

Homo- e Copolimerização de eteno empregando o sistema catalítico $Ph_2C(Cp)(Flu)ZrCl_2$ imobilizado em sílica

Alan J. D. de Freitas¹(PG)*, Eleny P. da Silva¹(IC), Simoni M. P. Meneghetti¹ (PQ), Mario R. Meneghetti¹ (PQ), Jairton Dupont² (PQ), João H. Z. dos Santos² (PQ), ajdf@qui.ufal.br

¹ Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, Av. Lourival de Melo Mota, s/n, Cidade Universitária, 57.072-970, Maceió, AL, Brasil. ² Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 91501-970.

Palavras Chave: polimerização de olefinas, eteno, metalocenos, imobilização em sílica.

Introdução

Os catalisadores metalocênicos homogêneos que utilizam metilaluminoxano (MAO) como cocatalisador, aliam a alta atividade à possibilidade de previsão qualitativa das propriedades dos polímeros, tais como: peso molecular médio e polidispersão, inserção e distribuição de comonômero na cadeia do polímero, assim como taticidade. Entretanto, devido ao processo industrial de polimerização ser baseado na catálise de superfície, aliado a altas quantidades de MAO requerida para a polimerização em solução, várias pesquisas visam a heterogeneização desses sistemas. Uma das técnicas de imobilização mais encontrada na literatura é baseada na reação direta entre uma solução contendo o complexo metalocênico e o suporte sólido¹.

A sílica tem se mostrado o suporte mais adequado para imobilização desses catalisadores, uma vez que está disponível nas mais variadas faixas de tamanho de partícula e de distribuição de poros. Outra vantagem do emprego desse sólido como suporte catalítico é o fato da química de superfície ser razoavelmente conhecida².

Resultados e Discussão

O catalisador $Ph_2C(Cp)(Flu)ZrCl_2$ foi inicialmente sintetizado e isolado com rendimentos em torno de 40%, seguindo a estratégia de síntese descrita na literatura³. Numa segunda etapa, o complexo foi imobilizado diretamente sobre a sílica previamente tratada a 450 °C sob vácuo dinâmico por 16 h, utilizando a técnica de *grafting*, e caracterizado por DRIFTS, Figura 1A banda de absorção em 3747,4 cm^{-1} é atribuída ao $\nu_{(O-H)}$ de grupos silanóis isolado acessíveis a imobilização do metalocênio, as bandas de absorção 2987,5 e 2885,3 cm^{-1} são atribuídas, as vibrações de estiramento C=C e G-H do precursor catalítico, respectivamente. O teor de zircônio fixado sobre a sílica foi determinado por Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS), correspondendo a 0,22% de Zr/SiO₂. A atividade catalítica do sistema foi avaliada frente à reação de polimerização de eteno, tabela 1.

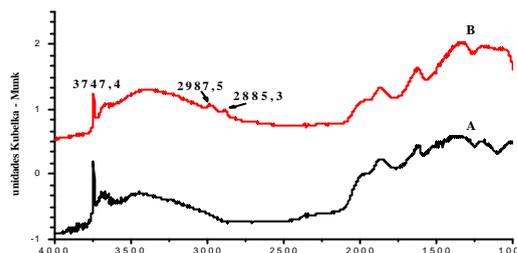


Figura 1. Espectro de DRIFTS de (a) sílica ativada a 450°C sob vácuo por 16 h e (b) sistema suportado $Ph_2C(Cp)(Flu)ZrCl_2/SiO_2$

Tabela 1. efeito da razão Al/Zr na performance catalítica do eteno para o sistema suportado.

	Al/Zr	Atividade ($\times 10^3$ kg/mol Zr h)	T_m (°C)	X_c
1	500	-	-	-
2	1000	0,0168	128,52	7,02
3	1500	0,0052	130,95	17,66
4	2000	0,242	130,21	10,32
5	3000	0,037	133,34	39,90

condições de polimerização: 60°C, 1,6 bar de eteno, 60 min, sistema catalítico $Ph_2C(Cp)(Flu)ZrCl_2/SiO_2$, ativado com MAO.

O sistema catalítico, apresentou resultados bastante satisfatórios sob condições de polimerização a altas temperatura e pressão como também na copolimerização de eteno/1-hexeno.

Conclusões

A síntese de precursor catalítico $Ph_2C(Cp)(Flu)ZrCl_2$ foi realizada com sucesso. A estratégia de suportar o metalocênio diretamente sobre a sílica, mostrou-se muito promissora, pois as atividades catalíticas são condizentes com dados da literatura. Os trabalhos dão prosseguimento com a idealização de novas rotas de imobilização.

Agradecimentos

FAPEAL, BNB, CNPq, Capes (Procad) e Politeno S.A. pelo apoio financeiro ao projeto. AJDF agradece ao CNPq pela bolsa concedida. MRM e AJDF agradecem ao Laboratório de Catálise Z-N do IQ/UFRGS pelo o apoio ao projeto.

¹ Wang, W.; Fan, Z.-q.; Feng, L.-x., *Eur. Polym. J.* **2005**, 41, 2380-2387;

² Jal, P. K.; Patel, S.; Mishra, B.K.; *Talanta* **2004**, 62, 1005-1028;

³ Abbas R. e Jerry L. A. *J. Orgmet. Chem.* **1993**, 459, 117-123.