

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

**Avaliação do efeito de suportes mistos de sílicas fluoradas
sobre a produtividade de catalisador metalloceno
suportado.**

Caroline Dutra

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, agosto de 2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

**Avaliação do efeito de suportes mistos de sílicas fluoradas
sobre a produtividade de catalisador metaloceno
suportado.**

Caroline Dutra

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. João Henrique Z. dos Santos, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, agosto de 2019

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS.....	vi
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	vii
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. CATALISADORES METALOCENOS SUPORTADOS.....	4
2.1.2. Heterogeneização direta de metalocenos no suporte.....	6
2.2 PROCESSO SOL-GEL.....	8
2.2.1. Reações do processo sol-gel.....	9
2.3 SÍLICAS FUNCIONALIZADAS.....	11
2.3.1 Suporte de Sílica Fluorada	11
3. OBJETIVOS	15
3.1. OBJETIVO GERAL	15
3.1.1. Objetivos Específicos.....	15
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	16
4.1. MATERIAIS.....	16
4.2. SÍNTESE DOS SUPORTES FLUORADOS.....	16
4.2.1. Síntese do suporte fluorado de 0,6 g a 3g MgF ₂ - TEOS hidrolisado com HNO ₃	17
4.2.2. Síntese do suporte fluorado: 2 g MgF ₂ - TEOS hidrolisado com HF.....	17
4.3. IMOBILIZAÇÃO DO METALOCENO NO SUPORTE.....	17
4.3.1. Imobilização do metaloceno sobre sílica (branco).....	18
4.3.2. Imobilização do metaloceno no suporte com 0,6 g MgF ₂	18
4.3.3. Imobilização do metaloceno no suporte com 1 g MgF ₂	18
4.3.4. Imobilização do metaloceno no suporte com 2 g MgF ₂	18
4.3.5. Imobilização do metaloceno no suporte com 3 g MgF ₂	19
4.3.6. Imobilização do metaloceno no suporte com 2 g MgF ₂ e TEOS hidrolisado com HF.....	19
4.4. POLIMERIZAÇÃO	19
4.5. CARACTERIZAÇÃO	20
4.5.1. Espectroscopia Molecular no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	20
4.5.2. Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂	20
4.5.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	20

4.5.4. Espectroscopia fotoeletrônica de Raios X (XPS)	21
4.5.5 Espalhamento de Raios X de baixo ângulo (SAXS).....	21
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	22
5.1. POLIMERIZAÇÃO	22
5.2. CARACTERIZAÇÃO	24
5.2.2. Espectroscopia molecular no infravermelho por transformada de Fourier – (FTIR) 24	
5.2.3. Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂	26
5.2.4. Espalhamento de Raios X de baixo ângulo (SAXS).....	32
5.2.5. Espectroscopia fotoeletrônica de Raios X (XPS)	35
5.2.6. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	36
6. CONCLUSÃO	38
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Número de publicações na temática metallocenos suportados (“supported metallocenes” no período de 2008 – 2018. Dados pesquisados na plataforma scopus (www.scopus.com.br). Acessado em 29/04/2019.	1
Figura 2. Imobilização do metalloceno sobre sílica após tratamento térmico através da ligação μ -oxo com (a) silanol isolado (b) silanol vicinal (c) Espécie ativa formada após ativação com MAO. +Z representa a carga nos íons e -pol a cadeia de polímero. Reprodução referência [30]	7
Figura 3. Ilustração das etapas do processo sol-gel. Adaptado da referência [41].....	8
Figura 4. Efeito do teor de MgF_2 na atividade catalítica na polimerização de etileno. Sistemas catalíticos suportados. Al/Zr = 1000. Cocatalisador: MAO. Pressão = 1bar. T = 60°C. Solvente: Tolueno [Zr] = 0,5% Tempo: 30min	23
Figura 5. Espectros FTIR: a) suporte 0% F/SiO ₂ b) suporte 15% F/SiO ₂ c) suporte 0% F/SiO ₂ TEOS hidrolisado com HF d) suporte 25% F/SiO ₂ TEOS hidrolisado com HF.....	26
Figura 6. Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ dos suportes fluorados: (a)10,7% F/SiO ₂ (b) 15% F/SiO ₂ (c) 31% F/SiO ₂ e (d) 25% F/SiO ₂	27
Figura 7. Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ : a) Sílica b) suporte 25% F/SiO ₂ e c) catalisador suportado 10% Zr/MgF ₂	28
Figura 8. Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ : a) Sílica b) suporte 31% F/SiO ₂ e c) catalisador suportado 19 % Zr/MgF ₂	28
Figura 9. Classificação de isotermas de fisissorção. ^[54]	29
Figura 10. Classificação dos loops de histereses. ^[54]	30
Figura 11. Curva de SAXS típica dos suportes fluorados. Suporte 25% F/SiO ₂	33
Figura 12. Ilustração da estrutura fractal dos suportes. ^[50]	33
Figura 13. Classificação de acordo com a lei de Porod (P). ^[50]	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Exemplos de suportes fluorados empregados no delineamento de metallocenos suportados, descritos na literatura.....	12
Tabela 2. Reagentes utilizados na síntese de catalisadores suportados e testes de polimerização.	16
Tabela 3. Atividade catalítica dos catalisadores suportados em polimerização de etileno. ...	22
Tabela 4. Dados texturais dos suportes fluorados.	31
Tabela 5. Dados texturais da sílica 0% F/SiO ₂ , suporte 25% F/SiO ₂ e do catalisador 10% Zr/MgF ₂	31
Tabela 6. Dados texturais da sílica 0% F/SiO ₂ , suporte 31% F/SiO ₂ e do catalisador 19% Zr/MgF ₂	32
Tabela 7. Análise de SAXS para a determinação dos diâmetros de partículas e o resultado da lei de Porod (ρ) para os suportes.	34
Tabela 8. Energia do flúor, largura do pico, área de flúor nos catalisadores suportados.	35
Tabela 9. Temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_m) e a cristalinidade (X_c) dos polímeros feitos com o suporte fluorado e do sistema homogêneo.	36

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

MAO - Metilaluminoxano

TIBA - Triisobutilalumínio

PMAO-IP - Polimetilaluminoxano

TEOS - Tetraetoxisilano

HF - Ácido Fluorídrico

HNO₃ - Ácido Nítrico

PEAD – Polietileno de alta densidade

T_m - Temperatura de fusão

X_c - Cristalinidade

T_c - Temperatura de cristalização

SAXS - Espalhamento de raios X a baixos ângulos

XPS - Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

DSC - Caloria diferencial exploratória

BET - Brunauer-Emmett-Teller

FT-IR - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

RESUMO

A heterogeneização de $n\text{BuCp}_2\text{ZrCl}_2$ foi realizada sobre suporte à base de sílica fluorada. A fluoração do suporte foi obtida concomitantemente com a síntese da sílica, pelo método sol-gel, empregando MgF_2 como agente de fluoração. Os teores de MgF_2 no suporte variaram de 10,7 a 47% F/SiO_2 . O efeito da hidrólise com HF foi também avaliada. O metaloceno foi imobilizado nos suportes fluorados pelo método de *grafting* em teores variando de 5,2 a 19% Zr/MgF_2 . Os sistemas foram caracterizados por uma série de técnicas instrumentais complementares (FT-IR, SAXS, porosimetria de nitrogênio). Através do FTIR e XPS foi possível confirmar a ligação SiF nos suportes, sendo possível o mapeamento de rotas de fluoração. Os catalisadores suportados foram caracterizados em polimerização de etileno, tendo MAO como cocatalisador. As atividades ficaram compreendidas entre 150 e 842 kgPE/mol.Zr . A maior atividade foi obtida para o sistema contendo 842 kgPE/mol.Zr , 10% Zr/MgF_2 , preparado com a hidrólise de TEOS com HF.

ABSTRACT

The heterogenization of $n\text{BuCp}_2\text{ZrCl}_2$ was carried out on a support of fluorinated silica. The fluorination of the support was obtained concomitantly with the silica synthesis by the sol-gel method employing MgF_2 as the fluorinating agent. The contents of MgF_2 on the support ranged from 10,7 to 47% F/SiO_2 . The effect of hydrolysis with HF was also evaluated. The metallocene was immobilized on the fluorinated supports by the grafting method at levels ranging from 5,2 to 19% Zr/MgF_2 . The systems were characterized by a series of complementary instrumental techniques (FT-IR, SAXS, nitrogen porosimetry). Through the FTIR and XPS it was possible to confirm the SiF bond in the supports, being possible the mapping of routes of fluorination. The supported catalysts were characterized in ethylene polymerization, having MAO as cocatalyst. The activities ranged from 150-842 $\text{kg}/\text{mol}\cdot\text{Zr}$. The highest activity was obtained for the system containing 842 $\text{kgPE}/\text{mol}\cdot\text{Zr}$, 10% Zr/MgF_2 , prepared with the hydrolysis of TEOS with HF.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de sistemas catalíticos para polimerização de olefinas do tipo metaloceno/MAO é de grande interesse da comunidade científica, tanto em nível acadêmico, como industrial. Como os metalocenos são homogêneos, é necessário um processo de heterogeneização desses catalisadores moleculares. Tal processo é feito através da imobilização do complexo metaloceno sobre um suporte sólido. A sílica é o suporte mais utilizado para a imobilização de metalocenos, podendo ser obtida por métodos de precipitação ou sintetizada através do método sol-gel.^[1] Além disso, a sílica tem sido considerada como um dos suportes mais adequados devido às suas possibilidades de adaptação através de rotas de síntese bem controladas e reprodutíveis, química superficial relativamente simples e possibilidade de ajuste da acidez da superfície através de modificação química por reação com grupos silanol.

Apesar de pesquisas em metalocenos suportados datarem desde os anos de 1980, essa temática continua ainda a ser intensamente investigada.^[2-4] A Figura 1 ilustra o número de publicações envolvendo a temática de metalocenos suportados, no período de 2008 a 2018.

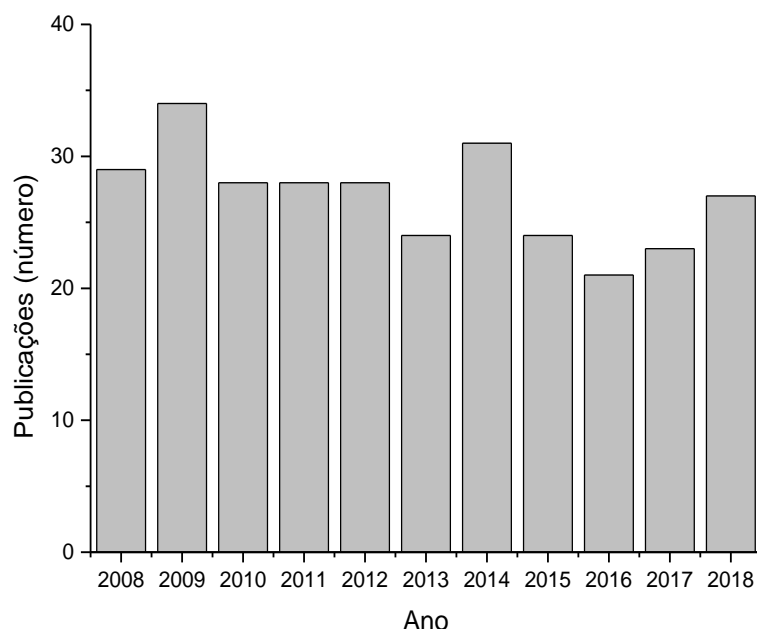


Figura 1. Número de publicações na temática metalocenos suportados (“supported metallocenes” no período de 2008 – 2018. Dados pesquisados na plataforma scopus (www.scopus.com.br). Acessado em 29/04/2019.

Conforme observa-se na Figura 1, embora o auge de pesquisas de metallocenos suportados possa ter ocorrido entre as décadas de 1990 e 2010, observa-se que existe uma certa constância no número de publicações nessa temática nos últimos 10 anos. Recentemente, algumas publicações descreveram várias abordagens, como por exemplo, a produção de nanofibras de polipropileno produzidas por metalloceno suportado em sílica produzida pelo método de Stöber (síntese sol-gel), a imobilização de metalloceno sobre hidróxidos de dupla camada,^[5] em sílica produzida a partir de cinza de casca de arroz,^[6] em argila^[7] e em nanopartículas de sílica dendrímica contendo alumínio.^[8] Outros exemplos compreendem o uso de suportes alternativos como bentonita,^[9] nanoargila,^[10] grafeno^[11] e gibbsita^[12] recentemente relatados na literatura.

