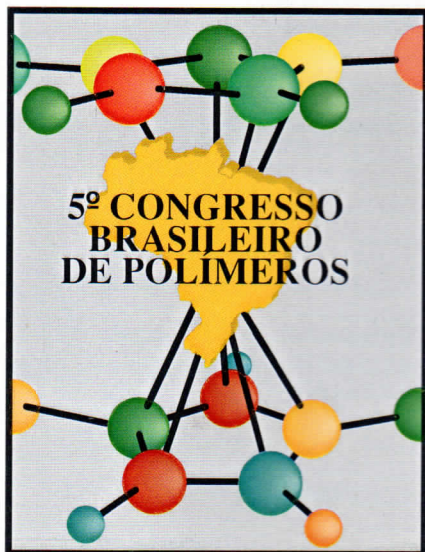


# 5º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

Águas de Lindóia, 7 a 10 de novembro de 1999



Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

## COMISSÃO ORGANIZADORA

Ailton de Souza Gomes (coordenador geral - IMA/UFRJ)  
Elias Hage Jr. (DEMa/UFSCar)  
Elizabeth F. Lucas (IMA/UFRJ)  
José Augusto M. Agnelli (DEMa/UFSCar)  
Júlio Harada (Basf S/A)  
Luiz Antonio Pessan (DEMa/UFSCar)  
Maria de Fátima Marques (IMA/UFRJ)  
Sílvio Manrich (DEMa/UFSCar)

## COMISSÃO CIENTÍFICA

Ailton de Souza Gomes (IMA/UFRJ)	José Augusto M. Agnelli (DEMa/UFSCar)
Antonio Aprígio da S. Curvelo (IQSC/USP)	Lúcia H. I. Mei (FEQ/UNICAMP)
Bluma G. Soares (IMA/UFRJ)	Luiz Antonio Pessan (DEMa/UFSCar)
Cristina T. de Andrade (IMA/UFRJ)	Luiz Henrique C. Mattoso (CNPDIA/EMBRAPA)
Elias Hage Jr. (DEMa/UFSCar)	Marco-Aurélio De Paoli (IQ/UNICAMP)
Elizabeth F. Lucas (IMA/UFRJ)	Maria de Fátima Marques (IMA/UFRJ)
Fernanda M. B. Coutinho (IMA/UFRJ)	Maria Zanin (DEMa/UFSCar)
Hélio Wiebeck (EPUSP)	Rosario E. S. Bretas (DEMa/UFSCar)
João Sinézio de C. Campos (FEQ/UNICAMP)	Sebastião V. Canevarolo Jr. (DEMa/UFSCar)
José Alexandrino de Sousa (DEMa/UFSCar)	Sílvio Manrich (DEMa/UFSCar)



## PREPARAÇÃO DE UM CATALISADOR METALOCÊNICO ( $n\text{BuCp}$ )<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> SUPORTADO EM ADUTOS DE MgCl<sub>2</sub> PARA A POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO.

Flávia D. da Silveira<sup>1</sup>; Madalena C. Forte<sup>1</sup>;  
João Henrique Z. dos Santos<sup>2</sup>; Fernanda C. Stedile<sup>2</sup>.  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul; Escola de Engenharia<sup>1</sup>,  
Laboratório de Materiais Poliméricos, Av. Osvaldo Aranha 99, CEP 90035-190,  
Porto Alegre/RS. Instituto de Química<sup>2</sup>, Av. Bento Gonçalves 9500,  
CEP 91501-970, Porto Alegre/RS

**Abstract:** This work describes the preparation of catalysts prepared by the immobilization of bis(*n*-butylcyclopentadienyl)zirconium dichloride, (*n*BuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, on magnesium dichloride adducts, MgCl<sub>2</sub>.*n*EtOH. The metal content on the support, from 0,5 to 1,5 wt.-% Zr/MgCl<sub>2</sub> and the catalyst activity were dependent on the ethanol content. In the temperature immobilization range between 298 and 348 K, the highest Zr content and yield was obtained with the catalyst prepared at 298 K. The polyethylene's obtained were characterized by its molecular weight and MWD.

---

### PALAVRAS -CHAVE

Metaloceno; cloreto de magnésio; polietileno; RBS; polimerização

### INTRODUÇÃO

A descoberta dos sistemas catalíticos metaloceno/MAO para a polimerização de poliolefinas tem sido de grande importância, pois estes sistemas possuem alta atividade – cerca de 10 a 100 vezes superior a dos catalisadores Ziegler-Natta clássicos – e são extremamente versáteis e capazes de produzir polímeros com um perfil de propriedades controlado. Nestes sistemas catalíticos é possível correlacionar a estrutura do catalisador com as propriedades do polímero resultante <sup>1,2</sup>.

No entanto, os catalisadores metalocênicos na forma solubilizada não são adequados para a produção de poliolefinas em escala industrial, uma vez que a maioria das plantas industriais de última geração utilizam processos em fase gasosa e em massa, os quais requerem catalisadores heterogêneos. Uma solução para isto é a imobilização destes catalisadores em suportes inertes tais como sílica, alumina, dicloreto de magnésio ou outros compostos inorgânicos ou poliméricos <sup>1</sup>.

