

Heterogeneização de catalisadores de polimerização empregando sílicas híbridas contendo o grupamento indenil.

Eliana C. G. Barrera* (PG), Fernanda C. Stedile (PQ), Roberto F. de Souza (PQ), Katia B. Gusmão (PQ)

elianagb83@gmail.com ¹Instituto de Química, UFRGS, Av. Bento Gonçalves 9500, P.O. Box 15003, CEP 91501-970 Porto Alegre-RS.

Palavras Chave: sílicas híbridas, metallocenos.

Introdução

A heterogeneização de catalisadores metallocênicos é de grande importância para a sua aplicação em processos modernos de polimerização em escala industrial¹. Estes catalisadores apresentam elevadas atividade e seletividade e podem ser suportados de diversas maneiras. Devido aos materiais híbridos apresentarem os componentes orgânicos e inorgânicos combinados em nível molecular e nanométrico, e suas propriedades físicas e químicas serem diferenciadas dos componentes individuais, neste trabalho optou-se pela utilização de sílicas contendo grupamentos indenil para a heterogeneização do zircônio para aplicação na área de polimerização de olefinas. Os xerogéis híbridos indenilpropilsilica foram obtidos através do método sol-gel² e usados na síntese dos catalisadores. Os zirconocenos suportados obtidos foram caracterizados e testados na polimerização de eteno.

Resultados e Discussão

Para a síntese do zirconoceno suportado foi preparado, primeiramente, o material híbrido indenilpropilsilica através do método sol-gel partindo-se da síntese do sal sódico de indeno³. O material híbrido foi sintetizado nas mesmas condições variando-se somente o catalisador utilizado, catalisador nucleofílico (HF) e catalisador básico (NH₃), e os tempos reacionais. O sólido final foi tratado com trimetilalumínio (TMA) e refluxado durante 8 horas com n-BuLi. Ao indenilpropilsilica tratado adicionou-se uma solução de aducto ZrCl₄.2THF em tetrahidrofurano (THF) e finalmente reagiu-se a mistura com metilaluminoxano (MAO). Os testes catalíticos foram realizados em um reator Parr de 450 ml, à temperatura de 70°C, pressão de eteno de 5 atm, como solvente foi utilizado 100 ml de tolueno, o tempo de reação foi de 1 ou 0,5 hora e variou-se a quantidade de co-catalisador (MAO). Os catalisadores foram caracterizados quanto ao teor de zircônio por espectroscopia de espalhamento Rutherford (RBS) e espectrometria de emissão atômica (ICP). A porcentagem mássica de zircônio encontrada nos catalisadores assim como a atividade das polimerizações e razão Al/Zr estão apresentados na tabela 1.

33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Tabela 1. Teor de zircônio e atividade catalítica.

Catalisador	Al/Zr	t (h)	Zr/SiO ₂ (%)	Produtividade (kgPE.mol ⁻¹ _{Zr} .h ⁻¹)
IM1	40	1	15,0	1,7
		0,5		2,2
IM2	90	1	6,0	5,2
		0,5		9,3
IM3	200	0,5	2,5	16,0

Observa-se que não são necessárias quantidades muito altas de co-catalisador já que foi possível a obtenção de polímeros com razões Al/Zr relativamente baixas, porém o aumento desta razão aumenta a atividade. A maior produção de polímero, provavelmente, se dá no início da reação, já que o aumento do tempo reacional não aumenta a produtividade.

Altos teores de zircônio no catalisador não significam maior atividade já que todo o zircônio presente no mesmo não está necessariamente ativo. Estudos diminuindo-se o teor de metal na síntese do catalisador e polimerizações com razões Al/Zr mais elevadas para o aumento da produtividade estão em andamento.

Conclusões

Os materiais híbridos sintetizados primeiramente mostraram-se viáveis para a síntese de zirconocenos suportados sendo ativos mesmo em baixas concentrações de co-catalisador.

Agradecimentos

Ao CNPQ pelo apoio financeiro.

¹Kaminsky, W., *Kinetics and Catal.* **2006**, 47, 221.

²Tarasyuk, E. V.; Shilova, O. A.; Dubok, V. A.; Gomza, Yu. P.; Lapshin, A. E.; Kornilova, V. I.; Kuz'menko, L. N., *Glass Phys. and Chem.* **2006**, 32, 656.

³Barrera, E. C. G.; Miranda, M. S. L.; Souza de, R. F.; Gusmão, K. B., *31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, **2008**, QM-040.