Dentre os diferentes métodos de imobilização de catalisadores metallocenos existentes, o mais conhecido envolve a impregnação do suporte com metilaluminoxano (MAO).^[13-15] As poliolefinas geradas a partir desses sistemas catalíticos, apesar de apresentarem uma morfologia e densidade aparente adequada, são produzidas, em geral, em menor rendimento em comparação àquelas geradas a partir de metallocenos em fase homogênea, tendo em vista que no caso da catálise homogênea, cada molécula é potencialmente um centro catalítico, enquanto no caso de sistemas suportados, a própria superfície do suporte desempenha um papel de ligante volumoso, acarretando um efeito estérico de acesso aos centros catalíticos.

Uma nova geração de suportes ativadores tem sido desenvolvida, com o intuito de diminuir a quantidade de MAO utilizada^[16-19] sem comprometer a atividade catalítica. Muitos destes ativadores são sólidos e apresentam na superfície sítios ácidos que seriam responsáveis pelo processo de ativação de catalisadores moleculares. Alguns desses compostos ativadores são metais, como, por exemplo, sódio, alumínio, titânio ou níquel, combinados com haletos tais como o fluoreto ou o cloreto.^[20]

Dentre os ativadores, aqueles contendo compostos fluorados tem sido relatados mais especificamente na literatura de patentes.^[1] Algumas patentes como, por exemplo, WO 2013/028283A1,^[21] US8835582B2,^[22] US6605561B1,^[23] US2003/0119661A1^[24] evidenciam o aumento da atividade catalítica, imobilizando catalisadores metallocenos em suportes de sílica ou sílica-alumina fluoradas. Em alguns desses casos, ocorre a viabilidade de redução da quantidade de MAO utilizado, ou até mesmo a sua substituição por alquilaluminíums denominados de comuns, tais como TEA, TIBA e PMAO-IP.^[24]

O escopo da presente dissertação reside em sintetizar um suporte misto de sílica fluorada através do método sol-gel. A fluoração do suporte aqui proposta é realizada concomitantemente com a síntese da sílica, que servirá para imobilização de um metaloceno, avaliado na polimerização de etileno.

A presente dissertação encontra-se estruturada da seguinte forma: o capítulo da Revisão Bibliográfica aborda aspectos referentes aos catalisadores metalocenos suportados, natureza dos suportes, tipos de imobilização, processo sol-gel e exemplos de suportes fluorados descritos na literatura. Após, segue o capítulo dos Objetivos. O capítulo Materiais e Reagentes apresenta as diversas tentativas de fluoração do suporte, bem como as técnicas de caracterização empregadas e as condições de reação de polimerização. A Discussão dos Resultados compreende inicialmente a análise da atividade catalítica dos sistemas empregados, seguido da discussão das diversas técnicas de caracterização na tentativa de elucidação dos comportamentos observados. Finalmente, o último capítulo apresenta as principais conclusões extraídas da presente dissertação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CATALISADORES METALOCENOS SUPORTADOS

Os compostos metallocenos são formados por um metal de transição, normalmente zircônio, titânio ou háfnio, ligado a pelo menos um anel aromático, como por exemplo, ciclopentadienila (Cp), indenila (Ind) ou fluorenila (Flu), substituído ou não, através de ligações do tipo π , formadas por um elétron do metal de transição e um elétron compartilhado por todos os átomos de carbono do anel (η^5). Mas, para que esses complexos atuem como catalisadores, é necessário a presença de um cocatalisador, mais comumente o metilaluminoxano (MAO).^[25]

Os sistemas metallocênicos caracterizam-se por uma elevada atividade catalítica e pela potencialidade de obter poliolefinas e commodities (polipropileno isotático e certos copolímeros de alfaolefinas) não facilmente obtidas através dos sistemas clássicos Ziegler-Natta. No entanto, uma grande desvantagem desses sistemas catalíticos é o fato de serem homogêneos. E a maioria das plantas industriais utilizam processos heterogêneos: catalisadores Ziegler-Natta são comumente à base de titânio suportado em $MgCl_2$ e catalisadores Philips, à base de cromo suportado sobre sílica. Aliado a isso, o fato de utilizar um catalisador homogêneo não permite controlar a morfologia do polímero produzido, podendo gerar material aglomerado nas paredes do reator.^[26-27]

Além disso, para formar o complexo catalítico com alta atividade, é necessário altas razões cocatalisador/composto metalloceno, o que se torna um obstáculo econômico além de deixar resíduos de alumínio no próprio polímero.^[28] Dessa forma, uma demanda tecnológica reside no desenvolvimento de catalisadores metallocenos heterogeneizados.^[29] Muitas são as vantagens em heterogeneizar catalisadores homogêneos sobre um suporte: estabilidade térmica, estabilidade mecânica, ausência de limites de solubilidade (portanto, a planta industrial pode ser mais compacta), possibilidade de uso de diferentes tipos de solventes (para controle de trocas térmicas no processo), proteção do sítio ativo contra venenos catalíticas (através de dopagem com agentes de sacrifício, que reagem preferencialmente com os venenos) e redução no consumo de co-catalisador (tendo em vista que a própria superfície contribui para estabilização das espécies catalíticas, papel esse atribuído em parte ao cocatalisador MAO).^[26]

A heterogeneização consiste na imobilização do metaloceno sobre um suporte, preferencialmente esférico e inerte, capaz de mantê-lo ligado covalentemente à sua estrutura durante o processo de polimerização, preservando a sua integridade, sua distribuição homogênea ao longo da partícula do suporte, permitindo o acesso do cocatalisador e monômero ao centro catalítico. Um suporte catalítico adequado deve permitir a ativação do complexo em baixas concentrações de MAO (ou mesmo em sua ausência) gerar sítios ativos de alta atividade catalítica (*turnover*) e ter controle da reatividade desses sítios gerados (ou sítio) ao longo da polimerização.^[30]

Por essas razões, suportes adequados para a imobilização de catalisadores metalocenos estão sendo continuamente estudados e aprimorados, para superar essas limitações.

2.1.1. Natureza dos Suportes

Os compostos metalocenos vem sendo heterogeneizados sobre sólidos orgânicos, inorgânicos e híbridos. Dentre os sólidos inorgânicos,^[15,25] pode-se citar sílica, a alumina, zeólitas, compostos de magnésio (cloreto, óxido, fluoreto), fluoreto de cálcio, entre outros.^[31] Dentre os suportes orgânicos tem-se resinas à base de estireno, o polietileno, oligo e polissacarídeos.^[32] Embora o uso de suportes orgânicos possa sugerir uma maior compatibilidade no processo (o suporte catalítico é polimérico, e o produto que vai sendo gerado é um polímero), em geral, o fenômeno de inchamento das cadeias poliméricas aliado à mobilidade dessas cadeias acarreta muitas vezes a desativação das espécies catalíticas que acabam sendo muitas vezes encobertas pelas próprias cadeias poliméricas do suporte, prejudicando o acesso aos centros catalíticos.

Especificamente no tocante a suportes inorgânicos, compostos dotados de sítios com acidez de Lewis como alumina e zeólitas podem ser atraentes tendo em vista que podem ser ativados por alquilalumínios comuns.^[33] No entanto, a sílica é um dos óxidos inorgânicos mais estudados como suporte para metalocenos, devido à variedade de tamanhos de partícula e distribuição de tamanhos de poros e porque a química da superfície da sílica é bem conhecida e descrita na literatura.^[25] Sílica amorfa mesoporosa é o suporte mais empregado, pois além de produzir um catalisador com atividade adequada, também permite um controle sobre a morfologia da partícula de polímero em crescimento.^[34,35]

Os catalisadores metalocênicos podem ser imobilizados sobre os suportes por diversos métodos, tais como: adsorção direta do metaloceno sobre suportes inorgânicos, adsorção do metaloceno sobre o suporte previamente funcionalizado com MAO, adsorção do metaloceno sobre o suporte previamente funcionalizado com espaçadores, síntese de metalocenos suportados sobre sílicas híbridas e imobilização de metalocenos in situ.^[36] Esses métodos serão, a seguir, sucintamente descritos.

2.1.2. Heterogeneização direta de metalocenos no suporte

Como suportes usados na heterogeneização de catalisadores metalocênicos, os mais comumente usados são os inorgânicos como sílica, alumina e materiais mesoporosos.^[37] No caso da sílica, existem diferentes tipos de hidroxilas: silanol isolado, silanol vicinais com ponte de hidrogênio e silanol geminais.^[38] O método de grafting é uma das alternativas na síntese de catalisador heterogêneo, consistindo na reação de superfície entre os grupos silanóis do suporte e os grupos reativos do composto metaloceno. O suporte passa por um tratamento físico (tratamento térmico) ou químico (reação com organosilano) para uniformizar ou reduzir a quantidade e tipos de hidroxilas. A imobilização do metaloceno ocorre através da reação entre as hidroxilas da superfície do suporte com os cloretos (ou hidretos) do metaloceno. Os sítios produzidos a partir dos grupos silanol do tipo isolado (Figura 2a) formam sítios ativos. Os grupos geminais e vicinais formam sítios bidentados inativos (Figura 2b), devido ao consumo de cloros (ou hidrogênios) no metaloceno durante a imobilização, necessários à posterior ativação do complexo (alquilação e formação do par iônico). A (Figura 2c) ilustra o sítio ativo formado pela espécie metalocênica catiônica imobilizada por um grupo silanol isolado e estabilizada pelo contra-íon formado pelo MAO.^[30]

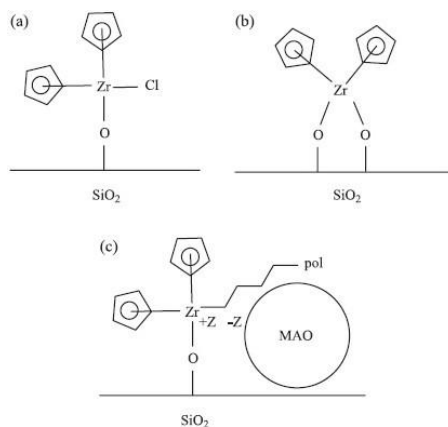


Figura 2. Imobilização do metaloceno sobre sílica após tratamento térmico através da ligação μ -oxo com (a) silanol isolado (b) silanol vicinal (c) Espécie ativa formada após ativação com MAO. +Z representa a carga nos íons e -pol a cadeia de polímero. Reprodução referência [30]

Na imobilização de metalocenos sobre a sílica, a densidade eletrônica do metal de transição é reduzida, quando esse se liga ao oxigênio do suporte, aumentando a força de ligação entre o Zr e o metileno do polímero em crescimento, elevando a barreira energética para inserção de olefinas coordenadas em relação ao caso homogêneo. Esses fatores afetam a atividade, fazendo com que ela seja menor. Alguns suportes ácidos são estudados para se obter catalisadores na ausência ou diminuição do MAO, como exemplo, o MgF_2 , $MgCl_2$, TiO_2-SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 e zeólitas. Mas, os resultados obtidos em relação à atividade catalítica, ainda não são plenamente satisfatórios.^[30]

As sílicas mesoporosas possuem uma grande área específica para a imobilização de sistemas catalíticos e por isso são bastante usadas como suporte para imobilização de catalisadores metalocênicos. Porém, os diâmetros dos poros limitam a acessibilidade ao catalisador e às moléculas do monômero, diminuindo assim a atividade catalítica. Contudo, a proteção das espécies ativas por confinamento dentro desses poros pode resultar em aumento de atividade.^[39]

Além da imobilização por grafting, os metalocenos podem ser heterogeneizados através de procedimentos que envolvam o processo sol-gel, seja na confecção do suporte, seja no processo de heterogeneização.

2.2 PROCESSO SOL-GEL

O processo sol-gel consiste na competição de reações de hidrólise e condensação de precursores moleculares (em geral, alcóxidos metálicos), podendo ocorrer facilmente a temperatura ambiente. No caso da sílica, alcóxidos de silício são os mais comumente usados como precursores. No processo sol-gel, a fase sol é constituída de uma dispersão coloidal em uma fase líquida com dimensão inferior a 100 nm, e a fase gel é uma rede contínua envolta em um fluido. No processo sol-gel, as reações proporcionam o crescimento coloidal das partículas (sol) e a formação da rede contínua (gel) por meio das reações de hidrólise e condensação. Após secagem do gel, devido à evaporação do solvente, tem-se o xerogel, se o sólido é submetido a uma secagem sob condições ambientais ou sob vácuo. Um aerogel é obtido se a secagem é conduzida sob condições supercríticas.^[40-42] A Figura 3 ilustra as etapas envolvidas desde a solução contendo os precursores até a obtenção do xerogel final.

