

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

**Encapsulamento de alquilalumínios em  
sílica usando sol-gel não hidrolítico**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

José Rodrigo Fernández Caresani

**Porto Alegre**

**2013**

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

## **Encapsulamento de alquilalumínios em sílica usando sol-gel não hidrolítico**

José Rodrigo Fernández Caresani

Dissertação de Mestrado apresentada como  
requisito parcial para obtenção do título de  
Mestre em Engenharia

Área de concentração: pesquisa e  
desenvolvimento de processos.

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

**Porto Alegre**

**2013**

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *encapsulamento de alquilalúminios em sílica usando sol-gel não hidrolítico*, elaborada por José Rodrigo Fernández Caresani, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

---

Dr. Fernando Silveira

---

Dr. Rodrigo Brambilla

---

Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

## **Agradecimentos**

Agradeço a minha esposa, a qual estive ao meu lado nos numerosos fins de semana e feriados estudando e escrevendo.

Agradeço ao meu orientador professor João Henrique Zimnoch dos Santos, pela dedicação, apoio, ensinamentos ao longo da dissertação, o qual manteve a cordialidade e bom humor no cotidiano da vida acadêmica.

Agradeço aos colegas do K-106, pela colaboração, os quais me ajudaram na operação de reatores/aparelhos, técnicas etc.

Agradeço a CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, aos seus professores, funcionários, pela estrutura e recursos oferecidos aos pós-graduandos.

Ao LNLS (Campinas) pelas análises de SAXS.

José Rodrigo Fernández Caresani



## Resumo

Metilaluminoxano, trietilalumínio e trimetilalumínio foram encapsulados em uma rede de sílica usando sol-gel não hidrolítico. Óxidos mistos foram produzidos através da combinação dos precursores da sílica com  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  e  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Os xerogéis resultantes foram caracterizados por uma série de técnicas para determinar os elementos, estrutura, textura e características morfológicas dos cocatalisadores encapsulados. A natureza do cocatalisador afeta o tempo de geleificação. A quantidade de cocatalisador encapsulado não parece ser afetada pelo volume do alquilalumínio, mas a rede de sílica e a organização do xerogel foram, de acordo com os resultados do infravermelho e XRD. Uma forte redução da área específica ocorre comparando os sistemas encapsulados com as sílicas sintetizadas em condições semelhantes. Os alquilalumínios encapsulados foram avaliados na polimerização de eteno usando  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  como catalisador na presença e ausência de MAO externo. Os cocatalisadores encapsulados não foram ativos em uma relação Al/Zr de 250 a 500. Para os sistemas mistos combinando MAO homogêneo (externo) com MAO encapsulado, a adição do cocatalisador encapsulado parece não afetar a atividade catalítica. O peso molecular dos polímeros obtido usando catalisador encapsulado é inferior ao obtido a partir das reações homogêneas. No entanto, a polidispersão obtida nos polímeros usando cocatalisador encapsulado foi maior que a obtida a partir de sistemas homogêneos e impregnado.

**Palavras chaves:** sol-gel não hidrolítico; MAO encapsulado; polietileno; polidispersão.

## Abstract

Methylaluminoxane, tetraethylaluminum and trimethylaluminum were encapsulated within a silica-based material using a non-hydrolytic sol-gel process. Mixed oxides were also produced by combining silica precursors with  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  and  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . The resulting xerogels were characterized by a series of complementary techniques to determine the elemental, the structural, the textural and the morphological characteristics of the encapsulated cocatalysts. The nature of the alkyl aluminum strongly affects the gelification time. The amount of encapsulated cocatalyst did not appear to be affected by the alkylaluminum volume, but the silica network and the xerogel organization were, according to infrared and X-ray diffraction measurements. There was a large surface reduction for the encapsulated systems compared with the silica that was synthesized under the same conditions. The resulting supported alkylaluminum was evaluated in the polymerization of ethylene using  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  as the catalyst in the presence and the absence of external MAO. The encapsulated cocatalysts were not shown to be active in the Al/Zr range of 250-500. For the mixed systems that combined homogeneous MAO with encapsulated MAO, the addition of the encapsulated cocatalyst did not appear to affect the catalyst activity. The molecular weight of the polymers that were obtained by using the encapsulated cocatalyst was lower than the molecular weight of the polymers that were obtained by using the homogeneous catalyst. Nevertheless, the polydispersity of the polymers that were obtained in the presence of the encapsulated cocatalyst was greater than polydispersity of the polymers that were produced with the homogeneous catalyst or the impregnated MAO.

**Keywords:** non-hydrolytic sol-gel; supported MAO; polyethylene; polydispersity.

# Sumário

<b>Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 1 - Revisão Bibliográfica .....</b>	<b>3</b>
1.1 Catalisadores Ziegler-Natta.....	3
1.2 Metalocenos .....	4
1.3 Catalisadores suportados.....	6
1.4 Metilaluminoxano (MAO) .....	11
1.5 Cocatalisadores suportados .....	13
<b>Capítulo 2 - Objetivos .....</b>	<b>18</b>
<b>Capítulo 3 - Metodologia Experimental.....</b>	<b>19</b>
3.1 Reagentes .....	19
3.2 Síntese dos cocatalisadores encapsulados.....	20
3.3 Caracterização dos cocatalisadores .....	26
3.3.1 Espectroscopia de emissão de fóton induzido por raios X (XPS).....	27
3.3.2 Espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	27
3.3.3 Deconvolução de infravermelho (% (SiO) <sub>6</sub> e % (SiO) <sub>4</sub> ).....	27
3.3.4 Difração de raios X (XRD) .....	28
3.3.5 Adsorção/dessorção de nitrogênio (método BET) .....	28
3.3.6 Espalhamento de raios x em baixo ângulo (SAXS).....	28
3.3.7 Microscopia eletrônica de varredura com Espectroscopia de energia dispersa de raios X (SEM/EDX) e SEM.....	29
3.4 Testes de polimerização .....	29
3.5 Caracterização dos polímeros .....	30
3.5.1 Cristalinidade ( $\gamma$ ) e temperatura de fusão (T <sub>m</sub> ). .....	30
3.5.2 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	31
<b>Capítulo 4 - Resultados e Discussão .....</b>	<b>32</b>
4.1 Tempo de geleificação .....	32
4.2 Caracterização dos cocatalisadores encapsulados.....	33
4.2.1 Espectroscopia de emissão de fóton induzido por raios X (XPS).....	33
4.2.2 Espectroscopia no infravermelho (FT-IR). .....	37
4.2.3 Difração de raios X (XRD). .....	43
4.2.4 Teor de alumínio via SEM-EDX. .....	47
4.2.5 Adsorção/dessorção de nitrogênio (método BET).....	48
4.2.6 Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS). .....	52
4.2.7 Microscopia de varredura (SEM).....	53
4.3 Testes de polimerização e caracterização dos polímeros.....	56

<b>Conclusões.....</b>	<b>65</b>
<b>Bibliografia .....</b>	<b>67</b>

## Lista de figuras

<b>Figura 1.1:</b>	Estrutura de um metaloceno.....	4
<b>Figura 1.2:</b>	Catalisadores multi-sítio (Ziegler-Natta) versus sítio único (metalocênicos). .....	6
<b>Figura 1.3:</b>	Parâmetros que influenciam a cinética de polimerização, estrutura e morfologia do polímero, fragmentação do processo, nos sistemas catalíticos suportados metalocenos/MAO durante a polimerização de $\alpha$ -olefinas.....	8
<b>Figura 1.4:</b>	Ilustração de: a) metaloceno imobilizado em uma hidroxila isolada (sítio ativo), b) sítio ativo polimerizando; sítio ativo formado com o suporte tratado previamente com: c) MAO e d) com um espaçador. ....	10
<b>Figura 1.5:</b>	Esquema da estratégia de encapsulamento de complexos metalocênicos em sílica via uma rota sol-gel não hidrolítica. ....	10
<b>Figura 1.6:</b>	Estrutura proposta para o metilaluminoxano (MAO)..	12
<b>Figura 1.7:</b>	Representação esquemática de interação entre óxido de grafite, APTEOS (fenilalanina, butilamina, octilamina ou 3-aminopropiltriétoxissilano), MAO e $Cp_2ZrCl_2$ ..	16
<b>Figura 1.8:</b>	Possíveis reações entre TMA e a superfície da sílica. ....	17
<b>Figura 3.1:</b>	Rotas testadas do sol-gel. Rota 1 com adição de todos os reagentes no início da reação. Rota 2 onde o cocatalisador é adicionado após 10 minutos do início da reação... ..	21
<b>Figura 3.2:</b>	Cocatalisadores e rotas usadas no sol-gel não hidrolítico.....	23
<b>Figura 3.3:</b>	Processo de impregnação da sílica com MAO 10 %..	24
<b>Figura 3.4:</b>	Encapsulamento de MAO 10 % na presença de $Mg(OEt)_2$ , $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ou $MgCl_2$ pela Rota 2..	25
<b>Figura 4.1:</b>	Espectros fotoeletrônicos de raios X obtido de: a) $S_{MAO}$ , b) $S_{TMA}$ , c) $S_{TEA}$ e d) $SiO_2-Al_2O_3$ ..	35
<b>Figura 4.2:</b>	Ilustração da heterogeneização do MAO via: a) impregnação no qual o MAO é imobilizado por ligações químicas e b) encapsulamento no qual o MAO fica capturado devido aos efeitos estéricos da rede de sílica sintetizada, podendo ou não possuir ligações químicas. ....	37
<b>Figura 4.3:</b>	Espectro de infravermelho obtido de: a) S, b) $S_{TMA}$ , c) $S_{MAO}$ e d) $S_{TEA}$ .....	38
<b>Figura 4.4:</b>	Espectro de infravermelho obtido de: a) $S_{Mg(OEt)_2}$ , b) $S_{MgCl_2 \cdot 6H_2O}$ , c) S e d) $S_{MgCl_2}$ .....	40
<b>Figura 4.5:</b>	Ilustração dos anéis de: a) 4 membros $(SiO)_4$ e b) 6 membros $(SiO)_6$ .....	41
<b>Figura 4.6:</b>	Deconvolução da banda Si-O(-Si) obtida da sílica gel (S). ....	42
<b>Figura 4.7:</b>	Difratograma de $S_{MAO}$ encapsulado pela: a) Rota 1, b) Rota 2.....	44
<b>Figura 4.8:</b>	Difratograma de: a) $S_{MgCl_2 \cdot 6H_2O}$ , b) $S_{Mg(OEt)_2}$ , c) $S_{MgCl_2}$ , d) S.....	45
<b>Figura 4.9:</b>	Difratogramas dos xerogéis: a) $S_{MAOMg(OEt)_2}$ , b) $S_{MAOMgCl_2 \cdot 6H_2O}$ , c) $S_{MAO}$ , d) $S_{MAOMgCl_2}$ .....	45
<b>Figura 4.10:</b>	Difratogramas obtidos a partir de: a) $S_{TMA}$ , b) $S_{TEA}$ .....	46
<b>Figura 4.11:</b>	Distribuição de poros dos xerogéis: a) S; b) $S_{MgCl_2}$ ; c) $S_{MAO}$ e d) $S_{TMA}$ .....	51
<b>Figura 4.12:</b>	Curva experimental de SAXS obtida de $S_{MAO}$ .....	52
<b>Figura 4.13:</b>	Imagem SEM de sílica gel (S)..	54

<b>Figura 4.14:</b> Imagem SEM de $S_{MAO}$ .....	54
<b>Figura 4.15:</b> Imagem SEM de $S_{TMA}$ .....	55
<b>Figura 4.16:</b> Imagem SEM de $S_{TEA}$ .....	55
<b>Figura 4.17:</b> Microscopia eletrônica de varredura de $S_{MgCl_2 \cdot 6H_2O}$ .....	56
<b>Figura 4.18:</b> Curva de distribuição de peso obtida por GPC: reação homogênea (750 Al/Zr).....	59
<b>Figura 4.19:</b> Curvas de distribuição de peso obtida por GPC, reação mista, MAO externo (750 Al/Zr) e $S_{MAO}$ (250 Al/Zr).....	60
<b>Figura 4.20:</b> Deconvolução da massa média molar ( $M_n$ ) de um polietileno obtido por reação mista: MAO externo (750 Al/Zr) e $S_{TEA}$ (25 Al/Zr). Curvas I, II, III, IV e V representam potenciais sítios ativos usando o modelo teórico de deconvolução.....	61
<b>Figura 4.21:</b> Termograma obtido por DSC, polímero obtido por reação homogênea (Al/Zr = 750).....	63
<b>Figura 4.22:</b> Termograma obtido por DSC: reação mista, MAO externo (Al/Zr = 500) e $S_{MAO}$ (Al/Zr = 250).....	64

## Lista de tabelas

<b>Tabela 1.1:</b> Orçamento elaborado a partir do catalogo da Sigma-Aldrich disponível na web em 4 de janeiro de 2013.....	12
<b>Tabela 1.2:</b> Lista de trabalhos científicos relacionados com a heterogeneização de MAO e triálquilaluminios..	14
<b>Tabela 3.1:</b> Produtos utilizados no encapsulamento dos cocatalisadores e nas polimerizações.....	19
<b>Tabela 3.2:</b> Xerogéis obtidos e sua simbologia..	26
<b>Tabela 4.1:</b> Comparação dos tempos de geleificação no processo de encapsulamento de MAO, TEA e TMA pela Rota 2.....	33
<b>Tabela 4.2:</b> Resultados das análises de XPS.....	34
<b>Tabela 4.3:</b> Bandas no infravermelho observadas na sílica gel (S), e nos cocatalisadores encapsulados ( $S_{MAO}$ , $S_{TEA}$ e $S_{TMA}$ )..	39
<b>Tabela 4.4:</b> Bandas de infravermelho da sílica gel (S), $S_{Mg(OEt)_2}$ , $S_{MgCl_2 \cdot 6H_2O}$ e $S_{MgCl_2}$ ..	40
<b>Tabela 4.5:</b> Proporção dos anéis de 4 e 6 membros obtido por deconvolução..	42
<b>Tabela 4.6:</b> Distância interplanar das lamelas calculada a partir do <i>halo A</i> obtido nos difratogramas.....	47
<b>Tabela 4.7:</b> Elementos contidos nos cocatalisadores encapsulados mensurados por SEM-EDX.....	47
<b>Tabela 4.8:</b> Comparação das propriedades de porosidade dos xerogéis obtidos.....	48
<b>Tabela 4.9:</b> Resultados das curvas experimentais das sílicas e cocatalisadores encapsulados.....	52
<b>Tabela 4.10:</b> Atividade catalítica das polimerizações testadas e caracterização dos polímeros.....	57
<b>Tabela 4.11:</b> Reações homogêneas realizadas na presença dos reagentes do sol-gel não-hidrolítico e sílica gel (S).....	58

## Introdução

Apesar de se passarem 30 anos desde as primeiras tentativas de heterogeneizar sistemas catalíticos metalocênicos, a heterogeneização destes sistemas ainda é uma questão que atrai muito interesse, tanto no contexto acadêmico, como industrial. Diversas são as estratégias usadas para heterogeneizar sistemas metalocênicos, buscando gerar uma tecnologia apropriada que possa se adaptar às plantas já existentes de polimerização Ziegler-Natta, mantendo algumas propriedades dos metalocenos, entre elas a alta atividade catalítica, e, se possível, gerar sistemas capazes de serem coativados por alquilalumínios comuns (como trimetil- ou trietilalumínio) e alargar a polidispersão dos polímeros obtidos.

Sílica tem sido o suporte mais estudado por diversas razões: (i) a grande disponibilidade no mercado comercial, onde é possível obter sílicas sob medida (morfologia, porosidade, granulometria); (ii) a química de sua superfície ser bem conhecida; (iii) seu comportamento relativamente inerte, se comparado com outros suportes (tais como alumina e zeolitas) onde há existência de sítios ácidos ou básicos (SEVERN *et al.*, 2005). Recentemente, novas propostas de sílica têm sido exploradas, tais como nanotubos de sílica (ZAPATA *et al.*, 2011), e sílica tratada com alumínio e flúor (TISSE *et al.*, 2010), por exemplo.

Vários outros materiais têm sido também propostos como suportes para a imobilização de metalocenos. Por exemplo, SBA-15 (material mesoporoso) funcionalizados com ácido sulfônico (CASAS *et al.*, 2012), com alumínio (PAREDES *et al.*, 2012), os híbridos de MCM-41 com ZSM-5 (CARRERO *et al.*, 2012) ou de MAO suportado sobre óxido de grafite (HU e LIU, 2013) ou grafeno (STÜRZEL *et al.*, 2012) são exemplo de suportes alternativos que vem sendo investigados, sobretudo no meio acadêmico.

A heterogeneização de metilaluminoxano (MAO), cocatalisador empregado em sistemas metalocênicos, sobre sílica, antes da imobilização de metalocenos, embora explorada desde as primeiras abordagens de heterogeneização, ainda continua sendo investigada como no caso de sílicas nanométricas (LI e LI, 2012) ou no desenvolvimento de opalas esféricas e ultraporosas (LEE e CHOI, 2012).



No que diz respeito ao desenvolvimento de catalisadores suportados ou heterogeneização de catalisadores, o processo sol-gel representa uma técnica de síntese de grande potencial na qual os materiais sólidos são produzidos por geleificação em um meio reacional líquido, onde os óxidos são criados por progressivas reações de policondensação a partir das moléculas dos precursores moleculares. Os materiais são formados via sol, a geleificação do sol, e finalmente, remoção do solvente. Este método é considerado uma abordagem química “suave” (*soft chemistry*) na síntese de materiais de óxidos amorfos em comparação com os métodos de cristalização e precipitação (SCHUBERT e HÜSING, 2005).

No entanto, as rotas típicas de sol-gel apresentam desvantagens associadas ao uso da água, quando o objetivo é imobilizar um complexo metalocênico, o qual é desativado com água. Portanto, para a imobilização via encapsulamento, a rota do sol-gel não hidrolítico é necessária. Nesta rota, a estratégia consiste na reação de um haleto de metal com um alcoossilano catalisada por um ácido de Lewis formando uma rede tridimensional de óxido (DEBECKER e MUTIN, 2012).

Em estudos prévios, nosso grupo de pesquisa estudou a imobilização de metalocenos via rota sol-gel não hidrolítico (FISCH *et al.*, 2006; FISCH *et al.*, 2008; FISCH *et al.*, 2013) e as correspondentes matrizes híbridas, contendo centros Si-Ti (FISCH *et al.*, 2009) e Si-W (FISCH, *et al.*, 2009). Como seqüência dessa abordagem, a presente dissertação investigou a viabilidade de empregar essa estratégia de síntese na heterogeneização de MAO em matrizes de sílica. Por razões semelhantes, trimetilalumínio (TMA) e trietilalumínio (TEA) também foram encapsulados. Óxidos mistos também foram produzidos pela combinação dos precursores com  $Mg(OEt)_2$ ,  $MgCl_2$  e  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ . O resultado dos alquilalumínios encapsulados foi avaliado em polimerizações, usando  $Cp_2ZrCl_2$  como catalisador, na presença e ausência de MAO externo.

A presente dissertação encontra-se organizada da seguinte maneira. O Capítulo 1 aborda aspectos referentes aos catalisadores metalocênicos, as rotas comumente empregadas em sua heterogeneização e exemplos de heterogeneização de MAO. O Capítulo 2 expressa o objetivo geral e os objetivos específicos da presente investigação. O Capítulo 3 descreve os procedimentos de heterogeneização, as condições empregadas nas diversas técnicas analíticas instrumentais exploradas na caracterização dos xerogéis e dos polímeros obtidos, bem como as condições dos testes de polimerização. O capítulo seguinte apresenta e discute os resultados obtidos em termos de características de natureza elementar, estrutural, morfológica e textural dos alquilalumínios encapsulados. Finalmente, o último capítulo explicita as principais conclusões extraídas da presente dissertação de Mestrado.

# Capítulo 1

## Revisão Bibliográfica

### 1.1 Catalisadores Ziegler-Natta

As  $\alpha$ -olefinas quando polimerizadas por catalisadores iônicos ou na polimerização radicalar convencional não geram polímeros de alto peso molecular. Isso foi somente possível a partir da descoberta dos catalisadores Ziegler-Natta (ODIAN, 2004). O termo “catalisadores Ziegler Natta” é uma expressão genérica que descreve uma longa variedade de catalisadores capazes de polimerizar e copolimerizar  $\alpha$ -olefinas e dienos. Esse nome se deve ao trabalho de Karl Ziegler e Giulio Natta (ZIEGLER *et al.*, 1953; NATTA *et al.*, 1955).

Karl Ziegler descobriu que a combinação de certos compostos de metal de transição com compostos organometálicos catalisavam a polimerização de eteno sob condições de temperatura e pressão mais brandas que aquelas dos processos existentes até o momento (ZIEGLER *et al.*, 1959; MOORE e HANSEN, 1996). O polietileno obtido, denominado polietileno de alta densidade, era mais denso, rígido e resistente ao calor se comparado ao polietileno de baixa densidade convencional produzido via radicais livres em elevadas pressões (BALLARD, 1986; MANO, 1994). As propriedades deste polietileno foram relacionadas à linearidade das macromoléculas ou inexistência de ramificações, conferindo um caráter bem mais cristalino (MANO, 1994).

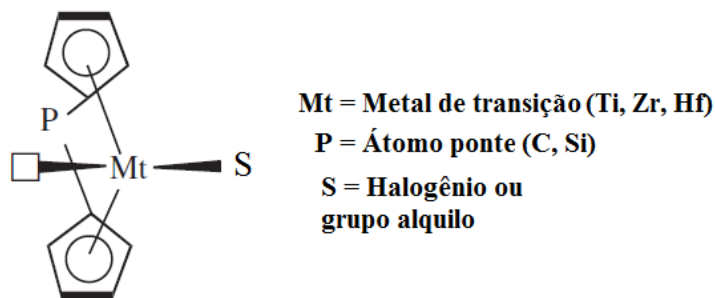
A maioria dos catalisadores Ziegler –Natta consiste em dois componentes. O primeiro componente é derivado de um metal de transição, comumente titânio ou vanádio. Típicos compostos de metais de transição são  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{Ti(OR)}_4$ ,  $\text{VCl}_4$ ,  $\text{VOCl}_3$  e  $\text{VCl}_3$ . O segundo componente, denominado cocatalisador, é um composto organometálico, usualmente um composto de organoalumínio. Cocatalisadores organoaluminos típicos são  $\text{Al(C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{Al}(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ ,  $\text{Al(C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ,  $\text{Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ ,  $\text{Al(C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_2$  e  $\text{Al}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}_3$  (KRENSTEL *et al.*, 1997).

A evolução dos catalisadores da tecnologia Ziegler-Natta se deu em etapas bem específicas, originando ao menos seis gerações de catalisadores que diferem entre si principalmente pela atividade catalítica, índice de isotaticidade, estereoespecificidade e morfologia do polímero produzido (CERRUTI, 1999). A grande aplicação industrial de poliolefinas foi decorrente das descobertas de Ziegler e Natta, incluindo polietilenos de alta e baixa densidade (HDPE e LLDE), polipropileno, copolímeros, terpolímeros, 1,3-dienos (ODIAN, 2004).

O polietileno de alta densidade é um dos polímeros termoplásticos, mais comercializados e consumidos no mundo. É largamente utilizado na produção de uma série de materiais através dos processos de moldagem por sopro, extrusão, moldagem por injeção e rotomoldagem (COUTINHO *et al.*, 2003). Os principais fatores estruturais que determinam as propriedades do polietileno são o percentual de cristalinidade, a massa molar média e a distribuição de massa molar (PEACOCK, 2000).

## 1.2 Metalocenos

Metaloceno (Figura 1.1) é um tipo de estrutura no qual o metal de transição, usualmente do grupo IV B (Zr, Ti, Hf), substituído em parte por átomos de halogênio ou grupos alquila, está localizado entre anéis de ciclopentadieno. Os anéis podem estar unidos entre si por algum tipo de átomo ponte, geralmente carbono ou silício (AREIZAGA *et al.*, 2002).



**Figura 1.1.** Estrutura de um metaloceno. Fonte: Adaptado de ODIAN (2004).

O titanoceno  $Cp_2TiCl_2$  foi pesquisado por Breslow na década de 50, apresentando atividade catalítica baixa (BRESLOW, 1960), motivo pelo qual se passaram vários anos sem esforços na pesquisa com metalocenos. Os estudos de Sinn e Kaminsky no final da década de 70, com a descoberta das propriedades cocatalíticas do metilaluminoxano (MAO), revelaram os metalocenos como um sistema catalítico de alta atividade. (SINN e KAMINSKY, 1980).

A versatilidade dos metalocenos é atribuída à vasta possibilidade de modificações em sua estrutura, alterando características estéricas, eletrônicas e de simetria. Apesar da grande importância da estrutura do metaloceno nas propriedades do polímero, seu uso é o

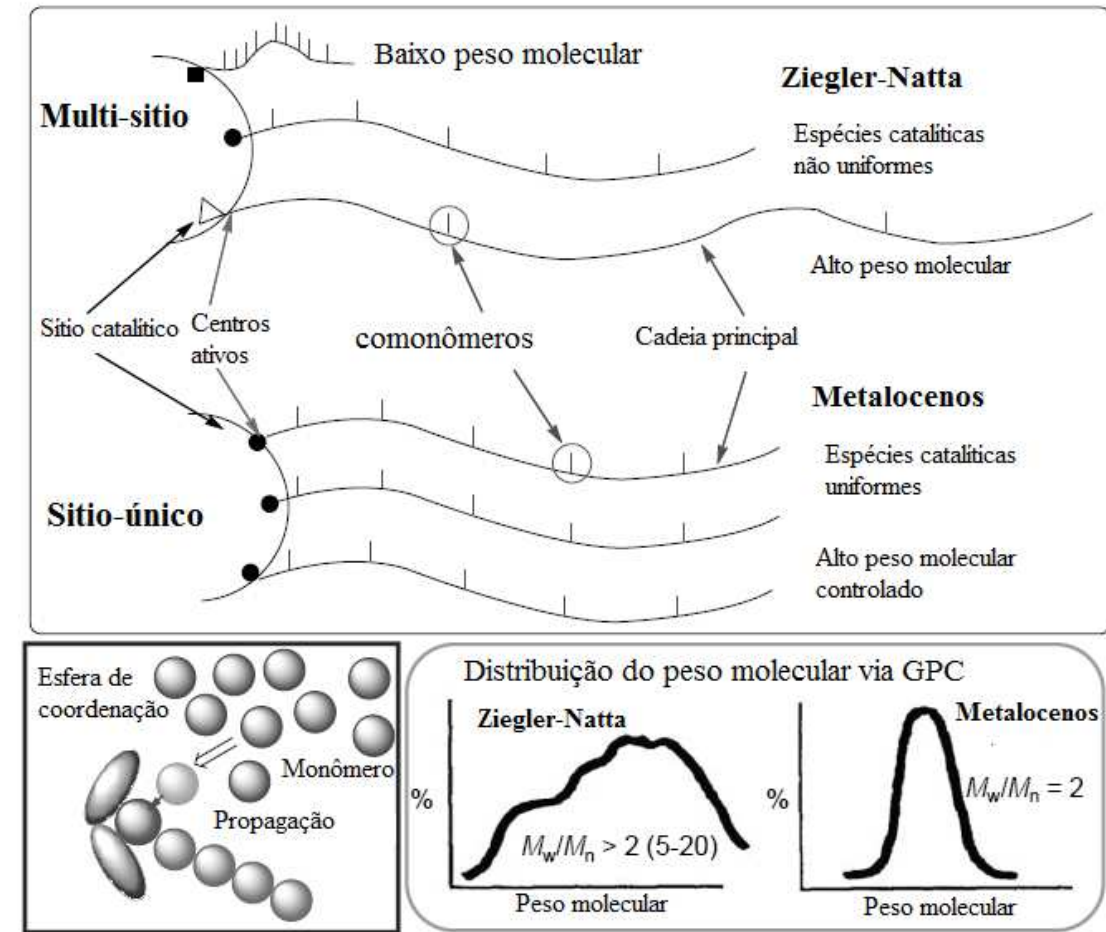
resultado do emprego do MAO como cocatalisador, o que permitiu atingir uma atividade adequada para a aplicação industrial.

Os sistemas metalocênicos permitem produzir polímeros com alta atividade catalítica, podendo ser até 100 vezes superior à atividade de um catalisador Ziegler-Natta convencional. Além disso, os metalocenos sintetizam quase todos os tipos de polímeros estereo-específicos, como os polipropilenos isotático, sindiotático, hemitático e de bloco, graças principalmente à simetria e à esfera de coordenação do metal de transição (ALT e KÖPPL, 2000).

No entanto, os sistemas catalíticos metalocênicos homogêneos têm duas grandes desvantagens: a falta de controle da morfologia do polímero obtido e o fenômeno de “*fouling*”. Portanto, a ligação dos catalisadores metalocênicos com suportes inorgânicos podem fornecer um sistema catalítico promissor para resolver este problema. Suportes como SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MgCl<sub>2</sub> têm sido propostos (UUSITALO *et al.*, 2002; JONGSOMJIT *et al.*, 2004).

Do ponto de vista do catalisador, existe a necessidade de adaptar os metalocenos a plantas industriais de polimerização já existentes, as quais funcionam com catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos (LANGHAUSER, 1994). Quando a polimerização é realizada em solução (sistema homogêneo) a morfologia do polímero não é controlada, é necessária uma grande quantidade de solvente, o polímero obtido aumenta a viscosidade e causa o fenômeno de “*fouling*”, produzindo um material aglomerado nas paredes do reator (HERRMANN, 1991). Do ponto de vista do catalisador, um dos maiores problemas do uso de metalocenos na indústria é a elevada quantidade de MAO necessário para a ativação do catalisador, que acarreta em custos elevados.

Uma das principais diferenças entre os catalisadores Ziegler-Natta tradicionais e os catalisadores metalocênicos é a variedade de sítios catalíticos ativos na polimerização: os Ziegler-Natta são conhecidos como catalisadores multi-sítios e os metalocênicos como catalisadores de sítio único. Uma quantidade maior de sítios implica uma diversidade maior do tamanho das cadeias poliméricas geradas. A diferença de um catalisador multi-sítio e de sítio único pode ser visualizada através dos cromatogramas de GPC, a partir da qual se pode visualizar a distribuição do peso molecular das cadeias geradas na polimerização. A Figura 1.2 esboça os polímeros obtidos por ambos tipos de catalisadores.



**Figura 1.2.** Catalisadores multi-sítio (Ziegler-Natta) versus sítio único (metalocênicos). Fonte: Adaptado de NOMURA (2013).

Comercialmente, a produção de poliolefinas usa essencialmente quatro tipos de polimerização: em alta pressão, em solução, em fase gasosa e lama. Especificamente, nas polimerizações tipo lama ou em fase gasosa, catalisadores heterogêneos são geralmente empregados. No processo de lama, usa-se em reator de agitação contínua (CSTR) usando um hidrocarboneto alifático como solvente. Hoje em dia, a maioria dos catalisadores comerciais Ziegler-Natta para a síntese de poliolefinas está suportado, sendo  $MgCl_2$ , o suporte mais usado. A heterogeneidade de sítios ativos (intrínseca aos processos que empregam catalisadores heterogêneos) resulta em polímeros como uma ampla faixa de peso molecular (polidispersão larga) e com incorporação heterogênea de comonômeros nas cadeias poliméricas (SEVERN *et al.*, 2005).

### 1.3 Catalisadores suportados

Para o desenvolvimento de um catalisador suportado adequado, devem ser revistas as funções do suporte na polimerização, as técnicas de imobilização e a estrutura dos sítios ativos formados, e principalmente as interações entre o catalisador e seu desempenho

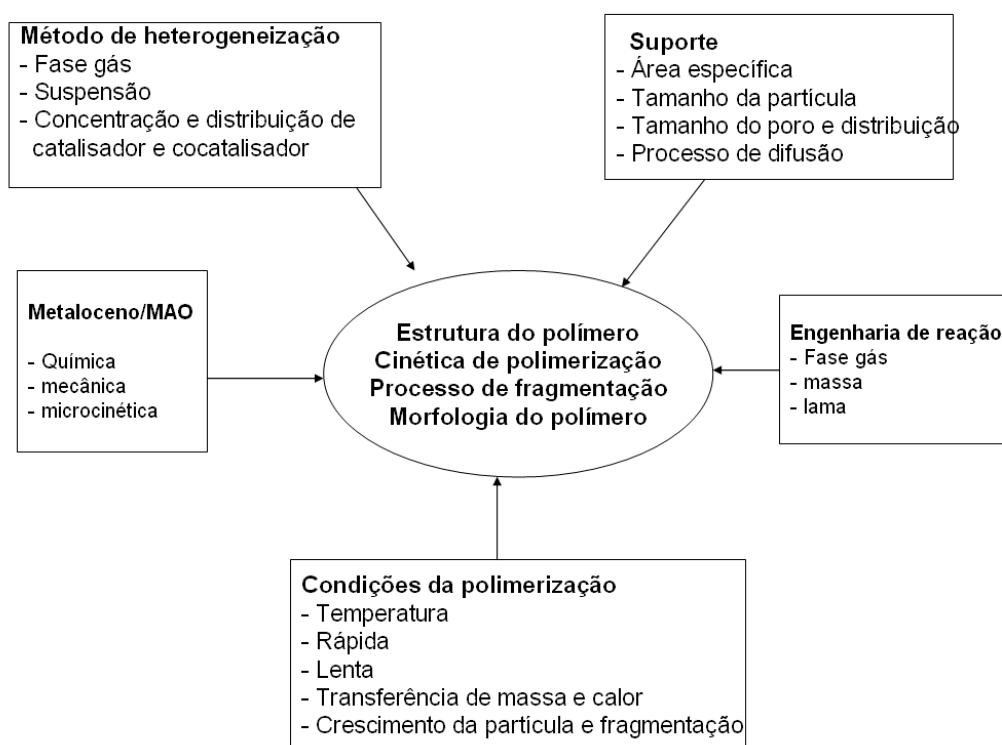
alcançado na polimerização. Diversas são as pesquisas procurando métodos de heterogeneização dos metallocenos, tratando de desenvolver suportes para catalisadores de sítio único. Nestas metodologias, é desejável que o suporte desempenhe parcialmente a função do MAO, sem a perda de propriedades importantes dos metallocenos.

Em princípio, é desejável ainda que o catalisador metallocênico suportado continue exibindo a mesma atividade, apresente uma maior resistência à degradação térmica, tenha uma menor susceptibilidade à desativação (bimolecular e por envenenamento) e sintetize um polímero de massa molar elevada e com possibilidade de alargamento da sua distribuição em comparação ao sistema não suportado (KRISTEN, 1999; RAY, 2002).

Diversos metallocenos suportados levam à produção de polímeros de maior massa molar em relação ao caso não suportado, mas a distribuição de massa molar continua estreita ou não se permite um controle efetivo desta propriedade por alguma variável do processo de polimerização (SEVERN *et al.*, 2005).

O maior objetivo do processo de heterogeneização é por um lado, preservar as vantagens dos metallocenos homogêneos, a alta versatilidade e flexibilidade na síntese, a habilidade de controlar a microestrutura do polímero e a alta atividade. Por outro lado, pretende-se uma boa combinação com as propriedades dos suportes, boa morfologia, baixo “*fouling*”, um pó com alta densidade (FINK *et al.*, 2000).

Um aspecto importante da polimerização de olefinas quando se usa catalisadores heterogêneos são as características da partícula durante o curso da polimerização, levando em conta os aspectos de transferência de massa e calor. A remoção ineficaz de calor durante a polimerização pode gerar a formação de pontos quentes, que podem levar à deterioração do catalisador (SEVERN *et al.*, 2005) ou pode formar aglomerados poliméricos que dificultam a continuidade operacional em reatores e equipamentos do processo. Grande é a quantidade de fatores que estão envolvidos nos sistemas catalíticos suportados. A Figura 1.3 esboça os parâmetros que influenciam a cinética da polimerização e a estrutura dos polímeros obtidos na catálise suportada de metalloceno/MAO.



**Figura 1.3.** Parâmetros que influenciam a cinética de polimerização, estrutura e morfologia do polímero, fragmentação do processo, nos sistemas catalíticos suportados metalocenos/MAO durante a polimerização de  $\alpha$ -olefinas. Fonte: adaptado de FINK *et al.* (2000).

O sucesso do uso de um determinado material como suporte catalítico é intrinsecamente dependente de um conjunto de propriedades texturais (arranjo espacial dos poros, área específica e diâmetro médio de poros), além de interações entre o suporte e o complexo imobilizado. Além disso, a não uniformidade das propriedades ao longo da superfície pode levar, se não tratada adequadamente, a diferentes tipos de sítio ativos (NOVOKSHONOVA *et al.*, 2005).

Catalisadores suportados são obtidos pela adsorção física e química das moléculas do catalisador na superfície do sólido (suporte). Assim, somente os sítios localizados na superfície do catalisador estão disponíveis para polimerização, o que motiva a utilização de suportes com elevada área específica, 100 a 250  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , capazes de maximizar o número de sítios acessíveis por unidade de volume (JENNY e MADDOX, 1998; MCKENNA e SOARES, 2001).

Entre os suportes utilizados, a sílica é aquela que apresenta as características mais adequadas. Trata-se de um material já bastante investigado na literatura, com uma estrutura bem conhecida e disponível comercialmente sob formas de várias grades para diversos fins. Entre os diversos métodos de síntese de  $\text{SiO}_2$ , o método sol-gel não hidrolítico descrito por BOURGEAT *et al.* (1998) é usado no encapsulamento de catalisadores.

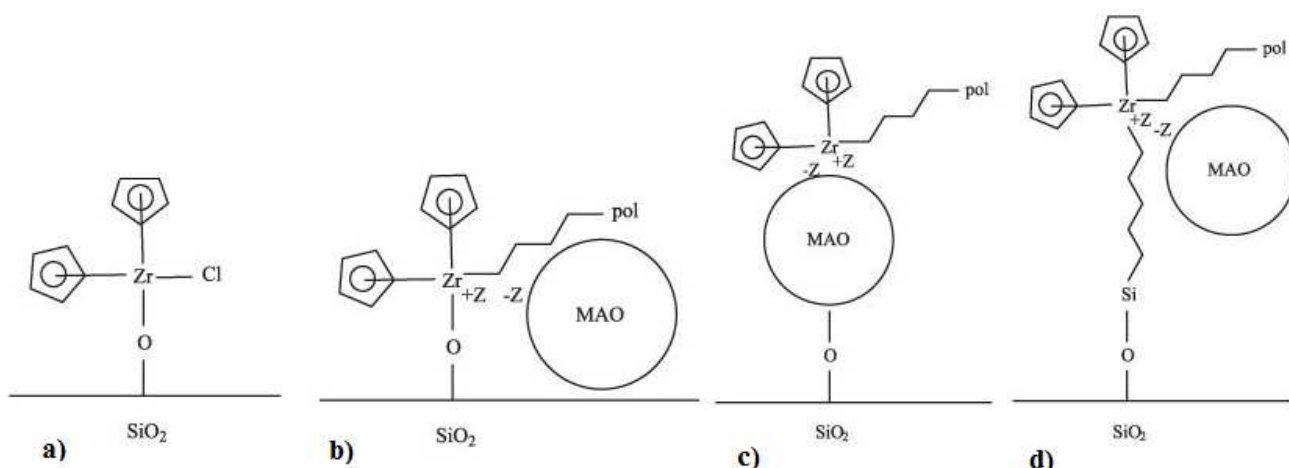
Um melhor desempenho dos metalocenos suportados é obtido quando a superfície de óxido é modificada através de um tratamento prévio com MAO, ou mesmo com um alquilalumínio comum (como TMA), o que permite uma ativação do metalocenos em uma razão Al/Metal menor. A razão dessa redução se deve ao desempenho parcial de uma das funções do MAO pelo suporte, que pode ser considerado como um ligante volumoso. Diferentes metalocenos têm sido suportados sobre sílica modificada com MAO ou TMA (GUIMARÃES *et al.*, 2003), exibindo uma menor atividade catalítica em relação ao sistema homogêneo devido, provavelmente, ao número reduzido de sítios ativos.

Entre os métodos usados para heterogeneizar os metalocenos, a impregnação e o *grafting* são bem usados e difundidos. Em ambos os casos, as reações ocorrem entre os grupos silanóis da superfície com ligantes (cloro ou alcóxido, por exemplo) do metaloceno, liberando HCl ou álcool, respectivamente. O metaloceno encontra-se ligado covalentemente à superfície. Nessas rotas, um fator importante é o tratamento térmico ao qual submete-se o suporte, de forma a controlar o número de OH (silanois) presente na superfície do suporte. Por exemplo, para uma sílica tratada termicamente a vácuo ou sob fluxo de argônio a uma temperatura de 110 °C, possui 5 OH/nm<sup>2</sup>. Caso esse material seja aquecido a 450 °C sob vácuo, esse teor cai para 1,5 OH/nm<sup>2</sup> (DOS SANTOS *et al.*, 1997). A diferença entre impregnação e *grafting* reside na etapa suplementar de lavagens, existente no segundo caso. No primeiro caso, o catalisador é colocado em presença de suporte, seguido da remoção do solvente. No segundo caso, além da remoção do solvente, o material é lavado com o solvente de preparação, para retirada do metaloceno não fixado quimicamente sobre o suporte.

Nos processos de *grafting* ou impregnação, a imobilização do metaloceno pode ser direta (reação do suporte com o metaloceno tratado termicamente) ou após funcionalização do suporte. Nesse caso, o suporte é reagido, em geral com MAO ou com trialkilalumínio (TMA, por exemplo), seguido então da reação de imobilização. Sistemas preparados segundo essa rota costumam ser mais ativos e em alguns casos dispensam o uso de MAO (externo) no reator de polimerização. Uma explicação para isso é que o suporte está desempenhando parcialmente uma das funções do MAO: pelo efeito estérico do suporte, estabilizar as espécies catalíticas.

A superfície dos suportes também pode ser modificada pela reação dos grupos hidroxilas com agentes químicos, tal como silanos (clorossilanos e alcoossilanos, por exemplo). Nesse caso, o metaloceno permanece fixo à superfície, mas a uma distância maior, uma vez que os compostos usados para a modificação servem como grupos espaçadores verticais. Esses sistemas catalíticos apresentam uma maior atividade atribuída à maior disponibilidade do sítio ativo, que se encontra mais afastado da superfície (DOS SANTOS *et al.*, 2000). A adição de compostos na rede de sílica que possam agir como espaçadores podem conduzir a um sistema com menor efeito estérico, conduzindo a uma situação mais próxima dos sistemas homogêneos. A Figura 1.4 ilustra possíveis imobilizações, o sítio ativo gerando um polímero e sílicas previamente tratadas.

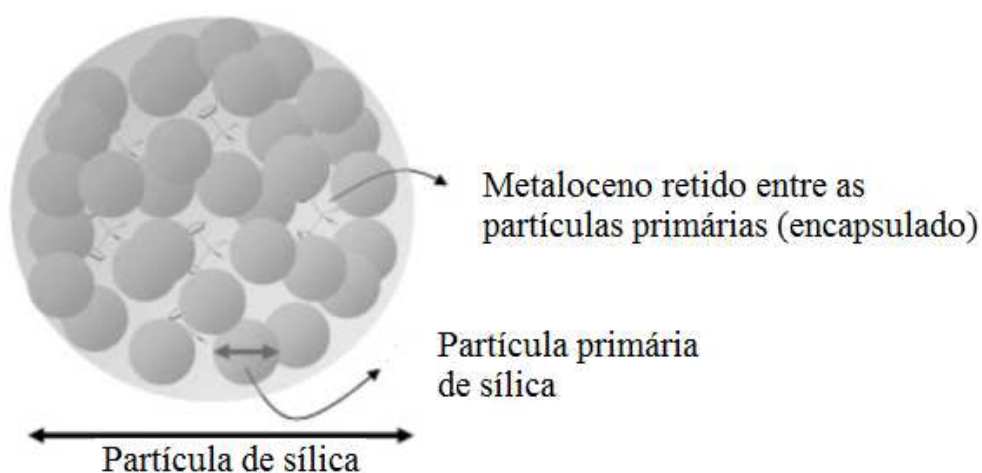




**Figura 1.4.** Ilustração de: a) metaloceno imobilizado em uma hidroxila isolada (sítio ativo), b) sítio ativo polimerizando; sítio ativo formado com o suporte tratado previamente com: c) MAO e d) com um espaçador. Fonte: Adaptado de FISH *et al.* (2011).

Outra metodologia de heterogeneização é a de encapsulamento, a imobilização do complexo é realizada concomitantemente com a síntese do suporte, que é produzido por um método sol-gel adequado. Dentro da rede de óxido formada, o complexo fica retido por efeitos estéricos, sem a necessidade de uma ligação química covalente entre ambos (Figura 1.5). Nessas condições, as características principais do complexo são preservadas e, também, algumas propriedades são melhoradas, tais como maior estabilidade térmica e menor susceptibilidade à desativação (LIVAGE, 1997).

Especificamente no caso de metalocenos, o método sol-gel não hidrolítico tem características adequadas: a sílica pode ser sintetizada na ausência de oxigênio e água, sob atmosfera inerte, protegendo assim a labilidade dos metalocenos.



**Figura 1.5.** Esquema da estratégia de encapsulamento de complexos metalocênicos em sílica via uma rota sol-gel não hidrolítica. Fonte: FISCH *et al.* (2011).

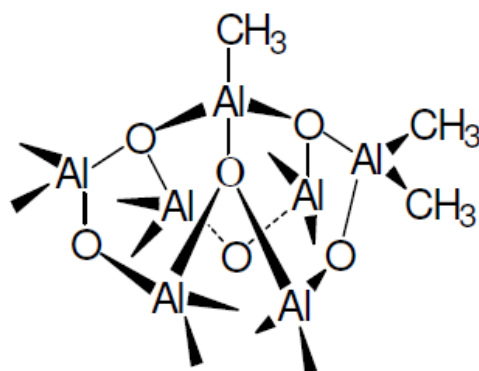
A heterogeneização pela rota de encapsulamento é extremamente simples: não requer a fixação de grupos auxiliares aos do complexo original, nem qualquer modificação da superfície do suporte, como é freqüentemente descrito na literatura. Algumas das características deste processo que podem ser enumeradas são: i) o complexo é mantido dentro da rede de óxido na ausência de uma ligação covalente com a superfície do óxido, portanto pode preservar as características como catalisador homogêneo; ii) é possível imobilizar uma quantidade de metaloceno superior ao obtido pelo método de *grafting*, pois não existe dependência com a quantidade de grupos silanol formados; e iii) o metaloceno será provavelmente bem distribuído ao longo do raio da partícula. No total, a heterogeneização via rota de encapsulamento busca combinar as vantagens do catalisador homogêneo com as vantagens do suporte.

Em estudos prévios, foi estudada a imobilização de metalocenos via rota sol-gel não hidrolítico (FISCH *et al.*, 2006; FISCH *et al.*, 2008; FISCH *et al.*, 2013) em sílica e nas matrizes modificadas: Si-Ti (FISCH *et al.*, 2009) e Si-W (FISCH, *et al.*, 2009). A atividade catalítica foi intermediária entre o metaloceno homogêneo e o metaloceno impregnado em sílica. No caso das matrizes Si-W, a substituição isomorfa dos átomos Si por W leva à geração de átomos coordenadamente insaturados de W agindo ácido de Lewis, o que aumentou a atividade catalítica.

Outras rotas de heterogeneização de metalocenos, a saber: síntese *in situ* do metaloceno sobre sílicas comerciais, síntese *in situ* sobre sílicas híbridas, heterogeneização *in situ* (no reator), entre outros, encontram-se detalhadamente descritas e discutidas na literatura (FISCH *et al.*, 2011).

## 1.4 Metilaluminoxano (MAO)

A descoberta do MAO como um potente ativador do sítio catalítico único despertou o interesse na polimerização de  $\alpha$ -olefinas usando os catalisadores metalocênicos. Os estudos de Sinn e Kaminsky introduziram o cocatalisador metilaluminoxano (MAO), obtido pela hidrólise parcial de TMA, como agente de ativação. Apesar de intensa investigação acerca da estrutura do MAO, essa ainda não foi completamente elucidada. Trata-se de um polímero cuja unidade repetitiva é  $[Al(CH_3)O]_n$ , variando de 10 a 20 (ODIAN, 2004). Há várias estruturas propostas tais como lineares, ramificadas e em forma de gaiola. A Figura 1.6 ilustra uma das propostas para a estrutura do MAO.



**Figura 1.6.** Estrutura proposta para o metilaluminoxano (MAO). Fonte: PETZHOLD, 2011.

Um papel importante desempenhado pelo cocatalisador é sua atuação como eliminador de impurezas, devido a sua alta reatividade em relação a compostos com hidrogênio ativo e oxigênio. Em suma, a escolha do cocatalisador tem efeito sobre o desempenho do catalisador de diversas maneiras, influenciando na produtividade, cinética de polimerização e propriedades dos polímeros obtidos, tais como, massa molar e distribuição de massa molar (POTAPOV *et al.*, 1999; KISSIN, 2001).

MAO apresenta alta atividade catalítica em sistemas homogêneos quando usado catalisadores metalocênicos. Os alquilaluminíums comuns (TMA, TEA, TIBA) não apresentam atividade catalítica com metalocenos. Um dos fatores que limita a aplicação do MAO na indústria é seu alto custo, como é apresentado no orçamento da Tabela 1.1, onde são comparados os preços de TEA, TMA e MAO.

**Tabela 1.1.** Orçamento elaborado a partir do catalogo da Sigma-Aldrich disponível na web em 4 de janeiro de 2013.

Alquilalumínio	Preço (Reais)
TEA 25 p/p % em tolueno	1603,00 /Kg
TMA 2,0 M em tolueno	1788,00/L
MAO 10 p/p % em tolueno	2882,00/800 mL

Do ponto de vista de redução de custos, vantajoso seria o desenvolvimento de processos de heterogeneização de TEA e TMA que resultassem em sistemas catalíticos ativos com os metalocenos, pois analisando a Tabela 1.1, dos cocatalisadores encapsulados, o MAO apresenta um preço muito maior que o TEA e TMA.

## 1.5 Cocatalisadores suportados

O processo de heterogeneização de cocatalisadores, em especial o MAO, tem objetivos semelhantes ao processo de heterogeneização de catalisadores: deseja-se uma boa combinação das propriedades do cocatalisador e do suporte sem o detrimento de propriedades importantes dos sistemas homogêneos. Muitos dos conceitos usado na imobilização de metallocenos são válidos para a imobilização de MAO.

Sílica amorfa e porosa tem se apresentado como um bom suporte para metallocenos e MAO, possui área específica e porosidade alta, boas propriedades mecânicas, é estável e inerte sob as condições de reação (COLLINS *et al.*, 1992; JANIÁK e RIEGER, 1994). É possível usar sílicas comerciais previamente sintetizadas. Mais recentemente, outros suportes vem sendo investigados.

A Tabela 1.2 apresenta um resumo de uma série de trabalhos científicos realizados com cocatalisadores.

**Tabela 1.2.** Lista de trabalhos científicos relacionados com a heterogeneização de MAO e trialquilaluminios.

Suporte	Método	Relação alumínio e silício	Observações	Autores/Ano
Silica (SiO <sub>2</sub> )	Impregnação	TT: 600°C Al = 9,8 % - Al/Si = 0,32	Distribuição de Al depende de TT. Distribuição homogênea implica maior atividade.	SMIT, M.; ZHENG, X.; LOOS, J.; CHADWICH, J. C.; KONING, C. E., 2005.
Silica (SiO <sub>2</sub> )	Impregnação	Silica, sílica-alumina (Si/Al = 4,8; Al = 5,48 %) e aluminofosfato (P/Al = 1; Al = 23 %)	Maior atividade para TT mais baixos	GRIEKEN, R. V.; CARRERO, A.; SUAREZ, I.; PAREDES, B., 2007.
Silica (SiO <sub>2</sub> )	Impregnação	Al (7-11 %)	Dois comportamentos de fragmentação observados.	ZHENG, X; SMIT, M.; CHADWICK, J. C.; LOOS, J., 2005.
Silica (SiO <sub>2</sub> )	Impregnação	MAO: 0 a 20,0 % Al/SiO <sub>2</sub> .	Saturação da superfície 10,0 % Al/SiO <sub>2</sub>	BIANCHINI, D.; DOS SANTOS, J. H. Z.; UOZUMI, T.; SANO, T., 2002.
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	-	-	A adição de TiO <sub>2</sub> na rede de sílica visa ancorar o MAO e diminuir o efeito estérico.	JONGSOMJIT, B.; NGAMPOSRI, S.; PRASERTHDAM, P., 2004.
SiO <sub>2</sub> -trialquilaluminios e SiO <sub>2</sub> -cloretos de alquilaluminios.	Experimentos e análise computacional	2,18 mmol Al/g SiO <sub>2</sub> (Não modificado) 1,40 mmol Al/g SiO <sub>2</sub> (TT 600°C)	Grupos silanois e siloxanos reagiram em extensões semelhantes em todos os alquilaluminios	BLITZ, J. P.; DIEBEL, R. E.; DEAKYNE, C. A.; CHRISTENSEN, J. M.; GUN'KO, V. M., 2005.
SiO <sub>2</sub>	Hidrolise de TMA em sílica para gerar MAO.	-	Rendimento e atividade da polimerização afetada pela razão H <sub>2</sub> O/TMA, tempo de adição, tempo de reação.	ZHU, B.; WANG, J.; ZHAO, X.; ZHANG, L.; WEI, S.; YIN, Y, 2003.
Óxido de grafite	Óxido de grafite tratado com MAO, Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> e outros.*	-	Sistema heterogêneo resultou em polímeros com peso molecular muito maior.	HU e LIU, 2013.
SiO <sub>2</sub> -(PH,PS e PO)	Impregnação	-	Catalisador contendo polihexeno, poliestireno e polioctadieno. Proteção dos sítios ativos.	KAMFJORD, T.; WESTER, T. S.; RYTTER, E., 1998.

TT = Tratamento térmico.

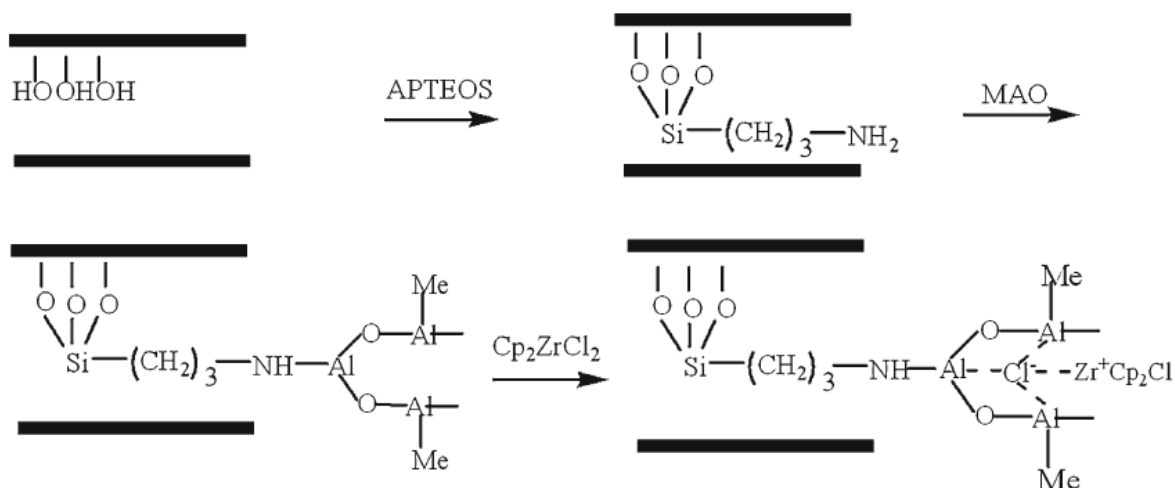
\*Tratamento com fenilalanina, butilamina, octilamina ou 3-aminopropiltrióxissilano.

De acordo com a Tabela 1.2, em termos de suporte, além de sílica, existem algumas proposições com sílica-alumina e aluminafosfatada (suportes de natureza ácida) ou híbridas, contendo titânia na estrutura.

Entre os métodos de heterogeneização, a impregnação foi usada amplamente. Conforme já comentado anteriormente, nesse método, a sílica comercial passa por um processo de tratamento térmico, para controle dos grupos silanóis disponíveis, seguido da reação com solução de MAO. Por exemplo, SMIT *et al.* (2005) comparam as propriedades de duas sílicas comerciais (MS 3040 e Sylopol) calcinadas a temperaturas diferentes (250° C e 600° C). A temperatura de tratamento térmico afeta a quantidade de grupos OH presentes na sílica após tratamento térmico: maior temperatura implica menor quantidade de grupos OH. As demais propriedades não foram afetadas de forma relevante. As propriedades das sílicas termicamente tratadas e dos suportes obtidos também podem ser comparadas: o processo de impregnação gera um MAO suportado cuja área específica é inferior àquela correspondente da sílica; o diâmetro médio de poros e volume de poros diminuem. O desempenho catalítico é afetado. Analisando os resultados de SMIT *et al.* (2005), o MAO impregnado apresenta atividade catalítica inferior quando comparado a sistemas homogêneos. O peso molecular das cadeias usando MAO impregnado apresentou valores maiores que os sistemas homogêneos.

O uso de suportes diferentes pode apresentar um comportamento de atividade catalítica distinto para as temperaturas de tratamento térmico. GRIEKEN *et al.* (2007) trabalhou com três suportes: sílica (SiO<sub>2</sub>), sílica-alumina (SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e aluminafosfato (AlPO<sub>4</sub>) em três temperaturas de tratamento (200 °C, 400 °C e 600 °C). O sistema usando SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresenta uma atividade catalítica superior em temperaturas de tratamento inferior. Algo semelhante ocorre com suportes usando AlPO<sub>4</sub> com diferenças menores de uma temperatura para a outra. Os suportes gerados a partir de SiO<sub>2</sub> apresentam comportamento inverso: leve aumento à medida que a temperatura de tratamento aumenta.

HU e LIU (2013) usaram como suporte óxido de grafite tratado com fenilalanina, butilamina, octilamina ou 3-aminopropiltriétoxissilano, respectivamente. Após este tratamento o suporte foi colocado em contato com MAO e Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>. A Figura 1.7 esboça as interações entre o óxido de grafite pré-tratado e MAO/ Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>.



**Figura 1.7.** Representação esquemática de interação entre óxido de grafite e 3-aminopropiltriétoxissilano, MAO e  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ . Fonte: HU e LIU (2013).

De acordo com HU e LIU (2013), o óxido de grafite modificado resultou em uma atividade catalítica superior ao óxido de grafite não tratado. O peso molecular dos polímeros obtidos pelos sistemas heterogêneos resultou muito superior ao sistema homogêneo.

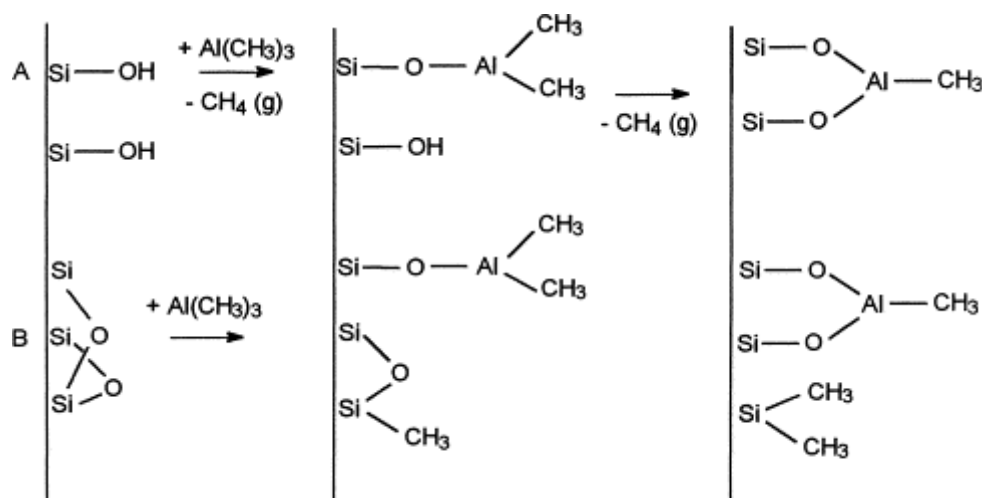
A adição de compostos na rede de sílica que possam agir como espaçadores podem conduzir a um sistema com menor efeito estérico, conduzindo a uma situação mais próxima dos sistemas homogêneos. JONGSOMJIT *et al.* (2005) adicionou  $\text{TiO}_2$  na rede de sílica. A atividade máxima dos suportes foi obtida quando  $\text{TiO}_2$  estava presente em 20 % (em peso) no suporte misto  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ .

BIANCHINI *et al.* (2002) estimaram que a saturação de alumínio na superfície da partícula de sílica ocorre próximo de 10 % de  $\text{Al/SiO}_2$  (relação em peso). A concentração de MAO usada na impregnação e a presença de TMA presente em pequena quantidade no MAO (o qual é obtido pela hidrólise parcial de TMA) afeta as espécies geradas na superfície.

Os sítios ativos durante a polimerização usando sistemas catalíticos metalloceno/MAO são susceptíveis à desativação. Algumas linhas de pesquisa atuam na proteção dos sítios ativos. Por exemplo, KAMFJORD *et al.* (1998) sintetizou um catalisador na presença de monômero gerando uma camada protetora em torno dos sítios ativos, mesmo após 5 horas de exposição ao ar, os sistemas catalíticos apresentam alguma atividade.

Paralelamente, as reações entre alquilalúminios e sílica têm sido estudadas com uma série de interesses na área de materiais, com o objetivo de conhecer melhor essas reações de superfície para poder manipular a reatividade da superfície. O TMA reage com os grupos silanois liberando metano, ou pode reagir com o grupo siloxano resultando na transferência de uma metila para a sílica. Por exemplo, BLITZ *et al.* (2005) realizaram estudos de infravermelho e análise elementar das reações que ocorrem entre sílica gel com trimetilalúminio, trietilalúminio, cloreto de dietilalúminio e dicloreto de etilalúminio. Os autores concluíram que grupos silanois e siloxanos reagiram em extensões semelhantes em

todos os alquilaluminios. A Figura 1.8 esboça algumas das possíveis reações entre o TMA e a superfície da sílica.



**Figura 1.8.** Possíveis reações entre TMA e a superfície da sílica. Fonte: Adaptado de Vansant *et al.* (1995).

A geração de MAO (não comercial) pela hidrólise de TMA em suportes tem sido também objeto de pesquisa. Por exemplo, ZHU *et al.* (2003) avaliaram a atividade catalítica obtida quando MAO é sintetizado usando TMA em presença de sílica gel contendo água. Os autores concluíram que a relação H<sub>2</sub>O/TMA, o tempo de adição do TMA e o tempo de reação afetam a atividade catalítica.

Com base nos sistemas investigados na literatura, ao nosso conhecimento, o método sol-gel não hidrolítico não foi utilizado na heterogeneização de MAO ou de alquilaluminios comuns. Dessa forma, surgiu-nos alguns questionamentos: seria viável imobilizar MAO via processo sol-gel? A presença de precursores comumente utilizados em catalisadores Ziegler-Natta, como alcóxidos de magnésio, contribuiria de forma positiva para os cocatalisadores imobilizados? E alquilaluminios comuns poderiam gerar formas cocatalíticas ativa na polimerização com metallocenos? Dessa forma, a presente dissertação pretende preencher uma lacuna nas pesquisas envolvendo cocatalisadores suportados a partir da investigação da potencialidade do método sol-gel não hidrolítico na heterogeneização de alquilaluminios.



## Capítulo 2

### Objetivos

O objetivo geral desta dissertação é investigar as potencialidades e limitações do encapsulamento de cocatalisadores em matrizes à base de sílica pelo processo sol-gel não hidrolítico para aplicação em polimerização usando catalisadores metalocênicos homogêneos.

Os objetivos específicos são:

1. Avaliar o efeito da natureza do cocatalisador nas características estruturais dos xerogeis obtidos e sua correlação com a atividade catalítica.
2. Avaliar o efeito de modificadores na síntese da matriz de sílica nas características estruturais dos xerogeis formados.
3. Correlacionar a natureza do cocatalisador encapsulado com as características dos polímeros formados.

## Capítulo 3

### Metodologia Experimental

Neste capítulo serão apresentados os produtos utilizados, as rotas de síntese dos cocatalisadores encapsulados, as técnicas de caracterização dos cocatalisadores heterogeneizados, as reações de polimerização e a caracterização dos polímeros.

#### 3.1 Reagentes

A Tabela 3.1 apresenta os produtos utilizados no decorrer da dissertação. A ordem dos produtos é: reagentes usados, seguido de solvente, gases usados e, por último, nitrogênio líquido.

**Tabela 3.1.** Produtos utilizados no encapsulamento dos cocatalisadores e nas reações de polimerizações.

Reagente	Fornecedor	Observação
FeCl <sub>3</sub> (Cloreto de Ferro III Anidro) 98%	Neon	Catalisador do processo de sol-gel não hidrolítico.
Si(OEt) <sub>4</sub> , TEOS (Tetraetilortosilica) 98%	Acros	Reagente usado no processo sol-gel não hidrolítico.
SiCl <sub>4</sub> (Tetracloro de silício) 99%	Sigma Aldrich	Reagente usado no processo sol-gel não hidrolítico.
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O (cloreto de magnésio hexahidratado)	-	Testado no encapsulamento de MAO e TMA.

MgCl <sub>2</sub> (Cloreto de magnésio) 99,9%	Sigma Aldrich	Testado no encapsulamento de MAO 10%.
Mg(OEt) <sub>2</sub> (Etilato de magnésio) 97,5%	Sivento	Testado no encapsulamento de MAO 10%.
MAO 10% (Metilaluminoxano)	Chemtura Europe	Cocatalisador do processo de polimerização.
TEA 11,5 % (Trietilalumínio)	Akzo	Cocatalisador testado no processo de polimerização.
TMA 10% (Trimetilalumínio)	Akzo	Cocatalisador testado no processo de polimerização
Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> (Bis (Ciclopentadienil) dicloro zircônio)	Strem Chemicals	Catalisador no processo de polimerização.
Na (sódio metálico em pedaços)	Vetec	Usado na destilação do tolueno.
Benzofenona (C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O)	Vetec	Usado na destilação do tolueno.
Tolueno <sup>a</sup>	Carlo Erba	Solvente usado na polimerização e com outras finalidades.
Argônio (99,99 %)	White Martins	Usado para produzir atmosfera inerte.
Eteno (99,99 %)	White Martins	Monômero usado na polimerização
Nitrogênio (99,99 %)	Setor de criogenia da Física (UFRGS)	Usado para resfriamento em diversas situações.

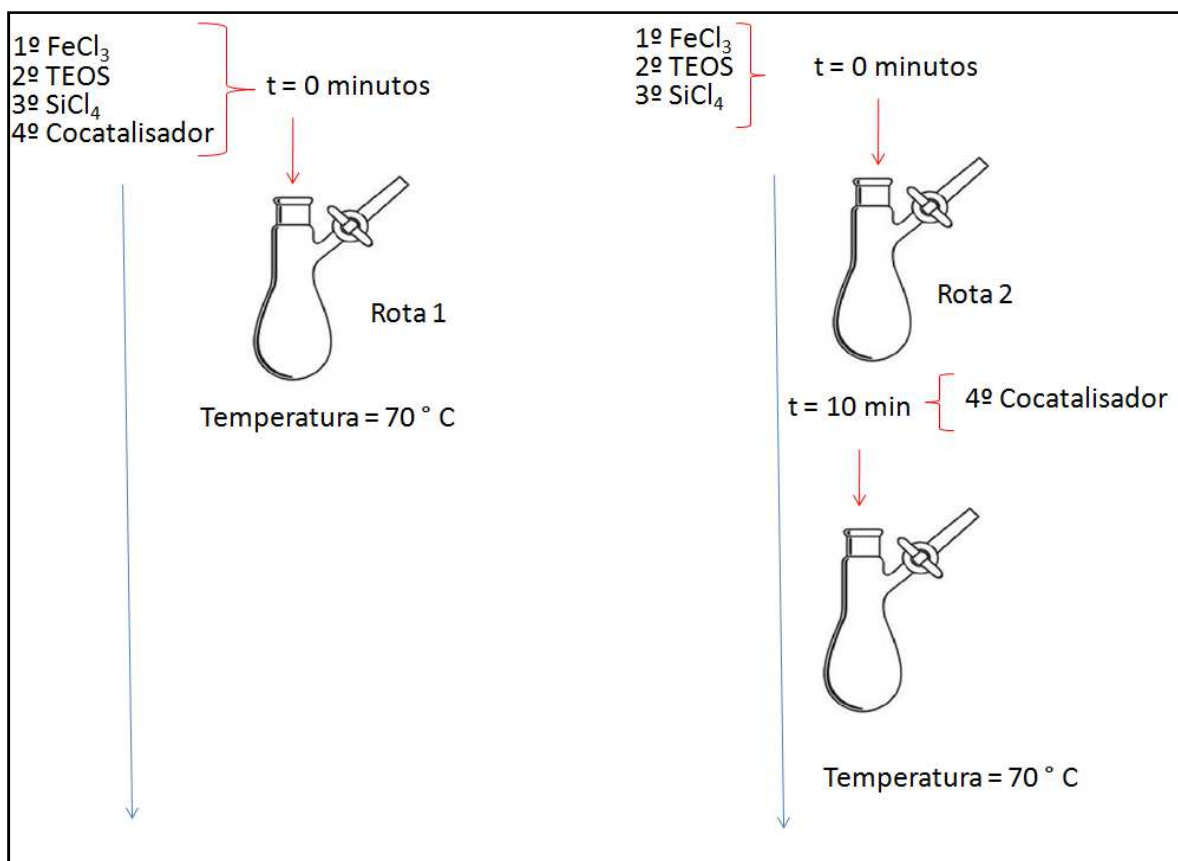
<sup>a</sup> – Destilado na presença de sódio metálico e benzofenona.

### 3.2 Síntese dos cocatalisadores encapsulados

A manipulação da vidraria e reagentes no processo de encapsulamento dos cocatalisadores usando o método sol-gel não hidrolítico foi realizada usando o método de Schlenk sob atmosfera inerte, onde argônio é usado como gás inerte. O encapsulamento foi realizado com base no processo sol-gel não hidrolítico descrito por

BOURGET *et al.* (1998). O argônio foi usado para gerar atmosfera inerte em outras etapas como na maceração do xerogel obtido e no processo de polimerização.

Geralmente, o reagente a ser encapsulado está presente desde o início da reação no processo sol-gel não hidrolítico. Neste caso, a reação começa com todos os reagentes presentes desde o início da síntese. Nesta dissertação foi testada uma rota alternativa na qual o cocatalisador é adicionado após um tempo de geleificação. Foram testadas estas duas alternativas: na Rota 1 foi adicionado o cocatalisador no início, enquanto na Rota 2 foi adicionado após 10 minutos de reação. A Rota 1 pode ser considerada como a rota tradicional de síntese do sol-gel não hidrolítico: após um processo de vácuo/argônio é adicionada uma quantidade de aproximadamente 30 mg de  $\text{FeCl}_3$  no Schlenk, seguida da adição de 1,70 g de TEOS, de 1,40 g de tetracloreto de silício, e por último adicionada a quantidade de cocatalisador a ser encapsulado. A Rota 2 é uma rota alternativa em que se usa as mesmas quantidades estequiométricas da Rota 1. A Figura 3.1 ilustra as duas rotas testadas.



**Figura 3.1.** Rotas testadas do sol-gel. Rota 1 com adição de todos os reagentes no início da reação. Rota 2 onde o cocatalisador é adicionado após 10 minutos do início da reação.

O tempo de geleificação da síntese da rede de sílica depende de vários fatores: da quantidade de  $\text{FeCl}_3$  (catalisador do processo), da estequiometria da reação, da rota utilizada e do cocatalisador a ser encapsulado. A Equação 1 representa a equação

global do processo com o objetivo de encapsular o cocatalisador. As quantidades estequiométricas da reação foram ajustadas para produção de 1 g de SiO<sub>2</sub>. A temperatura da reação foi 70° C.



Foi testado o encapsulamento dos cocatalisadores MAO 10 %, TEA 11,5 % e TMA 10%. A Figura 3.2 apresenta os cocatalisadores e rotas testadas.

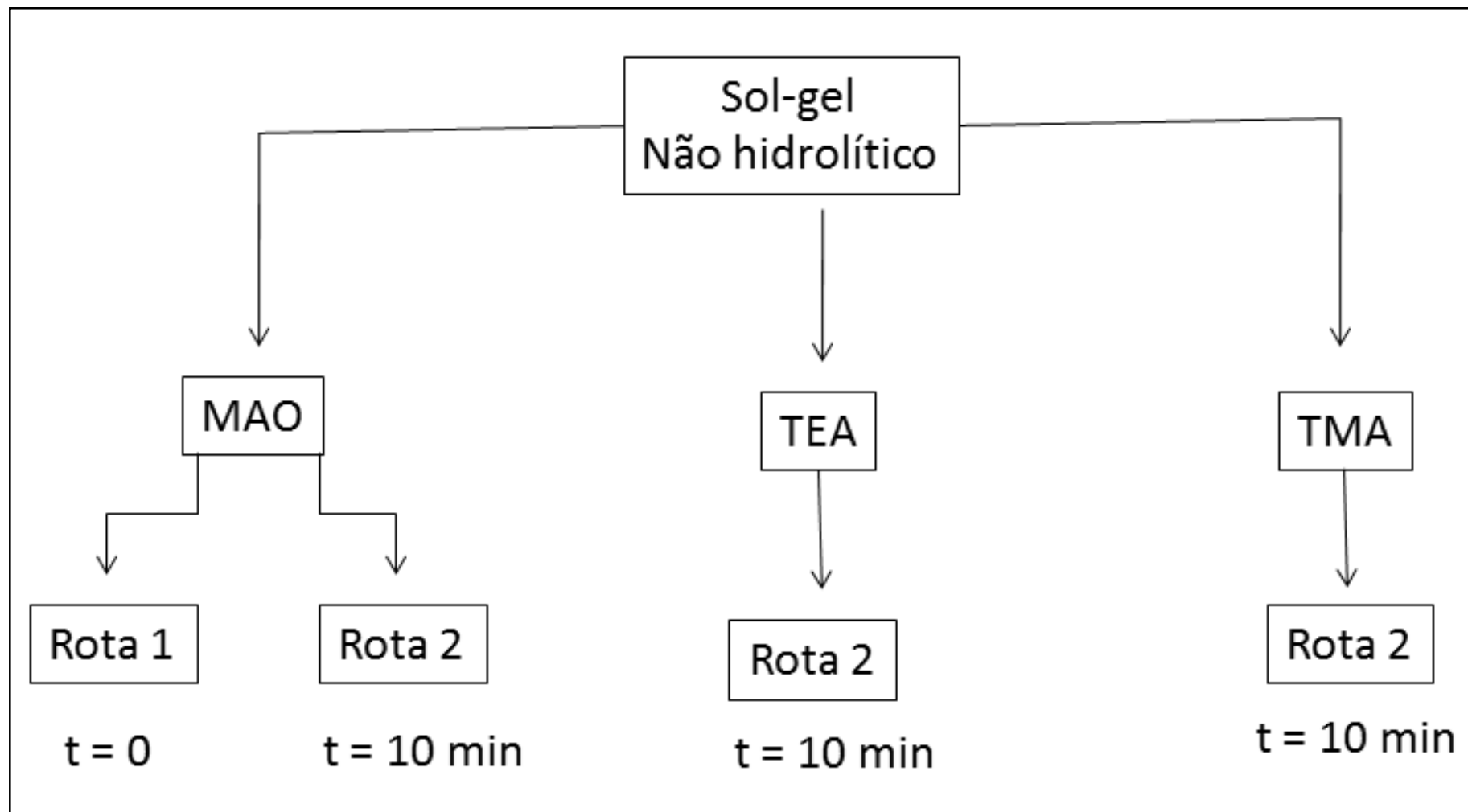
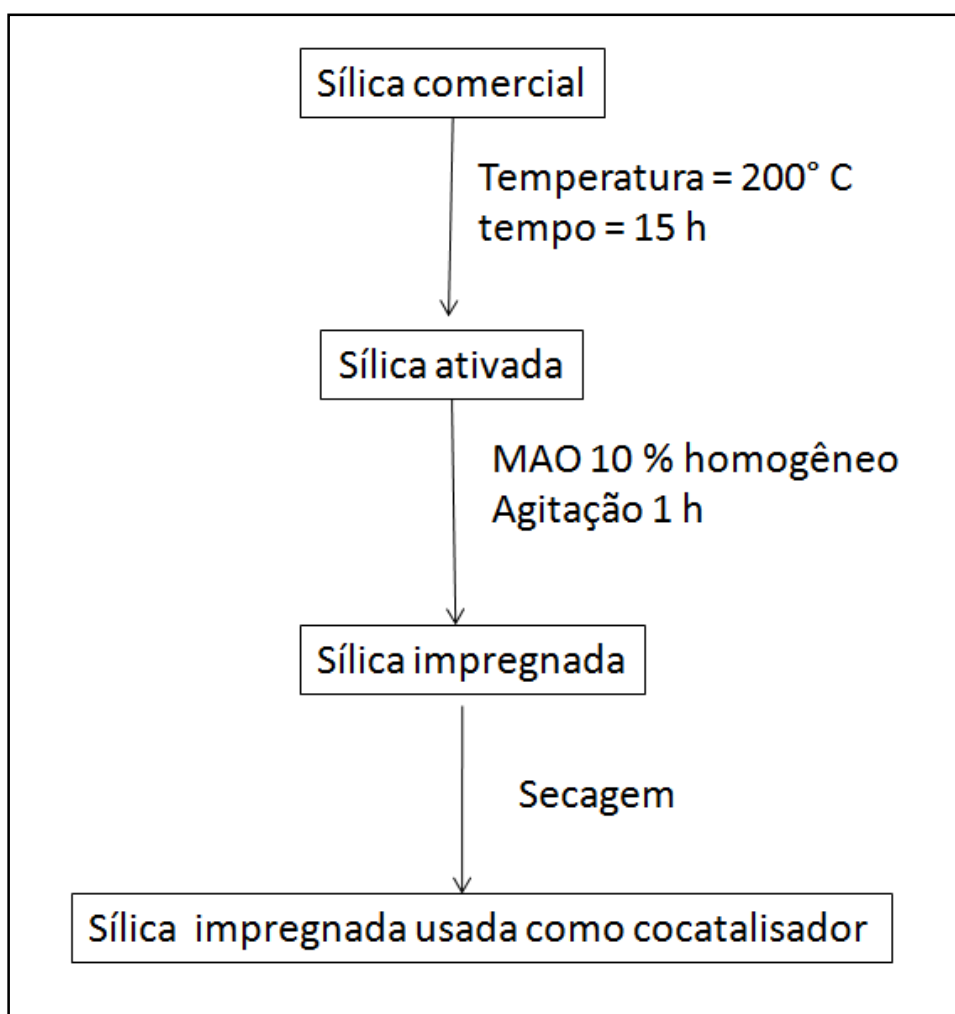


Figura 3.2. Cocatalisadores e rotas usadas no sol-gel não hidrolítico.

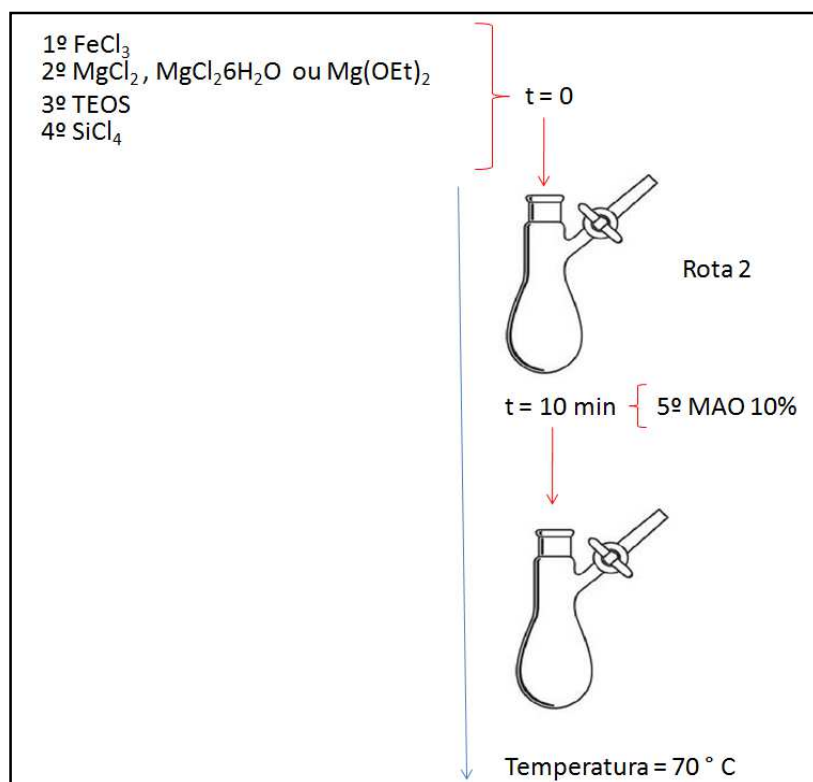
Para fins comparativos foi realizada a heterogeneização de MAO 10 % através da técnica de impregnação. Neste processo ocorre uma interação entre a sílica comercial previamente calcinada com uma solução de MAO 10%. Em uma preparação típica, uma quantidade de sílica foi impregnada, em uma concentração bem próxima da usada nas reações de encapsulamento por sol-gel e nas reações de polimerizações. A sílica foi submetida a um tratamento térmico a 200 °C, sob alto vácuo por 15 horas. Sob atmosfera inerte, a sílica foi transferida para um Schlenk, ao qual foi adicionada uma solução contendo MAO 10% (em tolueno). O sistema foi agitado por 1 hora. A secagem foi realizada por 3 horas usando bomba de vácuo. A Figura 3.3 apresenta o processo de impregnação usado.



**Figura 3.3.** Processo de impregnação da sílica com MAO 10 %.

O encapsulamento de MAO foi inicialmente realizado em diferentes proporções, os quais foram testados em polimerizações: quanto maior a quantidade de MAO adicionado na síntese da sílica maior foi a proporção Al/Si resultante no xerogel. As proporções testadas foram 0,44 g, 2,2 g e 3,1 g de MAO 10 %.

Alguns testes foram realizados com adição de suportes tradicionalmente usados no processo de heterogeneização dos cocatalisadores Ziegler-Natta. No processo de síntese foram adicionados em pequena quantidade os seguintes suportes:  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  e  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Portanto, nestes casos, a reação de sol-gel transcorre na presença destes compostos, a ordem de adição foi: primeiramente, o  $\text{FeCl}_3$ , em seguida foi adicionado algum dos compostos citados anteriormente (suportes) em pequena quantidade, seguida de TEOS e  $\text{SiCl}_4$ . Após 10 minutos de reação foi adicionado 3,1 g de MAO 10%. Sínteses análogas foram realizadas com a adição de suportes na ausência de MAO (brancos) para fins comparativos. A Figura 3.4 ilustra o procedimento de encapsulamento de MAO 10 % na presença dos suportes usando Rota 2.



**Figura 3.4.** Encapsulamento de MAO 10 % na presença de  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{MgCl}_2$  pela Rota 2.

Após a geleificação, os xerogéis foram secos sob vácuo por aproximadamente 5 horas. A maceração foi realizada em câmara fechada sob atmosfera inerte usando argônio. O pó obtido foi peneirado, usando-se uma peneira de  $53 \text{ mm } \mu\text{m}^{-1}$ . Para a identificação dos xerogéis, foi elaborada codificação. A Tabela 3.2 mostra os códigos usados para representar os xerogéis obtidos.



**Tabela 3.2.** Xerogéis obtidos e sua codificação.

Códigos	Descrição
S (Branco)	Sílica gel pura, sintetizada na ausência de cocatalisador e suportes.
S <sub>MgOEt<sub>2</sub></sub>	Sílica gel pura, sintetizada na presença de 130 mg de MgOEt <sub>2</sub> .
S <sub>MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O</sub>	Sílica gel pura, sintetizada na presença de 42 mg de MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O.
S <sub>MgCl<sub>2</sub></sub>	Sílica gel pura, sintetizada na presença de 240 mg de MgCl <sub>2</sub> .
S <sub>MAO</sub> *	MAO 10% encapsulado.
S <sub>TEA</sub>	2,6 g de TEA 11,5 % encapsulado.
S <sub>TMA</sub>	2,6 g de TMA 10 % encapsulado
S <sub>MAOMgOEt<sub>2</sub></sub>	3,1 g de MAO 10 % encapsulado na presença de 130 mg de Mg(OEt) <sub>2</sub>
S <sub>MAOMgCl<sub>2</sub></sub>	3,1 g de MAO 10 % encapsulado na presença de 240 mg de MgCl <sub>2</sub>
S <sub>MAOMgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O</sub>	3,1 g de MAO 10 % encapsulado na presença de 42 mg de MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O.

\* No início da dissertação foram realizados testes de polimerização usando o MAO encapsulado em diferentes proporções (0,44; 2,2 e 3,1 g). O teor de 3,1 g de MAO foi adotado para a quase totalidade das sínteses de encapsulamento de MAO.

### 3.3 Caracterização dos cocatalisadores

Os xerogéis obtidos foram caracterizados por uma série de técnicas complementares, as quais foram realizadas em vários setores e em alguns casos fora da UFRGS. As técnicas executadas visaram à caracterização dos xerogéis em termos de análise elementar, estrutural, textural e morfológica.

### 3.3.1 Espectroscopia de emissão de fóton induzido por raios X (XPS)

Os espectros de XPS foram obtidos em uma estação de ultra-alto vácuo equipada com um analisador hemisférico eletrostático modelo SPHERA da empresa alemã OMICRON. Os fotoelétrons foram gerados com uma fonte de raios X com ânodo de Al, cuja linha K- $\alpha$  (a mais intensa) possui uma energia de 1486,6 eV. As regiões correspondentes aos níveis internos dos elementos investigados no presente trabalho foram obtidas com uma energia de passo de 20 eV. O ângulo entre a normal da superfície das amostras e o eixo de detecção do analisador foi fixado em 53°. As amostras em pó foram aderidas sob uma fita adesiva condutora (Cu) para evitar efeitos do carregamento nos espectros obtidos. As energias de ligação das regiões investigadas foram referidas ao carbono presente nas amostras.

### 3.3.2 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

As medidas foram realizadas em um equipamento Varian 640-IR disponível no Instituto de Química da UFRGS. As amostras foram analisadas no modo de transmissão e absorção na forma de pastilhas KBr. As pastilhas foram preparadas misturando uma pequena quantidade de amostra com uma proporção maior de KBr. A mistura resultante foi submetida ao equivalente a 4 toneladas para formar a pastilha. O número de onda da varredura variou no intervalo de 4.000  $\text{cm}^{-1}$  a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros foram coletados com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.3.3 Deconvolução de infravermelho (%( $\text{SiO}$ )<sub>6</sub> e %( $\text{SiO}$ )<sub>4</sub>)

Uma importante informação extraída do espectro de infravermelho foi uma estimativa da proporção de anéis com 4 e 6 membros constituintes da rede de sílica gerada. Com esta finalidade, a banda do infravermelho centrada em 1080  $\text{cm}^{-1}$ , passou por um processo de deconvolução usando 4 curvas gaussianas, tomando o trabalho de FIDALGO *et al.*, (2005) como referencia. Por exemplo, a porcentagem de anéis de 6 membros foi calculada usando a Equação 2.

$$\% (\text{SiO})_6 = 100 \times \left[ \frac{A(\text{LO}_6) + A(\text{TO}_6)}{A(\text{LO}_6) + A(\text{LO}_4) + A(\text{TO}_4) + A(\text{TO}_6)} \right] \quad 2)$$

### 3.3.4 Difração de raios X (XRD)

As análises de XRD foram realizadas em um difratômetro Rigaku DMAX 2200 equipado com um tubo de Cu e um monocromador secundário, com ângulo inicial de 2°, ângulo final de 40° e incremento de 0,05. As amostras foram analisadas em pó, devidamente moídas, em temperatura ambiente.

### 3.3.5 Adsorção/dessorção de nitrogênio (método BET)

As amostras foram previamente degasadas a 80 °C, por 16 h sob vácuo. Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram medidas em um equipamento Gemini 2375 (Micromeritics) a -196° C e no intervalo de  $0,2 \leq P/P_{\text{atm}} \leq 0,9$ . A área específica ( $S_{\text{BET}}$ ) foi determinada pela equação de Brunauer-Emmett-Teller (método BET). O volume de poros e seu diâmetro médio foram determinados pelo método Barret-Joyner-Halenda (BJH) considerando a isoterma de adsorção. A análise BET foi realizada no laboratório K-106 do Instituto de Química da UFRGS.

### 3.3.6 Espalhamento de raios x em baixo ângulo (SAXS)

As amostras foram analisadas por espalhamento de raios X no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS – Campinas, Brasil) nas linhas D2A e D11A. O feixe de raios X monocromáticos (1,488 nm) foi selecionado a partir de um monocromador de Si e colimados através de uma série de fendas, definindo uma geometria estenopeica (*pin-hole*). O feixe incidente foi detectado a duas distâncias amostra-detector (1548,8 e 2245,7 nm) para ampliar a magnitude do vetor de espalhamento  $q$  ( $q=(4\pi/\lambda)\text{sen}\theta$ ;  $2\theta$  = ângulo de espalhamento). As amostras foram prensadas entre duas folhas de fita Kapton® e condicionadas perpendicularmente ao feixe de raios X, em uma célula selada de aço inox com 1 mm de espessura e janelas de mica. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente. As correções referentes à transmissão, corrente escura e espalhamento da fita Kapton®. Foi usada o Mathematic® para unir os pontos de baixo e alto ângulo, gerando o arquivo integrado de cada amostra. As análises de dados foram realizadas usando uma rotina de avaliação Irena (KLINE, 2006) implementada pelo programa Igor Pro (WaveMetrics, Portland, EUA) (BEAUCAGE, 1995).

### 3.3.7 Microscopia eletrônica de varredura com Espectroscopia de energia dispersa de raios X (SEM/EDX) e SEM.

As análises microscópicas foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS, usando o equipamento MEV JSM 5800 da JOEL com sistema de emissão de raios X por dispersão de energia acoplado. As amostras foram preparadas pela deposição de uma pequena quantidade de xerogel sob uma fita dupla face, onde a face sem amostra foi aderida ao porta-amostra de Al, para posterior metalização com Au. O equipamento operou com uma voltagem de 20 kV.

Imagens de SEM foram também obtidas usando o microscópio da Zeiss Inc., model EVO 50, equipado com detector Everhart-Thornley (elétrons secundários) e filamento de tungstênio.

## 3.4 Testes de polimerização

As polimerizações foram realizadas usando tolueno como solvente sob pressão de 2 bar de eteno por 30 minutos, a 70° C com uma agitação de 200 rpm. Após um prévio aquecimento a 110° C por 2 horas, o reator foi resfriado a temperatura de reação de 70° C sob atmosfera inerte. Em uma reação típica de polimerização, a massa do catalisador ( $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ) correspondente a  $10^{-5}$  moles de metal (Zr) foi suspensa e transferida para o reator Parr® sob argônio. O MAO externo (homogêneo) foi adicionado em uma faixa cuja relação variou de 500 a 1000 Al/Zr e os cocatalisadores encapsulados (heterogêneos) em faixas cuja proporção variou de 25 a 500 Al/Zr. O volume do reator usou totalizou 50 mL, após a injeção de todos os reagentes.

Foram realizadas reações homogêneas, heterogêneas e mistas. Na reação homogênea, o volume de solvente (previamente calculado) foi injetado no reator Parr®, seguido do volume correspondente de MAO (externo), e por fim o catalisador ( $10^{-5}$  mol de  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ). Nas reações heterogêneas, o cocatalisador encapsulado foi suspenso em tolueno, sendo injetado logo após o solvente no reator Parr®, por último, o catalisador. A pressão de eteno e agitação de reação foi regulada para o início da polimerização. Na reação mista, na presença do MAO externo e cocatalisador encapsulado, presentes de forma simultânea na reação, o solvente foi previamente injetado no reator, seguido da adição de MAO externo, do cocatalisador encapsulado e por último o catalisador. A pressão de eteno e agitação de reação foi regulada para o início da polimerização.

As reações homogêneas foram testadas nas proporções Al/Zr de 750, 875 e 1.000. As reações heterogêneas foram testadas em uma proporção Al/Zr de 250 e 500 usando  $S_{\text{MAO}}$ ,  $S_{\text{TMA}}$  e  $S_{\text{TEA}}$ . As mistas variaram em uma proporção de 25 a 250 de Al/Zr interno, diferindo para  $S_{\text{MAO}}$ ,  $S_{\text{TMA}}$  e  $S_{\text{TEA}}$ .

O teste usando sílica impregnada foi realizado em reação mista. A proporção Al/Zr de MAO interno foi 500, e a proporção Al/Zr de sílica impregnada adicionada foi equivalente a uma proporção de 250.

A proporção Al/Zr apresentado nas tabelas obtido dos cocatalisadores encapsulados e usado nas polimerizações foi calculado de uma forma estequiométrica, supondo homogeneidade do alumínio no pó obtido e desprezando perdas para o ambiente durante a reação, supondo que todo o alumínio adicionado no sol-gel está presente de alguma forma no xerogel obtido.

Após diversas polimerizações, houve a necessidade de realizar testes de reações homogêneas na presença dos reagentes que participam do sol-gel, ou seja, sistemas homogêneos com FeCl<sub>3</sub>, TEOS ou SiCl<sub>4</sub>, nas concentrações equivalentes empregadas na síntese dos materiais encapsulados.

### 3.5 Caracterização dos polímeros

A seguir, serão descritas as técnicas que foram usadas para caracterizar os polímeros obtidos.

#### 3.5.1. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

##### Cristalinidade ( $\chi$ ) e temperatura de fusão ( $T_m$ ).

A cristalinidade ( $\chi$ ) e a temperatura de fusão ( $T_m$ ) do polímero foram determinadas por DSC. As análises foram realizadas com uma taxa de aquecimento/resfriamento 10 °C min<sup>-1</sup> no intervalo de temperatura de 40 a 160 °C (primeira varredura de fusão), 160 a 40 °C (varredura de cristalização) e 40 a 160 °C (segunda varredura de fusão). O calor de fusão usado para calcular a cristalinidade foi o da segunda varredura.

A cristalinidade foi estimada a partir da equação 3:

$$\chi = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{100\%}} \times 100 \quad 3)$$

onde  $\Delta H_f$  é o calor de fusão medido pelo DSC em J.g<sup>-1</sup> e  $\Delta H_{100\%}$  é o calor de fusão do polímero 100 % cristalino, que tem valor típico de 293 J.g<sup>-1</sup>.

### 3.5.2 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A massa molar média ( $M_n$ ), a massa molar média ponderal ( $M_w$ ) e a polidispersão (PD) dos polímeros foram determinados por cromatografia de permeação em gel (GPC) de alta temperatura. As análises foram realizadas na Braskem (Triunfo) usando cromatógrafo Waters 150 CV equipado com detector de índice de refração e três colunas (Styragel HT3, HT5 e HT6E). As corridas foram realizadas com aproximadamente 2 mg de amostra a 140 °C com o fluxo de 1 ml.min<sup>-1</sup> de 1,2,4 triclorobenzeno (TCB). As colunas foram calibradas com padrões de PS, PEBD e PP.

A análise de deconvolução da massa molar do polímero foi realizada em uma planilha Excel. Onde foram obtidas as curvas cuja soma mais se ajusta a curva experimental. Na rotina da planilha Excel foi usado o *solver* para minimizar a soma dos quadrados ( $\sum \Delta^2$ ) entre a curva medida e a curva fitada.

## Capítulo 4

### Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados alcançados nessa dissertação, em termos de síntese e caracterização dos xerogéis contendo os cocatalisadores encapsulados, de atividade catalítica em polimerização de etileno e seu efeito nas características dos polímeros formados.

#### 4.1 Tempo de geleificação

A Tabela 4.1 mostra o tempo de geleificação dos cocatalisadores encapsulados MAO, TEA, TMA. Para fins comparativos, consta também a sílica (S) gerada sem a presença desses cocatalisadores. No caso da sílica gel, a síntese demorou aproximadamente 3 horas. Cabe salientar que o tempo de geleificação da sílica gel costuma ser o mais rápido, pois a síntese ocorre sem a interferência de outros compostos. A introdução do MAO aumentou o tempo de geleificação para uma escala de dias. Algo semelhante ocorreu quando foram introduzidos o TEA e TMA. Comparando ambas as rotas investigadas, quando a síntese de  $S_{MAO}$  foi realizada pela Rota 1 (MAO presente desde o início), a geleificação demorou de 4 a 5 dias, enquanto se realizada pela Rota 2 (adição posterior de MAO, após 10 minutos do início da reação), a geleificação levou de 2 a 3 dias. Os resultados demonstraram que a Rota 2 é mais rápida, e portanto, foi a rota escolhida para o encapsulamento dos cocatalisadores TEA e TMA. A geleificação de  $S_{TEA}$  demorou de 4 a 5 dias e a de  $S_{TMA}$  ~7 dias.

**Tabela 4.1.** Comparação dos tempos de geleificação no processo de encapsulamento de MAO, TEA e TMA pelas Rotas 1 e 2.

Sol-gel	Rota1	Rota 2
S	~ 3 horas	-
S <sub>MAO</sub>	5-6 dias	2 a 3 dias
S <sub>TEA</sub>	n. e.	4 a 5 dias
S <sub>TMA</sub>	n. e.	7 dias

n.e.= não estimado

O processo de geleificação se torna mais lento na presença de qualquer um dos suportes usados ( $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ ) na cogeificação: a quantidade de suporte adicionado afeta o tempo de geleificação, resultando em um tempo maior para os respectivos xerogéis. As quantidades adicionadas dos suportes usados podem ser consultadas na Tabela 3.2 (Metodologia).

## 4.2 Caracterização dos cocatalisadores encapsulados

Os sistemas encapsulados foram caracterizados por uma série de técnicas complementares visando obter informações sobre características elementares (teor), estruturais, texturais e morfológicas. A seguir, os resultados serão apresentados e discutidos por técnica de caracterização.

### 4.2.1 Espectroscopia de emissão de fóton induzido por raios X (XPS)

A análise de XPS foi realizada com o intuito de obter informação acerca da variação de energia de ligação (EL) do átomo de Al (do cocatalisador) em função do ambiente gerado pelo encapsulamento. Além disso, a análise elementar por essa técnica fornece dados referentes à superfície mais externa do grão do material (cerca de 5 nm de profundidade). Finalmente, a leitura da largura a meia altura (LMA) do sinal do Al em modo de alta resolução permite avaliar o nível de heterogeneidade na natureza das espécies de Al no suporte.



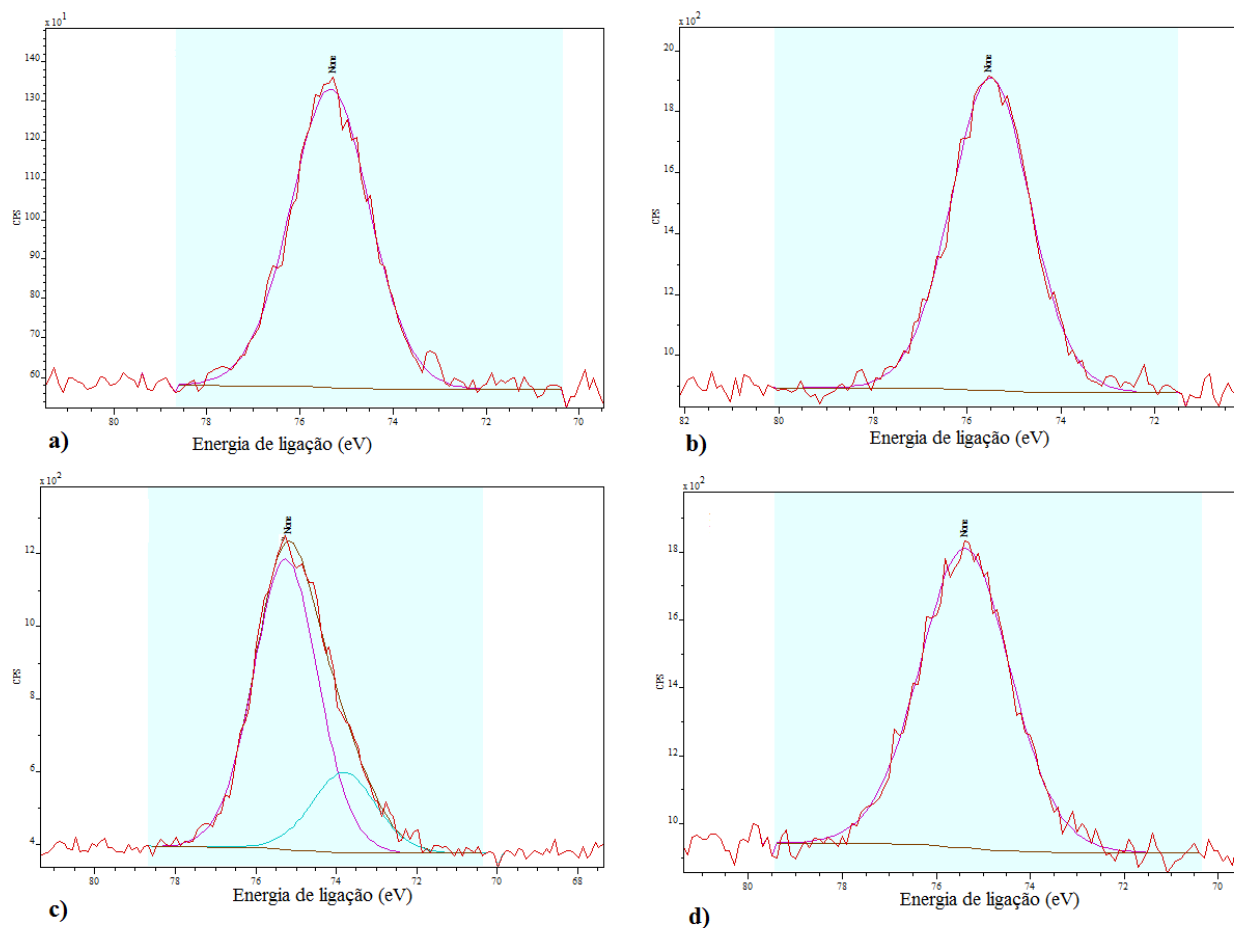
A Tabela 4.2 reúne os dados obtidos dos XPS. A Figura 4.1 mostra os resultados de XPS obtido de  $S_{MAO}$ ,  $S_{TEA}$  e  $S_{TMA}$ . Para fins comparativos, foi realizada também a medida do suporte comercial  $SiO_2-Al_2O_3$ .

**Tabela 4.2.** Resultados das análises de XPS.

	<b>Al/Si XPS</b>	<b>Al/Si* Teórica</b>	<b>EL (eV)</b>	<b>LMA (eV)</b>
$S_{MAO}$	0,49	0,66	75,34	2,00
$S_{TMA}$	0,30	0,55	75,49	1,99
$S_{TEA}$	2,03	0,64	75,25 e 73,81	1,88
$SiO_2-Al_2O_3$	0,19	1,9	75,49	2,27

EL = Energia de ligação; LMA = largura à meia-altura.

\* Relações calculadas para 1 gr de sílica (relação estequiométrica).



**Figura 4.1.** Espectros fotoeletrônicos de alta resolução do Alumínio 2p: a)  $S_{MAO}$ , b)  $S_{TMA}$ , c)  $S_{TEA}$  e d)  $SiO_2-Al_2O_3$ .

De acordo com a Tabela 4.2, das relações Al/Si obtidas a partir de XPS, o  $S_{TEA}$  (2,03) é muito maior que as relações obtidas a partir de  $S_{MAO}$  e  $S_{TMA}$  (0,49 e 0,30 respectivamente). Considerando que as quantidades adicionadas de Al na síntese por sol-gel são próximas para os três cocatalisadores investigados (relações Al/Si teóricas próximas) e lembrando que XPS é uma técnica de superfície, a diferença das relações Al/Si permite inferir que o Al em  $S_{TEA}$  está distribuído com uma concentração maior na superfície da partícula. Portanto, existe um comportamento diferenciado na distribuição do cocatalisador na partícula do xerogel em função da natureza do cocatalisador encapsulado.

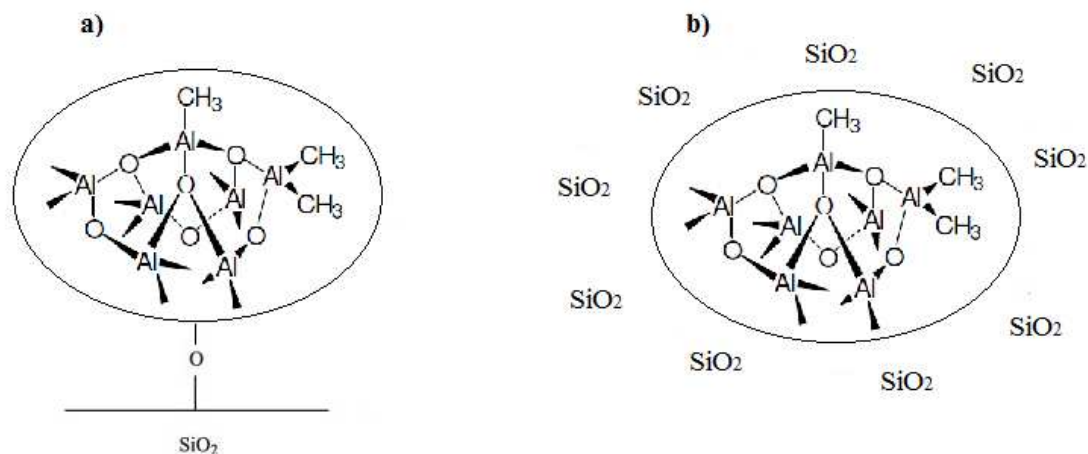
Uma explicação para a diferença entre os resultados de  $S_{TEA}$  e  $S_{TMA}$  (cocatalisadores cujas moléculas são semelhantes), talvez seja a reação que ocorre quando o TEA é adicionado no sol-gel: trata-se de uma reação altamente exotérmica (inclusive perigosa), o que não ocorre quando é adicionado o TMA. A maior reatividade do TEA comparado com o TMA quando interage com os precursores do sol-gel não hidrolítico contrasta com a observada em outros sistemas, nos quais o TMA apresenta maior reatividade, uma possível explicação para isto, é a encontrada em SALZER (1992), os alquilaluminios têm uma tendência a formar dímeros, nestas estruturas, os grupos R ligados ao alumínio influenciam na estabilidade do composto: quanto maior o R ligado quimicamente ao Al, maior é sua instabilidade. Como o TEA possui grupos etila ligadas quimicamente, esse acaba tendo uma tendência a ser mais instável que o TMA, que possui grupos metila ligados.

A reação exotérmica que ocorre com o TEA também é uma possível explicação da existência de duas curvas na deconvolução do sinal de XPS para  $S_{TEA}$ , o que sugere a existência de dois tipos de ambiente químico para o Al: um com energia de ligação de 73,21 eV, que deve estar relacionado com as moléculas que reagem com alguns dos precursores do sol-gel (TEOS ou  $SiCl_4$ ), o outro sinal de 75,25 eV que pode estar associado ao Al existente nas moléculas que não reage. Cabe salientar que o sinal de 73,21 eV (EL mais baixa) indica que essas espécies de Al encontram-se mais aniônicas, ou seja, em um ambiente mais rico em densidade eletrônica.

A semelhança dos valores de energia de ligação entre a sílica-alumina (75,49 eV) com  $S_{MAO}$  (75,34 eV),  $S_{TMA}$  (75,49 eV) e  $S_{TEA}$  (75,25 eV) para a curva deconvoluída principal, sugere que o ambiente químico do Al é muito semelhante nas amostras analisadas. Nos xerogéis, desconhece-se a natureza das ligações químicas formadas com o Al do MAO, mas é provável que venha fazer parte da rede de sílica, considerando que o sinal do Al da sílica-alumina corresponde a espécies do tipo Al-O-Si.

BIANCHINI *et al.* (2002) analisou sílicas impregnadas com MAO através de XPS: a energia de ligação resultante ficou em uma faixa de 71,3 – 74,4 eV, valores inferiores aos obtidos nos xerogéis desta dissertação. Na impregnação sobre a superfície da sílica, uma parte reduzida deve estar interagindo covalentemente com a superfície através de ligação Si-O-Al, deixando provavelmente o restante das espécies mais

próximas do MAO puro. No caso do encapsulamento, há mais pontos para interação com o suporte, uma vez que a molécula encontra-se totalmente envolvida pela matriz de sílica, conforme ilustra a Figura 4.2.

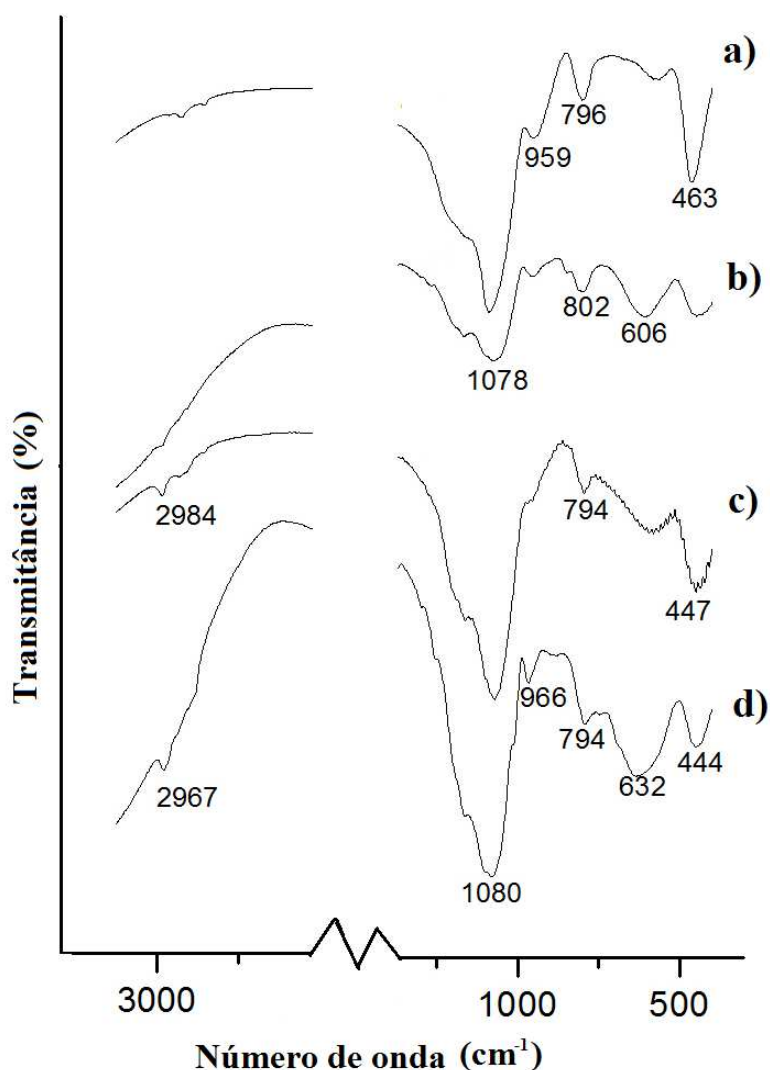


**Figura 4.2.** Ilustração da heterogeneização do MAO via: a) impregnação no qual o MAO é imobilizado por ligações químicas e b) encapsulamento no qual o MAO fica capturado devido aos efeitos estéricos da rede de sílica sintetizada, podendo ou não possuir ligações químicas.

Portanto, os resultados do XPS são um indício de que as interações entre o alumínio e a rede de sílica são mais fortes do que uma simples interação física nos xerogéis analisados, sugerindo a existência de ligações químicas entre o alumínio e a rede de sílica, o que leva a crer que os cocatalisadores possam vir a reagir de alguma forma durante a reação de sol-gel não-hidrolítico.

## 4.2.2 Espectroscopia no infravermelho (FT-IR)

A espectroscopia molecular no infravermelho foi realizada com o intuito de checar a formação da sílica e avaliar o efeito da presença do cocatalisador na matriz formada. A Figura 4.3 apresenta o espectro obtido da sílica gel (S) e dos cocatalisadores encapsulados ( $S_{\text{MAO}}$ ,  $S_{\text{TMA}}$  e  $S_{\text{TEA}}$ ).



**Figura 4.3.** Espectro de infravermelho obtido de: a) S, b)  $S_{TMA}$ , c)  $S_{MAO}$  e d)  $S_{TEA}$ .

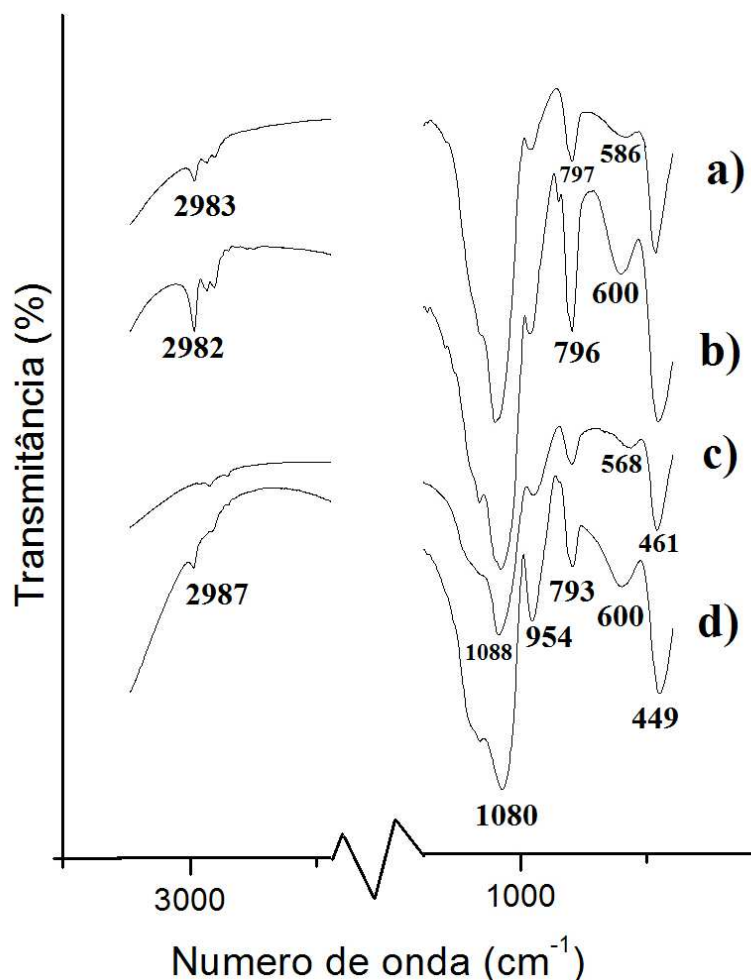
Os espectros apresentados na Figura 4.3 são bem semelhantes, com absorção de bandas bastante próximas entre os diversos xerogéis sintetizados. O espectro dos xerogéis contendo os catalisadores encapsulados apresenta bandas localizadas próximas a  $2.970\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas aos estiramentos C-H provenientes dos cocatalisadores (metilas ou etilas) e, eventualmente, do TEOS não reagido. A banda larga localizada próxima de  $1.080\text{ cm}^{-1}$  é característica dos modos de vibração do estiramento assimétrico Si-O; a banda próxima de  $955\text{ cm}^{-1}$  está associada à deformação angular Si-O-Si. A banda próxima de  $800\text{ cm}^{-1}$  é relativa ao estiramento simétrico da ligação Si-O. As bandas no intervalo  $571\text{-}632\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas em parte ao estiramento (Si)-O-Al e mostrou-se sensível à natureza do cocatalisador encapsulado, evidenciando que o cocatalisador pode vir a estar ligado quimicamente à rede da sílica. A banda em  $460\text{ cm}^{-1}$  está relacionada à deformação (Si-O-Si). A atribuição de cada banda é resumida na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3.** Bandas no infravermelho observadas na sílica gel (S), e nos cocatalisadores encapsulados ( $S_{MAO}$ ,  $S_{TEA}$  e  $S_{TMA}$ ). Atribuições de acordo com a literatura (BRINKER e SCHERER, 1990; COLTHUP, 1990; VANSANT *et al.*, 1995; NAKAMOTO, 1997; SAIKIA e PARTHASARATHY, 2010).

S	$S_{MAO}$	$S_{TMA}$	$S_{TEA}$	Atribuição*
-	2984	-	2967	Estiramento C-H
1086	1072	1078	1080	Estiramento assimétrico Si-O
959	951	953	966	Deformação angular Si-O-Si
796	794	802	794	Estiramento simétrico Si-O
571	581	606	632	Estiramento (Si)-O-Al e/ou deformação Si-O-Si.
463	447	445	444	Deformação Si-O-Si

A comparação do espectro S com o espectro de  $S_{MAO}$  demonstra, de forma geral, um deslocamento das bandas provocado pela presença de MAO para um número de onda inferior. Já o  $S_{TMA}$  e  $S_{TEA}$  parecem ter um efeito menos uniforme nas bandas, algumas apresentam número de onda superiores e outras inferiores, quando comparados com S.

Com um intuito comparativo para avaliar os efeitos dos suportes nas bandas do infravermelho a Figura 4.4 mostra os espectros obtidos a partir de S,  $S_{Mg(OEt)_2}$ ,  $S_{MgCl_2}$ ,  $S_{MgCl_2 \cdot 6H_2O}$  e a Tabela 4.4 a atribuição das bandas.



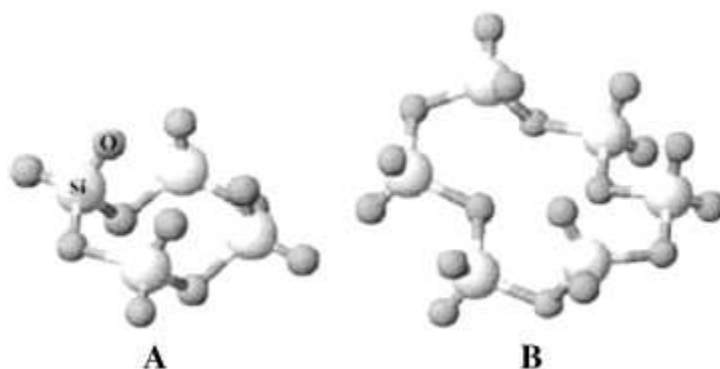
**Figura 4.4.** Espectro de infravermelho obtido de: **a)**  $S_{Mg(OEt)_2}$ , **b)**  $S_{MgCl_2 \cdot 6H_2O}$ , **c)**  $S$  e **d)**  $S_{MgCl_2}$ .

**Tabela 4.4.** Bandas de infravermelho da sílica gel ( $S$ ),  $S_{Mg(OEt)_2}$ ,  $S_{MgCl_2 \cdot 6H_2O}$  e  $S_{MgCl_2}$ . Atribuições de acordo com a literatura (BRINKER e SCHERER, 1990; COLTHUP, 1990; VANSANT *et al.*, 1995; NAKAMOTO, 1997; SAIKIA e PARTHASARATHY, 2010).

$S$	$S_{Mg(OEt)_2}$	$S_{MgCl_2 \cdot 6H_2O}$	$S_{MgCl_2}$	Atribuição *
-	2983	2982	2987	Estiramento C-H
1086	1101	1078	1075	Estiramento assimétrico Si-O
959	963	962	954	Deformação angular Si-O-Si
796	797	796	793	Estiramento simétrico Si-O
571	586	600	600	Deformação Si-O-Si.
463	467	454	449	Deformação Si-O-Si

A banda correspondente ao estiramento da Si-O da rede de sílica (Si-O-Si) apresenta deslocamentos relevantes quando comparamos os xerogéis sintetizados na presença de suportes ( $S_{\text{suportes}}$ ) com a sílica gel (S). Algo semelhante ocorre com a banda correspondente à deformação angular Si-O-Si. Portanto, aparentemente a rede de sílica é afetada de alguma forma pela presença desses componentes introduzidos na gelificação, sugerindo que tenham sido incorporados na rede de sílica, durante o processo sol-gel. As demais bandas analisadas apresentam pouco deslocamento em comparação a da sílica gel.

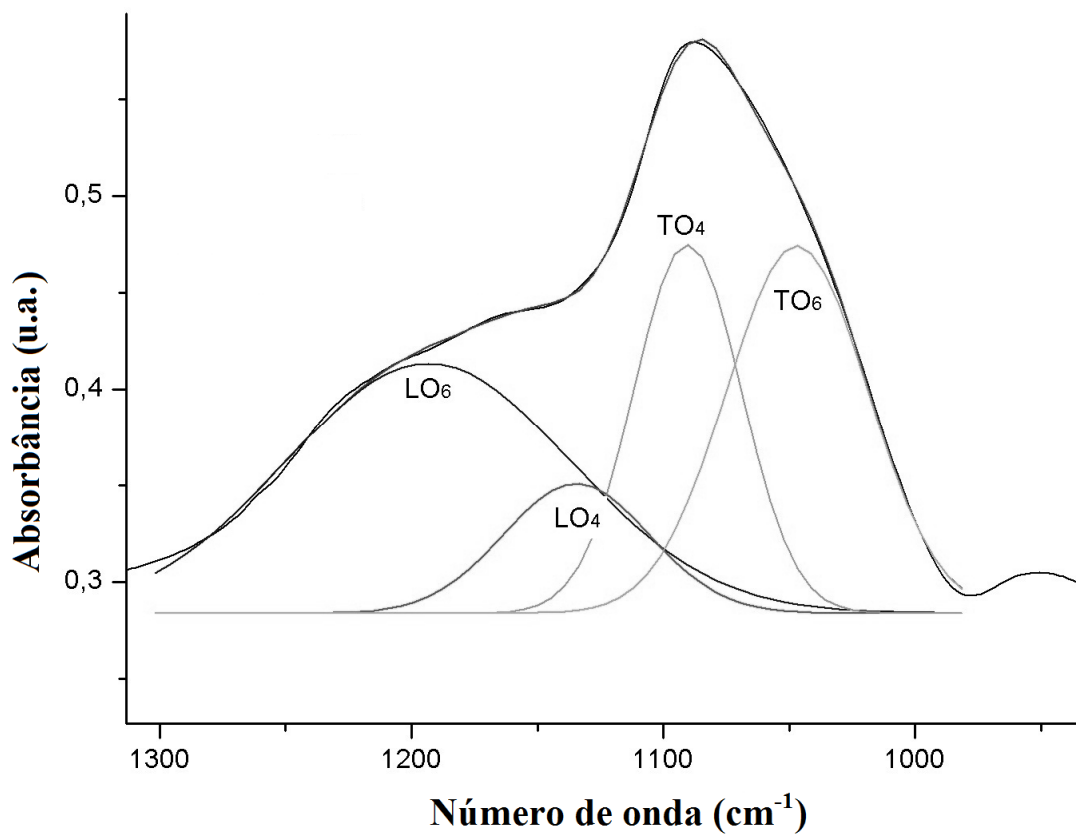
As componentes de modo longitudinal (LO) e transversal (TO) da banda Si-O(-Si) centrada em  $1086\text{ cm}^{-1}$  (xerogel S) foi submetida ao método de deconvolução. O objetivo desta análise é estimar a contribuição dos anéis com 4 membros ( $\text{SiO}_4$ ) e 6 membros ( $\text{SiO}_6$ ) na rede de sílica, procedimento análogo ao realizado por Fidalgo *et al.*, (2005). A Figura 4.5 é uma ilustração destes dois tipos de anéis.



**Figura 4.5.** Ilustração dos anéis de: a) 4 membros ( $\text{SiO}_4$ ) e b) 6 membros ( $\text{SiO}_6$ ).  
Fonte: Dash *et al.* (2008).

A banda correspondendo a Si-O-Si entre  $1300\text{ cm}^{-1}$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  passou por um processo de deconvolução usando quatro curvas Gaussianas. Os resultados da deconvolução foram usados para calcular as porcentagens dos anéis com 4 e 6 membros. A Figura 4.6 mostra uma imagem ilustrativa do processo de deconvolução e a Tabela 4.5 as porcentagens dos tipos de anéis.





**Figura 4.6.** Deconvolução da banda Si-O(-Si) obtida da sílica gel (S).

**Tabela 4.5.** Proporção dos anéis de 4 e 6 membros obtido por deconvolução.

Xerogel	%( $\text{SiO}_6$ )	%( $\text{SiO}_4$ )
S	48	52
$S_{\text{MgOEt}_2}$	63	37
$S_{\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}}$	61	39
$S_{\text{MgCl}_2}$	59	41
$S_{\text{MAO}}$	15	85
$S_{\text{MAOMgOEt}_2}$	50	50
$S_{\text{MAOMgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}}$	30	70
$S_{\text{TMA}}$	10	90

$S_{TEA}$	42	58
-----------	----	----

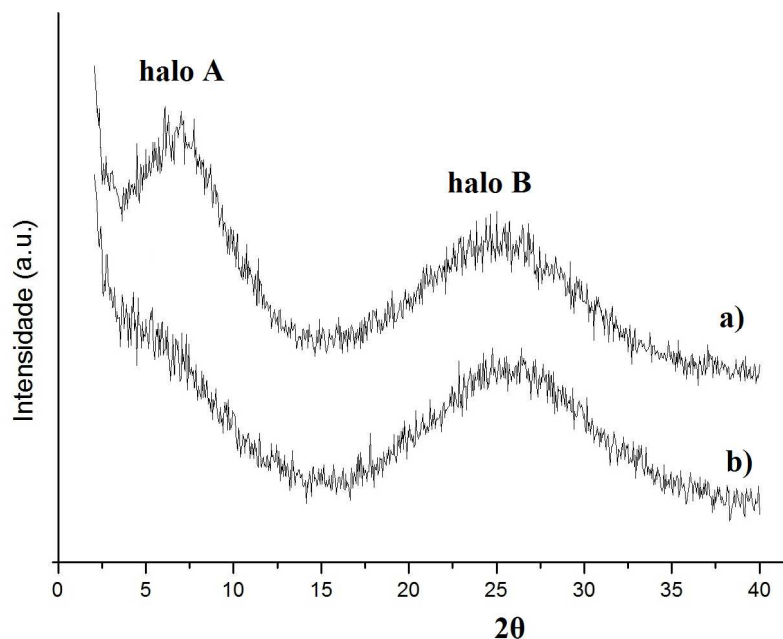
De acordo com a Tabela 4.6, comparando os resultados da sílica gel (S) com as sílicas sintetizadas na presença de suportes ( $S_{suportes}$ ), percebe-se que a adição dos suportes gerou xerogéis cuja proporção de anéis de 6 membros é maior: no caso da sílica gel 48 %, e no caso dos suportes intervalo de 59-63 %. Já o encapsulamento de MAO e TMA acarretou uma diminuição da proporção dos anéis de 6 membros (15 e 10 % respectivamente). O TEA aparentemente não afeta esta proporção de forma relevante.

$S_{MAOMgOEt_2}$  e  $S_{MAOMgCl_2 \cdot 6H_2O}$  apresentaram proporção de anéis de 6 membros com 50 e 30 %, respectivamente, valores intermediários daqueles obtidos entre  $S_{MAO}$  (15%) com  $S_{MgOEt_2}$  e  $S_{MgCl_2 \cdot 6H_2O}$  (63 e 61%). Os resultados são coerentes, pois parece uma combinação do efeito do MAO com os suportes.

### 4.2.3 Difração de raios X (XRD)

Em todos os difratogramas obtidos das amostras é possível observar pelo menos a presença de um *halo*, denominado *halo B* nesta dissertação, centrado entre 23° e 25°. Esse *halo* é atribuído a estruturas desorganizadas e amorfas. Portanto, todos os xerogéis aqui obtidos contêm uma estrutura amorfa dominante. Algumas amostras apresentaram outro *halo* centrado entre 6° e 7°, denominado *halo A*. Esse tipo de *halo* pode ser associado a estruturas de forma lamelares não-organizadas, esta atribuição dos *halos A* e *B* é a mesma usada por BRAMBILLA (2011).

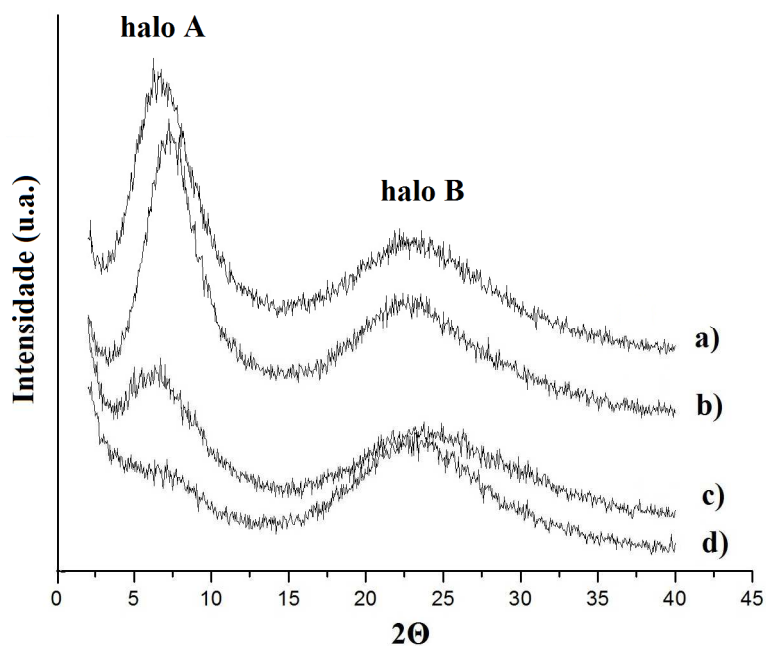
A técnica XRD foi usada para comparar os xerogéis obtido através da Rota 1 (tradicional) e Rota 2 (adição do cocatalisador após 10 minutos de geleificação). A Figura 4.7 apresenta os difratogramas obtidos de  $S_{MAO}$ , sintetizados pela Rota 1 e Rota 2.



**Figura 4.7.** Difratoograma de  $S_{MAO}$  encapsulado pela: a) Rota 1, b) Rota 2.

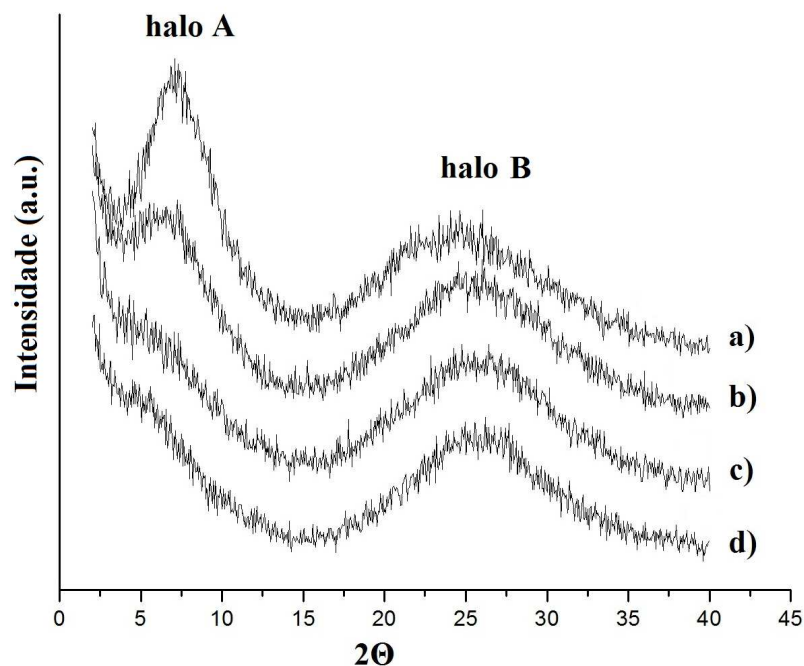
Observa-se claramente a presença do *halo A* e *halo B* no MAO encapsulado pela Rota 1 (Figura 4.7). O MAO encapsulado pela Rota 2 apresenta apenas o *halo B*. Portanto, a comparação dos resultados dos difratogramas leva a crer que a Rota 1 forma uma estrutura mais organizada, com presença de lamelas desorganizadas. Já a Rota 2 (rota usada na dissertação) apresenta um material amorfo sem estruturas lamelares. Em outras palavras, a presença do MAO desde o início do processo de geleificação parece permitir uma organização estrutural do xerogel, ao passo que na Rota 2, sua introdução ocorre quando as partículas primárias de sílica já se encontram formadas.

A sílica gel (S) e os xerogéis sintetizados na presença de suportes ( $S_{\text{suporte}}$ ) foram também submetidos à análise de XRD. A Figura 4.8 apresenta os difratogramas obtidos dos xerogéis S,  $S_{MgCl_2}$ ,  $S_{Mg(OEt)_2}$  e  $S_{MgCl_2 \cdot 6H_2O}$ .



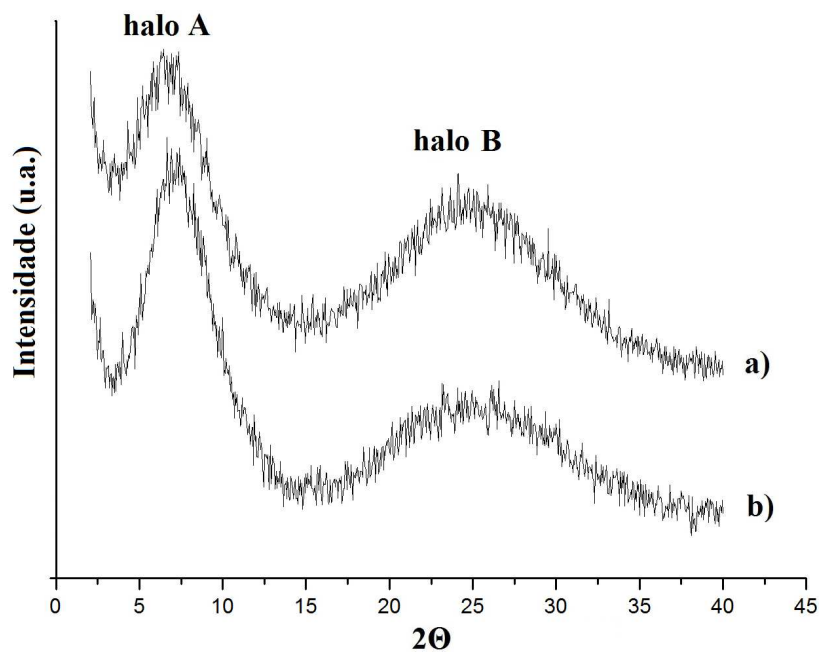
**Figura 4.8.** Difratoograma de: a)  $S_{MgCl_2 \cdot 6H_2O}$ , b)  $S_{Mg(OEt)_2}$ , c)  $S_{MgCl_2}$ , d) S.

O halo A na sílica gel pura (S) é quase inexistente. Esse halo aumenta de intensidade quando o sol-gel ocorre na presença de  $MgCl_2$ . No entanto, é na presença de  $Mg(OEt)_2$  ou  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  que o halo A apresentou maior intensidade. Portanto, é de se esperar que  $S_{MgCl_2 \cdot 6H_2O}$  e  $S_{Mg(OEt)_2}$  apresentem uma estrutura com lamelas desorganizadas. A Figura 4.9 apresenta os difratogramas obtidos com MAO encapsulado na presença de  $MgCl_2$ ,  $Mg(OEt)_2$  ou  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ .



**Figura 4.9.** Difratoogramas dos xerogéis: a)  $S_{MAOMg(OEt)_2}$ , b)  $S_{MAOMgCl_2 \cdot 6H_2O}$ , c)  $S_{MAO}$ , d)  $S_{MAOMgCl_2}$ .

O *halo A* é inexistente quando o MAO é encapsulado pela Rota 2, na presença de  $\text{MgCl}_2$ . Quando usado  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  no encapsulamento de MAO, a intensidade do *halo A* começa a ser observada, porém é no difratograma  $S_{\text{MAOMg}(\text{OEt})_2}$  que o *halo A* possui intensidade significativa. A Figura 4.10 apresenta os difratogramas obtidos de  $S_{\text{TMA}}$  e  $S_{\text{TEA}}$ .



**Figura 4.10.** Difratogramas obtidos a partir de: a)  $S_{\text{TMA}}$ , b)  $S_{\text{TEA}}$

O *halo A* no difratograma obtido de  $S_{\text{TEA}}$  é intenso, enquanto o obtido de  $S_{\text{TMA}}$  possui uma intensidade menor. Esse comportamento diferencia-os do  $S_{\text{MAO}}$  (Rota 2), o qual não apresenta *halo A*. *Halos* em ângulos relativamente baixo são raros em sílicas sol-gel (hidrolíticas ou não): é provável que o *halo A* seja gerado devido à existência de parte da estrutura de sílica formada por lamelas (placas) desorganizadas, em analogia às estruturas em lâminas de silicatos como a crisotila e talco, que apresentam *halo* em  $12^\circ$  e algumas sílicas que por sua vez apresentam *halo* entre  $2^\circ$  e  $7^\circ$  (SICARD *et al.*, 2001; TRAN *et al.*, 2006; HENRIST *et al.*, 2007; YU-XIANG *et al.*, 2007). A inexistência de outros *halos* em ângulos mais elevados que  $24^\circ$  indica que as lamelas não estão empilhadas de forma regular.

O aumento da intensidade do *halo A*, quando usado  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ , demonstra que o uso destes compostos intensifica a estrutura de lamelas no xerogel obtido. Isto é coerente com os resultados de BRAMBILLA (2011), o qual constatou que a razão  $\text{TEOS}/\text{MgCl}_2$  empregada na síntese sol-gel resultou na variação da estrutura cristalina dos xerogéis de sílica-magnésia. Para o sistema com baixo teor de Mg, a estrutura foi amorfa. Por outro lado, o uso de teores mais elevados de  $\text{MgCl}_2$  resultou em materiais cristalinos. A Tabela 4.6 apresenta a distância interplanar das lamelas ( $d_{001}$ ) calculada a partir dos difratogramas obtidos pelo XRD.

**Tabela 4.6.** Distância interplanar das lamelas calculada a partir do *halo* A obtido nos difratogramas.

Xerogéis	$d_{001}^*$ (Å)	
$S_{Mg(OEt)_2}$ e $S_{MAOMg(OEt)_2}$	12,10	12,61
$S_{MgCl_2 \cdot 6H_2O}$ e $S_{MAOMgCl_2 \cdot 6H_2O}$	13,38	13,18
$S_{MgCl_2}$ and $S_{MAOMgCl_2}$	13,58	-

$$* d_{001} = 1,54/2\sin(\theta)$$

Analisando os resultados da distância interplanar da lamela, o MAO parece ter um efeito distinto nos três exemplos da Tabela 4.6. No caso do xerogel sintetizado na presença de  $Mg(OEt)_2$ , o MAO aumentou a distância interplanar da lamela; já no xerogel sintetizado na presença de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , o MAO diminui a distância interplanar da lamela, e no caso do  $S_{MAOMgCl_2}$ , o *halo* A é praticamente inexistente, o que não permite uma comparação.

#### 4.2.4 Teor de alumínio via SEM-EDX

A Tabela 4.7 apresenta a proporção de alguns elementos constituintes dos xerogéis sintetizados (relação em peso) obtidos através de SEM-EDX: carbono, alumínio e silício. O carbono detectado é resultante dos alquilalumínio encapsulados e eventualmente de grupos etoxi residuais; o silício provem da sílica formada e o alumínio dos cocatalisadores encapsulados. A presença de Fe (decorrente do uso de catalisador do processo sol-gel) e Mg (nos sistemas de cogelificação com os derivados de magnésio) foi detectado em nível de traços e não são apresentados na Tabela 4.7.

**Tabela 4.7.** Elementos contidos nos cocatalisadores encapsulados mensurados por SEM-EDX.

Cocatalisadores encapsulados	Al	Si	Al/Si
$S_{MAO}$	9,4	14,3	<b>0,64</b>
$S_{MAOMg(OEt)_2}$	8,2	24,8	<b>0,33</b>

$S_{MAOMgCl_2 \cdot 6H_2O}$	6,1	19,8	<b>0,31</b>
$S_{MAOMgCl_2}$	8,1	21,9	<b>0,37</b>
$S_{TEA}$	2,9	5,5	<b>0,52</b>
$S_{TMA}$	13,0	19,1	<b>0,68</b>

\*Porcentagens obtidas em massa.

De acordo com a Tabela 4.7, os cocatalisadores encapsulados à base de sílica ( $S_{MAO}$ ,  $S_{TEA}$  e  $S_{TMA}$ ) não apresentam diferenças significativas nas relações Al/Si (0,52-0,68). Cabe salientar que o volume da molécula ocupada por MAO é bem maior do que de TEA e TMA. Os resultados semelhantes das relações Al/Si sugerem que o volume da molécula não afeta a distribuição nas partículas de sílica.

Por outro lado, a adição de suportes na síntese dos xerogéis parece afetar a distribuição, pois  $S_{MAOMg(OEt)_2}$ ,  $S_{MAOMgCl_2 \cdot 6H_2O}$  e  $S_{MAOMgCl_2}$  apresentam uma relação Al/Si próxima de 0,33, uma relação bem menor que  $S_{MAO}$  (0,64): a concentração cai pela metade, aproximadamente.

#### 4.2.5 Adsorção/dessorção de nitrogênio (método BET)

A porosidade dos xerogéis obtidos foi estimada usando adsorção e dessorção de  $N_2$ . Foram comparadas as propriedades da sílica gel, da sílica gel na presença de suportes e dos cocatalisadores encapsulados. A Tabela 4.8 apresenta os resultados obtidos por BET.

**Tabela 4.8.** Comparação das propriedades de porosidade dos xerogéis obtidos.

Xerogel	Área específica BET ( $m^2 g^{-1}$ )	Volume de poros BJH Adsorção ( $cm^3 g^{-1}$ )	Diâmetro médio de poros BJH Adsorção (Å)*
S	256,2	0,03577	21
$S_{MAO}^a$	142,5	0,05544	24,9

$S_{MAO}^b$	2,7	0,00197	45,6
$S_{MAO}^c$	13,7	0,00129	23,9
$S_{TEA}$	7,2	0,00366	34,9
$S_{TMA}$	4,6	0,00444	42,7
$S_{MAOMg(OEt)_2}$	4,2	0,00374	46,0
$S_{MAOMgCl_2}$	2,9	0,00252	49,8
$S_{MAOMgCl_2 \cdot 6H_2O}$	6,4	0,00370	34,17
$S_{MgCl_2 \cdot 6H_2O}$	4,3	0,00125	30,5
$S_{MgCl_2}$	254,1	0,07693	24,0
$S_{Mg(OEt)_2}$	2,24	0,00288	59,3

<sup>a</sup> – 0,44 g de MAO adicionado; <sup>b</sup> – 2,2 g de MAO adicionado; <sup>c</sup> – 3,1 g de MAO adicionado  
\* 4V/A via BET

Os valores obtidos na sílica gel (S) estão de acordo com o esperado de um xerogel ( $\sim 250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  de área específica). À medida que foi adicionado MAO (10%) ao processo, observa-se uma forte queda da área específica, atingindo seu mínimo quando adicionado 2,2 g de MAO. O volume de poros após apresentar um aumento (quando usado 0,44 g) apresentou forte queda (para a adição de 2,2 e 3,1 g). O diâmetro médio de poros aumentou, atingindo seu máximo quando adicionado 2,2 g de MAO ao processo.

Propriedades semelhantes foram observadas nos demais cocatalisadores encapsulados, obtidos a partir do encapsulamento de TEA e TMA: área específica e volume de poros baixos. O  $S_{MAO}$ ,  $S_{TEA}$  e  $S_{TMA}$  apresentam um diâmetro médio de poros superior à sílica S, demonstrando que a presença do cocatalisador afeta os poros resultantes.

A adição dos suportes  $Mg(OEt)_2$ ,  $MgCl_2$  e  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  no processo de encapsulamento de MAO afetou levemente as propriedades de porosidade em comparação aos respectivos sintetizados em ausência do cocatalisador. No entanto, para esses sistemas, em comparação ao sistema correspondente envolvendo síntese de sílica



(S), os suportes adicionados durante a geleificação afetam as propriedades do xerogel obtido: baixa área específica foi constatada quando usado  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$  ou  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Efeito diferente foi observado quando usado  $\text{MgCl}_2$ : uma alta área específica foi obtida no xerogel  $S_{\text{MgCl}_2}$  ( $254,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), semelhante à sílica gel pura S ( $256,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Portanto o xerogel  $S_{\text{MAOMgCl}_2}$  apresenta baixa porosidade ( $2,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) devido ao efeito do MAO e não do  $\text{MgCl}_2$ .

A análise de distribuição de poros foi realizada plotando o volume de poros versus o diâmetro de poros, a Figura 4.11 apresenta os gráficos obtidos dos xerogéis S e  $S_{\text{MgCl}_2}$ , os quais apresentaram alta área específica, e os gráficos obtidos a partir dos cocatalisadores encapsulados  $S_{\text{MAO}}$  e  $S_{\text{TMA}}$  que resultaram em baixa área específica.

Analisando a Figura 4.11 nota-se que a maior inclinação obtida a partir de S foi no intervalo 20-30 Å (diâmetro médio de poros de 21 Å) o que indica uma distribuição mais estreita do diâmetro de poros comparado com  $S_{\text{MgCl}_2}$ ,  $S_{\text{MAO}}$  e  $S_{\text{TMA}}$ . No caso de  $S_{\text{MgCl}_2}$  e  $S_{\text{MAO}}$  constata-se uma maior distribuição de poros, pois a maior inclinação se estendeu no intervalo 20-40 Å (diâmetro médio de poros de 24 Å e 23,9 Å respectivamente), já o  $S_{\text{TMA}}$  apresentou a distribuição mais larga dos exemplos da Figura 4.11, a inclinação é aproximadamente constante no intervalo 20-100 Å (diâmetro médio de poros de 42,7 Å).

Nota-se que os cocatalisadores e suportes usados durante a geleificação aumentam a distribuição de poros nos xerogéis obtidos, passando de uma distribuição estreita para uma distribuição mais larga, observações parecidas podem ser obtidas a partir dos gráficos dos outros xerogéis.

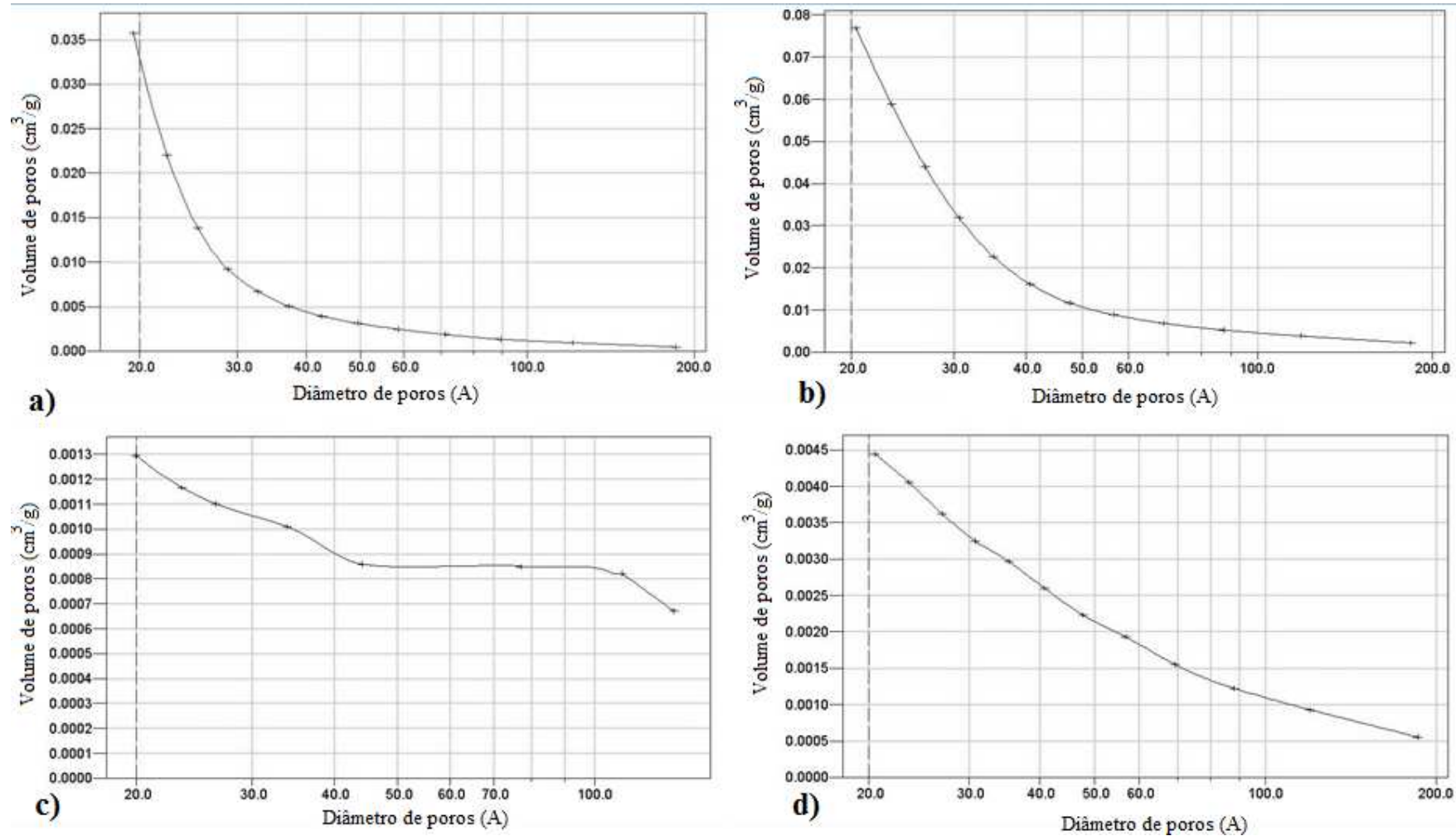
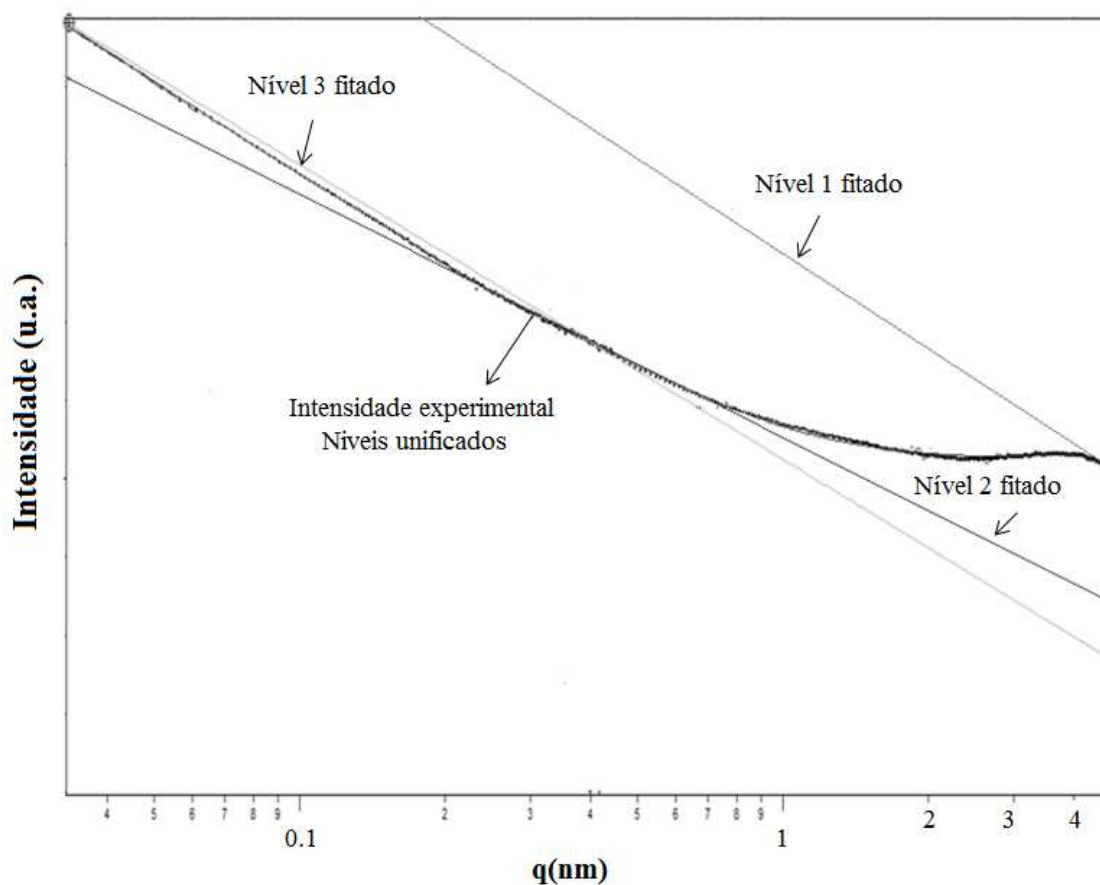


Figura 4.11. Distribuição de poros dos xerogéis: a) S; b)  $S_{MgCl_2}$ ; c)  $S_{MAO}$  e d)  $S_{TMA}$ .

### 4.2.6 Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)

Os cocatalisadores encapsulados foram analisadas por SAXS. A teoria desta técnica pode ser vista como a extensão do trabalho de Guinier publicado em 1937 (GUINIER, 1937). Os coeficientes (P) e raio de giro (Rg) foram calculados para os diferentes sistemas. A Figura 4.12 mostra uma típica curva experimental de SAXS e a Tabela 4.9 apresenta o número de níveis de tratamento, coeficientes e raio de giro dos sistemas analisados.



**Figura 4.12.** Curva experimental de SAXS obtida de S<sub>MAO</sub>.

**Tabela 4.9.** Resultados das curvas experimentais das sílicas e cocatalisadores encapsulados.

Níveis de tratamento	Rg		P	
	Nível 1	Nível 2	Nível 2	Nível 3

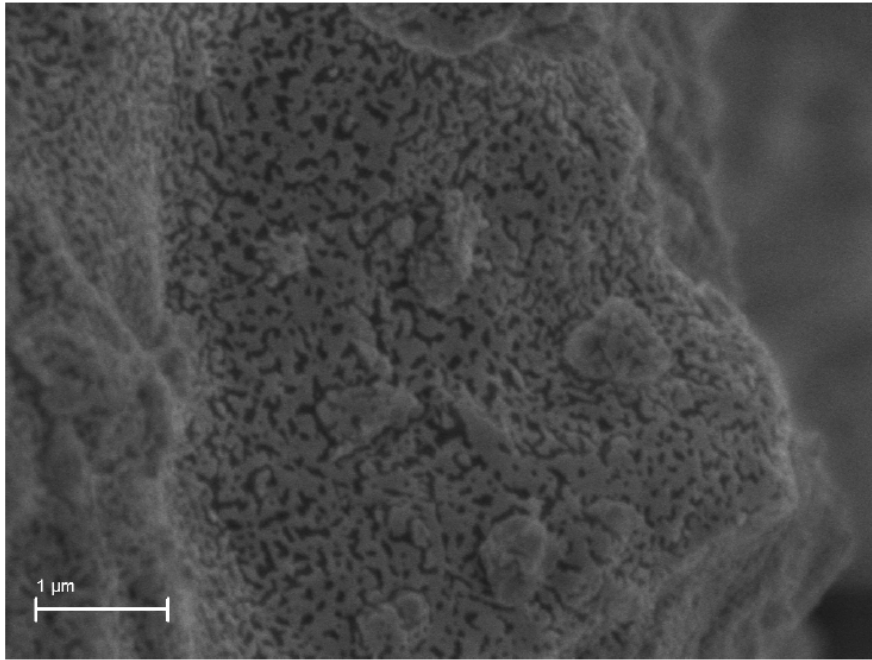
S	3	1,30	6,2	3,0	3,8
S <sub>Mg(OEt)<sub>2</sub></sub>	2	0,70	-	3,4	-
S <sub>MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O</sub>	2	0,70	-	3,5	-
S <sub>MgCl<sub>2</sub></sub>	3	0,19	2,4	1,9	3,7
S <sub>MAO</sub>	3	0,71	16	3,2	3,8
S <sub>MAOMg(OEt)<sub>2</sub></sub>	2	0,32	-	3,4	-
S <sub>MAOMgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O</sub>	3	0,30	2,3	1,6	3,5
S <sub>MAOMgCl<sub>2</sub></sub>	2	0,36	-	3,4	-
S <sub>TMA</sub>	3	0,31	2,9	1,7	3,7
S <sub>TEA</sub>	3	0,81	3,6	2,5	3,8

Regime de Guinier,  $I(q) = A \exp\{Rg^2 q^2/3\} + C$ ; Rg= raio de giro (nm);  $q^{-P}$ , onde P representa a morfologia de superfície.  $P=4$  é porod,  $3 < P < 4$  é um fractal de superfície,  $1 < P < 3$  é um fractal de massa.

O maior raio de giro (nível 1) foi obtido no xerogel S (1,3 nm). A adição de MAO no sol-gel não hidrolítico reduz significativamente o raio de giro. No caso de S<sub>MAO</sub> uma grande redução foi observada no nível 1 (0,71 nm). A adição de suportes (MgCl<sub>2</sub>, Mg(OEt)<sub>2</sub> e MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) junto com MAO resultou em uma redução do raio de giro maior ainda. O coeficiente P no nível máximo de tratamento resultou em valores próximos e inferiores a 4, o que indica que a partícula se trata de um fractal de superfície.

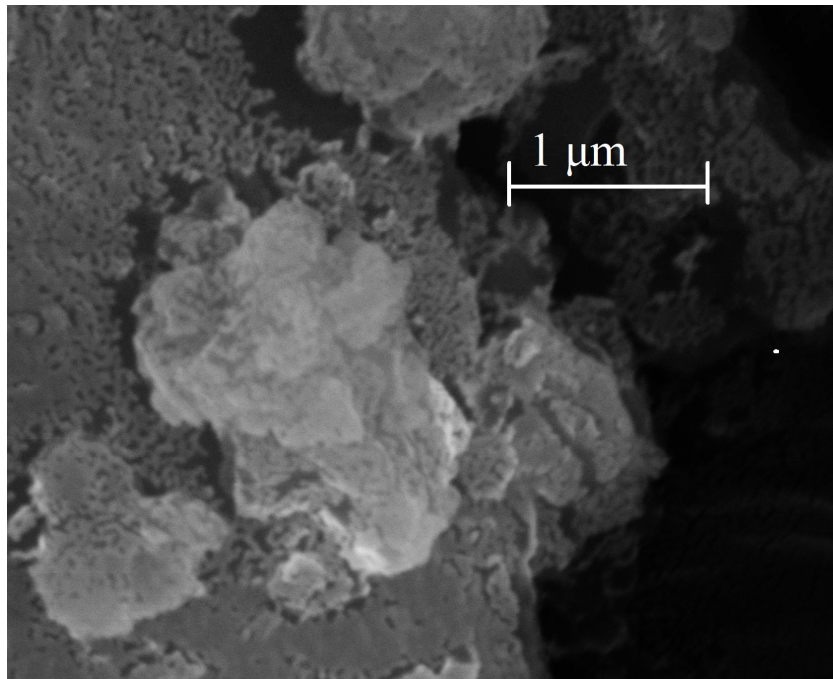
#### 4.2.7. Microscopia de varredura (SEM)

Os xerogéis foram submetidos à análise de SEM. A estrutura visualizada na sílica gel aparenta ser um material poroso. A Figura 4.13 é representativa do material dominante na sílica gel (S).



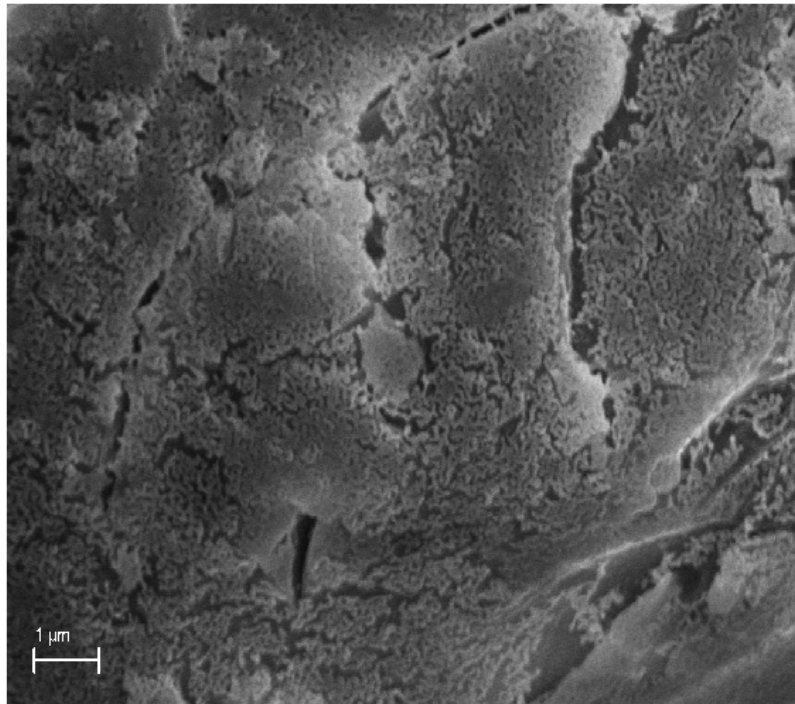
**Figura 4.13.** Imagem SEM de sílica gel (S).

Estruturas semelhantes são visualizadas na amostra de  $S_{MAO}$ , porém a estrutura rugosa que indica porosidade parece estar presente em menor proporção. Figura 4.14 mostra uma imagem SEM obtida de MAO encapsulado.



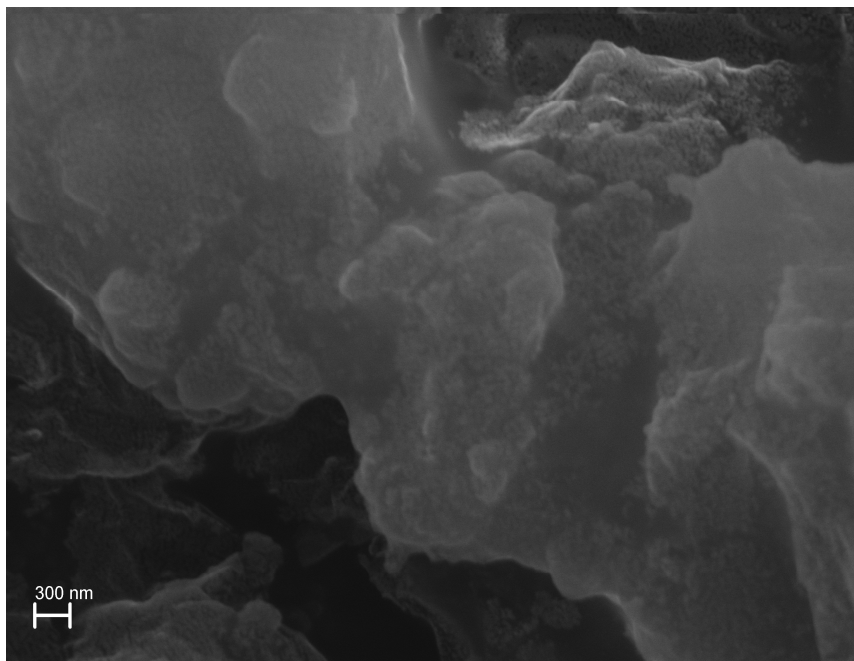
**Figura 4.14.** Imagem SEM de  $S_{MAO}$ .

Algo parecido ocorre com o  $S_{TMA}$ : a estrutura visualizada apresenta menos rugosidade que a estrutura S. Figura 4.15 mostra uma imagem SEM obtida de  $S_{TMA}$ .



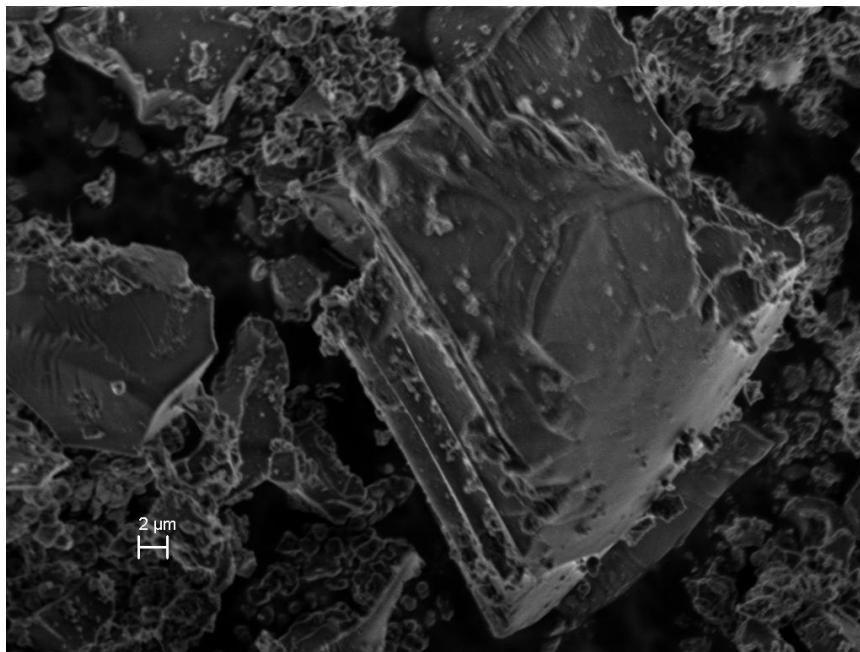
**Figura 4.15.** Imagem SEM de S<sub>TMA</sub>.

Já a região visualizada em S<sub>TEA</sub> aparentemente não apresenta porosidade: as zonas rugosas são raras, a superfície parece ser lisa, conforme ilustra a Figura 4.16.



**Figura 4.16.** Imagem SEM de S<sub>TEA</sub>.

A análise de  $S_{MgCl_2 \cdot 6H_2O}$  (Figura 4.17) demonstrou ser uma estrutura mais organizada que os outros xerogéis. Nesse sistema foi possível visualizar lamelas desorganizadas.



**Figura 4.17.** Microscopia eletrônica de varredura de  $S_{MgCl_2 \cdot 6H_2O}$ .

A análise morfológica realizada com SEM parece ser coerente com os resultados obtidos com BET: a sílica gel (S) é a que aparenta possuir maior rugosidade nas imagens SEM e resultou em uma área específica maior ( $256,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Já  $S_{MAO}$ ,  $S_{TMA}$  e  $S_{TEA}$  apresentam menor rugosidade e menor área específica ( $4,6\text{-}13,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Já as imagens de  $S_{MgCl_2 \cdot 6H_2O}$  são coerentes com os resultados de XRD, no qual a presença do *halo* A indica a existência de lamelas desorganizadas, o que foi observado nas imagens SEM.

### 4.3 Testes de polimerização e caracterização dos polímeros

Os cocatalisadores encapsulados foram testados em polimerização de etileno utilizando o catalisador  $Cp_2ZrCl_2$ . A Tabela 4.10 apresenta a atividade catalítica das polimerizações testadas e a caracterização dos polímeros. Para fins comparativos foram incluídas reações homogêneas e com o cocatalisador (MAO) impregnado.

**Tabela 4.10.** Atividade catalítica das polimerizações testadas e caracterização dos polímeros.

Cocatalisador	Al/Zr ext	Al/Zr int	Atividade KgPE/mol Zr.h.bar	Mw (Da)	Mw/Mn	T <sub>m</sub> (°C)	χ (%)
Reações homogêneas	750	0	470	51257	3,0	131	65
	875	0	492	60981	2,1	132	66
	1000	0	527	35646	2,6	132	66
S <sub>MAO</sub>	500	250	395	10892	3,4	-	
S <sub>MAO</sub>	750	250	471	29071	4,8	129	62
S <sub>MAOMg(OEt)2</sub>	750	250	427	6638	4,5	127	62
S <sub>MAOMgCl26H20</sub>	750	125	372	65098	4,3	129	57
S <sub>MAOMgCl26H20</sub>	750	250	Traços	-	-	-	
S <sub>MAOMgCl2</sub>	750	250	Traços	-	-	-	
S <sub>TMA</sub>	750	125	411	17178	3,2	129	63
S <sub>TEA</sub>	750	25	189	22607	3,8	131	51
S <sub>MAO</sub>	0	500	Traços	-	-	-	
S <sub>TMA</sub>	0	500	Traços	-	-	-	
S <sub>TEA</sub>	0	500	Traços	-	-	-	
Impregnação	500	250	503	46046	4,0	130	58

Condições de reação: 50 mL de volume, 70° C, 200 rpm, P<sub>etileno</sub> = 2 bar.

Nas polimerizações homogêneas observamos um aumento da atividade catalítica à medida que aumentamos a relação Al/Zr: a atividade é crescente de 750 a 1000. Nos sistemas mistos, os resultados mostram que as polimerizações que apresentaram atividade catalítica são aquelas em que o MAO externo (homogêneo) está presente em uma relação Al/Zr superior ao do cocatalisador encapsulado (S<sub>MAO</sub>, S<sub>TEA</sub> e S<sub>TMA</sub>). No caso da impregnação, uma atividade catalítica próxima a dos sistemas homogêneos foi obtida, com um peso molecular superior ao da maioria dos sistemas encapsulados e alta polidispersão.

As polimerizações onde o cocatalisador encapsulado participa em uma proporção maior de Al/Zr, não apresentam atividade catalítica. As reações usando unicamente cocatalisador interno (encapsulado) também não apresentaram atividade



catalítica. Uma vez constatado que as polimerizações de sistemas heterogêneos não possuíam atividade catalítica, o foco da dissertação passou a ser os polímeros obtidos através dos sistemas mistos (utilização de cocatalisador encapsulado e MAO externo).

O  $S_{MAO}$  dos cocatalisadores encapsulado é o que exibe maior atividade catalítica: Al/Zr=250, metade da razão utilizada de MAO externo (Al/Zr = 500). O  $S_{TMA}$  exibe atividade catalítica quando participa em uma relação Al/Zr = 125, com a participação de MAO externo em uma relação Al/Zr = 750. O  $S_{TEA}$  exibe atividade catalítica quando colocado uma quantidade muito pequena no reator, o equivalente a uma relação Al/Zr = 25, um valor bem inferior à relação Al/Zr = 750 proveniente do MAO externo adicionado na reação. Portanto, o cocatalisador encapsulado que exibe maior atividade catalítica é o  $S_{MAO}$ , seguido de  $S_{TMA}$  e por último o  $S_{TEA}$ . Cabe aqui salientar, que o procedimento de encapsulamento adotado não permitiu conferir aos alquilalumínios comuns (TMA e TEA), a potencialidade de atuarem como cocatalisadores de zirconocenos.

A baixa atividade catalítica obtida usando os cocatalisadores encapsulados gerou a necessidade de realizar uma série de reações homogêneas na presença dos compostos usados na reação do sol-gel não hidrolítico. Dessa forma, foram realizadas reações homogêneas na presença de  $FeCl_3$ ,  $SiCl_4$  e TEOS. O objetivo destas reações foi verificar si elas têm algum efeito de desativação sobre o MAO. Testes complementares foram realizados com reações homogêneas na presença de sílica gel (S) a fim de verificar se a presença do suporte pudesse afetar a atividade catalítica e as características dos polímeros formados. A Tabela 4.11 apresenta esses resultados.

**Tabela 4.11** Reações homogêneas realizadas na presença dos reagentes do sol-gel não-hidrolítico e sílica gel (S).

Reagente adicionado	Al/Zr ext	Atividade (KgPE/molZr.h.bar)
$FeCl_3^a$	750	119
$SiCl_4^a$	750	519
TEOS <sup>a</sup>	750	Traços
Sílica gel (S) <sup>b</sup>	750	346

<sup>a</sup>Reagentes adicionados na mesma quantidade usado no sol-gel não hidrolítico; <sup>b</sup>Adicionada em uma quantidade próxima da usada nas reações mistas.

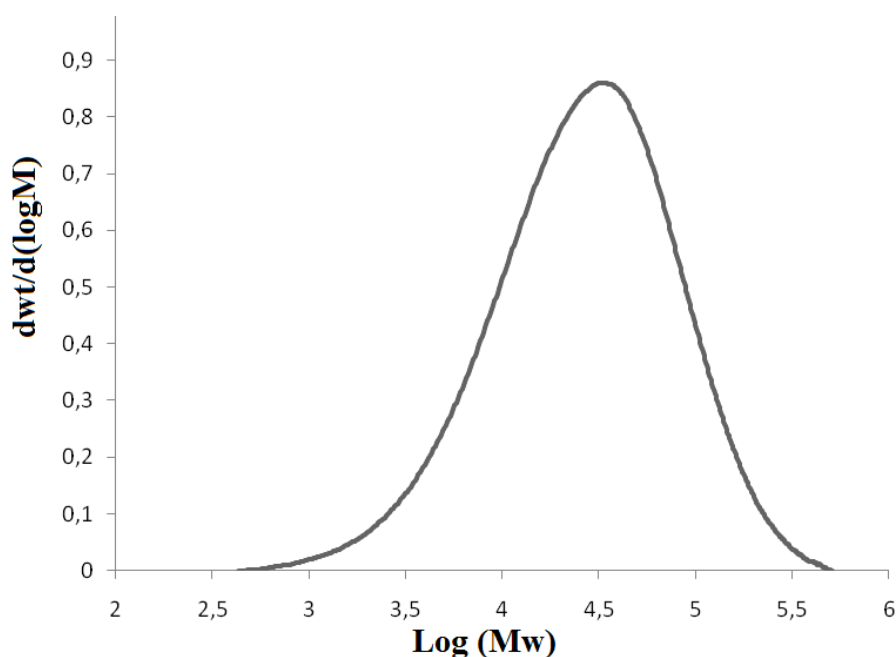
De acordo com a Tabela 4.11, a reação na presença de  $FeCl_3$  apresentou baixa atividade (119 KgPE/molZr.h.bar), quando comparada com reações homogêneas. Já o  $SiCl_4$  apresentou uma alta atividade catalítica (519 KgPE/molZr.h.bar). Talvez, o  $SiCl_4$  reaja com impurezas presentes na reação, o que aumenta a atividade desse sistema. O TEOS apresentou atividade praticamente nula (traços), demonstrando que deve atuar

como veneno catalítico. A atividade catalítica do sistema na presença de sílica gel (S) foi alta (346 KgPE/molZr.h.bar), próxima das obtidas dos sistemas mistos.

Conforme apresentado na Tabela 4.10, comparando a massa molar ponderal ( $M_w$ ) dos polímeros obtidos por reação homogênea e por reação mista, constata-se uma forte queda no tamanho das cadeias poliméricas: as reações mistas apresentam forte diminuição comparado com o  $M_w$  das reações homogêneas. Sítios ativos cuja estabilidade é maior resultam em polímeros com cadeias maiores. Os sítios ativos na polimerização homogênea aparentemente são mais estáveis que os sítios ativos das reações mistas, resultando em cadeias de peso molecular mais elevado. Esse comportamento é totalmente contrário àquele observado nos sistemas catalíticos empregando metallocenos suportados, onde observa-se um aumento do peso molecular (FISCH, 2009; FISCH, 2006).

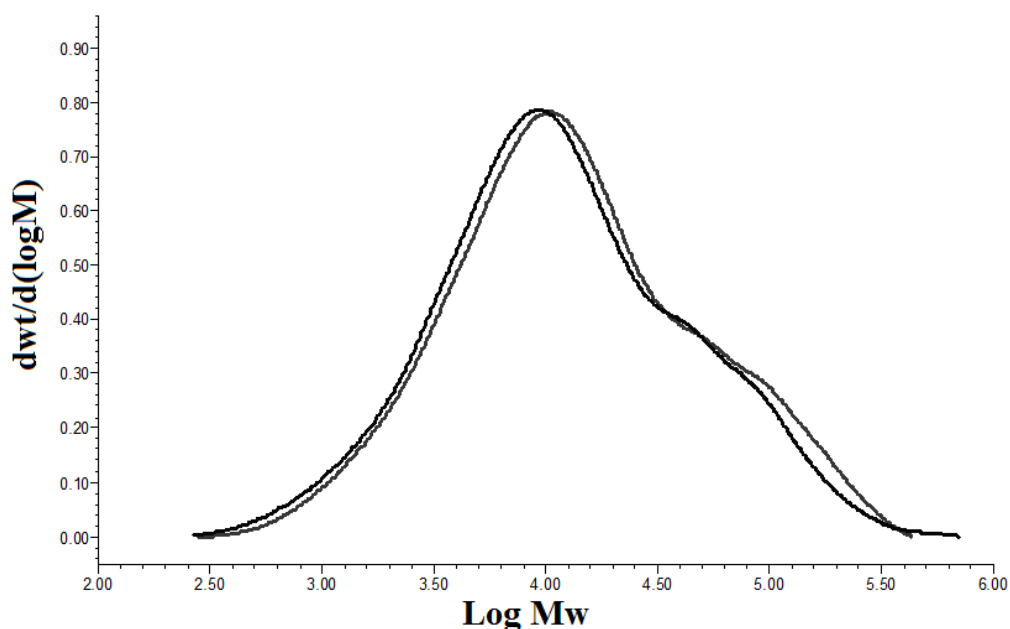
A polidispersão dos polímeros obtidos por reação homogênea calculada pela razão  $M_w/M_n$  ficou entre 2,1 e 3,0. Já a polidispersão obtida a partir da análise dos polímeros mistos ficou entre 3,2 e 4,8.

Analisando a curva de distribuição de peso (obtida por GPC) dos polímeros sintetizados por reação homogênea, usando catalisador e cocatalisador homogêneo sem a participação dos cocatalisadores encapsulados, verifica-se que ela apresenta um formato gaussiano, com estreita distribuição de peso molecular, o que é característico dos polímeros produzidos por metallocenos (catalisador de sítio único). A Figura 4.18 é um exemplo representativo dos cromatogramas de GPC obtidos dos polímeros oriundos de reação homogênea.



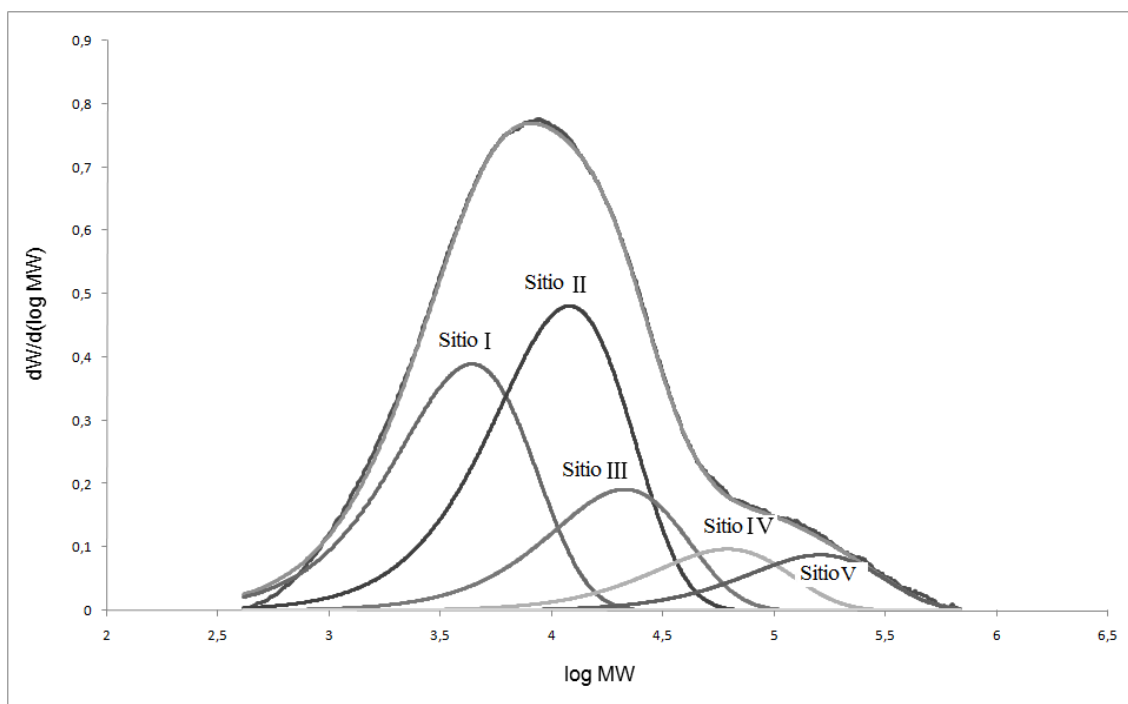
**Figura 4.18.** Curva de distribuição de peso obtida por GPC: reação homogênea (750 Al/Zr).

Algumas curvas obtidas dos polímeros oriundos de reação mista apresentaram um desvio desta distribuição clássica, mais precisamente, uma distribuição bimodal, com um ombro na parte direita do cromatograma, ou seja, uma fração de maior peso molecular. A Figura 4.19 ilustra um cromatograma típico de polietileno oriundo de reação mista.



**Figura 4.19.** Curvas de distribuição de peso obtida por GPC, reação mista, MAO externo (750 Al/Zr) e  $S_{MAO}$  (250 Al/Zr).

Com o objetivo de determinar os sítios ativos dos sistemas catalíticos, as curvas de GPC foram deconvoluídas. A Figura 4.20 ilustra a deconvolução de um polietileno.



**Figura 4.20.** Deconvolução da massa média molar ( $M_n$ ) de um polietileno obtido por reação mista: MAO externo (750 Al/Zr) e  $S_{TEA}$  (25 Al/Zr). Curvas I, II, III, IV e V representam potenciais sítios ativos usando o modelo teórico de deconvolução.

Analisando a Figura 4.20, no intervalo entre 4,7 e 5,8 é observada a região responsável pela alta polidispersão visualizada nos polímeros oriundos por reação mista. Quatro sítios ativos foram obtidos usando  $S_{MAO}$ ,  $S_{MAOMgOEt}$ ,  $S_{TMA}$  e no sistema usando MAO impregnado. Cinco sítios ativos foram obtidos usando  $S_{MAOMgCl_2 \cdot 6H_2O}$  e  $S_{TEA}$ . Esta quantidade de sítios ativos é maior que a obtida a partir do polietileno gerado a partir de  $EtInd_2ZrCl_2/SMAO$ . Nesse caso, três sítios ativos foram determinados a partir das curvas, no modelo de polidispersão (TISSE, 2010). A Tabela 4.12 mostra os resultados da deconvolução.

**Tabela 4.12.** Porcentagem de sítios ativos na curva ajustada de GPC e o correspondente Mn.

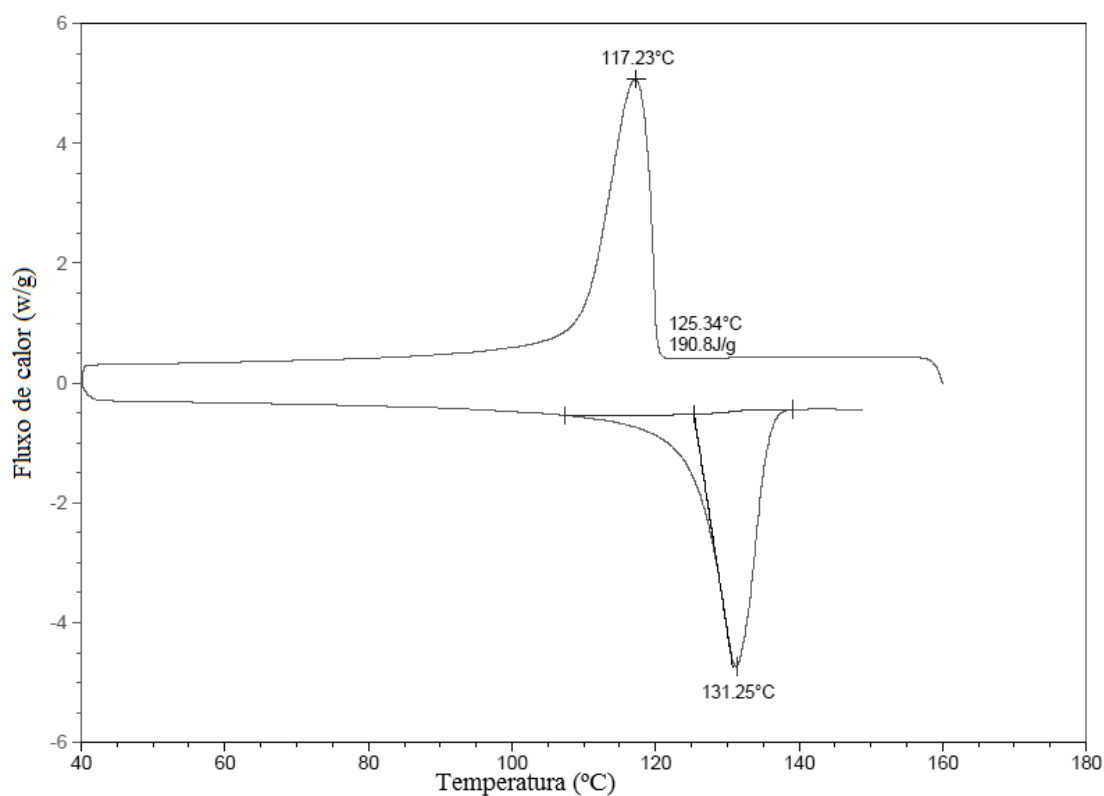
Sítio ativo	$S_{MAO}^a$		$S_{MAO}^b$		$S_{MAOMgCl_2 \cdot 6H_2O/MAO}^c$		$S_{MAOMgOEt/MAO}^d$		$S_{TMA}^e$		$S_{TEA}^f$		Impregnação <sup>g</sup>	
	%	Mn	%	Mn	%	Mn	%	Mn	%	Mn	%	Mn	%	Mn
I	13	858	9	1659	5	1808	10	176	10	1088	31	2180	8	3476
II	28	2171	52	4889	42	12669	23	896	26	3230	39	5981	41	11196
III	44	4647	21	15991	32	8078	62	3423	41	7490	15	10594	46	28385
IV	15	17063	18	50021	14	103112	6	6502	22	15298	8	30748	4	95614
V					7	297779	-	-			7	80223	-	-

<sup>a</sup> - 500 Al/Zr (externo MAO) + 250Al/Zr ( $S_{MAO}$ ); <sup>b</sup> - 750 Al/Zr (externo MAO) + 250Al/Zr ( $S_{MAO}$ ); <sup>c</sup> - 750 Al/Zr (externo MAO) + 125Al/Zr ( $S_{MAOMgCl_2 \cdot 6H_2O}$ ); <sup>d</sup> - 750 Al/Zr (externo MAO) + 250Al/Zr ( $S_{MAOMgOEt}$ ); <sup>e</sup> - 750 Al/Zr (externo MAO) + 125Al/Zr ( $S_{TMA}$ ); <sup>f</sup> - 750 Al/Zr (externo MAO) + 25Al/Zr ( $S_{TEA}$ ); <sup>g</sup> - 500 Al/Zr (externo MAO) + 250Al/Zr (MAO impr.). Mn em Daltons.

De acordo com a Tabela 4.12, os sítios II e III parecem ser responsáveis pela maior parte do polímero obtido. Além disso, os cocatalisadores encapsulados parecem produzir a fração de maior peso molecular nas reações mistas.

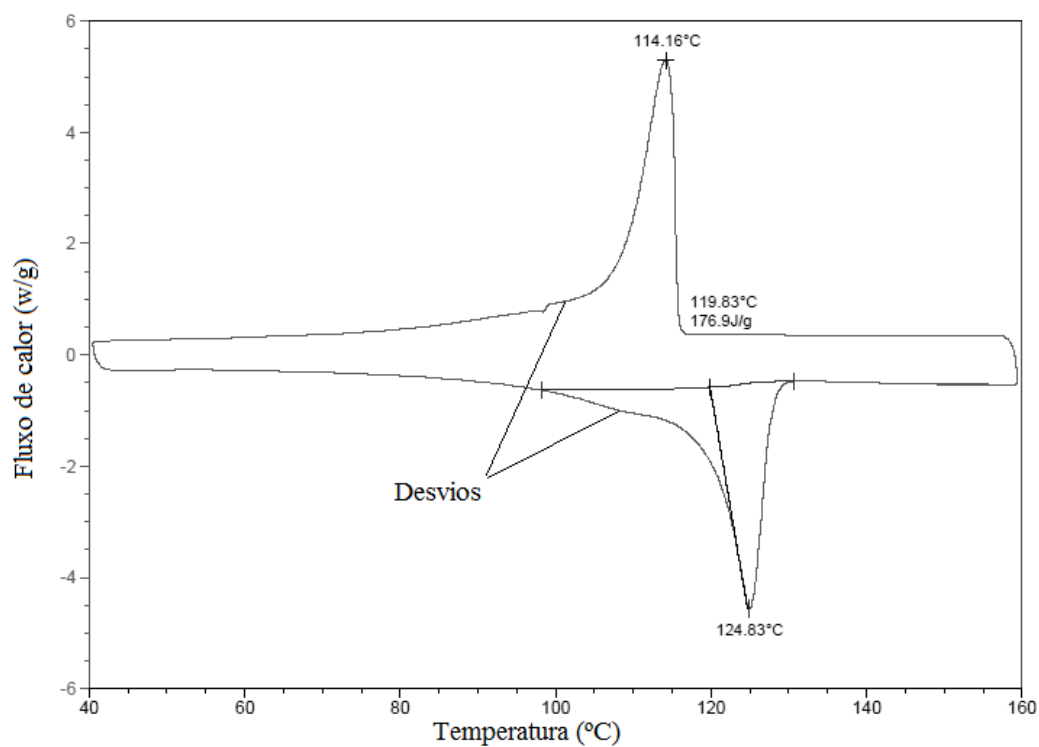
As amostras foram analisadas por DSC. Dessa análise foi extraída a temperatura de fusão ( $T_f$ ), temperatura de cristalização ( $T_{\text{crist}}$ ), o que permitiu o cálculo da cristalinidade dos polímeros com base no calor de fusão ( $\Delta H_f$ ).

Em todas as amostras, os termogramas de DSC são semelhantes: a temperatura de cristalização ( $T_{\text{crist}}$ ) ficou próxima a 116 °C, a temperatura de fusão ( $T_f$ ) próxima de 129 °C, e a cristalinidade entre 50 % e 66 %, valores típicos de um polietileno de alta densidade. As curvas obtidas dos polímeros oriundos de reação homogênea têm um comportamento típico. A Figura 4.21 é um exemplo representativo dos termogramas obtidos dos polímeros oriundos de reação homogênea.



**Figura 4.21.** Termograma obtido por DSC, polímero obtido por reação homogênea ( $\text{Al/Zr} = 750$ ).

Um desvio deste comportamento térmico típico é constatado ao analisar as curvas obtidas dos polímeros oriundos de reações mistas. A Figura 4.22 é um exemplo representativo dos termogramas obtidos dos polímeros oriundos de reação mista.



**Figura 4.22.** Termograma obtido por DSC: reação mista, MAO externo (Al/Zr = 500) e  $S_{MAO}$  (Al/Zr = 250).

O desvio assinalado no termograma da Figura 4.22 é indício da existência de uma cristalização secundária nos polietilenos oriundos de reação mista. Isso é coerente com os resultados de GPC, que indicam uma heterogeneidade no polietileno produzido sob catálise de MAO externo e catalisador encapsulado.

## Conclusões

O encapsulamento de MAO, TMA e TEA é viável. No entanto, a reação dos precursores do sol-gel não hidrolítico com o TEA na concentração 11,5 % é altamente exotérmica e deve ser realizada com cuidado. A estrutura dos xerogéis obtidos é fortemente afetada pela presença dos cocatalisadores testados durante o processo de geleificação. A natureza do cocatalisador afeta o tempo de geleificação, atingindo uma escala de dias. Quanto menor o tamanho do cocatalisador, mais retardada é a geleificação: TMA, seguido do TEA e MAO. A estrutura morfológica parece ser afetada também pela natureza do cocatalisador: o TEA gerou estruturas com superfícies lisas. Já o TMA e MAO gerou superfícies mistas: rugosas e lisas. A distribuição de Al (de acordo com dados do XPS) é diferente para o TEA encapsulado, o qual possui uma concentração de Al na superfície superior ao TMA e MAO encapsulado. As propriedades de porosidade foram modificadas de uma forma semelhante nos três cocatalisadores analisados: todos reduzem a área específica do xerogel encapsulado.

O uso dos derivados de magnésia no processo de geleificação revelou diferenças relevantes na textura dos materiais resultantes: seu uso pode aumentar a organização dos xerogéis à base de sílica obtidos, pois aumentam a intensidade do *halo* A, associado com a presença de lamelas desorganizadas no meio amorfo da sílica. As imagens SEM apresentaram estruturas onde é possível visualizar a dimensão e distribuição dos poros. Sílicas geradas na ausência de cocatalisadores durante a geleificação apresentam superfície rugosa (poros numerosos e bem distribuídos). No caso da sílica sintetizada na presença de  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  foi possível visualizar lamelas, estruturas não visualizadas nos xerogéis sintetizados na ausência dos derivados de magnésia.

Os cocatalisadores encapsulados por si só não exibem atividade catalítica com metalocenos, sendo necessária a adição de MAO externo para que a polimerização ocorra. Evidências obtidas a partir de espectroscopia molecular no infravermelho e de fotoeletrônica de raios X sugerem uma incorporação parcial na rede de sílica dos cocatalisadores encapsulados, ou seja, o cocatalisador fica retido na rede em função dos efeitos estéricos que ela estabelece e pode estar formando ligações químicas com a rede. Além disso, a baixa atividade catalítica pode estar associada à reduzida área específica resultante do encapsulamento, o que poderia estar limitando a quantidade de sítios ativos. Outra



possibilidade pode ser algum tipo de desativação com os precursores do sol-gel (veneno) durante a geleificação, ou pode estar associada com as propriedades texturais do grão: a densidade do grão deve ser suficiente grande para que ele fragmente liberando outras partículas de cocatalisador se difundindo no meio reacional durante a polimerização.

A presença dos cocatalisadores encapsulados durante a polimerização afeta as propriedades dos polímeros obtidos: o encapsulamento do MAO pode alterar a estrutura dos sítios na superfície da sílica, que por sua vez podem interagir de forma diferente com o catalisador de zirconoceno durante o processo de polimerização. Os polímeros resultantes dos cocatalisadores testados apresentaram um peso molecular menor que os sistemas homogêneos: isso é um efeito inverso ao obtido a partir dos metalocenos encapsulados e impregnação de MAO, pois estes exibem peso molecular superior. Apesar da baixa atividade catalítica obtida, não se pode menosprezar o efeito que os cocatalisadores encapsulados têm no alargamento da polidispersão dos polímeros resultantes: a análise de deconvolução dos cromatogramas mostra claramente a existência de uma quantidade maior de sítios ativos nos polímeros obtidos usando cocatalisadores encapsulados, provavelmente resultantes da interação do metaloceno com a superfície dos xerogéis contendo os cocatalisadores encapsulados.

## Bibliografia

ALT, H. G.; KÖPPL, A. Effect of the Nature of Metallocene Complexes of Group IV Metals on Their Performance in Catalytic Ethylene and Propylene Polymerization, *Chemical Reviews*, v.100(4), p.1205-1222, 2000.

AREIZAGA, J.; CORTAZAR, M.M.; ELORZA, J.M; IRUIN, J.J. *Polímeros*. Madrid: Editorial Síntesis, S.A., 2002.

BALLARD, D.H. *History of polyolefins*. Editado por: SEYMOUR, R.B.; CHENG, T. Dordrecht: D. Reidel Publishing Company, 1986.

BEAUCAGE, G. Approximations leading to a unified exponential power-law approach to small-angle scattering, *Journal of Applied Crystallography*, v.28, p.717-728, 1995.

BIANCHINI, D.; DOS SANTOS, J. H. Z.; UOZUMI, T.; SANO, T. Characterization of MAO-modified sílicas, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.185, p.223–235, 2002.

BLITZ, J.P.; DIEBEL, R.; DEAKYNE, C.A.; CHRISTENSEN, J.M.; GUN'K, V.M. Experimental and Computational Studies of Trialkylaluminum and Alkylaluminum Chloride Reactions with Silica, *The Journal of Physical Chemistry B*, v.109, p.5667-5677, 2005.

BOURGET, L.; CORRIU, R.J.P.; LECLERCQ, D.; MUTIN, P.H.; VIOUX, A. Non-hydrolytic sol-gel routes to silica, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.242, p.81-91, 1998.

BRAMBILLA, R. *Metallocenos suportados sobre materiais híbridos a base de sílica-magnésia sintetizados pelo método sol-gel*. Tese de Doutorado, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2011.

BRESLOW, D. S. US Patent 2924593, 1960.

BRINKER, J.C.; SCHERER, G.W. *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. San Diego: Elsevier Science, 1990.

CARRERO, A.; VAN GRIEKEN, R.; PAREDES, B. Hybrid zeolitic-mesostructured materials as supports of metallocene polymerization catalysts, *Catalysis Today*, v.179, p.115-122, 2012.

CASAS, E.; VAN GRIEKEN, R.; ESCOLA, J.M. Polymerization of ethylene with  $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$  supported over mesoporous SBA-15 functionalized with sulfonic acid groups, *Applied Catalysis*, v.437-438, p.44-52, 2012.

Catalogo da Sigma-Aldrich. Disponível em:  
<<http://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>> Acesso: 4 janeiro 2013.

CERRUTI, L. Historical and Philosophical Remarks on Ziegler-Natta Catalysts. A Discourse on Industrial Catalysis, *International Journal for Philosophy of Chemistry*, v.5(1), p.3-41, 1999.

COLLINS, S.; KELLY, W.M.; HOLDEN, D.A. Polymerization of propylene using supported, chiral, ansa-metallocene catalysts: production of polypropylene with narrow molecular weight distributions, *Macromolecules*, v.25, p.1780-1785, 1992.

COLTHUP, N.B. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. 3 ed. San Diego: Academic, 1990.

COUTINHO, F.M.B.; MELLO, I.L.; SANTA MARIA, C.L. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.13(1), p.1-13, 2003.

DASH, S.; MISHRA, S.; PATEL, S.; MISHRA, B.K. Organically modified silica: Synthesis and applications due to its surface interaction with organic molecules, *Advances in Colloid and Interface Science*, v.140, p.77-94, 2008.

DEBECKER, D.P.; MUTIN, P.H. Non-hydrolytic sol-gel routes to heterogeneous catalysts, *Chemical Society Reviews*, v.41, p.3624-3650, 2012.

DOS SANTOS, J.H.Z.; DORNELES, S.; STEDILE, F.C.; DUPONT, J.; FORTE, M.C.; BAUMVOL, I.J.R. *Macromolecular Chemistry and Physics*, v.198, p.3529-3537, 1997.

DOS SANTOS, J.H.Z.; GRECO, P.P.; STEDILE, F.C.; DUPONT, J. Organosilicon-modified silicas as support for zirconocene catalyst, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.154, p.103-113, 2000.

FIDALGO, A.; CIRIMINNA, R.; ILHARCO, L.M.; PAGLIARO, M. Role of the Alkyl-Alkoxide Precursor on the Structure and Catalytic Properties of Hybrid Sol-Gel Catalysts, *Chemistry of Materials*, v.17, p.6686-6694, 2005.

FINK, G.; STEINMETZ, B.; ZECHLIN, J.; PRZYBYLA, C.; TESCHE, B. Propene polymerization with silica-supported metallocene/MAO catalysts, *Chemical Reviews*, v.100, p.1377-1390, 2000.

FISCH, A.G.; PETRY, C.F.; POZEBON, D.; STEDILE, F.C.; CARDOZO, N.S.M.; SECCHI, A.R.; DOS SANTOS, J.H.Z. Immobilization of zirconocene into silica prepared by non-hydrolytic sol-gel method, *Macromolecular Symposia*, v.245-246, p.77-86, 2006.

FISCH, A.G.; CARDOZO, N.S.M.; SECCHI, A.R.; STEDILE, F.C.; DA SILVEIRA, N.P.; DOS SANTOS, J.H.Z. Investigation of silica particle structure containing metallocene immobilized by a sol-gel method, *Journal of Non-Crystalline Solids*, v.354, p.3973-3979, 2008.

FISCH, A.G.; CARDOZO, N.S.M.; SECCHI, A.R.; STEDILE, F.C.; LIVOTTO, P.R. Immobilization of metallocene within silica-titania by a non-hydrolytic sol-gel method, *Applied Catalysis*, v.354, p.88-101, 2009.

FISCH, A.G.; CARDOZO, N.S.M.; SECCHI, A.R.; STEDILE, F.C.; RADTKE, C.; DE SÁ, D.S.; DA ROCHA, Z.N.; DOS SANTOS, J.H.Z. Immobilization of zirconocene within silica-tungsten by entrapment: Tuning electronic effects of the support on the supported complex, *Applied Catalysis*, v.370, p.114-122, 2009.

FISCH, A.G.; CARDOZO, N.S.M.; SECCHI, A.R.; DOS SANTOS, J.H.Z. Catalisadores metalocênicos suportados para a produção de poliolefinas: revisão das estratégias de imobilização, *Química Nova*, v.34(4), p.646-657, 2011.

FISCH, A.G.; DA SILVEIRA, N.; CARDOZO, N.S.M.; SECCHI, A.R.; DOS SANTOS, J.H.Z.; SOARES, J.B.P. Direct production of ultra-high molecular weight polyethylene with oriented crystalline microstructures, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.366, p.74-83, 2013.

GUIMARÃES, R.; STEDILE, F.C.; DOS SANTOS, J.H.Z. Ethylene polymerization with catalyst systems based on supported metallocenes with varying steric hindrance, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.206, p.353-362, 2003.

GUINIER, A. Dispositif permettant d'obtenir des diagrammes de diffraction de poudres cristallines très intenses avec un rayonnement monochromatique, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, v.204, p.1115-16, 1937.

GRIEKEN, R.V.; CARRERO, A.; SUAREZ, I.; PAREDES, B. Ethylene polymerization over supported MAO/(nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> catalysts: Influence of support properties, *European Polymer Journal*, v.43, p.1267-1277, 2007.

HENRIST, C.; RULMONT, A.; CLOOTS, R. Synthesis and characterization of inorganic, Lamellar NanoFillers with High Aspect Ratio, *Journal of the European Ceramic Society*, v.27, p.1023-1027, 2007.

HERRMANN, H.F.; BÖHM, L.L. Particle forming process in slurry polymerization of ethylene with homogeneous metallocene catalysts, *Polymer Communications*, v.32(2), p.58-61, 1991.

HU, Z.; LIU, C. Polyethylene/graphite oxide nanocomposites obtained by in situ polymerization using modified graphite oxide-supported metallocene catalysts, *Journal of Polymer Research*, v.20, 2013.

JANIAK, C.; RIEGER, B.A. Silica gel supported zirconocene dichloride/methylalumoxane catalysts for ethylene polymerization: Effects of heterogenation on activity, polymer microstructure and product morphology, *Makromolekulare Chemie*, v.215, p.47-57, 1994.

JENNY, C.; MADDOX, P. Supported polyolefin catalysts, *Current Opinion in solid state & Materials Science*, v.3, p.94-103, 1998.

JONGSOMJIT, B.; PRASERTHDAM, P.; KAEWKRAJANG, P. A comparative study on supporting effect during copolymerization of ethylene/1-olefins with silica-supported zirconocene/MAO catalyst, *Materials Chemistry and Physics*, v.86, p.243-246, 2004.

JONGSOMJIT, B.; NGAMPOSRI, S.; PRASERTHDAM, P. Catalytic Activity During Copolymerization of Ethylene and 1-Hexene via Mixed TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-Supported MAO with *rac*-Et[Ind]<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> Metallocene Catalyst, *Molecules*, v.10(6), p.672-678, 2005.

KAMFJORD, T.; WESTER, T.S.; RYTTER, E. Supported metallocene catalysts prepared by impregnation of MAO modified silica by a metallocene/monomer solution, *Macromolecular Rapid Communications*, v.19, p.505-509, 1998.

KISSIN, Y.V.J. Main kinetic features of ethylene polymerization reactions with heterogeneous Ziegler-Natta catalysts in the light of a multicenter reaction mechanism, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v.39, p.1681-1695, 2001.

KLINE, S.R. Reduction and analysis of SANS and USANS data using IGOR Pro, *Journal of Applied Crystallography*, v.39, p.895-900, 2006.

KRENSTEL, B.A.; KISSIN, Y.V.; KLEINER, V.I.; STOTSKAYA, L.L. *Polymer and Copolymer of Higher  $\alpha$ -Olefins*. New York: Hanser Publisher, 1997.

KRISTEN, M.O. Supported Metallocene Catalysts with MAO and Boron Activators, *Topics in Catalysis*, v.7, p.89-95, 1999.

LANGHAUSER, F.; KERTH, J.; KERSTING, M.; KÖLLE, P.; LILGE, D.; MÜLLER, P. Propylene polymerization with metallocene catalysts in industrial processes, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, v.223, p.155-164, 1994.

LEE, S.Y.; CHOI, K.Y. Polymerization of ethylene over rac-Et(1-indenyl)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO catalyst supported on pseudo-inverse opal silica particles, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.51, p.9742-9739, 2012.

LI, K.-T.; LI, C.-Y. Nano-sized silica supported Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO catalyst for ethylene polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, v.123, p.1169-1175, 2012.

LIVAGE, J. Sol-gel processes. *Current opinion in Solid State & Materials Science*, v.2, p.132-138, 1997.

MANO, E.B. *Introdução à polímeros*. 5 ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1994.

MCKENNA, T.F.; SOARES, J.B.P. Single particle modelling for olefin polymerization on supported catalysts: A review and proposals for future developments, *Chemical Engineering Science*, v.56, p.3931-3949, 2001.

MOORE, E.G.; HANSEN, C. *Polypropylene Handbook*. 3 ed. New York: Hanser, 1996.

NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 5 ed. New York: John Wiley, 1997.

NATTA, G.; PINO, P.; CORRADINI, P.; DANUSSO, F.; MANTICA, E.; MAZZANTI, G.; MORAGLIO, G. Crystalline high polymers of  $\alpha$ -olefins, *Journal of the American Chemical Society*, v.77, p.1708-1710, 1955.

NOMURA, K. New Transition Metal Complex Catalysts for Synthesis of New Polymers by Precise Olefin Polymerization. Disponível em: <<http://www3.kfupm.edu.sa/catsymp/Symp%2019th/PAPERS/24NOMURA.pdf>> Acesso: 19 fevereiro 2013.

NOVOKSHONOVA, L.A.; KOVALEVA, N.Y.; USHAKOVA, T.M.; MESHKOVA, I.N.; KRASHENINNIKOV, V.G.; LADYGINA, T.A.; LEIPUNSKII, I.O.; ZHIGACH, A.N.; KUSKOV, M.L. Partially Hydrolyzed Alkylaluminums as the Active Heterogeneized Components of Metallocene Catalysts, *Kinetics and catalysts*, v.46, p.853-860, 2005.

ODIAN, G. *Principles of Polymerization*. 4 ed. New York: A John Wiley & Sons, INC., 2004.

PAREDES, B.; VAN GRIEKEN, R.; CARRERO, A.; MORENO, J.; MORAL, A. Chromium oxide/metallocene binary catalysts for bimodal polyethylene: Hydrogen effects, *Chemical Engineering Journal*, v.213, p.62-69, 2012.

PEACOCK, A.J. *Handbook of polyethylene: structures, properties and applications*. New York: Marcel Dekker, 534 p, 2000.

PETZHOLD, C.L. *Coordination polymerization*. Apresentação da disciplina: Química de Polímeros Teórica. Ministrada em 2011.

POTAPOV, A.G.; TERSKIKH, V.V.; ZAKHAROV, V.A.; BUKATOV, G.D. NMR MAS study of the surface Al complexes formed in reaction of organoaluminium compounds with supported  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$  catalyst, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.145, p.147-152, 1999.

RAY, W.H. *Allow Your Catalyst a Productive Career-How the Reaction Environment Influences Catalysts Performance*. In *Future Technological for Polyolefin and Olefin Polymerization Catalysis*. TERANO, M.; SHIONO, T. (EDS). Tokyo: Technology and Education Publishers, 2002.

SAIKIA, B.J.; PARTHASARATHY, G. Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India, *Journal of Modern Physics*, v.1, p.206-210, 2010.

SALZER, A. *Organometallics - a Concise Introduction*. 2 ed. Weinheim: VCH Publishers, 1992.

SCHUBERT, U.; HÜSING, N. *Synthesis of Inorganic Materials*. 2 ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.

SEVERN, J.R.; CHADWICK, J.C.; DUCHATEAU, R.; FRIEDERICHS, N. "Bound but not Gagged" – Immobilizing Single-Site  $\alpha$ -olefinas Polymerization Catalysts, *Chemical Reviews*, v.105, p.4073-4147, 2005.

SICARD, L.; FRASCH, J.; SOULARD, M.; LEBEAU, B.; PATARIN, J.; DAVEY, T.; ZANA, R.; KOLENDA, F. Investigations by fluorescence techniques of the mechanism of formation of silica- and alumina- based MCM-41-type materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, v.44-45, p.25-31, 2001.

SINN, H.; KAMINSKY, W. Ziegler-Natta Catalysis, *Advances in Organometallic Chemistry*, v.18, p.99-149, 1980.

SMIT, M.; ZHENG, X.; LOOS, J.; CHADWICK, J.C.; KONING, C. Effects of Methylaluminoxane Immobilization on Silica on the Performance of Zirconocene Catalysts in Propylene Polymerization, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v.43, p.2734-2748, 2005.

STÜRZEL, M.; KEMPE, F.; THOMANN, Y.; MARK, S.; ENDERS, M.; MÜLHAUPT, R. Novel graphene UHMWPE nanocomposites prepared by polymerization

filling using single-site catalysts supported on functionalized graphene nanosheet dispersions, *Macromolecules*, v.45, p.6878-6887, 2012.

TISSE, V.F.; BOISSON, C.; PRADES, F.; MCKENNA, T.F.L. A systematic study of the kinetics of polymerisation of ethylene using supported metallocene catalysts, *Chemical Engineering Journal*, v.157, p.194-203, 2010.

TRAN, N.; WILSON, M.; MILEV, A.; DENNIS, G.; KANNANGAVA, G.S.K.; LAMB, R. Silica Plates as Precursors for Nano-structures Materials, *International Conference on Nanoscience and Nanotechnology*, p.194-197, 2006.

UUSITALO, A.M.; PAKKANEN, T.T.; ISKOLA, E.I. Immobilization of metal chloride complexes of titanium, zirconium, and hafnium on a cyclopentadienyl surface of silica for ethylene polymerization, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.177, p.179-194, 2002.

VANSANT, E.F.; VAN DER, V.P.; VRANCKEN, K.C. *Studies in surface science and catalyst. Characterization and chemical modification of the silica surface*, v.92, Amsterdam: Elsevier, 1995.

YU-XIANG, Y.; XU-PING, Q.; YA-RA, C.; XIANG-CHEN, J.; JIAN-BO, Z.; XIANG-NONG, L. Effect of Counterions on Synthesis of Mesoporous Silica by the Route of Template, *Journal of the American Ceramic Society*, v.90, p.2050-2056, 2007.

ZAPATA, P.A.; QUIJADA, R.; LIEBERWIRTH, I.; PALZA, H. Synthetic layered and tube-like silica nanoparticles as novel supports for metallocene catalysts in ethylene polymerization, *Applied Catalysis A: General*, v.407, p.181-187, 2011.

ZHENG, X.; SMIT, M.; CHADWICK, J.C.; LOOS, J. Fragmentation Behavior of Silica-Supported Metallocene/MAO Catalyst in the Early Stages of Olefin Polymerization, *Macromolecules*, v.38(11), p.4673-4678, 2005.

ZHU, B.; WANG, J.; ZHAO, X.; ZHANG, L.; WEI, S.; YIN, Y. Synthesis of methylaluminoxane, *Hecheng Xiangjiao Gongye/China Synthetic Rubber Industry*, v.26, p.268-270, 2003.

ZIEGLER, K.; BREIL, H.; MARTIN, H.; HolzKamp, E. 1960, German patent 973,626 (priority 1953).

ZIEGLER, K. High molecular weight of linear polyethylenes. Patente alemã n. 1.016.022, *Chemical Abstracts*, v.53, n.20912 c, 1959.