquema 18 ilustra as etapas envolvidas na preparação dos catalisadores suportados de titânio a partir de nanopartículas funcionalizados ( $S_NCl$ ), híbridas ( $S_NDa$ ) e com Impressão Molecular ( $S_NClRh$  e  $S_NDaRh$ ). A Tabela 7 apresenta os catalisadores heterogêneos preparados e a nomenclatura usada.



**Esquema 18.** Etapas empregadas nas sínteses dos nanofotocatalisadores suportados. Usando  $TiCl_4$  ( $S_NClTiCl_3$ ,  $S_NClTiCl_5$ ) e  $TiO_2$  ( $S_NClTiO_{25}$ ,  $S_NClTiO_{50}$ ,  $S_NClTiO_{100}$ ,  $S_NClRhTiO_{25}$ ,  $S_NDaTiO_{25}$  e  $S_NDaRhTiO_{25}$ ) como precursores de titânio.

Os materiais foram codificados em função do método de sínteses (Cl, Da e Rh) e quantidade de precursor de titânio (3 - 5 mL de  $TiCl_4$  ou 25, 50 e 100 mg de  $TiO_2$ ) usados na preparação dos catalisadores.



**Tabela 7.** Codificação dos fotocatalisadores de hidrogênio.

<b>Amostra</b>	<b>Nomenclatura</b>
Catalisador P25 (Degussa)	TiO <sub>2</sub>
Nanopartículas funcionalizadas (S <sub>N</sub> Cl) <sup>a</sup> + 3 mL TiCl <sub>4</sub>	S <sub>N</sub> ClTiCl <sub>3</sub>
Nanopartículas funcionalizadas (S <sub>N</sub> Cl) <sup>a</sup> + 5 mL TiCl <sub>4</sub>	S <sub>N</sub> ClTiCl <sub>5</sub>
Nanopartículas funcionalizadas (S <sub>N</sub> Cl) <sup>a</sup> + 25 mg TiO <sub>2</sub> (Degussa)	S <sub>N</sub> ClTiO <sub>25</sub>
Nanopartículas funcionalizadas (S <sub>N</sub> Cl) <sup>a</sup> + 50 mg TiO <sub>2</sub> (Degussa)	S <sub>N</sub> ClTiO <sub>50</sub>
Nanopartículas funcionalizadas (S <sub>N</sub> Cl) <sup>a</sup> + 100 mg TiO <sub>2</sub> (Degussa)	S <sub>N</sub> ClTiO <sub>100</sub>
Nanopartículas funcionalizadas (S <sub>N</sub> Cl) <sup>a</sup> + 20 mg RhB + 25 mg TiO <sub>2</sub>	S <sub>N</sub> ClRhTiO <sub>25</sub>
Nanopartículas híbridas com ODA (S <sub>N</sub> Da) + 25 mg TiO <sub>2</sub> (Degussa)	S <sub>N</sub> DaTiO <sub>25</sub>
Nanopartículas híbridas com ODA (S <sub>N</sub> Da) + 20 mg RhB + 25 mg TiO <sub>2</sub>	S <sub>N</sub> DaRhTiO <sub>25</sub>

*a*: Corresponde a síntese de nanopartícula com TEOS/etanol de 0,07 + TEOS/SiCl<sub>4</sub> de 0,30.

### 3.4.1. REAÇÕES DE FOTOCATÁLISE PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

As reações foram realizadas sob agitação em um reator fotoquímico de Teflon® (22,16 mL ± 0,01), fechado e calibrado. O reator contém uma janela de quartzo (2,54 cm de diâmetro) através da qual a radiação incide e com um orifício fechado com um septo cromatográfico através do qual foram feitas as coletas de gás para posterior análise. A fonte de excitação utilizada foi uma lâmpada de Xe/Hg de 350 W (Sciencetech Inc.), mas nas reações de geração de H<sub>2</sub> a potência foi ajustada a 180 W.

Uma solução 20% de metanol P.A. foi preparada com H<sub>2</sub>O Milli-Q. Após, foi adicionado 10 mg de catalisador a 20,5 mL dessa solução. Previamente ao início da reação, o reator foi purgado com N<sub>2</sub> sob agitação constante por 30 min. A atividade fotocatalítica dos nanocatalisadores suportados de Ti na geração de H<sub>2</sub> foi medida por Cromatografia Gasosa com detector de condutividade térmica (Agilent 6820 chromatograph). Um volume de 500 µL de gás contido no reator foi recolhido com uma seringa de gás em intervalos de uma hora. Na Figura 3 é mostrada a montagem experimental para reação de geração de H<sub>2</sub>.



**Figura 3.** Imagem do reator fotocatalítico utilizado nas reações de geração de  $H_2$  e fonte de irradiação.

### 3.5. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os materiais sintetizados e os suportados durante esse trabalho foram caracterizados por um conjunto de técnicas complementares, com o propósito de obter informações em termos das análises: textural, estrutural, elemental e morfológica. A maioria das análises foram realizadas em equipamentos disponíveis na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) com exceções de Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos (SAXS), de Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS) que foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas) e de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) analisados no Centro de Tecnologia & Inovação da Braskem S.A.

#### 3.5.1. POROSIMETRIA DE NITROGÊNIO

A caracterização da área específica ( $S_{BET}$ ), tamanho ( $D_{p_{BJH}}$ ) e volume ( $V_{p_{BJH}}$ ) dos poros para os suportes e catalisadores foram feitas a partir das isotermas de adsorção-desorção do nitrogênio a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ . Utilizou-se aproximadamente 100 - 200 mg de amostra seca. As amostras foram previamente degaseificadas a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  durante 18 horas sob vácuo no equipamento MicromeriticsVacPrep 061. As isotermas de adsorção física de nitrogênio por amostra foram realizadas no equipamento MicromeriticsTriStar II 3020, no intervalo de pressão parcial de  $0,01 < P.P_0^{-1} < 0,95$ . A área específica ( $S_{BET}$ ) foi calculada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [132], enquanto o tamanho e

volume de poro através da curva de dessorção acumulativa pelo método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) [133].

### 3.5.2. POTENCIAL ZETA (PZ)

O potencial Zeta dos fotocatalisadores foram medidas em triplicata num equipamento Zetasizer Nano (nanoZS) com Dip Cell (Malvern Instruments), com células capilares fechadas (DTS 1060) para medir os valores do potencial, utilizando um laser He-Ne de 4 mW. Para as análises utilizou-se cerca de 5,0 mg da amostra em pó para dispersar em água deionizada por sonicação durante 30 min. Após retirou-se uma amostra do sobrenadante e adicionou-se na célula de leitura do analisador de potencial Zeta.

### 3.5.3. ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXOS ÂNGULOS (SAXS)

As amostras foram analisadas por espalhamento de raios X no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas,) usando um comprimento de onda  $\lambda=0,1448$  nm. Usando um detector *charge coupled device* (CCD), o feixe incidente de raios X foi identificado em duas distâncias amostra-detector (1548,8 mm e 2245,7 mm) para aumentar a magnitude do vetor de espalhamento,  $q$  ( $q = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right) \sin \theta$ ), onde  $2\theta$  é o ângulo de espalhamento. As amostras foram dispostas diretamente num porta-amostra fechado com duas fitas de Kapton<sup>®</sup> e as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

A intensidade foi corrigida considerando a correta intensidade do raio incidente, a absorção da amostra e a subtração do branco. Os dados de baixo e alto ângulo foram unidos mediante o software Mathematic<sup>®</sup> para gerar um arquivo integrado de cada amostra. As análises dos dados foram realizadas usando a rotina de avaliação Irena [134] implementada no programa IgorPro (WaveMetrics, Portland, USA) [135].

O análise dos dados das nanopartículas em suspensão foi efetuada utilizando o software SASFit (Paul Scherrer Institut, Suíça) [136, 137] utilizando o modelo esférico de distribuição Gaussiana.

### **3.5.4. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)**

Os espectros de absorção molecular no infravermelho dos suportes foram analisados usando o espectrofotômetro Shimadzu FTIR-8300 com um detector DLaTGS (*standard deuterated L-alaninedopedtriglycine sulfato*), coadicionando 32 varreduras no intervalo de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$  com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Uma pequena quantidade da amostra foi misturada com KBr seco como diluente. O sólido foi pastilhado sob pressão resultando em pastilhas de aproximadamente 1 mm de espessura e 5 mm de diâmetro.

### **3.5.5. ESPECTROSCOPIA DE REFLETÂNCIA DIFUSA NO ULTRAVIOLETA-VIS (DRS)**

Os catalisadores suportados foram analisados por espectroscopia molecular no ultravioleta-vísivel no estado sólido, onde uma pequena quantidade de amostra (cerca de 50 mg) foi dispersa sobre uma célula com janela de quartzo. Essas amostras foram analisadas em espectrofotômetro Varian Cary 100) com acessório DRA-CA-301 (Labsphere) acoplado para a análise em modo de refletância difusa operando na faixa de comprimento de 200 -800 nm. Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente, sendo utilizado o sal BaSO<sub>4</sub> como referência. Além disso, o espectro proveniente do DRS foi utilizado para calcular a energia de *band gap* do fotocatalisador usando a função de Kubelka-Munk [138, 139].

### **3.5.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM)**

No Centro de Nanociência e Nanotecnologia (CNANO) da UFRGS, os suportes foram analisados em um microscópio eletrônico de varredura EVO 50 (Carl Zeiss AG), equipado com um detector de elétrons secundários Everhart-Thornley (ETSE) e com um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), aplicando uma diferença de potencial entre 0,2 – 30 kV. As amostras foram preparadas pela deposição de uma pequena quantidade das nanopartículas sobre uma fita de carbono fixada em um suporte de alumínio (*stub*) e posteriormente submetidas à metalização com uma camada ultrafina de ouro para melhorar o contraste.

### **3.5.7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA ACOPLADA À ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA (SEM-EDX)**

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

### **3.5.8. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)**

As análises foram realizadas em um microscópio de transmissão JEOL, modelo JEM-1200 operando em 120 kV. As amostras foram finamente moídas e suspensas em etanol num banho de ultrassom por 30 min e depois colocadas em um *grid* de cobre.

### **3.5.9. ESPALHAMENTO DE LUZ DINÂMICO (DLS)**

As medidas foram realizadas no Laboratório de Síntese Química do LNLS (Campinas) a temperatura ambiente (25 °C) usando um Zetasizer Nano ZS90 (Malvern Instruments) equipado com um laser He-Ne ( $\lambda = 632,8$  nm) e um detector *backscatter* a um ângulo de 173 °. As amostras foram preparadas dispersando 10 mg de material em 1,0 mL de água deionizada, soinçadas durante 30 min. Após, retirou-se uma amostra e adicionou-se na célula capilar de leitura. A função Autocorrelação dependente do tempo foi adquirida programando o equipamento para realizar 15 corridas para cada medida. As medidas foram feitas em triplicata e os resultados considerados a partir da média dos valores obtidos. A função Autocorrelação foi ajustada pelo o algoritmo inverso de Laplace implementado no software *Malvern Dispersion*. A partir desse método a distribuição de diâmetro hidrodinâmico como função do número de partículas presentes em um determinado volume foi obtido. Maiores detalhes do procedimento experimental para essa técnica podem ser obtidos Moreno *et al.* [30].

### 3.5.10. DIFRAÇÃO DE RAIOS X (XRD)

Análises de difração de raios X foram realizadas em um Difratorômetro modelo D5000 (Siemens), utilizando um filtro de Ni e Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) de radiação. O tamanho médio de partícula foi calculado através de equação de Scherer.

$$D = K * \frac{\lambda}{\beta} \cos \theta \quad (\text{Equação 3.1.})$$

Onde D é o tamanho médio dos cristalinos,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação do cobre K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), K é a constante de Scherer ( $K = 0,94$ ) e  $\beta$  é o ângulo de difração (a intensidade mais elevada), em radiano.

### 3.5.11. ESPECTROSCOPIA DE RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD (RBS)

As análises foram realizadas utilizando um feixe de He<sup>2+</sup> com 2 MeV de energia gerado por um acelerador de partículas tipo Tandatron de 3 MV – High Voltage Engineering Europa® (HVEE) – do Laboratório de Implantação Iônica, no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). A densidade de corrente média era de 10 nA.cm<sup>-2</sup>, com ângulo de detecção de 165° e detector de estado sólido tipo diodo ORTEC® de 75 mm<sup>2</sup>. O feixe foi direcionado sobre a amostra e após o choque com os seus átomos, as partículas de He<sup>2+</sup> são retroespalhadas elasticamente em um campo de Coulomb e detectadas por um detector de estado sólido (Si(Li)). Durante a análise, a pressão na câmara é mantida em 10<sup>-7</sup> mbar através do emprego de uma bomba de membrana e uma bomba turbomolecular.

O teor de metal foi obtido a partir da razão Zr/SiO<sub>2</sub>, determinada pela intensidade do sinal do espectro, correspondente a cada um dos elementos e convertido em percentagem mássica Zr/Si. O teor de zircônio nos catalisadores foi determinado pela Equação 3.2.

$$\frac{\text{Zr}}{\text{SiO}_2} = \frac{H_{\text{Zr}}}{H_{\text{Si}}} J_{\text{Zr,Si}} * \frac{91,22 \text{ gr Zr}}{1 \text{ mol Zr}} * \frac{1 \text{ mol Zr}}{1 \text{ mol SiO}_2} * \frac{1 \text{ mol SiO}_2}{60,0 \text{ gr SiO}_2} \quad (\text{Equação 3.2})$$

onde H<sub>Zr</sub> corresponde à altura do sinal do zircônio, H<sub>Si</sub> é altura do sinal do silício, J<sub>Zr,Si</sub> = 0,11818, fator correspondente à seção de choque.

### **3.5.12. ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE (ICP OES)**

Os teores de zircônio e titânio presentes nos catalisadores foram determinados utilizando um espectrômetro de emissão ótica induzida por plasma modelo Optima 2000 DV (perkin Elmer, Massachussetts, USA). Argônio de alta pureza (99,996% White Martins) foi utilizado como gás do plasma ( $15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ), gás auxiliar ( $0,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) e gás nebulizador ( $0,6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ), nitrogênio (99,998% White Martins,  $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ) foi usado para purga do sistema óptico. As soluções das amostras foram introduzidas usando um nebulizador GemCone (Perkin Elmer) e câmara de nebulização ciclônica. Vazão da amostra de  $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Potência de radiofrequência aplicada de 1300 W. Processamento do sinal em área do pico usando 7 pontos por pico para integração. Modo de integração automático com 1 -5 s de tempo de integração. Os padrões foram adquiridos da Merck em soluções estoque de  $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e diluídos sequencialmente para obtenção de 5 pontos da curva de calibração na faixa de  $0\text{-}2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Após a secagem do solvente, 1 mL  $\text{HNO}_3$  concentrado foi adicionado ao sólido e em seguida o volume completado a 10 mL com água Milli-Q ultrapura. Esta última solução foi diluída 100 vezes para leitura no equipamento. As determinações foram realizadas em triplicatas e as medidas foram controladas contra uma curva de calibração prévia. As amostras de catalisador (25 mg) foram previamente digeridas em 10 mL de  $\text{HNO}_3$  (50%) aquecendo a  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  por 18 h sob agitação constante. O líquido resultante foi transferido para frascos volumétricos de 25 mL e completado com água Milli-Q.

### **3.5.13. ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO DE FOTÓN INDUZIDO POR RAIOS X (XPS)**

As medidas de XPS foram realizadas em um espectrômetro Omicron-SPHERA, empregando radiação  $\text{Al}/\text{K}\alpha$  ( $E = 1486,6 \text{ eV}$ ) e o ânodo foi operado a 225 W (15 kV, 15 mA). O espectro investigativo foi obtido com uma energia de passo de 50 eV. Regiões específicas de interesse foram registradas em uma resolução maior (energia do passo de 20 eV). Todos os espectros foram ajustados assumindo um background Shirley. As linhas foram ajustadas por uma combinação de funções de Gaussianas e Lorentzianas. A análise dos dados foi realizada utilizando o software CasaXPS®.

### 3.5.14. CROMATOGRAFIA DE PERMEACÃO EM GEL (GPC)

A massa molar média<sup>11</sup> ( $M_n$ ), a massa molar média ponderal<sup>12</sup> ( $M_w$ ) e a polidispersão ( $M_w/M_n$ ) dos polímeros foram calculados por meio de Cromatografia de permeação em gel de alta temperatura. As análises foram realizadas na Braskem (Triunfo) empregando um cromatógrafo GPC PL 220 Polymer com detector de índice de refração (RI) e um detector de viscosimétrico (DV), equipado com colunas Waters (HT<sup>6</sup>, HT<sup>5</sup>, HT<sup>4</sup> e HT<sup>3</sup>) no fluxo de 1 mL.min<sup>-1</sup>. A calibração foi feita com padrões de poliestireno, por exemplo polietileno polidisperso (NBS 1475). Como fase móvel foi utilizado 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) com 0,1 % de hidroxitolueno butilado (BHT) a 140 °C e uma concentração de 1 mg.mL<sup>-1</sup> de amostra. A deconvolução da distribuição de massa molar dos polímeros obtidos foi através do modelo de *Distribuição de composição mássica* de Flory [140, 141].

### 3.5.15. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

As temperaturas de fusão ( $T_F$ ), de cristalização ( $T_C$ ) e a cristalinidade ( $X_C$ ) dos polímeros foram determinadas por Calorimetria Diferencial de Varredura em um equipamento DSC Q20 (TA Instruments) usando taxa de aquecimento de 20 °C.min<sup>-1</sup> na faixa de temperatura de 20 a 160 °C e com vazão de N<sub>2</sub> de 60 mL.min<sup>-1</sup>. Em cada medida as amostras foram submetidas a duas rampas de aquecimento. As temperaturas de cristalinidade ( $T_C$ ), de fusão ( $T_F$ ) dos polímeros foram medidas utilizando o segundo e terceiro ciclo, respectivamente. O grau de cristalinidade dos polímeros foi calculado a partir da relação mostrada na Equação 3.3.

$$X_C = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^o} \times 100 \quad (\text{Equação 3.3.})$$

onde  $X_C$  representa o grau de cristalinidade,  $\Delta H_f$  o calor de fusão do polímero (área da curva endotérmica) e  $\Delta H_f^o$  o calor de fusão do polietileno completamente cristalino, 290 J.g<sup>-1</sup>.

<sup>11</sup>  $M_n$ : massa molar média ponderada pelo número de cadeias.

<sup>12</sup>  $M_w$ : massa molar média ponderada pela massa das cadeias.



### 3.5.16. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas no equipamento TGA Q50 V6.4 (TA Instruments) sob atmosfera de nitrogênio ( $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), desde 25 até  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Foi utilizado cerca de 10 mg de cada amostra. As análises foram realizadas numa taxa de aquecimento de  $20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

### 3.5.17. CROMATOGRAFIA A GÁS

As quantidades de  $\text{H}_2$  geradas a partir dos nanocatalisadores foram determinadas em um cromatógrafo a gás, modelo Agilent 6820 GC equipado com TCD, uma coluna empacotada Porapak-Q ( $5 \text{ \AA}$ ) e com Argônio como gás de arraste. Um volume de  $500 \mu\text{L}$  do gás contido no reator fechado foi recolhido com uma seringa estanque a gás. A quantidade de hidrogênio produzido foi medida em intervalos de uma hora.

O tempo de retenção de  $\text{H}_2$  na coluna é aproximadamente 0,80 min. O valor da área abaixo do halo que corresponde a esse tempo de retenção está relacionado com a quantidade de  $\text{H}_2$  produzido. O valor da área é multiplicado por  $2 \cdot 10^{-7}$  (padrão de curva de calibração previamente adquirido) para obter a quantidade em  $\mu\text{mol H}_2\cdot\text{cm}^{-2}$  gerados a partir de cada fotocatalisador.

### 3.5.18. ANÁLISE MULTIVARIADA

Neste estudo, a análise de agrupamento hierárquico, do inglês, *Hierarchical Cluster Analysis* (HCA) e de análise por componentes principais, do inglês, *Principal Component Analysis* (PCA) foram aplicadas aos dados de SAXS para reconhecer padrões estruturais e hierárquicas dos catalisadores suportados. Maiores informações sobre HCA e PCA estão descritas na literatura [142, 143].

Para as análises de agrupamento hierárquico (HCA) e de análise de componentes principais (PCA) foi utilizado o software PLS - Toolbox versão 6.0 da Eigenvector e MATLAB versão 7.11 da Mathworks.

### 3.5.19. ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Os dados de correlação apresentados neste estudo foram obtidos pelo método de correlação de Spearman utilizando o software SPSS®. A análise foi realizada pela

comparação de todos os dados contra todos em triplicata para cada aplicação em separado. Os resultados considerados mostraram correlações (positivas ou negativas) significativas superiores  $\pm 0,7$ , em nível  $**p < 0,01$  ou  $*p < 0,05$ . As correlações fortes foram expressas em termos do coeficiente de correlação de Spearman ( $r_{sp} \geq \pm 0,7$ ).

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. CATALISADORES PARA POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO

#### 4.1.1. CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES

Conforme anteriormente comentado (seção 3.2.), os suportes empregados neste estudo dividem-se em cinco grupos de acordo ao método sol-gel de síntese. No método **SG**, foram sintetizadas nanopartículas de sílica ( $S_N$ ) usando TEOS como precursor e foram preparados suportes mistos estruturados ( $S_M S_N$ ), a partir do crescimento de  $S_N$  sobre a superfície micrométrica do Sylopol-948 ( $S_M$ ), suporte de sílica comercial. No método **Cl**, foram sintetizadas nanopartículas de sílica funcionalizadas ( $S_N Cl$ ) com átomos de cloro na superfície, a partir de TEOS e de  $SiCl_4$  como fonte de Cl; também foram obtidos suportes mistos funcionalizados estruturados ( $S_M S_N Cl$ ). Os suportes híbridos, com o ligante orgânico na superfície do material foram gerados a partir dos surfactantes: Octadecilamina (ODA); Tween-80 (Tw); Pluronic-L31 (Pu). No método **Da**, além do TEOS, foi empregado o ODA, gerando nanopartículas de sílica híbridas ( $S_N Da$ ) e suportes mistos híbridos estruturados ( $S_M S_N Da$ ). Entretanto, no método **Tw**, foram utilizados o Tween-80 e o TEOS, produzindo nanopartículas de sílica híbridas ( $S_N Tw$ ) e suportes mistos híbridos estruturados ( $S_M S_N Tw$ ). Nesse mesmo sentido, no método **Pu**, foi utilizado o Pluronic-L31, produzindo nanopartículas de sílica híbridas ( $S_N Pu$ ) e suportes mistos híbridos estruturados ( $S_M S_N Pu$ ).

Os suportes foram empregados na preparação dos catalisadores heterogêneos de polimerização, através da imobilização do zirconocenos sobre a superfície dos suportes, utilizando o composto metalocênico  $(nBuCp)_2ZrCl_2$  em atmosfera inerte pelo método de

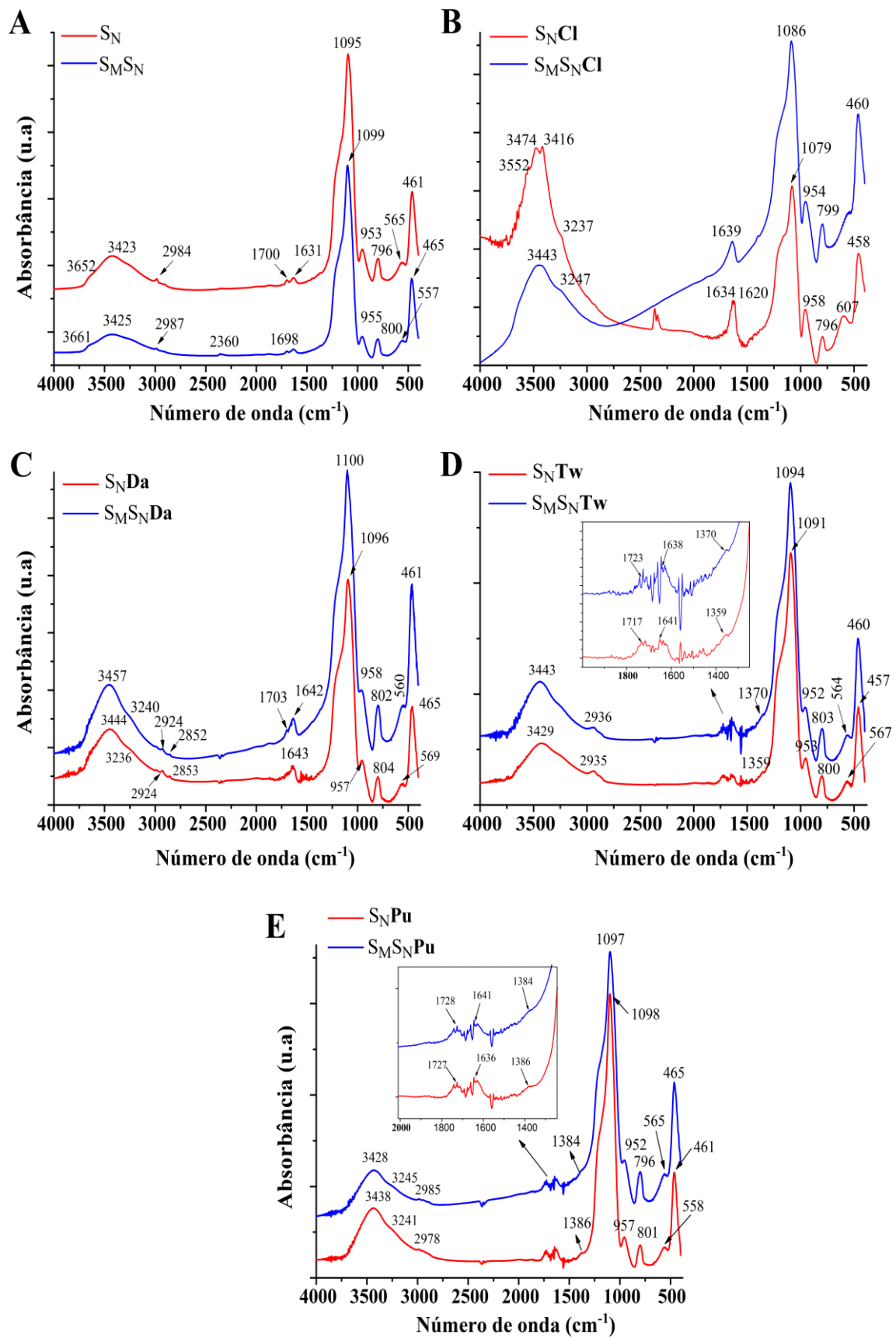
*grafting*. Neste estudo foram preparados, em cada método de síntese dos suportes, dois sistemas catalíticos heterogêneos diferentes: nanométrico e misto estruturado (combinação das propriedades micrométricas e nanométricas). Além disso, foram avaliados: a razão TEOS/etanol no método **SG**, a razão TEOS/SiCl<sub>4</sub> no método **CI** e a concentração do surfactante nos métodos **Da**, **Tw** e **Pu**. Portanto, trinta e cinco (35) catalisadores, além do suporte comercial (S<sub>M</sub>), foram estudados para a polimerização de etileno em presença do cocatalisador metilaluminoxano (MAO) e comparadas com o catalisador homogêneo (nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>.

#### 4.1.1.1. Características estruturais das partículas do suporte

De maneira a investigar a natureza da interação entre o metaloceno e o suporte de sílica, seja funcional ou híbrido, os suportes catalíticos foram investigados por espectroscopia molecular no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O espectro de FTIR típico das amostras na região de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> é mostrado na Figura 4. A atribuição de cada banda foi de acordo com a literatura [144-146].

De acordo a Figura 4A, o espectro FTIR dos nanosuportes S<sub>N</sub>, apresenta uma larga banda centrada em 3423 cm<sup>-1</sup> atribuída aos modos de estiramento do grupo hidroxila [ν<sub>(OH)</sub>] dos grupos silanol (Si-OH) na superfície da sílica interagindo por ligações de hidrogênio [4, 145, 146]. Os ombros da banda centrada em 3434 cm<sup>-1</sup> são também devido às vibrações dos grupos O-H. O ombro em 3652 cm<sup>-1</sup> é característico de álcool primário [147, 148] e pode ser resultado do etanol residual a partir da condensação durante a síntese ou adsorção sobre Si-OH. Entretanto, seu ombro em 3425 cm<sup>-1</sup> é provavelmente devido aos grupos O-H H(...O), em que os grupos OH interagem através de ligações de hidrogênio.

A Figura 4A ilustra a banda de absorção mais intensa em 1095 cm<sup>-1</sup> que corresponde aos modos de estiramento assimétrico dos siloxano [ν<sub>as(Si-O-Si)</sub>]. A banda centrada em 953 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída aos átomos de oxigênio *dangling* [ν<sub>(Si-Od)</sub>] que estão ligados a um hidrogênio (OH) e estão relacionados aos grupos silanóis residuais hidrofílicos (Si-OH) [144, 145].



**Figura 4.** Espectro de FTIR típico dos nanosuportes (vermelho) e mistos estruturados (azul),  $S_N$  e  $S_M S_N$  (A);  $S_N Cl$  e  $S_M S_N Cl$  (B);  $S_N Da$  e  $S_M S_N Da$  (C);  $S_N Tw$  e  $S_M S_N Tw$  (D);  $S_N Pu$  e  $S_M S_N Pu$  (E). Região de 4000 - 400  $cm^{-1}$ . Pastilha em KBr.

As bandas de menor intensidade centrada em  $796\text{ cm}^{-1}$  e  $461\text{ cm}^{-1}$  correspondem aos modos de estiramento simétrico [ $\nu_{s(\text{Si-O}(-\text{Si}))}$ ] e deformação angular (*rocking*) [ $\delta_{(\text{Si-O-Si})}$ ] dos grupos siloxano, respectivamente. A pequena banda em  $560\text{ cm}^{-1}$  é relacionada ao anel siloxano de 4 unidades (*four-fold*,  $(\text{SiO})_4$ ) de  $\text{SiO}_4$ , que resulta dos acoplamentos do modo de estiramento Si-O [ $\nu_{(\text{Si-O})}$ ] aos modos tipo *bending* de  $\delta_{(\text{Si-O-Si})}$  e  $\delta_{(\text{Si-O-Si})}$  [149]. Essas mesmas bandas foram identificadas em todos os demais suportes nano e mistos, salvo pequenos deslocamentos de número de onda para cada material, conforme mostrado na Figura 4.

No caso de  $\text{S}_\text{N}\text{Cl}$  e  $\text{S}_\text{M}\text{S}_\text{N}\text{Cl}$  (Figura 4B), as bandas em  $3443\text{ cm}^{-1}$  e  $1086\text{ cm}^{-1}$  diminuíram acentuadamente pela reação com  $\text{SiCl}_4$ , e a vibração Si-Cl no modo de estiramento [ $\nu_{(\text{Si-Cl})}$ ] foi observado em  $607\text{ cm}^{-1}$ . A banda em  $560\text{ cm}^{-1}$  estava presente em todos os suportes de sílica preparado pelo método **SG**. Entretanto, a banda em  $607\text{ cm}^{-1}$  não foi encontrada. Os suportes  $\text{S}_\text{N}\text{Cl}$  e  $\text{S}_\text{M}\text{S}_\text{N}\text{Cl}$ , na região de  $3763 - 3724\text{ cm}^{-1}$  foi observada uma diminuição da intensidade da banda desta região associado aos grupos Si-OH isolados, indicando que esses grupos foram consumidos pela reação superficial com  $\text{SiCl}_4$  [150]. Portanto, a presença de átomos de Cl nos suportes funcionalizados ( $\text{S}_\text{N}\text{Cl}$  e  $\text{S}_\text{M}\text{S}_\text{N}\text{Cl}$ ) foi confirmada pelas bandas em  $607\text{ cm}^{-1}$  e entre  $3763 - 3724\text{ cm}^{-1}$  como foi mostrado por Moreno *et al* [19].

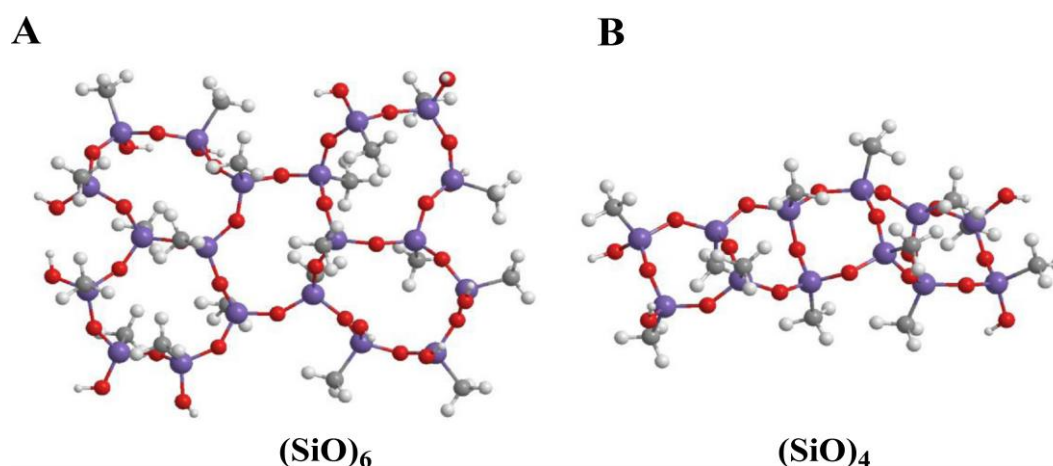
Para os suportes híbridos  $\text{S}_\text{N}\text{Da}$  e  $\text{S}_\text{M}\text{S}_\text{N}\text{Da}$  (Figura 4C) com um grupo R-NH<sub>2</sub>, foram identificadas outras bandas distintas, além daquelas da sílica. Em  $2924\text{ cm}^{-1}$  e  $2852\text{ cm}^{-1}$  observaram-se os estiramentos da ligação C-H dos CH<sub>2</sub> em modo assimétrico [ $\nu_{\text{as}((\text{C})-\text{CH}_2)}$ ], e modo simétrico [ $\nu_{\text{s}((\text{C})-\text{CH}_2)}$ ], respectivamente [151], da ODA presente nestas amostras. É provável que o ODA atue junto com a superfície das nanosuportes de sílica através ligações de hidrogênio,  $\text{R-NH}_2 \leftrightarrow \text{HO-Si} \rightarrow \text{R} - \text{NH}_3^+$ . Desta forma, as partículas são cobertas com uma camada que permite aos suportes permanecer separados e dispersos. As moléculas associadas ao ODA rodeiam a superfície das nanosílicas, e dá-lhes o caráter de partículas híbridas [152].

Os suportes híbridos,  $\text{S}_\text{N}\text{Tw}$  e  $\text{S}_\text{M}\text{S}_\text{N}\text{Tw}$  (Figura 4D), e  $\text{S}_\text{N}\text{Pu}$  e  $\text{S}_\text{M}\text{S}_\text{N}\text{Pu}$  (Figura 4E) além das bandas da sílica, apresentaram outras bandas típicas com alguns deslocamentos de número de onda. Os estiramentos assimétricos [ $\nu_{\text{as}((\text{C})-\text{CH}_2)}$ ] em  $2936\text{ cm}^{-1}$  e simétricos [ $\nu_{\text{s}((\text{C})-\text{CH}_2)}$ ] em  $2893\text{ cm}^{-1}$  do metileno (-CH<sub>2</sub>-) foram identificadas para os suportes ( $\text{S}_\text{N}\text{Tw}$  e  $\text{S}_\text{M}\text{S}_\text{N}\text{Tw}$ ) sintetizados pelo método **Tw**. Entretanto, nas partículas,

$S_NPu$  e  $S_M S_N Pu$  sinais em  $2985\text{ cm}^{-1}$  e  $2941\text{ cm}^{-1}$  foram observados, respectivamente. O estiramento simétrico do  $C=O$  [ $\nu_s(C=O)$ ] em  $1723\text{ cm}^{-1}$  e  $1728\text{ cm}^{-1}$  foi detectado para sistemas  $S_M S_N Tw$  e  $S_M S_N Pu$ , respectivamente [153, 154]. Os modos vibracionais em  $1638\text{ cm}^{-1}$  ( $S_M S_N Tw$ ) e  $1641\text{ cm}^{-1}$  ( $S_M S_N Pu$ ) foram atribuídas às ligações  $C=C$  [155, 156]. As bandas em  $1372\text{ cm}^{-1}$  e  $1384\text{ cm}^{-1}$  são características das vibrações  $-CH_3$  [157]. Por conseguinte, a existência dos estiramentos das ligações  $C=O$ ,  $C=C$  e  $C-H$  sugeriam adsorção de Tween-80 e do Pluronic-L31 sobre a superfície dos suportes híbridos.

#### 4.1.1.2. Estrutura vibracional da rede de sílica dos suportes

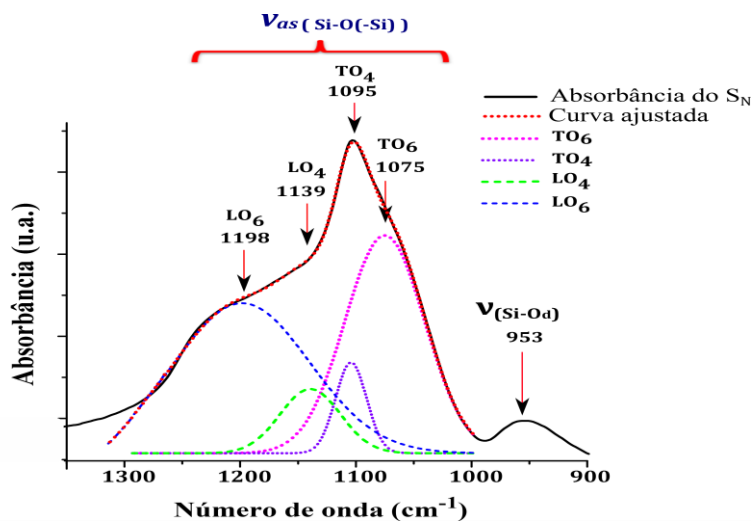
A região de  $1300$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$  do espectro vibracional dos suportes apresentados na Figura 4 é atribuída ao estiramento assimétrico  $Si-O-Si$  da sílica [144]. A banda de estiramento assimétrico [ $\nu_{as}(Si-O(-Si))$ ] apresenta dois componentes vibracionais, óptico longitudinal (LO) e óptico transversal (TO), as quais estão relacionadas aos aspectos estruturais da rede de sílica. As unidades elementares  $SiO_4$ , em geral, organizam-se em anéis cíclicos siloxano de quatro membros (*four-fold*,  $(SiO)_4$ ) ou seis membros (*six-fold*,  $(SiO)_6$ ) [145], como mostra o Esquema 19.



**Esquema 19.** Representação esquemática de uma rede de sílica contendo cinco unidades estruturais cíclicas de siloxano: (A) seis membros [ $(SiO)_6$ ]; (B) quatro membros [ $(SiO)_4$ ]. Adaptado da referência [151].

As contribuições relativas dos modos LO e TO na estrutura molecular da rede dos suportes podem ser determinadas através da deconvolução da banda em  $1300-1000\text{ cm}^{-1}$  por funções gaussianas em quatro componentes independentes: os modos óptico longitudinal para os anéis de quatro membros ( $LO_4$ ) e seis membros ( $LO_6$ ) e os modos óptico transversal para os anéis de quatro membros ( $TO_4$ ) e seis membros ( $TO_6$ ), como

mostra a Figura 5. Esse procedimento foi realizado para todos os espectros dos suportes catalíticos.



**Figura 5.** Deconvolução para a banda correspondente ao  $[\nu_{as}(\text{Si-O-Si})]$  da ligação Si-O-Si no espectro de FTIR do nanosupor  $S_N$ .

De acordo a Figura 5, a banda larga em  $1198\text{ cm}^{-1}$  é associado a  $[\nu_{as}(\text{Si-O-Si})]$  no modo  $\text{LO}_6$ , enquanto aquela em  $1139\text{ cm}^{-1}$  corresponde a  $[\nu_{as}(\text{Si-O-Si})]$  no modo  $\text{LO}_4$ . A banda dominante em  $1095\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao modo de estiramento assimétrico do siloxano  $[\nu_{as}(\text{Si-O-Si})]$  na componente  $\text{TO}_4$ . Seu ombro em  $1075\text{ cm}^{-1}$  é atribuído à componente  $\text{TO}_6$  do grupo siloxano [146]. Os percentuais dos arranjos cíclicos primários  $(\text{SiO})_4$  e  $(\text{SiO})_6$  foram estimados pela razão das áreas ajustadas na Equação 4.1

$$\%(\text{SiO})_6 = \frac{[A(\text{LO}_6) + A(\text{TO}_6)]}{[A(\text{LO}_6) + A(\text{TO}_6) + A(\text{LO}_4) + A(\text{TO}_4)]} * 100 \quad (\text{Equação 4.1})$$

A literatura reporta que o número de onda e as intensidades relativas dos modos LO e TO do  $[\nu_{as}(\text{Si-O-Si})]$  são sensíveis à introdução de grupos químicos ou moléculas orgânicas na rede de sílica [158]. O modo LO é particularmente sensível a modificações na rede da sílica [148]. Os deslocamentos dos componentes LO e TO foram calculados em todos os suportes para estimar se a presença de grupos orgânicos nos suportes catalíticos híbridos tinha relação com a deformação local na estrutura da rede e com porosidade do material. Neste sentido, a percentagem do modo vibracional óptico longitudinal (% LO) nos suportes foi estimada pela Equação 4.2 como a seguinte razão das áreas (A) [144]:

$$\%(\text{LO}) = \frac{[A(\text{LO}_6) + A(\text{LO}_4)]}{[A(\text{LO}_6) + A(\text{TO}_6) + A(\text{LO}_4) + A(\text{TO}_4)]} * 100 \quad (\text{Equação 4.2})$$



As interações dos metalocenos com os grupos silanóis da superfície do catalisador influenciam no teor de metal (Zr) imobilizado sobre o suporte. Isso vai depender do número e acessibilidade de grupos OH na superfície [62]. Como os deslocamentos de número de onda da banda Si-OH dos suportes catalíticos ocorrem pela presença de ligações de hidrogênio com esses grupos silanóis, a proporção de grupos silanóis no suporte foi estimado usando a razão das áreas integradas (A) das bandas relacionadas ao silanóis [A(Si-OH)] e as vibrações principais da sílica *backbone* [ $A(v_{as}(\text{Si-O}(-\text{Si})))$ ], [ $A(v_s(\text{Si-O}(-\text{Si})))$ ] (Equação 4.3).

$$\%(\text{Si} - \text{OH}) = \frac{A(v_{\text{Si-OH}})}{A(v_{as}(\text{Si-O}(-\text{Si}))) + A(v_s(\text{Si-O}(-\text{Si}))) + A(v_{\text{Si-OH}})} * 100 \quad (\text{Equação 4.3})$$

Os resultados obtidos para o máximo de cada contribuição, os percentuais de (SiO)<sub>6</sub>, LO e Si-OH encontram-se na Tabela 8.

**Tabela 8.** Relação percentual entre os parâmetros estrutural molecular: anéis com seis membros siloxano, percentual (SiO)<sub>6</sub>; modo longitudinal óptico, percentual (LO); grupos de silanóis, percentual (Si-OH).

Suporte	(SiO) <sub>6</sub> (%)	LO (%)	(Si-OH) (%)
<b>SN7</b>	23,7 ± 1,3	66,3 ± 1,6	11,6 ± 1,9
<b>SN7Cl30</b>	65,9 ± 2,8	56,2 ± 1,8	16,3 ± 2,1
<b>SN7Cl50</b>	46,9 ± 1,3	51,5 ± 2,3	20,0 ± 5,0
<b>SN7Da28</b>	26,1 ± 3,7	64,5 ± 1,4	10,8 ± 1,2
<b>SN7Tw28</b>	34,8 ± 2,8	45,2 ± 1,0	14,9 ± 2,8
<b>SN7Pu28</b>	47,1 ± 2,3	52,4 ± 1,5	8,2 ± 1,3
<b>SM</b>	42,6 ± 0,0	73,8 ± 4,7	12,5 ± 2,0
<b>SM<sub>SN7</sub></b>	49,9 ± 3,5	51,0 ± 5,0	13,1 ± 0,6
<b>SM<sub>SN7Cl30</sub></b>	51,9 ± 2,1	45,9 ± 3,3	20,9 ± 1,3
<b>SM<sub>SN7Cl50</sub></b>	50,3 ± 1,8	47,3 ± 2,1	18,1 ± 1,8
<b>SM<sub>SN7Da28</sub></b>	45,4 ± 4,2	41,1 ± 3,2	15,6 ± 0,9
<b>SM<sub>SN7Da57</sub></b>	69,0 ± 1,7	42,7 ± 2,6	21,1 ± 0,3
<b>SM<sub>SN7Tw28</sub></b>	44,1 ± 2,7	38,9 ± 1,8	29,2 ± 1,3
<b>SM<sub>SN7Pu28</sub></b>	55,2 ± 6,9	40,0 ± 2,9	3,5 ± 1,5

Os nanosuportes (S<sub>N</sub>), tendem a organizarem-se em arranjos cíclicos do siloxano de (SiO)<sub>4</sub> (23,7 % (SiO)<sub>6</sub>), que são estruturas mas tensionadas ( $\theta \approx 125^\circ$ ) [146]. Quando os nanosuportes interagem com o halogênio como o Cl ou com grupos de moléculas

orgânicas (ODA, Tween-80 e Pluronic-L31) para formar os nanosuportes funcionalizados ( $S_NCl$ ) ou híbridos ( $S_NDa$ ,  $S_NTw$  e  $S_NPu$ ), respectivamente, a estrutura da rede de sílica se modifica para uma estrutura termodinamicamente mais estável [159] com um maior número de unidades cíclicas de seis membros (26,1 – 65,9 % ( $SiO_6$ )), mostrado na Tabela 8. Os modos vibracionais longitudinais tornaram-se sensíveis à incorporação de Cl e de grupos orgânicos, pela variação na percentagem LO de 45,1 – 64,5 % LO.

De acordo com a Tabela 8, ao comparar os resultados dos parâmetros estruturais da rede de sílica do suporte micrométrico comercial,  $S_M$  (42,6 % de ( $SiO_6$ ), 73,8 % de LO e 12,5 % de Si-OH) com os do suporte misto estruturado,  $S_MS_N$  (49,9 % de  $SiO_6$ , 51,0 % de LO e 12,1 % de Si-OH) se pode afirmar que a presença das nanopartículas sintetizadas na superfície do  $S_M$  influenciou nas características estruturais molecular dos suportes, porque o arranjo cíclico do siloxano com 6 membros aumentou em 17% e o modo vibracional longitudinal diminuiu em 44,7%. Entretanto, o número de grupos silanóis na superfície variou 4,8%. O aumento no percentual de ( $SiO_6$ ) pode ser o resultado dos grupos Si-OH sobre a superfície de  $S_M$  terem interagidos com as ligações interfacial Si-O- das nanopartículas sintetizadas, da qual as unidades primárias  $SiO_4$  organizaram-se preferencialmente em anéis contendo seis membros, que são menos tensionados ( $\theta \approx 140^\circ$ ) [146] e mais favoráveis cineticamente [159, 160].

Os suportes mistos estruturados, seja funcional ( $S_MS_NCl$ ) ou híbrido ( $S_MS_NDa$ ,  $S_MS_NTw$  e  $S_MS_NPu$ ) mostraram na Tabela 8, que a estrutura da matriz de sílica interagiu com os grupos silanóis da superfície do  $S_MS_N$  de acordo ao método de síntese (SG, Cl, Da, Tw e Pu) e geraram materiais com propriedades moleculares diferentes (42,6 - 69% de ( $SiO_6$ ), 38,9 - 47,3% de LO e 15,6 - 29,2% de Si-OH). Os grupos moleculares orgânicos maiores apresentariam uma tendência a formar uma quantidade de anéis de seis membros a fim de acomodá-los na rede [4, 145]. A presença de grupos distintos na superfície do suporte  $S_M$ , aumentou em 38% os anéis com seis membros siloxano ( $SiO_6$ ), em 23% influenciou no modo LO e em 37% aumentou a presença de grupos silanóis. O grupo orgânico nos suportes híbridos faz que o ângulo Si-O-Si diminua, as interações de Coulomb de longo alcance decresçam e os deslocamentos dos componentes LO sejam para maiores números de onda [146].

Em suma, mediante os resultados obtidos com FTIR pode-se verificar a presença dos surfactantes (ODA, Tween-80 e Pluronic-L31) como ligantes orgânicos ao Si para formar o híbrido em cada um dos suportes catalíticos.

#### 4.1.1.3. O teor de cloro nos suportes nano ( $S_NCl$ ) e mistos ( $S_M S_N Cl$ ) funcionalizados quimicamente

Para confirmar a incorporação de cloro sobre a superfície dos suportes funcionalizados quimicamente ( $S_NCl$  e  $S_M S_N Cl$ ) pelo  $SiCl_4$  através do método Cl de síntese, o SEM-EDX foi utilizado. Uma análise elementar completa dos suportes resultantes  $S_NCl$  e  $S_M S_N Cl$  é mostrado na Tabela 9. Os dados são expressos como a razão atômica em relação ao Si, usando o Si como a referência interna porque está presente em todos os suportes. Resultados similares foram descritos por Moreno *et al.* [19].