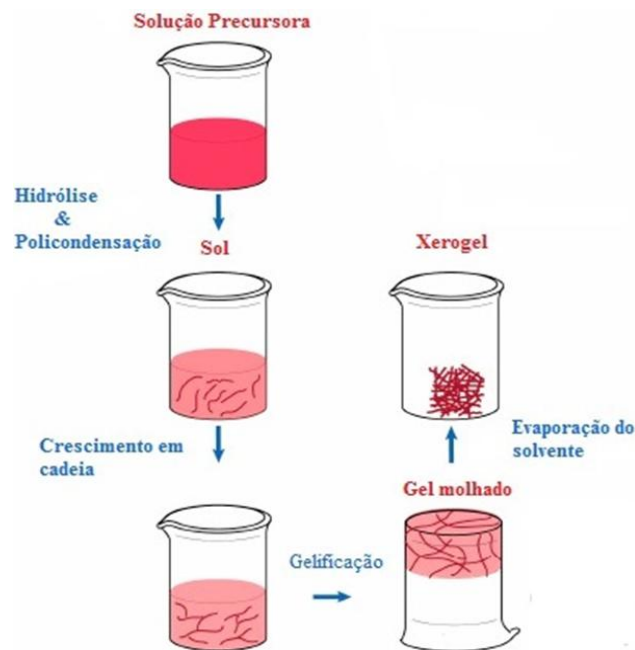


Figura 3. Ilustração das etapas do processo sol-gel. Adaptado da referência [41]

De acordo com a Figura 3, inicialmente a solução de precursores passa a sofrer reações de hidrólise dos grupos alcóxidos e condensação parcial entre os grupos silanóis e alcóxidos formando a fase sol. Na sequência, ocorre a formação da fase gel por policondensação dos precursores hidrolisados. E por fim, a evaporação do solvente causa o

colapso da rede porosa, dando origem ao xerogel. Se ocorrer secagem supercrítica, obtém-se um aerogel.^[41] Tomando como base, o precursor inorgânico utilizado, as reações do processo serão descritas a seguir.

2.2.1. Reações do processo sol-gel

Conforme as equações a seguir, a equação 1 é referente à reação de hidrólise, onde os grupos alcóxidos são substituídos por grupos hidroxilas pela adição de água. Nas reações de condensação subsequentes (equação 2 e 3) os grupos silanol criam ligações de siloxano e também os subprodutos água e álcool.^[42]

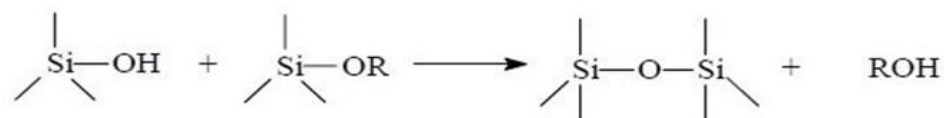
Equação 1:



Equação 2:



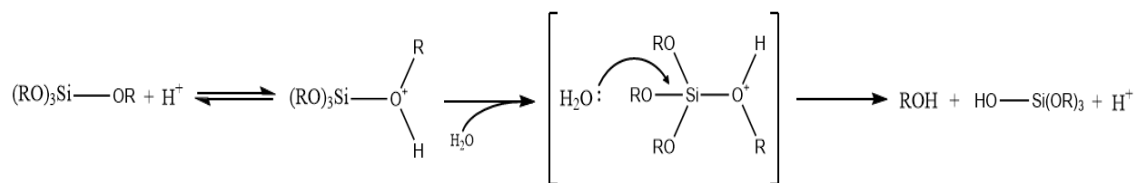
Equação 3:



Na ausência de catalisadores, essas reações são lentas. Portanto, o processo sol-gel comumente é catalisado. Dependendo da natureza do catalisador (ácido, básico ou nucleofílico), a estrutura do gel diverge. Isso ocorre devido às taxas relativas das reações de hidrólise e condensação.^[43] A seguir serão descritas as reações catalisadas por catalisadores ácidos, básicos e nucleofílicos.

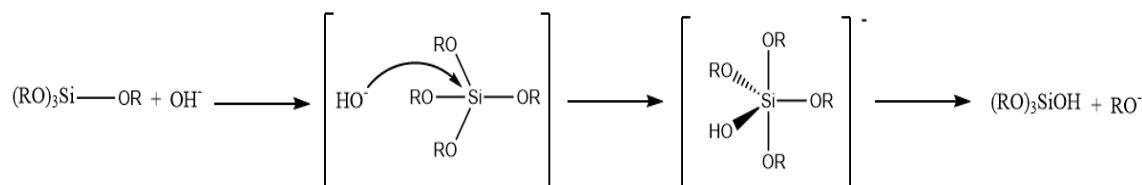
Na catálise ácida, o grupo alcóxido é protonado, e ocorre o ataque nucleofílico da água sobre o átomo de silício, formando um intermediário pentacoordenado eliminando um álcool e um H⁺.^[43,44]

Equação 4:



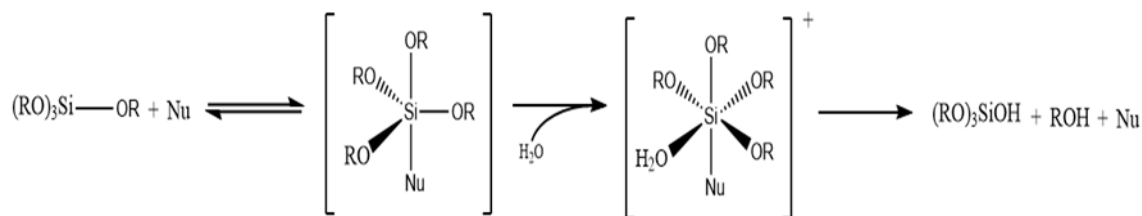
Na catálise básica, ocorre a reação da hidroxila com o alcoxisilano pela substituição nucleofílica via formação de um intermediário penta-coordenado e eliminação do alcóxido.^[43,44]

Equação 5:



Na catálise nucleofílica, o catalisador Nu (nucleofílico) se coordena ao alcoxisilano formando um intermediário penta-coordenado. A água se coordena a esse intermediário, produzindo um intermediário hexacoordenado (ou estado de transição), formando álcool e silanol.^[44]

Equação 6:



Muitas vezes, a sílica obtida não é suficiente para permitir uma atividade ou seletividade adequadas ao processo de polimerização. Para tal, comumente, recorre-se à reações de funcionalização que deixem os suportes estericamente diferenciados ou quimicamente mais ativos, conforme discute-se no próximo item.

2.3 SÍLICAS FUNCIONALIZADAS

O suporte de sílica utilizado na imobilização do catalisador metalloceno pode ser funcionalizado pela reação dos grupos hidroxilas com agentes químicos, como organosilanos. Essa funcionalização da sílica tem como objetivo uma otimização na síntese de catalisadores metallocenos imobilizados, e posterior melhoria no processo de polimerização. Esses organosilanos podem atuar como espaçadores horizontais, dispersando a distribuição dos sítios catalíticos; podem atuar como espaçadores verticais, deixando as espécies ativas mais afastadas (e portanto, mais desimpedidas) da superfície, ou ainda atuar eletronicamente sobre a densidade eletrônica do sítio catalítico.^[30,39]

Além disso, diversos outros estudos vêm sendo desenvolvidos e muitos patenteados, utilizando o elemento flúor como parte da composição do sistema catalítico, visando à melhoria de produtividade de catalisadores suportados. Com base nos dados da literatura (sobretudo na literatura de patentes), o presente trabalho focou na síntese de catalisadores metalocênicos suportados sobre sílica fluorada.

2.3.1 Suporte de Sílica Fluorada

O efeito catalítico do fluoreto na polimerização da sílica foi relatado pela primeira vez por Iler em 1952. O papel desempenhado pelo flúor na síntese de materiais com silício, como zeólitas e suportes sol-gel, dentre outros, é conhecido para a produção de catalisadores.^[45]

A utilização de sílicas fluoradas em sistemas catalíticos proporciona um melhor desempenho do catalisador. Tais sílicas fluoradas podem ser do tipo sílica-zircônia fluorada, sílica-titânia fluorada, sílica fluorada, sílica clorada fluorada, ou suas combinações.^[21] Como exemplos de agentes de fluoração tem-se: hexafluorosilicato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$), flúor (F_2), ácido fluorídrico (HF), fluoreto de amônio (NH_4F), bifluoreto de amônio (NH_4HF_2), compostos fluoroboratos, fosfatos, germanatos, zirconados e tantalatos, fluoreto de alumínio (AlF_3), hexafluoroaluminato de sódio (Na_3AlF_6), fluoreto de molibdênio (MoF), pentafluoreto de bromo (BF_5), trifluoreto de nitrogênio (NF_3), difluoreto de hidrogênio de amônio (NHF_2), perfluorohexano (C_6F_{14}), hexafluorobenzeno (C_6F_6), fluorometano (CH_3F), trifluoroetanol ($\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_3\text{O}$) seus derivados ou qualquer de suas combinações.^[21]

Já como exemplo de catalisadores metallocenos já investigados na heterogeneização sobre sílicas fluoradas, podemos citar: Cp_2ZrCl_2 , $\text{nBuCp}_2\text{ZrCl}_2$, $\text{bis}(\text{nBuMeCp})\text{ZrCl}_2$, $\text{bis}(\text{n-propilciclopentadienil})\text{Hf}(\text{CH}_3)_2$, $\text{bis}(\text{n-propilciclopentadienil})\text{Hf}(\text{F}_2)$, $\text{bis}(\text{n-propilciclopentadienil})\text{Hf}(\text{Cl}_2)$, $(\text{tetrametilciclopentadienil}) (\text{n-propilciclopentadienil})\text{ZrCl}_2$, e $(\text{tetrametilciclopentadienil}) (\text{n-propilciclopentadienil})$, entre outros.^[22-24]

Há na literatura diversas patentes, tais como WO2003025027A2,^[46] WO 2013/028283A1,^[21] US8835582B2,^[22] US6605561B1,^[23] US6303718B1^[47] e US 2003/0119661A1^[24] que comprovam o aumento da atividade catalítica com o uso de suporte de sílica fluorada e sílica-alumina fluorada com catalisadores metallocenos imobilizados, para o processo de polimerização.

Tabela 1. Exemplos de suportes fluorados empregados no delineamento de metallocenos suportados, descritos na literatura.

Suporte	Fonte de F	Metalloceno	Atividade	Patente
Sílica ES757	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	$\text{bis}(\text{n-BuMeCp})\text{Zr}$	4,146 gPE/gcatalisador	WO 2013/028283A1 ^[21]
Sílica ES757	-	$\text{bis}(\text{n-BuMeCp})\text{Zr}$	2,248 gPE/gcatalisador	WO 2013/028283A1 ^[21]
Sílica PQ/Al	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	$\text{bis}(\text{n-PrCp})\text{Hf}(\text{CH}_3)_2$	6,227 gPE/gcatalisador.h	US8835582B2 ^[22]
Sílica PQ/Al	-	$\text{bis}(\text{n-PrCp})\text{Hf}(\text{CH}_3)_2$	3,967 gPE/gcatalisador.h	US8835582B2 ^[22]
Grace 332	$\text{C}_{14}\text{H}_{33}\text{AlO}_6\text{Si}/(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	Cp_2ZrCl_2	$7,31 \times 10^6$ gPE/molZr.h	US6605561B1 ^[23]
Grace 332	$\text{C}_{14}\text{H}_{33}\text{AlO}_6\text{Si}/(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	$\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$	$6,72 \times 10^6$ gPE/molZr.h	US6605561B1 ^[23]
Grace XPO	NaF (2,3%)	$(^1\text{Bu}_3\text{PN})(\text{Indenil})\text{TiCl}_2$	286,893 g.PE/mmolTi	US 2003/0119661 A1 ^[24]
Grace XPO	-	$(^1\text{Bu}_3\text{PN})(\text{Indenil})\text{TiCl}_2$	40,194 g.PE/mmolTi	US 2003/0119661 A1 ^[24]

Grace XPO	NaF (0,37%)	(¹ Bu ₃ PN)(Indeni l)TiCl ₂	269,884 g.PE/mmolTi	US 2003/0119661 A1 ^[24]
Grace XPO	-	(¹ Bu ₃ PN)(Indeni l)TiCl ₂	41,225 g.PE/mmolTi	US 2003/0119661 A1 ^[24]

