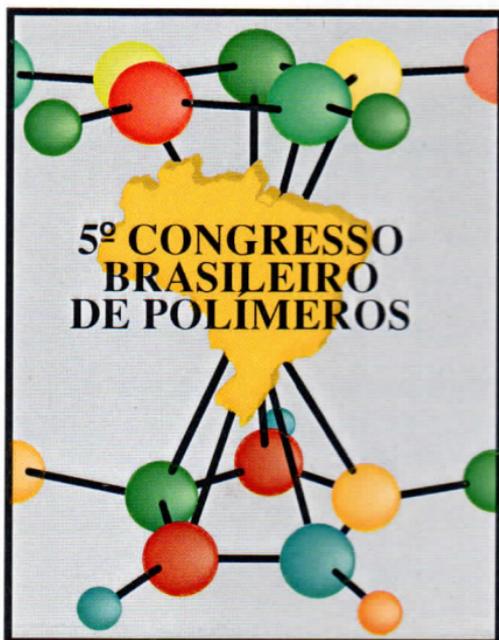


5º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

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)

Elizabete 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)

Sívio 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)

Elizabete 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)

Sívio Manrich (DEMa/UFSCar)



INFLUÊNCIA DA FUNCIONALIZAÇÃO DA SÍLICA COM MAO EM CATALISADORES METALOCÊNICOS SUPOSTADOS E NA POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO

Daniela Bianchini, João Henrique Z. dos Santos, Fernanda C. Stedile
Instituto de Química, Univ. Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9500,
91501-970, Porto Alegre/RS

Abstract: In the present work, silica surface was modified with MAO, in metal contents comprised between 0 and 15 % Al/SiO₂, corresponding to metal content below and above the silica surface MAO saturation. The MAO modified silicas were used as support for (nBuCp)₂ZrCl₂ grafting. Zr metal content was evaluated by Rutherford backscattering spectrometry. The resulting catalyst were tested in ethylene homopolymerization using external MAO as cocatalyst, corresponding to 500 and 2000 Al/Zr ratios. The catalyst activity almost remains constant for the different supported catalysts, using Al/Zr=2000. Nevertheless, for Al/Zr=500, the catalyst having 2 or 4 % Al/SiO₂ of MAO on the surface were shown to be much more active.

PALAVRAS -CHAVE

metalocenos, metilaluminoxana, polietilenos, catalisadores suportados

Com o avanço da tecnologia de polímeros, novos catalisadores metalocênicos são testados a cada dia. A possibilidade aumentar a atividade e reduzir os custos dos catalisadores, produzindo polímeros com estreita distribuição de peso molecular, incorporação de grande variedade de olefinas e baixo teor metálico residual, motivou a pesquisa de catalisadores metalocênicos. A heterogeneização de catalisadores metalocênicos representa um grande avanço, pois viabiliza a polimerização destes em fase gasosa, dispensando o uso de solventes.⁽¹⁾ A necessidade de ativar os catalisadores metalocênicos com metilaluminoxana (MAO) desencadeou uma série de estudos, com o intuito de compatibilizar o uso de co-catalisadores com a tecnologia de polimerização em fase gasosa.

A sílica Grace 948 (255 m².g⁻¹) foi ativada sob vácuo (<10⁻⁴ mbar) durante 12 horas à 723 K, com o objetivo de remover os grupos silanóis e a água adsorvida na superfície da sílica. O suporte foi funcionalizado com MAO (Witco, 10,0% em tolueno), para diferentes concentrações (0,5-15,0% Al/SiO₂), acima e abaixo do teor de saturação da superfície.⁽²⁾ A suspensão foi agitada por 1 hora à temperatura ambiente e o tolueno foi removido via vácuo. A superfície da sílica funcionalizada foi caracterizada por espectroscopia de refletância difusa (DRIFTS). Soluções do catalisador (nBuCp)₂ZrCl₂ em tolueno foram adicionadas a 1,0 g de sílica funcionalizada (1,5% Zr/SiO₂). A fixação do metal na superfície a sílica por *grafting* foi realizada sob refluxo, por 30 minutos à 333 K. A suspensão foi filtrada em tubo Schlenk munido de filtro sinterizado e o sólido foi lavado com 10 alíquotas de 2 cm³ de tolueno. O sólido foi seco sob vácuo por 4 horas. O teor de zircônio fixado foi determinado por espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS).⁽³⁾ O catalisador heterogêneo foi testado em homopolimerização de etileno. A polimerização foi processada em reator de vidro Pyrex 1 dm³. Foram adicionados 0,3 dm³ de tolueno, 10⁻⁵ M de zircônio e o co-catalisador (MAO) em razão Al/Zr 500 e 2000. O tempo de reação foi 30 minutos à temperatura de 333 K. O polímero foi recolhido em solução etanólica, acidificada com 1% de ácido clorídrico. O polímero foi caracterizado por cromatografia de permeação em gel (GPC).

A influência da funcionalização da sílica em sistemas heterogêneos foi observada tanto no catalisador quanto nas propriedades dos polímeros produzidos. A figura 1 mostra a percentagem de zircônio imobilizado sobre a sílica modificada e a atividade dos catalisadores em polimerização de etileno:

Os catalisadores cujo suporte foi previamente funcionalizado com MAO apresentaram maiores teores de metal fixado, embora menores percentagens de alumínio impregnado na superfície da sílica fixassem maiores quantidades de metal. Os grupos hidroxila da sílica são responsáveis pela fixação do metal. Pela espectroscopia de refletância difusa, observou-se a presença de grupos hidroxila até 4% Al/SiO₂, o que justifica a elevada fixação de metal em baixas percentagens de Al/SiO₂.

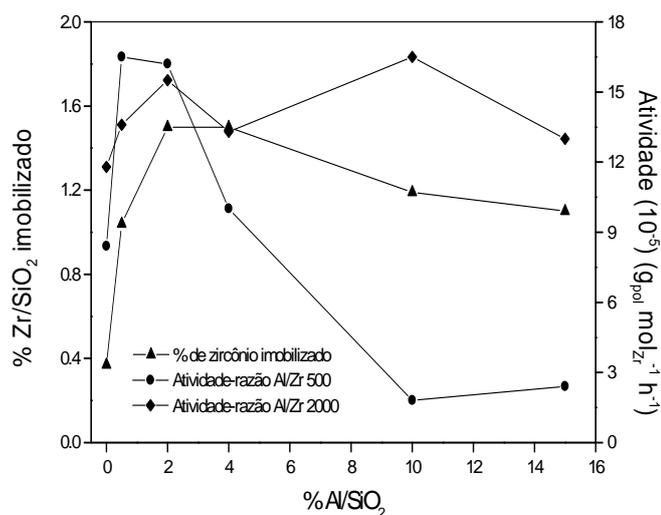


Figura 1: Influência do teor MAO imobilizado sobre a superfície da sílica no teor de metaloceno fixado e na atividade catalítica em homopolimerização de etileno.

A funcionalização da sílica parece não ter efeito sobre a atividade do catalisador para a razão Al/Zr 2000, visto que para todas as percentagens de alumínio impregnada, a atividade permanece com um valor constante. Entretanto, quando a razão Al/Zr é reduzida no reator, é possível observar que a atividade permanece constante apenas para os catalisadores com menores teores de alumínio, indicando que a funcionalização do suporte com baixas concentrações de MAO aumenta a atividade do catalisador.

A tabela 1 mostra o peso molecular e a polidispersão obtidos para os diferentes sistemas catalíticos:

Tabela 1: Propriedades dos polímeros obtidas para os sistemas heterogeneizados e funcionalizados com MAO.

% Al/SiO ₂ impregnado	Peso Molecular (10 ⁻⁵) (g mol ⁻¹)		Polidispersão	
	500	2000	500	2000
0,0	2,1	1,2	2,2	2,5
0,5	1,3	1,4	2,4	2,6
2,0	1,9	1,2	2,2	2,8
4,0	1,6	0,9	2,4	2,8
10,0	2,1	1,9	2,1	2,0
15,0	2,1	1,5	2,0	2,5

O polietileno obtido a partir destes catalisadores apresenta alto peso molecular. Para a razão Al/Zr 2000, a grande quantidade de alumínio presente no meio reacional aumenta o número de reações de terminação de cadeia, produzindo um polímero com peso molecular inferior ao obtido com razão Al/Zr 500. O polímero apresenta estreita distribuição de peso molecular, sugerindo que o polímero é produzido a partir de uma única espécie ativa do catalisador.

REFERÊNCIA:

- 1) Vide, por exemplo : (a) Abbenhuis, H. C. L.; *Angew. Chem. Int. Ed.*; **38**, 1058 (1999) ; (b) Ribeiro, M. R., Deffieux, A., Portela M. F., *Ind. Eng. Chem. Res.*; **36**, 1224 (1997).
- 2) Dos Santos, J. H. Z.; Dorneles, S.; Stedile, J.; Forte, M. M. C.; Baumvol, I. J. R.; *Macromol. Chem. Phys.* **198**; 3529-3537 (1997).
- 3) Vide, por exemplo : (a) Stedile, F. C., Dos Santos, J. H. Z.; *Nucl. Instrum. Method B*, **136-138**, 1259 (1998) ; (b) Stedile, F. C., Dos Santos, J. H. Z., *Phys. Stat. Solid (a)* **173**, 123 (1999).

AGRADECIMENTO:

CNPq-PIBIC, OPP Petroquímica (Triunfo)