**Tabela 9.** Composição química dos suportes  $S_NCl$  e  $S_M S_N Cl$  em termos da razão atômica em relação ao  $SiO_2$ , determinado por SEM-EDX.

<b>Suporte</b>	<b>Razão Cl/SiO<sub>2</sub></b>
<b><math>S_N7Cl30</math></b>	0,02
<b><math>S_N10Cl40</math></b>	0,05
<b><math>S_M S_N7Cl30</math></b>	0,21
<b><math>S_M S_N10Cl40</math></b>	0,41

De acordo com a Tabela 9, os resultados de análise elementar através de SEM-EDX demonstram a incorporação de átomos de cloro sobre as partículas nanométricas sintetizadas ( $S_NCl$ ) e mistas estruturadas ( $S_M S_N Cl$ ), porque esta técnica oferece informação da região superficial externa dos suportes. A concentração de cloro em massa é menor em  $S_NCl$  (1,2 – 2,9%) do que em  $S_M S_N Cl$  (12,4 – 24,3%).

### 4.1.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES SUPORTADOS

#### 4.1.2.1. O teor de metal imobilizado

No processo de imobilização de metallocenos nos suportes, o percentual de Zr adicionado na síntese foi 0,5% Zr/SiO<sub>2</sub> e eles foram lavados com tolueno seco para assegurar que os metallocenos encontram-se efetivamente ligados quimicamente aos suportes. Os teores de Zr nos catalisadores a partir do  $(nBuCp)_2ZrCl_2$  foram determinados

por RBS para expressar a atividade catalítica em termos de massa de polímero por mol de Zr.

A Tabela 10 mostra os teores de metal fixado, determinados por RBS, para os diferentes sistemas nano- e mistos suportados que geraram os catalisadores heterogêneos nanométricos ( $S_N$ ,  $S_NCl$ ,  $S_NDa$ ,  $S_NTw$  e  $S_NPu$ ) e mistos estruturados ( $S_MS_N$ ,  $S_MS_NCl$ ,  $S_MS_NDa$ ,  $S_MS_NTw$  e  $S_MS_NPu$ ).

**Tabela 10.** Percentual de Zr presente em cada catalisador preparado com os diferentes suportes nanométricos e mistos sintetizados determinado por RBS.

Catalisador	Zr/SiO <sub>2</sub> (%)	Catalisador funcionalizado	Zr/SiO <sub>2</sub> (%)	Catalisador híbrido	Zr/SiO <sub>2</sub> (%)
$S_M$	0,37	$S_N7Cl15$	0,30	$S_N7Da28$	0,30
		$S_N7Cl30$	0,28	$S_MS_N7Da28$	0,24
$S_N7$	0,36	$S_N10Cl40$	0,11	$S_MS_N7Da57$	0,27
$S_N10$	0,29	$S_N10Cl80$	0,22	$S_N7Tw28$	0,28
$S_N13$	0,48	$S_MS_N7Cl15$	0,34	$S_MS_N7Tw28$	0,39
$S_MS_N7$	0,50	$S_MS_N7Cl30$	0,22	$S_MS_N7Tw57$	0,31
$S_MS_N10$	0,25	$S_MS_N10Cl40$	0,27	$S_N7Pu28$	0,34
$S_MS_N13$	0,18	$S_MS_N10Cl80$	0,30	$S_MS_N7Pu28$	0,30
				$S_MS_N7Pu57$	0,22

De acordo com as medidas de RBS, o catalisador heterogêneo,  $S_M$ , utilizando a sílica comercial (Sylopol-948) mostrou um teor de 0,37% de Zr sobre a superfície de sílica. Entre os catalisadores nanométricos, o teor de metal variou entre 0,48 – 0,11% Zr/SiO<sub>2</sub> com a média de 0,30% Zr/SiO<sub>2</sub>, Entretanto, para os sistemas mistos foi de 0,50 – 0,18% Zr/SiO<sub>2</sub> com a média de 0,29% em massa.

Os catalisadores heterogêneos mistos que apresentaram aumento de imobilização de zirconocenos sobre o suporte foram ( $S_MS_N7$ ,  $S_MS_N7Cl$  e  $S_MS_N7Tw$ ) comparados a seus respectivos catalisadores nanométricos ( $S_N7$ ,  $S_N7Cl$  e  $S_N7Tw$ ). Comparando  $S_N7$  (0,36% Zr/SiO<sub>2</sub>) com  $S_N7Da28$ ,  $S_N7Tw28$  e  $S_N7Pu28$  pode se observar que a presença de surfactante diminuiu a incorporação de Zr (0,31% Zr/SiO<sub>2</sub>) nestes suportes. Entretanto, o catalisador misto  $S_MS_N7$  atingiu uma melhor imobilização (0,5% Zr/SiO<sub>2</sub>) do metaloceno em comparação ao  $S_M$  (0,37% Zr/SiO<sub>2</sub>), mas o tipo de surfactante decresceu o teor de metal imobilizado nas sílicas híbridas, 31% em  $S_MS_NDa$ , 5% em  $S_MS_NTw$  e 29% em  $S_MS_NPu$ .

As variações observadas nos teores de percentual de Zr/SiO<sub>2</sub> sobre a superfície dos suportes talvez possam estar relacionadas com as características texturais, estruturais, hierárquicas e morfológicas. A fim de investigar a influência destas propriedades no percentual de Zr e nas propriedades dos polímeros obtidos, os suportes e seus respectivos catalisadores foram comparados caracterizados por um conjunto de técnicas complementares.

#### 4.1.2.2. Codificação dos resultados para suportes e catalisadores

Para facilitar a discussão dos resultados para os catalisadores heterogeneizados e comparados com seus respectivos suportes catalíticos, foram codificados em função do tipo de material e das propriedades avaliadas. Por exemplo, a primeira letra corresponde ao suporte (S) ou catalisador (C), seguida da propriedade medida. A Tabela 11 apresenta alguns exemplos dos códigos respectivos para os resultados de suportes e catalisadores.

**Tabela 11.** Codificação da descrição dos resultados para os suportes e catalisadores.

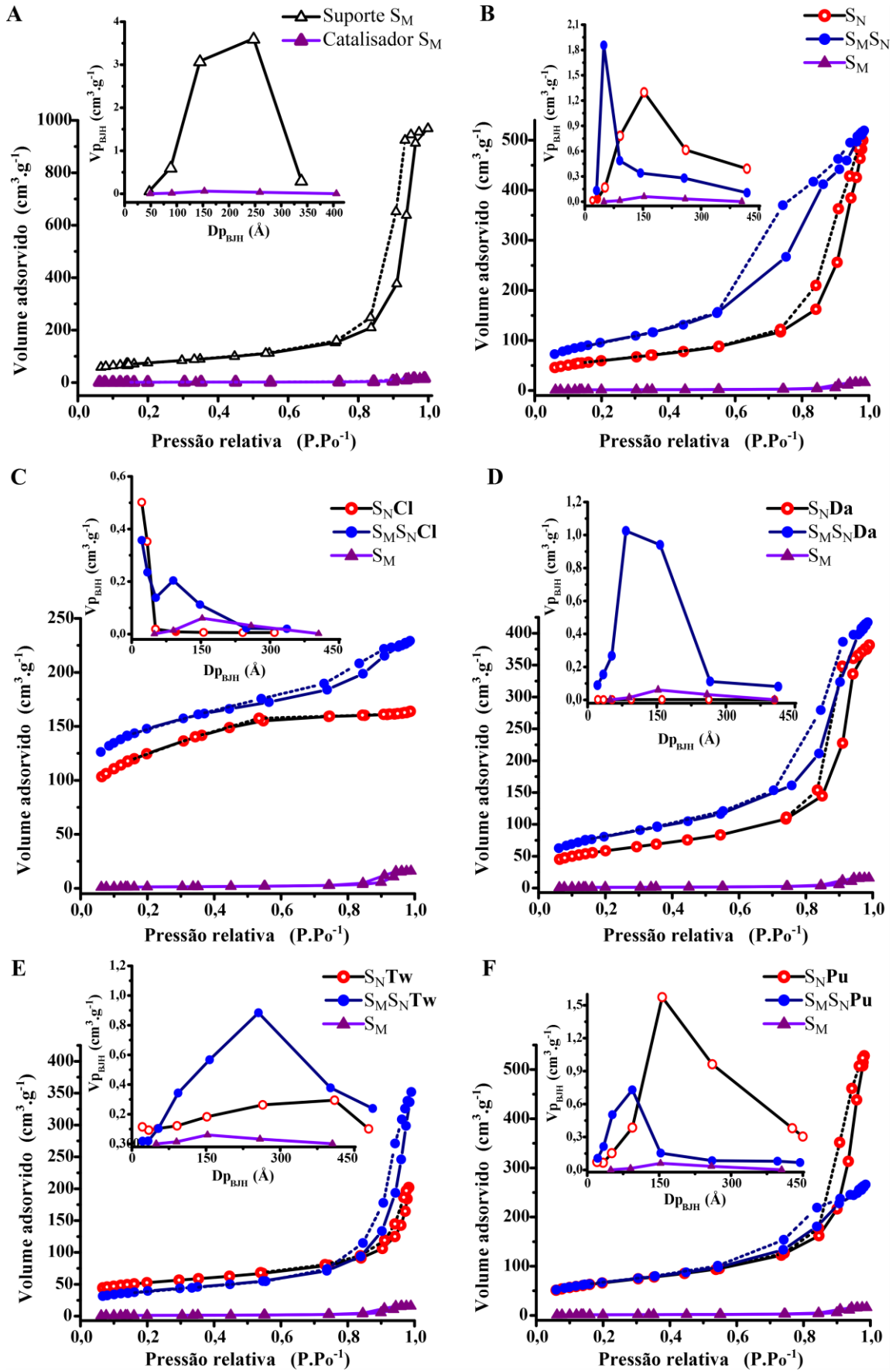
Resultados	Nomenclatura
Área específica do suporte	S.S <sub>BET</sub>
Volume do poro do suporte	S.V <sub>PBJH</sub>
Diâmetro médio de poros dessorção do suporte	S.D <sub>PBJH</sub>
<hr/>	
Área específica do catalisador	C.S <sub>BET</sub>
Volume do poro do catalisador	C.V <sub>PBJH</sub>
Diâmetro médio de poros dessorção do catalisador	C.D <sub>PBJH</sub>
<hr/>	
Raio de giro das partículas primárias do suporte no nível 1	S.R <sub>g1</sub>
Raio de partículas primárias do suporte no nível 1	S.R <sub>p1</sub>
Raio de giro das partículas secundárias do suporte no nível 2	S.R <sub>g2</sub>
Raio de partículas secundárias do suporte no nível 1	S.R <sub>p2</sub>
Dimensão fractal do segundo nível do suporte	S.P <sub>2</sub>
Dimensão fractal do terceiro nível do suporte	S.P <sub>3</sub>
<hr/>	
Raio de giro das partículas primárias do catalisador no nível 1	C.R <sub>g1</sub>
Raio das partículas primárias do catalisador no nível 1	C.R <sub>p1</sub>
Raio de giro das partículas secundárias do catalisador no nível 2	C.R <sub>g2</sub>
Raio das partículas secundárias do catalisador no nível 2	C.R <sub>p2</sub>
Dimensão fractal do segundo nível do catalisador	C.P <sub>2</sub>
Dimensão fractal do terceiro nível do catalisador	C.P <sub>3</sub>

### 4.1.2.3. Características texturais dos catalisadores suportados

A área específica dos catalisadores é um fator importante que limita a aplicação de suportes de sílicas para a imobilização de zirconocenos e para o acesso da olefina aos sítios ativos metálicos durante o processo de polimerização. A fim de conhecer as características texturais dos poros sobre a superfície dos catalisadores, a porosimetria de nitrogênio foi utilizada. A Figura 6 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção de  $N_2$  e a distribuição de tamanho do poro correspondentes dos catalisadores heterogêneos e seus respectivos suportes nanométricos e mistos estruturados, para fins de comparação. As últimas foram obtidas a partir da isoterma de dessorção usando o algoritmo de Barret-Joyner-Halenda (BJH), assumindo uma forma de poro cilíndrico [133].

De acordo com a Figura 6, em geral, as isotermas são tipo IV e apresentam um *loop* de histerese associado à condensação capilar nos mesoporosos e à evaporação capilar na dessorção [161]. O *loop* de histerese está em concordância com o modelo típico de materiais mesoporosos na classificação de Brunauer [132]. Entretanto, os catalisadores nanométricos  $S_NCl$  preparados pelo método **Cl** são materiais mesoporosos: suas isotermas são tipo II, com baixos volumes de poros.

Os *loops* de histerese das isotermas dos catalisadores heterogêneos são tipo H1, de acordo com a classificação da IUPAC, que corresponde a esferas rígidas uniformes [162] com uma distribuição larga de tamanho de poro [163].



**Figura 6.** Comparação das isothermas de adsorção-dessorção e os *loops* de histerese para os catalisadores e suportes sintetizados. Em detalhe: distribuição do tamanho dos poros.

Na Tabela 12 são apresentados os valores de área específica ( $C.S_{BET}$ ) [132], o volume de poro específico ( $C.V_{p_{BJH}}$ ) e o diâmetro de poro ( $C.D_{p_{BJH}}$ ) [133] dos catalisadores suportados. Para fins de comparação, também foram incluídas as características texturais dos suportes nanométricos e mistos sintetizados ( $S.S_{BET}$ ,  $S.V_{p_{BJH}}$  e  $S.D_{p_{BJH}}$ ) em cada método.

Os suportes nanométricos heterogêneos caracterizaram-se por terem áreas específicas elevadas ( $S.S_{BET}$ ). As nanopartículas sintetizadas ( $S_N$ ) pelo método **SG** alcançaram áreas  $S.S_{BET}$  entre  $266 \pm 12,1 - 369 \pm 19,3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ; aquelas modificadas quimicamente pelo átomo de Cl na sua superfície atingiram maiores valores de áreas: entre  $535 \pm 2,3$  até  $714 \pm 10,4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Uma vez que os nanosuportes obtiveram maiores áreas específicas na razão molar TEOS/etanol de 0,07 pelo método **SG** e o método **Cl**, essa razão foi mantida constante nos demais métodos. Logo, os nanosuportes híbridos sintetizados,  $S_{NDa}$  apresentaram uma área média de  $286 \pm 18 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  e  $S_{NPu}$  de  $153 \pm 9,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ .  $S_{NTw}$  teve a menor  $S.S_{BET}$  de  $39 \pm 2,0 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  em comparação a todos os outros sistemas. Talvez, a estrutura molecular complexa do Tween-80 que é maior ao Octadecilamina e ao Pluronic-L31, recobriu ou preencheu mais os poros da sílica, resultando um suporte  $S_{NTw}$  com menor área específica.

Os suportes mistos estruturados foram obtidos pela síntese e crescimento das nanopartículas de sílica ( $S_N$ ,  $S_{NCl}$ ,  $S_{NDa}$ ,  $S_{NTw}$  e  $S_{NPu}$ ) sobre a superfície da sílica micrométrica comercial, Sylopol-948 ( $S_M$ ,  $272 \pm 6,7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ), utilizada como suporte na imobilização de zirconocenos para a polimerização das olefinas. Os suportes mistos estruturados foram preparados, com o objetivo de analisar a influência da incorporação das nanopartículas na superfície micrométrica do  $S_M$  sobre a atividade catalítica dos catalisadores suportados e propriedades dos polímeros.



**Tabela 12.** Parâmetros das isotermas do BET, área específica ( $S.S_{BET}$  e  $C.S_{BET}$ ), volume do poro ( $S.V_{p_{BJH}}$  e  $C.V_{p_{BJH}}$ ) e diâmetro médio de poros de dessorção ( $S.Dp_{BJH}$  e  $C.Dp_{BJH}$ ) dos suportes e catalisadores, respectivamente.

<b>Amostra</b>	<b><math>S.S_{BET}</math></b> ( $m^2.g^{-1}$ )	<b><math>C.S_{BET}</math></b> ( $m^2.g^{-1}$ )	<b><math>S.V_{p_{BJH}}</math></b> ( $cm^3.g^{-1}$ )	<b><math>C.V_{p_{BJH}}</math></b> ( $cm^3.g^{-1}$ )	<b><math>S.Dp_{BJH}</math></b> (Å)	<b><math>C.Dp_{BJH}</math></b> (Å)
<b>S<sub>M</sub></b>	272 ± 6,7	4,57 ± 2,1	1,47 ± 0,48	0,02 ± 0,00	157,0 ± 9,3	154,3 ± 12,6
<b>S<sub>N7</sub></b>	369 ± 19,3	216 ± 10,3	0,96 ± 0,08	0,78 ± 0,00	92,8 ± 2,8	133,7 ± 3,2
<b>S<sub>N10</sub></b>	326 ± 17,1	304 ± 4,0	0,95 ± 0,03	0,85 ± 0,05	112,7 ± 1,7	120,0 ± 5,8
<b>S<sub>N13</sub></b>	266 ± 12,1	223 ± 9,3	0,78 ± 0,10	0,90 ± 0,10	109,6 ± 1,9	130,4 ± 7,1
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N7</sub></b>	313 ± 7,4	292 ± 8,0	0,87 ± 0,03	0,79 ± 0,20	94,5 ± 14,4	90,2 ± 5,0
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N10</sub></b>	298 ± 27,0	277 ± 12,0	1,15 ± 0,05	1,09 ± 0,00	141,9 ± 3,4	137,6 ± 2,0
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N13</sub></b>	205 ± 1,0	192 ± 5,0	0,56 ± 0,05	0,52 ± 0,30	100,9 ± 8,7	101,7 ± 8,0
<b>S<sub>N7</sub>Cl15</b>	535 ± 2,3	64 ± 8,0	0,11 ± 0,00	0,01 ± 0,00	25,9 ± 0,7	26,2 ± 4,0
<b>S<sub>N7</sub>Cl30</b>	714 ± 10,4	442 ± 24,0	0,17 ± 0,00	0,17 ± 0,02	25,7 ± 0,3	27,0 ± 3,6
<b>S<sub>N10</sub>Cl40</b>	588 ± 21,4	306 ± 16,0	0,08 ± 0,05	0,05 ± 0,00	34,8 ± 5,7	26,4 ± 2,1
<b>S<sub>N10</sub>Cl80</b>	620 ± 27,1	347 ± 11,0	0,10 ± 0,01	0,04 ± 0,10	25,7 ± 8,1	25,5 ± 6,9
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N7</sub>Cl15</b>	491 ± 19,0	319 ± 15,2	0,23 ± 0,04	0,32 ± 0,00	39,8 ± 3,4	52,9 ± 4,3
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N7</sub>Cl30</b>	567 ± 8,3	368 ± 6,6	0,25 ± 0,30	0,20 ± 0,03	43,5 ± 2,1	33,2 ± 5,0
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N10</sub>Cl40</b>	405 ± 17,1	283 ± 13,7	0,11 ± 0,10	0,10 ± 0,04	38,3 ± 0,1	61,3 ± 6,1
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N10</sub>Cl80</b>	308 ± 21,7	215 ± 17,3	0,11 ± 0,09	0,10 ± 0,10	39,6 ± 0,5	35,6 ± 7,3
<b>S<sub>N7</sub>Da28</b>	286 ± 18,0	212 ± 5,0	0,42 ± 0,04	0,59 ± 0,33	49,7 ± 3,0	109,9 ± 20,9
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N7</sub>Da28</b>	179 ± 11,0	293 ± 6,0	0,35 ± 0,50	0,66 ± 0,15	71,4 ± 5,3	86,2 ± 12,8
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N7</sub>Da57</b>	212 ± 6,0	301 ± 23,0	0,72 ± 0,13	0,99 ± 0,80	100,8 ± 10,1	123,0 ± 28,3
<b>S<sub>N7</sub>Tw28</b>	39 ± 2,0	185 ± 20,1	0,17 ± 0,02	0,29 ± 0,02	146,0 ± 21,9	92,9 ± 13,9
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N7</sub>Tw28</b>	150 ± 7,5	258 ± 18,1	0,60 ± 0,10	0,62 ± 0,05	125,8 ± 16,4	107,1 ± 8,6
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N7</sub>Tw57</b>	127 ± 11,4	143 ± 7,2	0,64 ± 0,00	0,55 ± 0,10	163,8 ± 10,1	166,0 ± 10,0
<b>S<sub>N7</sub>Pu28</b>	204 ± 16,3	240 ± 13,0	1,21 ± 0,30	0,82 ± 0,16	195,2 ± 26,0	136,8 ± 10,0
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N7</sub>Pu28</b>	153 ± 10,7	242 ± 6,0	0,60 ± 0,10	0,42 ± 0,04	118,8 ± 10,7	65,9 ± 8,0
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N7</sub>Pu57</b>	138 ± 5,5	256 ± 23,0	0,75 ± 0,05	0,61 ± 0,07	142,1 ± 19,4	126,5 ± 11,4

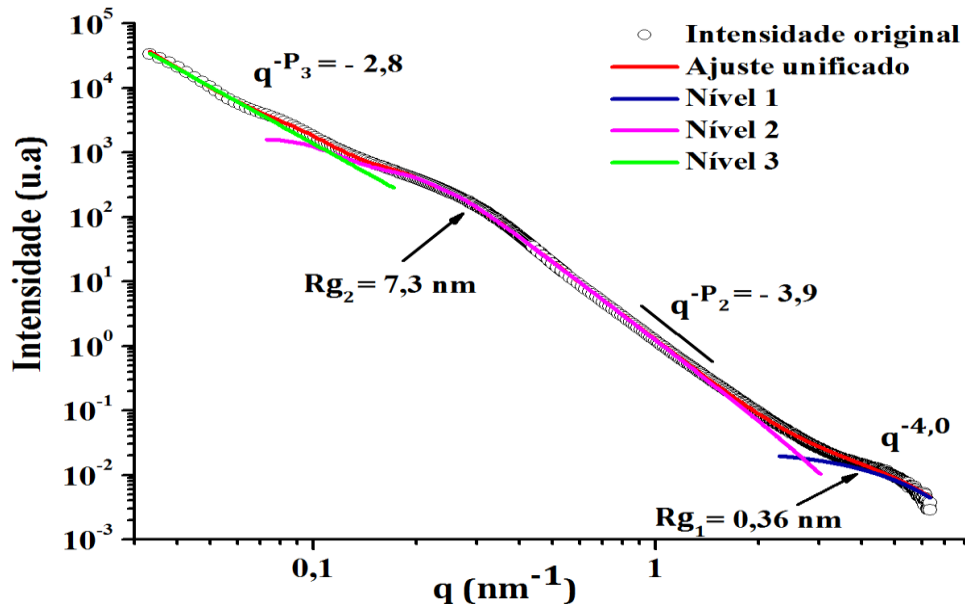
De acordo com a Tabela 12, os suportes estruturados sintetizados  $S_M S_N$  ( $313 \pm 7,4 - 205 \pm 1,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) e  $S_M S_N \text{Cl}$  ( $308 \pm 21,7 - 567 \pm 8,3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) alcançaram maior área em comparação ao  $S_M$  [85, 164]. Porém, os suportes mistos híbridos preparados,  $S_M S_N \text{Da}$  mostraram  $S_{\text{SBET}}$  média de  $196 \pm 8,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $S_M S_N \text{Tw}$  de  $138 \pm 9,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $S_M S_N \text{Pu}$  de  $145 \pm 8,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Após a imobilização de metalocenos sobre a superfície dos suportes nanométricos e mistos preparados pelo método **SG** e **Cl**, a área específica desses catalisadores ( $C.S_{\text{BET}}$ ) foi menor ( $192 \pm 5,0 - 368 \pm 6,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) em comparação aos seus suportes. Para esses sistemas houve redução na área específica de aproximadamente 33 % para  $S_N$ , 23 % para  $S_M S_N$ , 49 % para  $S_N \text{Cl}$ , 48 % para  $S_M S_N \text{Cl}$  e 26 % para  $S_N \text{Da}$ . Provavelmente, o metaloceno fixa-se na entrada ou dentro dos poros do suporte. No entanto, para os catalisadores heterogêneos sobre os suportes híbridos sintetizados pelos métodos **Da**, **Tw** e **Pu**, houve um incremento na área específica em 40 % para  $S_M S_N \text{Da}$ , 79% para  $S_N \text{Tw}$ , 31 % para  $S_M S_N \text{Tw}$ , 36 % para  $S_N \text{Pu}$  e 42% para  $S_M S_N \text{Pu}$ . Na Tabela 12 observou-se aumento no volume dos poros ( $C.V_{\text{PBH}}$ ) desses catalisadores híbridos, que poderia ser pela eliminação de alguns dos grupos orgânicos na rede de sílica provenientes dos surfactantes (ODA, Tween-80 e Pluronic-L31) no processo de *grafting* a 400 °C na preparação dos catalisadores. Catalisadores com diâmetros de poros grandes são atrativos porque favorecem a fixação dos zirconocenos no interior dos mesoporos e a difusão do MAO e monômero nas reações de polimerização [67].

#### 4.1.2.4. Organização multi-escala e natureza fractal dos catalisadores

Os perfis de intensidade de espalhamento de raios X foram utilizados para analisar diferenças nas densidades eletrônicas dos suportes e catalisadores no modelo de formação, crescimento e estado de organização das partículas fractais por multi-níveis hierárquicos [135]. A organização multi-hierárquica destes materiais, o raio de giro ( $R_g$ ) dos *clusters*, o raio da partícula ( $R_p$ ), a forma, a estrutura fractal ( $P_2$ ,  $P_3$ ), a topografia foram investigados através do ajuste Unificado [165-167] na região de Guinier e de Porod. A estrutura fractal foi estimada segundo a Lei de Potências ( $I \propto q^{-P}$ ) a partir da inclinação de Porod.

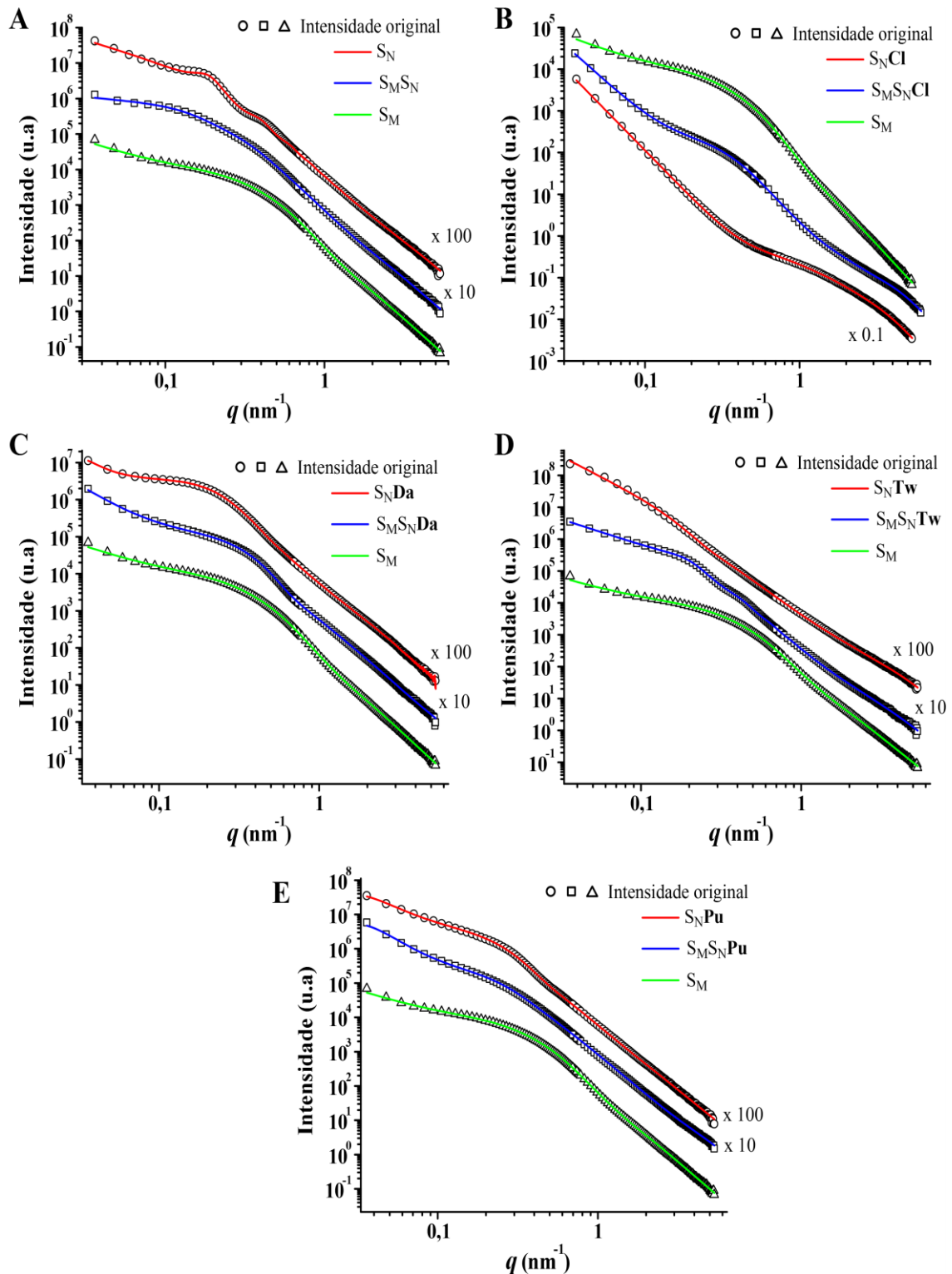
A Figura 7 apresenta uma curva típica de SAXS da intensidade de espalhamento total de um nanosuporte ajustada por vários níveis organizacionais, permitindo calcular o raio da partícula ( $S.Rp_2$ ) a partir do raio de giro dos *clusters* ( $S.Rg_2$ ) na região de Guinier, assumindo partículas espalhadoras esféricas e monodispersas [168].



**Figura 7.** Curva de SAXS típica de nanopartículas sintetizadas ( $S_N7$ ), utilizada como suporte, com as curvas de ajustes dos níveis através do modelo Unificado [166].

De acordo com a Figura 7, o ajuste Unificado dos dados de SAXS revela que os suportes estão organizados em uma estrutura multi-escala. O perfil de espalhamento das nanopartículas pode ser dividido em três regiões: (iii) nível 3 ( $q < 0,09 \text{ nm}^{-1}$ ), baixo ângulo, corresponde a *clusters* (partículas secundárias) de grande dimensão de escala, resultantes da agregação das partículas primárias e a lei de Potências ( $q^{-P_3}$ ) foi introduzido para extrair informação estrutural acerca dos agregados; (ii) nível 2, médio ângulo, associado ao fator de estrutura das partículas. Trata-se da região de Guinier, cujo ombro em aproximadamente ( $0,15 < q < 0,4 \text{ nm}^{-1}$ ) é associado ao raio da partícula ( $Rp_2$ ) do suporte ( $S.Rp_2 = 9,39 \text{ nm}$ ) estimado através do raio de giro ( $Rg_2 = 7,3 \text{ nm}$ ),  $Rp = Rg \sqrt{\frac{5}{3}}$  e o decaimento da lei de Potências ( $q^{-P_2}$ ) em  $0,4 < q < 2 \text{ nm}^{-1}$ , região linear, proporciona detalhes sobre organização do material,  $P_2 = 3,9$  sugere nanosuportes de superfície suave e uniforme; (i) nível 1 ( $q < 2,0 \text{ nm}^{-1}$ ), alto ângulo, fornece informação das partículas primárias ( $Rg_1$ ), corresponde à região de Porod com  $q^{-P_1} = q^{-4,0}$  indicando que as partículas secundárias são esferas de núcleo denso e superfície aproximadamente

uniforme e lisa. A Figura 8 traz o exemplo de curvas típicas de SAXS para catalisadores preparados de acordo com o método de síntese.



**Figura 8.** Curvas de SAXS dos catalisadores nanométricos (O, vermelho), mistos estruturados (□, azul) comparados com o sistema suportado sobre sílica micrométrica comercial ( $S_M$ ,  $\Delta$ , verde).  $S_N$  e  $S_M S_N$  (A);  $S_N \text{Cl}$  e  $S_M S_N \text{Cl}$  (B);  $S_N \text{Da}$  e  $S_M S_N \text{Da}$  (C);  $S_N \text{Tw}$  e  $S_M S_N \text{Tw}$  (D);  $S_N \text{Pu}$  e  $S_M S_N \text{Pu}$  (E).

De acordo com a Figura 8, pode-se observar que cada catalisador sintetizado apresentou perfis de curva de espalhamento diferente, segundo o método de síntese dos suportes. Os sistemas catalíticos ( $S_NCl$ ), de menor tamanho, foram obtidos na síntese dos nanosportes funcionalizados pelo método **Cl** como mostra a Figura 8B. Porém, a incorporação do metallocenos sobre os suportes de escala nano- ( $S_N$ ) preparados pelo método **SG**, não afetou a monodispersidade entre as partículas esféricas, existindo correlações entre elas, que não são desprezíveis [169, 170], manifestado pelo aumento da forma oscilante da curva de espalhamento na região de Guinier apresentado na Figura 8A.

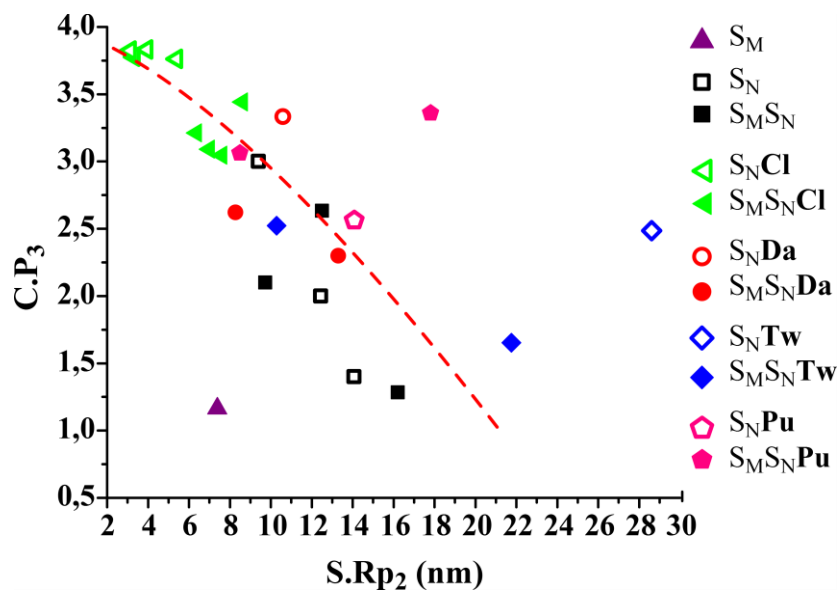
Os resultados obtidos através do modelo Unificado das curvas de SAXS para todos os catalisadores e seus respectivos suportes encontram-se na Tabela 13.  $C.Rg_1$  e  $C.Rp_1$  representam o raio de giro e das partículas primárias do catalisador, respectivamente;  $S.Rg_1$  e  $S.Rp_1$  do suporte no nível 1.  $C.Rg_2$  e  $C.Rp_2$  representam o raio de giro dos *clusters* e o raio das partículas secundárias do catalisador, respectivamente;  $S.Rg_2$  e  $S.Rp_2$  do suporte no nível 2.  $P_2$  representa a dimensão fractal do segundo nível ( $C.P_2$  do catalisador e  $S.P_2$  do suporte) de acordo com a classificação:  $1 < P < 3$  fractal de massa,  $3 < P < 4$  fractal de superfície e  $P = 4$  partícula esférica com núcleo denso e superfície uniforme.  $P_3$  é a dimensão fractal do terceiro nível ( $C.P_3$  do catalisador e  $S.P_3$  do suporte).

De acordo com a Tabela 13, comparando ao raio das nanosílicas, os suportes apresentaram aumento de tamanho da partícula secundária ( $S.Rp_2$ ) devido ao crescimento das nanopartículas sobre o Sylopol-948 ( $S_M$ ).

Os catalisadores heterogêneos  $S_MS_N$  e  $S_MS_NCl$  preparados pelo método **SG** e o método **Cl**, apresentaram um aumento no tamanho de partícula ( $10,47 \pm 0,5 - 14,69 \pm 14,69$  nm para  $S_MS_N$  e de  $7,85 \pm 1,0$  até  $10,97 \pm 0,4$  nm para  $S_MS_NCl$ ) após a imobilização dos zirconocenos. É possível que os metallocenos possam estar aprisionados entre as partículas primárias, formando uma partícula secundária de maior tamanho. Assim, como as diminuições na dimensão fractal ( $C.P_3$ ) no nível 3 sugerem que esses catalisadores sejam fractais de massa ( $C.P_3 = 1,28 - 2,63$ ) no caso de  $S_MS_N$ , e fractais de superfície ( $C.P_3 = 3,05 - 3,44$ ) pelo efeito do  $(nBuCp)_2ZrCl_2$ . Essas tendências são apresentadas na Figura 9, na qual a correlação de Spearman ( $r_{sp} > -0,707$ , para  $p < 0,05$ ) sugere relações indiretas entre o raio de partícula secundária do suporte ( $S.Rp_2$ ) e a dimensão fractal do catalisador ( $C.P_3$ ) no nível três.

**Tabela 13.** Resultados do modelo Unificado das curvas de SAXS dos suportes e catalisadores sintetizados de acordo ao método de síntese.

Catalisador	Nível 1				Nível 2				Nível 3			
	S.Rg <sub>1</sub> (nm)	C.Rg <sub>1</sub> (nm)	S.Rp <sub>1</sub> (nm)	C.Rp <sub>1</sub> (nm)	S.Rg <sub>2</sub> (nm)	C.Rg <sub>2</sub> (nm)	S.Rp <sub>2</sub> (nm)	C.Rp <sub>2</sub> (nm)	S.P <sub>2</sub>	C.P <sub>2</sub>	S.P <sub>3</sub>	C.P <sub>3</sub>
<b>S<sub>M</sub></b>	1,06	2,15	1,37 ± 0,31	2,77 ± 0,40	5,73	5,65	7,39 ± 1,20	7,28 ± 2,10	4,10	4,00	2,27	1,17
<b>S<sub>N</sub>7</b>	0,36	1,00	0,47 ± 0,03	1,29 ± 0,10	7,28	11,98	9,39 ± 1,41	15,45 ± 0,90	3,90	3,75	2,80	3,00
<b>S<sub>N</sub>10</b>	0,41	0,44	0,53 ± 0,23	0,57 ± 0,20	9,64	10,36	12,44 ± 1,21	13,37 ± 1,30	4,00	3,90	2,00	2,00
<b>S<sub>N</sub>13</b>	0,27	0,29	0,35 ± 0,06	0,38 ± 0,10	10,91	11,72	14,07 ± 1,13	15,12 ± 1,10	4,04	3,70	1,30	1,40
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>7</b>	0,36	0,54	0,47 ± 0,03	0,69 ± 0,09	7,55	8,11	9,74 ± 0,06	10,47 ± 0,50	3,89	3,80	2,86	2,10
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>10</b>	0,41	0,87	0,53 ± 0,23	1,13 ± 0,20	12,57	11,39	16,21 ± 1,64	14,69 ± 1,13	3,98	3,97	1,82	1,28
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>13</b>	0,27	0,10	0,35 ± 0,06	0,13 ± 0,05	9,69	10,13	12,50 ± 0,74	13,06 ± 2,60	3,85	3,96	2,50	2,63
<b>S<sub>N</sub>7Cl15</b>	0,41	0,53	0,53 ± 0,10	0,69 ± 0,03	4,20	2,64	5,40 ± 0,20	3,40 ± 0,00	4,00	3,20	3,77	3,76
<b>S<sub>N</sub>7Cl30</b>	0,76	0,66	0,98 ± 0,02	0,86 ± 0,02	3,05	2,85	3,93 ± 0,10	3,68 ± 0,40	4,00	3,50	3,81	3,83
<b>S<sub>N</sub>10Cl140</b>	0,42	0,59	0,55 ± 0,03	0,76 ± 0,01	2,58	1,83	3,33 ± 0,30	2,36 ± 0,10	4,00	3,38	3,80	3,78
<b>S<sub>N</sub>10Cl180</b>	0,41	0,49	0,53 ± 0,04	0,63 ± 0,05	2,43	1,62	3,14 ± 0,10	2,08 ± 0,04	4,00	2,79	3,83	3,82
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>7Cl15</b>	0,28	0,31	0,36 ± 0,02	0,40 ± 0,10	4,93	6,08	6,36 ± 0,30	7,85 ± 1,00	3,70	3,44	3,10	3,21
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>7Cl30</b>	0,44	0,49	0,56 ± 0,20	0,63 ± 0,20	5,42	6,69	7,00 ± 1,08	8,64 ± 0,30	3,56	3,31	3,32	3,09
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>10Cl140</b>	0,33	0,37	0,43 ± 0,08	0,48 ± 0,04	6,67	7,56	8,61 ± 0,20	9,76 ± 0,50	3,97	3,69	2,54	3,44
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>10Cl180</b>	0,43	0,47	0,55 ± 0,10	0,61 ± 0,17	5,89	8,45	7,61 ± 1,10	10,97 ± 0,40	3,51	3,26	3,69	3,05
<b>S<sub>N</sub>7Da28</b>	0,34	1,05	0,44 ± 0,02	1,35 ± 0,30	8,21	8,14	10,59 ± 4,00	10,50 ± 2,10	3,56	3,62	3,05	3,33
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>7Da28</b>	0,25	0,36	0,33 ± 0,10	0,46 ± 0,03	10,31	9,46	13,30 ± 2,20	12,16 ± 3,50	3,87	4,00	2,48	2,30
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>7Da57</b>	2,00	0,76	2,58 ± 0,99	0,99 ± 0,10	6,41	6,05	8,27 ± 1,40	7,81 ± 1,90	3,66	3,25	2,23	2,62
<b>S<sub>N</sub>7Tw28</b>	0,93	0,96	1,20 ± 0,04	1,24 ± 0,80	22,18	13,95	28,61 ± 4,29	18,00 ± 1,50	3,91	3,50	2,40	2,49
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>7Tw28</b>	0,79	0,63	1,02 ± 0,07	0,81 ± 0,20	7,97	7,52	10,29 ± 1,13	9,70 ± 2,40	3,63	3,55	2,40	2,52
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>7Tw57</b>	0,65	1,03	0,84 ± 0,06	1,33 ± 0,81	16,86	13,94	21,76 ± 1,53	17,99 ± 3,01	3,93	3,98	1,69	1,65
<b>S<sub>N</sub>7Pu28</b>	0,93	0,85	1,20 ± 0,00	1,10 ± 0,16	10,92	8,34	14,09 ± 2,10	10,76 ± 0,86	3,68	3,61	2,68	2,56
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>7Pu28</b>	0,65	0,64	0,84 ± 0,16	0,82 ± 0,12	6,58	8,02	8,49 ± 1,28	10,34 ± 0,41	3,54	3,69	2,25	3,06
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>7Pu57</b>	0,43	0,44	0,52 ± 0,07	0,52 ± 0,04	13,77	10,35	17,81 ± 1,07	13,42 ± 1,47	4,00	3,50	2,80	3,36

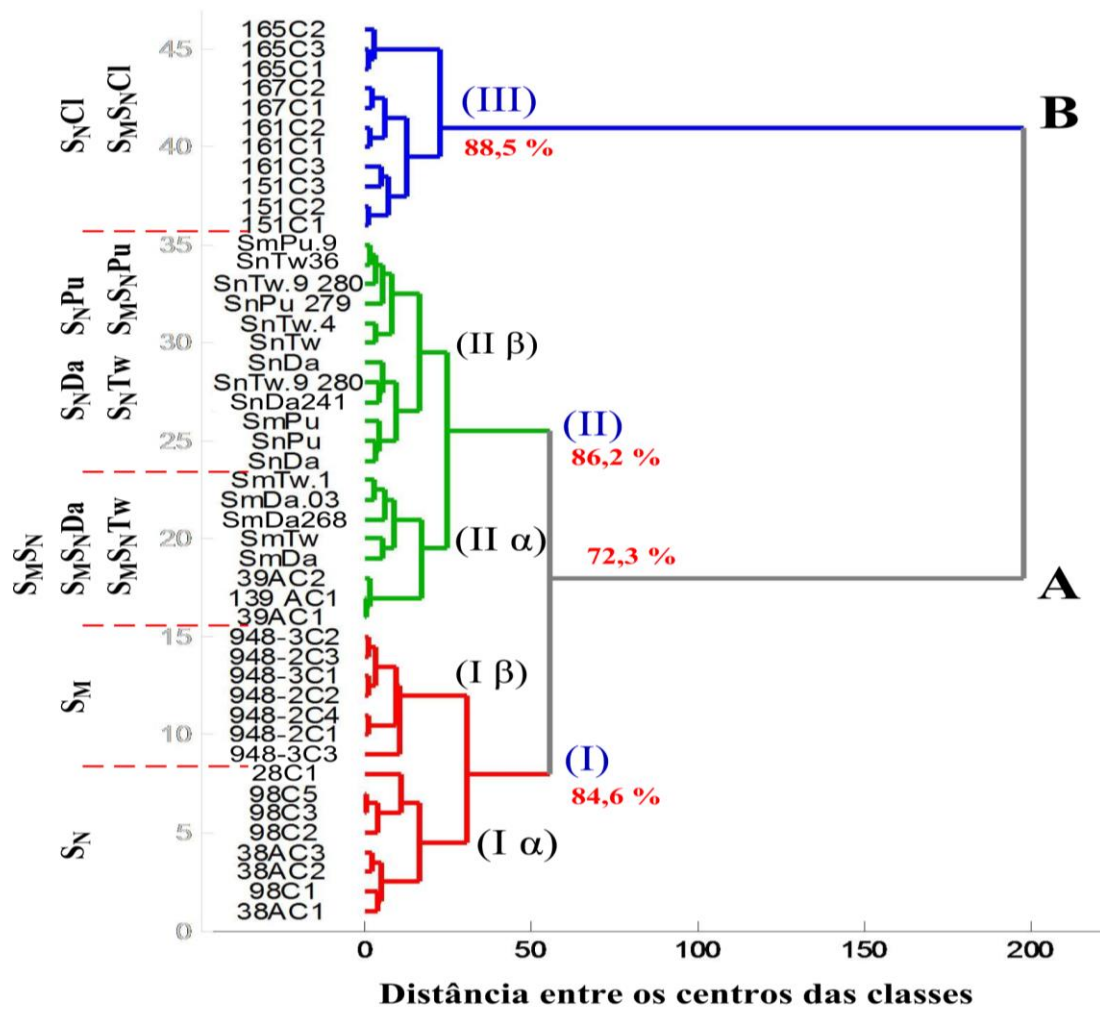


**Figura 9.** Relação entre o raio de partícula secundária do suporte ( $S.Rp_2$ ) e a dimensão fractal do catalisador ( $C.P_3$ ) no nível três, correlação de Spearman ( $r_{Sp} > -0,707$ , para  $p < 0,05$ ).

Os sistemas catalíticos mistos híbridos,  $S_M S_N Da$ ,  $S_M S_N Tw$  e  $S_M S_N Pu$  apresentaram comportamento oposto aos outros catalisadores. O raio da partícula secundária ( $Rp_2$ ) diminuiu em 9% para  $S_M S_N Da$ , 14% para  $S_M S_N Tw$  e 27% para  $S_M S_N Pu$  comparado aos suportes. Isso pode ser devido aos grupos orgânicos presentes na rede de sílica, provenientes dos surfactantes, tenham um efeito maior sobre o tamanho da partícula secundária: as interações entre as partículas diminuem porque estão mais distanciadas entre si. Entretanto, nos catalisadores, a eliminação parcial destes grupos orgânicos gera espaços vazios entre as partículas, a disponibilidade de poros aumenta, mas a incorporação dos metalocenos é influenciado tanto pela presença dos grupos silanóis como dos grupos orgânicos na rede de sílica. Os sistemas catalíticos tendem a serem fractais de massa. As transições da estrutura da rede de sílica após a imobilização dos zirconocenos estão relacionadas com as características texturais ( $S_{BET}$ ) e hierárquicas ( $Rp_2$ ) que foram observadas pela correlação de Spearman ( $r_{Sp} > 0,732$ , para  $p < 0,05$ ).

