

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

**Síntese de catalisadores metalocênicos suportados para  
polimerização de eteno empregando sílicas híbridas contendo o  
grupamento indenil**

Dissertação de Mestrado

Eliana Cristina Galland Barrera

Porto Alegre, setembro de 2010.

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

**Síntese de catalisadores metalocênicos suportados para  
polimerização de eteno empregando sílicas híbridas contendo o  
grupamento indenil**

ELIANA CRISTINA GALLAND BARRERA

Orientador: Professora Dra. Katia Bernardo Gusmão

Co-orientador: Professor Dr. Roberto Fernando de Souza

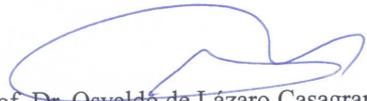
Trabalho realizado no Laboratório de Reatividade e Catálise do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, dentro do programa de Pós-Graduação em Química, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período de agosto de 2008 a setembro de 2010, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Sob a orientação da Professora Dra. Katia Bernardo Gusmão e co-orientação do Professor Dr. Roberto Fernando de Souza. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

**Comissão Examinadora:**

  
Prof.<sup>a</sup> Dra. Silvana Inês Wolke – IQ – UFRGS

  
Prof.<sup>a</sup> Dra. Tania Maria Haas Costa – IQ – UFRGS

  
Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr. – IQ – UFRGS

  
Prof.<sup>a</sup> Dra. Katia Bernardo Gusmão – IQ – UFRGS

Orientadora

  
Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza – IQ – UFRGS

Co-orientador

Mestranda Eliana Cristina Galland Barrera

## AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, professora Katia Bernardo Gusmão pela orientação, disponibilidade, amizade e dedicação demonstrada durante o desenvolvimento deste trabalho e professor Roberto F. de Souza pela oportunidade, confiança e pelo aprendizado.

Aos meus pais, Andres Nicolas Troise Galland pela educação, apoio, carinho, lição de vida, exemplos positivos, e por me oferecer a melhor gastronomia do mundo, e à minha mãe, Griselda Ligia Barrera de Galland pelo amor, paciência, amizade e por ser minha professora e orientadora particular, me ajudando a tirar dúvidas, nas correções e pelos tantos comentários que vieram a favorecer e melhorar a construção deste trabalho.

Às minhas irmãs, Leticia e Fabiana, e ao meu cunhado Ednaldo, pela cumplicidade, companheirismo, amor e amizade.

Ao meu amor, Ricardo Sant'Anna Ramalho, pelo carinho e amor, pela paciência e confiança, pelo incentivo e compreensão, por sempre acreditar em mim, e por levantar meu ânimo em todos os momentos difíceis.

Aos meus colegas do laboratório K110 e K119, em especial ao Daniel, Marcelo e Marcéo pelas tantas ajudas e explicações, e a Camila, Fernanda e Marcela pelo apoio e amizade.

À professora Dra. Michèle Oberson de Souza pelas microscopias eletrônicas de varredura e à professora Dra. Fernanda Stedile pelas medidas de RBS.

À Mara pelo almoço pronto todos os dias e pela amizade.

Ao Baco e à Dara pelos momentos de carinho, descontração e por ouvirem pacientemente todas as minhas apresentações.

Aos amigos e amigas pela cumplicidade, pela diversão, por todos os momentos de cervejada, churrascadas, chimarrão e idas ao Beira Rio.

Ao CNPq pela concessão da bolsa.

A todos aqueles, que de uma forma ou outra, contribuíram para a conclusão deste trabalho.

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	II
ÍNDICE DE ESQUEMAS E FIGURAS.....	V
ÍNDICE DE TABELAS .....	VI
RESUMO .....	VII
ABSTRACT .....	VIII
LISTA DE ABREVIACÕES.....	IX
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO INORGÂNICOS.....	3
2.2 MÉTODO SOL-GEL .....	5
2.2.1 REAÇÕES DE HIDRÓLISE CATALISADA POR ÁCIDO <sup>20</sup> .....	9
2.2.2 REAÇÕES DE HIDRÓLISE CATALISADA POR BASE <sup>20</sup> .....	10
2.2.3 CATÁLISE NUCLEOFÍLICA <sup>20</sup> .....	10
2.3 CATALISADORES METALOCÊNICOS.....	12
2.4 CATALISADORES METALOCÊNICOS SUPORTADOS.....	14
2.5 POLIOLEFINAS .....	17
3 OBJETIVOS.....	19
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	19
4 PARTE EXPERIMENTAL .....	20
4.1 MATERIAIS.....	20
4.2 SÍNTESES.....	21
4.2.1 SÍNTESE DO SAL SÓDICO DE INDENO, $Na[C_9H_7] \cdot THF$ .....	21

4.2.2	<i>SÍNTESE DA SÍLICA HÍBRIDA INDENILPROPILSÍLICA</i> .....	21
4.2.3	<i>SINTESE DO ZIRCONOCENO SUPORTADO</i> .....	23
4.3	<b>EQUIPAMENTOS E MÉTODOS DE ANÁLISE</b> .....	26
4.3.1	<i>ANÁLISE ELEMENTAR (CHN)</i> .....	26
4.3.2	<i>ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)</i> .....	26
4.3.3	<i>ÁREA ESPECÍFICA</i> .....	27
4.3.4	<i>ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ULTRAVIOLETA (UV)</i> .....	27
4.3.5	<i>MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)</i> .....	28
4.3.6	<i>DIFRAÇÃO DE RAIOS X (XRD)</i> .....	28
4.3.7	<i>ESPECTROSCOPIA DE RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD (RBS)</i> .....	28
4.3.8	<i>CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)</i> .....	29
4.4	<b>TESTES CATALÍTICOS</b> .....	29
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	31
5.1	<b>SAL SÓDICO DE INDENO</b> .....	31
5.2	<b>MATERIAIS HÍBRIDOS INDENILPROPILSÍLICA</b> .....	32
5.3	<b>ZIRCONOCENOS SUPORTADOS</b> .....	40
5.4	<b>POLIETILENOS</b> .....	46
6	<b>CONCLUSÃO</b> .....	49
7	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	50

## ÍNDICE DE ESQUEMAS E FIGURAS

Esquema 1. Síntese do material híbrido indenilpropilsílica.....	23
Esquema 2. Síntese do zirconoceno suportado na sílica híbrida.....	25
Esquema 3. Síntese do sal sódico de indeno.....	31
Figura 1. Representação do processo sol-gel.....	7
Figura 2. Estrutura do metilaluminoxano (MAO).....	13
Figura 3. Zirconoceno suportado em sílica e espaçado com um trisiloxano <sup>57</sup> .....	16
Figura 4. Zirconoceno suportado em sílica e espaçado com um pentametileno <sup>57</sup> .....	17
Figura 5. Reator Parr utilizado nas reações de polimerização.....	30
Figura 6. (a) Indeno; (b) Sal sódico de indeno.....	31
Figura 7. Análise Termogravimétrica (TGA) do indeno (a) e do sal sódico de indeno (b).....	32
Figura 8. Termograma dos materiais híbridos 1 e 7.....	35
Figura 9. Microscopias do xerogel 1 (a) ampliação 500X, (b) ampliação 10000X;.....	36
Figura 10. Microscopias do xerogel 7 (a) ampliação 500X, (b) ampliação 10000X; e do xerogel 12, (c) ampliação 500X, (d) ampliação 10000X.....	37
Figura 11. Isoterma de adsorção (→) – dessorção (←) de nitrogênio para o material híbrido 6, obtido com catalisador HF e 6 horas de tempo de refluxo.....	39
Figura 12. Isoterma de adsorção (→) – dessorção (←) de nitrogênio para o xerogel 12, obtido com catalisador NH <sub>4</sub> OH e 6 horas de tempo de refluxo.....	39
Figura 13. Diferentes maneiras do metal ligar-se ao material híbrido.....	42
Figura 14. Termograma do polietileno obtido com o catalisador IM8.....	46
Figura 15. Termograma do polietileno obtido com o catalisador IM9.....	47

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Síntese dos xerogéis e concentrações de material orgânico <sup>a</sup> .....	33
Tabela 2. Valores de área específica e volume de poros dos materiais híbridos (M.H.) <sup>a</sup> .....	38
Tabela 3. Teor de zircônio nos catalisadores determinado por RBS <sup>a</sup> .....	41
Tabela 4. Efeito da variação no tipo de catalisador e na concentração de co-catalisador sobre a atividade catalítica <sup>a</sup> .....	43
Tabela 5. Efeito da variação na quantidade de catalisador do sistema na produtividade <sup>a</sup> .....	44
Tabela 6. Efeito na variação da pressão e da temperatura sobre a atividade catalítica <sup>a</sup> .....	44
Tabela 7. Efeito da variação da temperatura sobre a atividade catalítica <sup>a</sup> .....	45
Tabela 8. Efeito da variação na razão Al/Zr e do tempo sobre a atividade catalítica <sup>a</sup> .....	45
Tabela 9. Temperatura de fusão cristalina e cristalinidade dos polímeros.....	47

## RESUMO

Neste trabalho foi estudada a síntese de materiais híbridos indenilpropilsílica, empregando indeno como precursor orgânico, através do método sol-gel, visando a obtenção deste ligante heterogeneizado em sílica para sua utilização na síntese de metalocenos suportados para a produção de polietileno linear.

Em um primeiro momento, obteve-se os materiais híbridos indenilpropilsílica, variando-se as condições de síntese, como natureza do catalisador empregado (HF ou  $\text{NH}_4\text{OH}$ ), quantidade de precursor orgânico adicionado (6 ou 10 mmol), e tempo reacional de refluxo (2, 4 ou 6 h). Os materiais foram caracterizados por Análise Elementar (CHN), Análise Termogravimétrica (TGA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios X (DRX) e por Adsorção e Dessorção de Nitrogênio. Estes materiais foram convenientemente tratados e reagidos com o aducto  $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ , para a formação dos catalisadores metalocênicos suportados. Para a determinação do teor de metal dos catalisadores obtidos utilizou-se a Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS). O teor de metal obtido nos catalisadores variou de 0,16 à 2,45 mmol Zr/g-catalisador. Os metalocenos suportados foram testados em reações de polimerização de eteno variando-se a quantidade de catalisador adicionado no sistema, a pressão, a temperatura e a razão Al/Zr. Foi possível a obtenção de polietileno mesmo em razões Al/Zr muito baixas. Os polímeros obtidos foram analisados por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e por TGA, apresentando características de polietileno de alto peso molecular, com elevada temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) e grau de cristalinidade ( $\chi_c$ ).

## ABSTRACT

This work describes the study of a synthesis of a indenylpropylsilica hybrid material, using the sol-gel method with indenide as a organic precursor, in order to obtain these ligand heterogeneized into sílica to be used in the synthesis of a supported metallocene for a linear polyethylene production.

Initially, hybrid materials containing a indenidepropyl ligand were obtained, by the variation of synthesis conditions, as nature of the catalyst (HF or  $\text{NH}_4\text{OH}$ ), amount of organic precursor added (6 or 10 mmol), and time reflux reaction (2, 4, or 6 h). The materials were characterized through Elemental Analysis (CHN), Thermogravimetric Analysis (TGA), Scanning Electron Microscopy (SEM), X Ray Diffraction (XRD) and Adsorption-Desorption Isotherms. These materials were properly treated and reacted with an aduct of  $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ , leading to the formation of supported metallocenic catalyst. Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) were used to determine the amount of metal in the catalytic system. The supported metallocene catalysts were tested in ethylene polymerization and the variation of the amount of catalyst added in the reaction, the temperature, the pressure and the Al/Zr ratio were evaluated. The catalyst showed activity even in Al/Zr ratio very low. The polymers were characterized by Differential Scanning Calorimetry (DSC) and by TGA. The polymers obtained showed characteristics of polyethylene of high molecular weight, with high melting temperature ( $T_m$ ) and cristallinity ( $\chi_c$ ).

## LISTA DE ABREVIACES

A.E. – rea Específica

BET – Brunauer, Emmet e Teller

CHN – Análise Elementar

CPTMS – Cloropropiltimetoxissilano

DRX – Difrao de Raios X

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura

IM – Indenilpropilsílica Metaloceno

M.H. – Material Híbrido

MAO – Metilaluminoxano

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

ORMOSILS – Silicatos Organicamente Modificados

PE – Polietileno

PP – Polipropileno

RBS – Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford

TEOS – Tetraetoxissilano

TGA – Análise Termogravimétrica

THF – Tetrahidrofurano

T<sub>m</sub> – Temperatura de Fusão Cristalina

TMA – Trimetilalumnio

UV – Espectroscopia de Absoro no Ultravioleta

V.M. – Volume de Mesoporos

V.m. – Volume de Microporos

$\chi_c$  – Grau de Cristalinidade

## 1 INTRODUÇÃO

Catalisadores metalocênicos vêm despertando um crescente interesse nas indústrias de polímeros, pois desempenham um importante papel na produção de poliolefinas com novas aplicações. São componentes organometálicos compostos por um sistema de um metal de transição e um ou mais anéis aromáticos, e apresentam elevadas atividade e seletividade.

Estes sistemas catalíticos são muito eficientes na polimerização de poliolefinas, no entanto, estes polímeros têm a tendência de aderir às paredes do reator, retardando a transferência de calor, o que resulta na obstrução do reator (*reactor fouling*). Para resolver esse problema, e tornar a aplicação destes catalisadores viável em processos modernos de polimerização em escala industrial, eles devem ser heterogeneizados<sup>1,2</sup>.

A heterogeneização dos complexos metalocênicos pode ser feita de diversas maneiras. Sílica porosa amorfa aparece, até agora, como o suporte mais utilizado para os metallocenos devido a sua porosidade e área específica relativamente elevada. Além disso, apresenta boas propriedades mecânicas e estabilidade quando submetidas à reações e condições de processamento<sup>3</sup>.

Materiais híbridos são uma alternativa para a heterogeneização dos complexos metalocênicos. Estes materiais, além da possibilidade de serem usados como suportes catalíticos, possuem diversas aplicações em outras áreas pois apresentam os componentes orgânicos e inorgânicos combinados em nível molecular, possuindo a estabilidade térmica da rede de siloxano combinada com a reatividade e com as propriedades físicas de um grupo orgânico<sup>4,5,6</sup>.

Existem diferentes métodos para a obtenção de sílica contendo grupamentos orgânicos fixados em sua superfície. Um dos métodos é o enxerto (grafagem) de alcoxisilanos, através da reação destes com os grupos silanóis da superfície da sílica<sup>7</sup>. Outro método é a policondensação simultânea de tetra-alcoxisilanos com alcoxisilanos substituídos, mais conhecido como método sol-gel. O processo sol-gel permite a incorporação de moléculas orgânicas em redes inorgânicas sem

destruí-las e constitui um método importante de obtenção de materiais híbridos devido às suas condições brandas de síntese, como baixa temperatura e tempo de preparação<sup>8,9,10</sup>.

O método mais comum de emprego dos metalocenos em polimerizações heterogêneas é suportando os complexos em sólidos como sílica, alumina, cloreto de magnésio ou outros suportes. Existem diferentes rotas de imobilização do catalisador, por exemplo:

(i) adsorção inicial do MAO no suporte seguido da adsorção do metaloceno, (ii) adsorção direta do aducto metaloceno/MAO no suporte, (iii) adsorção direta do metaloceno na superfície do suporte levando a fisissorção ou quimissorção do metaloceno (heterogeneização direta), (iv) através da ligação covalente do metaloceno pelo seu ligante ao suporte seguido da ativação com MAO externo<sup>2</sup>.

A utilização de materiais híbridos como suportes para a imobilização de metalocenos é um campo pouco estudado, encontrou-se na pesquisa realizada na literatura, até o presente momento, apenas um trabalho relatando a síntese de metalocenos suportados utilizando-se sílicas híbridas. Nesse trabalho, foi obtido uma sílica híbrida contendo dois ligantes indenil em cada silício através da reação do silano  $\text{Ind}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$  com TEOS. Posteriormente foi feita a síntese do zirconoceno na sílica híbrida obtida, gerando um zirconoceno heterogeneizado<sup>11</sup>.