Como mostra a Tabela 1, de acordo com a patente WO2013/028283A1,^[21] da empresa Univation Technologies, LLC, o uso do suporte de sílica fluorada aumenta a atividade catalítica. A patente descreve a preparação de um suporte fluorado com 1,38% de fluor com base no peso de todo o suporte. O método de funcionalização usado foi *grafting*. O teor de metalloceno imobilizado foi baixo 0,34% de zircônio. O suporte fluorado teve atividade de 4,146 gPE/gcatalisador, bem superior ao sistema não fluorado: 2,248 gPE/gcatalisador.^[21]

Ainda com relação à Tabela 1, segundo a patente US8835582B2^[22] da empresa Univation Technologies, quando um suporte de sílica-alumina é fluorado, um elevado nível de produtividade do catalisador é obtido, mesmo usando uma pequena quantidade (cerca de 3 mmol) de cocatalisador MAO. A quantidade de fluoreto no suporte pode variar de 2% a 5%.^[22]

O suporte de sílica-alumina fluorada com 2,9 mmol de MAO por grama de suporte exibiu uma atividade catalítica de 6,227 gPE/gcatalisador.h. Já o suporte não fluorado, mesmo empregando mais de duas vezes a quantidade de MAO, gerou 3,967 gPE/g.catalisador.h, ou seja, uma produtividade cerca de 36% inferior àquela obtida pelo catalisador imobilizado sobre o suporte fluorado.^[22]

De acordo com a patente US6605561B1^[23], da empresa Elf Atochem, a imobilização de metalloceno pelo método *grafting* sobre sílicas fluoradas permite obter sistemas catalíticos ativos com alquilalumínios comuns (TIBA e MAO). Já a patente US 2003/0119661A1^[24] demonstra o efeito do teor de F na atividade catalítica resultante: o suporte com 2,3% de flúor gerou maior atividade catalítica 286,893 g.PE/mmolTi se comparando aos sistemas com menor teor ou ausência de flúor.

A partir das abordagens de imobilização de metallocenos sobre sílica funcionalizada com flúor, surgiu-nos o questionamento de sintetizar o suporte concomitantemente com sua fluoração. Para tal, o processo sol-gel representou uma ferramenta potencial para a síntese desses suportes fluorados, que serviram para imobilização de metallocenos, que por sua vez foram avaliados na polimerização de etileno.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

Investigar as potencialidades e limitações do desenvolvimento de catalisadores metallocenos suportados em sílicas modificadas com compostos fluorados.

3.1.1. Objetivos Específicos

- Mapear rotas de produção de sílicas fluoradas
- Avaliar a influência da natureza do suporte na atividade catalítica em reações de polimerização e nas propriedades dos materiais obtidos
- Correlacionar a natureza e o teor de flúor do composto fluorado e propriedades texturais dos suportes resultantes

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. MATERIAIS

A Tabela 2 apresenta a lista de reagentes utilizados na preparação dos catalisadores suportados e nos testes de polimerização.

Tabela 2. Reagentes utilizados na síntese de catalisadores suportados e testes de polimerização.

Produto	Procedência	Grau de pureza
TEOS	Aldrich	98%
HNO ₃	Nuclear	65%
MgF ₂ 62,3g/mol	Aldrich	-
HF	Merck	40%
Benzofenona	Aldrich	-
Etileno	White Martins	Grau polímero
Sódio metálico	Merck	-
Tolueno	Nuclear	P.A.
Metilaluminoxano (MAO)	Witco	Concentração 7 % p/p Al em solução de tolueno
Argônio	White Martins	Grau analítico
(nBuCp) ₂ ZrCl ₂	Aldrich	97%

4.2. SÍNTESE DOS SUPORTES FLUORADOS

Das tentativas de síntese dos suportes fluorados, seguem as que polimerizaram:

- (i) Rota sol-gel catalisada por HNO₃
- (ii) Rota sol-gel catalisada por HF

4.2.1. Síntese do suporte fluorado de 0,6 g a 3g MgF₂ - TEOS hidrolisado com HNO₃

A preparação do suporte fluorado foi realizada pelo método sol-gel, inicialmente pela hidrólise de 10 mL de TEOS com 5 mL de uma solução HNO₃ 0,1M em um Béquer de 80 mL por uma hora.^[48] Foi feita a dissolução de 0,6 g de MgF₂ em 1 mL de HNO₃ 65% e 2 mL de HNO₃ 0,1M em um Béquer de 50 mL. Após a hidrólise, adicionou-se a solução de MgF₂ no TEOS hidrolisado. Passado o tempo de gelificação (em torno de 40 min) e o envelhecimento (3 dias), o material foi seco em estufa na temperatura de 50°C. O rendimento foi cerca de 3 g. Para fins comparativos, o mesmo suporte foi feito, sem a adição do MgF₂. Foi realizado também, a síntese dos suportes com diferentes quantidades de MgF₂ de 0,6 g, 1 g, 2 g e 3 g seguindo o mesmo procedimento, tendo rendimento médio de 3,5 g.

4.2.2. Síntese do suporte fluorado: 2 g MgF₂ - TEOS hidrolisado com HF

Adaptado da síntese da hidrólise com HNO₃,^[48] testou-se a mesma rota usando o HF como mais uma fonte de flúor no suporte. A preparação do suporte fluorado foi realizada pelo método sol-gel, inicialmente pela hidrólise de 10 mL de TEOS com uma solução de 5 mL de água e 3 gotas de HF em um Béquer de 80 mL por uma hora. Foi feita a dissolução de 2 g de MgF₂ em 1 mL de HNO₃ 65% e 2 mL de HNO₃ 0,1M em um Béquer de 50 mL. Após a hidrólise, adicionou-se a solução dissolvida de MgF₂ no TEOS hidrolisado. Passado o tempo de gelificação (em torno de 30 min) e o envelhecimento (3 dias), o material foi seco em estufa na temperatura de 50°C. O rendimento foi cerca de 4,8 g.

4.3. IMOBILIZAÇÃO DO METALOCENO NO SUPORTE

O suporte fluorado foi ativado termicamente a 120°C, sob vácuo, por 4 horas. Depois de resfriado à temperatura ambiente, esse foi guardado sob Argônio. Após, foram realizados os procedimentos para a imobilização do catalisador no suporte.

4.3.1. Imobilização do metaloceno sobre sílica (branco)

Em um Schlenk com 200 mg do suporte ativado, sem adição de MgF_2 , ou seja, 0% F/SiO_2 apenas sílica sintetizada pelo método sol-gel, adicionou-se 5 mL de tolueno seco, e em outro Schlenk com 4,5 mg do catalisador $(\text{nBuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 0,5% Zr adicionou-se 5 mL de tolueno seco. Após alguns minutos sob agitação, adicionou-se a suspensão de catalisador no suporte. Tal mistura ficou sob agitação por uma hora. Passada uma hora, a mistura foi filtrada e lavada 3× com 5 mL de tolueno seco, sob vácuo por 4 horas.

4.3.2. Imobilização do metaloceno no suporte com 0,6 g MgF_2

Em um Schlenk com 125,5 mg do suporte ativado, adicionou-se 5 mL de tolueno seco, e em outro Schlenk com 2,8 mg do catalisador $(\text{nBuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 0,5% Zr adicionou-se 5 mL de tolueno seco. Após alguns minutos sob agitação, adicionou-se a suspensão de catalisador no suporte. Tal mistura ficou sob agitação por uma hora. Passada uma hora, a mistura foi filtrada e lavada 3× com 5 mL de tolueno seco, sob vácuo por 4 horas.

4.3.3. Imobilização do metaloceno no suporte com 1 g MgF_2

Em um Schlenk com 126 mg do suporte ativado, adicionou-se 5 mL de tolueno seco, e em outro Schlenk com 3 mg do catalisador $(\text{nBuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 0,5% Zr adicionou-se 5 mL de tolueno seco. Após alguns minutos sob agitação, adicionou-se a suspensão de catalisador no suporte. Tal mistura ficou sob agitação por uma hora. Passada uma hora, a mistura foi filtrada e lavada 3× com 5 mL de tolueno seco, sob vácuo por 4 horas.

4.3.4. Imobilização do metaloceno no suporte com 2 g MgF_2

Em um Schlenk com 735 mg do suporte ativado, adicionou-se 5 mL de tolueno seco, e em outro Schlenk com 17 mg do catalisador $(\text{nBuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 0,5% Zr adicionou-se 5 mL de tolueno seco. Após alguns minutos sob agitação, adicionou-se a suspensão de catalisador no

suporte. Tal mistura ficou sob agitação por uma hora. Passada uma hora, a mistura foi filtrada e lavada 3× com 5 mL de tolueno seco, sob vácuo por 4 horas.

4.3.5. Imobilização do metaloceno no suporte com 3 g MgF₂

Em um Schlenk com 300 mg do suporte ativado, adicionou-se 5 mL de tolueno seco, e em outro Schlenk com 7 mg do catalisador (nBuCp)₂ZrCl₂ 0,5% Zr adicionou-se 5 mL de tolueno seco. Após alguns minutos sob agitação, adicionou-se a suspensão de catalisador no suporte. Tal mistura ficou sob agitação por uma hora. Passada uma hora, a mistura foi filtrada e lavada 3× com 5 mL de tolueno seco, sob vácuo por 4 horas.

4.3.6. Imobilização do metaloceno no suporte com 2 g MgF₂ e TEOS hidrolisado com HF

Em um Schlenk com 398 mg do suporte ativado, adicionou-se 5 mL de tolueno seco, e em outro Schlenk com 9 mg do catalisador (nBuCp)₂ZrCl₂ 0,5% Zr adicionou-se 5 mL de tolueno seco. Após alguns minutos sob agitação, adicionou-se a suspensão de catalisador no suporte. Tal mistura ficou sob agitação por uma hora. Passada uma hora, a mistura foi filtrada e lavada 3× com 5 mL de tolueno seco, sob vácuo por 4 horas.

4.4. POLIMERIZAÇÃO

Após preparação dos catalisadores, foi feito o teste da polimerização do etileno. A polimerização ocorreu num reator de vidro, no tempo de 30 minutos, na temperatura de 60°C, Al/Zr = 1000 (3 mL MAO 7%), pressão do eteno em 1 bar e solvente tolueno seco (150 mL). A atividade foi calculada a partir da seguinte equação, onde mPE é massa de polietileno em Kg e [Zr] é a concentração de zircônio em mol.

Equação 7:

$$Atividade = \frac{mPE(Kg)}{[Zr](mol)}$$

4.5. CARACTERIZAÇÃO

4.5.1. Espectroscopia Molecular no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas utilizando um aparelho modelo Shimadzu Prestige 21 com resolução espectral de 4 cm^{-1} e 32 varreduras para cada amostra do suporte

4.5.2. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 das sílicas trituradas, previamente aquecidas a 100°C por 18 horas, foram obtidas na temperatura de ebulição do N_2 , em um equipamento Quantachrome modelo NOVA 4200. As áreas específicas foram estimadas pelo método BET. O volume e a distribuição de tamanho de poros foram obtidos pelo método de BJH.

4.5.3. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A temperatura de fusão (T_m) e a cristalinidade (X_c) dos polímeros foram determinadas por calorimetria diferencial de varredura em um equipamento DSC Q2000 TA Instruments com aquecimento de 25 a 200°C numa taxa de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ e com vazão de N_2 de 50 mL/min. As temperaturas de fusão e as cristalinidades dos polímeros foram medidas utilizando a segunda rampa de aquecimento. A cristalinidade dos polímeros foi calculada a partir da seguinte relação:

Equação 8:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ} \times 100$$

onde, X_c representa o grau de cristalinidade, ΔH_f é o calor de fusão da amostra (área da curva endotérmica) e ΔH_f° , o calor de fusão do polietileno completamente cristalino, ($64,5\text{ cal.g}^{-1}$ ou $293,9\text{ J.g}^{-1}$). [26]

4.5.4. Espectroscopia fotoeletrônica de Raios X (XPS)

As medidas de XPS foram realizadas em um equipamento Omicron-SPHERA, empregando radiação Al/K α (1486,6 eV) e o ânodo foi operado a 225 W (15 kV, 15 mA). O espectro de baixa resolução em energia foi obtido com uma energia de passagem de 50 eV. Regiões específicas de interesse foram registradas em uma resolução maior (energia de passagem de 10 eV). O ângulo de detecção dos fotoelétrons (Q), em relação à superfície da amostra (ângulo de emissão), foi fixado em 53° para todas as medidas. Todos os espectros foram ajustados assumindo um *background Shirley*. As linhas foram ajustadas por uma combinação de funções de Gaussianas e Lorentzianas, estabelecendo um valor de largura a meia-altura para cada linha. As amostras foram depositadas sobre fita de cobre em porta amostras de molibdênio e transferidas sob atmosfera inerte para a pré-câmara. A pressão residual na câmara de análise foi de 1×10^{-9} Torr. A energia de ligação dos espectros foi calibrada de acordo com o sinal do nível 2p do Si fixando um valor de 103,5 eV oriundo da sílica. A análise dos dados foi realizada utilizando o software CasaXPS®.