### 4.1.2.5. Análise multivariada de SAXS dos catalisadores através de HCA e PCA

Os perfis de espalhamento das curvas de SAXS foram submetidas à análise de agrupamento hierárquico (HCA) [171]. Os agrupamentos principais dos catalisadores suportados dividem-se em dois agrupamentos principais como mostra a Figura 10. O grupo A está associado aos catalisadores: comercial ( $S_M$ ); sol-gel ( $S_N$  e  $S_{MS_N}$ ); e híbridos ( $S_{N_{Da}}$ ,  $S_{MS_{N_{Da}}}$ ,  $S_{N_{Tw}}$ ,  $S_{MS_{N_{Tw}}}$ ,  $S_{N_{Pu}}$  e  $S_{MS_{N_{Pu}}}$ ). O índice de similaridades é do 72,3%. O grupo B está relacionado com sistemas catalíticos funcionalizados ( $S_{N_{Cl}}$  e  $S_{MS_{N_{Cl}}}$ ) na superfície por um átomo de cloro, apresentando similaridade de 88,5%. A divisão destes agrupamentos principais A e B está baseada nas diferenças texturais do material, como  $S_{BET}$ ,  $V_{p_{BJH}}$ ,  $D_{p_{BJH}}$  e do tipo de isoterma. No grupo A estão os catalisadores mesoporosos e no grupo B estão os que foram preparados a partir de  $S_{N_{Cl}}$  e  $S_{MS_{N_{Cl}}}$ .

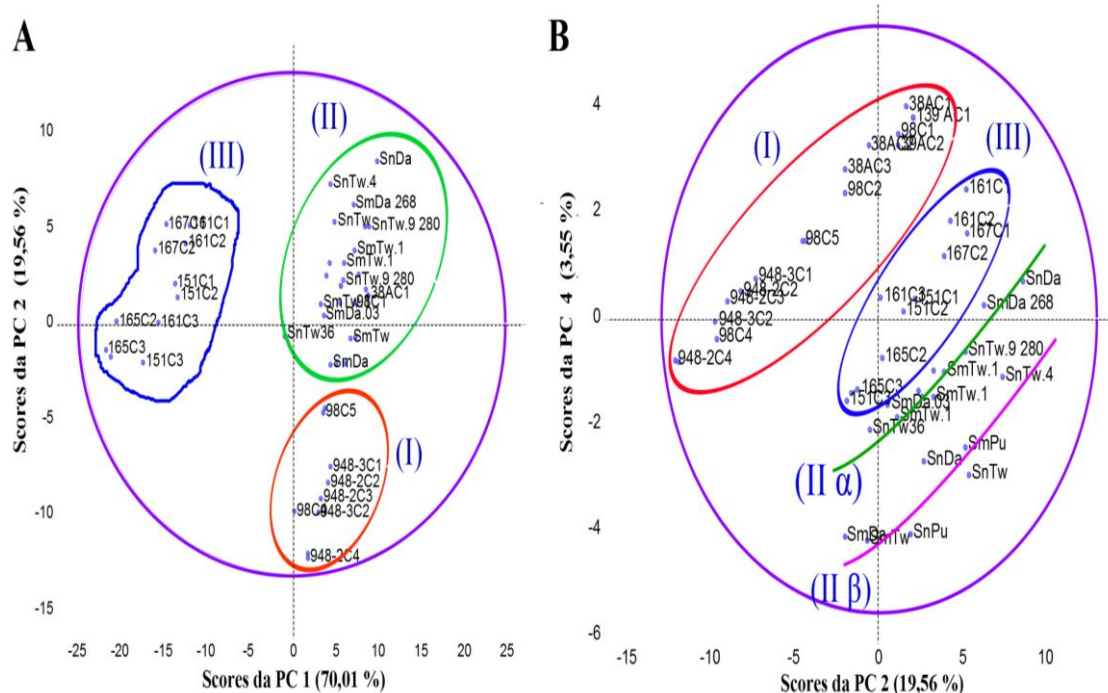


**Figura 10.** Dendrograma obtido para os catalisadores suportados a partir dos dados de SAXS.



A análise de HCA dos dados de SAXS mostrada na Figura 10 indica que o grupo A se divide em dois subgrupos: I com 84,6% de similaridade e II com 86,2%. Logo, cada um desses subgrupos dividiu-se em duas classes por sua vez ( $\alpha$  e  $\beta$ ). No subgrupo I, o fator de divisão das classes foi a escala de tamanho dos catalisadores (nanométrico ou micrométrico); a classe I $\alpha$  está formada pelo catalisadores nanométricos  $S_N$  e a classe I $\beta$  foi formada pelos catalisadores comerciais suportados,  $S_M$ . Entretanto no subgrupo II, a presença de ligantes orgânicos na superfície do material e a escala de tamanho das partículas foram os critérios de divisão deste subgrupo II, em duas classes: a classe II $\alpha$  constituída pelos catalisadores  $S_M S_N$ ,  $S_M S_N Da$  e  $S_M S_N Tw$ ; e a classe II $\beta$  contendo  $S_N Da$ ,  $S_N Tw$ ,  $S_N Pu$  e  $S_M S_N Pu$ .

A análise de componentes principais (PCA) apresenta na Figura 11A o tratamento das curvas de SAXS num espaço bidimensional para enfatizar a natureza dos agrupamentos e características do material [172]. Três subgrupos (I, II e III) são observados. Através do PCA, foi observado que 70,01% da variação dos dados foram explicados pela análise da componente principal um (PC1), o qual dividiu os catalisadores funcionalizados,  $S_M S_N Cl$  e  $S_N Cl$  (subgrupo III) com valores negativos sobre o eixo do PC1 e os outros sistemas catalíticos com valores positivos. Entretanto, os catalisadores com ligante orgânico (subgrupo II) tinham valores positivos sobre o eixo do PC2.



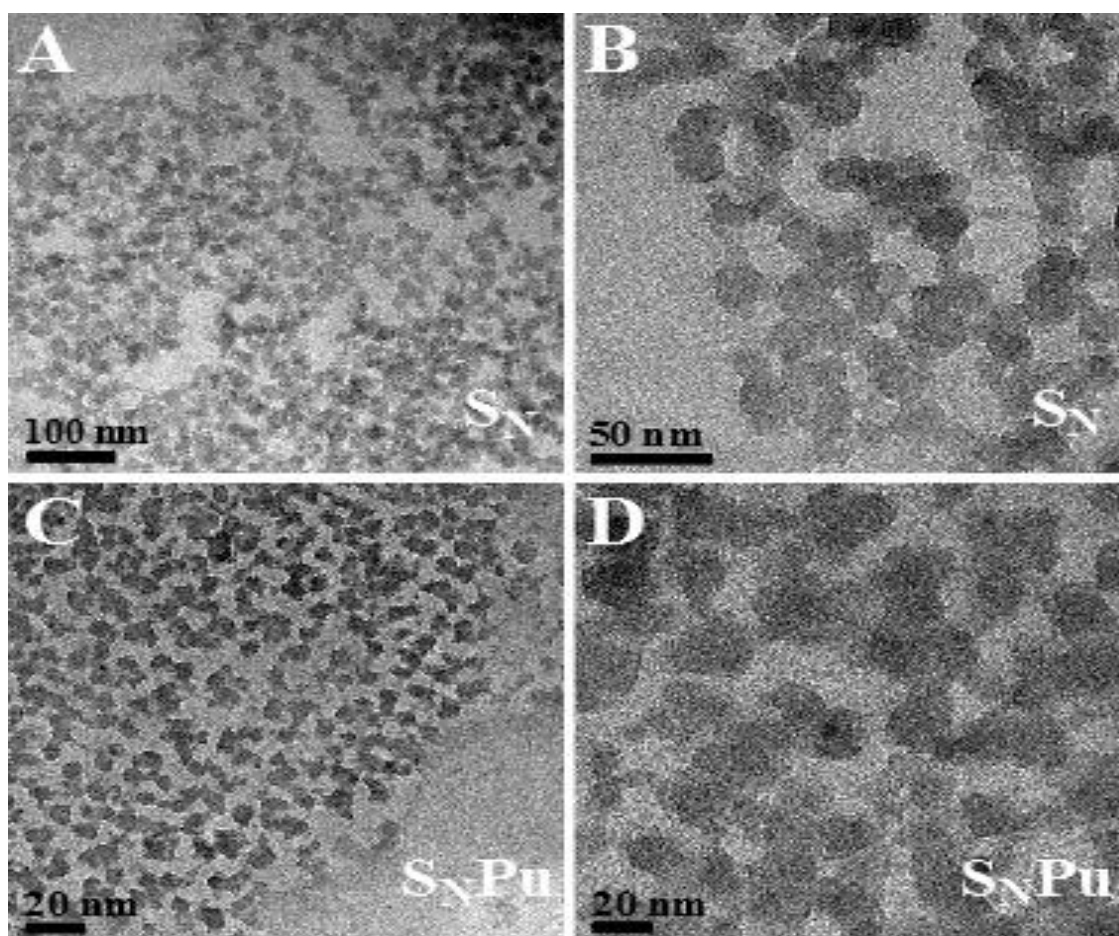
**Figura 11.** Gráficos de escores da PCA. PC1 vs PC2 (A) e PC2 vs PC4 (B).

Na Figura 11B, mediante a análise das componentes principais PC4 vs PC2, se consegue diferenciar o efeito do ligante orgânico nos catalisadores híbridos, a escala de tamanho das partículas e as características texturais do material mediante a diferenciação das classes (I $\alpha$ , I $\beta$ , II $\alpha$  e II $\beta$ ).

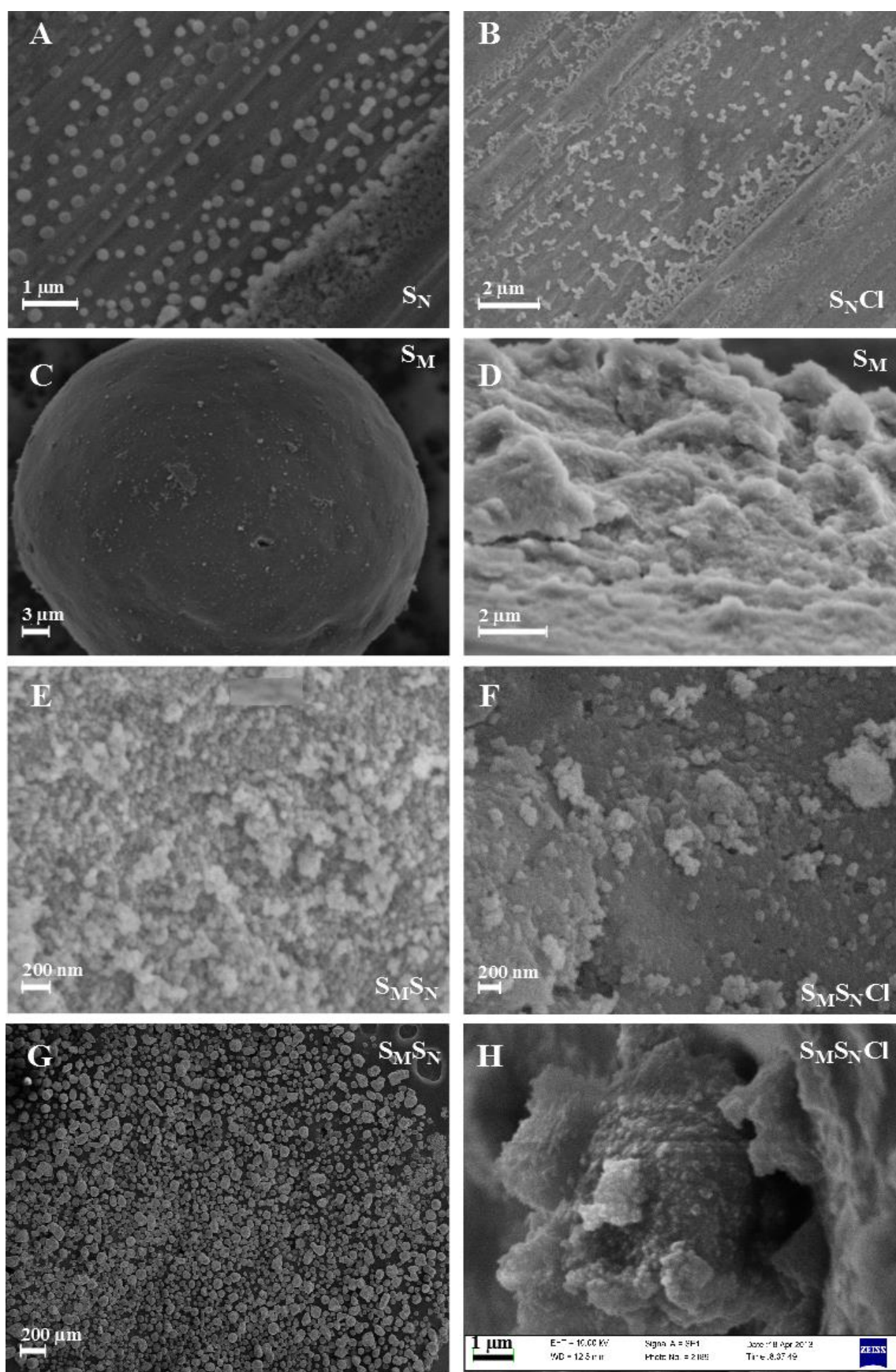
A análise multivariada das curvas de SAXS, através da análise de agrupamento hierárquico (HCA) e da análise por componentes principais (PCA) estabeleceram relações entre as propriedades texturais (BET), estrutural molecular (FTIR) e organizacional hierárquica (SAXS) dos catalisadores sintetizados.

#### 4.1.2.6. Características morfológicas das partículas do suporte

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi utilizada para investigar a morfologia dos nanosuportes. A Figura 12 ilustra as imagens de TEM para as nanopartículas de sílica, S<sub>N</sub> e S<sub>N</sub>Pu.



**Figura 12.** Imagens de TEM para os nanosuportes de sílica S<sub>N</sub> (A, B) e S<sub>N</sub>Pu (C e D). Magnificações de 25.000 e 80.000  $\times$ .



**Figura 13.** Imagens de SEM dos nanosuportes,  $S_N$  (A) e  $S_{NCl}$  (B); dos suportes mistos,  $S_M S_N Cl$  (F e H);  $S_M S_N$  antes (E) e após a imobilização dos metalocenos (G), comparados ao suporte comercial,  $S_M$  (C e D).

De acordo com a Figura 12, o método sol-gel de preparação influenciou a morfologia dos nanosuportes. As nanopartículas  $S_N$  são esféricas, dispersas, de tamanho aproximado de 20 nm (Figura 12A). A sobreposição de partículas  $S_N$  pode ser visualizada na Figura 12B). Para as nanosílicas híbridas preparadas através do método **Pu** (Figura 12C), detectam-se partículas disformes, densas, de tamanho maior (30 nm) formadas pela agregação de outras partículas. Na Figura 12D, as  $S_N$ Pu apresentaram no seu interior partículas individuais esféricas condensadas de menor tamanho, visualizadas como bolinhas pretas.

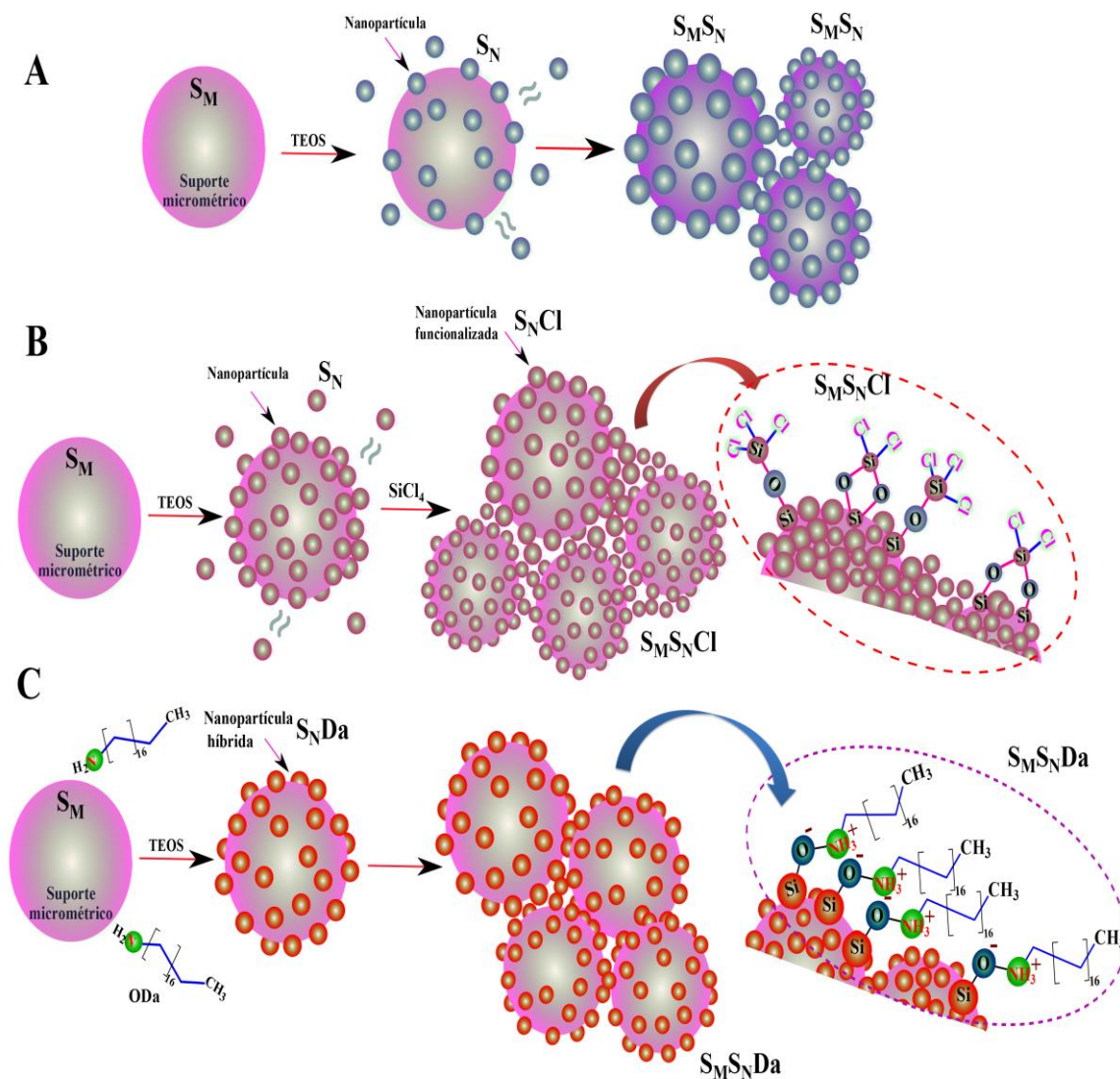
A microscopia eletrônica de varredura (SEM) foi usada para avaliar a morfologia e investigar o efeito da incorporação de nanopartículas sobre a superfície do  $S_M$  nas características morfológicas dos suportes mistos estruturados para a imobilização de metalocenos. As imagens resultantes para os suportes nanométricos e mistos sintetizados através do método **SG** e método **Cl** encontram-se na Figura 13 e mostraram as diferentes características entre si.

De acordo a Figura 13A,  $S_N$  partículas esféricas e relativamente monodispersas, enquanto  $S_N$ Cl são nanosílicas aproximadamente esféricas e menores do que o  $S_N$ , mas  $S_N$ Cl tende a formar alguns aglomerados (Figura 13B). Isto pode ser explicado pelo controle da velocidade de formação da partícula [19].

Figura 13C e a Figura 13D apresentam a superfície do suporte micrométrico comercial,  $S_M$ , a baixa e alta magnificação, respectivamente. O suporte é aproximadamente esférico (Figura 13C) de superfície rugosa (Figura 13D), como foi observado através da forma do perfil de espalhamento de SAXS (Figura 8) e dos resultados dos parâmetros do modelo Unificado no nível 2 e nível 3 (Tabela 13).

No caso do  $S_M S_N$  e  $S_M S_N$ Cl observados na Figura 13E e Figura 13F em alta magnificação, respectivamente, um grande número de nanopartículas ( $S_N$  e  $S_N$ Cl) e alguns aglomerados de nanosílicas estão presentes sobre a superfície. Esses resultados confirmam que  $S_N$  e  $S_N$ Cl estão suportados sobre a superfície de  $S_M$ , cobrindo a superfície, preenchendo os vazios existentes e gerando importantes diferenças nas características da superfície pela heterogeneidade (Figura 13H). A estrutura organizacional na superfície é importante porque ela pode aumentar a hidrofiliabilidade ou hidrofobicidade, dependendo da natureza da superfície [173-175]. A morfologia esférica do suporte misto  $S_M S_N$  após a imobilização dos metalocenos permanece como pode ser visto na Figura 13G.

De acordo com os resultados de RBS, FTIR, SAXS, TEM e SEM, foram propostas as seguintes estruturas apresentados no Esquema 20 para descrever a formação dos sistemas mistos estruturados a partir das interações entre as nanopartículas ( $S_N$ , Esquema 20A;  $S_{NCl}$ , Esquema 20B;  $S_{NDa}$ , Esquema 20C) com o suporte micrométrico comercial ( $S_M$ ) conforme o método de síntese, como exemplos.



**Esquema 20.** Proposta da formação do suporte misto estruturado a partir dos nanosuportes  $S_N$  (A), das nanopartículas funcionalizadas  $S_{NCl}$  (B) e das nanosilicas híbridas  $S_{NDa}$  (C), respectivamente.

As interações entre o  $S_N$  e  $S_M$  são fortes, permitindo a formação de um único sistema. As características topográficas de  $S_M S_N$  confirmam a discussão anterior dos resultados de SAXS e BET. A combinação das propriedades nanométricas e micro-escala melhoram as propriedades texturais e multi-hierárquica do suporte comercial ( $S_M$ ).

### 4.1.3. ATIVIDADE CATALÍTICA DOS CATALISADORES SUPORTADOS

Os resultados anteriores mostraram que os catalisadores suportados, de acordo com o método de síntese dos suportes, apresentaram características estruturais, texturais, morfológicas, organizacional e tamanho diferentes. Os catalisadores suportados foram empregados na polimerização do etileno utilizando o cocatalisador metilaluminoxano, MAO e o metalloceno diclorobis(*n*-butilciclopentadienil)zircônio(IV) ( $n\text{BuCp}$ )<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, como catalisador comercial. Nesta seção são apresentadas a atividade catalítica em polimerizações de etileno e as propriedades dos polímeros obtidos. Com o objetivo de avaliar o desempenho dos sistemas catalíticos suportados e preparados neste estudo, os resultados foram comparados com as reações de polimerização homogênea e com o catalisador metallocênico suportado diretamente sobre suporte comercial ( $S_M$ ).

Os resultados de atividade catalítica, massa molar numérica média ( $M_n$ ), massa molar ponderal média ( $M_w$ ), polidispersão ( $PDI = M_w/M_n$ ), temperatura de fusão ( $T_F$ ), calor de fusão ( $\Delta H_f^\circ$ ), temperatura de cristalização ( $T_C$ ) e cristalinidade dos polímeros ( $X_C$ ) são apresentados na Tabela 14 ao utilizar nanopartículas de sílica ( $S_N$ ), funcionalizadas ( $S_{NCl}$ ), híbridas ( $S_{NDa}$ ,  $S_{NTw}$  e  $S_{NPu}$ ) e mistas estruturadas ( $S_{MS_N}$ ,  $S_{MS_{NCl}}$ ,  $S_{MS_{NDa}}$ ,  $S_{MS_{NTw}}$  e  $S_{MS_{NPu}}$ ) como suporte do catalisador metallocênico. Para fins comparativos foram incluídas as reações homogêneas (HOMO) e com catalisador suportado sobre a superfície do suporte comercial ( $S_M$ ).

De acordo com a Tabela 14, a polimerização homogênea (HOMO) apresentou uma atividade 1.137 kgPE.molZr<sup>-1</sup>.hr<sup>-1</sup> com uma polidispersidade 2,3 característica de sistemas homogêneos [62]. O catalisador heterogêneo  $S_M$  apresentou atividade 2.343 kgPE.molZr<sup>-1</sup>.hr<sup>-1</sup>, superior em 53% ao HOMO, provavelmente como resultado de uma ativação eficiente do metalloceno e melhor estabilização do cátion metallocênico ativo sobre a superfície do suporte comercial,  $S_M$ . Na literatura é descrito que os sistemas homogêneos apresentam atividades maiores ao heterogêneo devido a fatores tais como geração de espécies inativas (bidentadas) sobre a superfície e efeito estérico desempenhado pelo suporte (que atua como se fosse um ligante volumoso), estabilizando a espécie ativa [49]. Neste estudo foi possível melhorar a atividade do ( $n\text{BuCp}$ )<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> suportado.

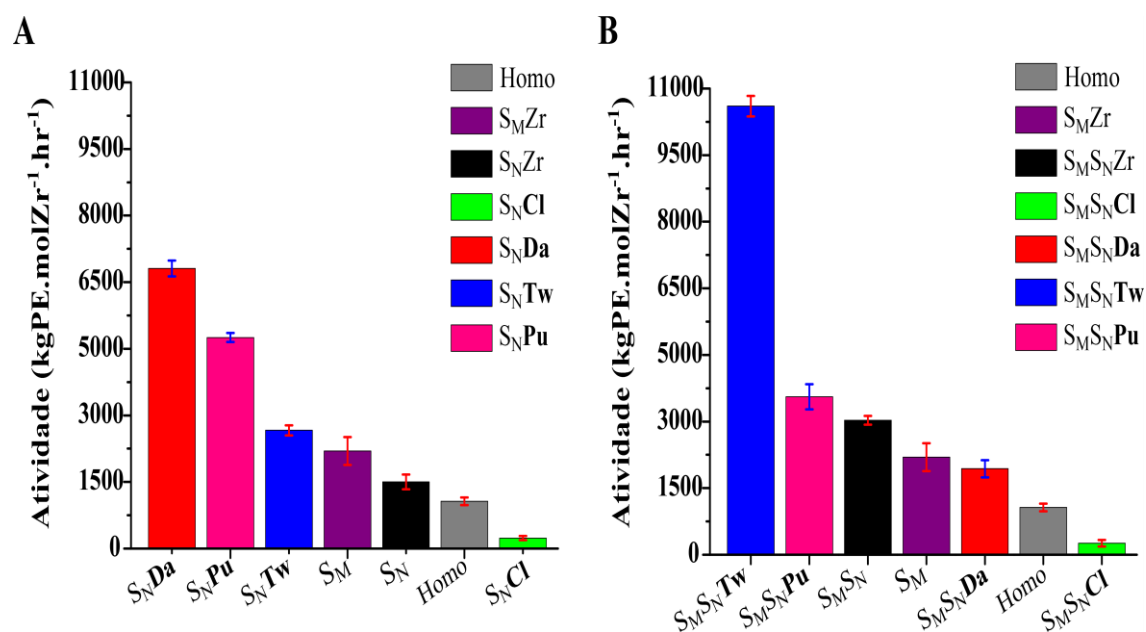
**Tabela 14.** Atividades catalíticas na polimerização do etileno para os diferentes sistemas e propriedades físicas dos polímeros determinadas por DSC e GPC.

Catalisador	Zr/SiO <sub>2</sub> (%)	Atividade (kgPE.molZr <sup>-1</sup> .hr <sup>-1</sup> )	Mw (kg.mol <sup>-1</sup> )	PDI (Mw.Mn <sup>-1</sup> )	T <sub>F</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> <sup>o</sup> (J.g <sup>-1</sup> )	X <sub>C</sub> (%)	T <sub>C</sub> (°C)
<b>HOMO</b>		1137 ± 92	65	2,3	132	224	76	116
<b>S<sub>M</sub></b>	0,37	2343 ± 333	286	2,4	135	166	57	115
<b>S<sub>N7</sub></b>	0,36	1215 ± 28	151	2,8	137	168	57	114
<b>S<sub>N10</sub></b>	0,29	1602 ± 175	253	2,0	134	144	49	115
<b>S<sub>N13</sub></b>	0,48	948 ± 148	309	2,1	133	153	52	115
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N7</sub></b>	0,50	2802 ± 74	197	2,5	134	233	80	115
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N10</sub></b>	0,25	3227 ± 105	199	2,9	135	148	50	115
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N13</sub></b>	0,18	1173 ± 224	411	2,2	137	280	96	115
<b>S<sub>N7</sub>Cl15</b>	0,30	92 ± 41	188	2,5	133	137	47	115
<b>S<sub>N7</sub>Cl30</b>	0,28	153 ± 64	199	2,6	135	136	47	117
<b>S<sub>N10</sub>Cl40</b>	0,11	251 ± 49	423	1,8	134	134	45	117
<b>S<sub>N10</sub>Cl80</b>	0,22	218 ± 30	324	2,3	135	130	44	116
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N7</sub>Cl15</b>	0,34	147 ± 44	194	2,1	136	131	45	116
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N7</sub>Cl30</b>	0,22	233 ± 81	169	2,4	137	132	45	118
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N10</sub>Cl40</b>	0,27	261 ± 63	210	2,3	136	142	48	119
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N10</sub>Cl80</b>	0,30	277 ± 77	270	1,9	134	136	47	119
<b>S<sub>N7</sub>Da28</b>	0,30	6729 ± 188	284	2,1	134	152	52	116
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N7</sub>Da28</b>	0,24	2066 ± 208	186	2,8	134	183	62	115
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N7</sub>Da57</b>	0,27	1415 ± 85	153	2,9	134	193	66	116
<b>S<sub>N7</sub>Tw28</b>	0,28	2842 ± 122	282	2,4	134	164	56	116
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N7</sub>Tw28</b>	0,39	1448 ± 111	200	3,1	135	170	58	120
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N7</sub>Tw57</b>	0,31	10777 ± 244	224	2,3	133	174	60	119
<b>S<sub>N7</sub>Pu28</b>	0,34	5071 ± 111	175	2,3	133	148	51	119
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N7</sub>Pu28</b>	0,30	2964 ± 15	181	2,9	133	180	61	116
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N7</sub>Pu57</b>	0,22	3795 ± 302	242	2,8	138	173	59	118

Condições de polimerização: [Zr] = 5 × 10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup>; [Al/Zr] = 330; V = 150 mL (tolueno); P = 1 bar etileno; T = 60 °C; t = 30 min.

Em continuação à discussão dos resultados apresentados na Tabela 10 e Tabela 14, o teor de Zr foi afetado pelo tipo de suporte e pela natureza do surfactante. A incorporação de zirconoceno no  $S_M$  foi de 0,37%  $Zr/SiO_2$ , mas a heterogeneização do  $(nBuCp)_2ZrCl_2$  no suporte misto estruturado ( $S_M S_N$ ) diminuiu em 37,8% o teor de Zr imobilizado. Comparando o teor de Zr nos catalisadores suportados entre  $S_M$  e os híbridos ( $S_M S_N Da$ ,  $S_M S_N Tw$  e  $S_M S_N Pu$ ), observou-se uma diminuição do 29,7% nos  $S_M S_N Da$  e  $S_M S_N Pu$ . O desempenho do  $S_M S_N Tw$  ( $10.777 \text{ kgPE.molZr}^{-1}.\text{hr}^{-1}$ ) como catalisador foi 5 vezes melhor que o  $S_M$ . Nesse mesmo sentido, a natureza do surfactante também influenciou. O teor de Zr diminuiu em 25,0% para  $S_M S_N Da$  e em 31,3% para  $S_M S_N Pu$  comparado ao  $S_M S_N$ . Isso pode estar relacionado às diferenças nas características texturais como a interação entre o metaloceno e a presença dos grupos orgânicos na rede do catalisador. Se o teor de surfactante aumentava no suporte, a incorporação de metaloceno no catalisador também diminuía.

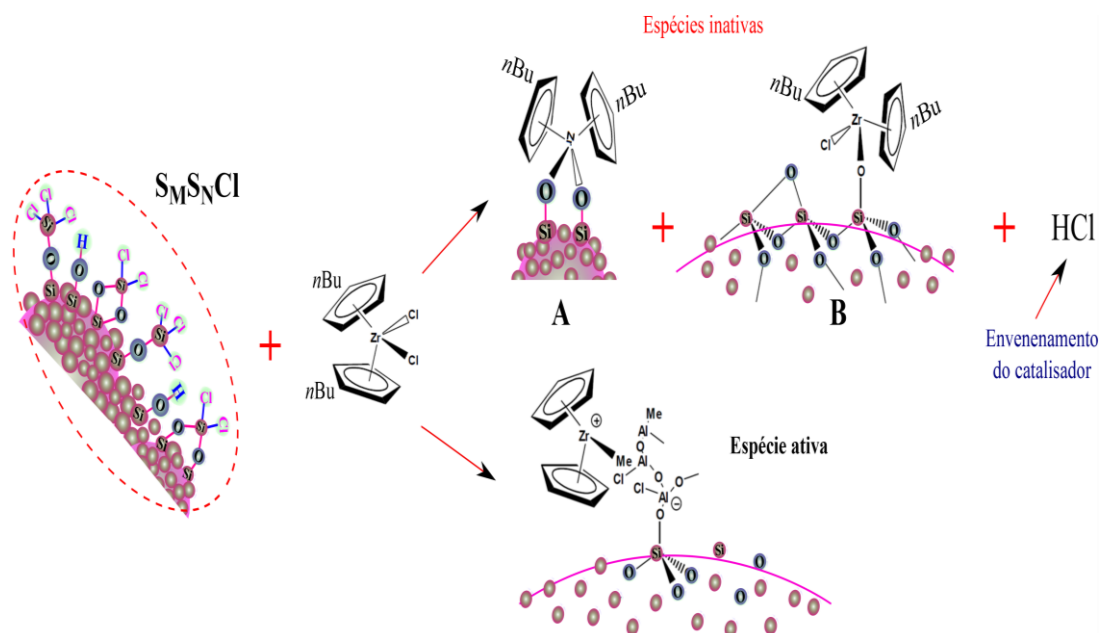
De acordo com a Tabela 14, os sistemas catalíticos nanométricos preparados pelo método **SG**, apresentaram atividade entre  $948 - 1602 \text{ kgPE.molZr}^{-1}.\text{hr}^{-1}$ , enquanto os sistemas mistos estruturados alcançaram valores entre  $1.173 - 3.227 \text{ kgPE.molZr}^{-1}.\text{hr}^{-1}$ . A presença de nanopartículas na superfície do suporte comercial favoreceu o desempenho dos catalisadores mistos 38% e 65% em comparação ao  $(nBuCp)_2ZrCl_2$  (homogêneo) e ao heterogêneo suportado sobre  $S_M$ , respectivamente.



**Figura 14.** Relação entre os tipos de suporte nanométricos (A) e mistos estruturados (B) com as melhores atividades catalíticas na polimerização de etileno de cada método.



Na Figura 14, os sistemas funcionalizados com Cl na superfície do catalisador ( $S_NCl$  e  $S_M S_N Cl$ ) mostraram a mais baixa atividade catalítica  $92 - 277 \text{ kgPE.molZr}^{-1}.\text{hr}^{-1}$  entre todos os catalisadores estudados. O baixo desempenho do catalisador pode ser atribuído a: (i) características texturais do diâmetro dos poros ( $25,5 - 61,3 \text{ \AA}$ , Tabela 12) do catalisador com presença de poros pequenos que restringiram a difusão do MAO aos sítios catalíticos e do monômero; (ii) efeito de envenenamento do centro metálico pela superfície do suporte (Esquema 21A) [56]. As ligações Si-Cl (suporte) são mais susceptíveis à substituição nucleofílica que Zr-Cl (metaloceno). A presença de grupos  $\text{SiCl}_2$  ou ligações Si-Cl na superfície do suporte gera um excesso de átomo de cloro, que durante a polimerização, as ligações Si-Cl podem reagir com alguns grupos hidroxil da superfície para formar HCl e a ligação Si-O-Zr entre o centro metálico e a superfície, o qual envenena o centro metálico [66, 176-178], porque o par de elétrons isolado do átomo de oxigênio coordena-se com o orbital vazio do zircônio (Esquema 21B), causando diminuição da atividade catalítica. Além disso, solventes clorados (HCl) também desativam esses catalisadores.



**Esquema 21.** Efeito da interação da superfície do suporte funcionalizado misto estruturado ( $S_M S_N Cl$ ) com o  $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$  no desempenho do catalisador heterogêneo. (A e B) formação de espécies inativas.

De acordo com a Tabela 14, os catalisadores híbridos apresentaram desempenho comparáveis ou superior ao  $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ , heterogêneo suportado  $S_M$  e aos outros métodos de sínteses. No caso de  $S_N Da$ , a propriedade textural do sistema pelo efeito da ODA favoreceu sua atividade  $6.729 \text{ kgPE.molZr}^{-1}.\text{hr}^{-1}$ , quatro vezes melhor do  $S_N$  e o

maior entre todos os catalisadores nanométricos sintetizados como mostra a Figura 14A. Entretanto, o desempenho do  $S_M S_N Da$  ( $1.415 - 2.066 \text{ kgPE.molZr}^{-1}.\text{hr}^{-1}$ ) foi menor ao  $S_M S_N$ .

No caso de  $S_N Tw$ , esse apresentou atividade de  $2.842 \text{ kgPE.molZr}^{-1}.\text{hr}^{-1}$ , superior em 77% ao  $S_N$ , enquanto o  $S_M S_N 7Tw57$  atingiu a maior atividade ( $10.777 \text{ kgPE.molZr}^{-1}.\text{hr}^{-1}$ ) entre todos os catalisadores mistos estruturados, sendo quase 5 vezes superior ao  $S_M S_N 7$  como mostra a Figura 14B.

Entre os métodos de sínteses dos suportes, o método **Pu** foi o que melhor favoreceu o desempenho dos catalisadores tanto nanométricos ( $S_N Pu$ ) como mistos estruturados ( $S_M S_N Pu$ ), pode ser devido: (i) à incorporação de grupos orgânicos provenientes do Pu que favoreceram a organização da rede de sílica destes sistemas e (ii) a diferença no número de Si-OH.

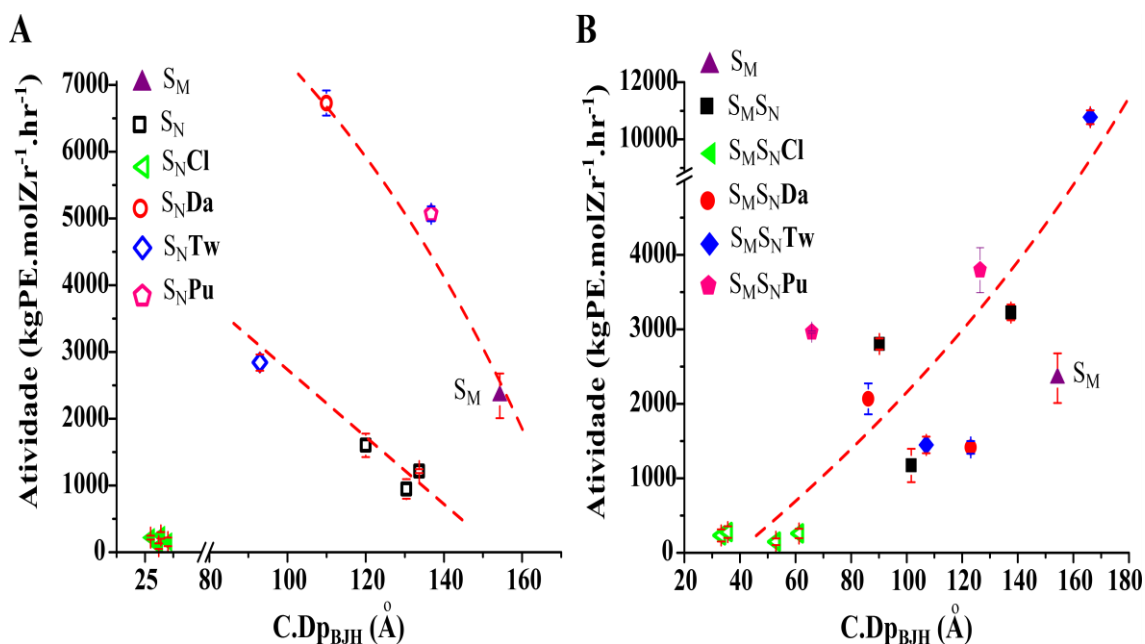
#### 4.1.3.1. Efeito das características texturais sobre a atividade catalítica

Na Figura 15, a atividade catalítica dos sistemas apresenta efeitos opostos do diâmetro do catalisador de acordo ao tipo de sistema nanométrico ou misto estruturado.

No caso dos catalisadores nanométricos, a atividade é favorecida pela diminuição no diâmetro do poro do catalisador ( $C.Dp_{BIH}$ ) como mostra a Figura 15A. Relacionando estes resultados com a características dos poros para os catalisadores nanométricos apresentado na Figura 6, observou-se que a forma e distribuição dos poros são regulares, favorecendo o processos de acessibilidade e difusão durante a ativação do metaloceno (a inserção do monômero e crescimento do polímero) comparado como a distribuição assimétrica dos mesoporos presentes no catalisador suportado  $S_M$ . O tamanho dos poros é menor pela presença de grupos orgânicos nos catalisadores híbridos que protege os sítios catalíticos ativos da gaiola do MAO, de acordo com Dorresteyn *et al.* [54] e Lei *et al* [55].

No caso das sílicas funcionalizadas ( $S_N Cl$  e  $S_M S_N Cl$ ), as medidas de SEM-EDX (Tabela 9) mostraram Cl na superfície. A atividade desses sistemas foi muito baixa porque o tamanho dos poros ( $26,2 - 61,3 \text{ \AA}$ , caracterizando mesoporos) impediu a acessibilidade e inserção do monômero aos sítios catalíticos dos zirconocenos no interior dos poros e também a difusão do MAO. Neste último sistema, a proporção de microporos influenciou

negativamente na atividade, independente do fato de que a distribuição dos poros fosse estreita, avaliado pela correlação de Spearman ( $r_{Sp} > -0,809$ ).



**Figura 15.** Relação entre o diâmetro do poro de catalisador (C.Dp<sub>BJH</sub>) nanométrico (A) e misto estruturado (B) com atividade catalítica em polimerização de etileno. Correlação de Spearman ( $r_{Sp} > -0,809$  em A e  $r_{Sp} > 0,779$  em B, para  $p < 0,05$ ).

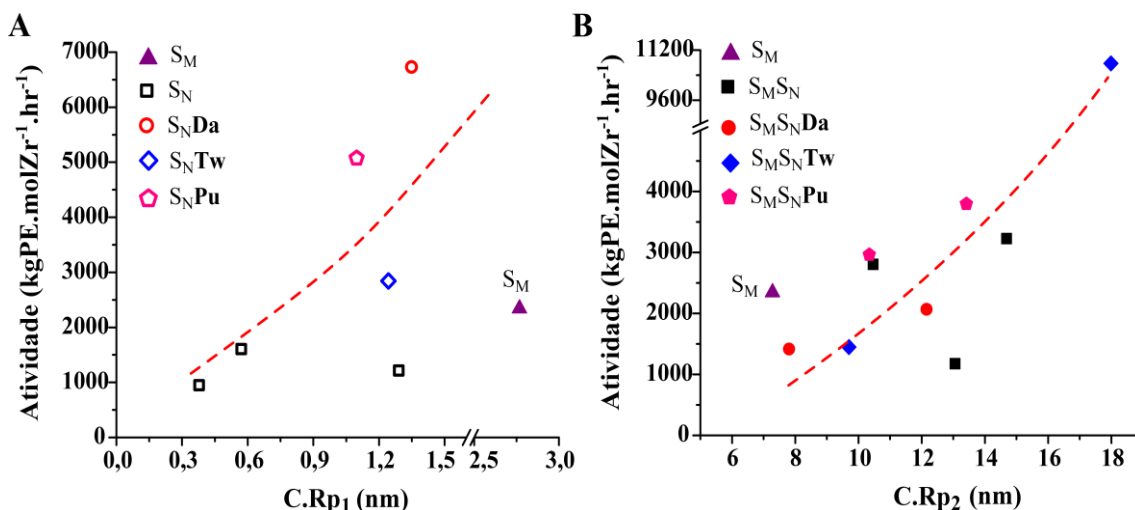
De acordo a Figura 15B, os catalisadores mistos estruturados apresentaram uma relação direta ( $r_{Sp} > 0,779$ ) entre o diâmetro do poro do catalisador (C.Dp<sub>BJH</sub>) com a atividade catalítica. Suportes com diâmetros grandes favorecem a difusão dos monômeros entre as partículas aos sítios catalíticos ativos do metaloceno bem como o crescimento da cadeia do polímero [58, 62].

Os resultados anteriores mostraram relações entre as características texturais com o desempenho dos catalisadores em termos de atividade. Uma superfície com mesoporos, volumes e distribuição de poros uniforme favorecem à desidroxilação [179], imobilização do metaloceno e a inserção do monômero sitio catalítico ativo.

#### 4.1.3.2. Efeito das características estruturais sobre a atividade catalítica

A nível industrial são desejáveis partículas esféricas de olefinas de tamanho de 0,5 – 3 mm para o transporte, processamento e estabilidade do polímero numa extrusora [49]. O controle na morfologia do polímero deve ser durante o processo de polimerização o

qual está relacionado com o suporte do catalisador [77]. De acordo com Soares *et al.* [180], o suporte atua como *template* para a formação da partícula do polímero, porque a forma do suporte é replicado durante a polimerização. Além disso, as partículas de sílica devem ser suficientemente grandes para que sejam capazes de imobilizar suficiente quantidade de catalisador para produzir o tamanho requerido do polímero [79]. Neste sentido, foi estudado o efeito do tamanho da partícula do catalisador com o desempenho nas reações de polimerização como mostra a Figura 16.

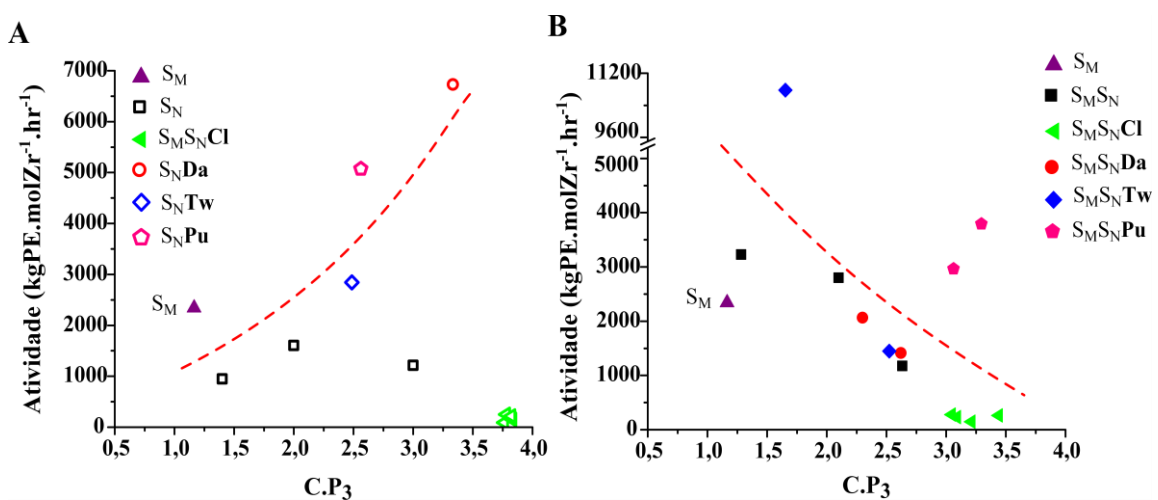


**Figura 16.** Influência do tamanho de partícula do catalisador nanométrico (A) e misto estruturado (B), determinado por SAXS, sobre a atividade catalítica em polimerização do etileno. Correlação de Spearman ( $r_{sp} > 0,780$  em A e  $r_{sp} > 0,868$  em B, para  $p < 0,05$ ).

De acordo a Figura 16A, nos sistemas catalíticos nanométricos, o raio da partícula primária no nível 1 (C.Rp<sub>1</sub>) apresentou uma relação direta com o desempenho do catalisador ( $r_{sp} > 0,780$ , para  $p < 0,05$ ). Esses suportes estão constituídos por nanopartículas (partículas primárias) as quais se agregaram para formar uma partícula maior, *clusters* (partículas secundárias) e tem um catalisador ativo imobilizado na superfície. O processo da formação do polímero gera *stress* mecânico dentro dos poros e causa rompimento dos *clusters* em partículas primárias nanométricas iniciais [55]. As moléculas de  $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$  adsorvidos ou ligados covalentemente sobre a superfície da partícula são cataliticamente ativos durante o processo de polimerização, e favorecem o aumento na atividade catalítica. Após a heterogeneização do metaloceno por *grafting*, os testes de lixiviação dos catalisadores mostraram pouco ou nada de polímero gerado, confirmando que as espécies ativas foram ligadas ao suporte, já que o processo de lavagem do catalisador com tolueno eliminou resíduos de catalisador que não se imobilizaram no suporte.

De acordo com a Figura 16B, o raio da partícula secundária no nível 2 (C.Rp<sub>2</sub>) apresentou correlação ( $r_{sp} > 0,868$ , para  $p < 0,05$ ) na atividade dos catalisadores heterogêneos mistos estruturados. Estes sistemas apresentaram uma estrutura hierárquica complexa devido à presença de nanopartículas sobre a superfície do suporte comercial S<sub>M</sub>. O processo de fragmentação do suporte inicia desde a parte mais externa e lentamente continua até o interior do sistema. As nanopartículas são as primeiras em sofrer *stress*, uma camada cristalina de polímero é formada sobre a superfície do suporte e gera uma barreira de difusão para o monômero. Depois de um tempo, a camada de olefina começa a romper-se por partes, gerando microcanais que permitem o acesso aos sítios catalíticos internos. Logo, a completa fragmentação do suporte [31, 81].

