

**ANAIS DO 12º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE**

Angra dos Reis, RJ  
16 a 19 de setembro de 2003

Apoio Institucional



FINEP



Patrocinadores Platina



PETROBRAS



Johnson Matthey  
Catalysts

Patrocinadores Ouro

degussa



OXITENO



CBMM



umicore

Patrocinadores Prata



PQU  
PETROQUÍMICA UNIÃO S.A.



SINC  
SOCIETÁ POLÍMEROS S.A.

micromeritics



SUD-CHEMIE  
Creating Performance Technology



VARIAN

Patrocinadores Bronze



A impressão destes anais foi viabilizada pela FINEP –  
FINACIADORA DE ESTUDOS E PROJETOS

## COMISSÃO EXECUTIVA

Victor Teixeira da Silva, DEQ / IME (Presidente)  
Fabio Bellot Noronha, LACAT / INT  
Alexandre Leiras Gomes, EQ/UFRJ  
Ana Maria Guedes, IBP  
Carla Imbroisi, IBP  
Cláudio José de Araújo Mota, IQ/UFRJ  
Fátima Zotin, IQ/UERJ  
Isabela Caldeira Leite Leocádio, NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ  
José Luiz Zolin, CENPES/PETROBRAS  
Lúcia Gorenstín Appel, LACAT/INT  
Marcelo Maciel Pereira, IQ/UFRJ  
Maria Auxiliadora Baldanza, NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ  
Neuman Solange de Resende, NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ  
Silvana Braun, PUC/RJ

## COMISSÃO CIENTÍFICA

Cláudio José de Araújo Mota, IQ/UFRJ (Presidente)  
Fabio Barboza Passos, DEQ/UFF  
Arnaldo Faro da Costa Jr., IQ/UFRJ  
Cristiane de Assumpção Henriques, UERJ  
Donato Alexandre Gomes Aranda, EQ/UFRJ  
Eduardo Nicolau dos Santos, UFMG  
Fábio Bellot Noronha, LACAT/INT  
Henrique Soares Cerqueira, CENPES/PETROBRAS  
José Maria Correia Bueno, DEQ/UFSCar  
Leonardo Nogueira  
Maria do Carmo Rangel, UFBa  
Roberto Fernando de Souza, IQ/UFRGs  
Ruth Leibson Martins, NUCAT/PEQ/COPPE/UFRJ  
Victor Teixeira da Silva, DEQ/IME

## CONSULTORES AD HOC

Adriano Lisboa Montelro	Elena Gusevskaya
Alcino Palermo de Aguiar	Elizabeth M. Assaf
Alexandre Carlos Camacho Rodrigues	Elizabeth Jordão
Alexandre Barros Gaspar	Elizabeth Roditi Lachter
Alexandre Stumbo	Ernesto A. Urquileta-González
Álvaro Saavedra	Estevam V. Spinacé
Alzir Azevedo Batista	Evandro B. Perelra
Ana Cariota Belizário dos Santos	Fabiana Magalhães Teixeira Mendes
Ana Maria Rocco	Fabio Bellot Noronha
Ana Paula de Azevedo Marques	Fábio Barboza Passos
Andréa de Rezendo Pinho	Fátima Zotin
Annelise E. Gerbase	Fernanda Margarida Coutinho
Antonio Souza Araújo	Fernando J. Luna
Antonio Marcos F. Bidart	Gilberto G. Cortez
Antonio José Gomez Cobo	Gilberto Marques
Arnaldo da Costa Faro Jr.	Heloise O. Pastore
Carla Eponina Hori	Heloysa Martins Andrade
Carlos Gigola	Henrique Cerqueira
Carmem L. B. Guedes	Henrique Saitovitch
Claudia de Oliveira Veloso	Ione M. Baibichi
Cláudio Donnici	Isabel F. Fonseca
Cláudio J. A. Mota	Jalme Soares Boaventura
Clélia M. P. Marques	Jairton Dupont
Cristiane Assumpção Henriques	Jean Guillaume Eon
Cynthia Scofield	Jean Sommer
Daniel L. Bhering	João Henrique Z. dos Santos
Daniel Damiani	José Augusto Rodrigues
Dante Franchesini	José Dias
Débora P. B. Peixoto	José Luis Zotin
Dellyo Ricardo dos Santos Alvares	José Luiz Fontes Montelro
Dilson Cardoso	José Mansur Assaf
Donato A. G. Aranda	José Maria C. Bueno
Edisson Morgado Jr.	José Roberto Gregório
Edson Leme Rodrigues	José Walkimar
Eduardo Falabella Souza-Agular	Leonardo Nogueira
Eduardo Humeres	Lídia Chaloub Dieguez
Eduardo Nicolau dos Santos	Líndoval Domiciano Fernandes
Eledir Sobrinho	Lisiane V. Mattos

Lucía G. Appel  
 Lúcia Raddi  
 Luis Carlos Dias  
 Luis Cláudio Santamaría  
 Lulzmar Porto  
 Lulz Pizzarro Borges  
 Lulz Pontes  
 Luíza Cristina de Moura  
 Marcelo S. Batista  
 Marcelo Maciel Pereira  
 Márcia Lacerda  
 Marco André Fraga  
 Marcus Vinícius Fonseca  
 Margarida Morais  
 Maria Auxiliadora Baldanza  
 Maria Gloria González  
 Maria do Carmo Varela  
 Maria Isabel Silva  
 Mariana de Mattos V. M. Souza  
 Mariyone Nunho Sousa de Camargo Roma  
 Martin Schmal  
 Mauri José Baldini Cardoso  
 Mauricio Bezerra  
 Michele Oberson de Souza  
 Mônica Antunes Pereira da Silva  
 Mônica Palermo  
 Nádia Regina Camargo Fernandes Machado  
 Neuman Solange de Resende  
 Nilson Marclio  
 Norma E. Amadeo  
 Octávio Augusto Ceva Antunes  
 Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr  
 Paulo Gustavo de Oliveira  
 Paulo Ziani  
 Pedro A. Arroyo  
 Peter Seidl  
 Raquel Santos Mauler  
 Regina Buffon  
 Reinaldo S. Gonçalves  
 Ricardo Gomes da Rosa  
 Ricardo Reis Soares

Roberto Carlos Pontes Bittencourt  
 Roberto Fernando de Souza  
 Robson Monteiro  
 Rochel Monteiro Lago  
 Rodolfo Eugênio Roncolato  
 Rodrigo Corrêa  
 Rosane Aguiar Silva San Gil  
 Rosenir Moreira da Silva  
 Ruth L. Martins  
 Sandra Chiaro  
 Sérgio L. Jahn  
 Sérgio G. Marchetti  
 Sibebe B. C. Pergher  
 Silvana Braun  
 Simoni Plentz Meneghetti  
 Sônia Cabral de Menezes  
 Soraya Teixeira Brandão  
 S. Ted Oyama  
 Ulf Schuchardt  
 Vera M. M. Salim  
 Victor Ferreira  
 Victor Teixeira da Silva  
 Warner Bruce Kover  
 Wilma de Araujo Gonzalez  
 Wladimir Ferraz  
 Yiu Lau Lam

## TRABALHOS CIENTÍFICOS

### CONFERÊNCIAS PLENÁRIAS

Efecto del Ángulo de Quelatación en Catalizadores con Ligandos Difosfina: ¿Estérico o Electrónico? .....	1135
Structure and Reactivity of Solid Catalysts – Quantum Chemical Approach.....	1157
Cation Stability and the Selective deNO <sub>x</sub> Activity of ZSM5-Based Catalysts in the Presence of Water.....	1162
Aplicações da Catálise Básica à Química fina .....	1168
In situ Spectroscopy for Characterizing Catalysts and Catalytic Reactions - Potential and Limitations in Catalyst Development .....	1179

### TRABALHOS CONVIDADOS

Nitrides, Oxynitrides and Oxysulfides as Photocatalysts for Water Splitting under Visible Light Irradiation.....	1141
Aditivo de ZSM-5 para Maximizar Propeno e GLP em Craqueamento Catalítico: A Experiência Petrobras / FCC SA.....	1145
Application of Electrocatalysis to Low Temperature Fuel Cells.....	1150
Transformando Competências em Casos de Sucesso: A OXITENO e o Desenvolvimento de Tecnologia Nacional de Catalisadores .....	1175

### PENEIRAS MOLECULARES

A001	Evaluación de la Estructura Porosa del Material SSZ24 Empleando el Test Catalítico del n-Decano.....	1
A002	Epoxidação de cis-Cicloocteno Catalisada por Nb-MCM-41 Sintetizada a Temperatura Ambiente.....	6
A005	Nova Abordagem da Cristalização de NaY Sob Agitação.....	11
A008	Influência da Presença de Bário na Localização e Estado de Redução de Íons Ni <sup>2+</sup> em Zeólita KL.....	16
A009	Efeito do Teor de Ferro no Desempenho Catalítico da FeMCM- 41 na Reação de HTS.....	22
A010	Síntese de Peneiras Moleculares Mesoporosas MCM-41 Apresentando Diferentes Diâmetros de Poros.....	28
A011	Síntese e Passivação da Superfície Externa de Zeólitas Pentasis.....	33
A012	Estudo das Propriedades de Peneiras Moleculares AlMCM-41 Obtidas em Diferentes Tempos de Síntese.....	38
A013	Análise da Zeólita ZSM-5 Através de Difração de Raios-X a Altas Temperaturas.....	43
A014	Modificação de Zeólitas ZSM-5 com Ferro para Obtenção de Hidrocarbonetos Líquidos a Partir de Etanol.....	47
A015	Cinza de Casca de Arroz como Fonte de Silício para Síntese de Zeólita A.....	53
A016	Síntese e Caracterização do Material Mesoporoso tipo MCM-41 Modificado com Európio.....	59
A017	Estudo da Síntese da Zeólita ZSM-12 com Diferentes Razões Si/Al.....	63

A018	Síntese de Novo Compósito: MFI / MCM-41 Contendo Nióbio .....	69
A019	Efeito do Cátion de Compensação sobre a Natureza das Espécies de Platina Presentes em Zeólitas NaX.....	75
A020	Alumina Fora da Rede Aumenta ou Diminui a Acidez de Zeólitas Ultraestabilizadas? .....	81
A021	Estudo Teórico sobre a Estrutura e Natureza de Espécies de Alumínio Extra-Rede em Zeólitas .....	87
A022	Estudo Teórico da Hidratação de Espécies de Alumínio Extra Rede em Zeólitas.....	93
A023	Zeólita HZSM-5 Modificada com Cobre – Caracterização e Atividade para a Reação de Síntese de Metilaminas a Partir de Metanol e Amônia .....	97
A024	Avaliação Catalítica da Zeólita FeKL na Síntese do Estireno .....	103
A025	Incorporação de Titânio na Zeólita MOR Utilizando uma Nova Fonte de TI .....	109
A026	Influência da Razão Molar Metanol/Isoamileno e da Temperatura na Síntese do TAME sobre Zeólitas H-Beta.....	115
A028	Avaliação da Acidez de Híbridos Micro-Mesoporosos MCM-41/ZSM-5 pela Isomerização do n-Pentano .....	121
A029	Formação de Fases Fora da Rede Cristalina em Zeólitas Trocadas com Terras-Raras.....	126