4.5.5 Espalhamento de Raios X de baixo ângulo (SAXS)

Medidas de espalhamento de raios X de baixo ângulo (SAXS) foram realizadas no comprimento de onda de 1,55 Å com uma distância da fonte para detector de 1595,0 mm, no Laboratório de Luz Sincrotron Brasileiro (LNLS, Campinas, Brasil), utilizando a linha D11A-SAXS1. Os perfis de espalhamento foram ajustados usando a rotina de avaliação de Irena, implementado também pelo software Igor Pro (WaveMetrics, Portland, OR, EUA). Um ajuste unificado de vários níveis foi utilizado para descrever um ou dois níveis de organização estrutural a partir dos dados de dispersão.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

No presente capítulo os resultados de atividade catalítica dos catalisadores suportados serão inicialmente discutidos, seguido da sua caracterização por FTIR, SAXS, XPS, BET e caracterização dos polímeros obtidos por DSC.

5.1. POLIMERIZAÇÃO

A Tabela 3 mostra os resultados das polimerizações com suporte de sílica fluorada onde o catalisador metalloceno foi imobilizado. Para fins de comparação, os resultados do sistema homogêneo são também apresentados.

Tabela 3. Atividade catalítica dos catalisadores suportados em polimerização de etileno.

MgF ₂ (g)	%Zr/MgF ₂	%F/SiO ₂	Atividade (kgPE/mol.Zr)
0	^a 0	0	-
0,6	9,3	10,7	150
1	6,7	15	515
2	19	31	180
3	5,2	47	-
Homogêneo		0	1040

a = 4,5mg de catalisador e 0gMgF₂

Al/Zr = 1000. Cocatalisador: MAO. Pressão = 1bar. T=60°C. Solvente: Tolueno [Zr] = 0,5% Tempo: 30min

De acordo com os resultados da Tabela 3, pode-se observar que o sistema homogêneo teve uma maior atividade. Os catalisadores metallocenos imobilizados no suporte de sílica têm uma menor atividade catalítica em relação ao complexo não suportado. De acordo com a literatura, a redução em atividade observada por sistemas suportados, em comparação com os homogêneos pode ser atribuída à formação de sítios inativos (como espécies bidentadas), e ao difícil acesso do cocatalisador (MAO) e do monômero ao metalloceno imobilizado. E a superfície do suporte desempenha o papel de um ligante volumoso, reduzindo o acesso dos reagentes ao centro catalítico, afetando também a atividade catalítica do sistema suportado.^[30]

A Figura 4 mostra o comportamento da atividade catalítica em função do teor de Flúor no suporte.

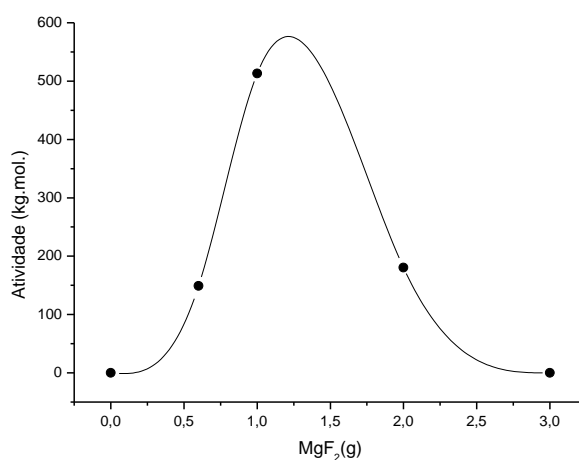


Figura 4. Efeito do teor de MgF₂ na atividade catalítica na polimerização de etileno. Sistemas catalíticos suportados. Al/Zr = 1000. Cocatalisador: MAO. Pressão = 1bar. T = 60°C. Solvente: Tolueno [Zr] = 0,5% Tempo: 30min

De acordo com a Figura 4, pode-se observar que, com o aumento da quantidade de MgF₂ no suporte fluorado, onde o catalisador metalloceno (*n*BuCp)₂ZrCl₂ foi imobilizado, houve também um aumento na atividade catalítica, até um determinado ponto, e depois voltou a diminuir. O máximo corresponde à quantidade de 1 g de MgF₂ com atividade de 515 kgPE/mol.Zr correspondendo a 50% o valor da homogênea. Já o suporte onde TEOS foi hidrolisado com HF com com 2 g de MgF₂ adicionado, obteve-se 3,2 g de polímero, tendo atividade catalítica de 842 kgPE/mol.Zr, que foi a mais alta dentre os suportes. Esse valor corresponde a 80% em relação a homogênea. Sugere-se que para a hidrólise de TEOS com HNO₃, a quantidade máxima de MgF₂ em gramas na síntese do suporte deva ser de 1 g (6,7% Zr/MgF₂, 15% F/SiO₂) para que se possa ter atividade catalítica em polimerização de etileno satisfatória.

Para produzir catalisadores ativos na ausência ou diminuição de MAO, suportes ácidos foram testados para imobilização de metallocenos, como por exemplo, o MgF₂. Soga^[15] testou diferentes metallocenos imobilizados no MgF₂ usando alquil alumínio como cocatalisadores, porém as atividades não foram suficientemente adequadas, sendo o suporte puro de MgCl₂ com atividades melhores que o suporte MgF₂. Porém, na literatura, suportes de sílica comercial fluorados, se mostraram eficientes: 7,31x10⁶ gPE/mol.Zr, 2,19x10⁶ gPE/mol.Zr, e

$2,04 \times 10^6$ gPE/mol.Zr usando Cp_2ZrCl_2 (3 $\mu\text{mol/L}$) como catalisador metalloceno e MAO (0.5 mmol/L) como cocatalisador.^[49]

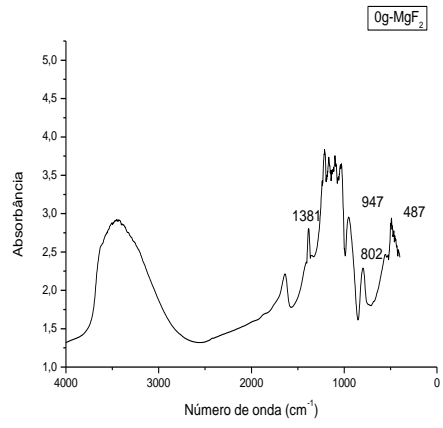
Para melhor compreender o efeito do MgF_2 no suporte, os catalisadores suportados resultantes foram caracterizados por uma série de técnicas complementares, a seguir discutidas.

5.2. CARACTERIZAÇÃO

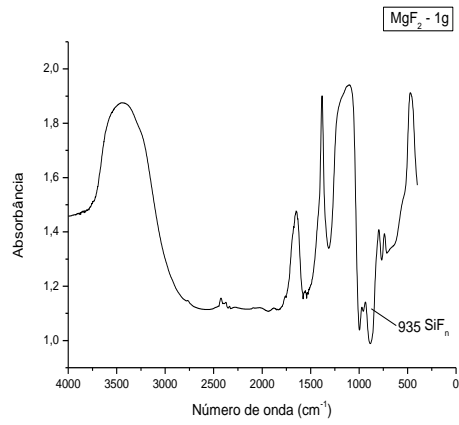
As análises de caracterização e propriedades foram realizadas em equipamentos disponíveis na UFRGS (IQ e IF).

5.2.2. Espectroscopia molecular no infravermelho por transformada de Fourier – (FTIR)

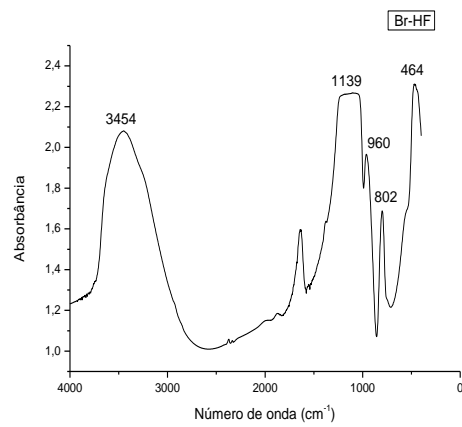
A Figura 5 mostra os espectros de FTIR dos suportes fluorados com (a) 0% F/SiO₂, (b) 15% F/SiO₂, (c) 0% F/SiO₂ TEOS hidrolisado com HF e (d) 25% F/SiO₂ TEOS hidrolisado com HF. Como o FTIR dos suportes, com TEOS hidrolisado com HNO₃ foram muito semelhantes, para ilustra-los, foi colocado o FTIR do suporte com 15% F/SiO₂. Verificou-se no suporte silica (a) banda em 947 cm⁻¹ e em 802 cm⁻¹ que seria atribuída ao estiramento simétrico $\nu_s(\text{Si-O})$ dos grupos silanóis (Si-OH) deslocado e ao $\nu_s(\text{SiOSi})$.^[50] No suporte fluorado, (b) uma banda em 935 cm⁻¹ pode ser atribuído à ligação Si-F deslocada.^[51] No suporte silica (c), observou-se pico em 960 cm⁻¹ atribuído ao estiramento simétrico $\nu_s(\text{Si-O})$ dos grupos silanóis (Si-OH) deslocado e 802 cm⁻¹ referente a $\nu_s(\text{SiOSi})$. No suporte (d) 25% F/SiO₂, o pico em 941 cm⁻¹ pode ser atribuído ligação Si-F.^[52] e um pico em 450 cm⁻¹ atribuído ao estiramento $\nu_1(\text{MgF})$.^[53]



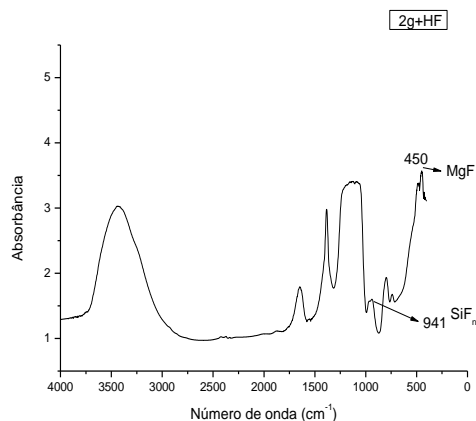
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 5. Espectros FTIR: a) suporte 0% F/SiO₂ b) suporte 15% F/SiO₂ c) suporte 0% F/SiO₂ TEOS hidrolisado com HF d) suporte 25% F/SiO₂ TEOS hidrolisado com HF.

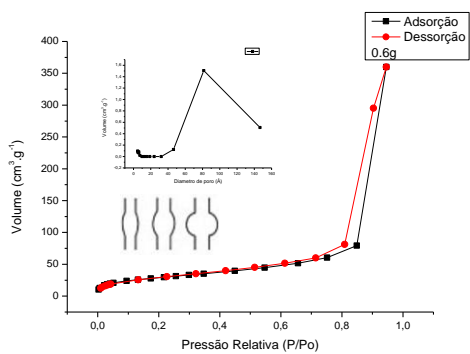
Diante dos resultados, foi possível mapear rotas de produção de sílicas fluoradas, pelo método sol-gel. O FTIR permitiu concluir a existência da ligação SiF, o que foi confirmado com análise de XPS.

5.2.3. Isotermas de adsorção e dessorção de N₂

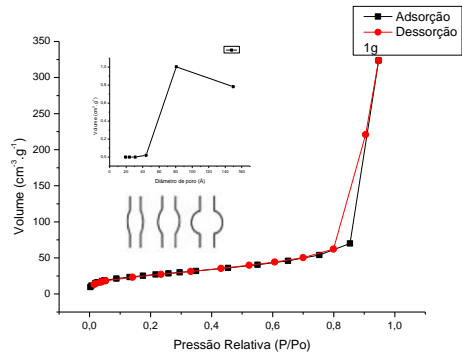
A Figura 6 ilustra as isotermas dos suportes com (a) 10,7% F/SiO₂ (b) 15% F/SiO₂ (c) 31% F/SiO₂ e (d) 25% F/SiO₂.