A Figura 16 mostra que as atividades nas reações de polimerização foram superiores nos sistemas com sílicas híbridas em comparação às sílicas utilizadas como suportes. No caso dos suportes preparados com Tween-80 e Pluronic L-31, provavelmente pela sua estrutura apresentaram cadeias de óxido de polietileno (PEO) ou de óxido de polipropileno (PPO) na superfície da partícula. De acordo a Klapper *et al* [31, 54] e Dorresteyn *et al.* [54], o PEO e PPO podem imobilizar complexos ativos de metaloceno/MAO através de ligações não covalentes com grupos nucleofílicos. Durante o processo de polimerização pode ocorrer que os suportes agregados sejam fragmentados em partículas menores ou nanopartículas, porque os *clusters* talvez estejam agregados reversivelmente por forças coesivas fracas entre eles [31, 54] e pelas interações das cadeias do PEO com o sistema zirconocenos/MAO/suporte.



**Figura 17.** Relação entre a lei de Potência da partícula do catalisador (C.P<sub>3</sub>) nanométrico (A) e misto estruturado (B) no nível 3, determinado por SAXS, sobre a atividade catalítica em polimerização do etileno. Correlação de Spearman ( $r_{sp} > 0,733$  em A e  $r_{sp} > -0,838$  em B, para  $p < 0,05$ ).

A forma e a estrutura do aglomerado dos catalisadores também influenciam no desempenho dos sistemas nas reações de polimerização de etileno. Neste estudo, a estrutura de aglomeração sobre a superfície do catalisador foi determinada pela lei de Potência do modelo Unificado sobre o nível 3 (C.P<sub>3</sub>) utilizando os resultados de SAXS previamente discutidos na seção 4.1.2.4.

De acordo com a Figura 17A, a estrutura organizacional dos catalisadores nanométricos variaram entre fractais de massa a superfície ( $2 < C.P_3 < 4$ ). A atividade catalítica dos sistemas é favorecida se a superfície dos catalisadores é aproximadamente lisa e a forma é esférica ( $C.P_3 = 4,0$ ), pois permite uma melhor imobilização e distribuição do  $(nBuCp)_2ZrCl_2$  sobre as nanopartículas. Se a superfície é lisa e contínua, favorece a difusão do monômero aos sítios ativos, diminuem os obstáculos tanto para o catalisador, como para o cocatalisador e para o monômero. A correlação forte de Spearman ( $r_{sp} > 0,733$ ) confirmou essa relação entre C.P<sub>3</sub> e atividade nas polimerizações.

Em caso dos catalisadores mistos estruturados observou-se na Figura 17B que a atividade tem uma correlação negativa com a forma da superfície do catalisador ( $r_{sp} > -0,838$ ). Os sistemas com estrutura de fractal de massa ( $1 < C.P_3 < 2$ ) apresentaram maior atividade ( $10.777 - 1.415 \text{ KgPE.molZr}^{-1}.\text{hr}^{-1}$ ). Talvez, acontece no processo de fragmentação do suporte, o monômero ao difundir-se entre as nanopartículas imobilizadas continua em direção para as partes mais internas dos suportes. Nesse processo, a estrutura organizacional da rede do suporte como fractal de massa altera a fractal de superfície ( $3 < C.P_3 < 4$ ). O crescimento das cadeias dos polímeros gera mais microcanais. Assim, mais centros catalíticos atuam no processo de polimerização, resultando em aumento na velocidade de polimerização e no desempenho do sistema catalítico.

#### 4.1.4. CARACTERÍSTICAS DOS POLÍMEROS OBTIDOS

A Tabela 15 apresenta os resultados de massa molar ponderal média ( $M_w$ ), polidispersão ( $PDI = M_w/M_n$ ), temperatura de fusão ( $T_F$ ), temperatura de cristalização ( $T_C$ ) e cristalinidade dos polímeros ( $X_C$ ) relacionados com as características estruturais e texturais dos catalisadores na imobilização do metaloceno  $(nBuCp)_2ZrCl_2$ .

**Tabela 15.** Relações entre as propriedades dos polietilenos resultantes e as características estruturais (C.P<sub>3</sub>) e texturais (C.S<sub>BET</sub>) dos catalisadores heterogêneos suportados.

Catalisador	Mw (kg.mol <sup>-1</sup> )	PDI (Mw.Mn <sup>-1</sup> )	T <sub>F</sub> (°C)	X <sub>C</sub> (%)	T <sub>C</sub> (°C)	C.P <sub>3</sub>	C.S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
<b>HOMO</b>	65	2,3	132	76	116		
<b>S<sub>M</sub></b>	286	2,4	135	57	115	1,17	4,57 ± 2,1
<b>S<sub>N7</sub></b>	151	2,8	137	57	114	3,00	216 ± 10,3
<b>S<sub>N10</sub></b>	253	2,0	134	49	115	2,00	304 ± 4,0
<b>S<sub>N13</sub></b>	309	2,1	133	52	115	1,40	223 ± 9,3
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N7</sub></b>	197	2,5	134	80	115	2,10	292 ± 8,0
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N10</sub></b>	199	2,9	135	50	115	1,28	277 ± 12,0
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N13</sub></b>	411	2,2	137	96	115	2,63	192 ± 5,0
<b>S<sub>N7</sub>Cl15</b>	188	2,5	133	47	115	3,76	64 ± 8,0
<b>S<sub>N7</sub>Cl30</b>	199	2,6	135	47	117	3,83	442 ± 24,0
<b>S<sub>N10</sub>Cl40</b>	423	1,8	134	45	117	3,78	306 ± 16,0
<b>S<sub>N10</sub>Cl80</b>	324	2,3	135	44	116	3,82	347 ± 11,0
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N7</sub>Cl15</b>	194	2,1	136	45	116	3,21	319 ± 15,2
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N7</sub>Cl30</b>	169	2,4	137	45	118	3,09	368 ± 6,6
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N10</sub>Cl40</b>	210	2,3	136	48	119	3,44	283 ± 13,7
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N10</sub>Cl80</b>	270	1,9	134	47	119	3,05	215 ± 17,3
<b>S<sub>N7</sub>Da28</b>	284	2,1	134	52	116	3,33	212 ± 5,0
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N7</sub>Da28</b>	186	2,8	134	62	115	2,30	293 ± 6,0
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N7</sub>Da57</b>	153	2,9	134	66	116	2,62	301 ± 23,0
<b>S<sub>N7</sub>Tw28</b>	282	2,4	134	56	116	2,49	185 ± 20,1
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N7</sub>Tw28</b>	200	3,1	135	58	120	2,52	258 ± 18,1
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N7</sub>Tw57</b>	224	2,3	133	60	119	1,65	143 ± 7,2
<b>S<sub>N7</sub>Pu28</b>	175	2,3	133	51	119	2,56	240 ± 13,0
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N7</sub>Pu28</b>	181	2,9	133	61	116	3,06	242 ± 6,0
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N7</sub>Pu57</b>	242	2,8	138	59	118	3,36	256 ± 23,0

Condições de polimerização: [Zr] = 5 × 10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup>; [Al/Zr] = 330; V = 150 mL (tolueno); T = 60 °C; P = 1 bar etileno; t = 30 min.

De acordo com a Tabela 15, a massa média ponderal obtida nas reações homogêneas do (nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> foi de 65 kg.mol<sup>-1</sup> com uma distribuição de massa molar de 2,3 característico deste metalloceno [62].

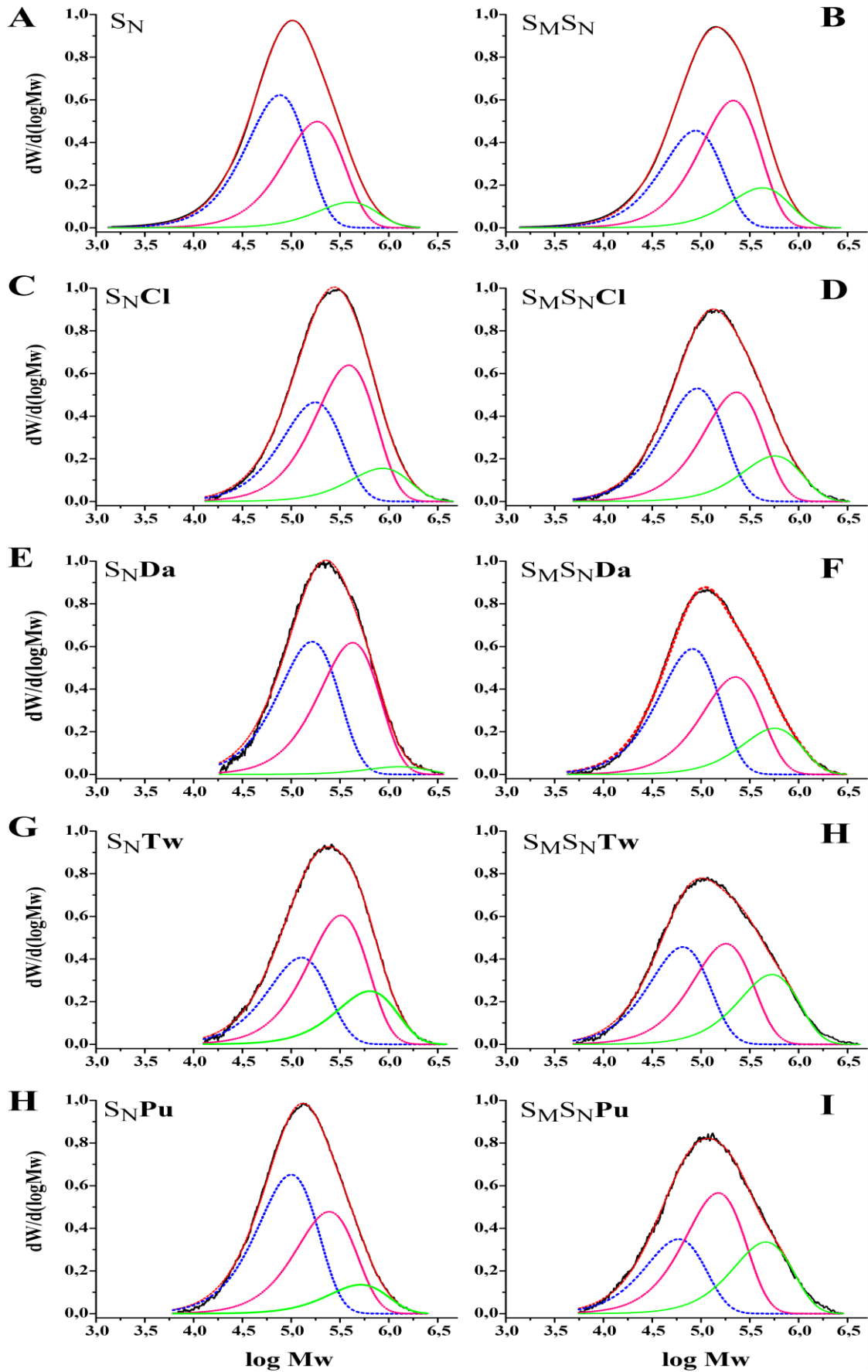
Entre os sistemas catalíticos imobilizados sobre os suportes nanométricos, o método Cl deu polietileno com massa molar alta entre 188 - 423 kg.mol<sup>-1</sup>, mas a atividade destes catalisadores preparados foi a mais baixa entre os sistemas estudados. Os outros

catalisadores, como  $S_N Da$  e  $S_N Tw$  geraram polímeros com massa molar ( $M_w = 282 \text{ kg.mol}^{-1}$ ) próximos àquela obtida pelo catalisador suportado sobre sílica comercial ( $S_M$ ) e quatro vezes ( $4\times$ ) superiores àquela produzida pelo catalisador homogêneo. No caso de  $S_N 13$ , a  $M_w = 309 \text{ kg.mol}^{-1}$  aumentou em 8% em referência ao  $S_M$ . Isto pode ser pelo efeito de um tamanho de partícula maior ( $C.Rp_2 = 15,12 \text{ nm}$ , Tabela 13).

O crescimento das nanopartículas na superfície do  $S_M$  favoreceu positivamente o alargamento na polidispersão ( $M_w.Mn^{-1}$ ), com valor médio de 2,7 nos catalisadores mistos estruturados. O sistema  $S_M S_N 7 Tw 28$  gerou polímero com maior alargamento na distribuição das massas molares,  $M_w.Mn^{-1} = 3,1$ .

Para avaliar melhor a distribuição de massa molar dos polímeros obtidos neste estudo, as curvas de GPC foram deconvoluídas segundo a Distribuição de composição mássica de Flory [140, 141, 181] como mostra a Figura 18. Os resultados do ajuste dos parâmetros deste modelo são apresentados na Tabela 16





**Figura 18.** Deconvolução dos cromatogramas de GPC dos polímeros resultantes com os sistemas catalíticos nanométricos (A, C, E, G e H) e mistos estruturados (B, D, F, H e I).

**Tabela 16.** Resultados das deconvoluções dos cromatogramas de GPC.

Catalisador	n	Mn (%)	Mn <sup>a</sup> (gr.mol <sup>-1</sup> )	ΣΔ2
S <sub>N</sub>	I	49,9	38.146	0,0038
	II	40,0	92.376	
	III	9,6	200.523	
S <sub>M</sub> S <sub>N</sub>	I	36,6	43.911	0,00363
	II	47,9	107.101	
	III	15,0	212.517	
S <sub>N</sub> Cl	I	42,5	45.703	0,0489
	II	41,1	115.555	
	III	17,1	285.444	
S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> Cl	I	37,3	88.056	0,05526
	II	51,2	193.976	
	III	12,5	432.024	
S <sub>N</sub> Da	I	50,0	81.675	0,27659
	II	49,6	212.812	
	III	2,9	646.782	
S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> Da	I	47,2	40.841	0,10496
	II	36,6	112.647	
	III	17,3	284.213	
S <sub>N</sub> Tw	I	32,6	63.626	0,06337
	II	48,5	161.683	
	III	20,0	318.817	
S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> Tw	I	36,6	32.413	0,12181
	II	37,8	89.969	
	III	26,3	266.485	
S <sub>N</sub> Pu	I	52,3	49.851	0,11862
	II	38,3	122.332	
	III	10,9	257.476	
S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> Pu	I	28,0	29.377	0,09447
	II	45,4	75.039	
	III	26,9	230.313	

*a*: Mn é massa molar média ponderada pelo número de cadeias; *n*: Número de sítios ativos potenciais; *x*: fração de massa molar média que compõe ao polímero; ΣΔ2: somatória de resíduos ou erros do ajuste do modelo de Distribuição de composição mássica de Flory [140, 141].

Em geral todos os sistemas catalíticos apresentaram três sítios ativos. A distribuição das curvas de massa molar foi similar nos perfis, porém, ligeiramente diferentes quanto a maior massa molar. Os resultados dos cromatogramas de GPC (Figura 18) mostraram o efeito do tipo de catalisador, nanométrico ou misto estruturado, na massa molar pelos

sítios ativos. Nos catalisadores mistos estruturados ( $S_M S_N$  e  $S_M S_N Cl$ ) a massa molar do polímero gerado pelas espécies ativas I e II foram maiores que seus respectivos catalisadores nanométricos ( $S_N$  e  $S_N Cl$ ). Caso contrário foi observado nos sistemas híbridos, a massa molar do polímero aumentou nos catalisadores nanométricos ao substituir os mistos estruturados. Ainda assim, os metallocenos suportados nas nanopartículas híbridas ou nas sílicas mistas híbridas atingiram distribuição mais larga de massa molar dos polímeros que os catalisadores preparados pelos métodos **SG** e **Cl**.

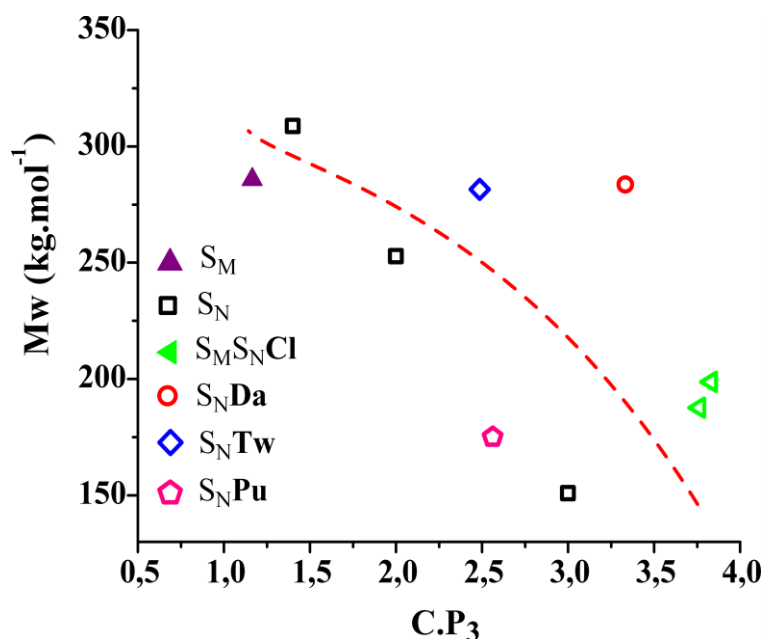
A Tabela 16 mostra que os sítios ativos I e II foram os responsáveis pela maior parte do polímero (49,9% de  $M_n = 38,1 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  e 40,0% de  $M_n = 92,3 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) obtido empregando os suportes sintetizados pelo método **SG**.

De acordo com a Tabela 16 observou-se que nos catalisadores mistos híbridos, 24% da massa molar do polímero está dada por cadeias de maior massa molar média (ponderada pelo número de cadeias),  $M_n = 230 - 284 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ , em comparação aos correspondentes sistemas híbridos nanométricos. O aumento da massa molar pode influenciar no alargamento da polidispersidade (Tabela 15).

As diferenças observadas na Tabela 14 e Figura 18 mostraram que os catalisadores híbridos podem ser de fato utilizados para modelar as propriedades do polímero formado.

#### **4.1.4.1. Efeito das características estruturais na distribuição das massas molares dos polímeros**

A estrutura organizacional hierárquica dos catalisadores também influenciou na massa molar dos polímeros resultantes de acordo as relações entre o fator de forma e de superfície na lei de Potência do terceiro nível ( $C.P_3$ ) com a massa molar dos polímeros resultantes, mostrado na Figura 19.



**Figura 19.** Relação entre a lei de Potência da partícula do catalisador (C.P<sub>3</sub>) nanométrico (A) no nível 3, determinado por SAXS, sobre a massa molar ponderal média (M<sub>w</sub>) dos polímeros resultantes. Correlação de Spearman ( $r_{sp} > -0,77$ , para  $p < 0,05$ ).

No delineamento de catalisadores suportados é importante que a interação do MAO com os diferentes sítios ativos tenham a mesma atividade, para que a distribuição de massa molar do polímero não seja muito larga ( $4 < M_w.Mn^{-1} < 8$ ) [182, 183] e possa ter um controle sobre a massa molar do polímero. No processamento de olefinas é recomendável que a distribuição de massa molar dos polímeros seja entre ( $3 < M_w.Mn^{-1} < 5$ ) [32, 49].

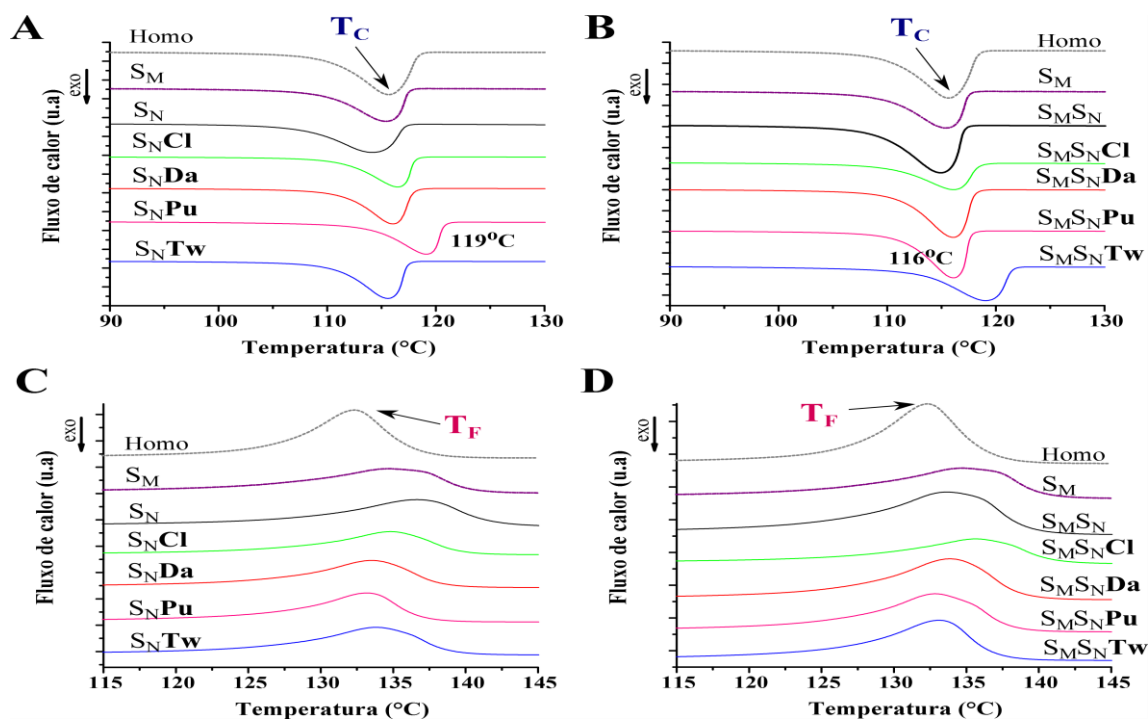
Em nível industrial, os suportes participam como *template* nas reações de polimerização. É desejável que os suportes catalíticos sejam esféricos (C.P<sub>3</sub> = 4), para que a forma destas partículas seja replicada no processo de formação do polímero. Neste estudo, observou-se que as nanopartículas organizaram-se como fractais de massa ( $1 < C.P_3 < 3$ ) encontram-se associadas a um aumento da massa molar ponderal do polímero (M<sub>w</sub>). Nas reações de polimerização pode ter acontecido o impedimento estérico de um dos lados dos sítios ativos, diminuindo-se a etapa de terminação da cadeia do polímero e favorecendo o aumento de M<sub>w</sub>. A heterogeneização sempre irá alterar o perfil do catalisador e naturalmente ocorre alargamento da distribuição de massa molar do polímero. A fragmentação não contribui para isso, é somente consequência do processo de polimerização que ocorre no interior da partícula do suporte.

#### 4.1.4.2. Relações entre as características térmicas dos polímeros com as características texturais dos catalisadores

Os termogramas de DSC dos polímeros resultantes são apresentados na Figura 20. Dessa análise foi extraída a temperatura de cristalização ( $T_C$ ), de fusão ( $T_F$ ) e a cristalinidade ( $X_C$ ) dos polímeros. Esses resultados foram apresentados na Tabela 15.

As polimerizações do catalisador homogêneo identificaram-se por ter  $T_F = 132$  °C,  $T_C = 116$  °C e cristalinidade do 76%. Os polietilenos obtidos a partir dos catalisadores heterogêneos mostraram temperatura de fusão maiores em comparação ao  $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ . A temperatura de cristalização dos polímeros variou entre 114 - 120 °C. Aumentou para todos os sistemas suportados comparado ao homogêneo, provalmente em função do aumento da massa molar dos polímeros.

Catalisadores suportados sobre a superfície resultante da imobilização de nanopartículas sintetizadas sobre a superfície dos suportes favoreceram o aumento da temperatura de fusão de alguns sistemas em relação ao polietileno ( $T_F = 135$  °C) obtido a partir de suporte comercial  $S_M$ . Os sistemas mistos estruturados mostram na Tabela 15 que a temperatura de fusão ( $132 < T_F < 138$  °C) dos materiais aumentou em comparação aos polímeros obtidos empregando os catalisadores nanométricos.

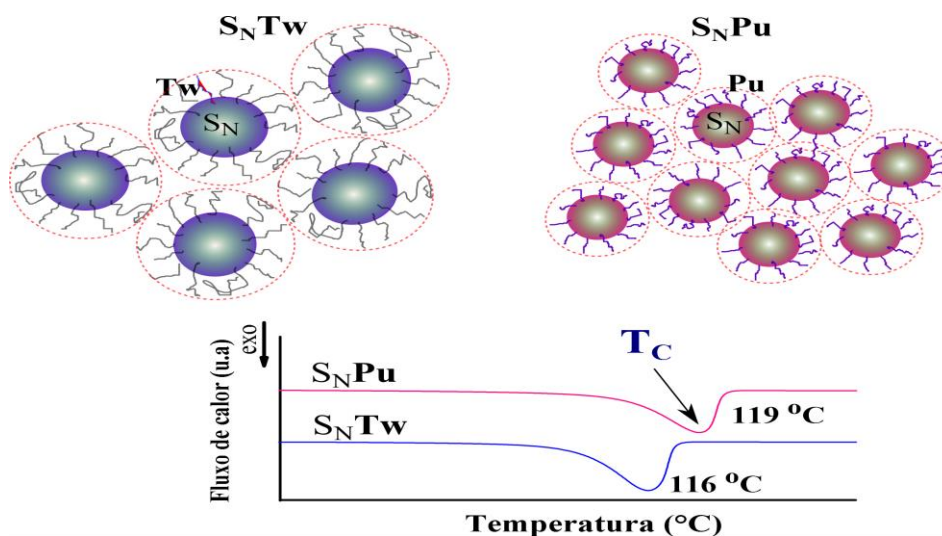


**Figura 20.** Termogramas de DSC, temperaturas de cristalização  $T_C$  (A e B) e as temperaturas de fusão  $T_F$  (C e D) dos polímeros empregando os catalisadores nanométricos (A e C) e mistos estruturados (B e D).

Os perfis de cristalização (Figura 20A e Figura 20B) e fusão (Figura 20C e Figura 20D) nos termogramas de DSC dos polímeros estão de acordo com as características destes materiais e com o método de síntese dos suportes catalíticos. Um conjunto de parâmetros do catalisador como raio da partícula ( $C.Rp_2$ ), a área específica ( $C.S_{BET}$ ), diâmetro do poro ( $C.Dp_{BJH}$ ) influenciaram nas propriedades térmicas ( $T_C$ ,  $T_F$ ,  $X_C$ ,  $\Delta H_f^\circ$ ) e na massa molar dos polímeros.

De acordo à Figura 20, os polímeros apresentaram comportamento térmico muito semelhante com exceções dos polímeros obtidos a partir de  $S_NPu$ ,  $S_NTw$ ,  $S_MS_NPu$  e  $S_MS_NTw$ .

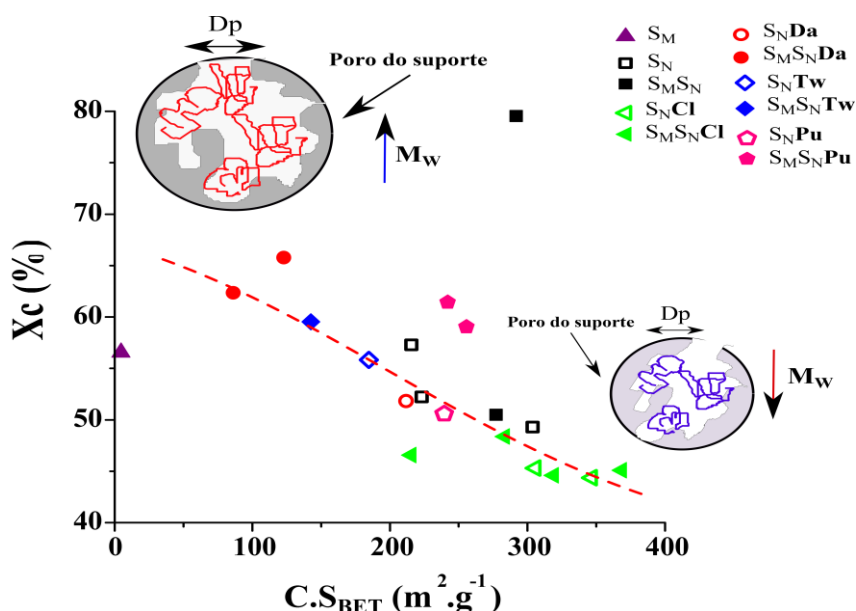
Na literatura é descrito que a temperatura de fusão ( $T_F$ ) está relacionada ao tamanho dos cristais dos polímeros e a temperatura de cristalização ( $T_C$ ) é associada ao estado das partículas do suporte na etapa de fragmentação durante a polimerização [164]. O conjunto destes sistemas suporte/polímero pode ser interpretado da seguinte forma. Por exemplo, ao usar o catalisador nanométrico híbrido  $S_NPu$  (Figura 20A), os polímeros resultantes tiveram  $T_C = 119^\circ C$  e  $X_C = 51\%$  (Tabela 15), porque as partículas do suporte por serem menores ( $C.Rp_2 = 10,76\text{ nm}$ ), o crescimento da cadeia do polímero no interior dos poros é restringido ( $M_w = 175\text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Assim, a cristalização ocorre de maneira heterogênea, já que poros pequenos favorecem um maior número de agentes nucleantes, perturbando a cristalização da cadeia do polímero e diminuindo o crescimento do cristal. A etapa de fragmentação ocorre mais rapidamente em partículas menores. Assim a  $T_F = 133^\circ C$  e o  $\Delta H_f^\circ = 148\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  decrescem.



**Figura 21.** Efeito do tamanho da partícula e arranjo estrutural catalisador heterogêneo híbrido nas propriedades térmicas do polímero.

No caso de  $S_N Tw$ , acontece o contrário: as partículas do catalisador são maiores ( $C.Rp_2 = 18$  nm) com poros grandes ( $C.Dp_{BJH} = 92,9$  Å), o que facilita o crescimento da cadeia do polímero e a cristalização acontece de forma homogênea favorecendo o crescimento ordenado do cristal. A cadeia do polímero ao ser maior ( $M_w = 282$  kg.mol<sup>-1</sup>) em comparação ao  $S_N Pu$ , faz com que os cristais, para formarem-se têm que acontecer a temperatura de cristalização menor ( $T_C = 116$  °C). Logo, a percentagem de cristalinidade aumenta ( $X_C = 56\%$ ). A Figura 21 mostra um esquema do que acontece nestes suportes catalíticos.

Figura 20B mostra que, no caso dos polímeros resultantes a partir dos catalisadores mistos híbridos  $S_M S_N Pu$ , por serem partículas dos suportes maiores ( $C.Rp_2 = 13,42$  nm), podem ter diâmetros de poros grandes que facilitam o crescimento da cadeia do polímero ( $M_w = 242$  kg.mol<sup>-1</sup>): a cristalização pode ser mais homogênea e ocorrer em uma temperatura de esfriamento mais alta. Deste modo, o crescimento do cristal ( $X_C = 59\%$ ) é favorecido porque a fragmentação do suporte acontece de forma devagar e facilita o aumento da massa molar do polímero. O processo de fusão do polímero requer maior energia ( $\Delta H_f^\circ = 173$  J.g<sup>-1</sup>) dado que o tamanho dos cristais é maior.



**Figura 22.** Efeito da área específica do catalisador ( $C.S_{BET}$ ) sobre a cristalinidade ( $X_C$ ) dos polímeros obtidos. Correlação de Spearman ( $r_{Sp} > -0,789$ , para  $p < 0,05$ ).

As cristalinidades dos polímeros resultantes apresentaram correlação inversa forte ( $r_{Sp} > -0,789$ , para  $p < 0,05$ ) com a área específica dos catalisadores ( $C.S_{BET}$ ) como mostra a Figura 22. Os sistemas catalíticos com alta área específica são gerados a partir

de partículas pequenas que apresentam diâmetros de poros menores. O crescimento do polímero num espaço confinado limita a velocidade de polimerização, restringe o crescimento do cristal, uma vez que a nucleação dele é favorecida [184, 185].

Neste estudo, os perfis de temperatura de fusão dos polímeros produzidos com catalisadores suportados mostrados na Figura 20C e Figura 20D, foram maiores em relação aos polietilenos produzidos em reações de polimerização homogêneas ( $T_F = 132$  °C, Tabela 15). A imobilização do  $(nBuCp)_2ZrCl_2$  proveu um aumento da massa molar do polietileno ( $309 - 153 \text{ kgPE.molZr}^{-1}.\text{hr}^{-1}$ ) como resultado da diminuição das reações de desativação bimolecular entre os sítios de zirconocenos vizinhos [58, 186]. Num sistema suportado, o crescimento das cadeias do polímero é perturbado pelo confinamento de espaço no poro, sendo dependente também da concentração de sítios ativos, velocidade e temperatura de polimerização.

A discussão das características térmicas dos polímeros resultantes encontra-se em concordância com os resultados de Woot *et al.* [184, 185], Tioni *et al.* [164] e Silveira *et al.* [61, 62].

#### **4.1.5. OTIMIZAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DOS CATALISADORES MISTOS: EFEITO DO TWEEN-80**

Os resultados obtidos em termos de atividade catalítica na secção 4.1.3. mostraram que o catalisador misto estruturado  $S_M S_N 7 Tw 57$  atingiu o maior desempenho ( $10.777 \text{ kgPE. mol Zr}^{-1}.\text{hr}^{-1}$ ) entre todos os catalisadores suportados neste estudo. A partir desse resultado desenvolveram-se esforços para aumentar a atividade catalítica nesse sistema.

Nesse sentido, foram preparados outros 12 catalisadores mistos estruturados pelo método **Tw** para melhorar o desempenho do sistema catalítico, bem como as propriedades dos polímeros resultantes. As estratégias desenvolvidas na otimização foram:

- (i) Variando a concentração molar do Tween-80 em cinco níveis (0,0012, 0,0028, 0,0057, 0,0085 e 0,0111) foram obtidos os catalisadores  $S_M S_N 7 Tw 12$ ,  $S_M S_N 7 Tw 28$ ,  $S_M S_N 7 Tw 57$ ,  $S_M S_N 7 Tw 85$  e  $S_M S_N 7 Tw 111$ .
- (ii) Pré-tratamento térmico a 60 °C com MAO (1,5% em tolueno) dos catalisadores  $S_M S_N 7 Tw 28 M$  e  $S_M S_N 7 Tw 57 M$ .



- (iii) Preparação de catalisadores híbridos (Zr/Tw-Pu/SiO<sub>2</sub>) com moléculas orgânicas do Tween-80 e do Pluronic-L31 provenientes do mesmo suporte sintetizado, com concentrações molares iguais dos surfactantes em três níveis (0,0012, 0,0057 e 0,0111). Os sistemas catalíticos resultantes foram **S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>7TwPu12**, **S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>7TwPu57** e **S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>7TwPu111**.
- (iv) Temperatura do processo do processo de *grafting* a 280 °C. Os catalisadores preparados nessas condições experimentais foram **S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>7Tw57G** e os híbridos (Zr/Tw-Pu/SiO<sub>2</sub>).
- (v) Preparação do catalisador **S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>7Tw57D** a partir de 0,25% em massa de Zr em relação ao suporte.

A partir da estratégia (i) alguns dos catalisadores heterogêneos **S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>7Tw12**, **S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>7Tw85**, **S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>7Tw111** e seus respectivos polímeros resultantes são mostrados na Figura 23A, Figura 23B e Figura 23C, respectivamente. A Figura 23F mostra o sistema **S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>7TwPu111** e o polietileno resultante, com a cor mais escura, empregando a maior concentração de Tween-80 (0,0111 mol) usando as estratégias (iii) e (iv). No caso de igual quantidade de 0,0057 mol de Tween-80, o efeito da imobilização do metalloceno em suportes apresenta características texturais diferentes, assim como a natureza dos blocos de polímeros provenientes do Pluronic-L31 geraram os sistemas catalíticos **S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>7Tw57G** e **S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>7Tw-Pu57**, respectivamente. Seus polímeros resultantes são mostrados na Figura 23D e Figura 23E, usando as estratégias (iv) e (v), respectivamente. A cor dos sistemas catalíticos e dos polietilenos resultantes foi influenciada pela carga de surfactante empregada na preparação dos suportes mistos híbridos.



**Figura 23.** Catalisadores estruturados híbridos e polietileno obtidos a partir de diferentes concentrações de Tween-80: (A)  $S_{M}S_{N}7Tw12$ ; (B)  $S_{M}S_{N}7Tw85$ ; (C)  $S_{M}S_{N}7Tw111$ ; (D)  $S_{M}S_{N}7Tw57G$ ; (E)  $S_{M}S_{N}7Tw-Pu57$  e (F)  $S_{M}S_{N}7TwPu57$ .

Na Tabela 17 estão apresentadas as características texturais e estruturais dos catalisadores mistos estruturados obtidos a partir da análise de porosimetria de  $N_2$  e do modelo Unificado das curvas de SAXS, respectivamente. Para fins de comparação, as características dos suportes também foram incluídas nessa tabela.

**Tabela 17.** Características texturais do suporte e catalisador ( $S.S_{BET}$  e  $C.S_{BET}$ ,  $S.V_{P_{BJH}}$  e  $C.V_{P_{BJH}}$ ,  $S.D_{P_{BJH}}$  e  $C.D_{P_{BJH}}$ ) e estruturais dos parâmetros de modelo Unificado das curvas de SAXS.

Catalisador	$S.S_{BET}$	$C.S_{BET}$	$S.V_{P_{BJH}}$	$C.V_{P_{BJH}}$	$S.D_{P_{BJH}}$	$C.D_{P_{BJH}}$	Nível 1		Nível 2			Nível 3		
							$S.Rp_1$	$C.Rp_1$	$S.Rp_2$	$C.Rp_2$	$S.P_2$	$C.P_2$	$S.P_3$	$C.P_3$
	( $m^2.g^{-1}$ )	( $m^2.g^{-1}$ )	( $cm^3.g^{-1}$ )	( $cm^3.g^{-1}$ )	(Å)	(Å)	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)				
<b>SM<sub>SN</sub>7Tw12</b>	121	228	0,47	0,51	117,0	110,6	0,58	0,65	11,14	10,25	3,66	3,49	1,78	2,26
<b>SM<sub>SN</sub>7Tw28</b>	87	237	0,25	0,48	129,9	93,9	0,74	0,84	10,43	11,07	3,79	3,76	2,09	2,46
<b>SM<sub>SN</sub>7Tw28M<sup>a</sup></b>	90	207	0,35	0,35	104,5	80,6	0,73	0,78	11,95	11,67	4,00	3,81	2,53	2,49
<b>SM<sub>SN</sub>7Tw57</b>	49	243	0,28	0,51	157,0	112,8	0,56	0,74	17,06	15,50	4,00	3,79	1,94	2,77
<b>SM<sub>SN</sub>7Tw57M<sup>a</sup></b>	48	261	0,27	0,36	145,2	80,9	0,55	0,72	15,70	13,45	4,00	3,89	2,15	2,46
<b>SM<sub>SN</sub>7Tw85</b>	24	294	0,17	0,48	211,1	92,9	0,53	0,59	24,29	21,13	4,00	3,82	3,22	3,80
<b>SM<sub>SN</sub>7Tw111</b>	44	268	0,22	0,47	166,8	102,9	0,62	0,68	9,98	8,94	4,00	3,88	2,48	2,01
<b>SM<sub>SN</sub>7Tw57G<sup>b</sup></b>	124	214	0,39	0,53	110,7	111,6	0,76	0,85	11,53	10,49	3,74	3,59	2,36	2,85
<b>SM<sub>SN</sub>7Tw57D<sup>b, c</sup></b>	120	183	0,38	0,44	112,9	109,1	0,62	0,70	15,21	13,84	3,91	3,76	2,15	2,60
<b>SM<sub>SN</sub>7TwPu12<sup>b</sup></b>	138	170	0,51	0,44	133,2	118,8	0,59	0,66	12,73	11,19	4,00	3,83	2,21	1,95
<b>SM<sub>SN</sub>7TwPu57<sup>b</sup></b>	114	170	0,31	0,41	125,6	103,8	0,87	0,96	9,69	8,63	3,83	3,67	1,68	1,29
<b>SM<sub>SN</sub>7TwPu111<sup>b</sup></b>	87	173	0,24	0,27	81,9	77,5	1,06	1,20	10,19	8,86	3,39	3,27	2,32	1,97

*a*: Catalisadores foram tratados previamente com MAO (1,5% em tolueno) a 60 °C por 2 h, após foram impregnados com  $(nBuCp)_2ZrCl_2$ .

*b*: Temperatura térmica do processo de *grafting* foi até 280 °C durante 16 h.

*c*: Uma solução de 10 mL de tolueno com 13 mg de  $(nBuCp)_2ZrCl_2$  foi preparada equivalente a 0,25% em massa de Zr em relação ao suporte.

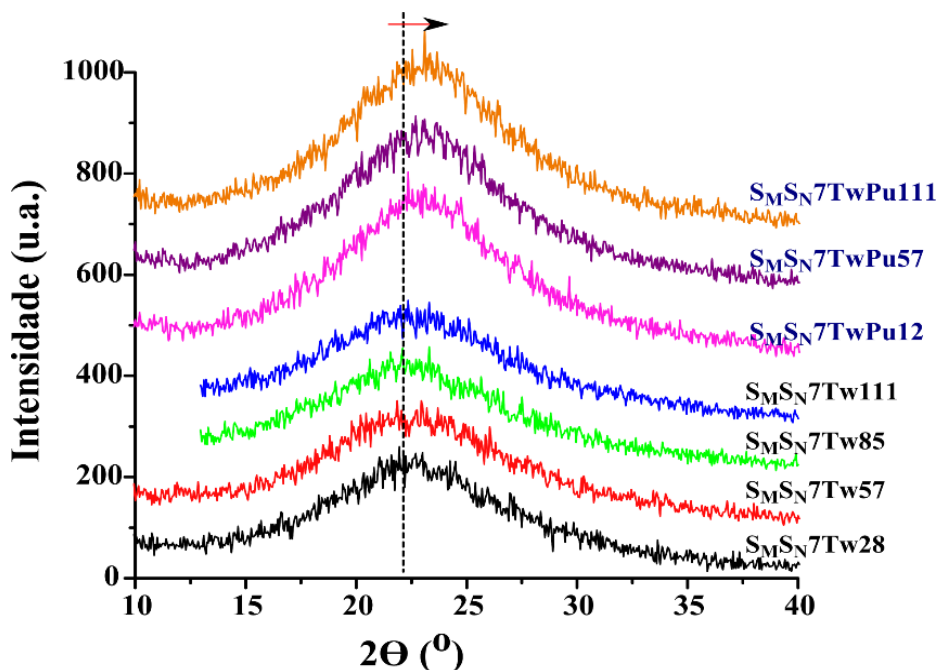
De acordo com a Tabela 17, as características texturais do suporte tais como  $S.S_{BET}$  e  $S.Vp_{BJH}$  foram influenciadas pela concentração do surfactante. A área específica dos suportes variou na faixa 44 - 138  $m^2.g^{-1}$ , sendo inversamente proporcional em relação à concentração do surfactante. A área específica dos catalisadores, no entanto, aumentou em 69% na faixa de 170 - 294  $m^2.g^{-1}$ , devido à eliminação parcial de alguns grupos moleculares provenientes do Tween-80 pelo tratamento térmico no processo de *grafting*. Esse tratamento térmico favoreceu o aumento no volume de poro dos catalisadores em 34% na faixa de 0,27 - 0,53  $cm^3.g^{-1}$ . Sistemas catalíticos com áreas específicas elevadas são importantes porque podem gerar um maior número de espécies catalíticas, assim como também facilita a difusão do cocatalisador e do monômero bem como a ativação dos próprios sítios catalíticos.

As características estruturais do catalisador, tais como o raio da partícula secundária ( $C.Rp_2$ ) e a natureza fractal dos clusters ( $C.P_3$ ) foram influenciadas pelas propriedades dos suportes. O tamanho e a forma como as partículas secundárias se organizam influenciam na conformação dos *clusters* ( $C.P_3$ ), refletindo nas relações diretas entre essas características,  $r_{sp} > 0.724$ , para  $p < 0,05$ .

O valor de  $C.Rp_2$  diminuiu em 10,9% após a imobilização dos zircocenos devido ao efeito dos grupos orgânicos presentes na rede de sílica que se reduz. Além disso, o raio das partículas primárias no suporte ( $S.Rp_1$ ) influenciam no valor de  $C.Rp_2$ , observada pela correlação de Sperman ( $r_{sp} > -0.709$ , para  $p < 0,05$ ). É possível que quando os suportes são preparados empregando os surfactantes, os blocos de polímero (PEO ou PPO) se distribuem e se misturam com os monômeros e partículas de sílica gerando *clusters* de maior tamanho ( $S.Rp_2$ ) e se organizam como fractais de massa ( $1 < S.P_3 < 3$ ). Porém, a calcinação no processo de *grafting*, ao eliminar parcialmente esses bloco de polímero, faz como que as partículas fiquem mais expostas, com mais poros em e entre elas, facilitando o contanto com as partículas primárias ( $S.Rp_1$ ). Por conseguinte, na imobilização do zirconocenos, os metalocenos se difundem facilmente pelos poros e atingem às partículas primárias.

Por outro lado, os difratogramas de raios X dos catalisadores mistos estruturados foram analisados na faixa de 10 a 40° como mostra a Figura 24. Um halo largo foi observado em 22,6°  $M(011)$ , indicando a existência de sílica amorfa [91]. O incremento da concentração molar do Tween-80 não teve efeito nos difratogramas dos catalisadores  $S_M S_N 7 T w 28$  ao  $S_M S_N 7 T 111$ . Porém, a presença do Pluronic-L31 nos sistemas mistos

$S_M S_N 7 Tw Pu 12$ ,  $S_M S_N 7 Tw Pu 57$  e  $S_M S_N 7 Tw Pu 111$  deslocou ligeiramente (ca.  $1^\circ$ ) à direita os difratogramas, correspondendo a partículas menores e em concordância com os resultados de SAXS.

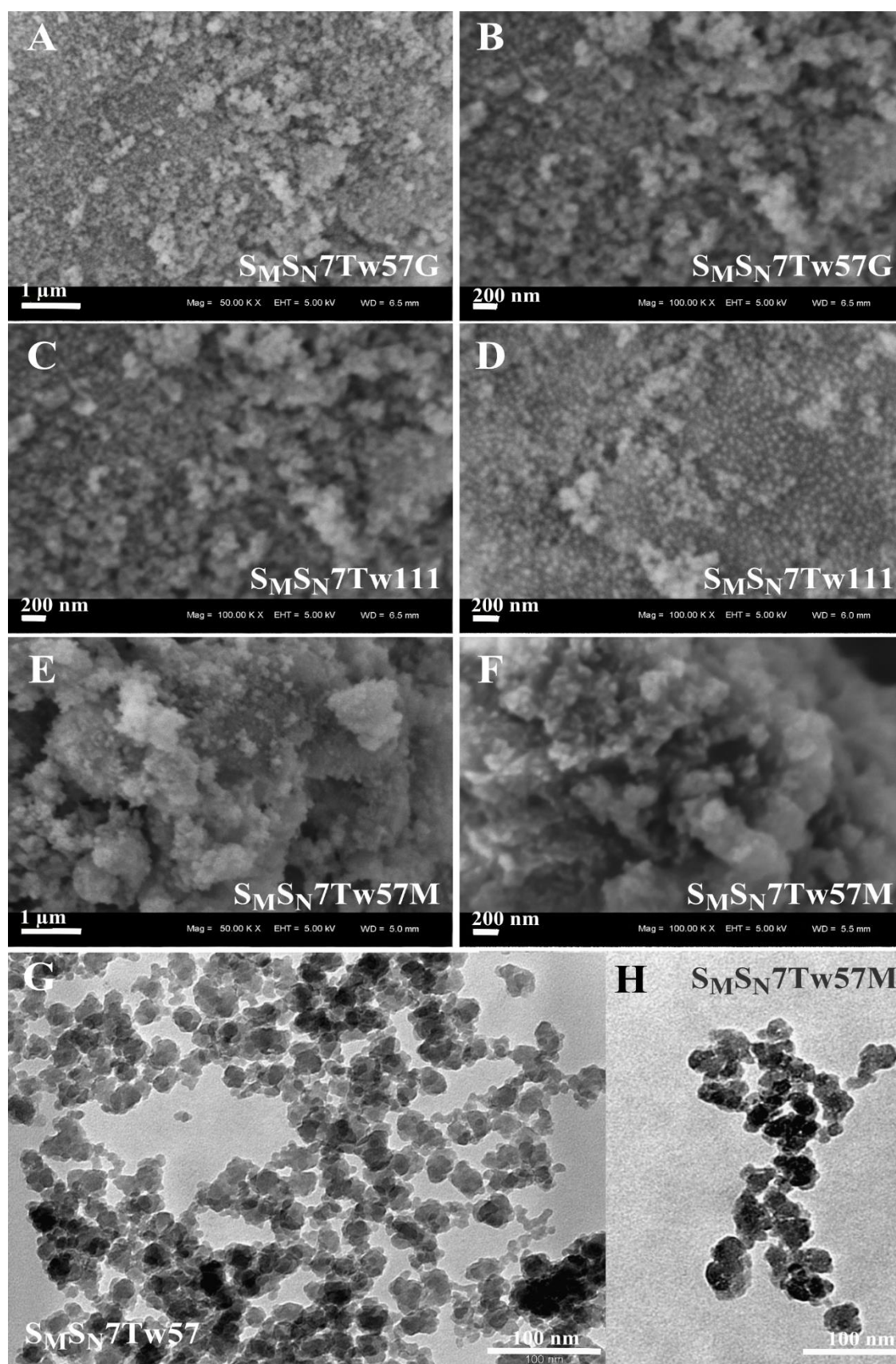


**Figura 24.** Difratogramas de difração de XRD dos catalisadores mistos estruturados de acordo a concentração de Tween-80 e do Pluronic-L31.