O objetivo deste trabalho é a síntese de materiais híbridos indenilpropilsílica pelo método sol-gel para serem utilizados na heterogeneização de metalocenos, sintetizando-se uma sílica híbrida, contendo os ligantes indenilpropil onde o metal poderá se ligar. Em um primeiro momento o sal indenil ( $\text{NaC}_9\text{H}_7$ ) foi sintetizado e utilizado juntamente com cloropropiltrimetoxisilano (CPTMS) para formar o silano  $\text{Ind}(\text{C}_3\text{H}_6)\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ , onde Ind = indenil, que por sua vez, foi reagido com tetraetoxisilano (TEOS) para a obtenção dos materiais híbridos indenilpropilsílica. A heterogeneização do aducto  $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$  foi feita utilizando-se os materiais híbridos sintetizados e os metalocenos suportados foram testados na polimerização de eteno.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO INORGÂNICOS

Nos últimos anos, com o avanço da tecnologia, a procura por materiais com componentes orgânicos e inorgânicos combinados em nível molecular e nanométricos os quais possuem propriedades diferentes daquelas dos materiais que lhe deram origem tem se tornado um grande campo de pesquisa na ciência dos materiais. Essa combinação de propriedades torna estes materiais multifuncionais e lhes confere diversas possibilidades de aplicações em diferentes áreas tecnológicas. Alguns exemplos estão na química analítica como dispositivos ópticos<sup>12</sup>, na cromatografia<sup>13</sup> e na catálise<sup>14,15</sup>.

Os materiais híbridos começaram a ser utilizados pelas indústrias de tintas, onde pigmentos inorgânicos eram adicionados em misturas orgânicas. No entanto, o termo híbrido orgânico-inorgânico ainda não era mencionado na época, vindo a ter importância e a ser amplamente utilizado nos últimos 25 anos, com o desenvolvimento de ORMOSILS (silicatos organicamente modificados)<sup>16</sup>.

Tais materiais podem ser preparados de diversas maneiras: através da incorporação física dos constituintes; pela ligação química entre os componentes, na qual o componente orgânico e o inorgânico estão ligados covalentemente; e ainda pela combinação dos dois tipos de interação, química e física, entre o componente orgânico e o inorgânico<sup>16</sup>.

A nanoestrutura, o grau de organização e as propriedades relativas dos materiais híbridos orgânicos inorgânicos certamente dependem da natureza química dos seus componentes, mas também dependem da sua sinergia. Assim, um ponto chave para o projeto de um híbrido é sintonizar a natureza, a extensão, e a acessibilidade da interface interna. Dependendo da natureza das ligações e interações entre os componentes orgânico e inorgânico, estes materiais são diferenciados através de uma simples classificação:

- Classe I corresponde aos sistemas onde ambas as fases trocam somente interações fracas, como forças de van der Waals, ligações de hidrogênio, ou forças eletrostáticas.
- Na Classe II, os componentes orgânicos e inorgânicos estão ligados através de ligações químicas fortes, como ligações covalentes ou iônico-covalentes.

Os materiais da classe I são frequentemente obtidos pela simples mistura, em um solvente comum, do precursor mineral antes da hidrólise com moléculas orgânicas ou macromoléculas. Também obtém-se materiais desta classe através da formação simultânea dos dois componentes, geralmente levando à redes altamente interpenetradas. Para materiais da classe II, a formação de uma ligação química forte é requerida e um precursor hetero funcional é necessário<sup>17</sup>.

O processo sol-gel é um método atrativo de preparação de materiais híbridos, e apresenta diversas vantagens quando comparado com os métodos clássicos, já que algumas propriedades dos materiais como porosidade, teor de material orgânico e área específica podem ser controladas partindo da escolha das condições experimentais. Além disso, a síntese pode ser efetuada em condições brandas de temperatura<sup>18</sup>.

Os híbridos que apresentam como componente inorgânico a sílica, também chamados de híbridos à base de sílica, são os mais importantes, estudados e aplicados tecnologicamente<sup>19</sup>. Nesses materiais, a estabilidade térmica da rede de siloxano é combinada com a reatividade e propriedades físicas do grupo orgânico.

E, como no caso de qualquer outro material, o controle da porosidade é uma necessidade porque, dependendo da sua futura aplicação, tanto uma porosidade alta como precisa será necessária ou deverá ser evitada. No caso do material híbrido nanoestruturado com a fórmula geral  $[R(SiO_{1.5})_n]$  ( $n \geq 2$ ) tem sido demonstrado que a natureza do grupo R pode, em certos casos, impor um tipo de porosidade específica<sup>5</sup>.

## 2.2 MÉTODO SOL-GEL

O processo sol-gel é uma metodologia de preparação de materiais onde parte-se, originalmente, de precursores moleculares dispersos em uma solução de solventes orgânicos, na qual uma rede de óxido pode ser obtida via reações de polimerização. Os precursores consistem de um metal ou de um metalóide cercado por vários ligantes e podem ser divididos em duas classes dependendo da sua natureza: os precursores que não contém carbono são chamados de inorgânicos (cloretos, nitratos, sulfetos, etc) e precursores alcóxidos (OR)<sup>20,21</sup>. Os primeiros precursores usados em processos sol-gel foram sais metálicos MX<sub>n</sub>, onde um metal M está ligado a algum número n de ânions X.

Para sílicas géis, um precursor inorgânico importante foi o metasilicato de sódio Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, que também era chamado de “copo de água”, o qual reage com um ácido como HCl de acordo com reações similares à Equação 1:



Este método de síntese foi originalmente usado por Kistler para produzir o primeiro aerogel<sup>22</sup>.

A segunda geração de precursores, que agora são amplamente utilizados, são alcóxidos M(OR)<sub>n</sub>. Eles são compostos formados pela combinação de um elemento M (M = Si, Ti, Zr, Zn, Al, Sn, etc.) com um grupo alcóxido OR, onde R é um grupo alquil. Eles são característicos pela existência de uma ligação covalente polar M-O em suas moléculas. Sua transformação é levada em um solvente orgânico e água torna-se um reagente adicionado em proporções controladas. As reações sol-gel na qual eles participam são reações de hidrólise, que leva à substituição do ligante OR pelo OH, seguida da condensação<sup>22,23</sup>.

Comparado com outros elementos, silício aparece como o elemento mais conveniente na química dos materiais híbridos. Além das qualidades da rede Si-O-Si serem excelentes em termos de estabilidade térmica e química, as reações de hidrólise e condensação para alcóxidos de silício são controladas mais facilmente devido à cinética dessas reações serem mais lentas já que alcóxidos de silício não

são muito reativos. E ainda, a ligação Si-C é bastante resistente à hidrólise, portanto, precursores contendo grupos orgânicos funcionais ligados através de uma ligação estável Si-C ficam inseridos na rede inorgânica da molécula. Os grupos hidrolisáveis mais utilizados são grupos trialcoxissilil – Si(OR)<sub>3</sub> com R = Me, Et, <sup>i</sup>Pr. No entanto, grupos -SiCl<sub>3</sub> e -SiH<sub>3</sub> também tem sido estudados<sup>24,17</sup>.

No processo sol-gel ocorre uma transição do sistema sol que é uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) em um líquido para o sistema gel, sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico)<sup>25,26</sup>. A secagem por evaporação do gel em condições normais gera um gel seco, chamado xerogel, o qual sofre considerável contração no processo de secagem. A secagem dos géis em condições supercríticas, evita bastante a contração causada pela perda do solvente gerando um sólido o qual o poro ocupa uma percentagem bem alta do volume da amostra, por exemplo acima de 90%, possuem, portanto, volume e estrutura próximos ao gel original, chamado de aerogel<sup>8,22</sup>.

Tanto xerogéis como aerogéis vêm sendo utilizados como suportes na síntese de catalisadores heterogêneos. A maior vantagem do aerogel sobre o xerogel é a sua alta área específica, o que possibilita o aumento do número de sítios ativos por grama de material. No entanto, comparados com os xerogéis tradicionais, aerogéis são materiais muito recentes para o uso neste campo<sup>22</sup>.

O processo sol-gel pode ser esquematizado de acordo com a Figura 1:

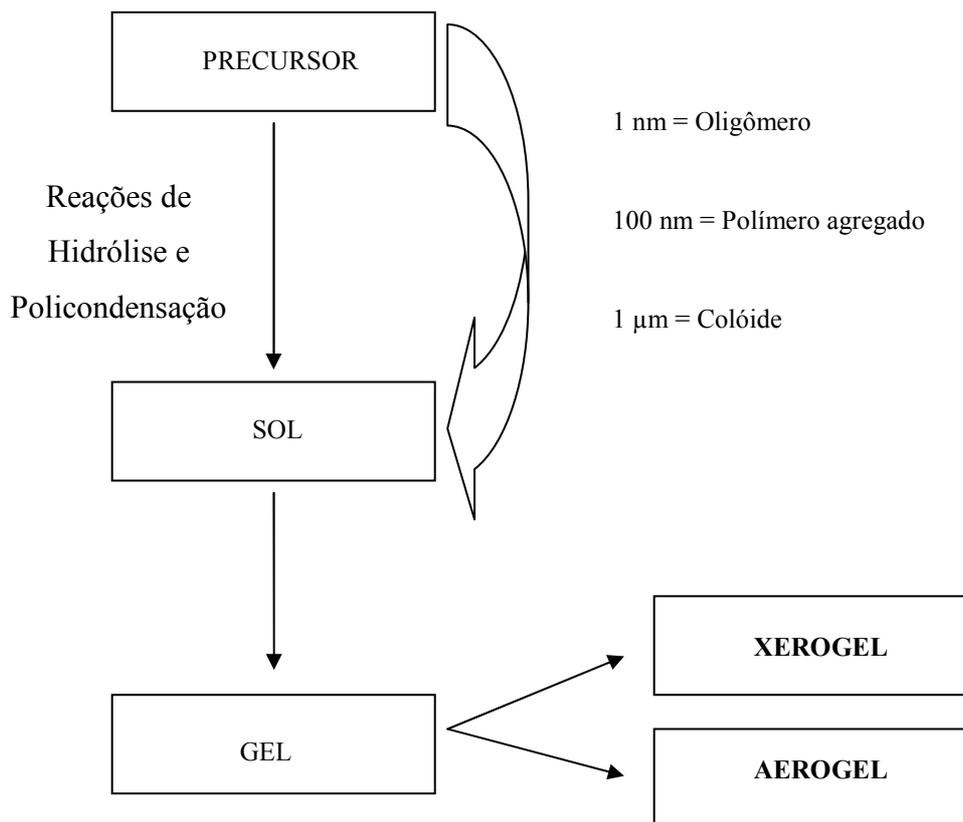


Figura 1. Representação do processo sol-gel<sup>27</sup>.

A reação de polimerização sol-gel pode ser dividida em duas etapas: hidrólise e condensação.

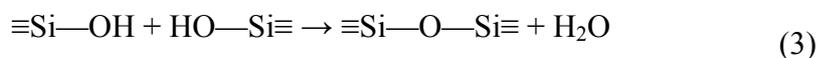
- Hidrólise do grupo alcóxido com a formação de grupos reativos do tipo silanol (Equação 2):



- A sílica hidratada interage em uma reação de condensação do grupo silanol, formando inicialmente o sol e posteriormente o gel.

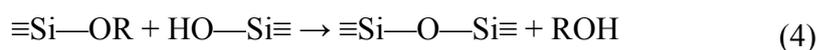
Podendo ser:

- Condensação de Água (Equação 3)



ou

- Condensação Alcoólica (Equação 4)



A escolha do grupo orgânico R é quase que ilimitada. A única condição é que o grupo seja hidroliticamente estável ou que reaja com a água de forma controlada.

Muitos parâmetros como a razão molar água:alcóxido, o pH, a temperatura e o tipo do precursor alcóxido, assim como sua concentração, influenciam na cinética das reações de hidrólise e condensação, sendo o sistema consideravelmente mais complexo do que o representado pelas equações simplificadas (2-4)<sup>28,29</sup>. Mesmo no caso dos alcóxidos, somente a primeira etapa do processo, a hidrólise, é bem conhecida, pois as reações de condensação começam antes das reações de hidrólise terminarem, e muitas reações de hidrólise e policondensação ocorrem simultaneamente<sup>26,30</sup>. A velocidade relativa dessas reações, por sua vez, influencia nas propriedades do material final.

Para promover um aumento na velocidade das reações de hidrólise e condensação, já que os alcóxidos de silício possuem uma baixa reatividade, as reações sol-gel são catalisadas. Três tipos de catalisadores podem ser utilizados: ácidos ( $\text{H}^+$ ), básicos ( $\text{OH}^-$ ) e nucleofílicos ( $\text{F}^-$ )<sup>26,28,31</sup>.

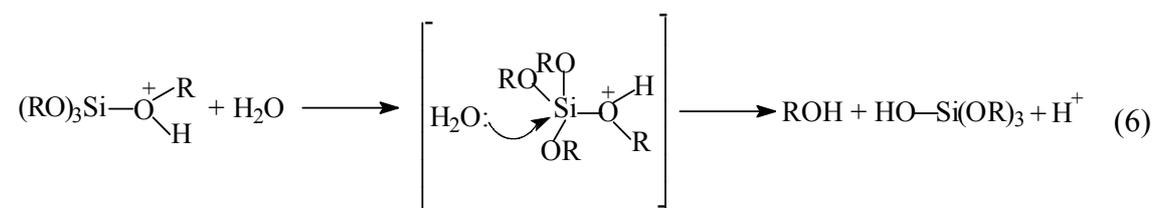
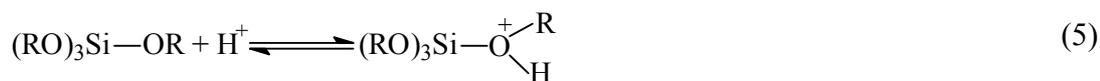
A maneira mais eficiente para a obtenção de xerogéis híbridos é através da ligação covalente dos grupos orgânicos na matriz inorgânica. A ligação Si-C é bastante resistente à hidrólise devido às propriedades específicas do silício (acidez de Lewis baixa, ligação Si-C um tanto apolar), portanto, precursores contendo grupos orgânicos funcionais ligados através de uma ligação estável Si-C ficam inseridos na rede inorgânica da molécula<sup>31</sup>.

O precursor mais utilizado para a obtenção destes xerogéis é o tetraetoxisilano (TEOS).

Organotrialcóxidos são utilizados juntamente com TEOS para minimizar os efeitos associados à baixa reticulação<sup>21</sup>. Um grupo orgânico funcional R' deve ser introduzido com organotrialcóxido, R'Si(OR)<sub>3</sub>, sendo R freqüentemente um grupo etila.

### 2.2.1 REAÇÕES DE HIDRÓLISE CATALISADA POR ÁCIDO<sup>20</sup>

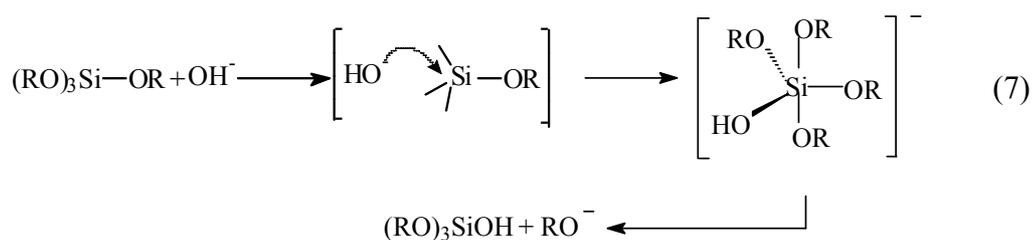
O primeiro passo é a protonação reversível do grupo alcóxido tornando-o um melhor grupo de saída (Equação 5). A substituição nucleofílica da água no silício, ocorre através da formação de um intermediário penta-coordenado (Equação 6).



*Observação:* Para simplificar a notação utilizou-se H<sup>+</sup> em substituição a H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.