A Figura 7 ilustra o catalisador de maior atividade, que foi do TEOS hidrolisado com HF e sua comparação entre a Sílica (sem MgF₂) com o suporte 25% F/SiO₂ e catalisador 10% Zr/MgF₂.

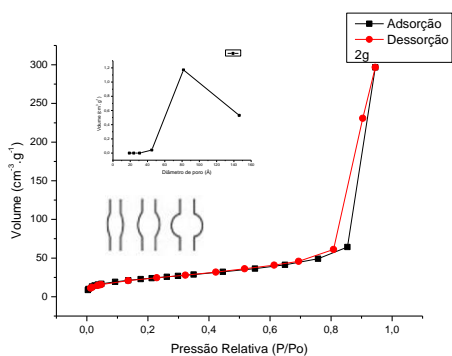
E a Figura 8 ilustra o catalisador onde TEOS foi hidrolisado com HNO₃, com sua comparação entre a Sílica (sem MgF₂), o suporte 31% F/SiO₂ e catalisador 19% Zr/MgF₂.



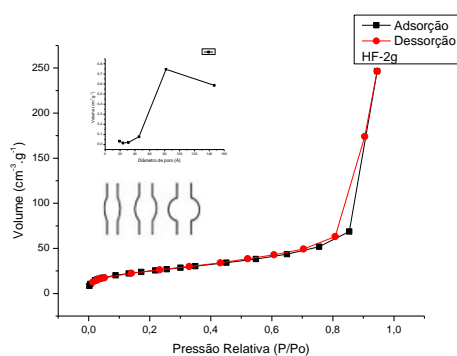
a)



b)

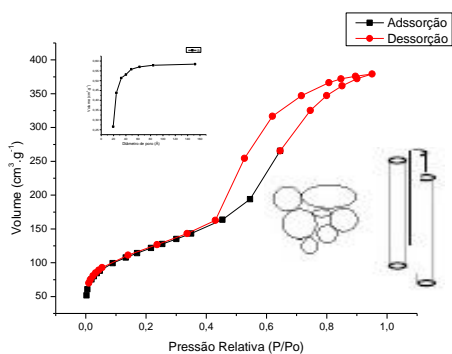


c)

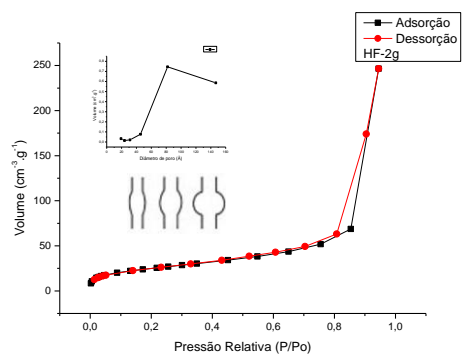


d)

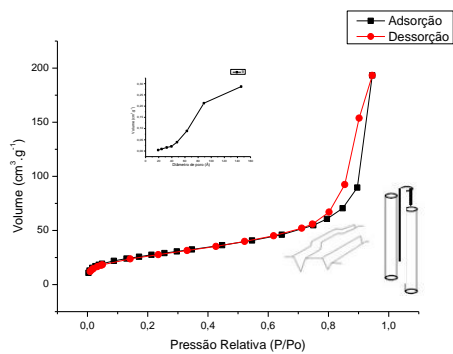
Figura 6. Isotherma de adsorção e dessorção de N₂ dos suportes fluorados: (a) 10,7% F/SiO₂ (b) 15% F/SiO₂ (c) 31% F/SiO₂ e (d) 25% F/SiO₂.



a)

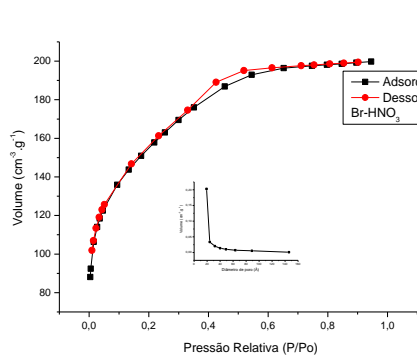


b)

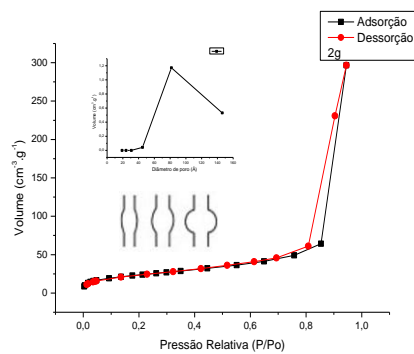


c)

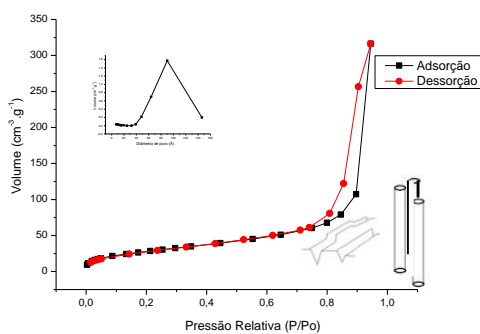
Figura 7. Isoterma de adsorção e dessorção de N₂: a) Sílica b) suporte 25% F/SiO₂ e c) catalisador suportado 10% Zr/MgF₂.



a)



b)



c)

Figura 8. Isoterma de adsorção e dessorção de N₂: a) Sílica b) suporte 31% F/SiO₂ e c) catalisador suportado 19% Zr/MgF₂.

De acordo com o último Relatório Técnico IUPAC (2015)^[54] as isotermas de fisissorção de nitrogênio dos suportes fluorados estão de acordo com a do tipo IVa. As isotermas do tipo IV (Figura 9) são típicas de adsorventes mesoporosos, como alguns géis de óxido e peneiras moleculares mesoporosas.^[54]

Uma característica das isotermas do Tipo IV é um platô final de saturação, de comprimento variável. Em uma isoterma do tipo IVa, a condensação capilar é acompanhada por histerese. Isso ocorre quando a largura do poro excede uma largura crítica, que é dependente do sistema de adsorção e temperatura (por exemplo, para adsorção de nitrogênio e argônio em poros cilíndricos a 77 K e 87 K, respectivamente, histerese começa a ocorrer para poros mais largos que ~ 4 nm).^[54] As histereses dos suportes fluorados, estão de acordo com o tipo H2 (b).^[54]

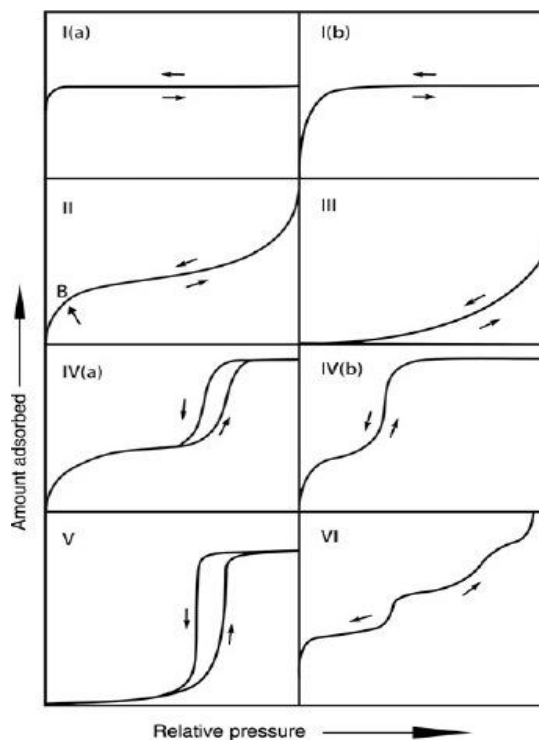


Figura 9. Classificação de isotermas de fisissorção.^[54]

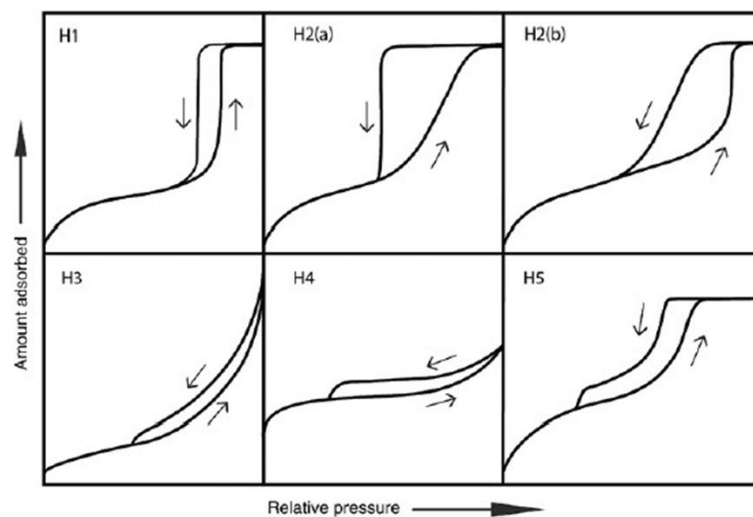


Figura 10. Classificação dos loops de histereses.^[54]

O suporte com TEOS hidrolisado com HF (Figura 7a, Tab. 5)), o suporte fluorado (Figura 7b, Tab. 5) e o catalisador (Figura 7c, Tab. 5) são mesoporosos. De acordo com a IUPAC, poros > 50 nm são típicos de materiais macroporosos, poros entre 2 nm e 50 nm são típicos de materiais mesoporosos e poros < 2 nm são típicos de materiais microporosos.^[54] No suporte com TEOS hidrolisado com HNO_3 (Figura 8) a sílica fluorada é microporosa, porém a histerese se assemelha a do tipo Ib, que é característica de microporos mais largos e possivelmente poros estreitos ($< 2,5$ nm).^[26]

A Tabela 4 apresenta os dados texturais dos suportes fluorados, como área BET, volume de poro e raio de poro. Conforme o aumento da quantidade de flúor, o volume de poro diminuiu, tendo o suporte com maior atividade aquele com menor volume. Mesmo para catalisadores com áreas superficiais pequenas, nas reações que exigem sítios ácidos, obtêm-se em certas condições, resultados significativos. Assim, a atividade catalítica do catalisador não depende apenas da sua área específica, mas principalmente da quantidade de sítios ácidos superficiais.^[26,50]

Tabela 4. Dados texturais dos suportes fluorados.

MgF₂(g)	%F/SiO₂	Área BET (m².g⁻¹)	Volume de poro (cm³.g⁻¹)	Raio de poro (nm)
0,6	10,7	103	0,574	8,1
1	15	93	0,508	8,0
2	31	84	0,472	8,1
2	^a 25	88	0,376	8,1

(a): sílica produzida pela hidrólise de TEOS com HF

Mediante a Tabela 4, nota-se a diminuição da área conforme se aumenta a quantidade de MgF₂. Acredita-se que a diminuição da área nos suportes seja devido à substituição dos átomos de oxigênio (O) pelos de flúor (F) na matriz da sílica. O volume de poro também diminuiu.

A Tabela 5 apresenta os dados texturais comparativos da sílica 0% F/SiO₂, suporte 25% F/SiO₂ e do catalisador 10% Zr/MgF₂.

Tabela 5. Dados texturais da sílica 0% F/SiO₂, suporte 25% F/SiO₂ e do catalisador 10% Zr/MgF₂.

Suporte	Área BET (m².g⁻¹)	Volume de poro (cm³.g⁻¹)	Raio de poro (nm)
0% F/SiO ₂	420	0,624	1,9
25% F/SiO ₂	89	0,376	8,1
Catalisador 10%Zr/MgF ₂	96	0,287	8,8

De acordo com a Tabela 5, com dados do suporte sintetizado com TEOS hidrolisado com HF, o volume de poros decresceu significativamente da sílica ao catalisador suportado. Com a inclusão de flúor na matriz de sílica, ocorre também a diminuição da área superficial, ficando mais ramificada. E, principalmente, aumentando a quantidade de sítios ácidos superficiais. Pois, como os íons fluoreto (F⁻) originários do HF atuam como nucleófilos, eles tendem a reagir com átomos de Si, que são deficientes em elétrons, e formam ligações SiF. A

diminuição da área seria atribuída a substituição dos átomos de oxigênio (O) pelos de flúor (F) na matriz da sílica.

A Tabela 6 apresenta os dados texturais comparativos da sílica 0% F/SiO₂, suporte 31% F/SiO₂ e do catalisador 19% Zr/MgF₂.