#### 4.1.5.1. Características morfológicas dos catalisadores

As imagens de microscopia eletrônica dos catalisadores mistos estruturados são mostradas na Figura 25. Independente das estratégias empregadas na preparação dos suportes usando o método **Tw**, assim como na imobilização dos metalocenos, os sistemas catalíticos mostraram a presença de partículas com tamanho médio abaixo de 50 nm. As partículas destas dimensões são facilmente observadas nas imagens de SEM e as imagens de TEM confirmam esse aspecto dos catalisadores.

De acordo com a Figura 25D em alta magnificação, no catalisador  $S_M S_N 7 Tw 111$  pode se apreciar muitos pontos pequenos brancos que correspondem às nanopartículas com  $C.Rp_2 = 8,94$  nm (de acordo aos resultados de SAXS), como nanocatalisadores muito bem dispersas na superfície de micrométrica ( $S_M$ ) e geraram uma porosidade de  $268 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , em comparação aos agregados dos nanocatalisadores ( $C.Rp_2 = 13,45$  nm) de  $S_M S_N 7 Tw 57 G$  com área específica menor  $214 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , observados na Figura 25B.

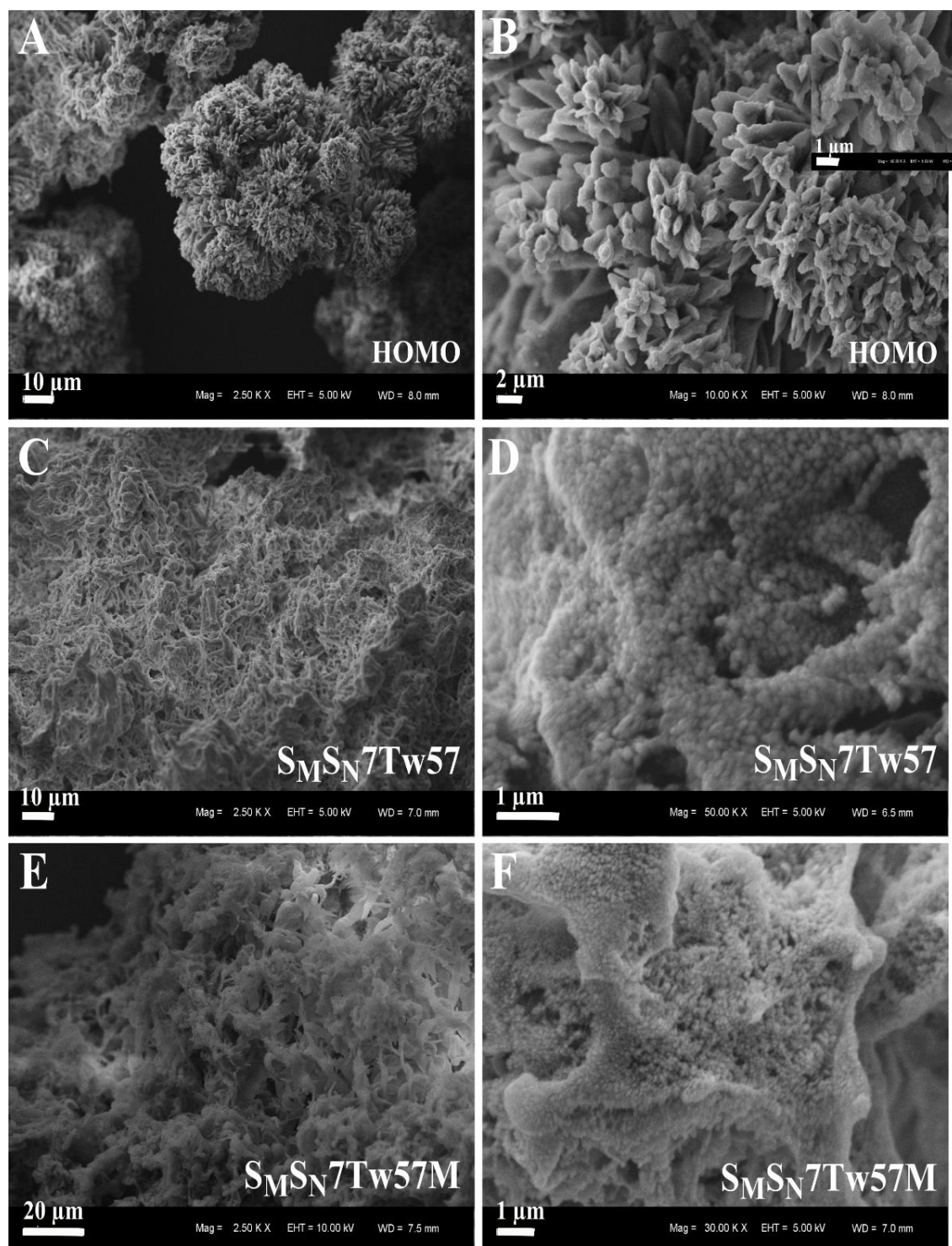


**Figura 25.** Imagens de SEM para os catalisadores mistos estruturados:  $S_M S_N 7Tw57G$  (A e B),  $S_M S_N 7Tw111$  (C e D) e  $S_M S_N 7Tw57M$  (E e F). Magnificações de 50,00 K $\times$  e 100,00 K $\times$ . Imagens de TEM dos sistemas  $S_M S_N 7Tw57$  (G) e  $S_M S_N 7Tw57M$  (H).

As Figura 25E e Figura 25F apresentam o sistema catalítico  $S_M S_N 7Tw57M$  em baixa e alta magnificação, respectivamente. Ao comparar  $S_M S_N 7Tw57G$  (Figura 25B) com  $S_M S_N 7Tw57M$  (Figura 25F), na mesma escala de magnificação de 200 nm, pode-se observar que a superfície do catalisador  $S_M S_N 7Tw57M$  mostra os agregados de nanopartículas maiores e relativamente mais compactos, o qual podem estar relacionados com o raio de partícula maior ( $C.Rp_2 = 13,45$  nm a partir de SAXS) e com o diâmetro de poro menor,  $80,0 \text{ \AA}$ ). Além disso, as imagens de TEM, mostraram que esses catalisadores mistos híbridos estão constituídos por muito *clusters* de nanopartículas, apareceram dispersas no catalisador  $S_M S_N 7Tw57$  (Figura 25G) e com um maior contraste no catalisador  $S_M S_N 7Tw57M$  (Figura 25H).

#### 4.1.5.2. Características morfológicas dos polímeros obtidos

A Figura 26 mostra as imagens de SEM dos polímeros obtidos nas reações de polimerização de etileno com os catalisadores mistos estruturados  $S_M S_N 7Tw$ .



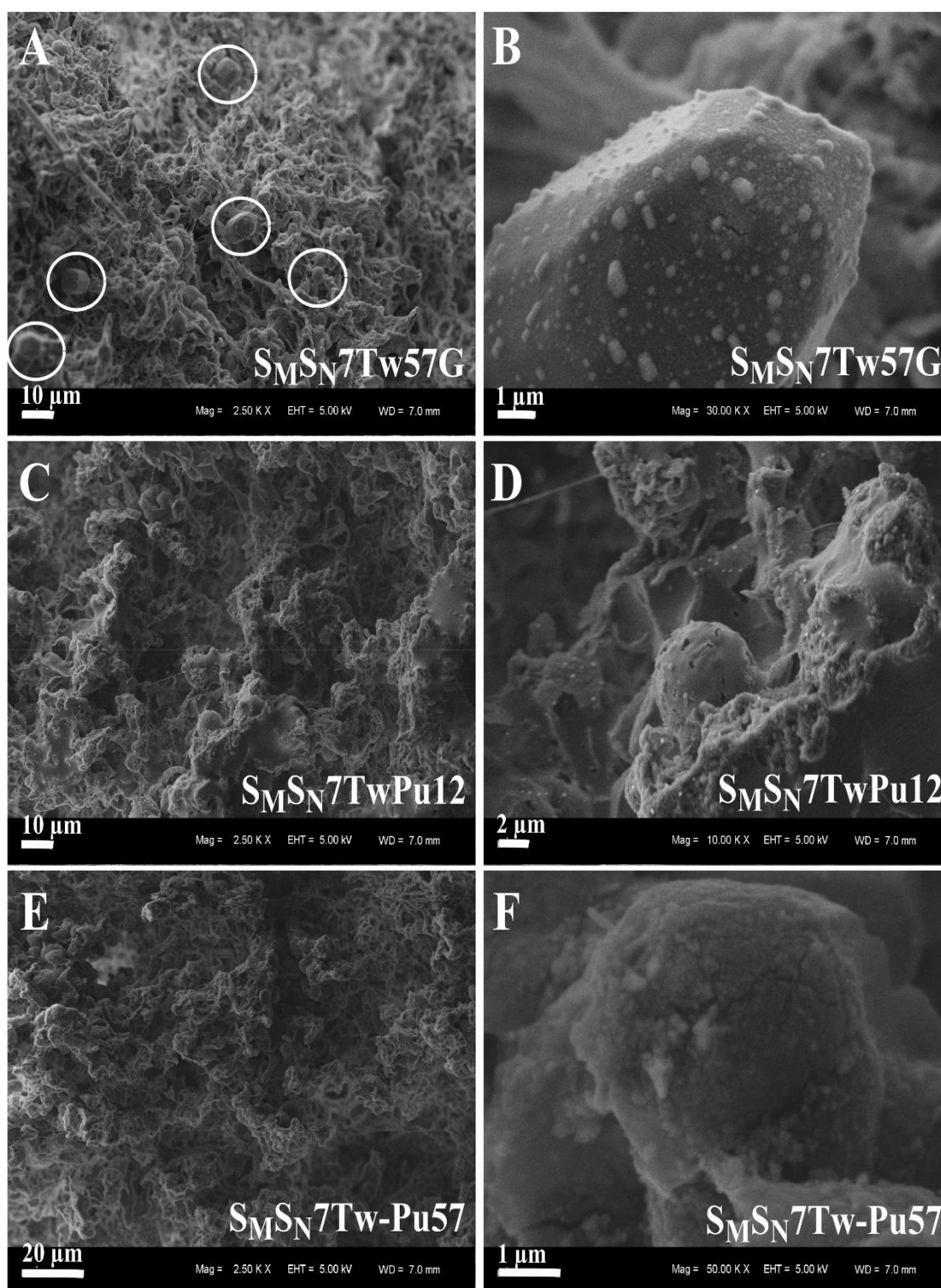
**Figura 26.** Imagens de SEM dos polímeros obtidos a partir das reações de polimerização homogênea (A e B) e heterogênea empregando os catalisadores  $S_M S_N 7Tw57$  (C e D) e  $S_M S_N 7Tw57M$  (E e F).



A morfologia dos polietilenos resultantes é dependente das características físicas e químicas do catalisador como mostra a Figura 26. A estrutura e forma dos polímeros obtidos das reações homogêneas (HOMO, Figura 26A e Figura 26B) é muito diferenciada em comparação dos metallocenos imobilizados nos suportes mistos estruturados híbridos. De acordo com a Figura 26B, as cadeias do polietileno HOMO organizam-se parecidas a flores compostas de cristais grandes de forma mais definida.

A estratégia de imobilização do metalloceno no suporte afeta diretamente a morfologia dos polímeros. De acordo com a Figura 26C e Figura 26E na escala de 10  $\mu\text{m}$ , correspondentes a  $S_{\text{M}}S_{\text{N}}7\text{Tw}57$  e  $S_{\text{M}}S_{\text{N}}7\text{Tw}57\text{M}$ , respectivamente, as cadeias poliméricas parecem como redes grossas sem ordem definida para  $S_{\text{M}}S_{\text{N}}7\text{Tw}57$ , porém no caso de  $S_{\text{M}}S_{\text{N}}7\text{Tw}57\text{M}$ , os polímeros parecem como folhas delgadas e finas, talvez devido ao tratamento do suporte com o MAO. Embora seja possível destacar nessas cadeias de polietileno a presença de nanopolímeros esféricos em  $S_{\text{M}}S_{\text{N}}7\text{Tw}57\text{M}$  menores que no  $S_{\text{M}}S_{\text{N}}7\text{Tw}57$  como mostra a Figura 26D e Figura 26F, respectivamente.

Na Figura 27 são mostradas as características morfológicas dos polietilenos obtidos a partir dos sistemas catalíticos  $S_{\text{M}}S_{\text{N}}7\text{Tw}57\text{G}$  (A e B),  $S_{\text{M}}S_{\text{N}}7\text{TwPu}12$  (C e D) e  $S_{\text{M}}S_{\text{N}}7\text{Tw-Pu}57$  (E e F).



**Figura 27.** Imagens de SEM dos polímeros obtidos a partir de  $S_M S_N 7 T w 57 G$  (A e B),  $S_M S_N 7 T w P u 12$  (C e D) e  $S_M S_N 7 T w - P u 57$  (E e F).

De acordo com a Figura 27A, nas cadeias poliméricas de  $S_M S_N 7 T w 57 G$  observa-se a repetição contínua de pequenas unidades (encerradas em círculos brancos) de forma romboédrica e na sua superfície sobressaem nanopolímeros como partículas brancas, assim como mostrado na Figura 27B.

Presença de Pluronic-L31 influenciou não só a morfologia do suporte se não também do polímero resultante para  $S_M S_N TwPu12$  como mostram as Figura 27C e Figura 27D. A partir dessa última, é possível observar as cadeias de polímero como bolhas ocas (vazia) com furos pequenos e nanopartículas cinzas na sua superfície. Essas bolhas parecem que colapsaram nas reações de polimerização. Entretanto, no  $S_M S_N Tw-Pu57$  as cadeias do polímero não mostraram forma parecida ao anterior assim como foi observado na Figura 27E e Figura 27F.

### 4.1.5.3. Atividade catalítica dos catalisadores $S_M S_N 7 T_w$

Nesta etapa de otimização, o desempenho dos sistemas catalíticos suportados foi comparado com as reações de polimerização homogênea (HOMO) e com o catalisador metalocênico suportado diretamente sobre suporte comercial ( $S_M$ ). Na Tabela 18 estão apresentadas a atividade catalítica e as propriedades físicas dos polímeros determinadas por DSC.

**Tabela 18.** Atividade catalítica na polimerização de etileno e as propriedades físicas dos polímeros.

Catalisador	Zr/SiO <sub>2</sub> (%)	Atividade (kgPE .molZr <sup>-1</sup> .hr <sup>-1</sup> )	T <sub>m</sub> (°C)	$\Delta H_f^0$ (J.g <sup>-1</sup> )	X <sub>c</sub> (%)	T <sub>c</sub> (°C)
<b>HOMO</b>		1137 ± 92	132	224	76	116
<b>S<sub>M</sub></b>	0,37	2343 ± 333	135	166	57	115
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>7T<sub>w</sub>12</b>	0,2350 ± 0,0014	4770 ± 467	135	179	62	109
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>7T<sub>w</sub>28</b>	0,1894 ± 0,0027	8797 ± 227	142	221	76	104
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>7T<sub>w</sub>28M<sup>a</sup></b>	0,2119 ± 0,0050	5007 ± 488	142	220	76	105
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>7T<sub>w</sub>57</b>	0,2033 ± 0,0490	9603 ± 716	143	211	73	103
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>7T<sub>w</sub>57M<sup>a</sup></b>	0,1226 ± 0,0025	12708 ± 519	142	208	72	104
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>7T<sub>w</sub>85</b>	0,1579 ± 0,0005	9212 ± 317	138	198	68	107
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>7T<sub>w</sub>111</b>	0,1755 ± 0,0005	8467 ± 902	136	190	65	108
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>7T<sub>w</sub>57G<sup>b</sup></b>	0,1640 ± 0,0056	11978 ± 544	137	188	65	110
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>7T<sub>w</sub>Pu12<sup>b</sup></b>	0,1329 ± 0,0972	9786 ± 654	127	117	40	99
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>7T<sub>w</sub>Pu57<sup>b</sup></b>	0,1952 ± 0,0068	8160 ± 965	134	197	68	113
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>7T<sub>w</sub>Pu111<sup>b</sup></b>	0,1880 ± 0,0169	6560 ± 716	144	182	63	104
<b>S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>7T<sub>w</sub>-Pu57<sup>c</sup></b>	0,1269 ± 0,0019 <sup>d</sup> 0,1179 ± 0,0047 <sup>e</sup>	6844 ± 61	140	187	64	108

Condições de polimerização: [Zr] =  $5 \times 10^{-5}$  mol.L<sup>-1</sup>; [Al/Zr] = 330; V = 150 mL (tolueno); P = 1 bar etileno; T = 60 °C; t = 30 min.

a: Catalisadores foram tratados previamente com MAO (1,5% em tolueno) a 60 °C por 2 h, após foram impregnados com (nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>.

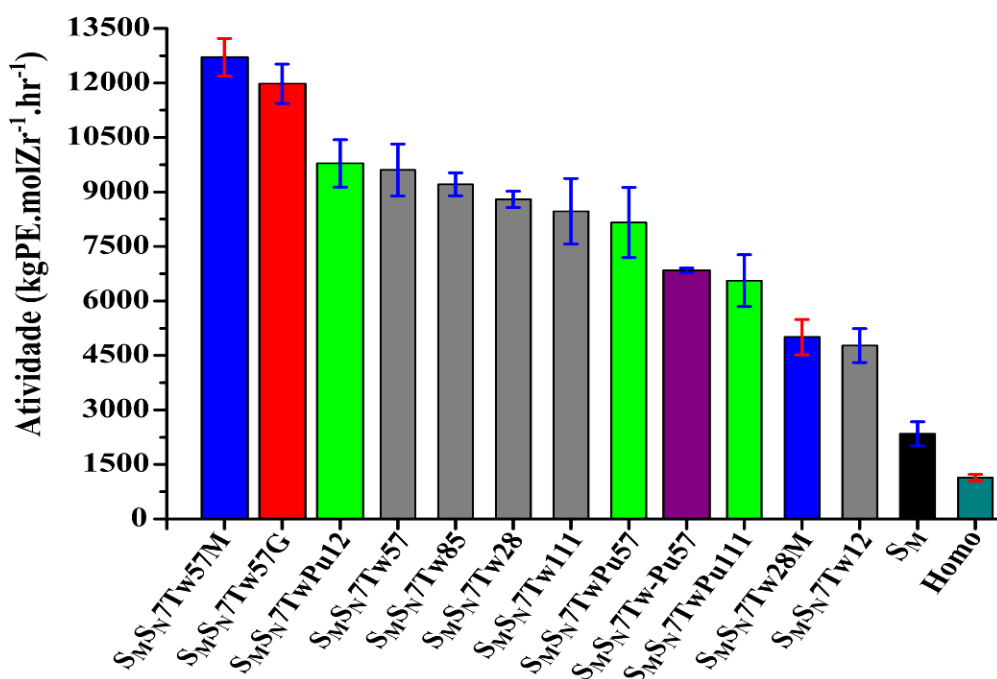
b: Temperatura térmica do processo de *grafting* foi até 280 °C durante 16 h.

c: Reação de polimerização aconteceu usando ao mesmo tempo dois catalisadores híbridos, S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>7T<sub>w</sub>57D e S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>7Pu57D com 0,25% em massa de Zr em relação ao suporte.

d: Percentagem de Zr foi 0,1269 ± 0,0019 no catalisador S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>7T<sub>w</sub>57D.

e: Percentagem de Zr foi 0,1179 ± 0,0047 no catalisador S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>7Pu57D.

As percentagens de Zr/SiO<sub>2</sub> dos catalisadores mostrados na Tabela 18 foram determinados por ICP OES, a exceção de S<sub>M</sub> que foi determinado por RBS. O teor do metal variou entre 0,1179 - 0,2350% Zr/SiO<sub>2</sub> com média de 0,175% Zr/SiO<sub>2</sub>. O método de preparação dos catalisadores influenciou no teor de Zr incorporado nos suportes. Por exemplo, os suportes estruturados que foram sintetizados incrementando a concentração do Tween-80 de 0,0012 até 0,0111 moles e após foram tratados termicamente a 400 °C no processo de *grafting*, mostraram que o teor de metaloceno no catalisador diminuía de acordo com o aumento de concentração do surfactante. Além disso, com o Tween-80 houve uma diminuição de 53% no teor do metal imobilizado comparado com a heterogeneização do (nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> no suporte S<sub>M</sub> (0,37%).



**Figura 28.** Otimização do desempenho dos catalisadores mistos híbridos pelo o efeito do Tween-80 na polimerização do etileno.

Em continuação com os resultados apresentados na Tabela 18, as atividades catalíticas dos sistemas heterogêneos (nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> preparados usando diferentes tipos de suportes mistos estruturados a partir do Tween-80 são mostradas na Figura 28. Entre as diferentes estratégias empregadas na otimização do S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>/Tw, as atividades catalíticas dos sistemas heterogêneos variaram entre 4.770 – 12.708 kgPE.molZr<sup>-1</sup>.hr<sup>-1</sup>.

Neste estudo, o melhor desempenho catalítico atingido foi 12.708 kgPE.molZr<sup>-1</sup>.hr<sup>-1</sup> a partir do catalisador S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>Tw57M, o qual foi pré-tratado com MAO (1,5%). A atividade deste sistema foi 5 vezes superior que o S<sub>M</sub> e muito superior às reações homogêneas. Os

outros três melhores catalisadores foram  $S_{M}S_{N}Tw57G$  ( $11.978 \text{ kgPE.molZr}^{-1}.\text{hr}^{-1}$ ),  $S_{M}S_{N}TwPu12$  ( $9.786 \text{ kgPE.molZr}^{-1}.\text{hr}^{-1}$ ) e  $S_{M}S_{N}Tw57$  ( $9.603 \text{ kgPE.molZr}^{-1}.\text{hr}^{-1}$ ).

A atividade catalítica variou entre  $4.770 - 9.603 \text{ kgPE.molZr}^{-1}.\text{hr}^{-1}$  para os sistemas metalocênicos suportados a partir de suportes tratados termicamente a  $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  no processo de *grafting*. Nessas condições experimentais, a estratégia de variar a concentração molar do Tween80 mostrou efeito no desempenho do catalisador.

Entre os diferentes níveis de concentração de Tween-80 empregado nas sínteses dos suportes mistos estruturados híbridos, utilizando uma concentração de  $0.0057 \text{ mol}$  de Tween-80 pode se atingir uma atividade  $10.612 \pm 686 \text{ kgPE.molZr}^{-1}.\text{hr}^{-1}$ . Essa seria a concentração adequada do Tween-80 a partir da qual se poderia melhorar ainda mais o desempenho do sistema catalítico misto estruturado,  $S_{M}S_{N}7Tw57$ .

Ao comparar  $S_{M}S_{N}7Tw57G$  ( $11.978 \pm 544 \text{ kgPE.molZr}^{-1}.\text{hr}^{-1}$ ) com  $S_{M}S_{N}Tw57$  ( $9.603 \pm 716 \text{ kgPE.molZr}^{-1}.\text{hr}^{-1}$ ), observou-se que o tratamento térmico do suporte a  $280 \text{ }^{\circ}\text{C}$  no processo de *grafting* favoreceu em 22% o aumento de atividade catalítica, devido à presença de uma maior quantidade blocos de polímero (PEO e PPO), que não foram deteriorados em comparação ao processo térmico a  $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$  na qual sofriam degradação térmica parcial como no caso de  $S_{M}S_{N}Tw57$ . A partir do discutido acima, pode se dizer que os melhores catalisadores foram preparados nessa condição térmica.

Na seção 4.3, tinha se observado que o método **Pu** produziu também um dos melhores sistemas catalíticos  $S_{M}S_{N}7Pu57$  ( $3.795 \text{ kgPE.molZr}^{-1}.\text{hr}^{-1}$ ). A partir desse resultado, foram preparados catalisadores ( $S_{M}S_{N}7TwPu12$ ,  $S_{M}S_{N}7TwPu57$  e  $S_{M}S_{N}7TWpu11$ ) com a mesma concentração molar ( $0,0012$ ,  $0,0057$  e  $0,0011$ , respectivamente) dos surfactantes Tween-80 e Pluronic-L31, para determinar se o Pluronic-L31 também favorecia o aumento de atividade. Neste caso foi observado maior desempenho de  $S_{M}S_{N}TwPu12$  ( $9.786 \text{ kgPE.molZr}^{-1}.\text{hr}^{-1}$ ), que foi atingida com a menor concentração dos surfactantes. Além disso, a atividade do  $S_{M}S_{N}7Tw57$  ( $9.603 \text{ kgPE.molZr}^{-1}.\text{hr}^{-1}$ ) é menor em 15% em comparação ao  $S_{M}S_{N}7TwPu57$  ( $8.160 \text{ kgPE.molZr}^{-1}.\text{hr}^{-1}$ ), ao se heterogeneizar o metaloceno em suportes híbridos com os dois surfactantes. Este fato pode ser devido: (i) à natureza dos blocos de polímero (PEO e PPO) provenientes do Pluronic-L31, que influenciaram no desempenho do catalisador; e (ii) à área específica do catalisador ( $S.C_{BET}$ ), que diminuiu em 30%: de  $243 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  para  $170 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ .

Por outro lado, foi testada nas reações de polimerização heterogênea a adição, no mesmo reator, dos catalisadores,  $S_M S_N 7Tw57$  e  $S_M S_N 7Pu57$  com 0,25% Zr/SiO<sub>2</sub> para determinar se favorecia o desempenho do sistema. A atividade atingida foi 6.844 kgPE.molZr<sup>-1</sup>.hr<sup>-1</sup>, 16% menor em comparação ao  $S_M S_N 7TwPu57$ , mas 66% superior ao sistema catalítico suportado em  $S_M$ . É possível que a ordem de adição dos catalisadores no reator tenha efeito nas reações de polimerização.

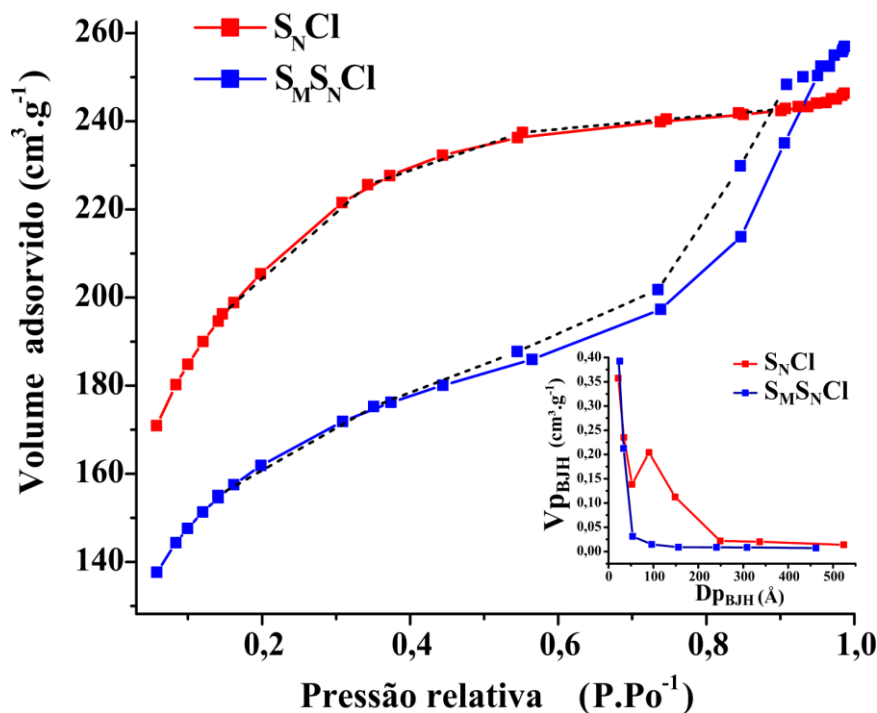
Em termos gerais, todas as estratégias desenvolvidas nesta etapa de otimização foram válidas porque o desempenho dos catalisadores foi superior ao das reações de polimerização homogênea (1.137 kgPE.molZr<sup>-1</sup>.hr<sup>-1</sup>) e heterogêneas empregando o suporte comercial  $S_M$  (2.343 kgPE.molZr<sup>-1</sup>.hr<sup>-1</sup>). Além disso, o efeito do Tween-80 aumentou a atividade catalítica e influenciou também na temperatura de fusão ( $T_F$ ) dos polímeros, quando comparados com os respectivos valores obtidos (10.777 kgPE.molZr<sup>-1</sup>.hr<sup>-1</sup> e 133 °C, respectivamente) na etapa inicial deste trabalho de doutorado. Os aumentos foram de 18% na atividade catalítica e de 7% nas temperaturas de fusão.

Neste estudo vários aspectos se destacam: (i) suportes mistos estruturados (nanométrico/micrométrico) não têm sido explorados na literatura; (ii) as atividades atingidas na etapa de otimização em condições favoráveis ( $T$  60 °C,  $P$  = 1 bar de etileno e  $Al/Zr$  = 330) foram superiores ao usualmente reportado na literatura na qual as condições de operação são manipuladas; (iii) embora, na literatura seja descrito que os sistemas homogêneos apresentam atividades maiores ao heterogêneo, neste estudo foi possível superar a atividade catalítica do  $(nBuCp)_2ZrCl_2$  homogêneo nas polimerizações de etileno em iguais condições experimentais.

## 4.2. FOTOCATALISADORES DE TITANIA NA DEGRADAÇÃO DA RODAMINA B

### 4.2.1. CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DAS SÍLICAS NANO ( $S_NCl$ ) E MISTAS ( $S_M S_N Cl$ )

As características texturais e da superfície das sílicas nano- ( $S_NCl$ ) e mistas ( $S_M S_N Cl$ ) foram investigadas por porosimetria e adsorção de  $N_2$  (métodos BJH e BET). A Figura 29 mostra uma isoterma de adsorção/dessorção de  $N_2$  típica para as amostras  $S_NCl$  e  $S_M S_N Cl$ . As isotermas das amostras  $S_NCl$  são do tipo II, as quais estão relacionadas a materiais mesoporosos, devido à adsorção acima de  $P/Po^{-1} = 0,2$  a até cerca de 0,5 [163, 187], enquanto que as isotermas das amostras  $S_M S_N Cl$  são do tipo IV e exibem a histerese característica que é típica de materiais mesoporoso, de acordo com a classificação da IUPAC [187]. A área específica ( $S_{BET}$ ) [132], o volume específico de poro ( $V_{p_{BJH}}$ ), o diâmetro de poro ( $D_{p_{BJH}}$ ) [133] e os resultados médios obtidos a partir dos ajustes das curvas de SAXS dos suportes ( $S_NCl$  and  $S_M S_N Cl$ ) são mostrados na Tabela 19.



**Figura 29.** Comparação das isotermas de adsorção-dessorção e os *loops* de histerese para os suportes sintetizados. Em detalhe: distribuição do tamanho dos poros.



**Tabela 19.** Parâmetros das isotermas de BET ( $C.S_{BET}$ ,  $V_{p_{BJH}}$  e  $C.D_{p_{BJH}}$ ) e resultados do modelo Unificado das curvas de SAXS dos suportes ( $S_M$ ,  $S_{NCl}/S_M S_{NCl}$ ) e fotocatalisadores ( $S_M Ti$ ,  $S_{NCl}/S_M S_{NCl}$ ) com  $TiCl_4$ .

Catalisador	$S_{BET}^a$ ( $m^2.g^{-1}$ )	$V_{p_{BJH}}^b$ ( $cm^3.g^{-1}$ )	$D_{p_{BJH}}^c$ (nm)	Nível 2		Nível 3	
				$R_{g2}$ (nm)	$R_{p2}$ (nm)	$P_2$	$P_3$
$S_M$	272	1,47	15,8	5,3	6,9	4,0	2,1
$S_M Ti$	241	0,10	3,08	4,2	5,5	4,0	3,7
$S_{NCl}3^d$	637	0,11	2,6	3,1	3,9	4,0	3,8
$S_{NCl}5$	724	0,19	2,6	2,4	3	4,0	3,8
$S_{NCl}8$	703	0,14	2,54	2,6	3,3	4,0	3,8
$S_M S_{NCl}3^d$	567	0,25	4,35	4,4	5,7	3,6	3,3
$S_M S_{NCl}5$	375	0,32	5,76	5,7	7,4	4,0	3,3
$S_M S_{NCl}8$	308	0,11	3,96	6,7	8,6	4,0	2,5
$S_{NCl}3Ti$	118	0,03	3,38	4,8	6,2	3,8	0,9
$S_{NCl}5Ti$	124	0,00	2,96	6,8	8,8	2,5	3,1
$S_{NCl}8Ti$	107	0,16	9,14	7,8	10,1	3,6	3,8
$S_M S_{NCl}3Ti$	144	0,13	4,70	6,1	7,9	1,9	4,0
$S_M S_{NCl}5Ti$	156	0,09	4,25	12,3	15,9	2,0	2,8
$S_M S_{NCl}8Ti$	110	0,17	8,42	8,6	11	3,6	3,9

*a*: área específica ( $C.S_{BET}$ ); *b*: volume do poro ( $C.V_{p_{BJH}}$ ); *c*: diâmetro médio de poros na desorção ( $C.D_{p_{BJH}}$ ).

*d*:  $S_{NCl}3$  refere-se a nanosílicas preparadas com uma razão molar TEOS/ $SiCl_4$  igual a 3,0.

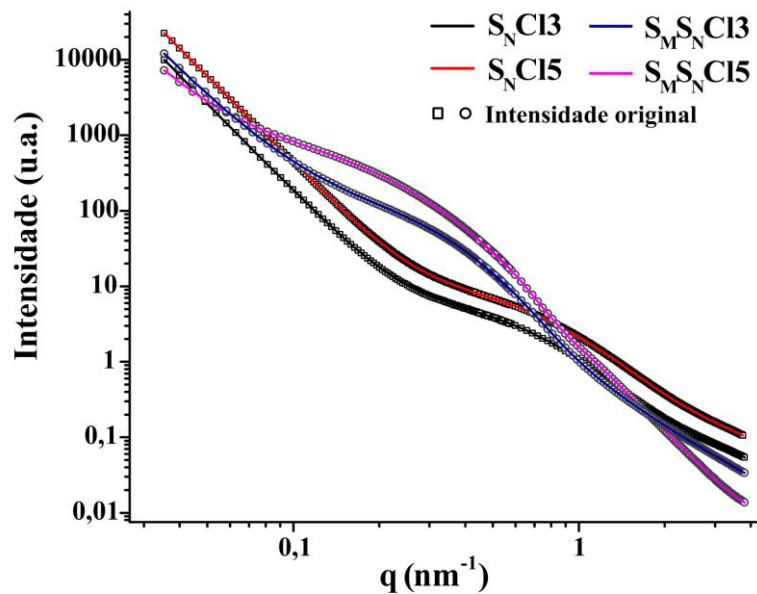
De acordo com a Figura 29 e Tabela 19, os suportes nanométricos,  $S_{NCl}$ , apresentam isotermas do tipo II e com maior área específica (637 - 724  $m^2.g^{-1}$ ), uma distribuição de poro constante (2,56 nm), acima de 2 nm, que é o limite inferior para mesoporos. Isso corrobora que as amostras tem poros finos e volume de poro reduzido [125, 161], que está de acordo com o fato de que as amostras apresentaram mudanças estruturais quando foram combinadas com sílica micrométrica comercial ( $S_M$ ). O material resultante,  $S_M S_{NCl}$ , é uma sílica mista porosa com área específica maior, 308 – 567  $m^2.g^{-1}$ , que aquela apresentada pela amostra  $S_M$ , 272  $m^2.g^{-1}$ , e menor que aquela para as amostras de nanosílica,  $S_{NCl}$ . As diferenças nas características texturais entre as amostras  $S_{NCl}$  e

$S_M S_N Cl$ , devem-se ao grau de organização estrutural interna dos poros [159, 188]. Quanto às amostras  $S_M S_N Cl$ , as interações entre  $S_M$  e  $S_N Cl$  criam espaços vazios, gerando, dessa forma, uma distribuição de poro mais larga, relacionado ao empacotamento entre as partículas de  $S_N Cl$  e  $S_M$ , de acordo com o que está apresentado no detalhe da Figura 29. Possivelmente, isso influencia no tamanho final da partícula e a maneira pela qual as partículas estão conectadas determina as características físicas, particularmente nas propriedades de adsorção [30].

Além disso, a preparação dos fotocatalisadores suportados a partir da impregnação de  $TiCl_4$ , diminuiu a área específica final dos suportes nanométricos e mistos em 83% e 65%, respectivamente [189]. Este fato pode ser devido a dois fatores: (i)  $TiCl_4$  interage melhor com as nanopartículas favorecendo que um maior número de átomos de Ti permaneça sobre a superfície destes materiais, tal como sugerem os resultados de RBS [189]; e (ii) a reação entre os grupos silanol do suporte e o  $TiCl_4$  cria ligações Si-O-Ti sobre a superfície do fotocatalisador e também dentro dos poros [190].

#### **4.2.2. Organização multi-escala dos suportes ( $S_N Cl/S_M S_N Cl$ ) e dos fotocatalisadores ( $S_N ClTi/S_M S_N ClTi$ ) analisada por SAXS**

A organização multi-hierárquica destes materiais, seus raios de partícula ( $R_p$ ), forma, estrutura fractal ( $P_3$  and  $P_2$ ) e topografia, foi investigada através da abordagem do modelo Unificado [166, 167] nas regiões de Guinier e da Lei de Potências. A Figura 30 mostra o perfil de SAXS dos nanosílicas sintetizadas com suporte nanométrico ( $S_N Cl5$  e  $S_N Cl3$ ) e dos suportes de sílica mistos ( $S_M S_N Cl5$  and  $S_M S_N Cl3$ ), utilizando amostras com uma razão molar TEOS/ $SiCl_4$  de 3,0 - 5,0, como exemplo. O ajuste das curvas de espalhamento, ilustrado na Figura 30 como linhas sólidas, concorda como os dados experimentais.



**Figura 30.** Curvas de SAXS dos suportes nanométricos ( $S_NCl5$  e  $S_NCl3$ ) e dos suportes de sílica mistos ( $S_M S_NCl5$  e  $S_M S_NCl3$ ) como uma função da razão molar TEOS/SiCl<sub>4</sub>.

De acordo com a Figura 30, o conjunto unificado de dados de SAXS revela que os suportes estão arranjados em uma estrutura multi-hierárquica. O espalhamento dos suportes de nanosílica podem ser divididos em duas regiões: (i) região de baixo ângulo ( $q < 0,2 \text{ nm}^{-1}$ ), que corresponde aos *clusters* (partículas secundárias) de grande dimensão de escala e a Lei de Potências ( $q^{-P_3}$ ) foi introduzido para extrair informação estrutural acerca dos agregados (ii) região de alto ângulo, é a região de *Guinier*, o ombro em aproximadamente  $0,2 < q < 0,6 \text{ nm}^{-1}$  é associado com o raio ( $R_P$ ) dos suportes nanométricos obtidos a partir do raio de giro ( $R_g$ ), ( $R_P = R_g \times \sqrt[2]{(5/3)}$ ) e do decaimento da Lei de Potências  $q^{-P_2} = q^{-4}$  em  $0,6 \text{ nm}^{-1} < q$ , que está relacionado à suavidade da superfície e à uniformidade das nanopartículas. A região de alto ângulo fornece informação sobre as partículas secundárias formadas que resultam da agregação das partículas primárias durante as reações de condensação. De acordo com Brinker *et al.* [159, 160], a formação nas nanossílicas está correlacionada à agregação de partículas secundárias durante a secagem.

O espalhamento dos suportes mistos foi também separado em duas regiões, mas em diferentes faixas. A região de baixo ângulo foi em aproximadamente  $q < 0,09 \text{ nm}^{-1}$ , e a região de alto ângulo foi em  $0,09 \text{ nm}^{-1} < q$ , com um ombro na região de Guinier entre  $0,09 < q < 0,3 \text{ nm}^{-1}$  e a região de Lei de Potências na qual o espalhamento cai a  $0,3 \text{ nm}^{-1} < q$ . Através do modelo de Beaucage [166, 191], foi possível estabelecer uma estrutura multi-hierárquica das partículas ( $S_NCl$  and  $S_M S_NCl$ ), estrutura em nano- e microescalas ,

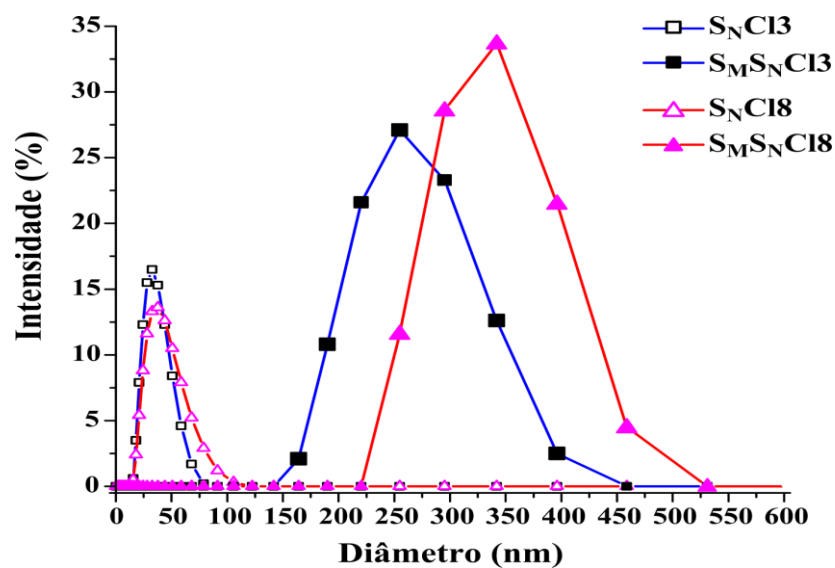
interrelacionadas sobre uma faixa muito grande  $q$ . A Tabela 19 mostrou os principais resultados obtidos através do modelo Unificado das curvas de SAXS dos suportes ( $S_{NCl}$  and  $S_{MS_{NCl}}$ ).

Os *clusters* da amostra  $S_{NCl}$  conformaram-se como fractais de superfície de acordo com os resultados da Lei de Potências,  $P_3 = 3,8$  (Tabela 19), enquanto que os agregados  $S_{MS_{NCl}}$  correspondem desde fractais de massa ( $P_3 = 2,5$ ) até fractais de superfície ( $P_3 = 3,3$ ). Na região de alto ângulo, a Lei de Potências ( $P_2$ ) é 4,0. Estes resultados sugerem que ambos os sistemas são compostos por partículas esféricas com uma superfície lisa. O tamanho de partícula dos suportes  $S_{NCl}$  depende da concentração de  $SiCl_4$  e aumenta quando a quantidade de  $SiCl_4$  aumenta (comparar, por exemplo,  $S_{NCl3}$ ,  $R_p = 3,9$  nm,  $TEOS/SiCl_4 = 3,0$  com  $S_{NCl5}$ ,  $R_p = 3,0$  nm,  $TEOS/SiCl_4 = 5,0$ ). Estes detalhes são provavelmente devidos à presença de  $SiCl_4$ , que modifica as condições reacionais transformando a solução de um pH básico para ácido. Portanto, a taxa de hidrólise é maior que a taxa de condensação [192-194].

De acordo com a Tabela 19, a análise dos dados de SAXS para  $S_{MS_{NCl}}$  (na região de alto ângulo) mostra que os valores do decaimento da Lei de Potências variam entre  $3,6 < P_2 < 4,0$ . A amostra  $S_{MS_{NCl}}$  apresenta um tamanho de partícula maior ( $R_p = 5,7 - 8,6$  nm) do que aquela para a amostra  $S_{NCl}$  ( $R_p = 3,0 - 3,9$  nm). As interações físicas entre  $S_M$  e  $S_{NCl}$  geram uma sílica mista agregada ( $S_{MS_{NCl}}$ ) constituída por partículas maiores de  $S_M$  e menores partículas de  $S_{NCl}$  (comparar, por exemplo,  $S_{MS_{NCl}8}$  ( $R_p = 8,6$  nm e  $P_3 = 2,5$ ,  $TEOS/SiCl_4 = 8,0$ ) com  $S_{NCl8}$  ( $R_p = 3,3$  nm e  $P_3 = 3,8$ )). As diferenças estruturais entre as amostras  $S_{NCl}$  e  $S_{MS_{NCl}}$  são devidas à organização e combinação de partículas na escala nano- e micrométrica. Nos catalisadores suportados, a interação com  $TiCl_4$  aumenta o tamanho da partícula do fotocatalisador, variando de 6,2 - 10,1 nm para  $S_{NClTi}$  e 7,9 - 15,9 nm para  $S_{MS_{NCl}Ti}$ .

É importante observar que os resultados de SAXS para as amostras  $S_{NCl}$  e  $S_{MS_{NCl}}$  estão em concordância com os resultados das isotermas BET (Figura 29). É possível observar uma forte correlação de Sперman ( $r_s > 0,872$ ) entre a área específica ( $S_{BET}$ ) e o tamanho da partícula ( $R_p$ ). A forma das curvas de espalhamento pode ser relacionada ao grau de organização estrutural e ao tamanho do poro [195]. Portanto, a concentração de tetracloreto de silício influencia na textura interna do poro e no grau de organização hierárquica da amostra  $S_M$  [19].

Os sistemas foram também investigados por espalhamento de luz dinâmico (DLS) para medir a distribuição de tamanho hidrodinâmico das partículas, para as amostras  $S_NCl$  e  $S_M S_N Cl$  em dispersões. Como esperado,  $S_N Cl$  apresentou o menor tamanho médio, 20,5 – 51,1 nm. Por conseguinte, a sua distribuição de tamanho de partícula é estreita e está localizado na região esquerda da Figura 31. Uma vez que os suportes nanométricos são misturados com a  $S_M$  e a concentração de  $SiCl_4$  começa a aumentar, o tamanho médio de  $S_M S_N Cl$  é deslocado para valores de raio maior, 230,9 - 380,2 nm, com um perfil de distribuição de tamanhos unimodal mais amplo, em comparação com as amostras de  $S_N Cl$ .



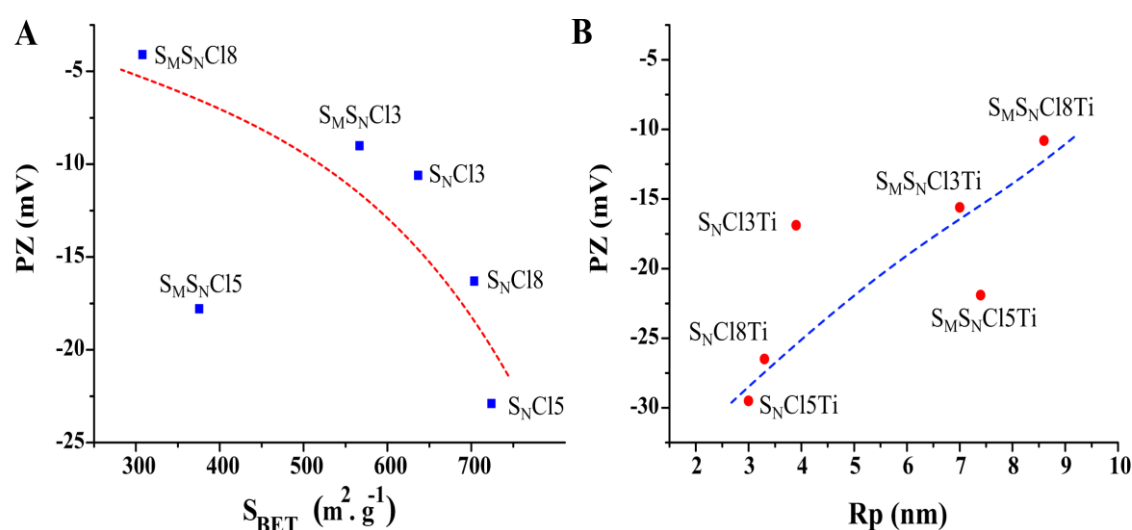
**Figura 31.** Distribuição de tamanho médio de partículas para  $S_N Cl$  e  $S_M S_N Cl$  como função da razão molar TEOS/ $SiCl_4$ .