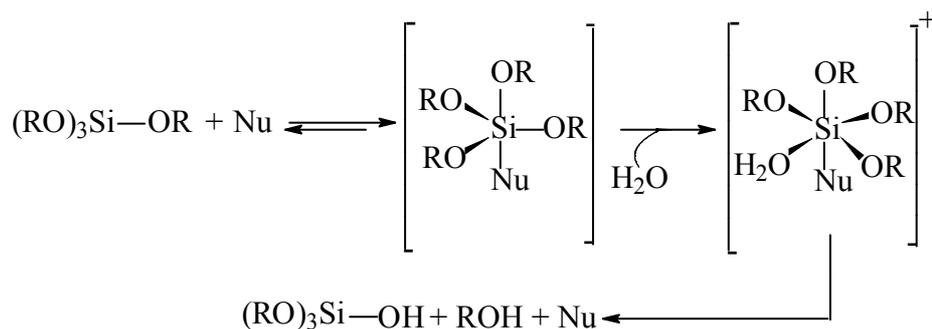
### 2.2.2 REAÇÕES DE HIDRÓLISE CATALISADA POR BASE<sup>20</sup>

A hidroxila reage com o alcóxisilano através da substituição nucleofílica via formação de um intermediário penta-coordenado e eliminação do alcóxido RO<sup>-</sup>, conforme mostrado na Equação 7. Este mecanismo tem sido questionado já que a base pode atuar como um catalisador nucleofílico (seção 2.2.3).



### 2.2.3 CATÁLISE NUCLEOFÍLICA<sup>20</sup>

O catalisador nucleofílico coordena com o alcóxisilano gerando um intermediário penta-coordenado que é mais reativo para substituições nucleofílicas com a água do que o silano tetracoordenado. A água coordena com o intermediário penta-coordenado, gerando um intermediário hexacoordenado ou um estado de transição, o qual subsequentemente origina a formação do álcool e do silanol, com a regeneração do catalisador (Equação 8). O íon hidroxila também pode atuar como um catalisador nucleofílico.



*Observação:* Para simplificar a notação utilizou-se Nu para representar o nucleófilo.

Geralmente, sílicas gel com a textura perto do gel polimérico da química orgânica são obtidas quando a taxa de hidrólise é mais rápida do que a taxa de condensação, o que requer a adição de um catalisador ácido ou de um doador de próton. Por outro lado, aceptores de próton, isto é, bases, aceleram a reação de condensação mais do que a hidrólise, o que favorece a formação de partículas coloidais de sílica mais densas e géis coloidais<sup>22</sup>.

Considerando que a acidez do silício aumenta de acordo com o tipo de ligação, na seguinte ordem: Si-OR < Si-OH < Si-OSi, o ataque ácido se dará preferencialmente ao oxigênio do alcóxido, que é mais abundante nas extremidades dos oligômeros. Portanto, a gelificação em meio ácido resultará em cadeias que se unem para formar géis poliméricos, dando origem a um material mais compacto com baixo volume de poros. No entanto, quando a gelificação é realizada em meio básico, ocorre o ataque nucleofílico no silício mais ácido, que é o mais reticulado. Isso favorece o crescimento do gel com uma morfologia mais esférica. O emprego do ânion fluoreto como catalisador pode ser utilizado tanto em meio ácido como em meio básico. No entanto, sua utilização é mais freqüente na forma de HF, pois foi observado que na forma salina, como NaF, o cátion metálico interage eletrostaticamente com os grupos alcóxidos, inibindo o processo de policondensação. As variações sobre a morfologia final do xerogel catalisado com o ânion fluoreto são pouco estudadas e são raramente encontradas na literatura<sup>19</sup>.

## 2.3 CATALISADORES METALOCÊNICOS

As poliolefinas constituem um dos maiores negócios envolvendo processos catalíticos na indústria moderna, sendo o segmento que mais cresce nas indústrias de polímeros. Este crescimento associa-se, em grande parte, aos novos catalisadores que vêm sendo desenvolvidos e que são capazes de definir a estrutura de cada polímero, influenciando diretamente nas propriedades físicas e mecânicas destes.

O sistema de componentes organometálicos compostos por um sistema de um metal de transição e um ou mais anéis aromáticos do tipo  $Cp'_2MX_2$  ( $M = Zr, Ti, Hf$ ;  $Cp'$  = geralmente ciclopentadienila,  $X = Cl, Me$ ) foi descoberto por Ernest O. Fischer e Geoffrey Wilkinson em 1952<sup>32,33</sup>. Metalocenos contendo somente um anel aromático podem ser do tipo  $CpTiCl_3$  os quais podem ser usados como eficientes catalisadores na polimerização de eteno e  $\alpha$ -olefinas, além de diversas copolimerizações<sup>34</sup>.

Catalisadores metalocenicicos têm um único tipo de sítio ativo (*single-site*), ou seja, todos seus sítios ativos são equivalentes o que gera, no polímero, uma estreita distribuição de massa molecular ( $M_w/M_n \approx 2$ ), podendo ser sua estrutura facilmente modificada. Eles são solúveis em hidrocarbonetos ou propeno líquido.

Metalocenos combinados com co-catalisadores alquil aluminoxanos convencionais usados em sistemas Ziegler são capazes de polimerizar eteno em baixíssimas atividades. Com a descoberta e aplicação da combinação do co-catalisador metilaluminoxano (MAO) com o metaloceno em 1977 foi possível melhorar a atividade<sup>35</sup>. O MAO é o co-catalisador mais utilizado, e sua estrutura volumosa (Figura 2) é o fator responsável pela alta atividade do catalisador metalocênico. Outro co-catalisador volumoso que também pode ser usado na ativação do catalisador de sítio ativo único é o perfluorfenilborato ou os boranos<sup>36</sup>.

Catalisadores metalocênicos apresentam elevadas atividade e seletividade na polimerização de olefinas<sup>37</sup>. No entanto, uma grande desvantagem deste sistema catalítico, é o seu custo que ainda é considerado muito maior do que os catalisadores Ziegler-Natta convencionais. Quando metilaluminoxano (MAO) é

usado como co-catalisador, a economia do sistema catalítico metallocênico depende mais do custo do MAO do que do custo do catalisador já que uma alta proporção de aluminoxano para metalloceno, por exemplo, da ordem de 1000 para 1 ou maior é necessária para ter alta atividade catalítica. Além disso, o uso do MAO como co-catalisador tem como outro inconveniente sua solubilidade somente nos solventes aromáticos, encontrando-se armazenado em solução de tolueno, o que é indesejável sob ponto de vista industrial devido a sua toxicidade e dificuldade em removê-los dos produtos, tornando-se ainda mais necessário um tratamento extensivo do polímero obtido de forma a remover o solvente e o alumínio indesejável.

O co-catalisador (MAO) tem vários papéis na polimerização de olefinas catalisada com metallocenos: atua como um agente alquilante para ativar o composto metallocênico através da alquilação e formação do cátion e estabiliza-o como um ânion não coordenado, além de proteger o catalisador ativado de impurezas. Uma alta concentração de MAO é necessária principalmente pelo objetivo da ativação do catalisador<sup>38</sup>.

Catalisadores metallocênicos, sendo um sistema homogêneo, podem funcionar industrialmente somente em processos em solução. Para uma aplicação eficiente dos catalisadores metallocênicos em processos modernos de polimerização (avanço na tecnologia), e para seu uso em escala industrial utilizando-se reatores fase gás ou em suspensão, estes catalisadores devem ser suportados. Além disso, em reatores em fase líquida também é conveniente usar catalisadores suportados devido à possibilidade do fenômeno de réplica, já que o suporte serve como um modelo para o crescimento da partícula polimérica<sup>2,39</sup>.

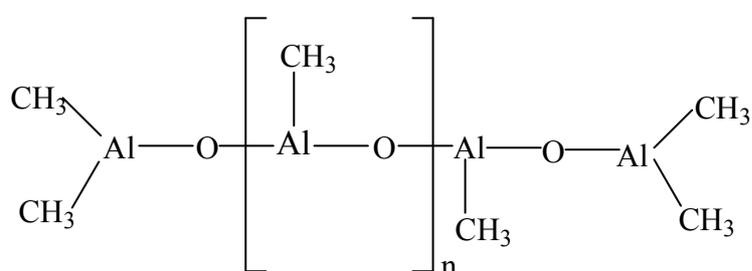


Figura 2. Estrutura do metilaluminoxano (MAO)

## 2.4 CATALISADORES METALOCÊNICOS SUPORTADOS

A heterogeneização de precursores catalíticos metallocenicos em, preferivelmente, substratos inorgânicos, é essencial para o uso destes catalisadores em um processo de escala industrial<sup>3</sup>. A utilização de sistemas suportados permite um melhor controle da morfologia dos polímeros, como tamanho da partícula e distribuição de tamanho da partícula da poliolefina, aumentam a densidade do polímero e além de evitar o enchimento do reator podem reduzir o uso de MAO<sup>40,41,42</sup>. Nos anos 80, Sinn<sup>43</sup> e Kaminsky<sup>44</sup> sugeriram a heterogeneização de catalisadores metallocênicos, e atualmente, existem diversos métodos para suportar estes complexos utilizando-se suportes poliméricos<sup>16</sup> ou inorgânicos (sílica, alumina, MgCl<sub>2</sub> e zeólitas)<sup>45,46</sup>.

Sílica porosa amorfa aparece, até agora, como o suporte mais utilizado para os metallocenos devido a sua área específica ou grande e volume de poro, além disso é quimicamente inerte, apresenta baixo custo e boas propriedades mecânicas e estabilidade quando submetidas à reações e condições de processamento<sup>3,39</sup>.

Um catalisador metallocênico suportado tipicamente consiste de um suporte, de um modificador do suporte, e de um precursor catalítico (o próprio metalloceno). O modificador do suporte geralmente compreende o co-catalisador metilaluminoxano (MAO): um funcionalizador/agente ligante também deve ser usado antes da adição do MAO<sup>47</sup>.

Geralmente, a imobilização de metallocenos solúveis tem sido realizada em diversos suportes através de, basicamente, três métodos<sup>48,49,50</sup>:

1. Tratamento da sílica com MAO ou alquilalumínio seguido da reação com o metalloceno: suporta-se primeiramente o aluminoxano e em seguida faz-se a reação entre o suporte tratado com aluminoxano e o metalloceno. Desta maneira, é possível evitar interações nocivas do metalloceno com o suporte da sílica, já que o MAO ou alquilalumínio atuam também como espaçadores<sup>51</sup>;
2. Impregnação direta do metalloceno no suporte: suporta-se primeiramente o metalloceno e em seguida faz-se a reação entre o suporte tratado com metalloceno e o aluminoxano;

3. Através do contato entre os dois componentes catalíticos, do aluminoxano e do metalloceno, em solução, onde é possível a obtenção de um metalloceno modificado que pode ser fixado posteriormente no suporte.

O último método apresenta algumas vantagens quando comparado aos primeiros, já que ele maximiza o número de centros ativos devido à ativação do metalloceno em solução ao invés de realizar o processo com o metalloceno ou com o aluminoxano imobilizados no suporte, além disso, ele diminui o tempo de preparação e diminui a quantidade de solvente requerida para o processo<sup>49</sup>.

De acordo com alguns autores, comparando-se com as polimerizações em sistemas homogêneos, o polímero produzido sobre o catalisador metalloceno suportado apresenta massas moleculares e temperaturas de fusão cristalina mais elevadas, uma média maior de peso molecular devido à redução na taxa de reações de terminações, assim como uma melhora na morfologia da partícula<sup>39</sup>. Foi observado também que metallocenos suportados produzem polímeros com baixas frações de cristalinidade<sup>52</sup>.

Existem muitas vantagens em se empregar o catalisador heterogeneizado na polimerização de olefinas. Além da possibilidade de replicação usando suportes com morfologia controlada, a facilidade de precipitação dos polímeros e sua separação mais fácil do meio reacional, a economia de solvente acaba reduzindo custos tornando o processo mais favorável do ponto de vista ambiental. Além disso, a maioria dos processos existentes utiliza processos em suspensão (*slurry*) e fase gás com catalisadores heterogêneos<sup>53</sup>.

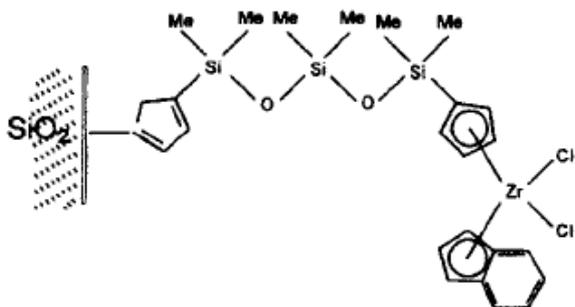
No entanto, a atividade catalítica dos sistemas metalocênicos suportados frequentemente diminui quando comparado ao sistema homogêneo<sup>54</sup>. De acordo com a literatura, essa diminuição na atividade catalítica ocorre por diversos fatores<sup>48,52,55</sup>:

- Impedimento estérico significativo ao redor dos sítios ativos causado pela grande superfície do suporte, gerando com isso, sítios ativos com taxas baixas de propagação ou mesmo restrições de acesso do monômero nos sítios ativos inibindo a propagação da cadeia;

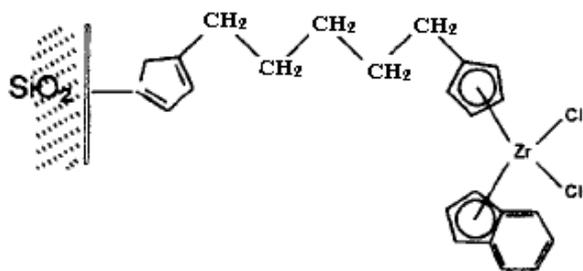
- Desativação dos sítios ativos ou produção ineficiente de sítios ativos durante o processo de imobilização no suporte;
- Inacessibilidade do complexo metalocênico ao cocatalisador (MAO), inibindo sua ativação.

No caso de sílicas, o enxerto ocorre através da reação de superfície entre os grupos silanóis e o ligante (usualmente cloro) do metaloceno. O teor de Zr enxertado depende do número e da natureza de grupos silanóis, os quais por sua vez, são determinados por um prévio tratamento térmico e químico do suporte. Além do efeito estérico causado pela própria superfície da sílica, há também o impedimento causado pela espécie enxertada o que influencia na natureza e no número de sítios ativos<sup>56</sup>.

Para aumentar a atividade e para superar o possível impedimento estérico ao redor do sítio ativo, modificadores químicos como MAO, TMA, ou espaçadores como trisiloxanos (Figura 3), pentametileno (Figura 4) ou silanos tem sido propostos para gerar espécies de superfície mais estáveis e espaçadas, já que fazem o espaçamento entre o metaloceno e o suporte evitando com isso, reações de desativação bimolecular ou impedimento estérico causado pela superfície da sílica<sup>53, 56,57</sup>.



**Figura 3.** Zirconoceno suportado em sílica e espaçado com um trisiloxano<sup>57</sup>.



**Figura 4.** Zirconoceno suportado em sílica e espaçado com um pentametileno<sup>57</sup>.

## 2.5 POLIOLEFINAS

Poliolefinas são compostos constituídos exclusivamente de carbono e hidrogênio. São termoplásticos facilmente processados e depois de usados podem ser reciclados ou gerar energia através de sua combustão, produzindo exclusivamente dióxido de carbono e água<sup>35</sup>.

A estrutura de cada polímero tem influência direta sobre a sua densidade e suas propriedades mecânicas.

Existem cinco tipos diferentes de polietileno que podem ser produzidos variando-se as condições reacionais e o sistema catalítico empregado na polimerização do eteno<sup>58</sup>. São estes:

- Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE)
- Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE)
- Polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE)
- Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE)
- Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD ou ULDPE)

A obtenção de polietileno de baixa densidade (LDPE) foi descoberta em 1930. Nesse processo, eteno é convertido via polimerização radicalar a altas pressões e temperatura, em cadeias de polietileno com uma ampla polidispersão e um grande número de ramificações de diferentes tamanhos. A utilização de catalisadores permite reduzir decisivamente a pressão e temperaturas necessárias nos processos de polimerização<sup>59</sup>.