Neste trabalho foram estudados alguns parâmetros da imobilização do precursor catalítico (*n*BuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> sobre adutos do tipo MgCl<sub>2</sub>.*n*EtOH, com o objetivo de avaliar a efetividade do etanol na fixação do metaloceno.

### PARTE EXPERIMENTAL

*Preparação do Suporte* - O suporte MgCl<sub>2</sub>.*n*EtOH (*n* = 1,8 a 3,2) foi obtido a partir de uma emulsão de MgCl<sub>2</sub> anidro e etanol, este último atuando como doador de elétrons, com posterior precipitação do aduto formado em um meio não solvente <sup>3</sup>.

*Preparação do Catalisador* – Os catalisadores suportados foram preparados a partir de 3,0 g do suporte tratado com solução de trietilalumínio (TEA), em diferentes razões molares Al/EtOH. Após a desalcoalação química, o suporte foi tratado com uma solução de zirconoceno em tolueno.

*Polimerização* – As polimerizações foram realizadas em reator de vidro encamisado de 1 L equipado com agitador mecânico e banho termostático. A ordem de adição dos componentes no reator foi tolueno, eteno, cocatalisador e catalisador em solução de tolueno. O tempo de reação foi de 30 minutos, contados a partir da adição do catalisador.

*Caracterização* – Para avaliar o teor de metal fixado nos sistemas catalíticos preparados utilizou-se a Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS) <sup>4</sup>, e o teor de etanol residual nos catalisadores foi

determinado por análise térmica (TGA). O peso molecular e a distribuição de pesos moleculares dos polímeros foram determinados por GPC.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para que o catalisador metallocênico seja fixado sobre o suporte é necessário efetuar-se a desalcoolação do aduto. Foi adotado o método de desalcoolação química do aduto utilizando-se uma solução de TEA. A atividade de cada catalisador foi avaliada na homopolimerização de etileno, cocatalisada por metilaluminoxano (MAO).

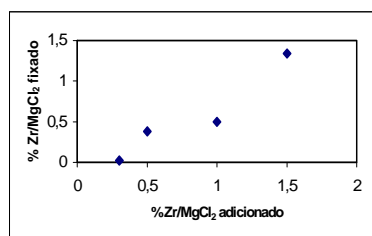
A Tabela 1 mostra os teores de zircônio fixados no catalisador, determinados em relação a massa de  $MgCl_2$ , e o rendimento da reação em função da razão molar TEA/Etanol usada na desalcoolação do suporte, bem como o número de mols de etanol presentes no aduto após a desalcoolação.

**Tabela 1:** Variação do teor de zircônio fixado no catalisador e do rendimento, em relação a razão molar TEA/Etanol usada no tratamento do suporte, e número de mols de etanol após a desalcoolação.

TEA/Etanol	Zr/ $MgCl_2$	Rendimento (gPE/gcat)	Etanol após a desalcoolação (mol)
0,5/1,0	0,86	9	1,45
0,6/1,0	1,33	28	nd
0,8/1,0	1,34	30	1,40
1,4/1,0	1,31	25	0,73
2,6/1,0	nd	13	0,53
5,0/1,0	nd	14	0,50

Condições de polimerização: Tolueno = 250mL; Catalisador = 0,304g;  $P_{Eteno}$  = 1 atm; t = 30 minutos; T = 60°C; Razão Al/Zr = 2000. nd = não determinado

Em uma segunda etapa, foi determinada a isoterma de adsorção do  $(nBuCp)_2ZrCl_2$  sobre o suporte  $MgCl_2.nEtOH/TEA$  (0,8/1,0), utilizando-se diversas soluções do catalisador com concentrações variando na faixa de 0,5 a 1,5% em peso de Zr/ $MgCl_2$  (Figura 1). Não foi observado um valor de saturação da superfície de  $MgCl_2$  pelo catalisador, no intervalo estudado.



**Figura 1:** Variação do teor de Zr fixado em função da quantidade de catalisador adicionada.

Também foi avaliado o efeito da temperatura de imobilização do metalloceno no suporte verificando-se um maior rendimento com o catalisador preparado a 25 °C.

Os valores de pesos moleculares dos polímeros obtidos com os catalisadores preparados em diferentes condições foram da mesma ordem de grandeza (0,1 a 0,5.10<sup>5</sup> g/mol), não sendo observada nenhuma tendência em função da variação dos parâmetros de preparação.

## BIBLIOGRAFIA:

- 1- Kaminsky, W. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1413-1418 (1998).
- 2- Forte, M. C.; Miranda, M. S. L.; Dupont, J. Polímeros: Ciência e Tecnologia. Jul/Set-96. P.49-60.
- 3- Forte, M. C. –“Síntese e Caracterização de Catalisadores Ziegler-Natta com Morfologia Controlada e Avaliação na Polimerização de Polipropileno”, Tese de Doutorado, IMA/UFRJ, Brasil, (1995).
- 4- Stedile, F. C.; Santos, J. H. Z. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B, 163-138, 1259-1266, (1998).