#### 4.2.3. MEDIDAS DE POTENCIAL ZETA

O mecanismo de formação, crescimento e agregação dos fotocatalisadores podem ser relacionados à carga global da superfície, isto é, estabilização eletrostática. Dependendo da densidade de carga na superfície, pode ocorrer agregação ou repulsão entre as partículas. As medidas de potencial Zeta foram utilizadas para verificar a estabilidade das suspensões, para determinar a influência da carga superficial na adsorção do corante RhB pelos suportes nanométricos e mistos e também para correlacionar a informação de potencial com os resultados obtidos por SAXS. Tabela 20 mostra os valores de potencial Zeta e *band gap* ( $E_g$ ) dos suportes e dos fotocatalisadores além do porcentual de adsorção do catalisador devido à fotólise (UV and visible). A Figura 32 mostra a relação entre  $S_{BET}$ ,  $R_p$  e ZP.

**Tabela 20.** Potencial Zeta (PZ) e a energia da *band gap* ( $E_g$ ) do  $S_M$ ,  $TiO_2$  e suportes empregados na preparação dos fotocatalisadores, e percentagem de adsorção do catalisador devido à fotólise (UV e visível).

Suportes	PZ (mV)	$E_g$ (eV)	Fotocatalisadores	PZ (mV)	$E_g$ (eV)	Adsorção (%)
			<b><math>TiO_2</math></b>	-3,6	3,3	
$S_NCl3$	-10,6	4,3	$S_NCl3Ti$	-16,9	3,0	8,8
$S_NCl5$	-22,9	4,0	$S_NCl5Ti$	-29,5	2,8	12,9
$S_NCl8$	-16,3	4,1	$S_NCl8Ti$	-26,5	3,0	10,6
$S_MCl$	-2,7	4,5	$S_MClTi$	4,8	3,8	10,5
$S_MS_NCl3$	-9,0	4,5	$S_MS_NCl3Ti$	-15,6	3,5	11,1
$S_MS_NCl5$	-17,8	4,3	$S_MS_NCl5Ti$	-21,9	3,1	10,9
$S_MS_NCl8$	-4,1	4,5	$S_MS_NCl8Ti$	-10,8	3,7	8,3



**Figura 32.** Potencial Zeta (PZ) das dispersões dos suportes nanométricos e mistos em função do  $S_{BET}$  e do  $R_p$  por SAXS. Correlação de Spearman ( $r_{sp} > 0,957$ , para  $p < 0,05$ ).

Os valores de potenciais Zeta variam entre -2,7 e -22,9 mV, de acordo com a Tabela 20. Os fotocatalisadores de titania suportados correspondentes exibem uma redução significativa do PZ, -10,8 a -29,5 mV. O catalisador  $S_NCl5Ti$  apresentou maior valor de PZ (em módulo). Como mostra a Figura 32A, há uma correlação ( $r_s > 0,957$ ) entre o potencial Zeta e as propriedades estruturais ( $S_{BET}$ ). A densidade de carga negativa na superfície é maior nos suportes nanométricos, provavelmente devido ao menor tamanho de partícula (3,0 – 3,9 nm) do que nos suportes mistos (7,0 – 8,6 nm). É importante

observar que uma área específica maior é desejável para os fotocatalisadores porque melhora a adsorção do corante RhB a ser degradado na superfície catalisador/suporte [190, 196, 197]. Este comportamento está em acordo com os resultados obtidos por Ribeiro *et al.* [198] e Gaya *et al.* [199], que reportaram que o desempenho do fotocatalisador depende da morfologia da superfície (tamanho, forma, área específica e volume de poro), pois a morfologia influencia fortemente no número de fotos incidentes e a taxa da reação fotocatalítica. No presente caso, o corante RhB é caracterizado por sua natureza catiônica e a sua compatibilidade com potencial da superfície do fotocatalisador (carga negativa) pode potencialmente melhorar a atividade fotocatalítica [199].

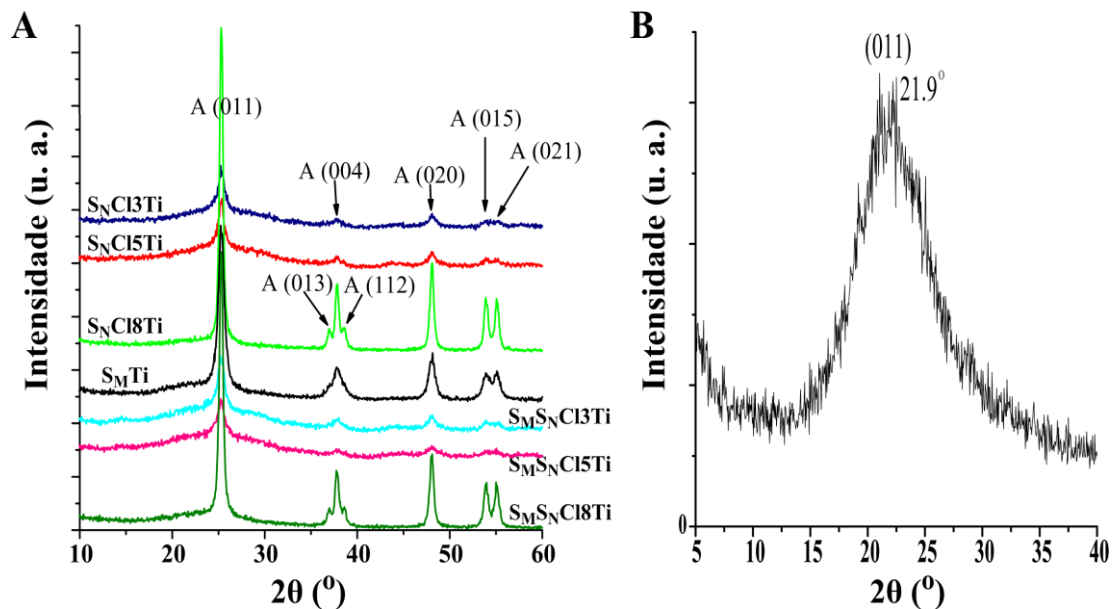
Ao mesmo tempo, foi possível observar uma correlação forte e direta ( $r_s > 0,957$ ) entre o potencial Zeta e o raio da partícula, mostrado na Figura 32B. Um tamanho de partícula menor corresponde a uma carga da superfície mais negativa. Os fotocatalisadores manométricos exibem esta tendência. Jiang *et al.* [200] reportaram que o potencial Zeta diminui com o aumento da força iônica. Portanto, a estabilidade das dispersões de S<sub>N</sub>CITi pode ser controlada e favorecida pelas interações e forças repulsivas eletrostáticas entre as partículas. Os fotocatalisadores de sílica mistos (S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>CITi) mostraram um aumento no potencial Zeta com o aumento do raio da partícula. Esta tendência é consistente com o fato de que as forças de Van Der Waals predominam sobre as forças eletrostáticas repulsivas: a espessura da dupla camada elétrica diminui, promovendo, dessa forma, a aglomeração das partículas primárias, as quais, por sua vez, permitem o crescimento do tamanho da partícula, tal como observado nas análises de SAXS e DLS (Figura 31).

Tendo em vista os resultados de PZ, pode ser afirmar que as dispersões dos suportes e fotocatalisadores são estáveis e que as análises de BET, SAXS e DLS estão em acordo com a discussão a respeito das propriedades eletrônicas das amostras.

#### 4.2.4. MEDIDAS DE XRD

Os difratogramas dos fotocatalisadores calcinados foram analisados na faixa de 10 a 60°, com mostra a Figura 33A. Observam-se que os picos de difração referentes à fase anatase, aparecem em  $2\theta = 25,3^\circ$  A(011),  $36,9^\circ$  A(013),  $37,8^\circ$  A(004),  $38,6^\circ$  A(112),  $48,0^\circ$  A(020),  $53,9^\circ$  A(015), e  $55,1^\circ$  A(121), consistente com os dados da carta JCPDS No. 21-1272 [91, 201]. O pico de difração de maior intensidade A(011) mantém a relação relativa

com os outros picos no catalisador, o que indica a formação e a presença de  $\text{TiO}_2$  cristalino nos suportes. Por outro lado, o difratograma da amostra  $S_M$  antes da calcinação a  $450^\circ\text{C}$ , Figura 33B, mostra somente uma halo centrado em aproximadamente  $2\theta = 21,9^\circ$ , que corresponde à  $\text{SiO}_2$  (011) amorfa [91].

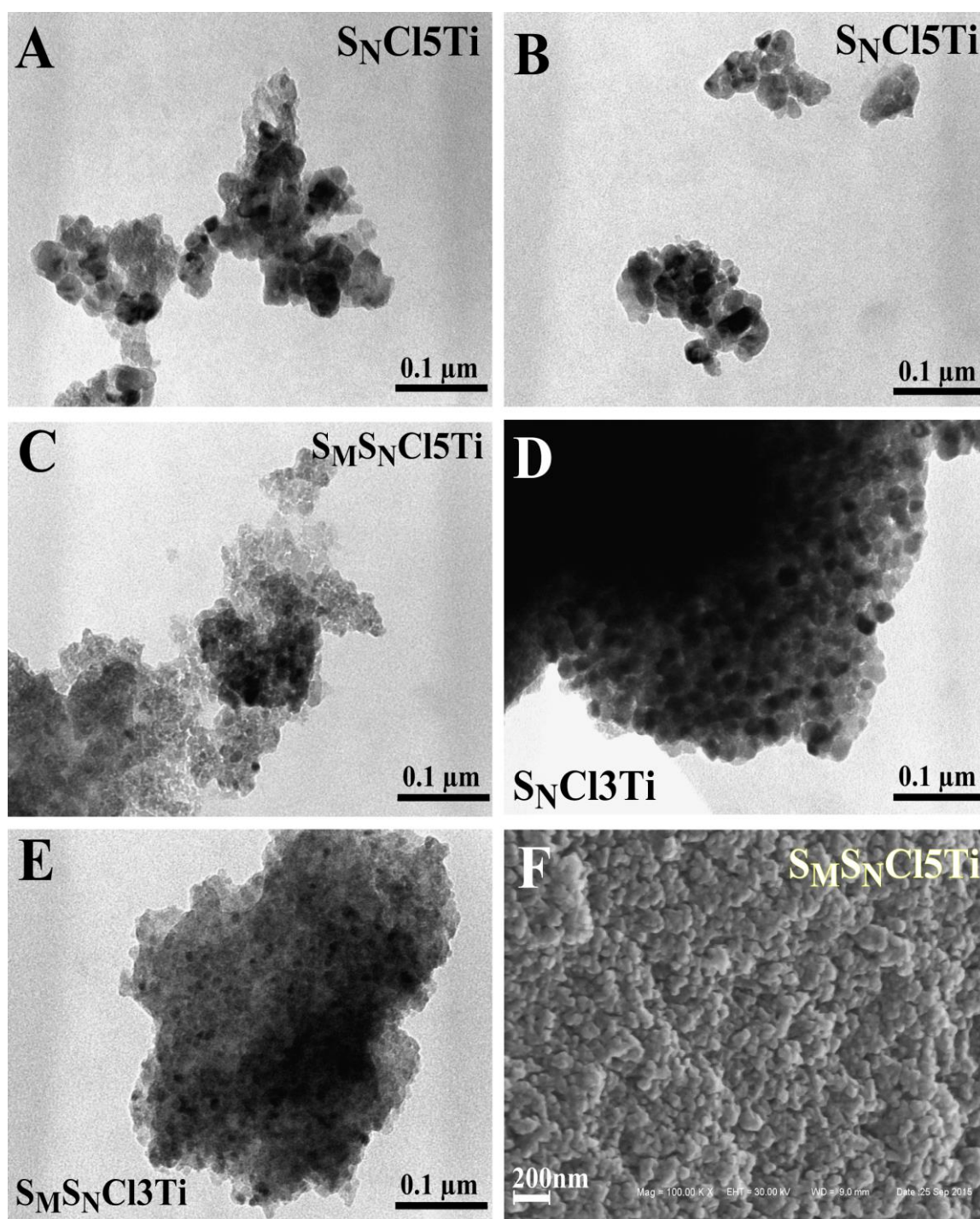


**Figura 33.** Difratogramas de difração de XRD de  $S_M$  (B) e dos fotocatalisadores nanométricos e mistos de acordo a razão molar  $\text{TEOS}/\text{SiCl}_4$  (A). Os pico referentes à fase Anatase (A) estão identificados na figura.

#### 4.2.5. EFEITO DAS NANOPARTÍCULAS SOBRE AS CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS DOS FOTOCATALISADORES

Microscopia eletrônica de varredura e de transmissão foram utilizadas para avaliar a morfologia da partícula e o tamanho dos fotocatalisadores na dispersão. As imagens de TEM dos catalisadores são mostradas na Figura 34. De acordo com a Figura 34A e Figura 34B,  $S_N\text{Cl}_5\text{Ti}$  é constituída de nanopartículas com diâmetro de aproximadamente 30 nm, com tendência a se aglomerar, enquanto que as imagens do catalisador  $S_N\text{Cl}_3\text{Ti}$  apresentam um grande número de nanopartículas menores aglomeradas, com diâmetro de aproximadamente 20 nm, como mostra a Figura 34D. Isto, provavelmente, influencia as propriedades texturais, pois uma separação boa entre os aglomerados da  $S_N\text{Cl}_5\text{Ti}$  favorecem a formação e distribuição de poros entre as partículas, em que se observa maior área específica  $S_{\text{BET}}$  para a amostra  $S_N\text{Cl}_5\text{Ti}$  do que para  $S_N\text{Cl}_3\text{Ti}$ , o que é consistente com os parâmetros hierárquicos ( $P_2 \approx 3,8$  and  $2,5$ , respectivamente) obtidos a partir dos dados de SAXS (Tabela 19).





**Figura 34.** Imagens de TEM dos fotocatalisadores: S<sub>N</sub>Cl<sub>5</sub>Ti (A and B), S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>Cl<sub>5</sub>Ti (C), S<sub>N</sub>Cl<sub>3</sub>Ti (D) e S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>Cl<sub>3</sub>Ti (E). Imagens de SEM de S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>Cl<sub>5</sub>Ti (F).

As imagens de TEM para os fotocatalisadores mistos estruturados, S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>Cl<sub>5</sub>Ti e S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>Cl<sub>3</sub>Ti estão apresentadas na Figura 34C e Figura 34E, respectivamente. As imagens mostram partículas maiores e compactas, compostas de partículas interconectadas na superfície do fotocatalisador, o que explica a porosidade interpartícula. Isso foi confirmado pela microscopia SEM como mostra o catalisador S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>Cl<sub>5</sub>Ti na Figura 34F,

com um grande número de nanopartículas que favorecem a agregação, apresentando superfície heterogênea pela combinação de domínios em escala nano- e micrométrico, sobre a partícula do suporte.

#### 4.2.6. ENERGIA DO *BAND GAP* DOS FOTOCATALISADORES DE TITÂNIA POR DRS

A energia do *band gap* ( $E_g$ ) é um parâmetro relevante para os processos fotocatalíticos, pois menores valores de  $E_g$ , correspondem a uma menor quantidade de energia requerida para ativar os processos, em que a energia necessária pode ficar dentro da faixa da luz visível. Para determinar as propriedades de fotoabsorbância, UV-DRS foi empregada na região de comprimento de onda de 200 - 800 nm, permitindo a determinação do *band gap*, ou da banda proibida de energia. Neste estudo, a análise foi baseada na teoria de Kubelka-Munk, a qual assume que a irradiação que chega a um meio disperso, simultaneamente sofre o processo de adsorção e dispersão. Ficou demonstrado, em diversos mecanismos de transição, que a energia dos fótons incidentes e a energia do *band gap* ( $E_g$ ) do material estão relacionados com o processo de absorção, de acordo com a Equação 4.6.

$$\alpha \times hv = C (hv - E_g)^n \quad (\text{Equação 4.6})$$

em que  $\alpha$  é o coeficiente de adsorção linear do material,  $h$  é a constant de Planck ( $4,136 \times 10^{-15} \text{eV s}^{-1}$ ),  $C$  é a constante de ajuste do modelo,  $hv$  é a energia do fóton (eV),  $E_g$  é a energia do *band gap* (eV), e  $n$  é a constante para o tipo de transição óptica, com valores de  $n = 2$  para transições indiretas permitidas,  $n = 3$  para transições indiretas proibidas,  $n = 1/2$  para transições diretas permitidas e  $n = 3/2$  para transições diretas proibidas. A função de absorção pode ser expressa pela Equação 4.7.

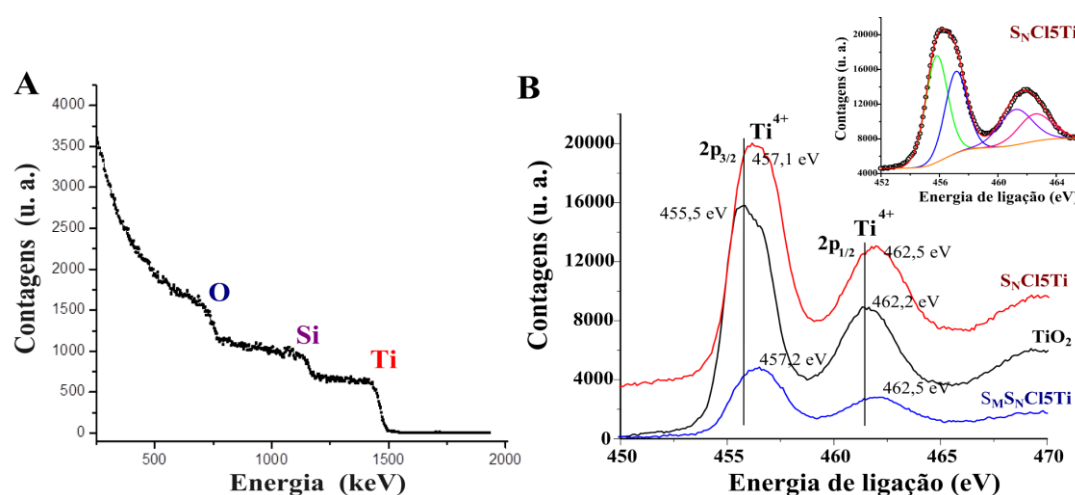
$$(F(R) \times hv)^{\frac{1}{n}} = C (hv - E_g)^n \quad (\text{Equação 4.7})$$

Baseado na Equação 4.5, é possível representar  $(F(R) \times hv)^{1/n}$  em função de  $hv$  e o valor de  $E_g$  pode ser obtido, em que  $F(R) = (1-R)^2/2R$  e a função de Kubelka-Munk expressada pela medida de reflectância difusa  $R$  do fotocatalisador. Um valor de  $n = 1/2$  foi considerado para transições diretas permitidas, como sugerido por outros autores [202]. O erro de ajuste foi minimizado conduzindo um ajuste duplo linear e obtendo o valor de  $E_g$  a partir do ponto de corte para ambas as linhas [203].

A Tabela 20 mostra os valores de  $E_g$  para os suportes e para os fotocatalisadores comparados com um fotocatalisador comercial de  $\text{TiO}_2$ . Comparando os valores de  $E_g$  entre os suportes e seus respectivos fotocatalisadores, mostrados na Tabela 20, o valor de  $E_g$  para os catalisadores varia em uma faixa de 2,80 a 3,71 eV. Em todos os casos, os valores foram menores que os reportados para P25 (ca. 3,34 eV) [197]. Além disso, os catalisadores apresentaram um valor de  $E_g$  menor, quando comparado com os suportes, possivelmente devido às interações do  $\text{TiCl}_4$  com a superfície do suporte. A amostra  $\text{S}_\text{N}\text{Cl}_5\text{Ti}$  apresentou o menor valor de  $E_g$  entre os fotocatalisadores preparados com titânia.

#### 4.2.7. ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO DE FÓTON INDUZIDO POR RAIOS X (XPS) E DETERMINAÇÃO DO TEOR DE TI

Para confirmar que o titânio foi de fato transferido do  $\text{TiCl}_4$  para a superfície dos suportes de sílica sintetizados, a quantidade deste metal nos catalisadores foi determinada por RBS e XPS, como mostrado na Figura 35A e Figura 35B, respectivamente. De acordo com os resultados de RBS, a concentração de metal é baixa, em termos da razão  $\text{Ti}/\text{SiO}_2$ . O catalisador  $\text{S}_\text{M}\text{S}_\text{N}\text{Cl}_5\text{Ti}$  apresentou uma razão  $\text{Ti}/\text{SiO}_2 = 0,45$ , enquanto que para a amostra  $\text{S}_\text{N}\text{Cl}_5\text{Ti}$ , a razão foi de 1,33. Portanto, os nano-catalisadores apresentaram maior quantidade de metal.

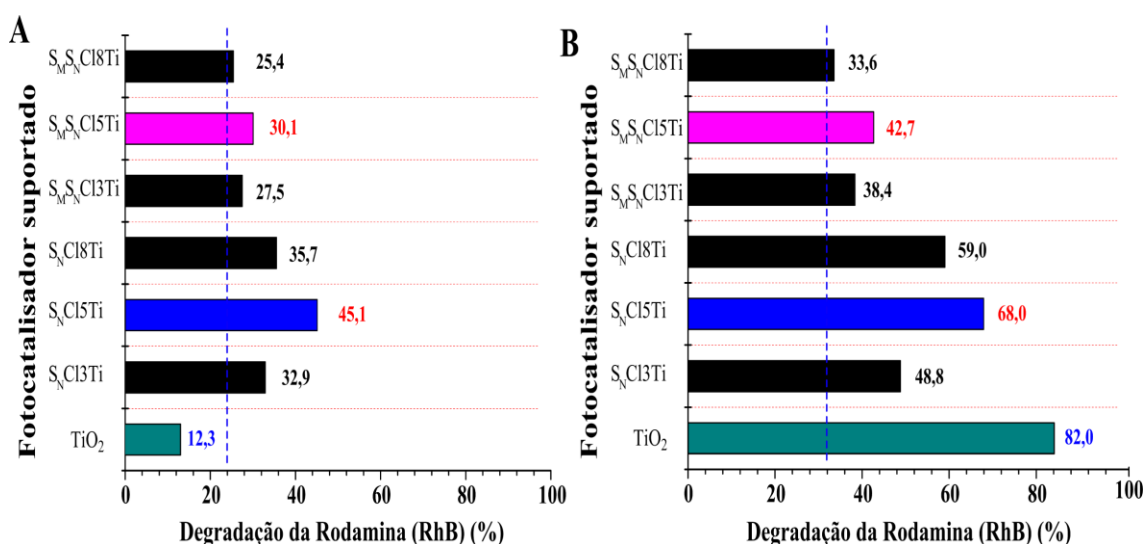


**Figura 35.** (A) Espectro de RBS do SiTi; (B) Espectro de XPS na região de Ti 2p para os fotocatalisadores  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{S}_\text{N}\text{Cl}_5\text{Ti}$  e  $\text{S}_\text{M}\text{S}_\text{N}\text{Cl}_5\text{Ti}$  e as respectivas energias de ligação de cada espécie. Em detalhe: Deconvolução na região de  $\text{Ti}^{4+}$  para  $\text{S}_\text{N}\text{Cl}_5\text{Ti}$ .

A Figura 35B descreve o espectro de raios X de alta resolução (XPS) na região de Ti 2p  $2p_{3/2}$  e  $2p_{1/2}$  para o  $\text{TiO}_2$  e as espécies de titânia estão localizados em energias de ligação de 455,5 e 462,2 eV, respectivamente. Isto indica que a espécie  $\text{Ti}^{4+}$  está presente no fotocatalisador [91, 204], e também é confirmado pela diferença na energia de ligação entre os componentes spin-órbita do pico do Ti 2p, que é próximo a 5,4 eV, em acordo com o que foi reportado por B. Wang *et al.* [91] e M. Wang *et al.* [114]. O deslocamento observado na posição de pico do Ti  $2p_{3/2}$  para maiores valores de energia de ligação, de *ca.* 455,5 eV (para  $\text{TiO}_2$ ) para 457,1 eV (na presença das partículas de sílica) podem estar relacionadas a maior eletronegatividade do Si em comparação com o Ti [91]. Isso sugere que o  $\text{TiO}_2$  está incorporado na superfície das partículas de sílica através de ligações Ti–O–Si devido à contribuição do Ti na rede de sílica [204]. Os valores da largura a meia altura (FWHM) dos picos de Ti  $2p_{3/2}$  são 1,6, 1,8 e 2.0 eV para  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{S}_\text{N}\text{Cl5Ti}$  e  $\text{S}_\text{M}\text{S}_\text{N}\text{Cl5Ti}$ , respectivamente. Tais resultados sugerem um aumento na heterogeneidade das espécies de Ti na superfície e estão em acordo com o aumento da complexidade alcançada pelos catalisadores suportados mistos. Nenhuma correlação evidente pôde ser extraída entre os valores de  $E_g$  e da energia de ligação.

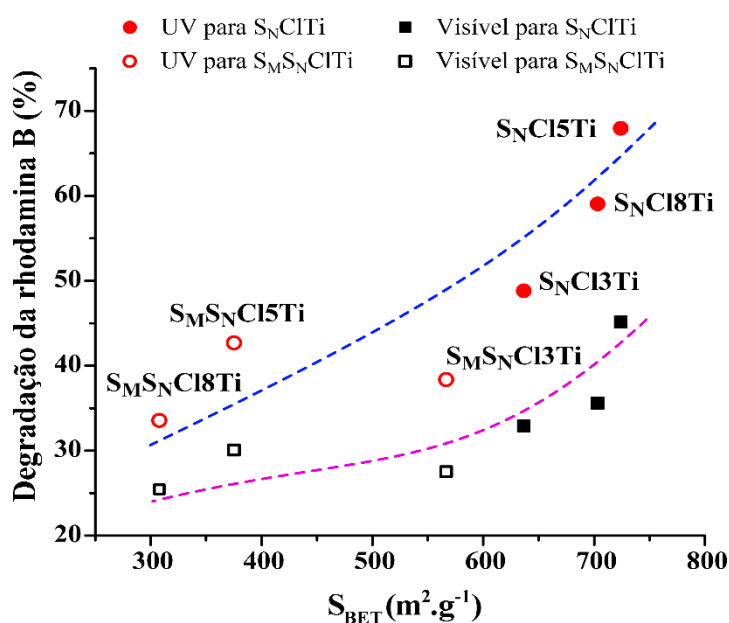
#### 4.2.8. ATIVIDADE CATALÍTICA NA FOTODEGRADAÇÃO DA RhB

A Figura 36 mostra os resultados para a decomposição fotocatalítica para Rodamina pela amostra  $\text{S}_\text{N}\text{Cl5Ti}$  e  $\text{S}_\text{M}\text{S}_\text{N}\text{Cl5Ti}$  sob radiação visível (a) e UV (b), respectivamente.



**Figura 36.** Percentagem de degradação da RhB sobre radiação visível (A) e UV (B) depois de 60 min de reação. Condições experimentais:  $C_{\text{catalisador}} = 0,70 \text{ g L}^{-1}$ ,  $C_{\text{RhB}} = 20 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ , pH natural, radiação visível de  $202 \text{ W.m}^{-2}$ , radiação UV de  $30 \text{ W m}^{-2}$  e erro de 5%.

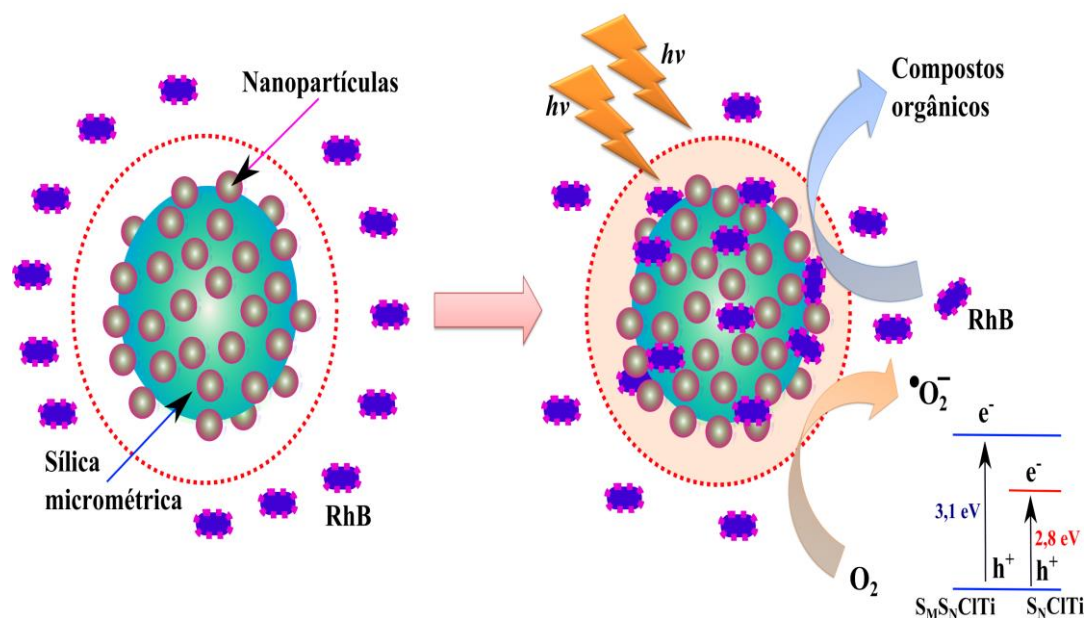
De acordo com o que está mostrado na Figura 36A, todos os fotocatalisadores de titania suportados exibem atividade fotocatalítica (25,4 – 45,1%) para a degradação de RhB, que é melhor do que para TiO<sub>2</sub> comercial (12,3%), sob radiação visível. Entre os catalisadores suportados, o catalisador S<sub>N</sub>Cl5Ti apresentou a melhor atividade fotocatalítica sob radiação visível (45%) e UV (68%). Sua elevada eficiência pode ser devido ao elevado valor de ZP (-29,5 mV) (em módulo), ao menor valor de E<sub>g</sub> (2,80 eV) e a área específica relativamente elevada, S<sub>BET</sub> (123,6 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). Além disso, os nanossuportes S<sub>N</sub>Cl5 apresentam o menor valor para o raio da partícula (R<sub>p</sub>, Tabela 17), que pode levar a maior área específica e maior S<sub>BET</sub> (área específica disponível nos sítios ativos). Este aspecto, combinado com maior carga da superfície, promove a difusão de RhB desde a solução até os centro do catalisador. Foi observada uma forte correlação de Spearman entre a atividade fotocatalítica, volume de poro específico (V<sub>pBIH</sub>) ( $r_s > 0,957$ ) e área específica ( $r_s > 0,872$ ), como mostrado na Figura 37.



**Figura 37.** Correlação de Spearman entre a degradação da RhB sobre radiação de luz UV e visível e a área específica dos fotocatalisadores ( $r_{sp} > 0,872$ , para  $p < 0,05$ )

Tais resultados sugerem que as características texturais são um parâmetro relevante para os casos em que a área é maior que 350 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Para a fotocatalise é importante que o suporte do catalisador apresente uma área específica elevada, a fim de promover a adsorção e difusão do poluente orgânico a ser degradado na superfície catalisador/suporte [23, 197]. No presente caso, em geral, o fotocatalisador nanométrico mostrou uma melhor degradação de RhB que os fotocatalisadores mistos, tal como está apresentado no Esquema 22. A eficiência fotocatalítica dos catalisadores S<sub>N</sub>Cl5Ti e S<sub>M</sub>S<sub>N</sub>Cl5Ti depende da taxa de

recombinação entre os elétrons foto gerados e os buracos da superfície do fotocatalisador e outros fatores [190, 199], tais como o tempo de reação, a quantidade de fotocatalisador e da carga da superfície do catalisador em relação à molécula alvo.



**Esquema 22.** Absorção e fotodegradação da Rodamina (RhB) sobre a superfície do suporte/catalisador.

É importante observar que durante a fotodegradação sob irradiação de luz visível, o corante RhB pode se decompor em alguns intermediários N-deetilado, tais como ácido 1,2-benzenodicarboxílico, ácido 4-hidroxi benzoico, ácido benzóico e ácido 1,2-benzenodicarboxílico, até chegar à completa mineralização, de acordo com Li *et al.* [205] e Li *et al.* [206]. Neste sentido, embora não haja interesse de tratar mais profundamente estes aspectos, foi possível observar que, apesar de que a mineralização completa não tenha sido alcançada com os fotocatalisadores de titania suportados, todos os sistemas apresentaram diminuição na absorção, sem evidência de formação de intermediários. Neste estudo, o espectros de UV-Vis não apresentaram picos adicionais no decorrer do experimento. Isto, provavelmente, sugere que o corante RhB esteja se degradando.

As propriedades fotocatalíticas dos diferentes materiais baseados em sílica, reportados na literatura foram comparadas com os materiais sintetizados neste trabalho, tendo em vista que as condições reacionais são diferentes, calculando-se a degradação do corante RhB em 1 hora por uma unidade de massa do fotocatalisador conforme mostrado na Tabela 21.

**Tabela 21.** Comparação da atividade fotocatalítica dos diferentes fotocatalisadores de titânio usando SiO<sub>2</sub>.

Fotocatalisador ; [Ref.]	Método de preparação	Tamanho da partícula (nm)	Experimento fotocatalítico	RhB/ catalisador (mg/mg)	Degradação sobre radiação	
					UV (%)	Visível (%)
Compósitos de fibra de SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ; [113]	<i>Electrospinning</i> e método de Stober	100	10 mL de RhB (80 ppm) e 200 mg de catalisador.	0,004	86	-
Compósitos de Pt/SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ; [126]	Resonancia de Plasma	120	200 mL de RhB (7.0 ppm), 100 mg de catalisador e radiação por 2 h.	0,014	40	-
Microesferas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> ; [115]	Ultrassom e método de Stober	260	10 mg.L <sup>-1</sup> de RhB, 50 mg de catalisador e radiação por 0,33 h.	0,005	50	-
Nanocápsulas de SiO <sub>2</sub> /grafeno e Au/TiO <sub>2</sub> ; [114]	Sol-gel	50	25 mL de RhB (9,6 ppm), 5 mg de catalisador e radiação por 2,5 h.	0,048	96	-
Compósitos de Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> ; [94]	Ultrassom	30	250 mL de RhB (20 ppm), 500 mg de catalisador e radiação por 1 h.	0,010	-	34
Nanofibras de SiO <sub>2</sub> /Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> ; [207]	<i>Electrospinning</i> Sol-gel	200 - 1000	40 mL of RhB (20 ppm), 88 mg de catalisador e radiação por 1 h.	0,009	-	37
Nanoesferas de S <sub>N</sub> Cl <sub>5</sub> Ti <sup>a</sup>	Sol-gel	17,6	25 mL de RhB (20 ppm), 17,5 mg de catalisador e radiação por 1 h.	0,029	68	45
Nano/microesferas de S <sub>M</sub> S <sub>N</sub> Cl <sub>5</sub> Ti <sup>a</sup>	Sol-gel	31,8		0,029	43	30
Degussa P25 <sup>a</sup>	-	-			82	12

*a:* Neste trabalho

De acordo com a Tabela 21, o nanofotocatalisador S<sub>N</sub>Cl<sub>5</sub>Ti alcançou os melhores resultados de fotodegradação do corante RhB sob radiação UV, 68% utilizando pequena quantidade de catalisador (mg de RhB/mg de catalisador = 0,029), comparado aos resultados reportados por Zhang *et al.* [116] (40%, 0,014), Li *et al.* [115] (50%, 0,005) e até mesmo Chen *et al.* [113] (86%, 0,004). Foi observado também um bom desempenho

da amostra  $S_{NCl5Ti}$  sob radiação visível (45%, 0,029) e melhores resultados foram alcançados do que aqueles reportados por Ma *et al.* [94] (34%, 0,010) e Liao *et al.* [207] (37%, 0,009). Isto é que foi possível fotodegradar maior quantidade de RhB com menor concentração de catalisador requerido nas reações.

Neste estudo foi demonstrado que os catalisadores  $S_{NCITi}$  sem outro metal dopante (como por exemplo Fe, Au, W e Ag) são uma alternativa muito boa para o tratamento de poluentes orgânicos.

#### **4.2.9. AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA PARA UMA AMOSTRA DE ÁGUA DE UM LAGO**

Para analisar a degradação de uma solução distinta, preparada com uma amostra real (água de um lago) e a Rodamina B, uma série de experimentos foi conduzida com fotocatalisador que apresentou o melhor desempenho ( $S_{NCl5Ti}$ ) na presença de radiação UV-vis. Todos os testes com o fotocatalisador foram feitos com uma solução de 20 mg.L<sup>-1</sup> de RhB e 0,7 g.L<sup>-1</sup> do catalisador.

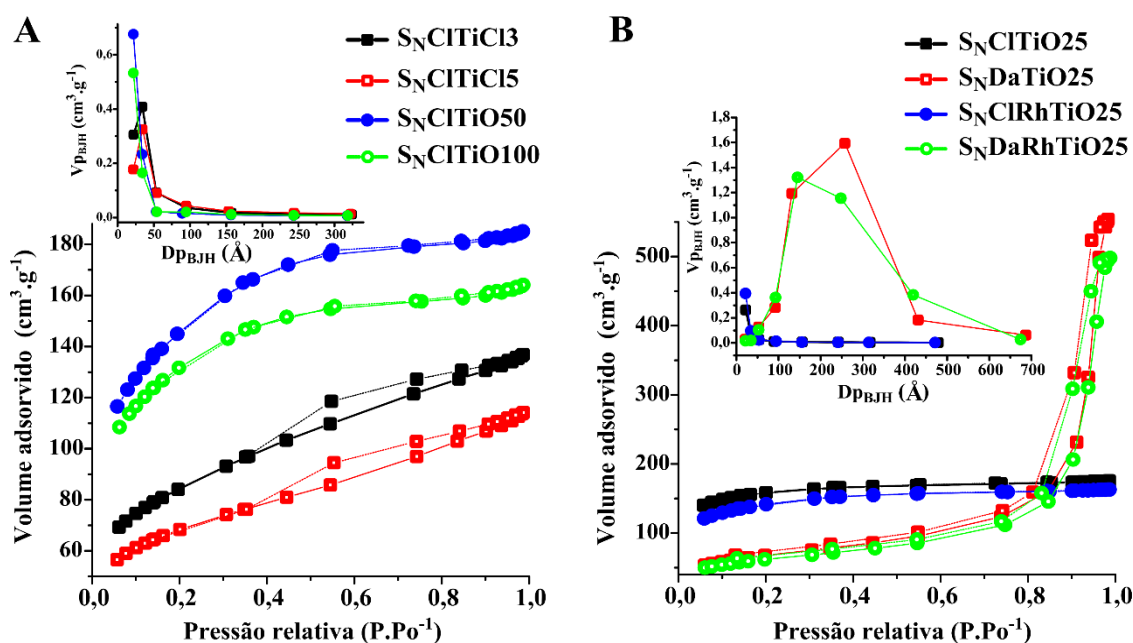
O fotocatalisador  $S_{NCl5Ti}$  apresentou 60,5% ( $\kappa = ,0153 \text{ min}^{-1}$ ) de degradação sob radiação UV e 44,1% ( $\kappa = 0,0094 \text{ min}^{-1}$ ) sob radiação visível, nas soluções preparadas com a água do lago. A atividade fotocatalítica variou entre 2,2 – 11,0 %, nas condições experimentais. Estes resultados mostram que o desempenho do fotocatalisador não é muito dependente da solução matriz. Estudos adicionais são necessários a fim de otimizar tais sistemas.



### 4.3. FOTOCATALISADORES DE TITANIO PARA GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO (H<sub>2</sub>)

#### 4.3.1. CARACTERÍSTICAS TEXTURAIS DOS NANOCATALISADORES SUPORTADOS

De acordo com Krishnappa *et al.* [105], a aplicabilidade de óxidos de metal como compostos porosos para a fotogeração de H<sub>2</sub> está relacionado às propriedades de adsorção, que são uma consequência do tipo, tamanho e volume dos poros. Nesse sentido na presente tese, as características texturais dos nanocatalisadores suportados foram investigadas. A Figura 38 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> e a distribuição de tamanho do poro correspondentes dos nanocatalisadores heterogêneos, para fins de comparação.



**Figura 38.** Comparação das isotermas de adsorção-dessorção e as de histerese para os nanocatalisadores sintetizados. Em detalhe: distribuição do tamanho de poros.

De acordo com a Figura 38, os nanocatalisadores são materiais mesoporosos [163, 187], mas apresentaram diferença no tipo de isoterma. O tipo de precursor de titânio afeta a porosidade do material como apresenta a Figura 38A. Os catalisadores preparados usando TiCl<sub>4</sub>, tais como S<sub>N</sub>CITiCl<sub>3</sub> e S<sub>N</sub>CITiCl<sub>5</sub> têm isoterma tipo IV, na qual pode se diferenciar as isotermas de absorção e dessorção, pelo o *loop* de histerese. Entretanto, os catalisadores utilizando o TiO<sub>2</sub> correspondem à isoterma tipo II. A histerese não é

experimentalmente observada devido às flutuações térmicas e mecânicas inerentes que perturbam estados metaestáveis [208]. Com poros mais pequenos ( $4 \leq \text{nm}$ , ver Tabela 22), a histerese experimental diminui progressivamente e a isoterma de adsorção combina-se com a isoterma de dessorção, a qual corresponde ao equilíbrio capilar condensação-evaporação [208, 209]. De acordo com Neimark *et al.* [208, 210, 211], os nanocatalisadores preparados a partir de  $\text{TiO}_2$  mostram um regime de condensação reversível (poros menores do que aqueles chamados de tamanho de poro crítico de histerese, que poro de  $4 \sim \text{nm}$ ).

Na Tabela 22 são apresentados os valores de área específica ( $C.S_{\text{BET}}$ ) [132], o volume de poro ( $C.V_{\text{pBJH}}$ ) e o diâmetro de poro ( $C.D_{\text{pBJH}}$ ) [133] dos nanocatalisadores suportados. Para fins de comparação, também foram incluídas as características texturais do P25 ( $\text{TiO}_2$ ).

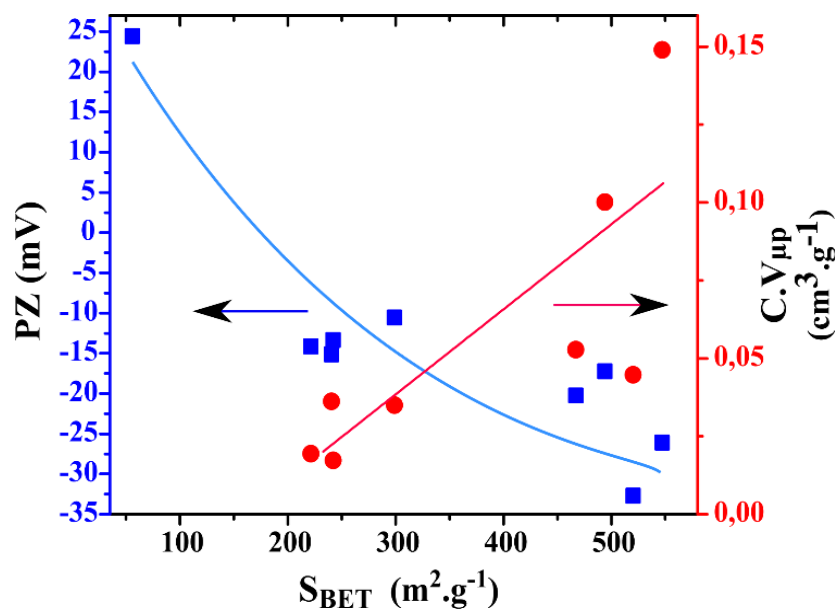
**Tabela 22.** Valores de potencial Zeta (PZ) e parâmetros das isotermas de BET: área específica ( $C.S_{\text{BET}}$ ), volume do poro e microporo ( $C.V_{\text{pBJH}}$  e  $C.V_{\mu\text{p}}$ ) e diâmetro médio de poros dessorção ( $C.D_{\text{pBJH}}$ ) dos nanocatalisadores.

<b>Catalisador</b>	<b><math>C.S_{\text{BET}}</math></b> ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	<b><math>C.V_{\text{pBJH}}</math></b> ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	<b><math>C.V_{\mu\text{p}}</math></b> ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	<b><math>C.D_{\text{pBJH}}</math></b> (nm)	<b>PZ</b> (mV)
<b><math>\text{TiO}_2</math></b>	56	0,07	-	4,8	24,43
<b><math>\text{S}_{\text{N}}\text{CITiCl}_3</math></b>	299	0,18	0,03	3,2	-10,56
<b><math>\text{S}_{\text{N}}\text{CITiCl}_5</math></b>	241	0,14	0,04	3,6	-15,13
<b><math>\text{S}_{\text{N}}\text{CITiO}_{25}</math></b>	547	0,08	0,15	2,7	-26,10
<b><math>\text{S}_{\text{N}}\text{CITiO}_{50}</math></b>	520	0,19	0,04	2,6	-32,70
<b><math>\text{S}_{\text{N}}\text{CITiO}_{100}</math></b>	467	0,15	0,05	2,6	-20,25
<b><math>\text{S}_{\text{N}}\text{DaTiO}_{25}</math></b>	242	0,86	0,02	14,9	-13,35
<b><math>\text{S}_{\text{N}}\text{ClRhTiO}_{25}</math></b>	494	0,11	0,10	2,5	-17,50
<b><math>\text{S}_{\text{N}}\text{DaRhTiO}_{25}</math></b>	221	0,76	0,02	15,7	-14,50

De acordo com a Tabela 22, as áreas específicas dos nanocatalisadores são superiores as do  $\text{TiO}_2$ . A quantidade de precursor de titânio afeta o valor de  $S_{\text{BET}}$ : as áreas específicas são maiores quanto menor for a quantidade de precursor empregado,  $299 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  para  $\text{S}_{\text{N}}\text{CITiCl}_3$  a partir de  $\text{TiCl}_4$  e  $547 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  para  $\text{S}_{\text{N}}\text{CITiO}_{25}$  a partir de  $\text{TiO}_2$ . A utilização

de ODA na preparação dos nanosuportes híbridos diminui a  $S_{BET}$  do catalisador em 56% ( $242 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) mas apresentaram  $V_{p_{BJH}}$  e  $D_{p_{BJH}}$  superiores entre os catalisadores assim como larga distribuição de tamanho de poro conforme Figura 38B. Comparando  $S_{NCITiO_2}$  com  $S_{NCIRhTiO_2}$ , pode-se observar que o método de síntese altera as propriedades texturais desses materiais: a utilização da RhB diminuiu em 9,7% a  $S_{BET}$ , correspondendo com redução de  $V_{\mu p}$  ( $0,15 - 0,10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) e de  $D_{p_{BJH}}$  ( $2,7 - 2,5 \text{ nm}$ ).

A densidade de carga superficial (PZ) nos fotocatalisadores foram medidos numa solução ao 20% de metanol e os resultados estão apresentados na Tabela 22. O  $TiO_2$  comercial tem uma carga positiva 24,43 mV. Entretanto, nos catalisadores suportados a carga é negativa entre -10,56 e -32,70 mV. A carga superficial é afetada pela presença de RhB e ODA nos catalisadores, conforme constata-se comparando  $S_{NCITiO_2}$  (-26,10 mV) com  $S_{NCIRhTiO_2}$  e  $S_{NDaRhTiO_2}$  (redução de 49% e 33%, respectivamente). Isso pode estar relacionado com a natureza catiônica do RhB e do ODA.

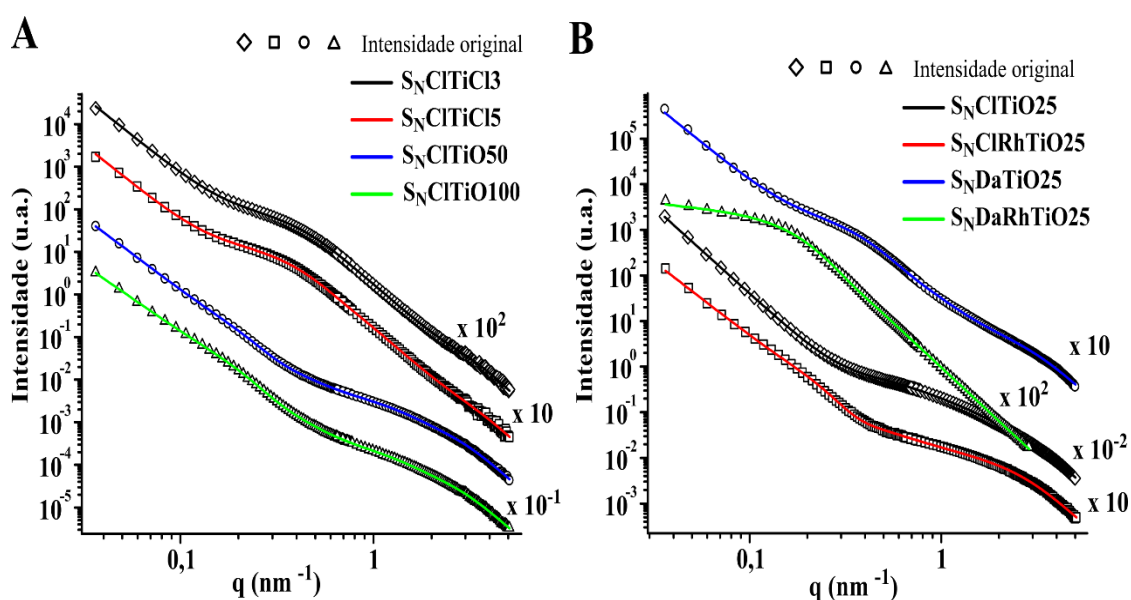


**Figura 39.** Relação entre as características texturais e as eletrônicas (PZ) para os fotocatalisadores.

Na Figura 39 estão representadas as relações que existem entre as características texturais e a densidade de carga superficial nos fotocatalisadores suportados. De acordo com a Figura 39, entre as partículas de maior área específica ( $S_{BET}$ ), tais como  $S_{NCITiO_2}$  atingiu-se um valor de carga superior ( $PZ = -32,70 \text{ mV}$ ). A densidade de carga superficial é influenciada pela  $S_{BET}$ : menor área específica corresponde a partículas com carga menos negativa de acordo com a correlação de Spearman inversa ( $r_{Sp} > -0,738$ ).