Tabela 6. Dados texturais da sílica 0% F/SiO₂, suporte 31% F/SiO₂ e do catalisador 19% Zr/MgF₂.

Suporte	Área BET (m².g⁻¹)	Volume de poro (cm³.g⁻¹)	Raio de poro (nm)
0% F/SiO ₂	530	0,030	1,9
31% F/SiO ₂	84	0,472	8,1
Catalisador 19%Zr/MgF ₂	101	0,504	9,0

A Tabela 6 mostra dados do suporte feito a partir do TEOS hidrolisado com HNO₃, onde também houve uma diminuição significativa da área com a adição de MgF₂ na síntese do suporte fluorado. Como já dito, acredita-se ser devido à troca de átomos de oxigênio por átomos de flúor na matriz da sílica.

5.2.4. Espalhamento de Raios X de baixo ângulo (SAXS)

A formação dos poros em materiais à base de sílica está relacionada com o mecanismo de agregação das partículas primárias. Nessas reações, as partículas primárias possuem tamanho nanométrico e agem como núcleos para a formação do gel. A técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) é a ferramenta adequada para a caracterização de xerogéis, pois permite a elucidação da estrutura multi-escala de partículas com tamanho entre 1 e 100 nm. Então, a técnica de SAXS foi utilizada na caracterização dos suportes de sílica-fluorada, com o objetivo de elucidar a estrutura multi-escala desses materiais.^[50] A curva de SAXS típica dos sistemas investigados é ilustrada na Figura 11.

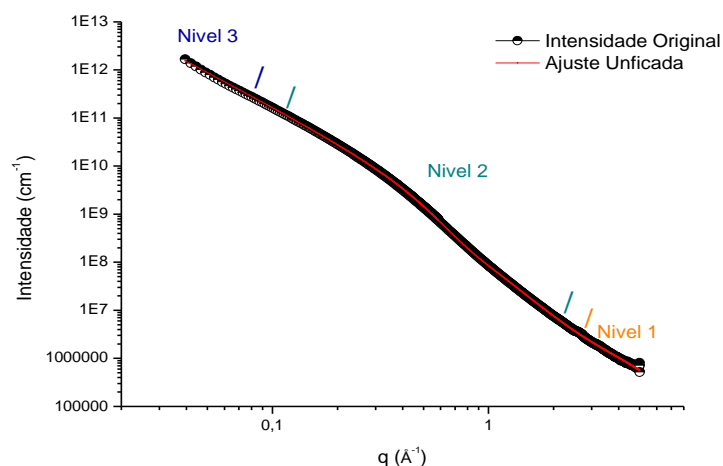


Figura 11. Curva de SAXS típica dos suportes fluorados. Suporte 25% F/SiO₂

De acordo com a Figura 11, o conjunto unificado de dados SAXS revela que as amostras são organizadas em uma estrutura multi-hierárquica. Através do ajuste do nível 1, localizado em região de ($q < 2,0 \text{ \AA}^{-1}$), alto ângulo, fornece informação das partículas primárias (Rg1). O nível 2, médio ângulo, associado ao fator de estrutura das partículas. Trata-se da região de Guinier, cujo ombro em aproximadamente $0,15 < q < 0,4 \text{ \AA}^{-1}$ está associado ao raio da partícula (Rp2). O nível 3 ($q < 0,09 \text{ \AA}^{-1}$), baixo ângulo, corresponde a *clusters* (partículas secundárias) de grande dimensão de escala, resultantes da agregação das partículas primárias.

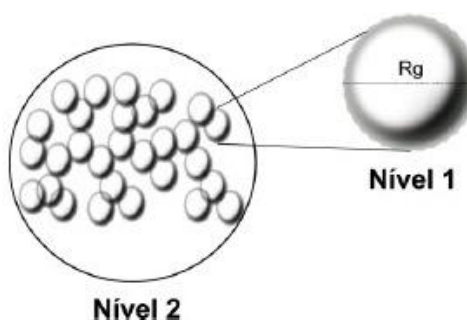


Figura 12. Ilustração da estrutura fractal dos suportes.^[50]

Os resultados da lei de Porod (ρ) se mostraram em ordem decrescente em relação à adição de flúor, para ρ nível 2. Um valor para ρ de $1 < \rho < 3$ está associado a partículas secundárias que apresentam uma estrutura fractal de massa. Quando ρ estiver entre $3 < \rho < 4$, as partículas secundárias possuem uma estrutura fractal de superfície. No caso de $\rho = 4$, têm-se partículas secundárias com núcleo denso e superfície uniforme.^[50]

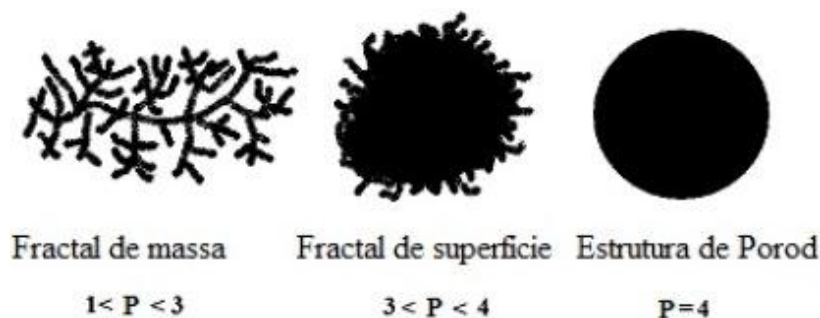


Figura 13. Classificação de acordo com a lei de Porod (P).^[50]

Os resultados obtidos através das curvas de SAXS para os suportes de sílica fluorada são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Análise de SAXS para a determinação dos diâmetros de partículas e o resultado da lei de Porod (ρ) para os suportes.

%F/SiO ₂	^b Rg ₁ (nm)	^c Rp ₁ (nm)	^d Rg ₂ (nm)	^e Rp ₂ (nm)	ρ Nível 2	ρ Nível 3
	Nível 1	Nível 1	Nível 2	Nível 2		
10,7	5,40	7,00	67,90	87,7	3,81	2,25
15	7,60	9,80	63,90	82,5	3,66	2,43
31	3,40	4,30	60,00	77,5	3,58	2,57
^a 25	3,80	4,90	44,9	57,9	3,56	2,39

a= TEOS hidrolisado com HF, b = raios de giro do nível 1, c = raio da partícula primária, d = raios de giro do nível 2, e = raio da partícula secundária

De acordo com a Tabela 7, os raios de giro do nível 1 (Rg_1) das partículas primárias para os diferentes sistemas ficaram na faixa de 0,38 a 0,76 nm. Os raios da partícula (Rp_1) variaram na faixa de 0,49 e 0,70 nm. Não foi observada uma correlação entre o teor de F nos suportes e o Rg e o raio da partícula Rp do nível 1.

Em relação aos raios de giro do nível 2, raio da partícula secundária do nível 2 e a organização das partículas primárias em termos de ρ nível 2, pode-se observar a diminuição dos valores, conforme adição de F, sendo que, os raios de giro do nível 2, nos suportes com 10,7% F/SiO₂, 15% F/SiO₂ e 31% F/SiO₂, ficaram na faixa de 6 a 6,79 nm. No entanto, o suporte 25% F/SiO₂ exibiu um Rg de 4,49 nm, sendo esse o suporte com maior atividade catalítica na polimerização.

Pode-se observar, na dimensão fractal no nível 2, que quanto menos compacto, maior a atividade catalítica, isso pode ser atribuído à formação de partículas secundárias com estrutura menos condensada, pois a formação de materiais com redes de sílica densas pode dificultar o acesso tanto do MAO quanto do monômero aos sítios ativos do metaloceno. A dimensão fractal no nível 3 ficaram na faixa de 2,25 a 2,57 nm, sendo classificadas como fractal de massa. Partículas com uma geometria fractal de massa são estruturas poliméricas mais abertas, os sítios ativos nesse sistema são mais acessíveis à coordenação e inserção das moléculas de etileno. Tais resultados estão de acordo com a literatura, ao que diz respeito sobre suporte de sílica modificada para imobilização de catalisadores metalocenos.^[26,50]

5.2.5. Espectroscopia fotoeletrônica de Raios X (XPS)

Não foi possível detectar zircônio (Zr) e magnésio (Mg) com o XPS. Talvez porque a concentração seja muito baixa, ou porque não se encontravam na superfície do material. A Tabela 8 apresenta os dados de XPS em relação à energia de ligação do flúor, largura do pico e área de flúor nos catalisadores suportados.

Tabela 8. Energia do flúor, largura do pico, área de flúor nos catalisadores suportados.

%Zr/MgF ₂	Energia de ligação F1s (eV)	FWHM	^a Área F/Si
9,3	688,18	3,84	15,9
6,7	688,13	3,98	1,8
19	687,22	2,84	2,0
10 ^b	687,27	3,01	1,7

^aÁrea de F, expressa pela razão F/Si

^bTEOS hidrolisado com HF

De acordo com a Tabela 8, a inclusão do metaloceno nos suportes catalíticos acarreta em um aumento da energia de ligação, sugerindo que as espécies de flúor encontra-se deficitária eletronicamente, ou seja, estão doando densidade eletrônica a outros componentes do sistema catalítico. No MgF_2 a energia do flúor, largura do pico e área de flúor são respectivamente: $F1s (eV) = 686,15$; $FWHM = 2,85$ e $\text{Área F/Si} = 6604$.

O suporte com 10% Zr/MgF_2 apresentou energia de ligação do $F1s$ em $687,27 eV$ que é referente a ligação SiF .^[55] Esse suporte exibiu a maior atividade catalítica. O segundo suporte com maior atividade foi o de 6,7% Zr/MgF_2 , com energia $F1s$ em $688,13 eV$, que é referente a ligação $SiOF$ em maior quantidade que a SiF .^[55]

Segundo a patente $US6605561B1$ ^[23] e outras referências na literatura^[51,53,55], o uso de HF como catalisador na rota sol-gel e o uso de MgF_2 aumentam a acidez do suporte, facilitando assim a polimerização. O pico de energia de ligação do Flúor no presente trabalho, deslocou-se para mais alta energia (indicando maior eletrodeficiência), sugerindo que o átomo de flúor deve estar contribuindo com densidade eletrônica para os átomos de Zr ou Mg , reduzindo assim a acidez desses metais. Os resultados de atividade catalítica sugerem que talvez, a energia resultante sobre o suporte deve ajustar a densidade eletrônica sobre o átomo de Zr (não detectado), propiciando uma carga no centro catalítico mais favorável ao processo de polimerização do etileno.

5.2.6. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Tabela 9 apresenta as propriedades físicas dos polímeros resultantes determinadas por DSC.

Tabela 9. Temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_m) e a cristalinidade (X_c) dos polímeros feitos com o suporte fluorado e do sistema homogêneo.

$\%F/SiO_2$	$T_c (^\circ C)$	$T_m (^\circ C)$	$X_c (\%)$
10,7	116,4	113,9	33
15	115,9	126,9	53
31	117,1	132,6	45
25 ^a	116,8	129,9	42
Homogênea	113,9	128	24

^a= TEOS hidrolisado com HF

De acordo com a literatura, o PEAD possui um grau de cristalinidade de até 90% e sua T_m é aproximadamente 132°C.^[56] Segundo os resultados do DSC (Tabela 9), confirma-se que os polímeros obtidos são polietileno, e os polímeros produzidos com os sistemas heterogêneos cujo suporte continha 31% F/SiO₂ e 25% F/SiO₂, tiveram um melhor grau de cristalinidade, na faixa de 50%.

6. CONCLUSÃO

Na presente dissertação, foi possível mapear rotas para síntese de suportes de sílica fluorada com diferentes concentrações de flúor, com método de síntese simples através do método sol-gel, onde a fluoração foi feita concomitante com a síntese do suporte (sílica). Tal sílica fluorada pode ser utilizada como suporte para catalisador metaloceno, variando a área específica e tamanho de poro. Essa abordagem permitiu manipular as características da sílica final, no momento da síntese, sem depender da sílica comercial com características específicas. A chave para fluoração do suporte foi a hidrólise do TEOS com HNO_3 e hidrólise de TEOS com HF. O suporte de TEOS hidrolisado com HF foi o mais adequado para imobilização do metaloceno, pois obteve a maior atividade, correspondendo a 80% em relação à atividade produzida pelo sistema homogêneo.