Com a síntese do polipropileno e a redução dos custos da fabricação industrial, os plásticos começaram a ser usados em larga escala.

A descoberta de catalisadores baseados em tetracloreto de titânio e cloreto de dietilalumínio como co-catalisadores foi feita em 1953, no Instituto Max-Planck em Mülheim por Karl Ziegler, o qual polimerizou eteno sob pressão atmosférica e temperatura entre 50 a 100°C. Obteve assim, polietileno de alta densidade (HDPE)<sup>60</sup>. Logo após, no Instituto Politécnico de Milão, Natta demonstrou um sistema apropriado de catalisador capaz de polimerizar propeno em polipropileno semicristalino<sup>61</sup>. Ziegler e Natta dividiram o Premio Nobel de Química em 1963 por tais descobertas.

A maioria dos catalisadores Ziegler-Natta empregados industrialmente em reações de polimerização são baseados em sistemas heterogêneos de halogenados à base de titânio e compostos alquilalumínio ( $\text{TiCl}_3/\text{MgCl}_2$  e  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ ), apresentando centros com propriedades de polimerização diferentes o que pode resultar numa dispersão bastante ampla de pesos moleculares e distribuição de comonômeros. Os polímeros obtidos com catalisadores Ziegler-Natta apresentam uma polidispersão ( $M_w/M_n > 4$ ) mais ampla quando comparado aos polímeros obtidos com catalisador metallocênico, apresentando fácil processabilidade. Esses catalisadores necessitam de co-catalisadores do tipo alquilalumínio e são muito ativos, deixando pouco resíduo metálico, mas elevado teor de cloreto nos polímeros. A insolubilidade desses catalisadores dificulta a análise do mecanismo de polimerização e o *design* das propriedades do polímero<sup>61,62</sup>.

Metallocenos são característicos por produzirem polímeros com estreita massa molecular e distribuição de composição, o que gera diversas melhorias nas propriedades físicas, como claridade e resistência ao impacto<sup>42</sup>.

### **3 OBJETIVOS**

Obtenção dos precursores catalíticos metallocênicos empregando os xerogéis híbridos indenilpropilsílica.

#### **3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1. Sintetizar os xerogéis híbridos por policondensação simultânea dos precursores orgânicos (silanos convenientemente substituídos) com o tetraetoxisilano (TEOS) (processo sol-gel), variando-se a concentração dos precursores orgânicos adicionados, o catalisador, e o tempo reacional;
2. Avaliar as variações morfológicas resultantes das alterações nas condições de síntese;
3. Sintetizar os complexos metallocênicos empregando as sílicas híbridas;
4. Testar os novos precursores catalíticos em reações de polimerização de eteno.

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 MATERIAIS

Todas as sínteses, devido à sensibilidade do sal sódico de indeno e dos catalisadores metalocênicos suportados a impurezas como água e oxigênio, foram efetuadas sob atmosfera inerte, utilizando-se a técnica padrão de tubos Schlenk.

O gás argônio, utilizado como atmosfera inerte, procedente da White Martins, com 99,99 % de pureza foi purificado através da passagem por uma coluna de remoção de oxigênio (catalisador BASF) seguida pela passagem por uma coluna de secagem preenchida com peneira molecular (Merck, 3 Å).

Os solventes utilizados foram previamente tratados com agentes dessecantes adequados e destilados antes do uso sob atmosfera inerte de argônio. O indeno, provenientes da Merck, foi destilado antes do uso. O complexo cloreto de zircônio IV ( $ZrCl_4$ ) e o n-butil lítio (n-Buli, 2 mol/L) foram adquiridos da empresa Sigma Aldrich, o melilaluminoxano (MAO, 5,61 % em massa de Al, em tolueno), proveniente da empresa Witco e o trimetilaluminoxano (TMA) adquirida da Akzo Nobel foram usados como recebidos.

Os testes catalíticos foram efetuados com eteno com 99,99% de pureza, fornecido pela empresa White Martins. A agitação das soluções e/ou suspensões foi feita através de agitadores magnéticos.

## 4.2 SÍNTESES

### 4.2.1 SÍNTESE DO SAL SÓDICO DE INDENO, $\text{Na}[\text{C}_9\text{H}_7]\cdot\text{THF}$

O sal sódico de indeno (esquema 1A) foi sintetizado conforme descrito por Hughes na literatura<sup>63</sup>.

Para a síntese pesou-se inicialmente cerca de 2,0 g de hidreto de sódio (NaH) 60%. Sua lavagem foi efetuada duas vezes com 10 mL de tetrahidrofurano (THF), seco e destilado. A seguir pesou-se em um balão 1,0 g de NaH 100%. No balão contendo hidreto de sódio adicionou-se 10 mL de THF e gotejou-se durante uma hora uma solução com 3 mL de indeno e 20 mL de THF. Deixou-se a mistura agitando durante 15 horas, e após esse período de reação a solução foi filtrada. Ao filtrado fez-se vácuo para evaporar o solvente. Obteve-se cerca de 3,0 g de um sólido marrom claro que foi lavado com 5 mL de ciclohexano (seco e destilado), obtendo-se um rendimento de sal sódico de indeno de 60%.

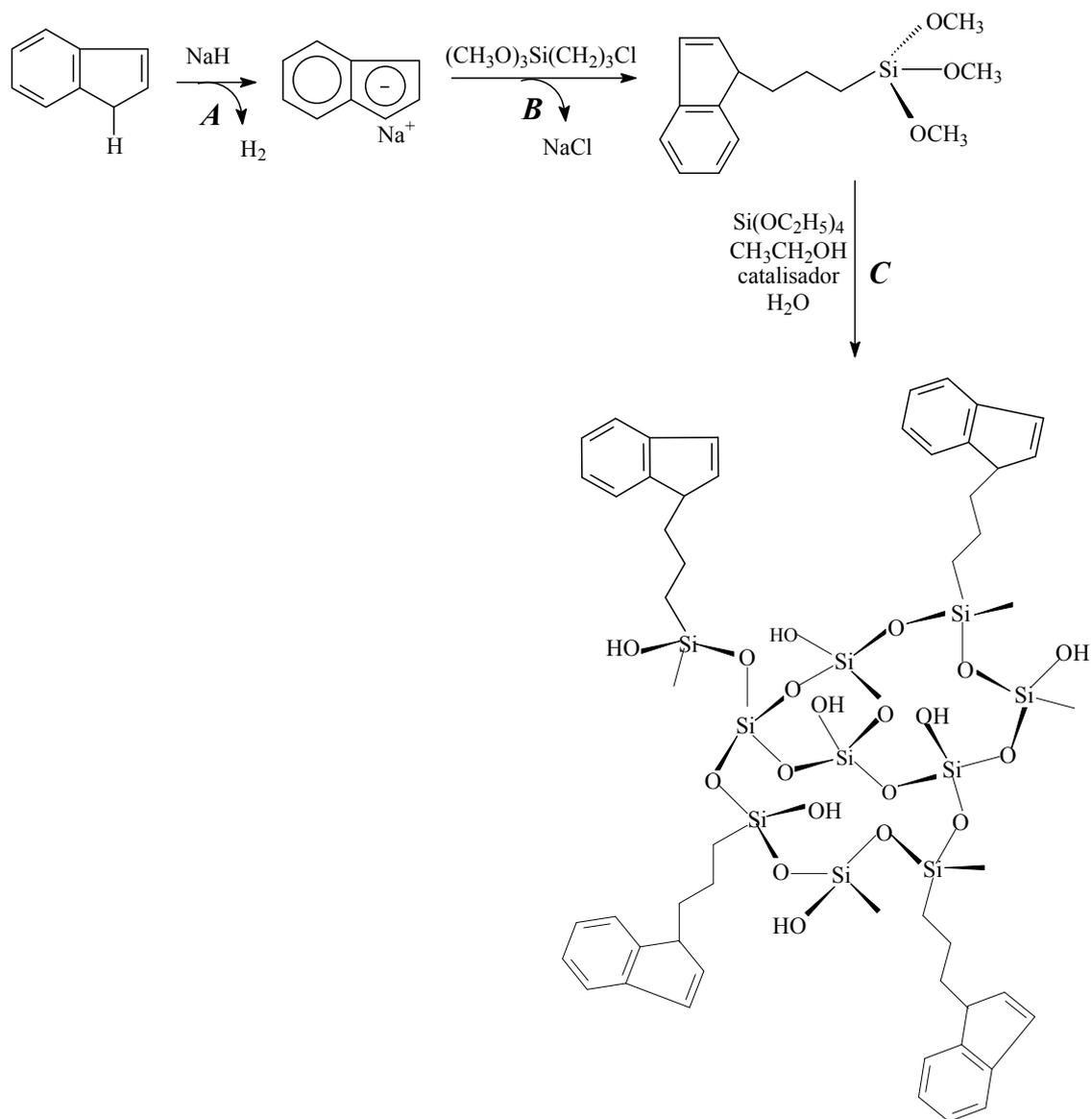
O sal foi analisado por espectroscopia de absorção ultravioleta (UV) e por análise termogravimétrica (TGA).

### 4.2.2 SÍNTESE DA SÍLICA HÍBRIDA INDENILPROPILSÍLICA

Os materiais híbridos indenilpropilsílica foram sintetizados adaptando-se as sínteses descritas na literatura<sup>18,64</sup>.

A uma solução de 1,3 g (6 mmol) do sal sódico de indeno em tolueno:THF (1:1), (10 mL), foi adicionado 3-cloropropiltrimetoxisilano (CPTMS) (1,14 mL, 6 mmol). A mistura foi agitada, sob argônio, e refluxada, variando-se o tempo de refluxo de 2, 4 ou 6 horas (esquema 1B). A mistura foi centrifugada e o sobrenadante contendo o precursor orgânico foi usado para a policondensação com tetraetoxisilano (TEOS) (10 mL, 45 mmol), em presença de etanol (10 mL), HF (40 %, 0,2 mL) ou  $\text{NH}_4\text{OH}$  (24-30%, 0,35 mL) e água (3,2 mL, 0,18 mol). A gelificação ocorre através de um processo catalítico nucleofílico (quando utilizado HF) em um pH em torno de 2, e através de um processo catalítico básico (quando utilizado  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) em um pH em torno de 11. A razão água:TEOS utilizada foi

de 4:1. De acordo com a literatura, a razão H<sub>2</sub>O/TEOS igual a 2 é teoricamente necessária para completar a hidrólise e a policondensação na formação de uma rede polimérica de sílica anidra. No entanto, ao elevar essa razão molar de 2 para 4 ocorre um aumento na porosidade e no diâmetro de poro do xerogel. Portanto, a razão molar água:TEOS tem forte influência na morfologia do material híbrido<sup>65</sup>. A mistura reacional foi agitada suavemente até ocorrer a gelificação e mantida em repouso durante 7 dias para evaporação do solvente, resultando em materiais híbridos indenilpropilsílica (esquema 1C) que foram extensivamente lavados usando-se os seguintes solventes: tolueno, tetrahidrofurano, diclorometano, etanol, água destilada e éter etílico. Esta sequência de solventes para a lavagem do xerogel é utilizada com o objetivo de eliminar todas as espécies apolares e polares que não estavam quimicamente ligadas na rede da sílica, como reagentes que não reagiram, subprodutos e matéria orgânica<sup>65</sup>. O material híbrido obtido foi separado de cada solvente por centrifugação. Os xerogéis foram secos sob vácuo a 80°C, resultando em massas de aproximadamente 4,0 g.



Esquema 1. Síntese do material híbrido indenilpropilsílica.

#### 4.2.3 SÍNTESE DO ZIRCONOCENO SUPORTADO

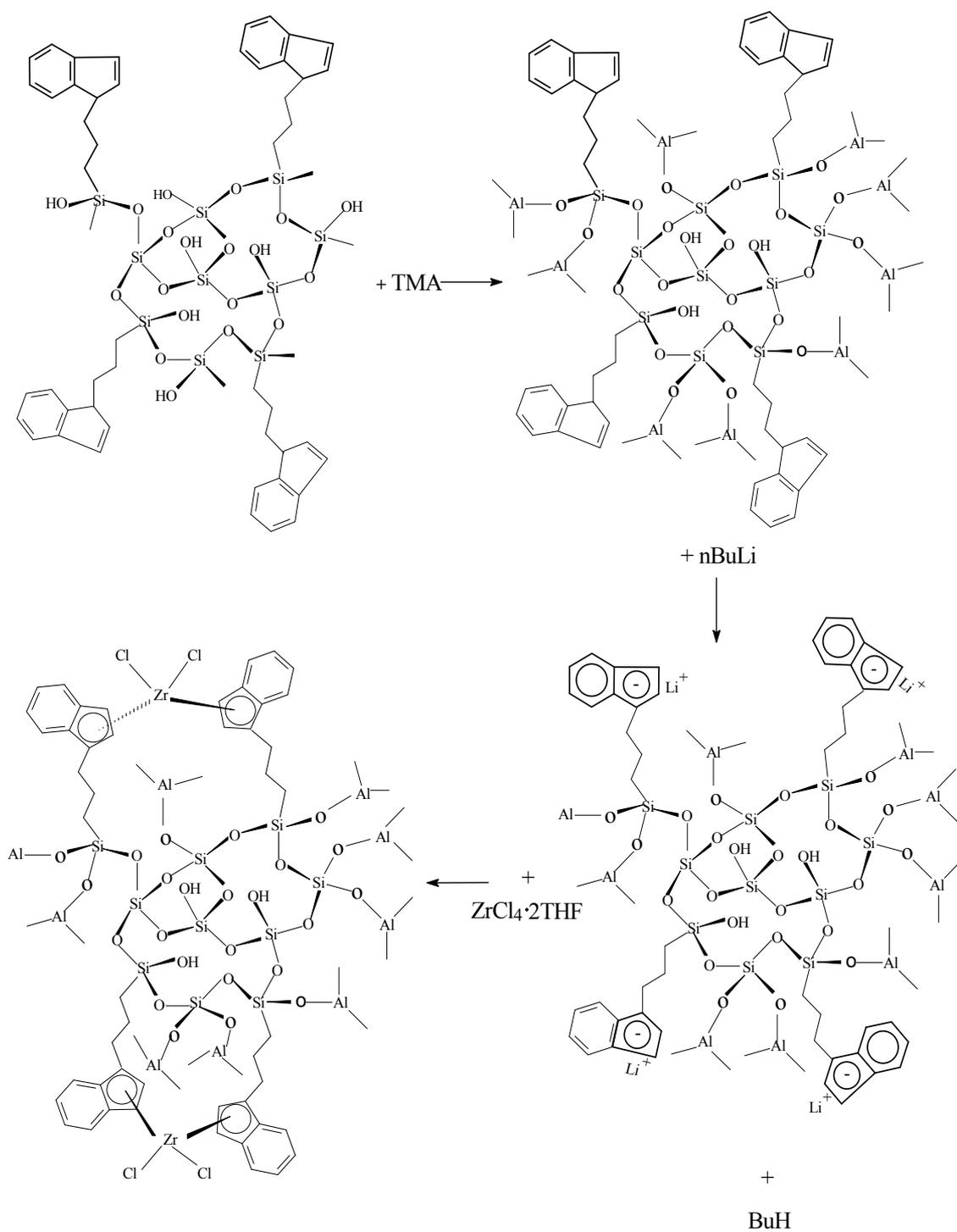
O zirconoceno foi sintetizado baseando-se em método descrito na literatura, onde é relatada a síntese de catalisadores metallocênicos usando como suporte sílicas híbridas contendo o ligante indenil obtidas através da reação entre TEOS e  $\text{Ind}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$  conforme citado na introdução<sup>11</sup>. A síntese foi adaptada para as condições do laboratório.

Primeiramente 1,0 g do xerogel sintetizado foi tratado com 10 mL de TMA em solução (1 mmol/mL), sob agitação, durante 16 horas, à temperatura ambiente. Este procedimento é feito já que a superfície da sílica contém hidroxilas que poderiam reagir com o zircônio e desativá-lo para a polimerização. A adição de TMA protege as hidroxilas presentes na superfície da sílica evitando, em grande parte, a reação destas com o zircônio. Ao sólido foi adicionado 5,0 mL de n-BuLi em solução de hexano e a mistura foi mantida em refluxo durante 8 horas à 70°C. Depois do refluxo a solução ficou sob agitação durante 18 horas, à temperatura ambiente, repetindo-se a seguir o processo a partir do refluxo com n-BuLi nas mesmas condições descritas acima. O sólido foi então lavado com 3 alíquotas de 30 mL de hexano e seco sob vácuo.

Pesou-se 1,0 g de xerogel tratado e adicionou-se 40 mL de THF, e a essa mistura foi gotejado o aducto  $ZrCl_4 \cdot 2THF$ , sintetizado como descrito na literatura<sup>66</sup>, dissolvido em 40 mL de THF. A adição do aducto foi feita em diversas razões em relação à quantidade de ligante presente no material híbrido. As razões utilizadas em mol de Zr:ligante foram variadas de 2:1, 3:1, 4:1 e 5:1.

O sólido resultante foi lavado com 3 alíquotas de 30 mL de THF e seco sob vácuo. A seguir, foi transferido para um filtro Schlenk de vidro sinterizado e lavado com 25 alíquotas de 2 mL de hexano. Para finalizar, reagiu-se o catalisador com 6 mL de MAO à temperatura ambiente para fazer a lixiviação do zircônio que não estava ligado. Analisou-se também a obtenção de um catalisador o qual não foi reagido com MAO para a lixiviação do metal. O metalloceno foi então seco sob vácuo e armazenado sob atmosfera inerte.

As reações que ocorrem até a etapa de adição do zircônio estão representadas no Esquema 2.



Esquema 2. Síntese do zirconoceno suportado na sílica híbrida.

### **4.3 EQUIPAMENTOS E MÉTODOS DE ANÁLISE**

A caracterização dos materiais híbridos foi feita através da utilização das técnicas de análise elementar (CHN), análise termogravimétrica (TGA), difração de raios X (XRD), microscopia eletrônica de varredura (MEV), e isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio empregando-se as técnicas de BET<sup>67,68</sup> para o cálculo da área específica.

O sal foi analisado por espectroscopia de absorção ultravioleta (UV) e análise termogravimétrica (TGA).

O teor de zircônio no catalisador foi determinado por espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS).

Os polímeros foram analisados por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e por análise termogravimétrica (TGA).

#### **4.3.1 ANÁLISE ELEMENTAR (CHN)**

A análise elementar foi efetuada no equipamento Perkin Elmer M CHN, Modelo 2400.

Sabendo-se a estrutura molecular da fase orgânica, através da análise elementar foi possível calcular as concentrações de ligante presente nos materiais híbridos, pois a técnica fornece os percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio contidos na amostra.

#### **4.3.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)**

Na análise termogravimétrica (TGA), o parâmetro medido é a perda de massa, isto é, utiliza-se uma termobalança que detecta a perda de massa que ocorre na amostra em função de uma variação de temperatura ou tempo (a T constante)<sup>69</sup>.

As análises termogravimétricas foram realizadas no instrumento TGA Q50 V6.4 Build 193, fabricado pela TA Instruments. As massas pesadas das amostras foram entre 8,0 e 13,0 mg. Foi utilizada uma velocidade de 10°C/min para o aquecimento da amostra de 30°C à 1000°C, para os materiais híbridos e aquecimento de 30°C à 600°C para os polímeros, sob fluxo de nitrogênio.

### **4.3.3 ÁREA ESPECÍFICA**

Em 1938, Brunauer, Emmet e Teller desenvolveram uma equação que descreve as isotermas de adsorção física de gases, chamada de BET<sup>67</sup>. Este método é importante por permitir a determinação da área específica de adsorventes e catalisadores. A área específica de um sólido é determinada pela quantidade de um adsorvato necessária para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente<sup>68</sup>. Os adsorvatos, normalmente usados para esse fim são gases como nitrogênio, hélio e argônio. Os volumes de microporos e de mesoporos são obtidos pelo método-*t* e método BJH, respectivamente.

As isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> foram efetuadas no equipamento TriStar II 3020, com adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K e a área superficial foi determinada pelo método BET. As amostras foram submetidas a um pré-tratamento térmico à 80°C e à 135°C.

### **4.3.4 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO ULTRAVIOLETA (UV)**

A análise por espectroscopia na região do ultravioleta foi efetuada no equipamento Varian modelo Cary 100 para o indeno, utilizando-se THF como solvente em uma célula de quartzo, e para o sal de indeno dissolvido em THF sob atmosfera inerte.

#### **4.3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)**

As imagens das sílicas funcionalizadas com indeno foram obtidas no microscópio eletrônico de varredura JSM 6060, utilizando-se uma voltagem de 10 kV.

Para a análise, as amostras, em forma de pó, foram fixadas na superfície de um porta amostra sobre uma fita de carbono dupla face e em seguida foram metalizadas com ouro.

#### **4.3.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (XRD)**

A análise de difração de raios X foi efetuada para o suporte híbrido no laboratório de Difractometria de Raios X do Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica da UFRGS. O equipamento utilizado foi o DIFRAKTOMETER modelo Siemens D500 com radiações de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ).

#### **4.3.7 ESPECTROSCOPIA DE RETROESPALHAMENTO RUTHERFORD (RBS)**

A técnica de espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS) possibilita a identificação da composição química de um material. A técnica consiste em direcionar um feixe de íons energéticos diretamente no sólido a ser investigado. Os íons colidem elasticamente com átomos da rede dentro da amostra e são retroespalhados em um detector adequado o qual conta o número de partículas espalhadas e mede suas energias<sup>70</sup>.

A análise foi realizada no laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS utilizando-se o acelerador TANDETRON de 3 MV (*High Voltage Engineering Europe*). O feixe utilizado foi de Hélio (He), com energia de 2 MeV com corrente na ordem de 40 nA.

#### 4.3.8 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é utilizada para medir a capacidade calorífica específica e variações entálpicas de uma amostra.

As análises para determinar a temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) e o grau de cristalinidade ( $\chi_c$ ) dos polímeros obtidos foram realizadas no calorímetro diferencial de varredura modelo DSC-2100, fabricado pela TA Instruments.

O programa de aquecimento adotado consistiu em aquecer as amostras de 40°C a 180°C mantendo-as nessa temperatura durante 5 minutos, em seguida a amostra foi resfriada até 40°C e novamente aquecida até 180°C, sendo novamente resfriada até 40°C. Utilizou-se uma taxa de aquecimento de 10°/min, sob fluxo de nitrogênio (60 mL/min). São realizados dois ciclos de aquecimento/resfriamento já que o primeiro ciclo tem como objetivo apagar toda a história térmica da amostra, o segundo ciclo é usado então para determinar a temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) e a cristalinidade ( $\chi_c$ ).

#### 4.4 TESTES CATALÍTICOS

Os catalisadores suportados foram testados na polimerização de eteno em um reator Parr de aço inox com capacidade de 450 mL, equipado com um agitador mecânico e uma manta externa de aquecimento que regula a temperatura desejada, a temperatura é observada através de um termostato conectado ao sistema. O reator possui entradas para argônio e eteno, e pode ser visualizado na Figura 5. Em todos os experimentos utilizou-se um volume de 100 mL de tolueno, sendo que 85 mL foram adicionados com o co-catalisador, em razões Al/Zr variadas, e os 15 mL de solvente restantes foram adicionados com o catalisador.

Primeiramente o reator foi purgado com argônio para garantir a saída do ar. Em seguida, 85 mL de tolueno e a quantidade necessária de co-catalisador (MAO) para cada experimento foram adicionadas. O solvente e o co-catalisador, juntamente com o eteno, adicionado a uma pressão de 5 ou 10 atm, ficaram em contato até atingirem a temperatura desejada, que foi variada utilizando-se 60, 70 ou 80°C. O reator foi despressurizado e a adição de uma quantidade de massa do

sistema catalítico variada equivalente a cerca de 0,02 e 0,05 mmol de zircônio foi feita sob argônio em suspensão em 15 mL de tolueno. A pressão de eteno na polimerização foi variada, utilizando-se 5 ou 10 atm de eteno durante 0,5 ou 1 hora, posteriormente adicionou-se etanol acidificado (HCl 5 %). Os produtos foram filtrados e lavados com água destilada e etanol, e a seguir foram secos sob vácuo à aproximadamente 40°C.

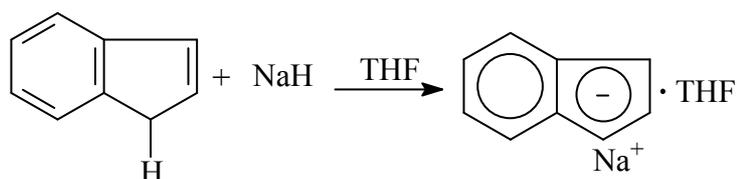


Figura 5. Reator Parr utilizado nas reações de polimerização.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 SAL SÓDICO DE INDENO

Após a obtenção do sal sódico de indeno em THF (Esquema 3), realizou-se a análise do sal por espectroscopia UV e comparou-se com o indeno puro.



**Esquema 3.** Síntese do sal sódico de indeno.

Foi possível observar duas bandas para o sal de indeno ( $\lambda = 284$  nm e  $\lambda = 355$  nm). A primeira banda sugere que ainda restou uma pequena quantidade de indeno puro, pois para este observou-se apenas uma banda, em  $\lambda = 282$  nm. Através da segunda banda, observa-se que ocorre um deslocamento batocrômico quando o sal de indeno é comparado com o indeno puro. O sal de indeno, por ser completamente conjugado absorve em comprimentos de onda mais elevados do que o indeno, que possui somente um anel aromático conjugado a uma ligação dupla (Figura 6).

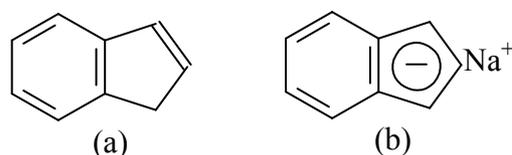


Figura 6. (a) Indeno; (b) Sal sódico de indeno.

Na análise termogravimétrica (TGA), observa-se que o sal de indeno se decompõe por volta de 800 °C, enquanto que o indeno se decompõe em temperaturas inferiores, a cerca de 180 °C (Figura 7). Isto ocorre, provavelmente pelo fato de que, o sal de indeno, é completamente aromático e, além disso, possui uma ligação iônica, sendo muito mais estável.

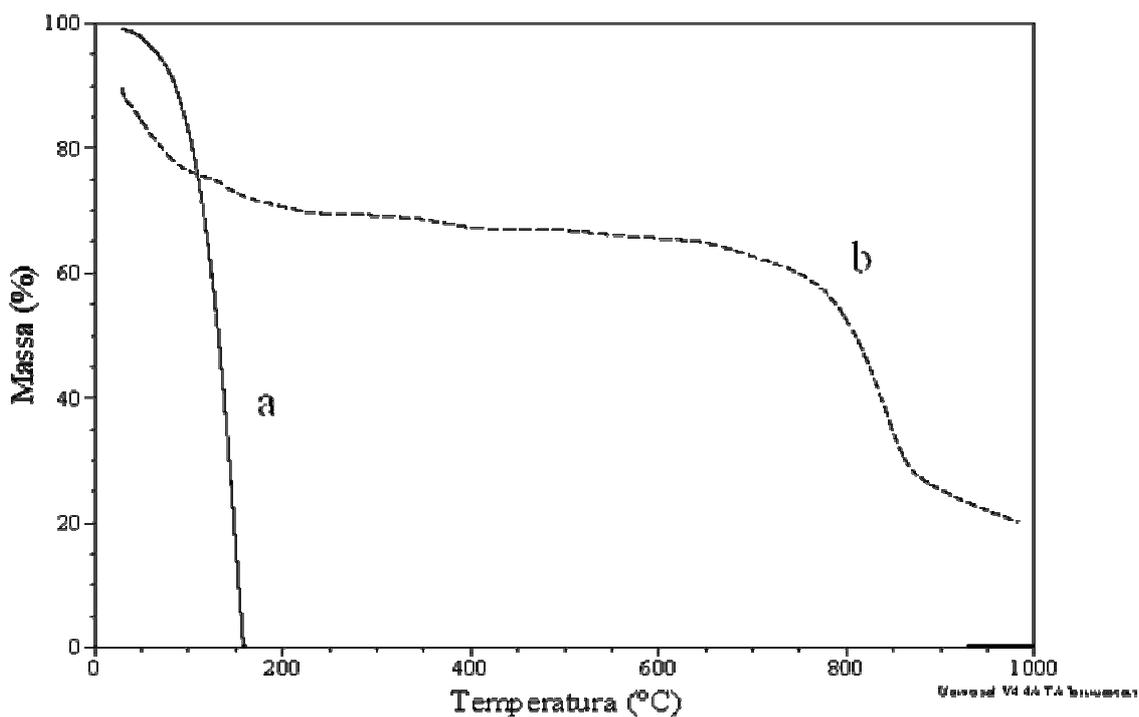


Figura 7. Análise Termogravimétrica (TGA) do indeno (a) e do sal sódico de indeno (b).

## 5.2 MATERIAIS HÍBRIDOS INDENILPROPILSÍLICA

A síntese dos materiais híbridos foi realizada utilizando-se dois catalisadores diferentes, ácido fluorídrico (HF) ou hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH), representados por F<sup>-</sup> e OH<sup>-</sup> respectivamente, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Síntese dos xerogéis e concentrações de material orgânico<sup>a</sup>.

M.H. <sup>b</sup>	t <sub>refluxo</sub> (h)	Cat.	m <sub>M.H.</sub> (g)	C <sub>(CHN)</sub> (%) <sup>c</sup>	Ligante <sup>d</sup> (%)	Incorporação (%)	Ligante/SiO <sub>2</sub> (mmol/g)
<b>1</b>	2	F <sup>-</sup>	4,15	10,25	11	50	0,71
<b>2</b>	2	F <sup>-</sup>	4,14	10,33	11	52	0,72
<b>3</b>	4	F <sup>-</sup>	4,58	10,25	11	54	0,71
<b>4</b>	4	F <sup>-</sup>	4,48	10,39	11	54	0,72
<b>5</b>	6	F <sup>-</sup>	4,97	10,16	11	58	0,71
<b>6</b>	6	F <sup>-</sup>	4,52	12,53	14	66	0,87
<b>7</b>	2	OH <sup>-</sup>	3,93	11,94	13	54	0,83
<b>8</b>	2	OH <sup>-</sup>	3,85	12,44	14	56	0,86
<b>9</b>	4	OH <sup>-</sup>	4,18	12,57	14	62	0,87
<b>10</b>	4	OH <sup>-</sup>	4,17	12,06	13	65	0,84
<b>11</b>	6	OH <sup>-</sup>	3,78	13,83	15	61	0,96
<b>12</b>	6	OH <sup>-</sup>	4,17	11,79	13	66	0,82
<b>13</b>	6	OH <sup>-</sup>	4,28	19,76	22	59	1,37

<sup>a</sup> Condições reacionais:

**1-6:** 6 mmol de sal sódico de indeno, 6 mmol de CPTMS, 45 mmol de TEOS e 4 mmol de HF;

**7-12:** 6 mmol de sal sódico de indeno, 6 mmol de CPTMS, 45 mmol de TEOS e 4 mmol de NH<sub>4</sub>OH;

**13:** 10 mmol de sal sódico de indeno, 10 mmol de CPTMS, 45 mmol de TEOS e 4 mmol de NH<sub>4</sub>OH;

<sup>b</sup> M.H.: Material Híbrido sintetizado

<sup>c</sup> % de carbono medido por análise elementar.

<sup>d</sup> Ligante: Indeno + propil (C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>)

A Tabela 1 mostra as condições de síntese para os materiais híbridos (M.H.), a massa final de produto obtido, a porcentagem de carbono obtida por análise elementar (CHN), assim como o teor de precursor orgânico incorporado na sílica. Foi acrescentado na tabela um xerogel sintetizado nas mesmas condições já descritas, porém com 10 mmol de sal sódico de indeno ao invés de 6 mmol.

Para o cálculo da porcentagem de ligante nas amostras obtidas, considerou-se a proporção ponderal teórica de carbono presente no ligante que é de 92,3%. A

partir do teor de carbono obtido pela análise elementar, calculou-se a porcentagem de ligante real nas amostras através da Equação 9.

$$\% \text{ Lig.} = \frac{\% C_{(\text{CHN})x100}}{92,3\%} \quad (9)$$

onde  $\% C_{(\text{CHN})}$  é o teor de carbono na amostra determinado pela análise elementar.

A partir do cálculo do percentual de ligante foi possível calcular a quantidade de massa deste presente no xerogel e, a razão dessa massa (massa final de ligante) calculada pela de sal inicial (massa inicial) fornece a porcentagem de incorporação de material orgânico na sílica.

Observa-se que a síntese tem uma excelente reprodutibilidade com elevado teor de precursor orgânico incorporado.

O tempo reacional não tem uma influência significativa na quantidade de incorporação, obtendo-se altos teores já com 2 horas de refluxo, sendo desnecessário tempo adicional. Uma maior quantidade de sal adicionado (material híbrido **13**) não apresenta diferença significativa no percentual de incorporação, porém, como foi adicionado mais ligante, temos um xerogel com maior quantidade de material orgânico.

Ao realizar a análise termogravimétrica observou-se o mesmo perfil para todas as amostras, apresentando três regiões de perda de massa. As análises de dois xerogéis produzidos com o mesmo tempo de refluxo e diferentes catalisadores (amostra **1** e **7**) estão representadas na Figura 8.

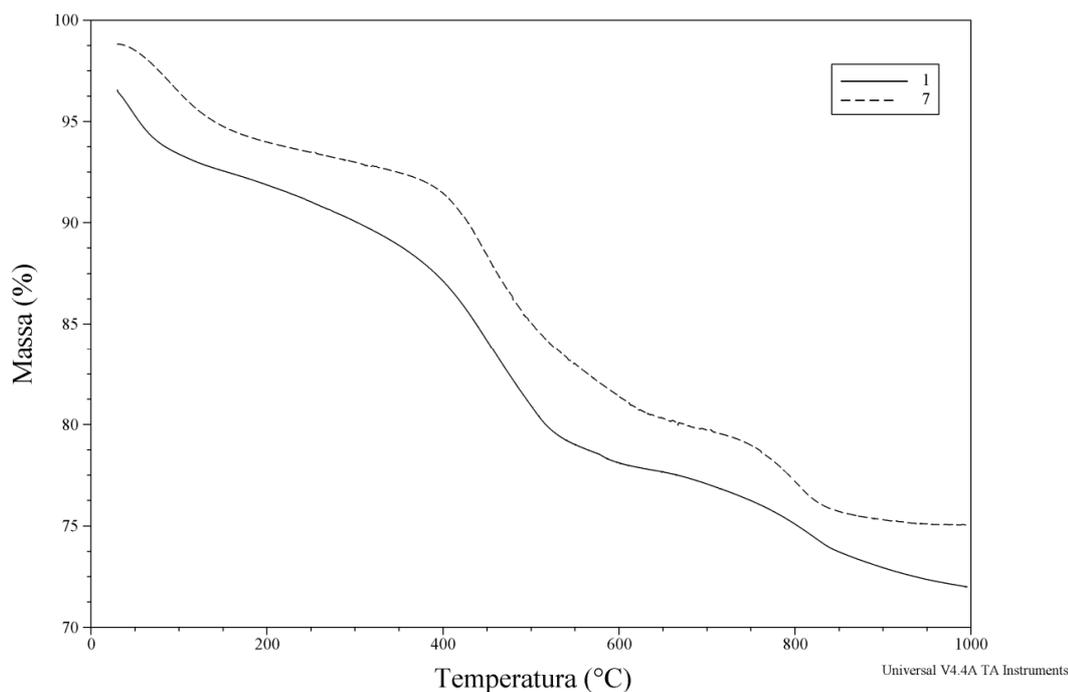


Figura 8. Termograma dos materiais híbridos 1 e 7.  
 1: 2h de refluxo, catalisador HF; 7: 2h de refluxo, catalisador NH<sub>4</sub>OH.

A perda de massa que ocorre a partir de 30 até 150 °C é atribuída à quantidade de água fisissorvida assim como de solventes na superfície da sílica<sup>11,71</sup>.

A grande perda de massa entre 350 e 650°C é atribuída à decomposição dos grupos orgânicos incorporados ao material, e finalmente, a cerca de 800°C ocorre a decomposição do sal de indeno encapsulado remanescente no poros da sílica (confirmado pela análise termogravimétrica do sal puro apresentado na Figura 7b). Observa-se uma constante perda de massa devido à desidroxilação da superfície da sílica que ocorre durante toda a análise.

A maior estabilidade da fase orgânica, visto que o indeno se decompõe em 180°C, pode ser justificada pela ligação covalente dos grupos indenil na superfície da sílica.

Os cálculos de incorporação de material orgânico na sílica também foram realizados a partir do percentual de perda de massa em torno de 570°C pela análise termogravimétrica obtendo-se resultados comparáveis àqueles realizados pela análise elementar (CHN) discutidos anteriormente.

A análise de difração de raios X dos xerogéis mostrou um pico amplo em  $2\theta$  entre  $18,9$  e  $22^\circ$ , o que sugere que os materiais híbridos estão em um estado amorfo<sup>72</sup>.

A morfologia dos xerogéis, analisadas por MEV, depende fortemente da escolha do catalisador, mas não se modifica com o aumento do tempo reacional. As imagens das amostras **1** e **6** (Figura 9) e das amostras **7** e **12** (Figura 10) mostram que os xerogéis obtidos com catalisador nucleofílico (HF) apresentam uma morfologia irregular, já que as partículas têm diferentes tamanhos e formas, por outro lado, os xerogéis obtidos por catalisador básico ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) apresentam uma morfologia com tamanhos e formas de partículas mais homogêneas.

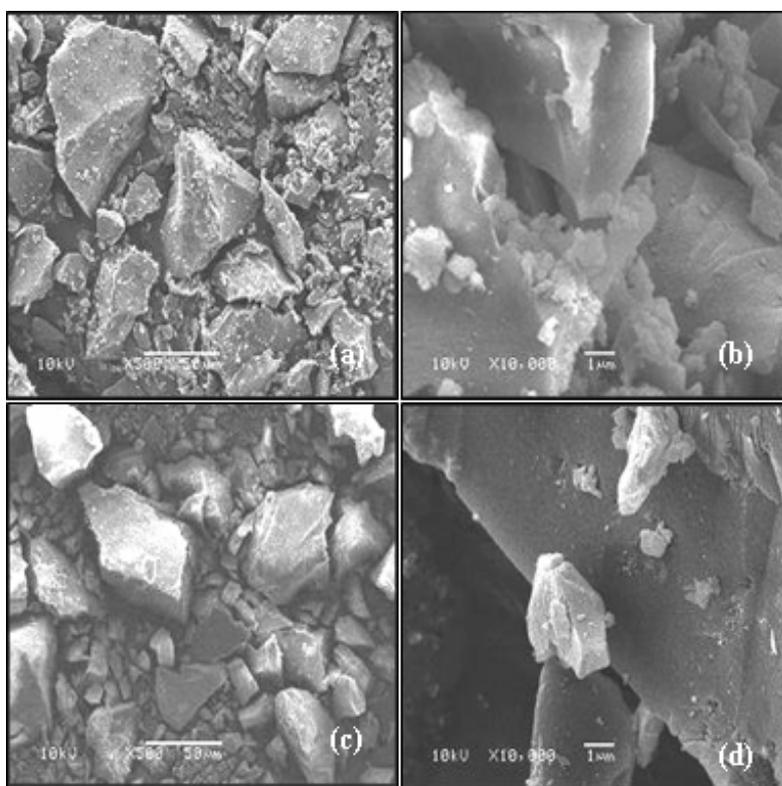


Figura 9. Microscopias do xerogel 1 (a) ampliação 500X , (b) ampliação 10000X; e do xerogel 6 (c) ampliação 500X, (d) ampliação 10000X.

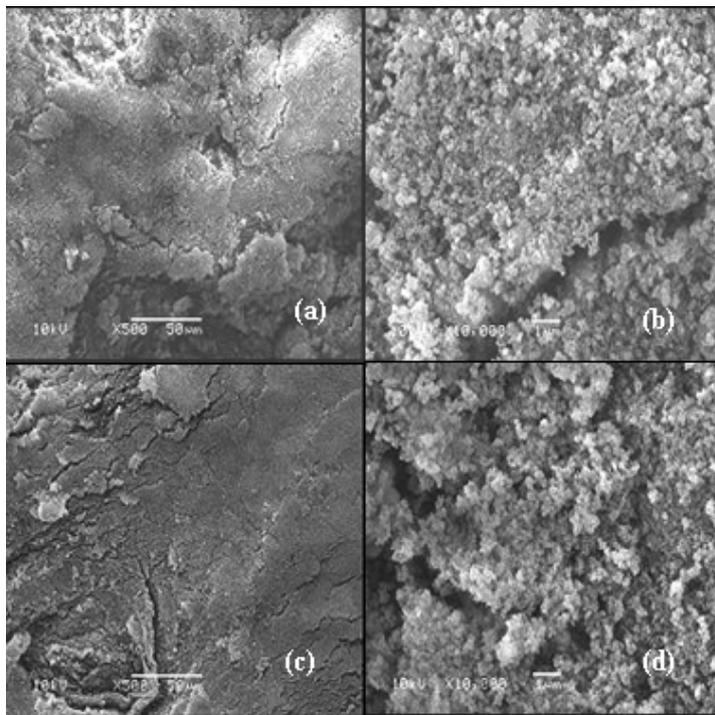


Figura 10. Microscopias do xerogel 7 (a) ampliação 500X, (b) ampliação 10000X; e do xerogel 12, (c) ampliação 500X, (d) ampliação 10000X.

A área específica (A.E.) dos xerogéis foi determinada pelo método BET. Esses resultados, juntamente com o volume de poro dos xerogéis **2, 4, 6, 8, 9 e 12** estão representados na Tabela 2.

Tabela 2. Valores de área específica e volume de poros dos materiais híbridos (M.H.)<sup>a</sup>.

M.H.	Cat.	t <sub>refluxo</sub> (h)	Ligante (%) <sup>c</sup>	A.E. (m <sup>2</sup> /g) <sup>c</sup>	V.m. (cm <sup>3</sup> /g) <sup>d</sup>	V.M. (cm <sup>3</sup> /g) <sup>e</sup>
<b>2</b>	F <sup>-</sup>	2	11,0	110	0,0	0,06
<b>4</b>	F <sup>-</sup>	4	11,0	230	0,0	0,15
<b>6</b>	F <sup>-</sup>	6	14,0	334	0,0	0,30
<b>8</b>	OH <sup>-</sup>	2	14,0	36,0	0,0	0,17
<b>9</b>	OH <sup>-</sup>	4	14,0	44,0	0,0	0,09
<b>12</b>	OH <sup>-</sup>	6	13,0	86,0	0,0	0,26

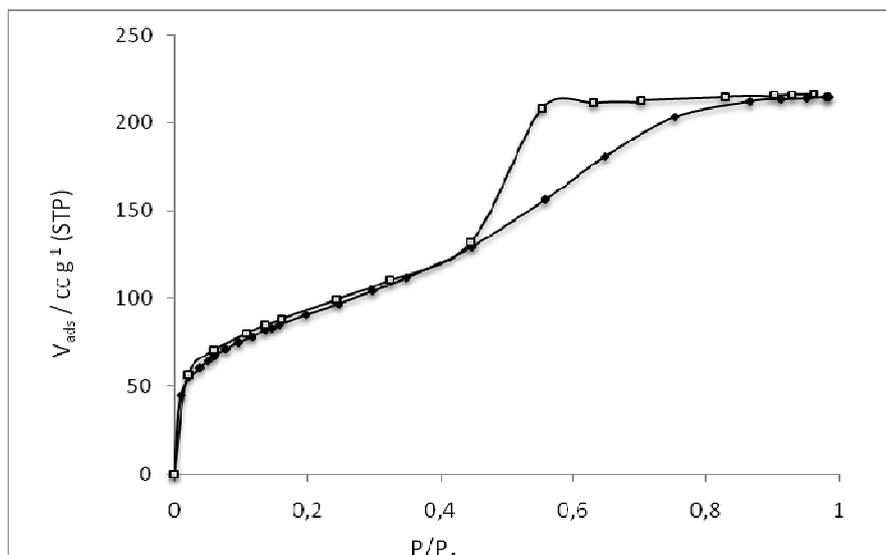
<sup>a</sup> Condições reacionais:

**2, 4 e 6:** 6 mmol de sal sódico de indeno, 6 mmol de CPTMS, 45 mmol de TEOS e 4 mmol de HF;  
**8, 9 e 12:** 6 mmol de sal sódico de indeno, 6 mmol de CPTMS, 45 mmol de TEOS e 4 mmol de NH<sub>4</sub>OH;

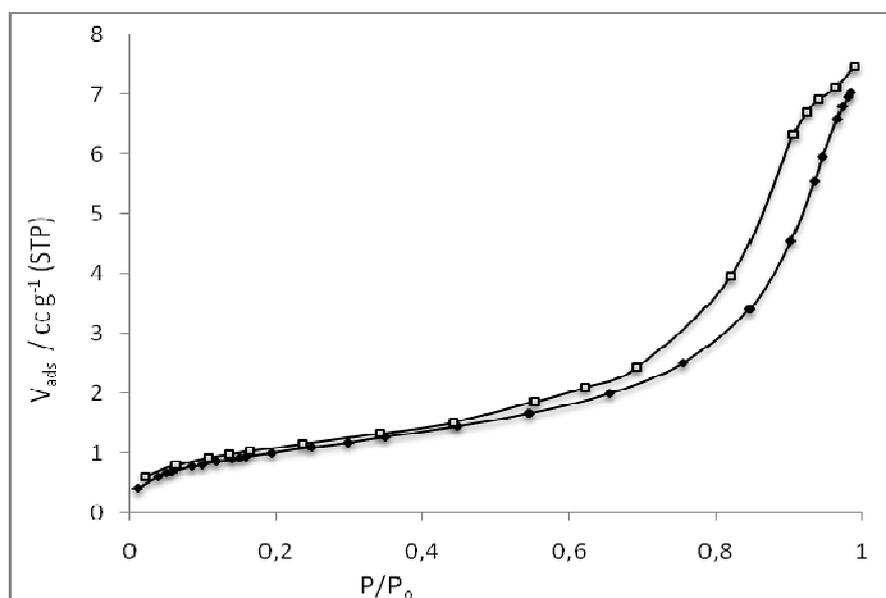
<sup>b</sup> calculado por CHN; <sup>c</sup> método BET; <sup>d</sup> método-*t* (*t-method*); <sup>e</sup> método BJH.

A.E.: Área específica; V.m.: volume de microporos; V.M.: Volume de mesoporos

Pela análise de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> observa-se que os materiais obtidos com catalisador fluorídrico apresentam áreas específicas mais elevadas quando comparados com os materiais obtidos por catálise básica. Com o aumento do tempo de refluxo, obteve-se também um aumento na área específica dos materiais para ambos os tipos de catálise utilizada. Esse fato pode ser atribuído ao aumento de formação do silano. Os xerogéis analisados mostraram ser mesoporosos, o que pode ser confirmado por suas isotermas (Figura 11 e Figura 12).



**Figura 11.** Isotherma de adsorção (—●—) – dessorção (—□—) de nitrogênio para o material híbrido **6**, obtido com catalisador HF e 6 horas de tempo de refluxo.



**Figura 12.** Isotherma de adsorção (—●—) – dessorção (—□—) de nitrogênio para o xerogel **12**, obtido com catalisador  $\text{NH}_4\text{OH}$  e 6 horas de tempo de refluxo.

Várias são as formas de isotermas conhecidas até hoje, porém, todas são variações de seis tipos principais. Apesar da diferença entre a Figura 11 e a Figura 12, ambas se assemelham mais às isotermas do tipo IV, característica de materiais mesoporosos. No entanto, o que diferencia os materiais obtidos com catálise nucleofílica ou com catálise básica são o tipo de histerese. O fenômeno de histerese está associado à condensação capilar em estruturas mesoporosas. Verifica-se então, que a curva de adsorção não coincide com a curva de dessorção. Segundo a classificação da IUPAC é possível a identificação de quatro tipos principais de histerese, que correspondem a diferentes estruturas de poros. Os materiais obtidos com catalisador nucleofílico apresentaram histerese do tipo H2, que corresponde a uma distribuição de tamanhos e formas de poros definida, com poros em forma de “tinteiro”, com gargalo estreito e corpo largo. Os materiais obtidos com catalisador básico apresentaram histerese do tipo H1, característicos de materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme ordenados regularmente<sup>73,74</sup>.

### **5.3 ZIRCONOCENOS SUPORTADOS**

Para a síntese dos zirconocenos suportados foram utilizados os materiais híbridos obtidos inicialmente, conforme o procedimento mostrado anteriormente e ilustrado no Esquema 2.

Os catalisadores foram analisados por espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS) para determinação do teor de zircônio incorporado no catalisador e encontram-se listados na Tabela 3, que foi organizada em ordem crescente de quantidade de metal adicionada por ligante.

Tabela 3. Teor de zircônio nos catalisadores determinado por RBS<sup>a</sup>

Metaloceno	M.H.	Ligante <sup>b</sup> (%)	Zr/ligante		Zr (mmol/ g-catalisador)
			adicionado	final	
IM1 <sup>c</sup>	<b>9</b>	14	2	0,44	0,40
IM2	<b>6</b>	13	3	0,20	0,16
IM3	<b>6</b>	13	3	0,35	0,29
IM4	<b>10</b>	13	3	0,65	0,54
IM5	<b>13</b>	22	4	0,33	0,47
IM6	<b>13</b>	22	5	0,97	1,36
IM7	<b>5</b>	11	5	0,37	0,26
IM8	<b>7</b>	13	5	0,71	0,59
IM9	<b>1</b>	11	6	3,49	2,45

<sup>a</sup> Condições reacionais:

**1, 5 e 6:** 6 mmol de sal sódico de indeno, 6 mmol de CPTMS, 45 mmol de TEOS e 4 mmol de HF;  
**7, 9 e 10:** 6 mmol de sal sódico de indeno, 6 mmol de CPTMS, 45 mmol de TEOS e 4 mmol de NH<sub>4</sub>OH;

**13:** 10 mmol de sal sódico de indeno, 10 mmol de CPTMS, 45 mmol de TEOS e 4 mmol de NH<sub>4</sub>OH.

<sup>b</sup> Calculado através da % de carbono obtido por análise elementar (CHN).

<sup>c</sup> Catalisador obtido sem o procedimento de lavagem com MAO para lixiviação do metal não complexado.

M.H.: Material Híbrido.

IM: Indenil propil metaloceno

Como mostra a Tabela 3, obteve-se altos teores de metal no metaloceno suportado devido a adição de grande excesso de quantidade de aducto de zircônio na síntese do catalisador. A adição em mol de aducto de zircônio por mol de ligante (Zr/ligante) foi variada e está mostrada na tabela. Observa-se que o metaloceno IM1 foi obtido com a menor razão Zr:ligante, no entanto apresentou teor de zircônio tão elevada quanto os catalisadores obtidos com razões mais altas de metal adicionada. Isso se deve, provavelmente, ao fato de que este não foi

lavado com MAO para a lixiviação do metal que não estava ligado. Observa-se também, que não é possível prever a quantidade de zircônio que permanecerá no catalisador já que não há uma proporcionalidade do teor de metal que fica no catalisador com a quantidade de aducto adicionado na síntese. A falta de reprodutibilidade se torna mais visível quando comparamos os teores de metal entre o IM2 e o IM3. Estes catalisadores foram sintetizados utilizando-se o mesmo material híbrido e a mesma razão Zr:ligante (3:1), no entanto, foi determinado, por RBS, o dobro de teor de zircônio para o IM3 comparado com o IM2.

A diferença nos teores de metal para mesmas sínteses pode ser atribuída também às diferentes ligações que o metal pode fazer, tanto com o suporte, como com os ligantes, sugerindo que nem todo o metal presente deve estar ativo, já que pode estar fazendo ligações com os oxigênios da superfície da sílica ao invés de fazer com dois ligantes, o que torna-o inativo. De acordo com a literatura, somente cerca de 1% das espécies suportadas são efetivamente ativas na polimerização<sup>75</sup>. Uma representação de algumas formas como o metal poder estar ligado ao material híbrido pode ser visualizado na Figura 13.

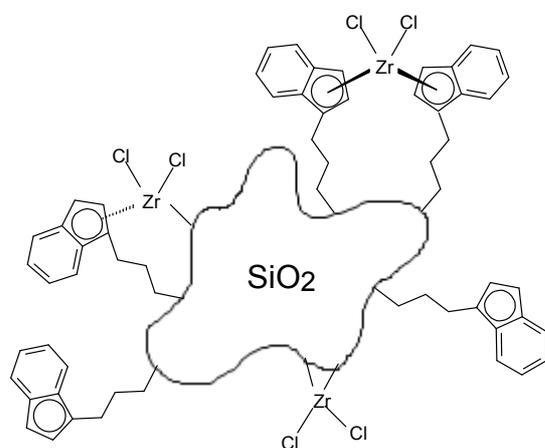


Figura 13. Diferentes maneiras do metal ligar-se ao material híbrido.

Na Figura 13 observa-se que, para gerar o centro catalítico ativo, o zircônio deve encontrar dois ligantes próximos na sílica. Ainda podem ter remanescido, mesmo com o tratamento do suporte com TMA, hidroxilas livres onde o metal pode se ligar, gerando espécies inativas para a polimerização, e ainda pode encontrar somente um ligante.

Os catalisadores foram testados na polimerização de eteno. As Tabelas de 4 à 8 mostram a produtividade da reação com as variações na pressão de eteno, na temperatura, no tempo reacional assim como na quantidade de massa de metal adicionado e concentrações de co-catalisador.

Tabela 4. Efeito da variação no tipo de catalisador e na concentração de co-catalisador sobre a atividade catalítica<sup>a</sup>.

Metaloceno	M.H. <sup>b</sup>	n <sub>Al</sub> (mol)	Al/Zr	Produtividade (kg <sub>PE</sub> /mol <sub>Zr</sub> .h)
IM8	<b>7</b>	0,005	100	5,2
IM4	<b>10</b>	0,02	400	8,2
IM1 <sup>c</sup>	<b>9</b>	0,02	400	-
IM1 <sup>c</sup>	<b>9</b>	0,04	800	5,5
IM3	<b>6</b>	0,02	400	12,3

<sup>a</sup> Condições reacionais: 0,05 mmol Zr, 70°C, 5 atm, 0,5 h.

**6:** 6 mmol de sal sódico de indeno, 6 mmol de CPTMS, 45 mmol de TEOS e 4 mmol de HF;

**7, 9 e 10:** 6 mmol de sal sódico de indeno, 6 mmol de CPTMS, 45 mmol de TEOS e 4 mmol de NH<sub>4</sub>OH;

<sup>b</sup> M.H.: Material Híbrido sintetizado.

<sup>c</sup> Catalisador obtido sem o procedimento de lavagem com MAO para lixiviação do metal não complexado.

Observa-se, pelos metallocenos IM8 e IM4, que o aumento em 4 vezes da quantidade de co-catalisador melhora a produtividade, porém esse aumento não se mostra proporcional ao aumento de MAO utilizado. Já quando se compara o mesmo aumento com o IM1, catalisador metallocênico suportado obtido sem o passo da lavagem com MAO, observa-se que ele não se apresentou ativo. Somente com um aumento em 8 vezes na quantidade de co-catalisador utilizado foi observado uma certa atividade para o IM1. No entanto, a produtividade mostrou-se semelhante e inferior, respectivamente, às obtidas utilizando-se os metallocenos lavados com MAO e com a polimerização realizada com concentrações de co-catalisador menores (comparar com o IM4 e com o IM8 respectivamente). O metalloceno suportado em um material híbrido obtido com

catalisador HF (IM3) mostrou uma produtividade significativamente superior ao mesmo catalisador suportado no material híbrido obtido com NH<sub>4</sub>OH (IM4).

Tabela 5. Efeito da variação na quantidade de catalisador do sistema na produtividade<sup>a</sup>.

Entrada	n <sub>Zr</sub> (mmol)	n <sub>Al</sub> (mol)	Al/Zr	Produtividade (kg <sub>PE</sub> /mol <sub>Zr</sub> .h)
1	0,05	0,02	400	8,2
2	0,02	0,02	1000	8,7

<sup>a</sup>Condições reacionais: IM4, 70°C, 5 atm, 0,5 h.

Observa-se, pelas entradas 1 e 2 que ao diminuir a quantidade de metal adicionado na polimerização e mantendo-se constante o volume de MAO, aumentando com isso a razão Al:Zr de 400 para 1000, não ocorre um aumento significativo na produtividade, sendo portanto, mais vantajoso a utilização da menor quantidade de razões Al/Zr, já que a razão em 1000 deve estar em excesso visto que não se observa aumento na produtividade.

Tabela 6. Efeito na variação da pressão e da temperatura sobre a atividade catalítica<sup>a</sup>.

Entrada	P (atm)	T (°C)	Produtividade (kg <sub>PE</sub> /mol <sub>Zr</sub> .h)	Produtividade/P <sub>eteno</sub> (kg <sub>PE</sub> /mol <sub>Zr</sub> .atm.h)
2	5	70	8,7	1,74
3	5	80	5,4	1,08
4	10	70	15,2	1,52
5	10	80	12,2	1,22

<sup>a</sup>Condições reacionais: IM4, 0,02 mmol Zr, 0,02 mol Al, 0,5 h, Al:Zr 1000.

Quando se compara a variação na temperatura de polimerização, para uma razão Al:Zr de 1000 e pressão de 5 e 10 atm de eteno, entradas 2 e 3 e 4 e 5 da Tabela 6 respectivamente, observa-se uma leve diminuição na produtividade com o aumento da temperatura. Enquanto que, ao aumentar a pressão de eteno de 5

para 10 atm, observa-se que a produtividade por unidade de pressão se mantém praticamente constante, já que ao dividirmos a produtividade pela pressão utilizada não se observa uma variação significativa, entradas 2 e 4 e 3 e 5.

Tabela 7. Efeito da variação da temperatura sobre a atividade catalítica<sup>a</sup>.

Entrada	Al/Zr	T (°C)	Produtividade (kg <sub>PE</sub> /mol <sub>Zr</sub> .h)
6	400	60	7,2
7	400	70	12,3

<sup>a</sup>Condições reacionais: IM3, 0,05 mmol Zr, 0,02 mol Al, 0,5 h, 5 atm Al:Zr 400.

Na Tabela 7 observa-se a variação na temperatura para o catalisador IM3, tendo em vista que para o catalisador IM4 a melhor temperatura encontrada foi de 70°C resolveu-se testar a polimerização em uma temperatura mais baixa (60°C). Constatou-se, como em alguns trabalhos descritos na literatura, uma melhor produtividade usando-se 70°C na reação de polimerização para metalocenos suportados<sup>50,75</sup>.

Tabela 8. Efeito da variação na razão Al/Zr e do tempo sobre a atividade catalítica<sup>a</sup>.

Entrada	Metaloceno	n <sub>Al</sub> (mol)	Al/Zr	tempo (h)	Produtividade (kg <sub>Pol</sub> .mol <sub>Zr</sub> <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )
8	IM6	0,02	40	0,5	2,23
9		0,02	40	1	1,72
10	IM9	0,01	20	1	2,40

<sup>a</sup>Condições reacionais: 0,5 mmol Zr, 5 atm, 70°C.

Através da Tabela 8 é possível observar que os catalisadores sintetizados possuem, ainda que baixa, uma certa produtividade em baixíssimas razões Al/Zr, o que é de grande importância, e merece destaque, devido ao alto custo do MAO. Constata-se também, que a maior produção de polímero se dá no início da reação, já que com o aumento do tempo reacional diminui a produtividade (entradas 8 e

9). Na Tabela 8 é possível visualizar, mais uma vez, que o metaloceno IM9, suportado em um material híbrido sintetizado com HF apresenta maior produtividade do que o metaloceno suportado em um material híbrido sintetizado com  $\text{NH}_4\text{OH}$ , já que com o IM9 obteve-se uma produtividade semelhante ao IM6 usando razões Al/Zr menores (entradas 9 e 10).

## 5.4 POLIETILENOS

Os polietilenos obtidos foram analisados por TGA para determinar a porcentagem de sílica remanescente no polímero e a temperatura de decomposição deste. A Figura 14 mostra a análise termogravimétrica para o polímero obtido com o metaloceno suportado IM8.

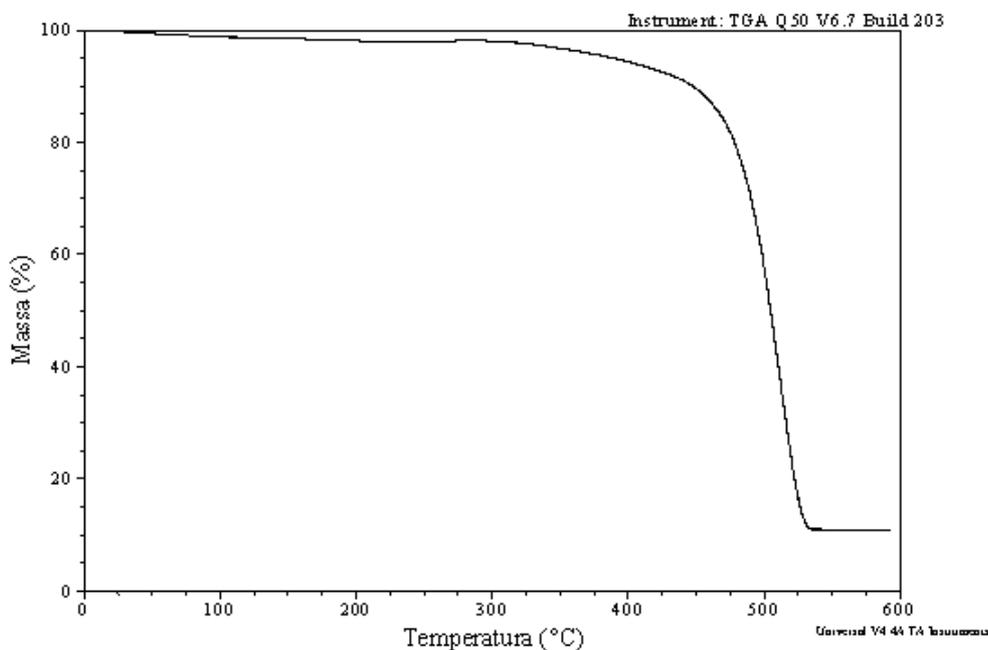


Figura 14. Termograma do polietileno obtido com o catalisador IM8.

Observa-se, pela Figura 14, que o polietileno obtido se decompõe em temperaturas superiores a  $500^\circ\text{C}$ , mais precisamente em  $512^\circ\text{C}$ . Essa elevada temperatura de decomposição do polietileno obtido sugere que a sílica reforça o polímero, deixando-o mais estável. A quantidade encontrada de sílica presente no

polímero, calculada através da porcentagem de resíduo no próprio programa do equipamento, foi em cerca de 11 %. A análise termogravimétrica para o polietileno obtido com o metalloceno suportado IM9 apresentou uma curva semelhante, porém a temperatura de decomposição do polímero se dá em uma temperatura levemente inferior a 500°C, mais precisamente em 480°C (Figura 15).

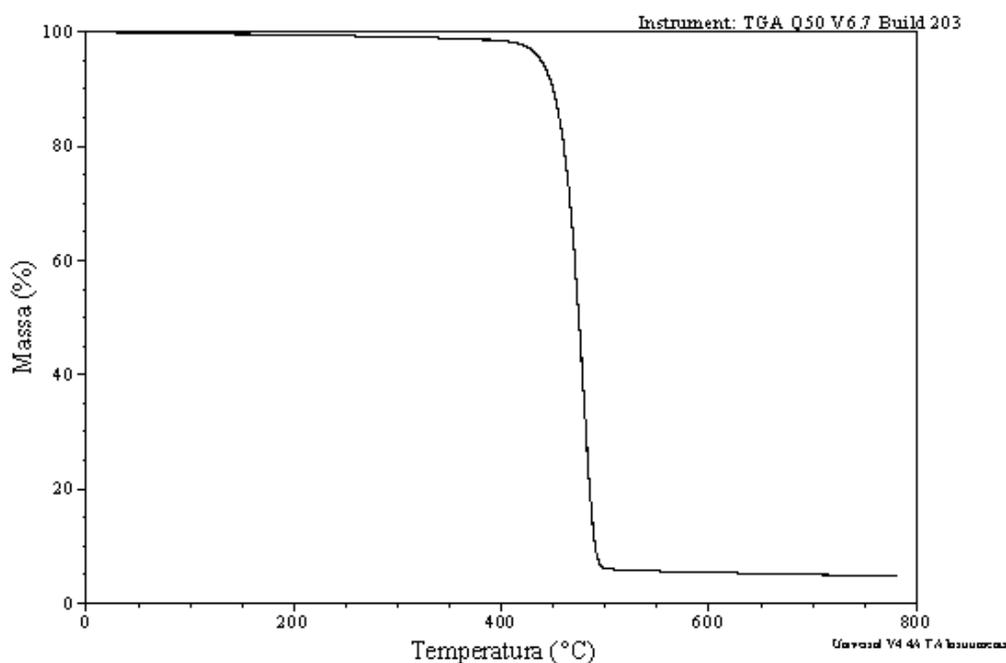


Figura 15. Termograma do polietileno obtido com o catalisador IM9.

A diminuição na temperatura de decomposição deve-se, provavelmente, a menor quantidade de sílica remanescente no polímero, em torno de 5 %.

Os polímeros obtidos também foram analisados por DSC para determinação da temperatura de fusão cristalina ( $T_m$ ) e da cristalinidade ( $\chi_c$ ), calculada diretamente no equipamento. Esses dados encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9. Temperatura de fusão cristalina e cristalinidade dos polímeros.

Metaloceno	$T_m$ (°C)	$\chi_c$ (%)
IM9	138	49
IM8	140	52

Os polímeros obtidos, como esperado para catalisadores metallocênicos suportados, apresentaram uma temperatura de fusão cristalina bem elevada, e observa-se claramente que a cristalinidade aumenta com o aumento da  $T_m$ . O aumento da  $T_m$  parece ter relação com a quantidade de sílica presente no polímero, já que se observa um aumento significativo desta temperatura no polímero com 11% de sílica remanescente (obtido com o catalisador IM8) quando comparado ao polímero com 5% de sílica (obtido com o catalisador IM9).

A dificuldade em dissolver os polímeros impossibilitou a realização de testes de viscosidade ou a caracterização da massa molecular, no entanto, as altas temperaturas de fusão cristalina dos polímeros sugerem uma alta massa molecular.

## 6 CONCLUSÃO

O método proposto para a síntese dos materiais híbridos indenilpropilsilica mostrou-se satisfatório, permitindo a obtenção de uma sílica contendo mais de 10% de ligante orgânico, o que equivale a uma incorporação de mais de 50% do substrato adicionado.

Observa-se um grande aumento na estabilidade da matéria orgânica nos materiais híbridos.

Pode-se observar que o tipo de catalisador empregado na síntese dos materiais híbridos afeta a morfologia destes.

Os materiais híbridos sintetizados mostraram-se viáveis para a síntese de zirconocenos suportados, sendo possível a obtenção de catalisadores com altos teores de metal. A viabilidade deste sistema foi comprovada através dos testes catalíticos na polimerização de eteno, tendo em vista que obteve-se polímero mesmo com baixas concentrações de co-catalisador, apresentando uma atividade já em razões Al/Zr em torno de 40.

Obteve-se melhores produtividades, nas reações de polimerização, quando o metaloceno foi suportado em um material híbrido obtido com catálise nucleofílica (HF). Os melhores resultados foram obtidos à 70 °C observando-se que o aumento da pressão não altera significativamente a produtividade. O tempo de meia hora é suficiente para obter bons resultados, e a diminuição na quantidade de metal adicionado na polimerização, mantendo-se uma razão Al/Zr = 400, não altera significativamente a produtividade do sistema, sendo preferível a utilização de menores quantidades de metal ou de razões Al/Zr.

Os polímeros obtidos apresentaram características de polietileno de alto peso molecular, possuindo temperaturas de fusão cristalina bastante elevadas.

A sílica, no polietileno obtido, atuou como um reforço, mantendo o polímero mais estável.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- <sup>1</sup> Lin, C.H.; Sheu, C.Y.; *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 1058.
- <sup>2</sup> Kaminsky, W.; *Kinetics and Catal.* **2006**, *47*, 221.
- <sup>3</sup> Covarrubias, C.; Quijada, R.; *Catalysis Communications.* **2009**, *10*, 995.
- <sup>4</sup> Tarasyuk, E.V.; Shilova, O.A.; Dubok, V.A.; Gomza, Yu.P.; Lapshin, A.E.; Kornilova, V.I.; Kuz'menko, L.N.; *Glass Phys. and Chem.* **2006**, *32*, 656.
- <sup>5</sup> Boury, B.; Corriu, J.P.; *Adv. Mater.* **2000**, *13*, 989.
- <sup>6</sup> Gay, D.S.F.; Gushikem, Y.; Moro, C.C.; Costa, T.M.H.; Benvenuti, E.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2005**, *34*, 189.
- <sup>7</sup> Deschler, U.; Kleinschmit, P.; Panster, P.; *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* **1986**, *25(3)*, 236.
- <sup>8</sup> Brusatin, G.; Innocenzi, P.; Guglielmi, M.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, *26*, 303.
- <sup>9</sup> Zrezba-Grod, I.; Mista, W.; Strek, W.; Bukowska, E.; Hermanowicz, K.; *Opt. Mat.* **2004**, *26*, 207.
- <sup>10</sup> Tarasyuk, E.V.; Shilova, O.A.; Dubok, V.A.; Gomza, Y.P.; Lapshin, A.E.; Kornilova, V.I.; Kuz'menko, L.N.; *Glass Phys. Chem.* **2006**, *32*, 656.
- <sup>11</sup> dos Santos, J.H.Z.; Ban, H.T.; Teranishi, T.; Uozumi, T.; Sano, T.; Soga, K.; *Appl. Catal. A.* **2001**, *220*, 287.
- <sup>12</sup> Kim, H.K.; Kang, S.J.; Choi, S.K.; Min, Y.H.; Yoon, C.S.; *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 779.
- <sup>13</sup> Wyndham, K. D.; O'Gara, J.E.; Walter, T.H.; Glose, K.H.; Lawrence, N.L.; Alden, B.A.; Izzo, G.S.; Hudalla, C.J.; Iraneta, P.C.; *Anal. Chem.* **2003**, *24*, 6781.
- <sup>14</sup> Kaneko, E.Y.; Pulcinelli, S.H.; da Silva V.T.; Santilli C.V.; *Appl. Catal. A.* **2002**, *235*, 71.
- <sup>15</sup> Polshettiwar, V.; Varma, R.S.; *Tetrahedron* **2008**, *64*, 4637.

- 
- <sup>16</sup> José, N.M.; Prado, L.A.S.D.; *Quím. Nova*. **2005**, *28*, 281.
- <sup>17</sup> Mammeri, F.; Le Bourhis, E.; Rozes, L.; Sanchez, C.; *J. Mat. Chem.* **2005**, *15*, 3787.
- <sup>18</sup> de Moraes, S.V.M.; Moro, C.C.; Costa, T.M.H.; Gallas, M.R.; Benvenuti, E.V.; *High Pressure Research*. **2006**, *26*, 11.
- <sup>19</sup> Benvenuti, E.V.; Moro, C.C.; Costa, T.M.H.; Gallas, M.R.; *Quím. Nova*, **2009**, *32*, 1926.
- <sup>20</sup> Corriu, R.J.P.; Leclercq, D.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **35**, **1996**, 1420.
- <sup>21</sup> Brinker, C. J.; *J. Non-Cryst. Solids*, **1988**, *100*, 31.
- <sup>22</sup> Pierre, A.C.; Pajonk, G.M.; *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4243.
- <sup>23</sup> Pomogailo, A.D.; *Colloid .J.* **2005**, *67*, 726.
- <sup>24</sup> Cerveau, G.; Corriu, R.J.P.; Framery, E.; *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3373.
- <sup>25</sup> Alfaya, A.A.S.; Kubota, L.T.; *Quím. Nova*, **2002**, *25*, 835.
- <sup>26</sup> Hiratsuka, R.S.; Santilli, C.V.; Pulcinelli, S.H.; *Quím. Nova*. **1995**, *18*, 171.
- <sup>27</sup> Boury, B. ; Corriu, R.J.P.; *Chem. Commun.* **2002**, 795.
- <sup>28</sup> Schubert, U.; Hüsing, N.; Lorenz, A.; *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 2010.
- <sup>29</sup> Hench, L.L.; West, J.K.; *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33.
- <sup>30</sup> dos Santos, J.H.Z.; Ban, H.T.; Teranishi, T.; Uozumi, T.; Sano, T.; Soga, K.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *158*, 541.
- <sup>31</sup> Wilkinson, G.; Birmingham, J.M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4281.
- <sup>32</sup> Fischer, E.O.; *Angew. Chem.* **1952**, *22*, 620.
- <sup>33</sup> Möhring, P.C.; Coville N.J.; *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 18.
- <sup>34</sup> Soga, K.; Shiono, T.; *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22*, 1503.
- <sup>35</sup> Kaminsky, W.; Laban, A.; *Applied Catalysis A: General.* **2001**, *222*, 47.
- <sup>36</sup> Kaminsky, W.; Funck, A.; Hähnsen, H.; *Dalton Trans.* **2009**, *41*, 8803.
- <sup>37</sup> Chang, M.; *Eur. Pat. Appl.* **1989**, EP 308177A1.

- 
- <sup>38</sup> Oh, J.S.; Lee, B.Y.; Park, T.H.; *Korean J. Chem. Eng.* **2004**, *21*, 110.
- <sup>39</sup> Marques, M.F.V.; Pombo, C.C.; Silva, R.A.; Conte, A.; *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 561.
- <sup>40</sup> Ernst, E.; Reussner, J.; Neissl, W.; *US Pat 5 910 463* **1995**.
- <sup>41</sup> Hammawa, H.; Mannan, T.M.; Lynch, D.T.; Wanke, S.E.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *92*, 3549.
- <sup>42</sup> Rodrigues, S.; Silveira, F.; dos Santos, J.H.Z.; Ferreira, M.L.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *216*, 19.
- <sup>43</sup> Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H.J.; Woldt, R.; *US Pat 4 404 344*, **1983**.
- <sup>44</sup> Kaminsky, W.; Hähnsen, H.; Kiilper, Woldt, R.; *US Pat 4 542 199*, **1985**.
- <sup>45</sup> Białek, M.; Czaja, K.; *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 1651.
- <sup>46</sup> Marques, M.F.V.; da Silva, O.F.C.; Coutinho, A.C.S.L.S.; de Araujo, A.S.; *Polym. Bull.* **2008**, *61*, 415.
- <sup>47</sup> Atiqullah, M.; Akhtar, M.N.; Faiz, M.; Moman, A.; Abu-Raqabah, A.H.; Khan, J.H.; Wazeer, M.I.; *Surf. Interface Anal.* **2006**, *38*, 1319.
- <sup>48</sup> Paredes, B.; Soares, J.B.P.; Grieken, R.V.; Carrero, A.; Suarez, I.; *Macromol. Symp.* **2007**, *257*, 103.
- <sup>49</sup> Bortolussi, F.; Broyer, J.P.; Spitz, R.; Boisson, C.; *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 2501.
- <sup>50</sup> Lee, D.H.; Lee, H.B.; Noh, S.K.; Song, B.K.; Hong, S.M.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *71*, 1071.
- <sup>51</sup> Bianchini, D.; Stedile, F.C.; dos Santos, J.H.Z.; *Appl. Catal., A.* **2004**, *261*, 57.
- <sup>52</sup> Silveira, F.; Alves, M.C.M.; Stedile, F.C.; Pergher, S.B.; Rigacci, A.; dos Santos, J.H.Z.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *298*, 40.
- <sup>53</sup> Britcher, L.; Rahiala, H.; Hakala, K.; Mikkola, P.; Rosenholm, J.B.; *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5713.
- <sup>54</sup> Guimarães, R.; Stedile, F.C.; dos Santos, J.H.Z.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *206*, 353.

- 
- <sup>55</sup> Chu, K.J.; Shan, C.L.P.; Soares, J.B.P.; Penlidis, A.; *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 2372.
- <sup>56</sup> Fisch, A.; Petry, C.F.; Pozebon, D.; Stedile, F.C.; Cardozo, N.S.M.; Secchi, A.R.; dos Santos, J.H.Z.; *Macromol. Symp.* **2006**, *245*, 77.
- <sup>57</sup> Lee, D.H.; Yoon, K.B.; Noh, S.K.; *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 427.
- <sup>58</sup> Coutinho, F.M.B.; Mello, I.L.; de Santa Maria, L.C.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia.* **2003**, *13*, 1.
- <sup>59</sup> Razavi, A.; *C.R. Acad. Sci., Ser. Ilc: Chim.* **2000**, *3*, 615.
- <sup>60</sup> Ziegler, K.; *Belg Pat.* 53362, **1955**.
- <sup>61</sup> Natta, G.; *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 393.
- <sup>62</sup> Kaminsky, W.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1413.
- <sup>63</sup> Green, M.L.H.; Hughes, A. K.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 527.
- <sup>64</sup> Brasil, M.C.; Benvenutti, E.V.; Gregório, J.R.; Gerbase, A.E.; *React. Funct. Polym.* **2005**, *63*, 135.
- <sup>65</sup> Azolin, D.R.; Moro, C.C.; Costa, T.M.H.; Benvenutti, E.V.; *J. of Non-Cryst. Solids.* **2004**, *337*, 201.
- <sup>66</sup> Fim, C.F.; Machado, T.; Santo, S.D.; Livotto, R.P.; Rocha, Z.N.; Basso, S.R.N.; Galland, G.B.; *J. Polym. Sci. A1.* **2008**, *46*, 3830.
- <sup>67</sup> Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
- <sup>68</sup> Bowker, M.; *The Basis and Applications of Heterogeneous Catalysis*; Oxford University Press: Nova Iorque, 1998.
- <sup>69</sup> Canevarolo Jr., S.V.; *Técnicas de Caracterização de Polímeros*; Artliber: São Paulo, 2004.
- <sup>70</sup> Walls, J. M.; *Methods of surface analysis*; Cambridge University Press: Cambridge, 1968.
- <sup>71</sup> Wahab, M.A.; Guo, W.; Chuo, W.J.; Ha, C.S.; *J. Sol-Gel Sci. Techn.* **2003**, *27*, 333.

---

<sup>72</sup> Boury, B.; Corriu, R.J.P.; Delord, P.; Le Strat, V.; *J. Non-Cryst. Solids*, **2000**, 265, 41.

<sup>73</sup> Teixeira, V.G.; Coutinho, F.M.B.; Gomes, A.S.; *Quím. Nova*. **2001**, 24, 808.

<sup>74</sup> Figueiredo, J.L.; Ribeiro, F.R.; *Catálise Heterogénea*; Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.

<sup>75</sup> dos Santos, J.H.Z.; Uozumi, T.; Teranishi, T. ; Sano, T.; Soga, K.; *Polym.* **2001**, 42, 4517.