### 4.3.2. ORGANIZAÇÃO MULTI-ESCALA E NATUREZA FRACTAL DOS NANOCATALISADORES

De acordo com a Figura 40, os perfis das curvas de SAXS entre os nanocatalisadores de titânia são bastantes diferentes entre si. O precursor de titânia influenciou nos tamanhos das partículas. A incorporação de titânia a partir do  $\text{TiO}_2$  gerou nanocatalisadores menores como mostra o ombro da região de Guinier mais deslocado para a direita ( $0,05 < q < 2 \text{ nm}^{-1}$ ) com apresenta a Figura 40A, enquanto que nos catalisadores preparados a partir de  $\text{TiCl}_4$  o ombro da região de Guinier ( $0,15 < q < 0,6 \text{ nm}^{-1}$ ) esta deslocado para esquerda. Os resultados do ajuste dos parâmetros do modelo Unificado por Beaucage [166, 167] para cada região estrutural são apresentados na Tabela 23.



**Figura 40.** Curvas de SAXS dos catalisadores nanométricos preparados a partir de (a) 3 e 5 mL de  $\text{TiCl}_4$  e 50 e 100mg de  $\text{TiO}_2$  e de (b) 25 mg de  $\text{TiO}_2$ .

**Tabela 23.** Resultados do modelo Unificado das curvas de SAXS dos nanocatalisadores preparados.

Catalisador	Nível 1		Nível 2		Nível 3
	C.Dp <sub>1</sub> (nm)	C.Dp <sub>2</sub> (nm)	C.P <sub>2</sub>	C.P <sub>3</sub>	
$\text{TiO}_2$	1,8	27,9	4,0	2,0	
$\text{S}_N\text{CiTiCl}_3$	1,6	12,3	3,9	3,6	
$\text{S}_N\text{CiTiCl}_5$	1,6	13,9	3,8	3,6	
$\text{S}_N\text{CiTiO}_{25}$	1,6	5,8	3,4	3,8	

Continuação da Tabela 23

<b>Catalisador</b>	<b>C.Dp<sub>1</sub> (nm)</b>	<b>C.Dp<sub>2</sub> (nm)</b>	<b>C.P<sub>2</sub></b>	<b>C.P<sub>3</sub></b>
<b>S<sub>N</sub>CITiO50</b>	2,0	4,5	2,3	3,4
<b>S<sub>N</sub>CITiO100</b>	1,9	3,9	2,2	3,3
<b>S<sub>N</sub>DaTiO25</b>	1,7	14,0	3,3	3,4
<b>S<sub>N</sub>CIRhTiO25</b>	1,8	25,8	1,7	3,2
<b>S<sub>N</sub>DaRhTiO25</b>	1,8	29,9	3,9	1,1

De acordo com a Tabela 23, o TiO<sub>2</sub> apresenta um diâmetro de partícula (C.Dp<sub>2</sub> = 27,9 nm) em geral maior que os nanocatalisadores preparados e sua estrutura fractal corresponde a fractais de massa (C.P<sub>3</sub> = 2).

No caso dos nanocatalisadores S<sub>N</sub>CITiCl<sub>3</sub> e S<sub>N</sub>CITiCl<sub>5</sub>, o diâmetro do *cluster* aumenta conforme a quantidade de precursor de titânio (TiCl<sub>4</sub>) que é empregada (12,3 < C.Dp<sub>2</sub> < 13,9 nm), porém a organização das partículas como fractais de superfície (C.P<sub>3</sub> = 3,6) permanece constante [165]. Isso pode estar relacionado a vários fatores: (i) velocidade de hidrólise e (ii) à carga da superfície (PZ). Quando o TiCl<sub>4</sub> é adicionado à dispersão dos nanosuportes previamente sintetizados, a presença de íons de Cl no meio favorece à continuação da hidrólise das nanopartículas, sendo superior à condensação, e permitindo que as nanopartículas formem dímeros, que conseqüentemente se agregam [194]. Por outro lado, à medida que a concentração de TiCl<sub>4</sub> aumenta, a força repulsiva da dupla camada diminui, pois a mesma quantidade de carga necessária para equilibrar a carga da superfície da partícula está disponível num volume menor ao redor da partícula. Assim, a barreira repulsiva é reduzida ao ponto em que a força potencial entre as partículas se torna atrativa, e por conseguinte, as partículas tendem a se agregar e a formar grandes *clusters* [19, 212].

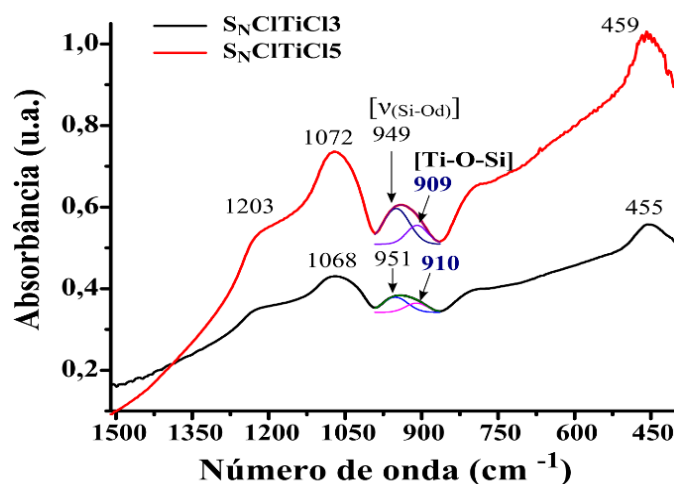
Um comportamento contrário foi observado entre os catalisadores usando TiO<sub>2</sub>. O diâmetro da partícula diminuiu conforme a quantidade de TiO<sub>2</sub> empregado no processo de síntese aumenta. Por exemplo: S<sub>N</sub>CITiO<sub>25</sub> de 5,8 nm a 3,9 nm para S<sub>N</sub>CITiO<sub>100</sub>. A organização entre as partículas também é influenciada, como mostra a variação do fractal de superfície (3,8 < C.P<sub>3</sub> < 3,3). Isso pode ser devido ao fato de que a adição de TiO<sub>2</sub> na dispersão das nanopartículas sintetizadas gerem íons que favoreçam a hidrólise (meio

ácido) e outros que favoreçam a condensação (meio básico) [159], existindo uma competição entre forças repulsivas e atrativas das partículas no meio, à medida que se incrementa a quantidade de  $\text{TiO}_2$ , a barreira repulsiva da dupla camada aumenta o suficiente para que as partículas carregadas sofram repulsão umas às outras e essa força supera a tendência natural à agregação e o futuro crescimento das partículas [19].

Ao comparar  $\text{S}_{\text{NCITiO25}}$  com  $\text{S}_{\text{NCIRhTiO25}}$  e  $\text{S}_{\text{N}Da\text{TiO25}}$ , pode se observar que a utilização de RhB e ODA, aumentou o tamanho das partículas 4 vezes (25,8 nm) e 2 vezes (14 nm), respectivamente. As transições da estrutura da rede de sílica após a imobilização dos titanocenos estão relacionadas com as características texturais ( $D_{\text{pBIH}}$ ) e hierárquicas ( $D_{\text{p1}}$  e  $P_2$ ) que foram observadas pela correlação de Spearman ( $r_{\text{Sp}} > -0,749$  e  $r_{\text{Sp}} > 0,745$ , respectivamente, para  $p < 0,05$ ).

### 4.3.3. CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DOS NANOCATALISADORES

As interações entre o tipo de precursor de titânio e natureza do nanosupor foram investigadas por FTIR. A descrição das bandas principais presentes nas nanosilicas de acordo ao método de sínteses foram explicadas na seção 4.1.1.1. O espectro de FTIR típico nos nanocatalisadores na região de interesse ( $1500$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ ) é mostrado na Figura 41. A atribuição de cada banda foi de acordo como a literatura.



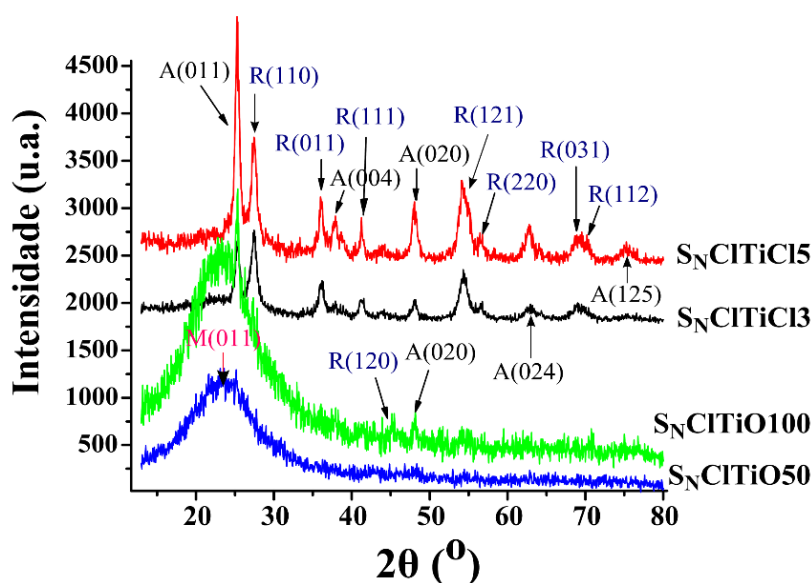
**Figura 41.** Espectro de FTIR típico dos nanocatalisadores de titânia. Região de  $1500 - 400 \text{ cm}^{-1}$ . Pastilha de KBr.

De acordo com a Figura 41 a banda principal da sílica em  $1072$  e  $1068 \text{ cm}^{-1}$  corresponde aos modos de estiramento assimétrico dos siloxano [ $\nu_{\text{as}(\text{Si-O}(\text{-Si}))}$ ]. A fim de determinar a banda Ti-O-Si e sua contribuição relativa na estrutura da rede da sílica, o

espectro de FTIR foi deconvolvido na região de  $990 - 860 \text{ cm}^{-1}$  por duas funções gaussianas independentes de acordo ao procedimento descrito na literatura [4, 213, 214]. O ajuste da banda nessa região mostrou duas bandas principais em  $949$  e  $909 \text{ cm}^{-1}$  atribuídas aos átomos de oxigênio *dangling* [ $v_{(\text{Si-Od})}$ ] que estão ligados a um hidrogênio (OH) [144, 145] e ao Ti-O-Si, respectivamente. Isso sugere a presença de átomos de Ti imobilizado nesses materiais. A existência de Ti afetou 34-57% a estrutura da rede de sílica dos nanocatalisadores.

#### 4.3.4. DIFRAXTOGRAMAS DE XRD

De acordo com Cai *et al.* [20] a razão das fases cristalográficas Anatase/Rutilo afetam a atividade fotocatalítica. A função de trabalho do Rutilo é  $0,2 \text{ eV}$  menor que da Anatase e afinidade do elétron da Anatase é maior que do Rutilo [215]. Isto favoreceria a transferência de elétrons fotoexcitados de Rutilo para Anatase, e a transferência de buracos de Anatase para o Rutilo em uma interface limpa, suprimindo a recombinação de elétrons e buracos fotoexcitados [20].



**Figura 42.** Difratoformas de difração de XRD do nanocatalisadores de acordo ao tipo de precursor de titânio. Os picos referentes às fases Anatase (A) e do Rutilo (R) estão identificados na figura.

Nesse sentido, os difratogramas de raios X dos nanocatalisadores de titânia foram analisadas na faixa de  $13$  a  $80^\circ$  como mostra a Figura 42. Os picos de difração da cristalografia tetragonal da Anatase ( $\text{Ti}_4\text{O}_8$ ) correspondentes ao  $\text{TiO}_2$  apareceram em  $2\theta = 25,3^\circ$  A(011),  $37,7^\circ$  A(004),  $48,0^\circ$  A(020),  $62,7^\circ$  A(024) e  $75,0^\circ$  A(125) [216].

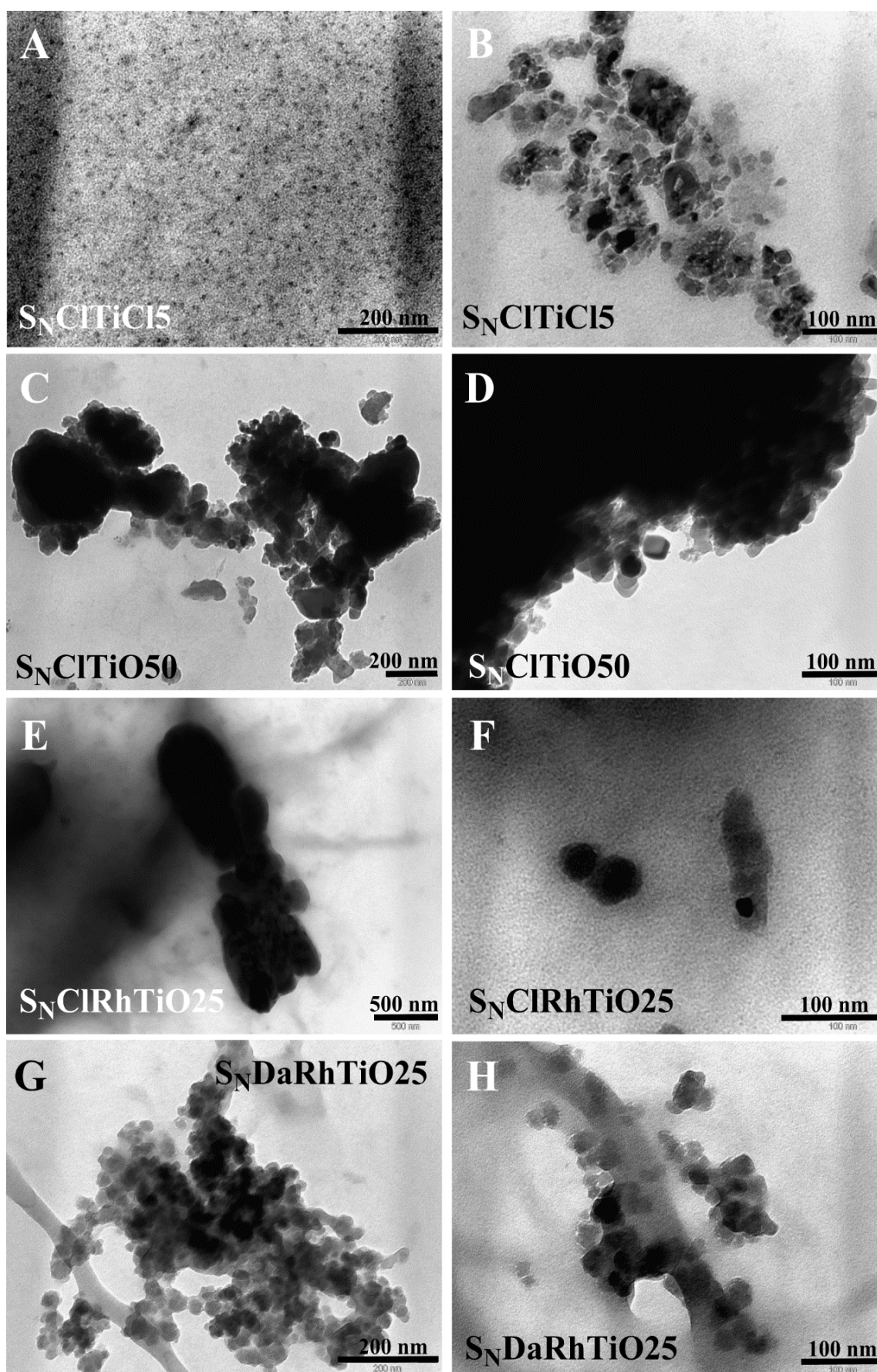
Entretanto, os picos de difração do Rutilo ( $\text{Ti}_2\text{O}_4$ ) foram observados em  $2\theta = 27,4^\circ$  R(110),  $36,1^\circ$  R(011),  $41,2^\circ$  R(111),  $44,1^\circ$  R(120),  $54,3^\circ$  R(121),  $69,0^\circ$  R(031) e  $69,8^\circ$  R(112) [217]. Esses valores são consistentes com aqueles reportados nas cartas (JCPDS No. 21 1272) [201]. O pico de difração sobressaliente da Anatase A(001) foi mais intenso nos nanocatalisadores  $\text{S}_{\text{N}}\text{CITiCl}_5$  e  $\text{S}_{\text{N}}\text{CITiCl}_3$  e conserva a razão relativa de intensidade com os outros picos. A identificação dos picos característicos da Anatase e de Rutilo nesses materiais indica a formação e presença de cristalitos de  $\text{TiO}_2$  na superfície dos catalisadores sintetizados. Por outro lado, foi identificado um halo em  $23,3^\circ$  M(011), mais evidente em  $\text{S}_{\text{N}}\text{CITiO}100$  e  $\text{S}_{\text{N}}\text{CITiO}50$ , atribuído à sílica amorfa [91].

#### 4.3.5. CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS DOS NANOCATALISADORES

A morfologia dos nanocatalisadores de titânia foi investigada por TEM e mostradas na Figura 43. De cada método de síntese e preparação dos catalisadores foram escolhidos alguns sistemas para destacar as diferenças morfológicas tais como:  $\text{S}_{\text{N}}\text{CITiCl}_5$ ,  $\text{S}_{\text{N}}\text{CITiO}50$ ,  $\text{S}_{\text{N}}\text{ClRhTiO}25$  e  $\text{S}_{\text{N}}\text{DaRhTiO}25$ .

De acordo com a Figura 43A, um grande número de nanopartículas podem ser identificadas nos catalisadores  $\text{S}_{\text{N}}\text{CITiCl}_5$ , assim como os picos de difração de raios X intensos sugerem a existência de estruturas cristalinas nessa. As partículas com tamanhos menores que 50 nm estão relativamente dispersas como mostra a Figura 43B, o que pode favorecer a um diâmetro de poro maior ( $C.D_{\text{pBJH}} = 3,6$  nm) e a sua estrutura fractal de superfície ( $C.P_3 = 3,6$ ). Entretanto, na amostra  $\text{S}_{\text{N}}\text{CITiO}50$ , os *clusters* estão formados por nanopartículas com forma de cristais que se observam na Figura 43D, eles tendem a se organizar a uma estrutura mais agregada e compacta (Figura 43C) que  $\text{S}_{\text{N}}\text{CITiCl}_5$ , porém composto de partículas muito menores que 20 nm, exibindo uma área específica superior ( $S_{\text{BET}} = 520 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) e um diâmetro de poro menor ( $C.D_{\text{pBJH}} = 2,6$  nm).





**Figura 43.** Imagens de TEM dos nanocatalisadores,  $S_NClTiCl_5$  (A, B),  $S_NClTiO_{50}$  (C, D),  $S_NClRhTiO_{25}$  (E, F) e  $S_NDaRhTiO_{25}$  (G, H).

Por outro lado, de acordo com a Figura 43E, a utilização de RhB altera drasticamente a morfologia das partículas  $S_N\text{ClRhTiO}_2$  como estruturas fractais de massa ( $C.P_2 = 1,7$ ), tendendo a ser maiores pela presença dos grupos orgânicos provenientes da RhB. Partículas menores foram observados como pontos pretos na Figura 43F que podem ser nanosilicas.

No caso de  $S_N\text{DaRhTiO}_2$ , um grande conjunto de nanocatalisadores esféricos ( $C.P_2 \approx 4,0$ ) são mostrados na Figura 43G, os quais tendem se agregar como fractais de massa ( $C.P_3 = 1,1$ ) e formar partículas maiores, corroborando com os resultados de  $C.Dp_2$  (SAXS). Talvez, a utilização de ODA no processo de síntese favoreça que a morfologia esférica do suporte permaneça constante na preparação do catalisador conforme apresenta a Figura 43H. Assim, entre as partículas geram-se espaços vazios, que influenciam na porosidade do material e apresentam diâmetro de poro ( $C.Dp_{BJH} = 15,7$  nm) superior aos outros catalisadores.

#### 4.3.6. O TEOR DE TITÂNIA IMOBILIZADO NOS NANOCATALISADORES

Na etapa de preparação dos catalisadores suportados de titânia, a quantidade do precursor do metal variou de acordo ao método de síntese: 3 e 5 mL de  $\text{TiCl}_4$ , 100, 50 e 25 mg de  $\text{TiO}_2$  foram usados nesses fotogeradores de  $\text{H}_2$ . A fim de determinar a atividade catalítica na produção de  $\text{H}_2$  ( $\mu\text{mol H}_2 \text{ cm}^{-2} \mu\text{mol Ti}^{-1}$ ) desses sistemas, o percentual de titânio incorporado no suporte foi determinado por ICP OES. As medidas foram feitas em triplicata para ter valores representativos estatisticamente. Na Tabela 24, os teores de titânio são expressos como a razão mássica em relação ao  $\text{SiO}_2$ .

**Tabela 24.** Composição química dos nanocatalisadores em termos da razão mássica em relação ao  $\text{SiO}_2$ .

Catalisador	Ti/SiO <sub>2</sub> (%)
P25	58,700 <sup>a</sup>
$S_N\text{ClTiCl}_3$	0,1259 ± 0,0220
$S_N\text{ClTiCl}_5$	0,1747 ± 0,0132
$S_N\text{ClTiO}_2$	0,0957 ± 0,0037
$S_N\text{ClTiO}_5$	0,1244 ± 0,0196
$S_N\text{ClTiO}_{100}$	0,3845 ± 0,0366
$S_N\text{DaTiO}_2$	0,2624 ± 0,0229
$S_N\text{ClRhTiO}_2$	0,0778 ± 0,0138
$S_N\text{DaRhTiO}_2$	0,1162 ± 0,0345

*a:* razão mássica P25 (98%, Degussa) Ti/TiO<sub>2</sub>.

De acordo com as medidas de ICP OES, o teor de titânio variou entre 0,13 – 0,17% para os catalisadores preparados usando  $\text{TiCl}_4$  e 0,08-0,38% de Ti para os sistemas sintetizados empregando  $\text{TiO}_2$  em proporção à quantidade usada no processo de suporte. A adição de RhB na dispersão dos nanosuportes prévio à incorporação de  $\text{TiO}_2$  diminuiu de teor em 18,7% de Ti e 55,7% para  $\text{S}_{\text{NCIRhTiO25}}$  e  $\text{S}_{\text{N}Da\text{RhTiO25}}$ , respectivamente. O máximo de imobilização de titânio nos nanosuportes foi atingido por  $\text{S}_{\text{NCITiO100}}$ .

#### 4.3.7. ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DOS NANOCATALISADORES DE TITÂNIA SUPOSTADOS PARA GERAR $\text{H}_2$

Nesta seção são apresentadas a atividade fotocatalítica para gerar  $\text{H}_2$  dos sistemas nanométricos heterogêneos de titânio preparados e suportados neste estudo. Os desempenhos desses sistemas foram comparados com as reações de fotogeração de  $\text{H}_2$  usando o  $\text{TiO}_2$  (P25, catalisador comercial).

Nos primeiros testes de produção de  $\text{H}_2$ , foram estudadas as condições experimentais a saber: a massa do catalisador (mg), a velocidade de agitação no reator e o tempo de purga de gás de  $\text{N}_2$  para estabelecer as condições ótimas de geração de  $\text{H}_2$ . Entre os catalisadores foi escolhido o  $\text{S}_{\text{NCITiCl3}}$  sem nenhum critério. A massa do catalisador foi avaliada em três níveis (20, 10 e 5 mg) e a partir dos resultados obtido pelo o cromatograma nas reações geração de  $\text{H}_2$  foi determinado a massa adequada de catalisador. O efeito da quantidade do fotogerador de  $\text{H}_2$  é mostrado na Figura 44.

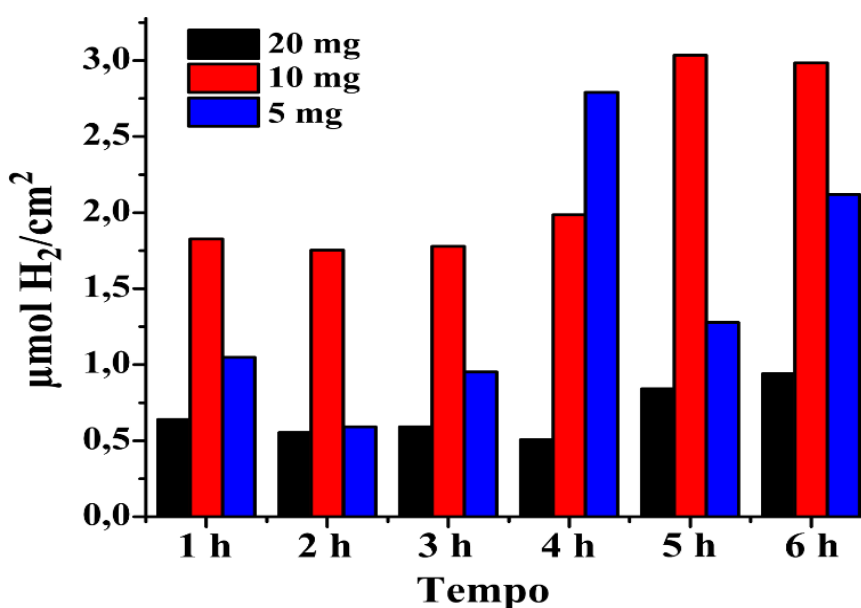


Figura 44. Influência da massa do catalisador ( $\text{S}_{\text{NCITiCl3}}$ ) na geração de  $\text{H}_2$ .

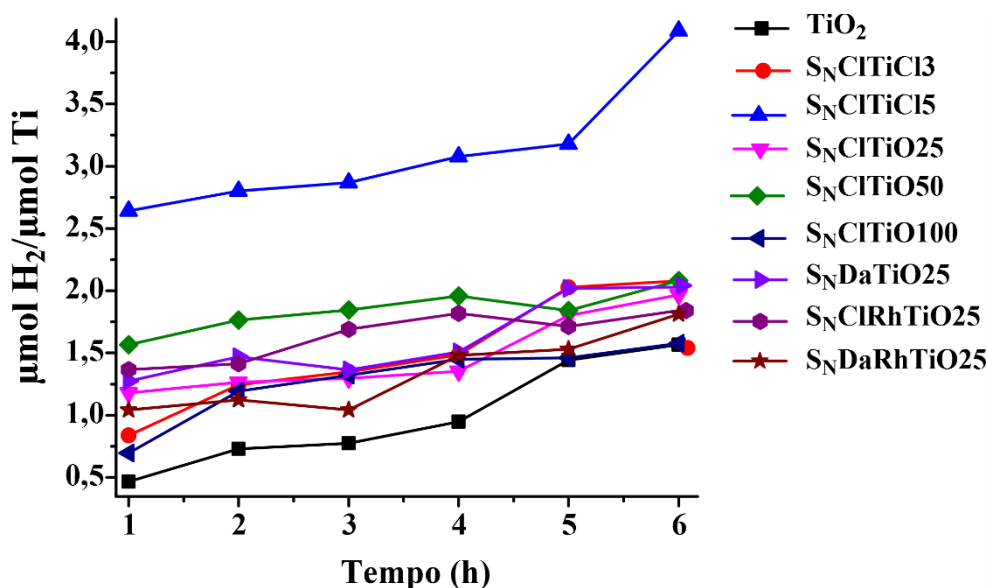
De acordo com a Figura 44, observa-se que a massa do catalisador afeta a taxa de geração de H<sub>2</sub>. Proporções de massa maiores podem (i) gerar uma dispersão turva que dificulta a passagem do feixe de luz proveniente da lâmpada ao longo do reator e fazendo que a radiação da luz sob a dispersão não seja homogênea nem absorvida e (ii) atuar como centros do processo de recombinação de carga [96]. Portanto, o aumento da concentração de TiO<sub>2</sub> suportado reduz a atividade fotocatalítica. A partir desses resultados foi estabelecido usar 10 mg de catalisador nas reações de produção de H<sub>2</sub> para comparar o desempenho entre os sistemas. Na Tabela 25 são mostrados os resultados de fotogeração de H<sub>2</sub> em função do tempo, a atividade ( $\mu\text{mol H}_2/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{mol Ti}$ ) e a taxa produção ( $\mu\text{mol H}_2/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{mol Ti} \cdot \text{h}$ ).

**Tabela 25.** Resultados das reações de produção de H<sub>2</sub>.

Catalisador	1 h <sup>a</sup>	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h	Ti/SiO <sub>2</sub> (%)	Atividade ( $\mu\text{mol H}_2/\mu\text{mol Ti} \cdot \text{cm}^2$ )	Taxa H <sub>2</sub> ( $\mu\text{mol H}_2/\mu\text{mol Ti} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{h}$ )
P25	0,466	0,729	0,774	0,948	1,444	1,567	58,700 <sup>b</sup>	0,012	0,002
S <sub>N</sub> CITiCl <sub>3</sub>	0,837	1,245	1,348	1,485	2,028	2,080	0,1259	7,909	0,945
S <sub>N</sub> CITiCl <sub>5</sub>	2,641	2,802	2,869	3,078	3,178	4,087	0,1747	11,199	0,671
S <sub>N</sub> CITiO <sub>25</sub>	1,179	1,265	1,297	1,352	1,800	1,968	0,0957	9,556	0,424
S <sub>N</sub> CITiO <sub>50</sub>	1,567	1,764	1,846	1,957	1,841	2,082	0,1244	7,629	0,305
S <sub>N</sub> CITiO <sub>100</sub>	0,696	1,194	1,321	1,450	1,461	1,578	0,3845	1,786	0,173
S <sub>N</sub> DaTiO <sub>25</sub>	1,274	1,469	1,364	1,507	2,019	2,031	0,2624	3,462	0,272
S <sub>N</sub> CIRhTiO <sub>25</sub>	1,365	1,413	1,690	1,819	1,713	1,840	0,0778	10,784	0,570
S <sub>N</sub> DaRhTiO <sub>25</sub>	1,042	1,123	1,042	1,480	1,531	1,811	0,1162	7,244	0,630

*a*: Produção de H<sub>2</sub> em  $\mu\text{mol H}_2/\mu\text{mol Ti}$  em cada hora.

*b*: Razão mássica P25 (98%, Degussa) Ti/TiO<sub>2</sub>.



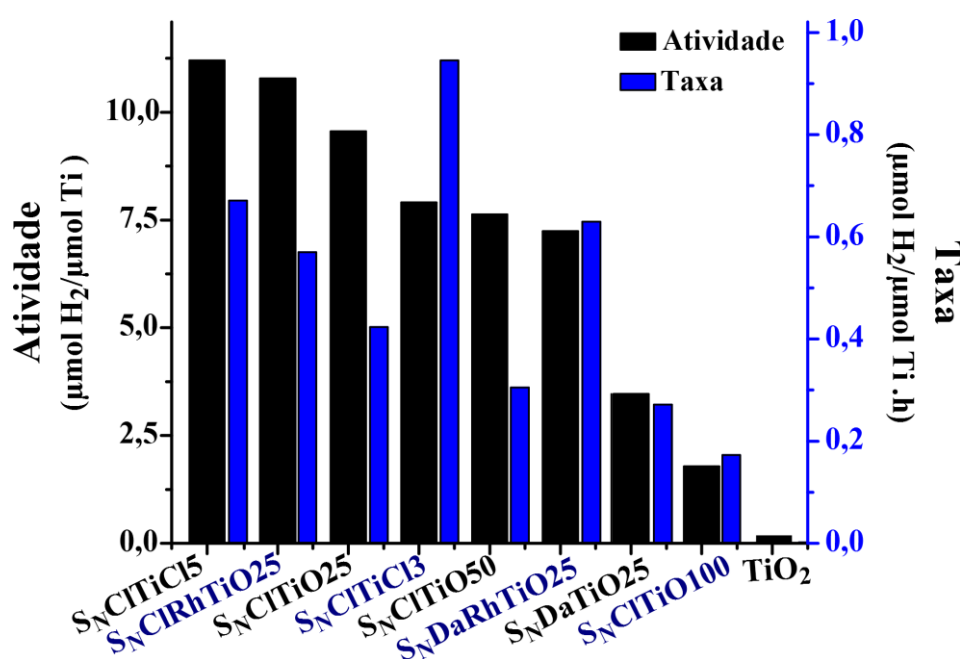
**Figura 45.** Comparação da produção de H<sub>2</sub> entre os nanocatalisadores de titânia suportado em função do tempo, sobre radiação de luz UV.

Os resultados da Tabela 25 estão representados na Figura 45. Em geral, a fotogeração de H<sub>2</sub> aumenta com o tempo de exposição à radiação. A quantidade média de H<sub>2</sub> obtido variou entre 0,466 – 2,082 µmol H<sub>2</sub>/cm<sup>2</sup>, porém a maior produção de 4,087 µmol H<sub>2</sub>/cm<sup>2</sup> foi atingido com S<sub>N</sub>ClTiCl15, na qual seu desempenho em função do tempo foi sempre melhor (49%) em comparação aos outros nanocatalisadores suportados. Por outro lado, a fotocatalise do TiO<sub>2</sub> (1,567 µmol H<sub>2</sub>/cm<sup>2</sup>) nesses testes foi baixa. Talvez, 10 mg de TiO<sub>2</sub> puro gere uma saturação na dispersão das partículas do catalisador na solução de metanol no reator, interferindo no caminho óptico percorrido pela luz e nas velocidades de adsorção-dessorção na superfície do fotocatalisador.

Considerando o teor de titânia suportado nesses catalisadores pelos resultados de ICP OES, a atividade fotocatalítica (µmol H<sub>2</sub>/cm<sup>2</sup>.µmol Ti) e a taxa produção (µmol H<sub>2</sub>/cm<sup>2</sup>.µmol Ti. h) foram determinados e representados na Figura 46 com o objetivo de comparar e avaliar a capacidade de fotogeração nesses nanocatalisadores preparados neste estudo.

De acordo com a Figura 46 pode-se constatar uma forte correlação positiva entre atividade e taxa ( $r_{sp} > 0,850$  para  $p < 0,05$ ). Os três melhores catalisadores foram S<sub>N</sub>ClTiCl15, S<sub>N</sub>ClRhTiO25 e S<sub>N</sub>ClTiO25 com valores de fotogeração de H<sub>2</sub> 11,20 – 9,56 µmol H<sub>2</sub>/cm<sup>2</sup>.µmol Ti. As propriedades morfológicas dos catalisadores influenciaram na produção de H<sub>2</sub>, o S<sub>N</sub>ClTiO25 obteve um diâmetro de poro largo (C.Dp<sub>BH</sub> = 3,6 nm) e uma energia *band gap* menor (E<sub>g</sub> = 3,1 eV) e os catalisadores S<sub>N</sub>ClRhTiO25 e S<sub>N</sub>ClTiO25

atingiram áreas específicas elevadas ( $S_{\text{BET}} = 547$  e  $494 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , respectivamente) e  $E_g = 3,3 \text{ eV}$  próximo ao  $\text{TiO}_2$ . Essas características são importantes e desejáveis em processos de catálise de separação de carga, onde  $S_{\text{BET}}$  elevada facilita a difusão e interação com os sítios ativos dos catalisadores. Além disso, outra propriedade de  $\text{S}_{\text{N}}\text{CIRhTiO}_25$  e  $\text{S}_{\text{N}}\text{ClTiO}_25$  é que pouca quantidade de  $\text{TiO}_2$  (25 mg) foi empregado na preparação desses nanocatalisadores, tornando-se atrativos em termos de produção com mínima carga do precursor de Ti necessário. Por outro lado, a adição de RhB no processo de preparação do suporte favoreceu em 11,4 e 52,2% o desempenho dos fotocatalisadores  $\text{S}_{\text{N}}\text{CIRhTiO}_25$  e  $\text{S}_{\text{N}}\text{DaRhTiO}_25$ , respectivamente.



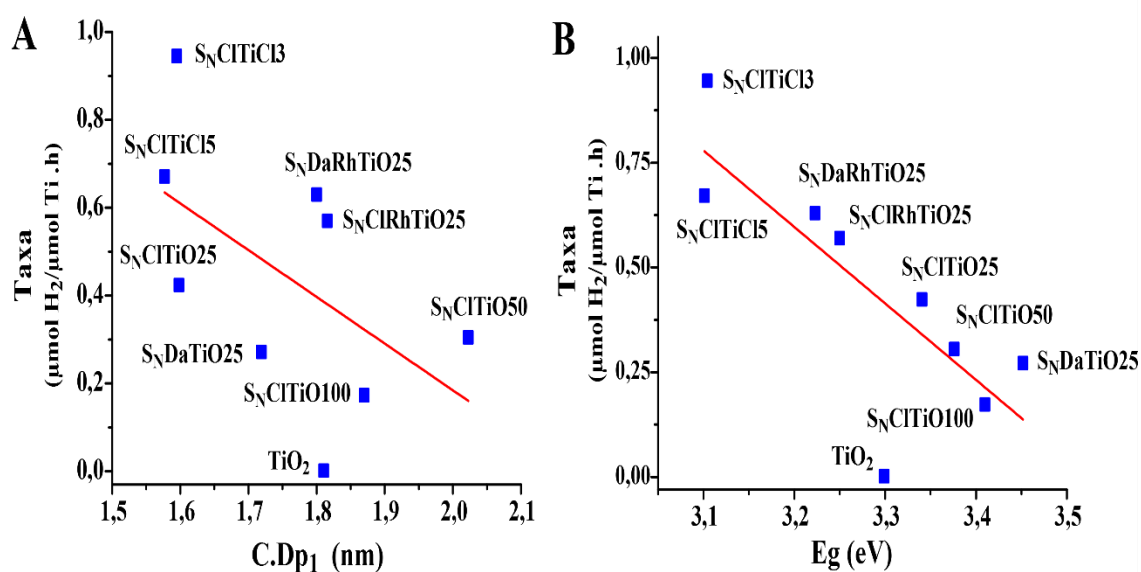
**Figura 46.** Relação entre atividade fotocatalítica e taxa de produção de  $\text{H}_2$ . Correlação de Spearman ( $r_{\text{sp}} > 0,850$  para  $p < 0,05$ ).

O *band gap* ( $E_g$ ) dos nanocatalisadores foram determinados usando DRS UV-VIS no espectro de 200 – 800 nm usando a função Kubelka-Munk [139]. Os resultados são apresentados na Tabela 26 e foram comparados com o  $\text{TiO}_2$  (3,3 eV). De acordo com a Tabela 26 o *band gap* variou entre 3,1 – 3,5 eV, sendo menores  $\text{S}_{\text{N}}\text{ClTiCl}_3$  e  $\text{S}_{\text{N}}\text{ClTiCl}_5$  ( $E_g = 3,1 \text{ eV}$ ). O *band gap* pequeno é importante em termos de atividade fotocatalítica porque facilita a transferência de elétrons (do álcool) para as lacunas ( $\text{h}^+$ ) foto-geradas no  $\text{TiO}_2$  suportado.

**Tabela 26.** Energia de *band gap* ( $E_g$ ) dos fotocatalisadores nanométricos.

Catalisador	$E_g$ (eV)
<b>TiO<sub>2</sub></b>	3,3
<b>S<sub>N</sub>CITiCl<sub>3</sub></b>	3,1
<b>S<sub>N</sub>CITiCl<sub>5</sub></b>	3,1
<b>S<sub>N</sub>CITiO<sub>25</sub></b>	3,3
<b>S<sub>N</sub>CITiO<sub>50</sub></b>	3,4
<b>S<sub>N</sub>CITiO<sub>100</sub></b>	3,4
<b>S<sub>N</sub>DaTiO<sub>25</sub></b>	3,5
<b>S<sub>N</sub>CIRhTiO<sub>25</sub></b>	3,3
<b>S<sub>N</sub>DaRhTiO<sub>25</sub></b>	3,2

O desempenho desses nanocatalisadores foi influenciado pelas características estruturais organizacional das partículas. Por exemplo, o diâmetro da partícula primária ( $C.Dp_1$ ) representado na Figura 47A. Entre a taxa de geração de H<sub>2</sub> e o diâmetro da partícula primária observou-se uma correlação inversa entre elas ( $r_{sp} > -0,752$ ). Por outro lado, na Figura 47B, observa-se a relação forte e inversa entre o *band gap* com a taxa de produção de H<sub>2</sub> ( $r_{sp} > -0,870$ ). Os valores de  $E_g$  estão de acordo a literatura, entre menor seja o *band gap*, os elétrons fotogerados estão mais disponíveis para participar das reações de redução-geração de H<sub>2</sub>.


**Figura 47.** Relação entre taxa de produção de H<sub>2</sub> com (A) o diâmetro da partícula primária (B) e o *band-gap* dos catalisadores. Correlação de Spermán ( $r_{sp} > -0,752$  e  $r_{sp} > -0,870$ , respectivamente, para  $p < 0,05$ ).

De acordo com os resultados mostrados na Figura 47, as relações inversas encontradas entre diâmetro da partícula primária, a energia de *band gap* e a taxa de geração de H<sub>2</sub> é devido às propriedades que apresentam os nanomateriais em fotocatalise tais como: (i) melhor contato íntimo entre a espécie catalítica e o reagente, pois o caminho de difusão dos elétrons/buracos é menor que 10 nm, antes que eles se recombinem de acordo com Ghosh *et al.* [111]; (ii) a energia de *band gap* nas nanopartículas dos semicondutores é determinada pelo seu tamanho devido ao efeito do confinamento quântico<sup>13</sup>, de acordo com Matsumoto *et al.* [112] e Moor *et al.* [110]; (iii) as nanopartículas apresentam elevada razão superfície/volume, de forma que existe uma grande quantidade de átomos superficiais em relação ao mesmo material na forma *bulk*. Átomos localizados na superfície apresentam maior energia que os átomos do *bulk*. Portanto, entre menor seja o tamanho de partícula do fotocatalisador é provável que a energia de *band gap* seja menor e exista maior quantidade de átomos superficiais e disponíveis para participar nas reações de fotogeração de H<sub>2</sub>.

Conforme aos resultados obtidos em fotocatalise pode destacar-se que a preparação de nanosportes usando o método sol-gel a partir da hidrólise do TEOS e SiCl<sub>4</sub> são matérias adequados como suportes fotocatalíticos para a imobilização de titânia, seja para aplicações tais como degradação de poluentes orgânicos como a Rodamina B e geração de hidrogênio. Esses nanocatalisadores suportados são uma alternativa viável, econômica e simples de sintetizar.

---

<sup>13</sup> O efeito de confinamento quântico é essencialmente devido às mudanças na estrutura eletrônica que ocorrem pela influência direta da escala de tamanho sobre a estrutura de bandas de energia de um determinado material, um fenômeno que resulta do aprisionamento de elétrons e buracos em partículas com dimensões na escala nanométrica, que varia de acordo com o material. Tais efeitos se tornam importantes quando a dimensão da partícula se aproxima, ou é menor que o raio de Bohr do éxiton, fazendo com que as propriedades do material sejam dependentes do tamanho.



## CAPÍTULO 5. CONCLUSÃO

Suportes com domínios nanométricos e micrométricos na mesma partícula mostraram ser uma alternativa, viável, eficiente e flexível para suportes catalíticos, nas reações de polimerização de etileno, fotodegradação de poluentes e fotogeração de hidrogênio, os quais também podem ser explorados em outras aplicações.

A atividade do  $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$  suportado sobre as sílicas mistas estruturadas foi dependente da rota de síntese sol-gel, das características texturais, estruturais organizacional das partículas, e dos aspectos morfológicos e químicos do material. Diâmetros de poros grandes favorecem a difusão dos monômeros entre as partículas aos sítios catalíticos ativos do metaloceno bem como o crescimento da cadeia do polímero. Tais aspectos foram demonstrados pelos resultados de DSC e GPC, além das correlações estatísticas de Spearman obtidas sobre as características dos polímeros, como a cristalinidade.

Uma produtividade relevante de  $12.700 \text{ kgPE.molZr}^{-1}.\text{hr}^{-1}$  foi atingida neste trabalho a partir do catalisador  $\text{S}_\text{M}\text{S}_\text{N}\text{T}\text{w}57\text{M}$ , o qual foi onze vezes superior ao catalisador homogêneo ( $1.137 \text{ kgPE.molZr}^{-1}.\text{hr}^{-1}$ ) e 5 vezes maior que o metaloceno heterogêneo imobilizado em Sylopol-948 ( $2.343 \text{ kgPE.molZr}^{-1}.\text{hr}^{-1}$ ). Isso demonstra que a natureza mista do suporte (nanométrico/micrométrico) e a presença de blocos de polímero provenientes do Tween-80 foram os fatores que mais influenciaram no desempenho do metaloceno.

Nanopartículas e sílicas mistas estruturadas funcionalizadas com Cl na superfície são materiais alternativos como suportes mesoporosos para fotocatalisadores, mostraram ser eficientes na degradação da Rodamina B e na fotogeração de hidrogênio. Esses materiais apresentam vantagens importantes pois não necessitam de outro metal como dopante e nem tampouco de técnicas de síntese mais complexas como aquelas reportadas na literatura. Adicionalmente, esses sistemas poderão ser reutilizados, proporcionam

melhor adsorção e interação entre os sítios ativos e os reagentes alvo e somente uma pequena quantidade de  $\text{TiO}_2$  é necessária para atingir atividades fotocatalíticas relevantes.

O tipo de precursor  $\text{TiO}_2$  e  $\text{TiCl}_4$ , bem como o teor de precursor catalítico, influenciaram as transições da estrutura da rede, as características eletrônicas como potencial zeta e a porosidade do material. Menor área específica está relacionada com carga superficial menos negativa. Além disso, a análise estrutural por SAXS mostrou que o tamanho do *cluster* aumentava quando a concentração do  $\text{TiCl}_4$  aumentava, porém se a concentração do  $\text{TiO}_2$  crescia, o raio da partícula diminuía. As propriedades que mais influenciaram nos sistemas fotocatalíticos foram o diâmetro de poro largo e a área específica elevada. Esses aspectos favoreceram: (i) uma melhor adsorção do poluente, uma vez que o corante RhB é transferido da solução para os centros catalíticos do suporte; (ii) o aumento da quantidade de fotoelétrons gerados e disponíveis para participar das reações de redução-geração de hidrogênio.

Em suma, essa tese alega que a formação de um suporte misto, gerado pela imobilização de nanopartículas sobre um suporte micrométrico, é capaz de acarretar aumento na área específica e heterogeneidade nas espécies geradas, que por sua vez resulta em um aumento da atividade dos catalisadores aí heterogeneizados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] (2015, 6 Abril 2016). *World Analysis - Polyethylene*. Available: <https://www.ihs.com/products/world-petro-chemical-analysis-polyethylene.html>
- [2] B. R. LLC. (2015, 6 Abril 2016). *Photocatalysts: Technologies and Global Markets*. Available: <http://www.bccresearch.com/market-research/advanced-materials/photocatalysts-technologies-markets-report-avm069b.html>
- [3] L. P. Singh, S. K. Bhattacharyya, R. Kumar, G. Mishra, U. Sharma, G. Singh, *et al.* Sol-gel processing of silica nanoparticles and their applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 214, pp. 17-37, 2014.
- [4] R. Ciriminna, A. Fidalgo, V. Pandarus, F. Béland, L. M. Ilharco, and M. Pagliaro. The sol-gel route to advanced silica-based materials and recent applications. *Chemical Reviews*, vol. 113, pp. 6592-6620, 2013.
- [5] J. R. J. Giuseppe Borsato, and Alessandro Scarso, *Selective Nanocatalysts and Nanoscience: Concepts for Heterogeneous and Homogeneous Catalysis*, First ed.: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2011.
- [6] J. Shi, X. Ren, L. Tong, X. Chen, X. Yang, and H. Yang. In situ assembly of monodisperse, multifunctional silica microspheres embedded with magnetic and fluorescent nanoparticles and their application in adsorption of methylene blue. *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, pp. 18642-18648, 2013.
- [7] N. Duran and P. D. Marcato. Nanobiotechnology perspectives. Role of nanotechnology in the food industry: a review. *International Journal of Food Science & Technology*, vol. 48, pp. 1127-1134, 2013.
- [8] T. Gao, B. P. Jelle, and A. Gustavsen. Antireflection properties of monodisperse hollow silica nanospheres. *Applied Physics A*, vol. 110, pp. 65-70, 2013.
- [9] S. Jun, J. Lee, and E. Jang. Highly luminescent and photostable quantum dot-silica monolith and its application to light-emitting diodes. *ACS Nano*, vol. 7, pp. 1472-1477, 2013.
- [10] L. Franca de Oliveira, K. de Almeida Goncalves, F. H. Boreli, J. Kobarg, and M. B. Cardoso. Mechanism of interaction between colloids and bacteria as evidenced by tailored silica-lysozyme composites. *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, pp. 22851-22858, 2012.

- [11] L. B. Capeletti, L. F. de Oliveira, K. d. A. Gonçalves, J. F. A. de Oliveira, Â. Saito, J. Kobarg, *et al.* Tailored silica–antibiotic nanoparticles: overcoming bacterial resistance with low cytotoxicity. *Langmuir*, vol. 30, pp. 7456-7464, 2014.
- [12] J. Moghal, J. Kobler, J. R. Sauer, J. Best, M. Gardener, A. A. Watt, *et al.* High-performance, single-layer antireflective optical coatings comprising mesoporous silica nanoparticles. *ACS applied materials & interfaces*, vol. 4, pp. 854-859, 2012.
- [13] L. Liu, R. Toledano, T. Danieli, J. Q. Zhang, J. M. Hu, and D. Mandler. Electrochemically patterning sol–gel structures on conducting and insulating surfaces. *Chemical Communications*, vol. 47, pp. 6909-6911, 2011.
- [14] J. Silveira, eacute, R. Leandro, S. R. Dib, and A. M. Faria. New support for high-performance liquid chromatography based on silica coated with alumina particles. *Analytical Sciences*, vol. 30, pp. 285-291, 2014.
- [15] G. J. Owens, R. K. Singh, F. Foroutan, M. Alqaysi, C. M. Han, C. Mahapatra, *et al.* Sol–gel based materials for biomedical applications. *Progress in Materials Science*, vol. 77, pp. 1-79, 2016.
- [16] E. Rafiee and M. Kahrizi. H<sub>5</sub>CoW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>@nanosilica: a green, bifunctional, heterogeneous nanocatalyst for one-pot three-component Mannich reaction in water. *Research on Chemical Intermediates*, pp. 1-7, 2013.
- [17] R. S. Dubey, Y. B. R. D. Rajesh, and M. A. More. Synthesis and characterization of SiO<sub>2</sub> nanoparticles via sol-gel method for industrial applications. *Materials Today: Proceedings*, vol. 2, pp. 3575-3579, 2015.
- [18] H. E. Bergna and W. O. Roberts, Surfactant Science Series, Vol. 131: *Colloidal Silica: Fundamentals and Applications*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005, pp. 47–56, 237–242, 247–310.
- [19] Y. P. Moreno, M. B. Cardoso, M. F. Ferrão, E. A. Moncada, and J. H. Z. dos Santos. Effect of SiCl<sub>4</sub> on the preparation of functionalized mixed-structure silica from monodisperse sol–gel silica nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, vol. 292, pp. 233-245, 2016.
- [20] F. Cai, Y. Tang, H. Shen, C. Wang, A. Ren, L. Xiao, *et al.* Graphene oxide-assisted synthesis and photocatalytic hydrogen production of mix-phase titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanosheets. *CrystEngComm*, vol. 17, pp. 1086-1091, 2015.
- [21] N. P. Wickramaratne and M. Jaroniec. Ordered mesoporous carbon–titania composites and their enhanced photocatalytic properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 449, pp. 297-303, 2015.

- [22] B. Wang, Z. Yang, H. An, J. Zhai, Q. Li, and H. Cui. Photocatalytic activity of Pt–TiO<sub>2</sub> films supported on hydroxylated fly ash cenospheres under visible light. *Applied Surface Science*, vol. 324, pp. 817-824, 2015.
- [23] W. L. da Silva, M. A. Lansarin, P. R. Livotto, and J. H. Z. dos Santos. Photocatalytic degradation of drugs by supported titania-based catalysts produced from petrochemical plant residue. *Powder Technology*, vol. 279, pp. 166-172, 2015.
- [24] J. K. El-Demellawi, C. R. Holt, E. Abou-Hamad, Z. A. Al-Talla, Y. Saih, and S. Chaieb. Room-temperature reactivity of silicon nanocrystals with solvents: the case of ketone and hydrogen production from secondary alcohols: catalysis?. *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, pp. 13794-13800, 2015.
- [25] J. G. Cobos, V. J. Rico, A. R. González, J. L. Valverde, and A. de Lucas-Consuegra. Electrocatalytic system for the simultaneous hydrogen production and storage from methanol. *ACS Catalysis*, vol. 6, pp. 1942-1951, 2016.
- [26] A. R. Ribeiro, O. C. Nunes, M. F. R. Pereira, and A. M. T. Silva. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive. *Environment International*, vol. 75, pp. 33-51, 2015.
- [27] F. Parolin, U. M. Nascimento, and E. B. Azevedo. Microwave-enhanced UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> degradation of an azo dye (tartrazine): optimization, colour removal, mineralization and ecotoxicity. *Environmental Technology*, vol. 34, pp. 1247-1253, 2013.
- [28] C. C. de Escobar, A. Dallegrave, M. A. Lasarin, and J. H. Zimnoch dos Santos. The sol–gel route effect on the preparation of molecularly imprinted silica-based materials for selective and competitive photocatalysis. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 486, pp. 96-105, 2015.
- [29] C. C. de Escobar, M. A. Lansarin, and J. H. Z. Santos. Synthesis of molecularly imprinted photocatalysts containing low TiO<sub>2</sub> loading: Evaluation for the degradation of pharmaceuticals. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 306, pp. 359-366, 2016.
- [30] Y. P. Moreno, M. B. Cardoso, E. A. Moncada, and J. H. Z. dos Santos. Correlating the morphological properties and structural organization of monodisperse spherical silica nanoparticles grown on a commercial silica surface. *ChemPhysChem*, vol. 16, pp. 2981-2994, 2015.

- [31] M. Klapper, D. Joe, S. Nietzel, J. W. Krumpfer, and K. Müllen. Olefin polymerization with supported catalysts as an exercise in nanotechnology. *Chemistry of Materials*, vol. 26, pp. 802-819, 2013.
- [32] W. Kaminsky and A. Laban. Metallocene catalysis. *Applied Catalysis A: General*, vol. 222, pp. 47-61, 2001.
- [33] G. Natta. Kinetic studies of  $\alpha$ -olefin polymerization. *Journal of Polymer Science*, vol. 34, pp. 21-48, 1959.
- [34] A. Shamiri, M. H. Chakrabarti, S. Jahan, M. A. Hussain, W. Kaminsky, P. V. Aravind, *et al.* The Influence of Ziegler-Natta and metallocene catalysts on polyolefin structure, properties, and processing ability. *Materials*, vol. 7, pp. 5069-5108, 2014.
- [35] H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, and R. Woldt. "Living polymers" on polymerization with extremely productive Ziegler catalysts. *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 19, pp. 390-392, 1980.
- [36] M. R. Mason, J. M. Smith, S. G. Bott, and A. R. Barron. Hydrolysis of tri-tert-butylaluminum: the first structural characterization of alkylalumoxanes  $[(R_2Al)_2O]_n$  and  $(RAIO)_n$ . *Journal of the American Chemical Society*, vol. 115, pp. 4971-4984, 1993.
- [37] E. Zurek and T. Ziegler. A theoretical study of the insertion barrier of MAO (methylaluminoxane)-activated,  $Cp_2ZrMe_2$ -catalyzed ethylene polymerization: further evidence for the structural assignment of active and dormant species. *Faraday discussions*, vol. 124, pp. 93-109, 2003.
- [38] W. Kaminsky. Discovery of methylaluminoxane as cocatalyst for olefin polymerization. *Macromolecules*, vol. 45, pp. 3289-3297, 2012.
- [39] W. Kaminsky. The discovery of metallocene catalysts and their present state of the art. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 42, pp. 3911-3921, 2004.
- [40] B. Jongsomjit, S. Ngamposri, and P. Prasertdam. Catalytic activity during copolymerization of ethylene and 1-hexene via mixed  $TiO_2/SiO_2$ -supported MAO with *rac*-Et  $[Ind]_2ZrCl_2$  metallocene catalyst. *Molecules*, vol. 10, pp. 672-678, 2005.
- [41] J. R. Severn and J. C. Chadwick. Immobilisation of homogeneous olefin polymerisation catalysts. Factors influencing activity and stability. *Dalton Transactions*, vol. 42, pp. 8979-8987, 2013.

- [42] E. Kokko, A. Malmberg, P. Lehmus, B. Löfgren, and J. V. Seppälä. Influence of the catalyst and polymerization conditions on the long-chain branching of metallocene-catalyzed polyethenes. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 38, pp. 376-388, 2000.
- [43] J. R. Severn, J. C. Chadwick, R. Duchateau, and N. Friederichs. "bound but not gagged"immobilizing single-site  $\alpha$ -olefin polymerization catalysts. *Chemical Reviews*, vol. 105, pp. 4073-4147, 2005.
- [44] G. G. Hlatky. Heterogeneous single-site catalysts for olefin polymerization. *Chemical Reviews*, vol. 100, pp. 1347-1376, 2000.
- [45] G. Fink, B. Tesche, F. Korber, and S. Knoke. The particle-forming process of SiO<sub>2</sub>-supported metallocene catalysts. *Macromolecular Symposia*, vol. 173, pp. 77-88, 2001.
- [46] V. Busico. Metal-catalysed olefin polymerisation into the new millennium: a perspective outlook. *Dalton Transactions*, pp. 8794-8802, 2009.
- [47] I. S. Paulino, A. P. Filho, J. L. de Souza, and U. Schuchardt. Ethylene polymerization with zirconocene-MAO supported on molecular sieves. in *Studies in Surface Science and Catalysis*. Eds. Avelino Corma, Ed., ed: Elsevier, vol. 130, pp. 929-934, 2000.
- [48] G. Fink, B. Steinmetz, J. Zechlin, C. Przybyla, and B. Tesche. Propene polymerization with silica-supported metallocene/MAO catalysts. *Chemical Reviews*, vol. 100, pp. 1377-1390, 2000.
- [49] J. M. Campos, J. P. Lourenço, H. Cramail, and M. R. Ribeiro. Nanostructured silica materials in olefin polymerisation: From catalytic behaviour to polymer characteristics. *Progress in Polymer Science*, vol. 37, pp. 1764-1804, 2012.
- [50] S. C. Hong, T. Teranishi, and K. Soga. Investigation on the polymer particle growth in ethylene polymerization with PS beads supported rac-Ph<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> catalyst. *Polymer*, vol. 39, pp. 7153-7157, 1998.
- [51] T. Diesing, G. Rojas, M. Klapper, G. Fink, and K. Müllen. Spatially resolved catalysis for controlling the morphology of polymer particles. *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 48, pp. 6472-6475, 2009.
- [52] C. Naundorf, D. Ferrari, G. Rojas, G. Fink, M. Klapper, and K. Müllen. Hard versus soft materials as supports for metallocene and post-metallocene catalysts. *Macromolecular Reaction Engineering*, vol. 3, pp. 456-466, 2009.

- [53] B. Heurtefeu, C. Bouilhac, É. Cloutet, D. Taton, A. Deffieux, and H. Cramail. Polymer support of “single-site” catalysts for heterogeneous olefin polymerization. *Progress in Polymer Science*, vol. 36, pp. 89-126, 2011.
- [54] R. Dorresteyn, S. Nietzel, D. Joe, Y. Gerkmann, G. Fink, M. Klapper, *et al.* Metallocene supported on porous and nonporous polyurethane particles for ethylene polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 52, pp. 450-459, 2014.
- [55] J. Lei, D. Li, H. Wang, Z. Wang, and G. Zhou. A solid homogeneous zirconocene catalyst from  $Cp_2ZrCl_2$  supported on porous polymer particles. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 49, pp. 1503-1507, 2011.
- [56] J. H. Z. dos Santos, C. Krug, M. B. da Rosa, F. C. Stedile, J. r. Dupont, and M. de Camargo Forte. The effect of silica dehydroxylation temperature on the activity of  $SiO_2$ -supported zirconocene catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 139, pp. 199-207, 1999.
- [57] J. M. Campos, J. P. Lourenço, A. Fernandes, A. M. Rego, and M. R. Ribeiro. Mesoporous Ga-MCM-41 as support for metallocene catalysts: Acidity–activity relationship. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 310, pp. 1-8, 2009.
- [58] A. G. Fisch, N. S. M. Cardozo, A. R. Secchi, F. C. Stedile, N. P. d. Silveira, and J. H. Z. dos Santos. Investigation of silica particle structure containing metallocene immobilized by a sol-gel method. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, pp. 3973-3979, 2008.
- [59] F. Silveira, M. d. C. M. Alves, F. C. Stedile, S. B. C. Pergher, and J. H. Z. dos Santos. The role of the support in the performance of grafted metallocene catalysts. *Macromolecular Reaction Engineering*, vol. 3, pp. 139-147, 2009.
- [60] C. Alonso, A. Antiñolo, F. C. Hermosilla, P. Carrión, A. Otero, J. Sancho, *et al.* Modified silicas as supports for single-site zirconocene catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 220, pp. 285-295, 2004.
- [61] F. Silveira, M. C. M. Alves, F. C. Stedile, S. B. Pergher, A. Rigacci, and J. H. Z. dos Santos. Effect of the silica texture on the structure of supported metallocene catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 298, pp. 40-50, 2009.
- [62] F. Silveira, C. F. Petry, D. Pozebon, S. B. Pergher, C. Detoni, F. C. Stedile, J. H. Z. dos Santos, *et al.* Supported metallocene on mesoporous materials. *Applied Catalysis A: General*, vol. 333, pp. 96-106, 2007.
- [63] F. Silveira, R. Brambilla, N. da Silveira, M. C. M. Alves, F. Stedile, S. C. Pergher, J. H. Z. dos Santos, *et al.* Effect of textural characteristics of supported



- metallocenes on ethylene polymerization. *Journal of Materials Science*, vol. 45, pp. 1760-1768, 2010.
- [64] B. Paredes, R. V. Grieken, A. Carrero, I. Suarez, and J. B. P. Soares. Ethylene/1-hexene copolymers produced with MAO/(nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> supported on SBA-15 materials with different pore sizes. *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 212, pp. 1590-1599, 2011.
- [65] S. Collins, W. M. Kelly, and D. A. Holden. Polymerization of propylene using supported, chiral, ansa-metallocene catalysts: production of polypropylene with narrow molecular weight distributions. *Macromolecules*, vol. 25, pp. 1780-1785, 1992.
- [66] Y. Choi and J. B. P. Soares. Supported single-site catalysts for slurry and gas-phase olefin polymerisation. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 90, pp. 646-671, 2012.
- [67] F. Silveira, M. C. M. Alves, F. C. Stedile, S. B. Pergher, A. Rigacci, and J. H. Z. dos Santos. Effect of the silica texture on the structure of supported metallocene catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 298, pp. 40-50, 2009.
- [68] K. S. Lee, C. G. Oh, J. H. Yim, and S. K. Ihm. Characteristics of zirconocene catalysts supported on Al-MCM-41 for ethylene polymerization. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 159, pp. 301-308, 2000.
- [69] J. M. Campos, M. R. Ribeiro, J. P. Lourenço, and A. Fernandes. Ethylene polymerisation with zirconocene supported in Al-modified MCM-41: Catalytic behaviour and polymer properties. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 277, pp. 93-101, 2007.
- [70] M. Aulbach, H. F. Herrmann, D. Bilda, and C. Bingel. Metallocene compound. ed: Google Patents, 1998.
- [71] B. Lee, J. S. Oh, J. E. Lee, and D. H. Lee. Supported metallocene catalyst and olefin polymerization using the same. ed: Google Patents, 2005.
- [72] A. G. Fisch, N. S. M. Cardozo, A. R. Secchi, and J. H. Z. dos Santos. Catalisadores metalocênicos suportados para a produção de poliolefinas: revisão das estratégias de imobilização. *Quim. Nova*, vol. 34, pp. 646-657, 2011.
- [73] J. R. Caresani, R. M. Lattuada, C. Radtke, and J. H. Z. dos Santos. Attempts made to heterogenize MAO via encapsulation within silica through a non-hydrolytic sol-gel process. *Powder Technology*, vol. 252, pp. 56-64, 2014.
- [74] A. Bernardes, C. Radtke, M. C. Alves, I. Baibich, M. Lucchese, and J. H. Z. dos Santos. Synthesis and characterization of SiO<sub>2</sub>-CrO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-MoO<sub>3</sub>, and SiO<sub>2</sub>-

- WO<sub>3</sub> mixed oxides produced using the non-hydrolytic sol–gel process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 69, pp. 72-84, 2014.
- [75] K. J. Chu, J. B. P. Soares, and A. Penlidis. Variation of molecular weight distribution (MWD) and short chain branching distribution (SCBD) of ethylene/1-hexene copolymers produced with different in-situ supported metallocene catalysts. *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 201, pp. 340-348, 2000.
- [76] F. C. Franceschini, T. T. d. R. Tavares, P. P. Greco, G. B. Galland, J. H. Z. dos Santos, and J. B. P. Soares. Effects of the type and concentration of alkylaluminum cocatalysts on the molar mass of polypropylene made with in situ supported metallocene catalysts. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 95, pp. 1050-1055, 2005.
- [77] T. F. McKenna, D. Bouzid, S. Matsunami, and T. Sugano. Evolution of particle morphology during polymerisation of high impact polypropylene. *Polymer Reaction Engineering*, vol. 11, pp. 177-197, 2003.
- [78] S. Knoke, D. Ferrari, B. Tesche, and G. Fink. Microkinetic videomicroscopic analysis of olefin polymerization with a supported metallocene catalyst. *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 42, pp. 5090-5093, 2003.
- [79] T. F. L. McKenna, A. Di Martino, G. Weickert, and J. B. P. Soares. Particle growth during the polymerisation of olefins on supported catalysts, 1–nascent polymer structures. *Macromolecular Reaction Engineering*, vol. 4, pp. 40-64, 2010.
- [80] H.-L. Rönkkö, T. Korpela, H. Knuutila, T. T. Pakkanen, P. Denifl, T. Leinonen, *et al.* Particle growth and fragmentation of solid self-supported Ziegler–Natta-type catalysts in propylene polymerization. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 309, pp. 40-49, 2009.
- [81] C. Przybyla, B. Tesche, and G. Fink. Ethylene/hexene copolymerization with the heterogeneous catalyst system SiO<sub>2</sub>/MAO/rac-Me<sub>2</sub>Si [2-Me-4-Ph-Ind]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>: The filter effect. *Macromolecular rapid communications*, vol. 20, pp. 328-332, 1999.
- [82] A. G. Fisch, N. da Silveira Jr, N. S. M. Cardozo, A. R. Secchi, J. H. Z. dos Santos, and J. B. P. Soares. Direct production of ultra-high molecular weight polyethylene with oriented crystalline microstructures. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 366, pp. 74-83, 2013.
- [83] M. Atiqullah, S. Adamu, M. M. Hossain, M. A. Al-Harhi, S. Anantawaraskul, and A. Hossaen. Effects of supported (nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> catalyst active center multiplicity on crystallization kinetics of ethylene homo- and copolymers.

- Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 45, pp. 1982-1991, 2014.
- [84] M. Stork, M. Koch, M. Klapper, K. Müllen, H. Gregorius, and U. Rief. Ethylene polymerization using crosslinked polystyrene as support for zirconocene dichloride/methylaluminoxane. *Macromolecular rapid communications*, vol. 20, pp. 210-213, 1999.
- [85] S. Y. Lee and K. Y. Choi. Kinetics and growth of polyethylene nanofibrils over metallocene catalyst supported on flat silica and spherical nano-silica particles. *Macromolecular Reaction Engineering*, vol. 8, pp. 755-765, 2014.
- [86] L. El Majdoub, Y. Shi, Y. Yuan, A. Zhou, A. Abutartour, and Q. Xu. Preparation, characterization, and catalytic activity of zirconocene bridged on surface of silica gel. *Applied Surface Science*, vol. 353, pp. 376-381, 2015.
- [87] M. Atiqullah, S. Adamu, Z. O. Malaibari, M. A. Al-Harhi, and A. H. M. Emwas. (nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>-catalyzed ethylene-4M1P copolymerization: Copolymer backbone structure, melt behavior, and crystallization. *AIChE Journal*, pp.1-19, 2016.
- [88] F. F. Karbach, T. Macko, and R. Duchateau. Preparation of ethylene/1-hexene copolymers from ethylene using a fully silica-supported tandem catalyst system. *Macromolecules*, vol. 49, pp. 1229-1241, 2016.
- [89] M. A. Bashir, V. Monteil, C. Boisson, and T. F. McKenna. Silica/methylaluminoxane/(n-BuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>: effect of silica dehydroxylation temperature on HDPE morphology. *Macromolecular Symposia*, vol. 360, pp. 61-68, 2016.
- [90] S. Adamu, M. Atiqullah, Z. O. Malaibari, M. A. Al-Harhi, A. H. M. Emwas, and A. Ul-Hamid. Metallocene-catalyzed ethylene- $\alpha$ -olefin isomeric copolymerization: A perspective from hydrodynamic boundary layer mass transfer and design of MAO anion. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 60, pp. 92-105, 2016.
- [91] B. Wang, F. C. de Godoi, Z. Sun, Q. Zeng, S. Zheng, and R. L. Frost. Synthesis, characterization and activity of an immobilized photocatalyst: Natural porous diatomite supported titania nanoparticles. *Journal of colloid and interface science*, vol. 438, pp. 204-211, 2015.
- [92] A. Getu and O. Sahu. Removal of Reactive Dye using Activated Carbon from Agricultural Waste."

- [93] B. Gevao, H. Alegria, F. M. Jaward, and M. U. Beg. Persistent organic pollutants in the developing world. *Persistent Organic Pollutants*, pp. 137-169, 2009.
- [94] J. Ma, L. Li, J. Zou, Y. Kong, and S. Komarneni. Highly efficient visible light degradation of Rhodamine B by nanophasic  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  dispersed on SBA-15. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 193, pp. 154-159, 2014.
- [95] E. R. Bandala and C. Estrada. Comparison of solar collection geometries for application to photocatalytic degradation of organic contaminants. *Journal of Solar Energy Engineering*, vol. 129, pp. 22-26, 2007.
- [96] P. Chowdhury, H. Gomaa, and A. K. Ray. Sacrificial hydrogen generation from aqueous triethanolamine with Eosin Y-sensitized Pt/TiO<sub>2</sub> photocatalyst in UV, visible and solar light irradiation. *Chemosphere*, vol. 121, pp. 54-61, 2015.
- [97] Y. Yamada, S. Shikano, and S. Fukuzumi. Robustness of Ru/SiO<sub>2</sub> as a hydrogen-evolution catalyst in a photocatalytic system using an organic photocatalyst. *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, pp. 13143-13152, 2013.
- [98] M. P. Languer, F. R. Scheffer, A. F. Feil, D. L. Baptista, P. Migowski, G. J. Machado, *et al.* Photo-induced reforming of alcohols with improved hydrogen apparent quantum yield on TiO<sub>2</sub> nanotubes loaded with ultra-small Pt nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, pp. 14440-14450, 2013.
- [99] A. F. Feil, P. Migowski, F. R. Scheffer, M. D. Pierozan, R. R. Corsetti, M. Rodrigues, *et al.* Growth of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with simultaneous Au nanoparticles impregnation: photocatalysts for hydrogen production. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 21, pp. 1359-1365, 2010.
- [100] J. Manna, B. Roy, and P. Sharma. Efficient hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis using silica sulfuric acid catalyst. *Journal of Power Sources*, vol. 275, pp. 727-733, 2015.
- [101] F. Meng, S. K. Cushing, J. Li, S. Hao, and N. Wu. Enhancement of solar hydrogen generation by synergistic interaction of La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> photocatalyst with plasmonic gold nanoparticles and reduced graphene oxide nanosheets. *ACS Catalysis*, vol. 5, pp. 1949-1955, 2015.
- [102] X. Lu, S. Xie, H. Yang, Y. Tong, and H. Ji. Photoelectrochemical hydrogen production from biomass derivatives and water. *Chemical Society Reviews*, vol. 43, pp. 7581-7593, 2014.

- [103] B. Wang, Y. Wang, Y. Lei, N. Wu, Y. Gou, C. Han, *et al.* Mesoporous silicon carbide nanofibers with in situ embedded carbon for co-catalyst free photocatalytic hydrogen production. *Nano Research*, vol. 9, pp. 886-898, 2016.
- [104] J. Highfield. Advances and recent trends in heterogeneous photo(electro)-catalysis for solar fuels and chemicals. *Molecules*, vol. 20, 2015.
- [105] M. Krishnappa, V. S. Souza, N. Ganganagappa, J. D. Scholten, S. R. Teixeira, J. Dupont, *et al.* Mesoporous Foam TiO<sub>2</sub> nanomaterials for effective hydrogen production. *Chemistry – A European Journal*, vol. 21, pp. 17624-17630, 2015.
- [106] Y. Yamada, H. Tadokoro, and S. Fukuzumi. An effective preparation method of composite photocatalysts for hydrogen evolution using an organic photosensitizer and metal particles assembled on alumina-silica. *Catalysis Today*.
- [107] T. N. Ravishankar, T. Ramakrishnappa, H. Nagabhushana, V. S. Souza, J. Dupont, and G. Nagaraju. Hydrogen generation and degradation of trypan blue using fern-like structured silver-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *New Journal of Chemistry*, vol. 39, pp. 1421-1429, 2015.
- [108] D. K. Behara, Arun PrakashSharma, Gyan PrakashKiran, B. V.Sivakumar, SriPala, Raj Ganesh S., *Heterostructures Based on TiO<sub>2</sub> and Silicon for Solar Hydrogen Generation*: John Wiley & Sons, Inc., 2015.
- [109] L. Shen, C. He, J. Qiu, S. M. Lee, A. Kalita, S. B. Cronin, *et al.* Nanostructured silicon photocathodes for solar water splitting patterned by the self-assembly of lamellar block copolymers. *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, pp. 26043-26049, 2015.
- [110] K. J. Moor, E. L. Cates, and J. H. Kim. Porous silicon's photoactivity in water: insights into environmental fate. *Environmental Science & Technology*, vol. 50, pp. 756-764, 2016.
- [111] A. K. Ghosh and T. Feng. Merocyanine organic solar cells. *Journal of Applied Physics*, vol. 49, pp. 5982-5989, 1978.
- [112] T. Matsumoto, M. Maeda, and H. Kobayashi. Photoluminescence enhancement of adsorbed species on Si nanoparticles. *Nanoscale Research Letters*, vol. 11, pp. 1-6, 2016.
- [113] W. Chen, Z. Ma, X. Pan, Z. Hu, G. Dong, S. Zhou, *et al.* Core@dual-shell nanoporous SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> composite fibers with high flexibility and its photocatalytic activity. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 97, pp. 1944-1951, 2014.

- [114] M. Wang, J. Han, H. Xiong, R. Guo, and Y. Yin. Nanostructured hybrid shells of r-GO/AuNP/m-TiO<sub>2</sub> as highly active photocatalysts. *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, pp. 6909-6918, 2015.
- [115] X. Li, D. Liu, S. Song, and H. Zhang. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub>@Pt hierarchical core-shell microspheres: controlled synthesis, enhanced degradation system, and rapid magnetic separation to recycle. *Crystal Growth & Design*, vol. 14, pp. 5506-5511, 2014.
- [116] F. Zhang, W. Liu, Y. Liu, J. Wang, and G. Ji. Fabrication and enhanced photocatalytic properties of Pt@SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> composites by surface plasma resonance from Pt nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 17, pp. 1-9, 2015.
- [117] N. R. Srinivasan, P. Majumdar, N. K. R. Eswar, and R. Bandyopadhyaya. Photocatalysis by morphologically tailored mesoporous silica (SBA-15) embedded with SnO<sub>2</sub> nanoparticles: Experiments and model. *Applied Catalysis A: General*, vol. 498, pp. 107-116, 2015.
- [118] R. Zhou and M. P. Srinivasan. Photocatalysis in a packed bed: Degradation of organic dyes by immobilized silver nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 3, pp. 609-616, 2015.
- [119] C. Salameh, J. P. Nogier, F. Launay, and M. Boutros. Dispersion of colloidal TiO<sub>2</sub> nanoparticles on mesoporous materials targeting photocatalysis applications. *Catalysis Today*, vol. 257, pp. 35-40, 2015.
- [120] L. Lin, H. Wang, H. Luo, and P. Xu. Enhanced photocatalysis using side-glowing optical fibers coated with Fe-doped TiO<sub>2</sub> nanocomposite thin films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 307-308, pp. 88-98, 2015.
- [121] L. Hu, H. Yuan, L. Zou, F. Chen, and X. Hu. Adsorption and visible light-driven photocatalytic degradation of Rhodamine B in aqueous solutions by Ag@AgBr/SBA-15. *Applied Surface Science*, vol. 355, pp. 706-715, 2015.
- [122] J. Ma, Q. Liu, L. Zhu, J. Zou, K. Wang, M. Yang, *et al.* Visible light photocatalytic activity enhancement of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dispersed on exfoliated bentonite for degradation of rhodamine B. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 182, pp. 26-32, 2016.
- [123] B. Nanda, A. C. Pradhan, and K. M. Parida. A comparative study on adsorption and photocatalytic dye degradation under visible light irradiation by mesoporous MnO<sub>2</sub> modified MCM-41 nanocomposite. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 226, pp. 229-242, 2016.

- [124] A. G. Fisch, N. S. M. Cardozo, A. R. Secchi, F. C. Stedile, P. R. Livotto, D. S. de Sá, *et al.* Immobilization of metallocene within silica–titania by a non-hydrolytic sol–gel method. *Applied Catalysis A: General*, vol. 354, pp. 88-101, 2009.
- [125] F. A. Harraz, O. E. Abdel-Salam, A. A. Mostafa, R. M. Mohamed, and M. Hanafy. Rapid synthesis of titania–silica nanoparticles photocatalyst by a modified sol–gel method for cyanide degradation and heavy metals removal. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 551, pp. 1-7, 2013.
- [126] D. Zhang, J. Wu, B. Zhou, Y. Hong, S. Li, and W. Wen. Efficient photocatalytic activity with carbon-doped SiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Nanoscale*, vol. 5, pp. 6167-6172, 2013.
- [127] J. A. Moulijn, P. W. N. M. van Leeuwen, and R. A. van Santen, *Catalysis: an integrated approach to homogeneous, heterogeneous and industrial catalysis* vol. 79. AE Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science Publishers B.V., 1993.
- [128] K. K. D. Park S. K., and Kim H. T. Synthesis of monodisperse SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> nanoparticles using semibatch reactor and comparison of parameters effecting particle size and particle size distribution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 6, No.6, pp. 365-371, 2000.
- [129] N. Plumeré, A. Ruff, B. Speiser, V. Feldmann, and H. A. Mayer. Stöber silica particles as basis for redox modifications: Particle shape, size, polydispersity, and porosity. *Journal of colloid and interface science*, vol. 368, pp. 208-219, 2012.
- [130] W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of colloid and interface science*, vol. 26, pp. 62-69, 1968.
- [131] G. Keppel, *Design and analysis: A researcher's handbook (3rd ed.)*. Englewood Cliffs, NJ, US: Prentice-Hall, Inc, 1991.
- [132] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 60, pp. 309-319, 1938.
- [133] E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 73, pp. 373-380, 1951.
- [134] J. Ilavsky and P. R. Jemian. Irena: tool suite for modeling and analysis of small-angle scattering. *Journal of Applied Crystallography*, vol. 42, pp. 347-353, 2009.
- [135] S. R. Kline. Reduction and analysis of SANS and USANS data using IGOR Pro. *Journal of Applied Crystallography*, vol. 39, pp. 895-900, Dec 2006.

- 
- [136] J. Kohlbrecher. User guide for the SASfit software package. *Paul Scherrer Institute*, 2010.
- [137] J. Kohlbrecher. SASfit: a program for fitting simple structural models to small angle scattering data. *Paul Scherrer Institut, Laboratory for Neutron Scattering*, 2008.
- [138] A. A. Christy, O. M. Kvalheim, and R. A. Velapoldi. Quantitative analysis in diffuse reflectance spectrometry: A modified Kubelka-Munk equation. *Vibrational Spectroscopy*, vol. 9, pp. 19-27, 1995.
- [139] A. B. Murphy. Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 91, pp. 1326-1337, 2007.
- [140] P. J. Flory. Random reorganization of molecular weight distribution in linear condensation polymers. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 64, pp. 2205-2212, 1942.
- [141] P. J. Flory. Molecular size distribution in ethylene oxide polymers. *Journal of the American chemical society*, vol. 62, pp. 1561-1565, 1940.
- [142] D. Ballabio. A MATLAB toolbox for principal component analysis and unsupervised exploration of data structure. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 149, Part B, pp. 1-9, 2015.
- [143] I. T. Jolliffe and J. Cadima. Principal component analysis: a review and recent developments. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 374, 2016.
- [144] A. M. Fidalgo and L. M. Ilharco. Tailoring the structure and hydrophobic properties of amorphous silica by silylation. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 158, pp. 39-46, 2012.
- [145] A. Fidalgo, R. Ciriminna, L. M. Ilharco, and M. Pagliaro. Role of the alkyl-alkoxide precursor on the structure and catalytic properties of hybrid sol-gel catalysts. *Chemistry of materials*, vol. 17, pp. 6686-6694, 2005.
- [146] A. Fidalgo and L. M. Ilharco. Chemical tailoring of porous silica xerogels: Local structure by vibrational spectroscopy. *Chemistry-A European Journal*, vol. 10, pp. 392-398, 2004.
- [147] L. B. Cappeletti, E. Moncada, J. Poisson, I. S. Butler, and J. H. Z. dos Santos. Determination of the Network Structure of Sensor Materials Prepared by Three Different Sol-Gel Routes Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). *Applied spectroscopy*, vol. 67, pp. 441-447, 2013.



- [148] A. Fidalgo, R. Ciriminna, L. M. Ilharco, S. Campestrini, M. Carraro, and M. Pagliaro. The grounds for the activity of TPAP in oxidation catalysis in supercritical carbon dioxide when confined in hybrid fluorinated silica matrices. *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 10, pp. 2026-2032, 2008.
- [149] S. Hayakawa and L. L. Hench. AM1 study on infra-red spectra of silica clusters modified by fluorine. *Journal of non-crystalline solids*, vol. 262, pp. 264-270, 2000.
- [150] J. H. Z. dos Santos, P. P. Greco, F. C. Stedile, and J. Dupont. Organosilicon-modified silicas as support for zirconocene catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 154, pp. 103-113, 2000.
- [151] A. Fidalgo, R. Ciriminna, L. Lopes, V. Pandarus, F. Béland, L. M. Ilharco, *et al.* The sol-gel entrapment of noble metals in hybrid silicas: a molecular insight. *Chemistry Central Journal*, vol. 7, p. 161, 2013.
- [152] E. Moncada, R. Quijada, and J. Retuert. Nanoparticles prepared by the sol-gel method and their use in the formation of nanocomposites with polypropylene. *Nanotechnology*, vol. 18, p. 335606, 2007.
- [153] A. Hillgren, J. Lindgren, and M. Aldén. Protection mechanism of Tween 80 during freeze-thawing of a model protein, LDH. *International Journal of Pharmaceutics*, vol. 237, pp. 57-69, 2002.
- [154] J. Xiong, S. Xiong, Z. Guo, M. Yang, J. Chen, and H. Fan. Ultrasonic dispersion of nano TiC powders aided by Tween 80 addition. *Ceramics International*, vol. 38, pp. 1815-1821, 2012.
- [155] R. P. H. Brandelero, M. V. Grossmann, and F. Yamashita. Films of starch and poly(butylene adipate co-terephthalate) added of soybean oil (SO) and Tween 80. *Carbohydrate Polymers*, vol. 90, pp. 1452-1460, 2012.
- [156] Y. Khan, S. K. Durrani, M. Siddique, and M. Mehmood. Hydrothermal synthesis of alpha Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles capped by Tween-80. *Materials Letters*, vol. 65, pp. 2224-2227, 2011.
- [157] R. Tian, O. Seitz, M. Li, W. Hu, Y. J. Chabal, and J. Gao. Infrared characterization of interfacial Si-O bond formation on silanized flat SiO<sub>2</sub>/Si surfaces. *Langmuir*, vol. 26, pp. 4563-4566, 2010.
- [158] F. Adam and A. Iqbal. Silica supported amorphous molybdenum catalysts prepared via sol-gel method and its catalytic activity. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 141, pp. 119-127, 2011.

- [159] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*: Access Online via Elsevier, 1990.
- [160] C. J. Brinker, G. C. Frye, A. J. Hurd, and C. S. Ashley. Fundamentals of sol-gel dip coating. *Thin Solid Films*, vol. 201, pp. 97-108, 1991.
- [161] T. J. Barton, L. M. Bull, W. G. Klemperer, D. A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, *et al.* Tailored porous materials. *Chemistry of Materials*, vol. 11, pp. 2633-2656, 1999.
- [162] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, *et al.* Physical and biophysical chemistry division commission on colloid and surface chemistry including catalysis. *Pure and Applied Chemistry*, vol. 57, pp. 603-619, 1985.
- [163] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, and H. W. Salzberg. Adsorption surface area and porosity. *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 114, pp. 279C-279C, 1967.
- [164] E. Tioni, V. Monteil, and T. McKenna. Morphological interpretation of the evolution of the thermal properties of polyethylene during the fragmentation of silica supported metallocene catalysts. *Macromolecules*, vol. 46, pp. 335-343, 2012.
- [165] G. Beaucage. Small-angle scattering from polymeric mass fractals of arbitrary mass-fractal dimension. *Journal of Applied Crystallography*, vol. 29, pp. 134-146, 1996.
- [166] G. Beaucage, H. K. Kammler, and S. E. Pratsinis. Particle size distributions from small-angle scattering using global scattering functions. *Journal of applied crystallography*, vol. 37, pp. 523-535, 2004.
- [167] G. Beaucage. Approximations leading to a Unified Exponential/Power-Law approach to Small-Angle Scattering. *Journal of Applied Crystallography*, vol. 28, pp. 717-728, 1995.
- [168] S. A. Rice. Small angle scattering of X-rays. A. Guinier and G. Fournet. Translated by C. B. Wilson and with a bibliographical appendix by K. L. Yudowitch. Wiley, New York, *Journal of Polymer Science*, vol. 19, pp. 594-594, 1956.
- [169] M. Megens, C. M. van Kats, P. Bösecke, and W. L. Vos. In situ characterization of colloidal spheres by synchrotron small-angle x-ray scattering. *Langmuir*, vol. 13, pp. 6120-6129, 1997.
- [170] S. Livi, A. A. Silva, J. Pereira, T. K. L. Nguyen, B. G. Soares, M. B. Cardoso, *et al.* Supercritical CO<sub>2</sub>-organosilane mixtures for modification of silica:

- Applications to epoxy prepolymer matrix. *Chemical Engineering Journal*, vol. 241, pp. 103-111, 2014.
- [171] R. G. Brereton, *Chemometrics: data analysis for the laboratory and chemical plant*: John Wiley & Sons, 2003.
- [172] D. Mueller, M. F. Ferrão, L. Marder, A. B. da Costa, and R. de Cássia de Souza Schneider. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and multivariate analysis for identification of different vegetable oils used in biodiesel production. *Sensors*, vol. 13, pp. 4258-4271, 2013.
- [173] N. Gao and Y. Yan. Characterisation of surface wettability based on nanoparticles. *Nanoscale*, vol. 4, pp. 2202-2218, 2012.
- [174] J. Lin, Y. Cai, X. Wang, B. Ding, J. Yu, and M. Wang. Fabrication of biomimetic superhydrophobic surfaces inspired by lotus leaf and silver ragwort leaf. *Nanoscale*, vol. 3, pp. 1258-1262, 2011.
- [175] H. Zhu, Z. Guo, and W. Liu. Adhesion behaviors on superhydrophobic surfaces. *Chemical Communications*, vol. 50, pp. 3900-3913, 2014.
- [176] O. Deutschmann, H. Knözinger, K. Kochloefl, and T. Turek. Heterogeneous catalysis and solid catalysts. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, ed: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [177] Y. Choi. Polymerization of ethylene with supported early and late transition metal catalysts. University of Waterloo Library, 200 University Avenue West, Waterloo, Ontario, Canada 2011.
- [178] X. Cheng. The use of functionalized zirconocenes as precursors to silica-supported zirconocene olefin polymerization catalysts. University Libraries, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA 24060, Estados Unidos, 2001.
- [179] R. K. Iler, *The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*. New York: John Wiley and Sons, Wiley, New York, pp. 184-277, 1979.
- [180] T. F. McKenna and J. B. P. Soares. Single particle modelling for olefin polymerization on supported catalysts: A review and proposals for future developments. *Chemical Engineering Science*, vol. 56, pp. 3931-3949, 2001.
- [181] J. B. P. Soares. A second look at modeling the multiplicity of active site types of Ziegler-Natta catalysts with Flory's and Stockmayer's distributions. *Polymer Reaction Engineering*, vol. 6, pp. 225-241, 1998.

- [182] F. Prades, J. P. Broyer, I. Belaid, O. Boyron, O. Miserque, R. Spitz, *et al.* Borate and MAO free activating supports for metallocene complexes. *ACS Catalysis*, vol. 3, pp. 2288-2293, 2013.
- [183] R. A. Collins, A. F. Russell, and P. Mountford. Group 4 metal complexes for homogeneous olefin polymerisation: a short tutorial review. *Applied Petrochemical Research*, vol. 5, pp. 153-171, 2015.
- [184] E. Woo, J. Huh, Y. G. Jeong, and K. Shin. From homogeneous to heterogeneous nucleation of chain molecules under nanoscopic cylindrical confinement. *Physical Review Letters*, vol. 98, p. 136103, 2007.
- [185] K. Shin, E. Woo, Y. G. Jeong, C. Kim, J. Huh, and K. W. Kim. Crystalline structures, melting, and crystallization of linear polyethylene in cylindrical nanopores. *Macromolecules*, vol. 40, pp. 6617-6623, 2007.
- [186] R. Brambilla, C. Radtke, F. C. Stedile, J. H. Z. dos Santos, and M. S. L. Miranda. Metallocene catalyst supported on silica-magnesia xerogels for ethylene polymerization. *Applied Catalysis A: General*, vol. 382, pp. 106-114, 2010.
- [187] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, *et al.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, vol. 57, pp. 603-619, 1985.
- [188] M. Thommes and K. A. Cychosz. Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges. *Adsorption*, vol. 20, pp. 233-250, 2014.
- [189] W. Li, Z. Wu, J. Wang, A. A. Elzatahry, and D. Zhao. A Perspective on Mesoporous TiO<sub>2</sub> Materials. *Chemistry of Materials*, vol. 26, pp. 287-298, 2014.
- [190] W. L. da Silva, M. A. Lansarin, F. C. Stedile, and J. H. Z. dos Santos. The potential of chemical industrial and academic wastes as a source of supported photocatalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 393, pp. 125-133, 2014.
- [191] H. K. Kammler, G. Beaucage, D. J. Kohls, N. Agashe, and J. Ilavsky. Monitoring simultaneously the growth of nanoparticles and aggregates by in situ ultra-small-angle x-ray scattering. *Journal of applied physics*, vol. 97, p. 054309, 2005.
- [192] L. Bourget, R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. H. Mutin, and A. Vioux. Non-hydrolytic sol-gel routes to silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 242, pp. 81-91, 1998.

- [193] L. Miller, J. Steinbacher, T. Houjeiry, A. Longstreet, K. Woodberry, B. Gupton, *et al.* Controlled synthesis of silica capsules: taming the reactivity of  $\text{SiCl}_4$  using flow and chemistry. *Journal of Flow Chemistry*, vol. 2, pp. 92-102, 2012.
- [194] J. R. Heley, D. Jackson, and P. F. James. Fine low density silica powders prepared by supercritical drying of gels derived from silicon tetrachloride. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 186, pp. 30-36, 1995.
- [195] J. F. A. de Oliveira and M. B. Cardoso. Partial aggregation of silver nanoparticles induced by capping and reducing agents competition. *Langmuir*, vol. 30, pp. 4879-4886, 2014.
- [196] M. Wang, G. Song, J. Li, L. Miao, and B. Zhang. Direct hydrothermal synthesis and magnetic property of titanate nanotubes doped magnetic metal ions. *Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material*, vol. 15, pp. 644-648, 2008.
- [197] J. Zhai, X. Tao, Y. Pu, X. F. Zeng, and J. F. Chen. Core/shell structured  $\text{ZnO/SiO}_2$  nanoparticles: Preparation, characterization and photocatalytic property. *Applied Surface Science*, vol. 257, pp. 393-397, 2010.
- [198] P. C. Ribeiro, R. Kiminami, and A. Costa. Nanosilica synthesized by the Pechini method for potential application as a catalytic support. *Ceramics International*, vol. 40, pp. 2035-2039, 2014.
- [199] U. I. Gaya and A. H. Abdullah. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 9, pp. 1-12, 2008.
- [200] J. Jiang, G. Oberdörster, and P. Biswas. Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies. *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 11, pp. 77-89, 2009.
- [201] C. J. Howard, T. M. Sabine, and F. Dickson. Structural and thermal parameters for rutile and anatase. *Acta Crystallographica Section B*, vol. 47, pp. 462-468, 1991.
- [202] T. S. Chen, S. E. Chiou, and S. T. Shiue. The effect of different radio-frequency powers on characteristics of amorphous boron carbon thin film alloys prepared by reactive radio-frequency plasma enhanced chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, vol. 528, pp. 86-92, 2013.
- [203] G. H. Chan, B. Deng, M. Bertoni, J. R. Ireland, M. C. Hersam, T. O. Mason, *et al.* Syntheses, structures, physical properties, and theoretical studies of  $\text{CeM}_x\text{OS}$  (M

- = Cu, Ag;  $x \approx 0.8$ ) and CeAgOS. *Inorganic Chemistry*, vol. 45, pp. 8264-8272, 2006.
- [204] B. Erdem, R. A. Hunsicker, G. W. Simmons, E. D. Sudol, V. L. Dimonie, and M. S. El-Aasser. XPS and FTIR surface characterization of TiO<sub>2</sub> particles used in polymer encapsulation. *Langmuir*, vol. 17, pp. 2664-2669, 2001.
- [205] J. Y. Li, W. H. Ma, P. X. Lei, and J. C. Zhao. Detection of intermediates in the TiO<sub>2</sub>-assisted photodegradation of Rhodamine B under visible light irradiation. *Journal of Environmental Sciences*, vol. 19, pp. 892-896, 2007.
- [206] M. Li, S. Zhang, L. Lv, M. Wang, W. Zhang, and B. Pan. A thermally stable mesoporous ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> visible light photocatalyst. *Chemical Engineering Journal*, vol. 229, pp. 118-125, 2013.
- [207] C. Liao, Z. Ma, G. Dong, and J. Qiu. Flexible porous SiO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanofibers film for visible-light photocatalytic water purification. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 98, pp. 957-964, 2015.
- [208] J. Landers, G. Y. Gor, and A. V. Neimark. Density functional theory methods for characterization of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 437, pp. 3-32, 2013.
- [209] R. Cimino, K. A. Cychoz, M. Thommes, and A. V. Neimark. Experimental and theoretical studies of scanning adsorption-desorption isotherms. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 437, pp. 76-89, 2013.
- [210] A. V. Neimark, P. I. Ravikovitch and A. Vishnyakov. Bridging scales from molecular simulations to classical thermodynamics: density functional theory of capillary condensation in nanopores. *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 15, p. 347, 2003.
- [211] A. V. Neimark. The method of indeterminate Lagrange Multipliers in Nonlocal Density Functional Theory. *Langmuir*, vol. 11, pp. 4183-4184, 1995.
- [212] G. D. Parfitt. The dispersion of powders in liquids: an introduction. *Powder Technology*, vol. 17, pp. 157-162, 1977.
- [213] A. Fidalgo and L. M. Ilharco. Chemical tailoring of porous silica xerogels: local structure by vibrational spectroscopy. *Chemistry – A European Journal*, vol. 10, pp. 392-398, 2004.
- [214] A. Fidalgo, R. Ciriminna, L. M. Ilharco, and M. Pagliaro. Role of the alkyl-alkoxide precursor on the structure and catalytic properties of hybrid sol-gel catalysts. *Chemistry of Materials*, vol. 17, pp. 6686-6694, 2005.

- [215] D. O. Scanlon, C. W. Dunnill, J. Buckeridge, S. A. Shevlin, A. J. Logsdail, S. M. Woodley, *et al.* Band alignment of rutile and anatase TiO<sub>2</sub>. *Nat Mater*, vol. 12, pp. 798-801, 2013.
- [216] M. Rezaee, S. M. Mousavi Khoie, and K. H. Liu. The role of brookite in mechanical activation of anatase-to-rutile transformation of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>: An XRD and Raman spectroscopy investigation. *CrystEngComm*, vol. 13, pp. 5055-5061, 2011.
- [217] E. P. Meagher and G. A. Lager. Polyhedral thermal expansion in the TiO<sub>2</sub>, polymorphs: refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature. *Canadian Mineralogist*, vol. 17, pp. 77-85, 1979.