Com a adição de F na matriz de sílica ocorre a diminuição do volume de poro e da área. Acredita-se que a diminuição da área, conforme se adiciona uma maior quantidade de MgF_2 , seja devido à substituição dos átomos de oxigênio pelos de flúor na matriz da sílica. A atividade catalítica mais elevada desses sistemas sugere que a área específica não representa um fator impreterível. Provavelmente, a garantia de sítios ácidos acaba sendo um fator mais preponderante. Aliado a isso, do ponto de vista textural, partículas agregadas de forma mais ramificada podem contribuir ao acesso aos sítios catalíticos pelos reagentes.

A inserção de flúor na matriz da sílica diminui a sua área, e acarreta a formação de partículas secundárias com estrutura menos condensadas, ou seja, estruturas poliméricas mais abertas, conforme apontou as análises por SAXS. Provavelmente, os sítios ativos nesse tipo de sistema encontram-se mais acessíveis à coordenação e inserção do monômero. E além disso, a inserção de flúor pode ter ajustado a acidez no suporte, deixando essa mais adequada para o processo de polimerização (coordenação da olefina e inserção na cadeia polimérica em crescimento). Esses fatores, seriam responsáveis pelo aumento da atividade, apesar da baixa área específica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Prades, F., Boisson C., Spitz, R., Razavi, A.; Activating Supports for Metallocene Catalysis. **2005**, Patent No: WO/2005/075525.
2. Albeladi, A., Soares, J.B.P., Mehdiabadi, S.; Comparing Long-Chain Branching Mechanisms for Ethylene Polymerization with Metallocenes and Other Single-Site Catalysts: What Simulated Microstructures Can Teach Us. *Macromol. React. Eng.* **2019**, 13, 1-10.
3. Ullmann, M.A., Bernardes, A.A., dos Santos, J.H.Z.; Silica-supported metallocene catalyst poisoning: The effect of surface modification on the efficiency of the catalytic system. *Coll. Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2019**, 565, 36-46.
4. Hornchaiya, C., Anantawaraskul, S., Soares, P.; Deconvolution of the Bivariate Molecular Weight and Chemical Composition Distribution of Ethylene/1-Hexene Copolymers. *Macromol. Chem. Phys.* **2019**, 220,1-17.
5. Li, K., Yang, C.; Uniform rod-like self-assembly of polymer nanofibrils produced via propylene polymerization on Stöber silica nuclei supported metallocene catalysts. *Mater. Today Commun.* **2019**, 19, 80-86.
6. Li K., Yang, C.; Propylene polymerization catalyzed by metallocene/methylaluminoxane systems on rice husk ash. *Molecules*, **2019**, 24, 1-14.
7. Marques, M.V.F.; Rocha, L.F.M.; dos Santos A.R., Polypropylene nanocomposite employing sodium clay as support for an isospecific metallocene complex. *Macromol. Symp*, **2019**, 283, 1-10.
8. Coelho, A.F., Lourenço, J.P., Ribeiro, M.R.; Aluminum containing dendrimeric silica nanoparticles as promising metallocene catalyst supports for ethylene, *ChemCatChem*, **2018**, 10, 3761-3769.
9. Hickman, G., Wright, C., Kilpatrick, A.; Synthesis, characterization and slurry phase ethylene polymerization of *rac*-[PhBBI*]ZrCl₂ immobilised on modified layered double hydroxides. *J. Mol. Catalysis*, **2019**, 468, 139-147.

10. Asensio, M., Herrero, M., Núñez, K., Gallego, R., Merino, J.C.; Pastor, J.M. In situ polymerization of isotactic polypropylene sepiolite nanocomposites and its copolymers by metallocene catalysis. *Eur. Polym. J.* **2018**, 100, 278-289.
11. Qi, L., Li, Y., Weng, J., Liu, B., He, X.; Non-proportionally multiaxial fatigue behavior of A319 casting alloy: effects of strontium addition and hot isostatic pressing. *Mater. Res. Express*, **2019**, 6, 3652-3655.
12. Zhong, F.; Thomann, R.; Mülhaupt, R.; Tailoring Mono-, Bi-, and Trimodal Molar Mass Distributions and All-Hydrocarbon Composites by Ethylene Polymerization on Bis(imino)pyridine Chromium(III) Supported on Ultrathin Gibbsite Single Crystal Nanoplatelets. *Macromolecules*, **2019**, 52, 2701-2711.
13. Chien, J., He, D.; Olefin copolymerization with metallocene catalysts. II. Kinetics, cocatalyst, and additives. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1991**, 29, 1603-1607.
14. Collins S., Kelly W., Holden, D.A.; Polymerization of propylene using supported, chiral, ansa-metallocene catalysts: production of polypropylene with narrow molecular weight distribution. *Macromolecules*, **1992**, 25, 1780-1785.
15. Soga, K., Kaminaka, M.; Polymerization of propene with zirconocene-containing supported catalysts activated by common trialkylaluminiums. *Macromol. Chem. Phys.* **1993**, 194, 55-1745.
16. Ahn, H., Marks T.J.; Supported Organometallics. Highly Electrophilic Cationic Metallocene Hydrogenation and Polymerization Catalysts Formed via Protonolytic Chemisorption on Sulfated Zirconia. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 13533-13534.
17. Max, P., Benham E., Martin S, Collins K, Smith J., Hawley G., Wittner C, Jensen M.; Catalyst Composition for Polymerizing Monomers. **1999**, Patent No: WO1999060033 A1.
18. Mcdaniel, M.P., Collins, K.S., Eaton, A.P., Benham, E.A., Jensen, M.D., Martin, J.L.; Organometal Catalyst Compositions, **2001**, Patent No: WO 2001023433 A1.
19. Pannier, G., Boisson C, Activating Supports with Controlled Distribution of OH Groups., **2013**, Patent No: US 8524627 B2.
20. Zambelli, A., Longo, P., Grassi, A.; Isotactic polymerization of propene: homogeneous catalysts based on group 4 metallocenes without methylalumoxane. *Macromolecules* **1989**, 22, 2186-2189.

21. Cann, K., Moorhouse, J., Cao, P., Goode, M., Harlan, C., Mariott, W., Zilker, D., Hussein, F., Sun, L.; Catalyst systems and methods for using same to produce polyolefin products, **2013**, Patent No: WO 2013/028283 A1.
22. Cann, K., Moorhouse, J., Cao, P., Goode, M., Harlan, C., Mariott, W., Zilker, D., Hussein, F., Sun, L.; Catalyst systems and methods for using same to produce polyolefin products. **2014**, Patent No: US 8835582 B2.
23. Saudemont, T., Spitz, R.; Activator solid support for metallocene catalysts in the polymerization of olefins, a process for preparing such a support, and the corresponding catalytic system and polymerization process, **2003**, Patent No: US 6605561 B1.
24. Gao, X., Calgari, C.; Supported phosphinimine polymerization catalyst, **2003**, Patent No: US 2003/0119661 A1.
25. Marques, M., Junior, P., Guimarães, M., Coutinho, F.; Catalisadores Metalocênicos: Aspectos Gerais e Heterogeneização. *Polímeros*, **1998**, 8, 26-40.
26. Silveira, F.; A estrutura de metalocenos híbridos, homogêneos e suportados, e seu efeito na performance em polimerização de etileno, **2008**, Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
27. Herrmann, H.F., Böhm, L.L.; Particle forming process in slurry polymerization of ethylene with homogeneous metallocene catalysts. *Polym. Commun.* **1991**, 32, 6-58.
28. Kaminsky, W.; How to Reduce the Ratio MAO/Metallocene. *Macromol. Symp.*, **1995**, 97, 79-89.
29. Bonini, F., Fraije V., Fink G.; Propylene polymerization through supported metallocene/MAO catalysts: Kinetic analysis and modeling. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1995**, 33, 2393-2402.
30. Fisch, A., Secchi A.; Cardozo, N., dos Santos, J.H.Z.; Catalisadores metalocênicos suportados para a produção de poliolefinas: revisão das estratégias de imobilização. *Quím. Nova*, **2011**, 34, 646-657.
31. Janiak, C., Rieger, B., Voelkel, R., Braun, H.G.; Polymeric aluminoxanes: a possible cocatalytic support material for Ziegler-Natta-type metallocene catalysts. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **1993**, 31, 2959-2968.

32. Lee, D.H., Yoon, K.B.; Metallocene/MAO polymerization catalysts supported on cyclodextrin. *Macromol. Symp.* **1995**, 97, 185-193.
33. Soga, K., Arai, T., Nozawa, H., Uozumi, T.; Recent development in heterogeneous metallocene catalysts. *Macromol. Symp.* **1995**, 97, 53-62.
34. Hlatky G., Heterogeneous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1347-1376.
35. Severn, J.R., Chadwick, J.C., Duchateau, R., Friederichs, N.; Bound but not gagged immobilizing single-site alpha-olefin polymerization catalysts. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 147-4073.
36. Bianchini, D., Estudo da imobilização de catalisadores metalocênicos sobre sílicas modificadas com silsesquioxanos, **2007**, Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
37. Moura, H., Catalisadores de Geometria Restrita (CGCs) Incorporados Às Peneiras Moleculares 2D e 3D, **2018**, Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.
38. Bergna H.E., Roberts, W.O.; Colloidal Silica: Fundamentals and Applications. *Surf. Sci.*, **2005**, 131, 675-944.
39. Oliveira, E., Silveira, F., Viveiros, A., Basso, N.R.S., da Rocha, Z.N., dos Santos, J.H.Z.; A versatilidade dos compostos de coordenação na produção de polietilenos: uma revisão dos sistemas catalíticos. *Quím. Nova*, **2014**, 200, 1-9.
40. Casagrande, C., Repette W.; Monitoramento da hidrólise/condensação do tetraetoxisilano em solução com baixo teor alcoólico por análises de espectroscopia de infravermelho. *Revista Matéria*, **2018**, 23, 1517-7076.
41. Esposito S., “Traditional” Sol-Gel Chemistry as a Powerful Tool for the Preparation of Supported Metal and Metal Oxide Catalysts. *Materials*, **2019**, 12, 1-25.
42. Ciriminna R., Fidalgo, A., Pandarus, V., Béland, F., Ilharco, L.M., Pagliaro, M.; The Sol-Gel Route to Advanced Silica-Based Materials and Recent Applications. *Chem. Rev.*, **2013**, 113, 6592–6620.

43. Danks, A.E., Hall, S.R., Schnepf, Z.; The evolution of ‘sol–gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. *Mater. Horiz.*, **2016**, 3, 91-112.
44. Barrera E.; Síntese de catalisadores metalocênicos suportados para polimerização de eteno empregando sílicas híbridas contendo o grupamento indenil, **2010**, Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
45. Díaz, L., Barrera E., Trujillo C.; Catalytic effect of fluoride on silica polymerization at neutral pH. *React. Kinet. Mech. Catal.* **2012**, 105, 335–343.
46. Chisholm, P., Gao, X.; Supported Phosphinimine Polymerization Catalyst, **2003**, Patent No: WO2003025027A2.
47. Becke, S., Rosenthal, U.; Composition based on fluorine-containing metal complexes, **2001**, Patent No: US6303718B1.
48. Schüler, A., Dutta, D., Chelawat, H., de Chambrier, E., Roecker, C., Scartezzini, J.; Sol-gel deposition of nanostructured low refractive index materials on solar collector glazing. *Anais do EUROSUN Glasgow*, June 26-30, **2006**.
49. Stober, E., Fink, W., Bohn A.; Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, 26, 62-69.
50. Brambilla, R., Sílicas Funcionalizadas com octadecilsilano pelos métodos Sol-Gel e grafting, **2007**, Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
51. He, Z., Liu, X., Xu, D., Wang, Y.; Effect of annealing on the properties of low-*k* nanoporous SiO₂ films prepared by sol-gel method with catalyst HF. **2006**, 46, 2026-2066.
52. Pankov, V., Alonso, C., Ortiz, A.; Moisture stability and structure relaxation processes in plasma-deposited SiOF films. *J. Vac. Sci. Technol*, **2005**, 17, 3166-3171.
53. Murthy, J., Udo, G., Rudiger, S., Kemnitz, E., Winfield, J.; Sol-gel-fluorination synthesis of amorphous magnesium fluoride. *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 739-746.
54. Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W.; Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, 87, 1051–1069.

55. Kasi, R., Liehr, M., Cohen, S.; Chemistry of fluorine in the oxidation of silicone. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 58, 2975-2977.

56. Magalhães, B., Comparação entre as técnicas difração de Raios-x e DSC na obtenção do grau de cristalinidade do PP e do PEAD, **2017**, TCC, Engenharia de Materiais, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais.