

Estudo comparativo entre catalisadores heterogêneos de níquel e zircônio na reação de polimerização do etileno

Cristiano Favero¹ (PG), Roberto F. de Souza (PQ)^{1,2}, Katia B. Gusmão¹ (PQ)

*cristianofavero@gmail.com

1. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (URGS) 2. In memoriam.

Palavras Chave: Polimerização, Catalisadores, Níquel, Zircônio, Polietileno

Introdução

Catalisadores homogêneos de metais de transição exibem alta atividade na reação de polimerização do etileno e permitem controlar a microestrutura dos polímeros obtidos. Todavia, o processo em meio homogêneo gera custos com reciclo de solvente e não controla a morfologia do polímero. Desta forma, heterogeneizar estes catalisadores pode fornecer sistemas mais ativos, seletivos e com maior controle morfológico. Neste trabalho, foram investigados dois métodos de heterogeneização, um para um catalisador de Ni e outro para um de Zr e o uso de uma zeólita ZSM-5 esférica como suporte catalítico, visando observar a réplica morfológica do suporte.

Resultados e Discussão

A síntese dos catalisadores foi abordada por dois métodos. Para o catalisador zirconoceno foi utilizada a metodologia de acoramento do co-catalisador (metilaluminoxano) seguido do catalisador (sobre a superfície modificada do suporte)¹. Para o catalisador de níquel, sintetizou-se um ligante funcionalizado², o qual pode reagir com os grupos inseridos na superfície do suporte (suporte modificado com trimetilalumínio) conforme Figura 1.

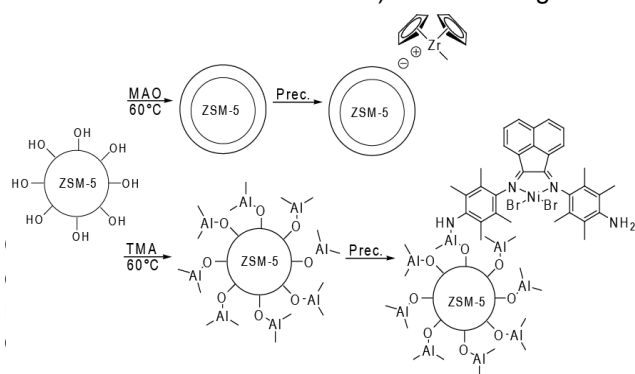


Figura 1. Sínteses dos precursores catalíticos

Os dois catalisadores foram testados na reação de polimerização e, como pode ser observado na Tabela 1, ambos foram eficientes na reação. O zirconoceno foi utilizado a uma única temperatura, ao passo que o catalisador de níquel foi testado a várias temperaturas (sofrendo influência das condições reacionais). Outro aspecto interessante destes catalisadores é a maior dependência de altas razões Al/M do catalisador metalocênico (não polimeriza a baixas razões Al/M), ao passo que o

catalisador de níquel foi eficiente até mesmo a razões consideradas baixas (Al/Ni =108).

Tabela 1. Resultados obtidos nas polimerizações

Exp	M	Cat. μmol	T $^{\circ}\text{C}$	Al/Ni	Pol. g	Prod ^a
1	Zr	2	60	500	NR	NR
2	Zr	2	60	1000	1,573	4719
3	Zr	0,4	60	5000	0,084	1260
4	Zr ^b	2	60	1000	0,488	14640
5	Ni	3,1	10	326	3,764	1,92
6	Ni	3,1	30	326	2,269	1,16
7	Ni	3,1	60	326	0,983	0,50
8	Ni	3,1	10	108	4,277	2,18
9	Ni	3,1	10	326	4,460	2,28

Condições reacionais: Reator de 200 mL (volume reacional de 30 mL), pressão de etileno (4 bar), solução de MAO ou TMA, para Zr e Ni, respectivamente, 10 minutos de reação.

^aProdutividade ($\text{kg PE} \cdot \text{molM} \cdot \text{h}^{-1}$). ^b1 minuto.

Ambos catalisadores permitiram controlar a morfologia do polímero. Conforme pode ser observado na Figura 2, o diâmetro da partícula cresce após a reação e os cristais da zeólita são recobertos pelo polímero em crescimento.

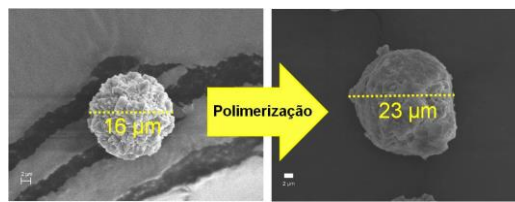


Figura 2. Réplica morfológica do suporte

Conclusões

Ambos métodos de heterogeneização foram eficientes e em conjunto com o suporte adequado permitiram obter catalisadores heterogêneos ativos com bom controle morfológico.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao PRONEX/FAPERGS/CNPq e a CAPES.

¹ Covarrubias, C.; Quijada, R.; Rojas R.; *Appl. Catal. A: Gen.* **2008**, 347, 223–233.

² Brookhart, M.; Pflugl-Preishuber, P.; *Macrom.* **2002**, 35, 6074–6076.