#### CATÁLISE ÁCIDO / BASE

B001	Zeolite Supported on SiC as Catalyst for a Fixed-Bed Benzoylation Reaction .....	132
B003	Alquilação de Isobutano com 2-Buteno em Zeólita Y sem Acidez .....	138
B004	Estudo Teórico da Adsorção de Olefinas em Zeólita Y Trocada com Íons Metálicos .....	144
B005	Hidrolisomerización-Craqueo de n-Octano sobre Pt/WOx-ZrO <sub>2</sub> . Relación entre Estructura Cristalina, Acidez del Soporte, Estado Electrónico del Platino y Selectividad del Catalizador .....	150
B006	Ação de Catalisadores Sólidos em Reações de Acetalização e Deuteração Investigada por RMN in Situ.....	156
B007	Síntese de DME sobre Alumina Modificada com Boro.....	160
B008	Alquilação do Fenol e Anisol Catalisada pelo Zeólito Y: Um Método Alternativo para Obtenção de Intermediários para Indústria de Química Fina e de Especialidades .....	166
B009	Transformação de Alquil Benzeno Pesados em Alquil Benzeno Leves via Catálise Homogênea Utilizando-se Ácidos de Lewis .....	170
B010	Hidrólise de Óleo de Andiroba (Carapa Guianensis Aubl.) Através das Catálises Ácida e Básica .....	175
B012	Reações de Etanol sobre Hidrotalcitas de Mg e Al Calcínadas: Efeito da Temperatura de Reação na Distribuição de Produtos .....	180
B013	Efeito das Condições de Preparação nas Propriedades de Hidrotalcitas Calcínadas e sua Utilização na Conversão de Etanol.....	184
B014	Condensação Mentenol-Acetoacetato de Etila Catalisada por Óxidos Mistos de Mg e Al .....	190
B015	Benzilação do Anisol com Álcool Benzílico, Cloreto de Benzila e Estireno Catalisada por Fosfato de Nióbio Amorfo .....	196

B016	Craqueamento de n-Pentano e Isopentano sobre Zeólita H-ZSM-5 .....	202
B017	Influência da Razão SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na Seletividade a Propeno e Eteno no Craqueamento de Isopentano e n-Pentano sobre H-ZSM-5.....	207
B018	Tungsten-Zirconia Supported over Silica as a Catalyst for Acid Catalyzed Reactions .....	211
B019	Aplicação de um Modelo de Rede Tridimensional na Formação de Coque em Três Diferentes Tipos de Zeólitas: FAU, MFI e BEA .....	216
B020	Transesterificação do Óleo de Soja com Metanol em Presença de Resinas Sulfônicas.....	222
B021	Descarboxilação do Ácido Palmítico pelo Fosfato de Nióbio .....	226
B022	Alquilação em Fase Líquida de Tolueno e Anisol com 1-Octen-3-ol sobre Catalisadores à Base de Nióbio .....	231
B023	Hidratação e Acetoxilação do Canfeno Catalisada por Heteropolíácido .....	237
B024	Reação de Desidratação de Isopropanol e Desalquilação do Cumeno sobre Óxido de Nióbio Suportado em Alumina .....	243
B025	Efeito da Relação Silica/Alumina de Zeólitas Y no Craqueamento Catalítico de Poliolefinas .....	249

#### ARGILAS, ÓXIDOS, HETEROPOLIÁCIDOS e SULFETOS

C001	Formação de Fase Mista em Catalisadores de Zircônia Suportada em Alumina Preparados por Impregnação: Estudo via EXAFS e DFT .....	254
C003	Estudo da Redução e Dessorção de Monóxido de Carbono em Catalisadores Cr/SiO <sub>2</sub> .....	260
C004	Efeitos do Suporte e do Potássio em Catalisadores de Cromo para Desidrogenação de Isobutano .....	266
C011	Propriedades Ácido-Base Superficiais de Catalisadores de Zircônia Suportada em $\gamma$ -Alumina.....	272
C012	Influência do Método de Preparação sobre as Propriedades Catalíticas do Óxido de Ferro e Lantânio na Síntese do Estireno .....	278
C013	Efeito do Agente Precipitante na Obtenção de Catalisadores para a Síntese de Estireno .....	284
C014	Caracterização Físico-Química de Compostos Tipo Hidrotalcita com Diferentes Composições. II-Efeito da Substituição Parcial do Mg por Mn ou Zn e do Al por Fe ou Cr .....	290
C016	Caracterização de Argilas Naturais Brasileiras e sua Utilização em Reações de Colodação de Alquenos .....	296
C018	Propriedades de Sólidos Preparados a Partir de Nanosferas de Silica .....	300
C019	Efeito de Substituições Aniônicas nas Propriedades Ácidas da Hidroxiapatita.....	306
C021	Influência das Condições de Preparação sobre a Redutibilidade do Sistema CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> .....	311
C022	Influência dos Parâmetros de Preparação sobre a Formação da Solução Sólida CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> .....	317
C023	Influência da Distribuição de Espécies de Cromo nas Características de Polietilenos Preparados com Catalisadores Cr/SiO <sub>2</sub> .....	323

**CATALISADORES METÁLICOS**

D005	Síntese de Fischer-Tropsch com Catalisadores Co/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> por Meio da Técnica de Reação Superficial à Temperatura Programada (TPSR).....	329
D007	Ativação do Metano em Catalisadores de Pt Suportados em SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e ZrO <sub>2</sub> . Efeito da Presença de MoO <sub>3</sub> em Mistura Mecânica 1:1.....	335
D008	Catalisadores de Pt Suportado em ZrO <sub>2</sub> : Propriedades Ácidas da Superfície e Reatividade à Conversão do Metano.....	341
D009	Oxidação dos Cristalitos de Paládio em Catalisadores Pd/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Pd/ZrO <sub>2</sub> .....	347
D010	Deposição por Plasma de Pt sobre Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> no Preparo de Catalisador.....	352
D011	Evidências da Difusão do Níquel na Rede de uma Zeólita USY.....	358
D012	Efeito da Temperatura de Redução e do Conteúdo de CeO <sub>2</sub> na Estrutura Superficial dos Catalisadores Pt/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	364
D014	Large Scale Synthesis of Carbon Nanofibers for Use as Catalyst Support in Liquid-Phase Reactions.....	370
D016	Efeito da Temperatura de Redução de Catalisadores de Pt e Pt-Pd Suportados em Zeólita Y sobre sua Tolerância a Enxofre na Hidrogenação da Tetralina.....	376
D017	Efeito da Adição de In sobre Catalisadores Pt/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	381
D018	Hidrogenação do Crotonaldeído sobre Catalisadores Ru-Sn/SiO <sub>2</sub> : Efeito da Razão Atômica Sn/(Ru+Sn).....	387
D022	Structural and Electronic Changes of Ni-Raney Catalyst in the Deactivation Process.....	393
D024	Estudo da Fase Ativa do Catalisador de Prata para a Oxidação de Etileno.....	397
D025	Efeito da Adição do Sn em Catalisadores de Pd Suportado na Alumina para Redução do Pentóxido de Vanádio.....	403
D026	Caracterização de Catalisadores Pt-Ni Suportados em Zeólita HUSY, por Espectroscopia IV de CO.....	408
D027	Avaliação do Efeito da Dispersão na Oxidação Total do Benzeno em Catalisadores de Pd Suportados.....	414
D029	Carbon Nanofibers with Macroscopic Shaping for Use as Catalyst Support. Towards the Design of Catalysts with Minimum Mass Transfer Limitation.....	419
D030	Hidrodecloração de Tetracloreto de Carbono sobre Catalisador de Platina Suportado em Zeólita X.....	425
D031	Efeito do Silício na Dispersão da Platina Suportada em $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	431
D032	Isomerização do n-Hexano sobre Catalisadores Bimetálicos Ni Pt / HUSY: Influência do Teor Metálico.....	437
D033	Influência do Pré-Tratamento com Enxofre no Desempenho de Catalisadores Pt-Sn-Re/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em Reforma de n-Octano.....	443

**HIDROGENAÇÕES**

E001	Hidrogenación Catalítica de (-)-Mentona sobre Catalizadores de Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	449
E002	Estudio de la Desactivación y Reactivación de Catalizadores de Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Utilizados en la Hidrogenación de Aceite de Menta.....	455
E003	Efeito da Presença de Oxigênio Dissolvido na Hidrogenação do Piruvato de Etila.....	461
E004	Estudo do Preparo de Espécies do Tipo Carbetto de Molibdênio Suportadas em Zeólitas Y como Catalisadores para Hidrogenação de Aromáticos.....	465
E006	Hidrogenação Catalítica Heterogênea de Desidroaminoácidos.....	471
E007	Hidrogenação de Estireno em Catalisadores Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	476
E008	Efeitos do Tratamento Térmico sobre o Desempenho de Catalisadores Ru/CeO <sub>2</sub> para a Hidrogenação Parcial do Benzeno.....	482
E010	Nanopartículas de Platina em Líquidos Iônicos: Síntese e Aplicação na Hidrogenação de Olefinas.....	488
E011	Utilização de Líquidos Iônicos para a Formação e Estabilização de Nanopartículas de Iridio: Um Eficiente Catalisador para a Hidrogenação de Arenos.....	492
E012	Fosfeto de Molibdênio como Catalisador de Hidrotreatamento.....	498
E013	Efeito dos Teores de Ni e P em Catalisadores à Base de Sulfetos de NiW/Alumina para Reações de Hidrotreatamento.....	504
E014	Alumina Recoberta por Carvão Obtido da Pirólise de Metano como Suporte de Catalisadores de Hidrodessulfurização.....	510
E015	Efecto del Contenido de Sn en Catalizadores de PtSn Soportados sobre Carbon Granular en la Hidrogenación de Citral.....	516
E016	Reações de Desidrogenação do Cicloexano e Hidrogenação do 1,3-Butadieno sobre Catalisadores Pd/SiO <sub>2</sub> e Pd-Cu/SiO <sub>2</sub> .....	522

**REFORMA / GTL**

F002	Efeito da Adição de O <sub>2</sub> à Reforma do Metano com CO <sub>2</sub> em Catalisadores de Pt/ZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	528
F003	Conversão do Metano a Gás de Síntese por Oxidação Parcial e Reforma com CO <sub>2</sub> em Catalisadores Suportados de Platina.....	533
F004	Promoter Effect of Cerium on Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Catalyst for CO <sub>2</sub> Reforming of CH <sub>4</sub> .....	539
F005	Caracterização de Catalisadores de Reforma a Vapor – Estudo de Caso Industrial.....	543
F006	Conversão do Ciclo-Hexano na Caracterização de Catalisadores de Metanação – Estudo de Caso Industrial.....	548
F007	Influência da Adição de Baixos Teores de Pt e Pd em Catalisadores Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> para a Reforma a Vapor do Metano.....	554
F008	Transformação de Clorometano sobre HZSM-5.....	559
F010	Reforma do Metano com Dióxido de Carbono sobre Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Promovido por Ce.....	563
F011	Oxidação Parcial do Metano em Catalisadores Pt/Ce-ZrO <sub>2</sub> .....	569
F012	Avaliação de Catalisadores para a Reforma do Metano com CO <sub>2</sub> .....	574
F013	Desarrollo de un Reactor de Membrana Cerámica para el Reformado Seco de Metano.....	579

F016	Influência da Adição de Promotores a Catalisadores de Reforma a Vapor .....	584
F017	Reforma do CH <sub>4</sub> com CO <sub>2</sub> sobre Catalisadores Ru/Zeólita USY Modificados com Ti .....	590
F018	Estudo de Catalisadores Co/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> com Rutênio para a Síntese de Fischer-Tropsch .....	598
F019	Reforma do Metano com CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> O usando Catalisadores de x%Ni/CeZrO <sub>2</sub> .....	604
F021	Oxidação Parcial do Metano Utilizando Catalisadores de Pt/CeZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	610
F023	Reforma a Vapor do Etanol sobre Catalisadores de Cobalto Suportado em Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> e MgO.....	616
F025	Desidrogenação e Aromatização do Metano sobre Mo/HZSM-5 e Mo/HZSM-11: Efeito da Razão SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e da Estrutura do Suporte.....	621
F026	Reforma a Vapor de Etanol Utilizando Catalisadores de Níquel/Cobalto Suportados em $\gamma$ -Alumina .....	627
F029	Catalizador de Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , a Partir de Caolinita, para el Reformado Seco de Metano .....	632
F030	Selección de Catalizadores para el Reformado Seco de Metano .....	637
F033	Perovskitas La <sub>1-x</sub> Ce <sub>x</sub> NiO <sub>3</sub> como Catalisadores para Reforma do Metano com CO <sub>2</sub> .....	642
F034	Reformado de Etanol con Vapor Empleando un Catalizador de Cu/Zn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	648

### POLIMERIZAÇÃO

G001	Homopolimerização e Copolimerização de Macromônmeros de Poliestireno $\omega$ -funcionalizados .....	654
G002	Avaliação do Efeito do Tipo e do Teor de Alquilalumínio Utilizado como Cocatalisador na Homopolimerização do Propileno com Catalisador Metaloceno Suportado In-Situ nas Propriedades dos Polímeros Obtidos.....	660
G003	Efeito do Teor de Catalisador Me <sub>2</sub> Si(Ind) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> Imobilizado sobre SMAO na Atividade Catalítica e nas Propriedades do PE Obtido .....	665
G004	Imobilização do Complexo de Vanádio(V) Contendo o Ligante Tp Estericamente Impedido em Diferentes Suportes Inorgânicos e Aplicação na Polimerização do Etileno.....	670
G005	Polimerização de Etileno Utilizando Catalisadores à Base de Ferro em Fase Homogênea e Heterogênea.....	676
G007	Heterogenização de Complexo de Ti(IV) Contendo Ligante Hidridotris(pirazolil)borato em Sílicas Modificadas com MAO.....	681
G008	Estudo de Alguns Parâmetros da Síntese do Catalisador ZrCl <sub>2</sub> (Cp) <sub>2</sub> /MCM-41 e suas Influências na Copolimerização de Etileno/1-Hexeno .....	687
G009	Estudo da Modificação da Silica com MAO e TMA na Região do UV-Visível.....	692
G010	Copolimerização do Eteno com Hexeno-1 Utilizando Sistema Catalítico Binário Homogêneo.....	696
G011	Estudio Teórico-Experimental de Catalizadores Metalocénicos Híbridos Soportados en SiO <sub>2</sub> para la Polimerización de Etileno .....	702
G012	Tris(pirazolil)borato Complexos de Níquel (II): Novos Catalisadores para a Oligomerização Seletiva do Etileno à 1-Buteno .....	708
G013	Estudo Eletroquímico das Espécies Catalíticas Metaloceno/MAO e Metaloceno/TMA .....	713

G014	Copolimerização usando Sistemas Metalocénicos Híbridos Suportados em SiO <sub>2</sub> .....	718
G015	Polimerização do Etileno por Ni(dimina- $\alpha$ )Cl <sub>2</sub> Imobilizado em Sílicas Modificadas com Metilaluminoxano .....	723
G016	Formação de Blendas de Polietileno Utilizando Combinações de Precursores Catalíticos de Níquel (II) e Vanádio (V).....	729
G017	Estudo da Dimerização do Eteno Empregando o Sistema Catalítico Ni(acac) <sub>2</sub> /NaY/AlEt <sub>3</sub> em Reator Contínuo .....	735

### CATÁLISE HOMOGÊNEA / BIFÁSICA

H001	Novos Catalisadores para a Reação de Metanolize do Óleo de Soja.....	740
H002	Hidroformilação Catalítica de Derivados de (-)-Isopulegol Ópticamente Puros Catalisada por Complexo de Ródio.....	744
H003	Encapsulamento de Complexos de Ródio em Matrizes Inorgânicas e Híbridas pelo Processo Sol-Gel.....	748
H004	Paladaciões N-Estabilizados Aplicados em Reações de Heck: Um Novo Sistema Catalítico Altamente Ativo em Baixas Temperaturas .....	753
H005	Formação do Complexo Catalítico Ródio/Sulfoxantphos Durante a Reação de Hidroformilação do 1-Octeno em Líquido Iônico: Estudos de Infravermelho In Situ.....	758
H007	Ligantes Piridino-Fosfol: Novas Seletividades na Oligomerização do Etileno Catalisada por Complexos de Níquel.....	762
H008	Acoplamento de Suzuki de Ariltosilatos e Ácidos Arilborônicos Catalisado por NiCl <sub>2</sub> (PCy <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	767
H009	Acoplamento Suzuki em Meio Homogêneo: Uso de Polímeros Como Co solventes para Facilitar a Separação do Produto e o Reciclo do Catalisador.....	771
H010	Síntese de Precursores de Ácidos $\alpha$ -Arlpropiónicos a Partir de Derivados Bromados de Estireno.....	775
H011	Efeito da Natureza dos Ligantes Fosforados na Hidroformilação do $\beta$ -Pineno .....	779
H012	Estudo Comparativo da Influência do Bromo nas Posições $\beta$ -Pirrólicas da Porfirina Meso-tetraquils(4-carbometoxifenil)porfirina em Reações Catalíticas de Oxidação de cis-Cicloocteno e Cicloexano .....	785
H013	Síntese Enzimática de Monolaurina a Partir da Reação de Esterificação Direta entre Ácido Láurico e Glicerol .....	790
H014	Uma Metodologia Eficiente e de Baixo Custo para a Recuperação de Catalisadores de Hidrossilação de Olefinas .....	795
H015	Hidrogenação Seletiva do Mirceno Catalisada por Complexos de Rutênio, Cromo, Iridio e Ródio .....	799
H016	Sínteses e Estudos Catalíticos de Complexos de Vanádio Derivados de Salicilaldeído .....	803
H017	Oxidação Wacker de Cicloexeno para Cicloexanona Utilizando o Sistema Catalítico Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /CuSO <sub>4</sub> /H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> .....	808
H018	Reações de Transferência de Hidrogênio Usando Complexos de Ru (II) Contendo Fosfinas e Bipiridinas – Hidrogenação da Acetofenona .....	812
H019	Estudo da Influência do Doador de Oxigênio na Reação de Oxidação do Carvacrol pela MnTBzPyP em Solução e Encapsulada na Zeólita Y.....	816



## CINÉTICA / MODELAGEM

I002 Modelagem de um Reator Industrial de Polipropileno via Redes Neurais ..... 820

## OXIDAÇÕES

J002	Epoxidação Catalítica do Cicloocteno Utilizando Solução Aquosa 70% (v/v) de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e Alumina Preparada pelo Processo Sol-Gel.....	825
J003	Importância dos Sítios Ácidos e Básicos na Epoxidação Catalítica do Cicloexeno utilizando Aluminas Sol-Gel.....	830
J004	Estudo Comparativo das Propriedades de Catalisadores Pd/ $\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> e Pd/ $\beta$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> : Atividade na Oxidação Total do Metano e Caracterização por TEM e LEIS .....	836
J005	Oxidação Seletiva de n-Butano em Catalisadores (VO) <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Suportados em MgO-SiO <sub>2</sub> .....	841
J009	Sistemas Catalíticos Multicomponentes para Oxidação do Limoneno com Dioxigênio .....	847
J010	Novo Sistema Catalítico Fe <sub>3</sub> -xMxO <sub>4</sub> (M = Mn, Co) para a Oxidação Altamente Seletiva do beta-Pineno com Dioxigênio.....	851
J011	Catalisadores à Base de Platina para Oxidação Seletiva de CO.....	855
J013	Epoxidação de Diferentes Terpenos com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Catalisada por Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Obtida via Sol-Gel.....	859
J014	Combustão Catalítica do Metano: Estudo de Sistemas Catalíticos a Base de Lantânio e Manganês Suportados em Alumina.....	863
J015	Desenvolvimento de Aditivos Promotores de Combustão .....	868
J016	Autooxidação de Monoterpenos Catalisada por CoCl <sub>2</sub> em Soluções de HOAc e CH <sub>3</sub> CN.....	873
J017	Comparação da Atividade Catalítica de $\alpha$ -Fosfatos de Zircônio(IV) Intercalados com Cu(II) ou Pt(II) na Reação de HTS .....	878
J018	Hidrotratamiento de Etanol. Influencia de la Temperatura de Reaccion en la Estabilidad del Catalizador $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	884
J019	Geração de Hidrogênio a Partir de Etanol .....	888
J020	Dynamic Mechanism of Methanol Oxidation over Silica Supported Molybdenum Oxide Studied by In Situ FTIR .....	893
J021	Deshidrogenación Oxidativa de Etilbenceno a Estireno Catalizada con Carbones Activados Desarrollados a Partir de una Especie de Madera Nativa.....	896
J022	Propriedades Catalíticas do Espinélio Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> na Oxidação do n-Hexano e n-Heptano.....	902
J023	Aplicação de Pd-SiO <sub>2</sub> Obtido pelo Método Sol-Gel como Catalisador na Oxidação do Limoneno .....	906

## CATÁLISE AMBIENTAL

K001 Conversão de NO, N<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, usando Misturas Binárias de Cobre Suportadas em Carvão Activado ..... 911

## CATÁLISE AMBIENTAL

K001	Conversão de NO, N <sub>2</sub> O e CO <sub>2</sub> , usando Misturas Binárias de Cobre Suportadas em Carvão Activado.....	911
K002	Oxidação de Contaminantes Orgânicos Promovida por Carvão Ativado: Efeito do Pré-Tratamento com H <sub>2</sub> .....	917
K003	A Atividade e Estabilidade Hidrotérmica do CuMCM-22 na Decomposição dos Óxidos de Nitrogênio em Comparação com o CuZSM-5. Influência do Grau de Troca Iônica.....	922
K005	Uso de SnO <sub>2</sub> Disperso sobre Alumina e Zircônia como Suporte de Catalisadores para Combustão do Metano.....	926
K006	Fotodegradação Natural e Fotocatálise com TiO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de Derivados de Petróleo em Águas Superficiais.....	932
K007	Oxidação Total do Butil Carbitol em Catalisadores de Paládio Suportado em Diferentes Óxidos.....	937
K008	Esterificação de Ácido Graxo para Produção de Biodiesel .....	943
K009	Produção de Biodiesel Etilico Utilizando Misturas de Óleo de Fritura e Óleo de Soja por Catálise Básica.....	947
K010	Catalisadores de Co e Ag/Co Suportados em Alumina para a Decomposição de NO.....	952
K011	Combustão Catalítica do Metano a Partir de Catalisadores Tipo Co/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Preparados Pelo Método Sol-Gel.....	957
K014	Catalisadores Monolíticos para o Tratamento de Efluentes Líquidos Contaminados .....	963
K015	Influência do Sal Precursor e da Água na Oxidação Total do Benzeno em Catalisadores Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	967
K016	Hidrólise Catalítica de Dejetos de PET: Obtenção de Etilenoglicol para a Produção de Insumos Químicos .....	973
K018	Reatividade de Catalisadores de WO <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> na Reação de RCS do NO por NH <sub>3</sub> por Espectroscopia no Infravermelho .....	977
K019	Degradação de Corantes Têxteis na Presença de TiO <sub>2</sub> e de Ag/TiO <sub>2</sub> .....	983
K020	Cu Suportado em Zeólitas de Diferentes Estruturas para a Reação de Decomposição do NO .....	989
K021	Degradação de Contaminantes Orgânicos em Meio Aquoso Utilizando O <sub>2</sub> em Presença de Fe <sub>3</sub> -xMxO <sub>4</sub> (M=Co, Mn ou Ni) .....	995
K022	Novo Sistema Fenton Heterogêneo Baseado no Compósito Fe <sup>0</sup> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Utilizado para Oxidação de Contaminantes Orgânicos com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	999
K023	Estudo da Fotodegradação de Corantes Têxteis em Suspensão Aquosa.....	1004
K024	Mecanismo de Redução do NO por Etanol e por Acetaldeído em Catalisadores Pd-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	1010
K025	Redução do NO Utilizando Hidrocarbonetos ou Etanol sobre a Zeólita Cu / ZSM-5 .....	1016
K026	Catalisadores Cr-, Mo- e Co-ZSM-5 -- Avaliação na Redução Catalítica Seletiva do NO com Propano e Metano.....	1022
K027	Redução de NO e N <sub>2</sub> com Propano sobre Catalisadores Fe/ZSM-5.....	1027

K028	Combustão de Particulados Diesel com Catalisadores Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Efeito da Atmosfera Reacional Contendo Vapor d'Água nas Espécies de Molibdênio e Vanádio.....	1033
K029	Metodologia para Avaliação de Aditivos ao Catalisador de FCC para a Remoção de SOx.....	1038
K031	Avaliação do Desempenho de Óxidos Mistos Derivados de Hidrotalcitas na Remoção Catalítica de SOx.....	1044
K032	Combustão de Particulados Diesel com Catalisadores Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e V/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Verificação da Performance em Duas Reações Seguidas Sob Atmosfera Reacional Contendo Vapor d'Água.....	1050
K033	Análise do Potencial Fotocatalítico de Óxidos Semicondutores Metálicos, ZnO, Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e TiO <sub>2</sub> , Impregnados ou não com Ag <sub>2</sub> O na Degradação do Etanol.....	1055
K034	Redução Seletiva de NO com CH <sub>4</sub> em Presença de Oxigênio.....	1061
K036	Avaliação de Catalisadores à Base de Hematita Sulfatada na Redução Seletiva de Óxidos de Nitrogênio com Propano.....	1067

#### TRABALHOS INDUSTRIAIS

L001	Efeito do Vanádio na Desativação de uma Zeólita USY.....	1073
L002	Nitrogênio em Coque de Catalisador de FCC Estudado Através da Espectroscopia XPS.....	1078
L004	Review of Isooctane Processes as Replacements for MTBE.....	1084
L005	Reconversión de Cortes Olefínicos de Naftas de FCC.....	1089
L006	A Concept on Dynamic Selforganization of Energy Transformations in the Irreversible Chemical Processes.....	1095

#### OUTROS

M002	Aspectos Eletroquímicos da Utilização do Líquido Iônico BMI.BF <sub>4</sub> como Eletrólito Suporte no Processo de Geração de Hidrogênio a Partir da Eletrólise da Água.....	1101
M003	Eletro-oxidação de Metanol e Etanol sobre Eletrocatalisadores PtRu/C Preparados pelo Método de Deposição Espontânea.....	1105
M004	Otimização do Sistema Catalítico Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e sua Aplicação na Metátese do Oleato de Metila.....	1109
M005	Pirólise Catalisada do beta-Pineno para Obtenção do Mirceno.....	1115
M008	Síntese Seletiva da Metilvinilcetona usando Nanopartículas de Óxido de Estanho.....	1119
M014	Síntese e Caracterização de Nanocompósitos/Compósitos de Zeólita e Polímeros a serem Utilizados como Suporte de Catalisador e Eletrólito Sólido em Pilhas de Células a Combustível.....	1125
M019	Preparo de Membranas de Carbono Anisotrópicas como Suporte para Membranas Catalíticas.....	1130

#### Apoio Institucional



#### Patrocinadores Platina



PETROBRAS



Johnson Matthey Catalysts

#### Patrocinadores Ouro



#### Patrocinadores Prata



#### Patrocinadores Bronze



A impressão destes anais foi viabilizada pela FINEP – FINANCIADORA DE ESTUDOS E PROJETOS



## Homopolimerização e Copolimerização de Macromônmeros de Poliestireno $\omega$ -funcionalizados

Jean-François Lahitte, Frédéric Peruch, Simoni Pientz Meneghetti\*, François Isel, Pierre Joseph Lutz

Institut Charles Sadron, 6, rue Boussingault, F-67083 Strasbourg Cedex, France  
E-mail: simoni.meneghetti@politeo.com.br

### Resumo-Abstract

Macromônmeros têm sido estudados como blocos estruturais bem definidos para obtenção de polímeros com várias arquiteturas macromoleculares, via polimerização aniônica, ROMP ou polimerização radicalar. O objetivo deste estudo foi estudar a homopolimerização e copolimerização de macromônmeros  $\omega$ -alil,  $\omega$ -undecenil e  $\omega$ -vinilbenzil poliestireno (PS), em presença de metais de transição (da direita e da esquerda da tabela periódica). A influência de vários parâmetros reacionais (tipo de sistema catalítico, natureza do grupo funcional a ser polimerizado e massa molecular do macromônmero) foi avaliada em homopolimerização. Enquanto macromônmeros  $\omega$ -alil e  $\omega$ -undecenil poliestireno não são muito reativos em homopolimerização frente a vários sistemas catalíticos, o macromônmero  $\omega$ -vinilbenzil poliestireno apresentou resultados interessantes em presença de  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ . A copolimerização destes macromônmeros com etileno foi também estudada empregando o catalisador catiônico de paládio:  $[(\text{ArN}=\text{C}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})=\text{NAr})\text{Pd}(\text{CH}_2)_2(\text{COOMe})]^+\text{BAR}_4^-$  (VERSIPOL™) ( $\text{Ar}=2,6\text{-iPr}_2\text{-C}_6\text{H}_3$  e  $\text{Ar}'=3,5\text{-(CF}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3$ ). Enquanto o macromônmero  $\omega$ -vinilbenzil poliestireno não foi incorporado nas cadeias etilênicas, foi possível incorporar o macromônmero  $\omega$ -alil poliestireno. Para macromônmeros contendo um espaçador alquil entre a unidade alílica e a cadeia de PS, houve um incremento da taxa de incorporação, do rendimento de copolimerização e da massa molecular dos copolímeros formados, dando acesso a um novo tipo de estrutura de copolímero, que pode ser utilizada como compatibilizante.

Macromonomers have been extensively used, as well defined building blocks for various macromolecular architectures via anionic, ROMP and free radical homo- or co-polymerization processes. The purpose of the present work was to examine the homopolymerization and copolymerization of  $\omega$ -allyl,  $\omega$ -undecenyl and  $\omega$ -vinylbenzyl polystyrene (PS) macromonomers, in the presence of early and late transition metal catalysts. The influence of several parameters (type of catalytic system, nature of polymerizable end-group and molar mass of the macromonomer) on the homopolymerization was first investigated. Whereas  $\omega$ -allyl or  $\omega$ -undecenyl PS macromonomers are not very reactive in homopolymerization whatever the catalyst,  $\omega$ -vinylbenzyl PS macromonomers gave interesting results with  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ . The copolymerization of these macromonomers with ethylene was also studied in the presence of the following palladium catalyst:  $[(\text{ArN}=\text{C}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})=\text{NAr})\text{Pd}(\text{CH}_2)_2(\text{COOMe})]^+\text{BAR}_4^-$  (VERSIPOL™) ( $\text{Ar}=2,6\text{-iPr}_2\text{-C}_6\text{H}_3$  and  $\text{Ar}'=3,5\text{-(CF}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3$ ).  $\omega$ -vinylbenzyl PS macromonomers could not be incorporated into poly(ethylene) chains. On the contrary, the incorporation of  $\omega$ -allyl PS macromonomers was achieved. Moreover, for macromonomers containing an alkyl spacer between the allylic unit and the PS chain, the incorporation rate, the copolymerization yield and the molar masses of the copolymers were increased, giving access to a new type of copolymer structure, well designed as compatibilizer.

### Introdução

Macromônmeros são eficientemente utilizados para a síntese de copolímeros de estrutura definida (comb-like ou graft) onde o comprimento das ramificações, o grau de

polimerização e a composição podem ser perfeitamente controlados.

Vários processos de polimerização são usados para a síntese destes copolímeros de estrutura bem definida:

\* Endereço atual: Politeo Ind. e Com. S.A, Rua Benzeno, nº 2391, Pólo Petroquímico, Camaçari, Bahia - CEP 42810-000

polimerização aniônica [1,2], radical livre [3-6] ou radical livre controlada [7] e ROMP [8,9]. Em nenhum destes casos o controle de taticidade da cadeia principal é possível.

Metalocenos ou catalisadores de metais de transição da direita da tabela periódica foram recentemente utilizados para polimerização e copolimerização de macromônmeros  $\omega$ -funcionalizados com  $\alpha$ -olefinas, resultando num bom controle da taticidade da cadeia [10-13].

Neste contexto o presente trabalho tem como objetivo estudar a homopolimerização e copolimerização de macromônmeros  $\omega$ -alil,  $\omega$ -undecenil e  $\omega$ -vinilbenzil poliestireno, em presença de metais de transição.

### Experimental

#### Materials

$\text{Cp}^*\text{TiCl}_2$ ,  $\text{Cp}^*\text{ZrCl}_2$ , o MAO (metilaluminoxana) foram usados como recebidos (Aldrich). Estireno foi seco com  $\text{CaCl}_2$  e destilado duas vezes sob vácuo com sódio metálico. Brometo de alila foi lavado com solução aquosa de  $\text{NaHCO}_3$  (10%), seco com  $\text{CaCl}_2$  e, após filtração, destilado com  $\text{CaH}_2$ . 11-bromo-1-undeceno e cloreto de 4-vinilbenzil (VBC) foram destilados sob vácuo com  $\text{CaH}_2$ . 1,1-difeniletileno (DPE) foi destilado sob vácuo com sódio metálico. Solventes foram purificados pelos métodos tradicionais.

#### Síntese dos macromônmeros de poliestireno contendo as funções $\omega$ -alil, $\omega$ -undecenil e $\omega$ -vinilbenzil

Os diferentes macromônmeros foram preparados por métodos descritos na literatura [5,14]. As condições para preparação de um macromônmero típico ( $M_n = 1100$  g/mol) são: 100 mL de tolueno, 15 g de estireno, 25 mL de  $\text{BuLi}$ , temperatura de iniciação = 10°C, temperatura de propagação = 35°C, adição de 100 mL de THF a -70°C e terminação pela adição de agente funcionalizante. As reações de desativação (funcionalização) com adição prévia de DPB foram conduzidas a -78°C [15].

#### Homopolimerização de macromônmeros de poliestireno

1 g de macromônmero foi colocado num frasco de Schlenk, seco e purgado várias vezes com ciclos de vácuo e argônio. A quantidade desejada de MAO foi adicionada com uma seringa e o volume completado a 10 mL com tolueno. A mistura foi então resfriada ou aquecida, segundo a temperatura de reação desejada, e a solução de catalisador em tolueno foi adicionada. A amostra foi então agitada durante o tempo de reação previsto e a reação foi terminada com uma mistura de metanol e ácido clorídrico. O solvente foi evaporado a vácuo e o polímacromônmero bem como o macromônmero

residual foi recuperado para cálculo de conversão. O macromônmero residual foi eliminado por sucessivas precipitações de uma solução em tetraidrofurano (15 mL) no metanol (50 mL).

#### Copolimerização entre o etileno e macromônmeros de poliestireno ( $\omega$ -alil e $\omega$ -undecenil) utilizando catalisador catiônico de paládio

O catalisador de paládio  $[(\text{ArN}=\text{C}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})=\text{NAr})\text{Pd}(\text{CH}_2)_2(\text{COOMe})]^+\text{BAR}_4^-$  (VERSIPOL™) ( $\text{Ar}=2,6\text{-iPr}_2\text{-C}_6\text{H}_3$  e  $\text{Ar}'=3,5\text{-(CF}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_3$ ) foi sintetizado de acordo com procedimentos descritos na literatura [16,17]. A reação de copolimerização foi realizada em um reator Buchi de 250 mL. O reator foi carregado com o macromônmero e purgado com ciclos de vácuo e argônio. Após, sob baixa pressão de etileno, foram adicionados o solvente e a solução de catalisador. Finalmente a pressão de etileno foi ajustada para a estabelecida para o teste. O copolímero resultante foi precipitado três vezes em metanol acidificado e seco sob vácuo.

#### Caracterizações

As massas molares dos polímeros obtidos foram determinadas por SEC (cromatografia de exclusão de tamanho) a temperatura ambiente com um cromatógrafo Waters equipado de 5 colunas PL gel, amostrador automático Waters WISP 717, detector refratométrico diferencial Shimadzu RID 6A, detector UV Beckman 147 ( $\lambda = 254$  nm) e detector de espalhamento de luz multiângulo Wyatt DAWN DSP (laser a  $\lambda = 632,8$  nm). Os padrões utilizados foram de poliestireno linear.

O teor de funcionalização dos macromônmeros foi determinado pelo método de Johnson e Fletcher (titulação com acetato de mercúrio) [18].

Os espectros de  $^1\text{H}$  RMN foram obtidos num equipamento Bruker AC200.

### Resultados e Discussão

#### Síntese dos macromônmeros de poliestireno contendo as funções $\omega$ -alil, $\omega$ -undecenil e $\omega$ -vinilbenzil

Diferentes macromônmeros (figura 1) foram sintetizados através da terminação da reação de polimerização aniônica pela adição de brometo de alila, 11-bromo-1-undeceno e cloreto de 4-vinilbenzil, após adição prévia de DPE [5,14,15]. Na tabela 1 estão apresentados os resultados de caracterização destes macromônmeros.

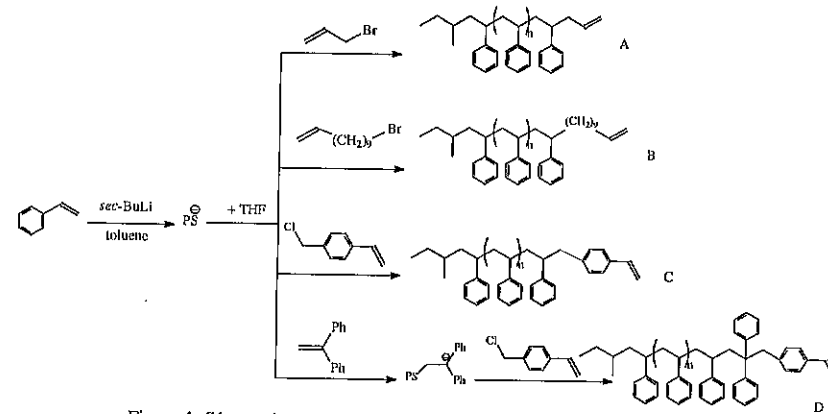


Figura 1: Síntese de macromônmeros de poliestireno  $\omega$ -funcionalizados

Tabela 1. Características moleculares dos macromônmeros de poliestireno  $\omega$ -funcionalizados preparados por polimerização aniônica

Teste	'Tipo de funcionalidade'	$M_{n,SEC}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$M_{n,SEC}^{11}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$M_w/M_n$	Rend. de funcionalização <sup>a</sup> (%)
1	A	6000	6200	1,09	98
2	A	1100	1160	1,06	98
3	B	1600	1660	1,05	97
4	B	12000	12100	1,03	98
5	C	1100	1125	1,05	95
6	D	1100	1100	1,05	98
7	D	10000	10500	1,05	92

a) Segundo a figura 1  
b) Determinado por SEC  
c) Determinado pela reação de Johnson and Fletcher ( $\pm 5\%$ )

#### Homopolimerização do macromônmero $\omega$ -alil poliestireno

Num trabalho anterior nós havíamos demonstrado que macromônmeros  $\omega$ -alil poliestireno podem ser homopolimerizados em presença de CpTiCl<sub>3</sub>/MAO e CpZrCl<sub>2</sub>/MAO. Os melhores resultados foram obtidos com o titanoceno mesmo a baixas concentrações de macromônmero (5%) [19].

Tsukahara mostrou que, em homopolimerização radicalar de macromônmeros, o grau de polimerização estava relacionado com a concentração de macromônmero [5]. Como consequência, no presente trabalho, foram utilizadas altas concentrações de macromônmeros (15%) para estudo da influência de várias condições reacionais (tipo de sistema catalítico, natureza da funcionalidade polimerizável e da massa

molar do macromônmero) sobre a conversão e as características dos polímeros resultantes.

Inicialmente foi verificada a influência da razão Al/Ti e os resultados estão apresentados na tabela 2.

Tabela 2. Influência da razão Al/Ti na homopolimerização do macromônmero  $\omega$ -vinilbenzil poliestireno ( $M_n = 1100$  g/mol) com CpTiCl<sub>3</sub>/MAO.

Teste	Al/Ti	Rend. (%)	$M_n^{11}$ (g.mol <sup>-1</sup> ) (peso-%)
1	500	28	6600 (60)
			4200 (30)
2	1000	48	6500 (55)
			4300 (35)
3	2000	61	6000 (50)
			3800 (30)
			2200 (20)

Condições de reação: 24 h, T: 55°C, CpTiCl<sub>3</sub> = 10  $\mu$ mol, em tolueno.

a) Contra padrões de poliestireno linear e determinado por decorvolução

Os rendimentos de homopolimerização aumentam com o incremento da razão Al/Ti, na faixa de trabalho aqui empregada. Estes rendimentos crescem com a

concentração de macromônmeros, quando comparamos com estudos anteriores, em condições mais diluídas [19]. A massa molar aparente (determinada por SEC) diminui com o aumento da razão Al/Ti, provavelmente devido às reações de transferência sobre o alumínio, incrementadas a altas concentrações de MAO [13]. O cromatograma de SEC apresentado na figura 2 mostra, para o material não purificado (que contém o pico característico do macromônmero não polimerizado), a formação de polimacromônmero. O cromatograma do material purificado (o macromônmero não polimerizado pode ser eliminado quantitativamente) confirma esta afirmação

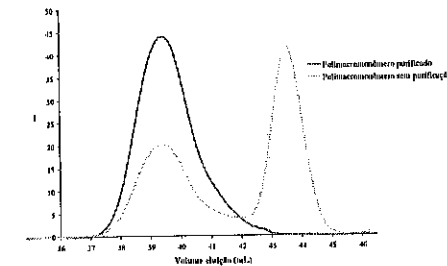


Figura 2: Diagrama SEC do poliestireno  $\omega$ -vinilbenzil em função do tempo de reação com macromônmero residual e após purificação ( $M_n = 1100$  g.mol<sup>-1</sup>, quantidade de macromônmero = 1g, T=55°C, CpTiCl<sub>3</sub>=10 $\mu$ mol, [Al]/[Ti]=1000, tolueno 10 mL).

Os experimentos seguintes foram realizados a uma razão Al/Ti de 1000, na qual se tem melhor compromisso entre rendimento e massa molar.

Numa segunda etapa foi avaliada a influência da concentração de CpTiCl<sub>3</sub> na homopolimerização do macromônmero  $\omega$ -vinilbenzil poliestireno (tabela 3).

Tabela 3. Influência da concentração de CpTiCl<sub>3</sub> na homopolimerização do macromônmero  $\omega$ -vinilbenzil poliestireno

Teste <sup>a</sup>	CpTiCl <sub>3</sub> ( $\mu$ mol)	$M_{n,SEC}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$M_w^{11}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$DP_n$	Rend. (%)
5	1	4900	12600	11	7
6	5	4270	11200	10	33
7	10	4150	10500	9	48
8	15	3700	8100	7	53
9	1	9400	23600	23	11

10	10	7600	15800	15	62
11 <sup>a</sup>	10	9050	19700	17	8

Condições de reação: 24h, Al/Ti: 1000, T=55°C, em tolueno.  
a) Testes 5-8: macromônmero com DPE antes do grupo vinilbenzil ( $M_n = 1100$  g.mol<sup>-1</sup>); testes 9-11: macromônmero sem DPE ( $M_n = 1125$  g.mol<sup>-1</sup>)  
b) Determinado por espalhamento de luz  
c) T=0°C

Como esperado para polímeros com estruturas em pente (comb-like), as massas molares determinadas por SEC, com calibração de poliestireno linear, são menores que as determinadas por espalhamento de luz.

Com o aumento da concentração do catalisador observa-se uma diminuição nos valores de massa molar. Isto pode ser explicado pela menor frequência das reações de transferência para o alumínio, pois com a diminuição da concentração de catalisador há uma diminuição na concentração de cocatalisador presente (Testes realizados com Al/Ti = 1000).

O rendimento de homopolimerização aumenta com o aumento da concentração de catalisador. Homopolimerizações realizadas a 0°C (amostra 11) mostram baixas conversões e altas massas molares [12].

Para incrementar a possibilidade de acesso da funcionalidade polimerizável do macromônmero, ao sítio catalítico, foram sintetizados macromônmeros sem adição intermediária de DPE. Estes foram testados em homopolimerização (testes 9 a 11). Os resultados comprovam a influência desta acessibilidade: os macromônmeros sem DPE (com funcionalidade menos impedida) conduziram à formação de homomacromônmeros com maior rendimento e maior massa molar.

A influência do tempo de reação, na conversão e na massa molar, também foi avaliada e os resultados são apresentados na figura 3.

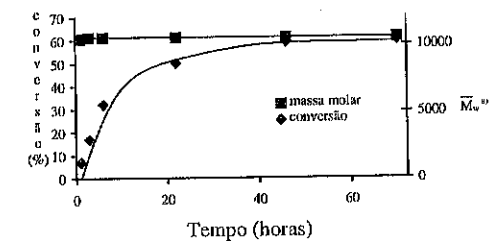


Figura 3: Conversão do  $\omega$ -vinilbenzil poliestireno em função do tempo de reação

Condições de reação: CpTiCl<sub>3</sub>=10 $\mu$ mol, [Al]/[Ti]=1000, T=55°C, em tolueno.

a) Determinado por espalhamento de luz

O rendimento de homopolimerização aumenta nas primeiras 40 horas e após mantém-se constante, em torno de 60% (figuras 3 e 4).

A massa molar, medida por espalhamento de luz, mantém-se praticamente constante ao longo do tempo estudado, conforme pode ser observado na figura 5.

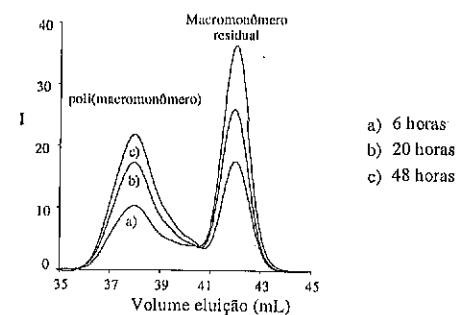


Figura 4: Evolução dos diagramas SEC para o ω-vinilbenzil poliestireno em função do tempo de reação. Condições de reação:  $CpTiCl_3=10\mu mol$ ,  $[Al]/[Ti]=1000$ ,  $T=55^\circ C$ , em tolueno

A homopolimerização dos macromonômeros ω-álil e ω-undecenil poliestireno foram testadas em presença de  $CpTiCl_3/MAO$  e somente espécies diméricas foram obtidas. A homopolimerização destes macromonômeros na presença do catalisador de paládio  $[(ArN=C(Me)-C(Me)=NAr)Pd(CH_2)_3(COOMe)]^+BAr'_4^-$  (VERSIPOL<sup>TM</sup>) ( $Ar=2,6-iPr_2-C_6H_3$  e  $Ar'=3,5-(CF_3)_2-C_6H_3$ ) [22], não mostrou resultados positivos.

#### Copolimerização entre o etileno e os macromonômeros ω-álil e ω-undecenil poliestireno

Na tabela 4 estão apresentados os resultados da copolimerização do etileno com os macromonômeros ω-álil e ω-undecenil poliestireno, empregando o catalisador catiônico de paládio  $[(ArN=C(Me)-C(Me)=NAr)Pd(CH_2)_3(COOMe)]^+BAr'_4^-$  (VERSIPOL<sup>TM</sup>) ( $Ar=2,6-iPr_2-C_6H_3$  e  $Ar'=3,5-(CF_3)_2-C_6H_3$ ). Os produtos de reação foram caracterizados por SEC com detecção UV (figura 5), demonstrando a incorporação de macromonômeros na cadeia etilênica. Esta incorporação foi confirmada por FTIR e <sup>1</sup>H RMN.

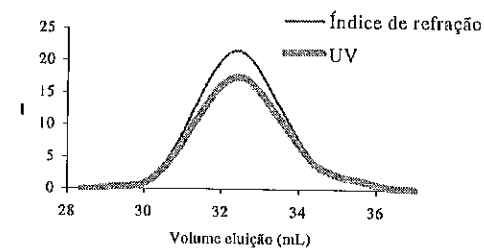


Figura 5: Diagrama SEC do copolímero poli(etileno-g-stireno)

No caso de ω-undecenil poliestireno houve um aumento do teor de incorporação, se comparada à incorporação observada no caso do ω-álil poliestireno. Como esperado, um espaçador maior entre a funcionalidade e as unidades estireno proporcionam um melhor acesso aos sítios catalíticos.

Para os dois macromonômeros o teor de incorporação decresce com o aumento da pressão de etileno enquanto a massa molar do copolímero aumenta.

#### Conclusões

Neste trabalho foram examinadas a homopolimerização e a copolimerização de macromonômeros ω-álil, ω-undecenil e ω-vinilbenzil poliestirenos. A homopolimerização em presença de  $CpTiCl_3/MAO$  permite obter polímeros ramificados altamente compactos. O grau de polimerização depende das condições de reação. As maiores massas molares são obtidas a baixas temperaturas e baixas concentrações de catalisador e cocatalisador.

O catalisador de paládio permitiu a incorporação de macromonômeros à cadeia etilênica. A introdução de espaçadores alquila, no caso do ω-undecenil em comparação com o ω-álil, aumenta a incorporação de macromonômero.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNRS pelo apoio financeiro, A. Rameau e R. Meens pelas caracterizações SEC e S.P.M. agradece a CAPES pela bolsa de doutorado.

#### Referências Bibliográficas

- [1] Y. Ederle, F. Isel, S. Grutke, P. J. Lutz, *Macromol. Symp.* 1998, 132, 97.
- [2] S. W. Ryu, A. Hirao, *Macromol. Chem. Phys.* 2001, 202, 1727.

Tabela 4. Copolimerização entre o etileno e os macromonômeros ω-álil e ω-undecenil poliestireno com o catalisador de paládio.

$M_n$ Macromonômero (g.mol <sup>-1</sup> )	$P_{inc}$ (bar)	$M_n^o$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$M_w/M_n^o$	Massa de copolímero (g)	Conversão do macromonômero (%)	Nº de ramificações por cadeia	Conteúdo de macromonômero <sup>a</sup> (peso-%)
2200 <sup>a</sup>	0,2	15000	1,5	0,30	0,6	<1	2,0
1200 <sup>a</sup>	0,5	60000	1,6	0,80	1,8	~1	2,3
1600 <sup>b</sup>	0,2	56000	1,6	0,46	6,3	~5	13,6
1600 <sup>b</sup>	0,5	113000	1,6	1,02	7,7	~5	7,6
1600 <sup>b</sup>	1,0	158000	1,6	1,40	7,6	~6	5,4

Condições de reação: 24 horas, macromonômero = 1g, T = 25°C, em 30 mL de tolueno

- macromonômero ω-álil poliestireno
- macromonômero ω-undecenil poliestireno
- Determinado por espalhamento de luz
- Determinado por SEC
- Determinado por <sup>1</sup>H NMR

- [3] R. Asami, "Preprints IUPAC Symposium on Macromolecules", Amherst 1982, p. 71.
- [4] T. Otsu, K. Yamashita, K. Tsuda, *Macromolecules* 1986, 19, 2219.
- [5] Y. Tsukahara, K. Mizuno, A. Segawa, Y. Yamashita, *Macromolecules* 1989, 22, 1546.
- [6] Y. Tsukahara, K. Tsutsumi, Y. Yamashita, S. Shimada, *Macromolecules* 1990, 23, 5201.
- [7] H. Shinoda, P. J. Miller, K. Matyaszewski, *Macromolecules* 2001, 34, 3186.
- [8] V. Heroguez, Y. Gnanou, M. Fontanille, *Macromolecules* 1997, 30, 4792.
- [9] K. Nomura, S. Takahashi, Y. Imanishi, *Macromolecules* 2001, 34, 4712.
- [10] T. Shiono, Y. Moriki, K. Soga, *Macromol. Symp.* 1995, 97, 161.
- [11] O. Henschke, A. Neubauer, M. Arnold, *Macromolecules* 1997, 30, 8097.
- [12] T. Fonagy, U. Schulze, B. Ivan, J. Pionteck, "International Symposium on Ionic Polymerization", Heraklion 2001.
- [13] K. Senoo, K. Endo, *Macromol. Rapid Commun.* 2000, 21, 1244.
- [14] Y. Gnanou, P. J. Lutz, *Makromol. Chem.* 1989, 190, 577.

- [15] K. Senoo, K. Endo, *Polymer* 1999, 40, 5977.
- [16] H. tom Dieck, M. Svoboda, T. Greiser, *Naturforsch.* 1981, 36b, 823.
- [17] J. M. Kliegman, R. K. Barnes, *J. Org. Chem.* 1970, 35, 3140.
- [18] J. B. Johnson, J. P. Fletcher, *Anal. Chem.* 1959, 31, 1663.
- [19] F. Breitling, J.-F. Lahitte, F. Peruch, S. Plentz Meneghetti, F. Isel, P. J. Lutz, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* 2000, 41, 1889.
- [20] N. Ishihara, M. Kuramoto, M. Uoi, *Macromolecules* 1988, 21, 3356.
- [21] N. Tomotsu, N. Ishihara, T. H. Newman, M. T. Malanga, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1998, 128, 167.
- [22] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 6414.
- [23] P. Longo, A. Grassi, L. Oliva, *Makromol. Chem.* 1990, 191, 2387.
- [24] M. Kakugo, T. Miyatake, K. Mizumura, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1990, 56, 517.
- [25] Eur. Pat. 416815 (1991), Dow Chemical Co., invs.: J. C. Stevens, F. J. Timmers, D. R. Wilson, G. F. Schmidt, R. K. Rosen, G. W. Knight.



## Avaliação do efeito do tipo e do teor de alquilalumínio utilizado como cocatalisador na homopolimerização do propileno com catalisador metalloceno suportado *in-situ* nas propriedades dos polímeros obtidos.

Fernando C. Franceschini<sup>1</sup>, Tatiana T. da R. Tavares<sup>1</sup>, Paula P. Greco<sup>1</sup>, João H. Z. dos Santos<sup>2</sup>, Griselda B. Galland<sup>2</sup>, João B. P. Soares<sup>3</sup>.

1. Ipiranga Petroquímica S.A., Divisão de Produto, Departamento de Desenvolvimento de Produto, Pólo Petroquímico do Sul, BR 386 Rodovia Tabat Canoas, km 419, Caixa Postal 08, CEP 95853-000, Triunfo - RS - Brasil - \*fernando@ipiranga.com.br
2. Instituto de Química da UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, CEP 91501-970, Porto Alegre - Brasil.
3. Institute for Polymer Research, Department of Chemical Engineering, University of Waterloo, 200 University Avenue West, Waterloo, Ontario, Canada N2L3G1

### Resumo-Abstract

Nesse estudo, foram realizadas homopolimerizações de propileno com o catalisador  $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$  suportado em sílica modificada com MAO (SMAO) pela técnica de imobilização *in-situ* na presença de um alquilalumínio. Foi avaliado o efeito do tipo e do teor do alquilalumínio sobre as propriedades do polipropileno (PP) obtido. Os alquilaluminos empregados foram TEA (triethylalumínio), IPRA (isoprenilalumínio) e TIBA (triisobutilalumínio). Os polímeros resultantes foram caracterizados por GPC, DSC e RMN-<sup>13</sup>C. A massa molar do PP variou em função do tipo de alquilalumínio empregado na ordem TIBA>IPRA>TEA>sem alquilalumínio. Os polímeros obtidos por imobilização *in-situ* apresentaram menor cristalinidade e temperatura de fusão que os obtidos na polimerização homogênea. A isotaticidade não variou com as condições de polimerização.

Propylene homopolymerizations were carried out with  $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$  (catalyst), MAO modified silica - SMAO (support), and an alkylaluminum (cocatalyst) using the *in-situ* immobilization technique. The effect of the type and the amount of alkylaluminum on propylene polymerization was evaluated using TEA (triethylaluminum), IPRA (isoprenylaluminum) and TIBA (triisobutylaluminum). The polymers were analyzed by GPC, DSC, and <sup>13</sup>C-NMR. The polypropylene molecular weight changed according to the alkylaluminum used, and the following order was observed TIBA>IPRA>TEA>none. The polymers obtained with *in-situ* supported catalyst had lower crystallinity and melting point than the PP obtained by homogeneous polymerization. The isotacticity was not affected by the polymerization conditions.

### Introdução

Desde a descoberta na década de 80 do sistema catalítico metalloceno/MAO ativo para polimerização de olefinas, muito investimento têm sido feito, buscando novas rotas de heterogeneização desses catalisadores por vários motivos: diminuir a quantidade de cocatalisador MAO que, além de ter um custo elevado, deixa alto teor de alumínio no polímero, sendo necessária a sua eliminação após a polimerização, melhorar a morfologia

do polímero formado e, principalmente, permitir a sua utilização nas plantas industriais existentes. Entretanto, os processos de heterogeneização desses sistemas são patenteados<sup>(1)</sup> e geralmente seguem metodologias complexas e demoradas<sup>(2,3)</sup>.

Uma alternativa para superar a complexidade de preparação dos catalisadores suportados pelos métodos convencionais é a imobilização *in-situ*, a qual se baseia na adição da solução catalítica ao suporte, dentro do

reator, conforme descrito na literatura na polimerização de etileno com catalisadores metallocênicos<sup>(4,5)</sup>.

Como cocatalisador, emprega-se um alquilalumínio tal como trimetilalumínio (TMA), trietilalumínio (TEA), triisobutilalumínio (TIBA) etc., cuja função no sistema catalítico não está completamente esclarecida, apresentando influência sobre a atividade catalítica, a massa molar, a estereoregularidade e a incorporação de comonômero<sup>(6)</sup>.

Em trabalho anterior<sup>(10)</sup>, avaliou-se a possibilidade de polimerização de propeno com o catalisador  $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$  suportado *in-situ*, assim como o tipo e o teor de alquilalumínio mais adequado, tendo sido utilizado como suporte SMAO (MAO suportado em sílica).

Neste trabalho, avaliou-se o efeito do tipo e do teor de alquilalumínio, utilizado como cocatalisador na polimerização do propeno, sobre as propriedades dos polímeros obtidos.

### Experimental

O catalisador  $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$  (nome comercial Euren 5037) e o MAO suportado em sílica SMAO (23% Al) foram adquiridos da Witco. TEA (triethylalumínio), IPRA (isoprenilalumínio) e TIBA (triisobutilalumínio) - todos provenientes da Akzo - foram utilizados sem purificação. Hexano e tolueno utilizados como meio de reação e para solubilização do catalisador, respectivamente, foram adquiridos da Merck e antes do uso foram secos sob refluxo com sódio metálico e benzofenona e destilados sob atmosfera de nitrogênio.

As reações foram realizadas em reator de bancada de aço inox de 1,5 L e todos os reagentes foram manipulados utilizando a técnica de Schlenk. O procedimento utilizado nas polimerizações iniciou com a adição do SMAO ( $Al/Zr = 500$ ) diretamente ao reator, sob leve fluxo de nitrogênio; a seguir foi adicionado 0,75 L de hexano, 10 mL de solução catalítica ( $10^{-3}$  mols - 0,00448 g) e a quantidade estipulada de alquilalumínio.

Após atingir a temperatura de 60°C, o reator foi pressurizado com 6,0 bar de propeno, durante 1 hora. O polímero resultante foi precipitado com etanol acidificado (HCl 1%), lavado com água e etanol e seco em estufa à vácuo a 90°C por 2 horas.

Todas as reações foram realizadas em duplicata (no mínimo) e os resultados apresentados a seguir representam a média obtida em cada condição.

As análises de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC), para determinação da cristalinidade e da temperatura de fusão (Tf), foram realizadas no equipamento da TA Instruments, modelo 2920, com velocidade de aquecimento de 10°C/min, na faixa de 30 a 220°C, sob atmosfera de nitrogênio. Somente os resultados da segunda corrida de aquecimento foram empregados.

As massas molares foram determinadas no cromatógrafo de permeação em gel (GPC) modelo 150 C da Waters equipado com 4 colunas GMHXL-HT (TosoHaas), calibrado com 18 padrões de poliestireno e 3 de polietileno, a 138°C, utilizando 1,2,4-triclorobenzeno como solvente. As deconvoluções das curvas de distribuição de massa molar (GPC) dos polímeros obtidos foram realizadas utilizando uma planilha de Excel.

A microestrutura do polímero foi determinada por RMN-<sup>13</sup>C no equipamento Varian Inova 300, a 75 MHz e 135°C. As amostras foram preparadas em soluções de *o*-diclorobenzeno (ODCB) e benzeno-*d*<sub>6</sub> (20% v/v) em tubos de 5 mm.

### Resultados e Discussão

Os resultados das análises dos polipropilenos obtidos são fornecidos na tabela 1.

Como era esperado, em todas as polimerizações realizadas via imobilização *in-situ* a atividade catalítica foi inferior a do sistema homogêneo.

O tipo de alquilalumínio utilizado não influenciou significativamente a atividade catalítica, entretanto IPRA parece ser o alquilalumínio mais efetivo. Para todos os sistemas (TEA, IPRA e TIBA), houve decréscimo na atividade catalítica quando maiores concentrações de alquilalumínio foram empregadas.

Os polímeros obtidos via imobilização *in-situ* apresentaram, conforme dados de DSC, menor cristalinidade e tendência de menor temperatura de fusão.

Os resultados de RMN-<sup>13</sup>C mostraram que os polímeros obtidos com catalisador suportado apresentam alta isotaticidade (percentual de díades isotáticas > 90%) sendo similar a do PP obtido com o sistema homogêneo, indicando que a taticidade não é afetada pela imobilização do catalisador.

Com exceção dos polímeros produzidos com TEA em teor  $\geq 5,0$  mmol, todos os demais apresentaram massa molar maior que a do PP obtido na polimerização homogênea.

Com a utilização de TEA como cocatalisador, o aumento do teor de alquilalumínio causou diminuição da massa molar. Por outro lado, com TIBA e com IPRA o aumento do teor de cocatalisador ocasionou aumento da massa molar. Este resultado pode indicar que a reação de terminação de cadeia por transferência para o alquilalumínio seja mais relevante na presença de TEA e não tão efetiva quando TIBA e IPRA são empregados<sup>(11)</sup>.

Para uma mesma quantidade de cocatalisador nota-se variação na massa molar em função do alquilalumínio empregado. A massa molar dos polímeros obtidos com catalisador suportado *in-situ* aumentou na ordem TIBA > IPRA > TEA. Este comportamento era esperado, pois, segundo Michiels<sup>(12)</sup>, os ligantes volumosos do composto

Tabela 1. Resultados das análises realizadas.

Cocatalisador	Atividade	T <sub>r</sub>	χ	Mn	Mw	Mw/Mn
tipo	teor (mmol)	(kg PP/g cat.h)	(°C)	(kg/mol)	(kg/mol)	
polimerização homogênea <sup>a)</sup>	5,4	142	53	16	34	2,1
TEA	0,7	0,3	142	22	45	2,1
	2,5	0,4	141	20	42	2,1
	5,0	0,3	140	16	30	1,9
	10	0,1	140	14	26	1,8
TIBA	0,4	0,4	140	24	58	2,4
	0,7	0,5	139	24	53	2,2
	1,3	0,4	140	28	62	2,2
	2,5	0,6	141	30	63	2,1
	5,0	0,2	140	33	68	2,1
IPRA	10	0,2	141	34	69	2,0
	1,3	0,8	141	22	47	2,2
	5,0	0,2	139	28	61	2,2

a) Sem adição de alquilalumínio. Cocatalisador MAO. Relação Al/Zr = 500

alquilalumínio podem reduzir a terminação por transferência de cadeia para o alumínio causando aumento da massa molar. Esses resultados são boa evidência de que o cocatalisador além de capturar impurezas também possa apresentar influência sobre o sítio ativo.

A polidispersidade dos polímeros obtidos na presença de TEA e de TIBA diminuiu com o aumento do teor de alquilalumínio. Na presença de IPRA este efeito não foi observado, mas deve-se salientar que com este cocatalisador foram avaliados apenas dois teores.

Para estimar o número de sítios ativos presentes e o efeito do alquilalumínio sobre o polímero formado em cada sítio, foi realizada a deconvolução da curva de distribuição de massa molar (GPC) de cada polímero<sup>(13)</sup>. Em quase todos os casos verificou-se a formação de 3 picos nas deconvoluções, indicando a possível existência de 3 sítios ativos. Para exemplificar, as figuras 1 e 2 mostram as deconvoluções dos polímeros obtidos com TEA e TIBA com adição de 2,5mmol de cocatalisador. Os números I, II e III indicam o sítio ativo correspondente.

Comparando os resultados obtidos com TEA e TIBA, onde se tem o maior número de resultados, observa-se que, para o mesmo teor de alquilalumínio, com TEA há formação de maior quantidade de polímero de baixa massa molar (sítio I), enquanto com TIBA há formação de maior quantidade de polímero de alta massa molar (sítio III), o que pode indicar que com TEA há desativação seletiva do sítio III (tabela 2).

A massa molar do polímero formado em cada sítio nas polimerizações realizadas via imobilização *in-situ*, independente do tipo e teor de alquilalumínio empregado, é sempre maior que a do PP obtido em cada sítio na polimerização homogênea. Além disto, observa-se que com o aumento da concentração do alquilalumínio há diminuição da massa molar do polímero formado em todos os sítios ativos até o teor de cocatalisador de

aproximadamente 2,5mmol. Acima deste teor, observa-se aumento da massa molar.

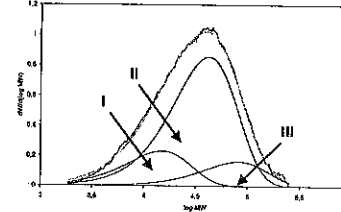


Figura 1. Deconvolução da curva de distribuição de massa molar para o polímero obtido utilizando TEA-2,5mmol.

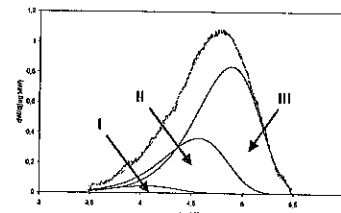


Figura 2. Deconvolução da curva de distribuição de massa molar para o polímero obtido utilizando TIBA-2,5mmol.

O inverso da massa molar (1/Mn) é proporcional a razão entre as constantes de transferência de cadeia e de propagação de cadeia (τ) e pode ser expresso como<sup>(14,15)</sup>:

$$\frac{1}{Mn} = \tau = \frac{k_m}{k_p} + \frac{k_\beta}{k_p[M]} + \frac{k_{Al}[Al]}{k_p[M]} + \frac{k_{H_2}[H_2]}{k_p[M]}$$

Tabela 2. Valores de Mn e proporção de cada pico obtido na deconvolução das curvas de GPC dos polímeros produzidos com TEA e TIBA.

Cocatalisador	Tipo	teor (mmol)	Pico/sítio I		Pico/sítio II		Pico/sítio III	
			Mn (kg/mol)	(%)	Mn (kg/mol)	(%)	Mn (kg/mol)	(%)
Polimerização homogênea			6,1	10	15	51	22	39
	TEA	0,7	8,6	16	23	78	57	6
		2,5	7,4	18	21	69	41	13
		5,0	9,7	44	20	56	-	-
TIBA	10	9,7	74	22	26	-	-	
	0,7	9,6	19	23	52	42	29	
	2,5	5,7	4	18	29	38	67	
TIBA	5,0	9,8	11	32	63	47	26	
	10	11	8	33	84	70	8	

diferente em função do alquilalumínio empregado, conforme pode-se verificar nas figuras 5 e 6.

onde:

$k_m$  = constante de transferência de cadeia para o monômero

$k_\beta$  = constante de transferência de cadeia espontânea (eliminação de hidrogênio β)

$k_{Al}$  = constante de transferência de cadeia para o alquilalumínio

$k_{H_2}$  = constante de transferência de cadeia para o hidrogênio

$k_p$  = constante de propagação de cadeia

[M] = concentração de monômero

[Al] = concentração de cocatalisador

[H<sub>2</sub>] = concentração de hidrogênio

Como, nos experimentos realizados, a concentração de monômero e de hidrogênio foram mantidas constantes, como aproximação a equação anterior pode ser simplificada obtendo-se:

$$\frac{1}{Mn} = k' + \frac{k_{Al}[Al]}{k_p[M]} = k' + k''[Al]$$

É importante salientar-se que essa simplificação assume que a constante de propagação de cadeia,  $k_p$ , é independente da concentração de cocatalisador. Essa hipótese não pode ser comprovada com os dados apresentados nesse estudo e pode explicar, em parte, os desvios observados entre o modelo matemático e os dados experimentais que serão discutidos abaixo.

Ou seja, o inverso do Mn do polímero gerado em cada sítio ativo deveria ser diretamente proporcional à concentração de alquilalumínio.

Tanto com TEA quanto com TIBA, observa-se que até o teor de 2,5 mmol de alquilalumínio 1/Mn aumenta com o aumento do teor de TEA ou TIBA. Entretanto, após este teor, há diminuição de 1/Mn (figuras 3 e 4).

Apesar do comportamento semelhante apresentado pelos 3 sítios ativos na presença de TEA e de TIBA, a variação de 1/Mn do polímero total (formado pelos 3 sítios ativos) com o aumento do teor de cocatalisador foi

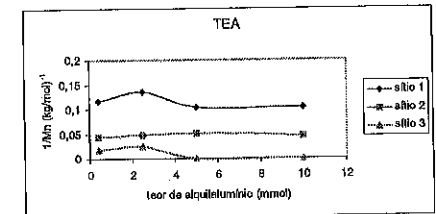


Figura 3. Variação de 1/Mn em relação ao teor de TEA em cada sítio ativo.

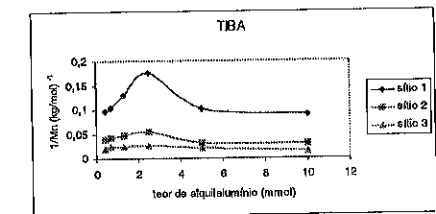


Figura 4. Variação de 1/Mn em relação ao teor de TIBA em cada sítio ativo.

Enquanto com TEA 1/Mn apresentou relação direta com o teor de alquilalumínio,

$$\frac{1}{Mn} = k' + k'' \cdot TEA$$

com TIBA 1/Mn mostrou-se proporcional ao inverso da raiz quadrada do teor de alquilalumínio

$$\frac{1}{Mn} = k''' + \frac{k''''}{\sqrt{TIBA}}$$

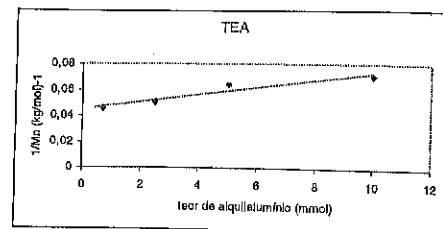


Figura 5. Variação de  $1/M_n$  em relação ao teor de TEA.

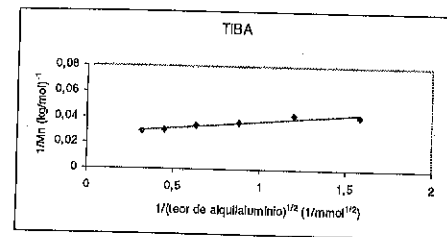


Figura 6. Variação de  $1/M_n$  em relação ao teor de TIBA.

#### Conclusões

Em relação ao PP obtido por polimerização homogênea, o PP produzido com catalisador metaloceno suportado *in-situ* na presença de TEA, TIBA ou IPRA apresentou menor atividade catalítica, cristalinidade e temperatura de fusão, isotaticidade semelhante e massa molar maior (com exceção das polimerizações com TEA  $\geq 5,0$  mmol).

O aumento do teor de TEA até cerca de 2,5 mmol no meio reacional causou diminuição da massa molar. Por outro lado, com TIBA e com IPRA o aumento do teor de cocatalisador ocasionou aumento da massa molar. Este resultado pode indicar que ocorram mais reações de transferência de cadeia na presença de TEA do que quando é adicionado TIBA ou IPRA como cocatalisador.

A massa molar do PP variou em função do tipo de alquilalumínio empregado na ordem TIBA > IPRA > TEA > sem alquilalumínio, o que pode indicar que o tamanho do grupo alquila possa reduzir as reações de transferência de cadeia para o alquilalumínio, causando aumento da massa molar.

A polidispersidade diminuiu com o aumento de TEA e TIBA. Na presença de IPRA não foi constatada alteração da polidispersidade, talvez porque apenas dois teores deste cocatalisador foram avaliados.

Com base na deconvolução das curvas de GPC, constatou-se a presença de 3 picos, indicando a existência de 3 tipos de sítios ativos. A exceção foi na polimerização realizada com teor de TEA  $\geq 5,0$  mmol, onde foram constatados apenas 2 tipos de sítio.

A massa molar do polímero formado em cada sítio ativo na polimerização com catalisador suportado *in-situ* foi sempre maior que a do polímero formado nos 3 sítios do catalisador na polimerização homogênea.

Para um mesmo teor de TEA ou TIBA, ocorreu maior formação de polímero com menor massa molar (formado no sítio I) com TEA e maior formação de polímero com maior massa molar (formado no sítio III) com TIBA.

#### Agradecimentos

Ao CNPq-Rhae, pelas bolsas DTI concedidas.

#### Referências Bibliográficas

1. W. Kaminsky *J. Chem. Soc.* **1998**, 980, 1413.
2. K. Soga; et al *Macromol. Symp.* **1995**, 97, 53.
3. C. Janiak; B. Rieger *Angew Makromol. Chem.* **1994**, 47, 215.
4. K.J. Chu; C.L.P. Shan; J.B.P. Soares; A. Penlidis *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 2372.
5. K.J. Chu; J.B.P. Soares; A. Penlidis *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 340.
6. K.J. Chu; J.B.P. Soares; A. Penlidis *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 552.
7. K.J. Chu; J.B.P. Soares; A. Penlidis *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 462.
8. K.J. Chu; J.B.P. Soares; A. Penlidis *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 1803.
9. C.L.P. Shan; K.J. Chu; J.B.P. Soares; A. Penlidis *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 2195.
10. F.C. Franceschini; T.T.R. Tavares; P.P. Greco; D. Bianchini; F.C. Stedile; G.B. Galland; J.H.Z. Santos; J.B.P. Soares *J. Mol. Catal. A: Chem.* (enviado para publicação em 2002).
11. N. Naga; K. Mizunuma *Polymer* **1998**, 39, 5059.
12. W. Michiels; A. Muñoz-Escalona *Macromol. Symp.* **1995**, 97, 171.
13. J.B.P. Soares; A.E. Hamielec *Polymer* **1995**, 36, 2257.
14. Y.V. Kissin in *Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization: Catalysts for a New Millennium*, R. Blom, et alii Ed.; Springer, Berlin, **2001**, 217-228.
15. J.D. Kim; J.B.P. Soares; G.L. Rempel *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1999**, 37, 331.



## Efeito do teor de catalisador $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$ imobilizado sobre SMAO na atividade catalítica e nas propriedades do PE obtido.

Fernando C. Franceschini<sup>1</sup>, Daniela Bianchini<sup>1,2</sup>, Tatiana T. da R. Tavares<sup>1</sup>, Griselda B. Galland<sup>2</sup>, Fernanda C. Stedile<sup>2</sup>, João H. Z. dos Santos<sup>2</sup>, Maria do Carmo Alves<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ipiranga Petroquímica S.A., Divisão de Produto, Departamento de Desenvolvimento de Produto, Pólo Petroquímico do Sul, BR 386 Rodovia Tabaf Canoas, km 419, Caixa Postal 08, CEP 95853-000, Triunfo - RS - Brasil - \*fernando@ipiranga.com.br

<sup>2</sup> Instituto de Química da UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, CEP 91501-970, Porto Alegre - Brasil.

#### Resumo-Abstract

O catalisador  $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$  foi imobilizado sobre sílica comercial modificada com MAO (SMAO). Os sistemas catalíticos suportados foram caracterizados por RBS e EXAFS e avaliados em polimerizações de etileno. Os melhores resultados foram observados para catalisadores contendo menores teores (0,1 % Zr/SMAO) do zirconoceno imobilizado. Os polímeros resultantes foram caracterizados por GPC e DSC. As curvas de distribuição de massa molar foram submetidas a deconvolução e diferentes espécies poliméricas foram observadas.

The catalyst  $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$  was immobilized onto commercial MAO-modified silica (SMAO). The supported catalyst systems were characterized by RBS and EXAFS and evaluated in ethylene polymerization. The best results were observed for catalysts containing lower zirconocene content (0.1 wt.-% Zr/SMAO) immobilized. The resulting polymers were characterized by GPC and DSC. The molecular weight distribution curves were submitted to deconvolution process and different polymeric species were observed.

#### Introdução

Os catalisadores Ziegler-Natta normalmente empregados produzem polímeros com distribuição de massa molar larga, devido aos inúmeros sítios ativos que são gerados a partir do precursor catalítico. A utilização de catalisadores metalocênicos, conhecidos como *single-site catalysts*, representa um avanço na síntese de poliolefinas, pois estes catalisadores conferem características singulares aos polímeros.<sup>(1)</sup> A maioria das plantas industriais atualmente existentes utilizam processo fase gás, *bulk* ou suspensão, sendo os catalisadores empregados do tipo Ziegler-Natta heterogêneo. A utilização de catalisadores metalocênicos solúveis impossibilita a produção dos polímeros em escala industrial, tornando indispensável a suportação dos mesmos para que possam ser empregados em processos que se encontram em operação atualmente em plantas industriais.<sup>(2)</sup> A imobilização diretamente sobre o suporte

ou sobre o suporte previamente funcionalizado constitui uma alternativa para a utilização dos catalisadores metalocênicos.

Nesse trabalho, foi determinada a isoterma de adsorção do catalisador  $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$  imobilizado sobre sílica modificada com metilaluminoxano (MAO) (23 % Al/SiO<sub>2</sub>) e os sistemas suportados foram avaliados na polimerização de etileno.

#### Experimental

##### Imobilização do $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$ sobre SMAO

Diferentes teores de zircônio, compreendidos entre 0,1 e 1,5 % Zr/SMAO) do catalisador  $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$  foram impregnados sobre a sílica comercial contendo 23 % Al/SiO<sub>2</sub> (Witco). A solução catalítica foi adicionada ao SMAO e mantida em contato por 30 minutos à temperatura ambiente. O tolueno foi removido sob pressão reduzida e o sólido resultante foi seco por 4 horas



sob vácuo. A isoterma de adsorção foi obtida a partir do catalisador suportado submetido a 10 lavagens com alíquotas de 2 mL de tolueno.

#### Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores suportados foram caracterizados por espectrometria de retrospalhamento Rutherford (RBS) e espectroscopia de estrutura fina de raio-X (EXAFS).

Pastilhas dos catalisadores suportados foram submetidas a um feixe de partículas  $\alpha$  com 2,0 MeV de energia. As partículas  $\alpha$  foram retroespalhadas pelos átomos da amostra conforme o número atômico ou a profundidade. Detalhes experimentais da técnica encontram-se descritos na literatura.<sup>19</sup>

Espectroscopia de estrutura fina de raio-X foi realizada junto ao Laboratório de Luz Sincrotron (LNLS, Campinas). Medidas na borda K do Zr foi realizada na linha XAS, dotada de monocromador de Si (200). As amostras foram preparadas em câmara de luvas e cobertas com fita Kapton e medidas no modo de fluorescência

#### Reações de Polimerização

Hexano e tolueno, adquiridos da Merck, foram utilizados como meio de reação e preparo da suspensão contendo o catalisador suportado, respectivamente. Foram secos sob refluxo com sódio metálico e benzofenona e destilados sob atmosfera de nitrogênio antes do uso. IPRA (isoprenilaluminio) proveniente da Akzo foi utilizado sem purificação.

As reações foram realizadas em reator de bancada de aço inox de 1,5 L e todos os reagentes foram manipulados utilizando a técnica de Schlenk. O procedimento utilizado nas polimerizações iniciou com a adição ao reator, sob leve fluxo de nitrogênio, de 0,75 L de hexano e a quantidade estipulada de alquilaluminio. O reator foi então aquecido a 60°C e o catalisador em suspensão adicionado.

Após a adição do catalisador e a temperatura estabilizada em 60°C, o reator foi pressurizado com 6,0 bar de etileno, durante 1 hora. O polímero resultante foi precipitado com etanol acidificado (HCl 1%), lavado com água e etanol e seco em estufa à vácuo a 90°C por 2 horas.

Todas as reações foram realizadas em duplicata (no mínimo) e os resultados apresentados a seguir representam a média obtida em cada condição.

#### Caracterização dos Polímeros

Os polímeros foram caracterizados por cromatografia de permeação em gel (GPC) e calorimetria diferencial de varredura (DSC). As curvas de GPC foram submetidas a deconvolução e uma distribuição de Flory foi aplicada para descrever a distribuição de massa molar dos polímeros.

#### Resultados e Discussão

A determinação de isotermas de adsorção permite estabelecer o teor máximo de saturação de determinada superfície com relação a determinado reagente. No presente trabalho, foi avaliado o teor de saturação da sílica comercial SMAO com relação ao catalisador  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  (Figura 1):

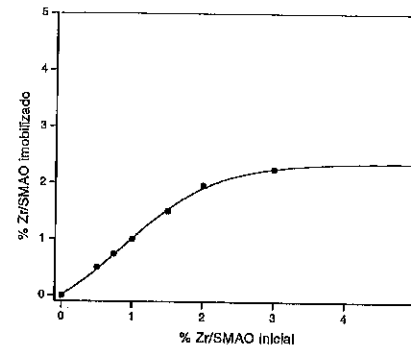


Figura 1. Isoterma de adsorção do catalisador  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  immobilizado sobre sílica comercial modificada com MAO (SMAO).

Com relação ao teor immobilizado, observamos que o catalisador  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  atinge a saturação para teores próximos a 2,0 % Zr/SMAO. Cabe ainda salientar que a declividade da curva pode traduzir a força de interação do composto com o suporte. Para teores inferiores à saturação todo o teor presente em solução é immobilizado, sugerindo uma interação mais forte com o suporte.

À medida que o teor de Zr immobilizado aumenta, a razão Al/Zr no suporte diminui. De fato, o teor de Al mantém-se constante no suporte, enquanto o teor de Zr aumenta. Consequentemente, a razão Al/Zr no suporte diminui. Para o teor de saturação da superfície, tem-se a razão Al/Zr = 39.

O efeito da variação do teor de metal immobilizado sobre SMAO foi verificado no desempenho dos catalisadores suportados em polimerizações de etileno. As atividades catalíticas dos catalisadores immobilizados com diferentes teores de Zr pode ser observada na Tabela 1:

Tabela 1. Atividade catalítica para o catalisador  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$  suportado sobre SMAO

% Zr/SMAO	Atividade Catalítica (kgPE.mol <sup>-1</sup> Zr.bar <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )
Homogêneo <sup>(1)</sup>	375,0
0,1	30,0
0,3	12,0
0,5	11,0
0,8	3,7
1,5	3,3

(1) Resultado obtido utilizando-se MAO externo na razão Al/Zr=500.

A atividade catalítica sofre uma redução significativa quando o catalisador é suportado. No catalisador homogêneo, todas as moléculas são potencialmente ativas, enquanto no catalisador suportado, não necessariamente todo metal immobilizado corresponde a espécies ativas. Além disso, as espécies catalíticas são espacialmente mais impedidas nos catalisadores suportados, uma vez que a própria superfície da sílica desempenha um papel de ligante volumoso, dificultando a aproximação dos monômeros.

Nos catalisadores suportados, observa-se uma redução da atividade catalítica com o aumento do teor de Zr immobilizado. Na tentativa de elucidar esse comportamento, dois sistemas suportados foram caracterizados por EXAFS. Essa técnica permite obter a distância interatômica dos vizinhos mais próximos, além do número de átomos vizinhos. A Figura 2 mostra os espectros real e simulado obtidos para o catalisador, contendo 0,8% Zr/SMAO:

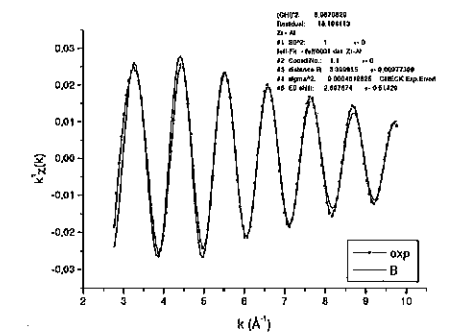


Figura 2. Espectros teórico e experimental obtidos por EXAFS para catalisador suportado contendo 0,8% Zr/SMAO.

De acordo com a Figura 2, observamos que há uma boa aproximação entre o espectro teórico e o experimental.

A Tabela 2 mostra os valores médios para a distância interatômica Zr-Al e o número de coordenação dos átomos de Zr nos catalisadores suportados contendo 0,3 e 0,8% Zr/SMAO:

Tabela 2. Distância interatômica e número de coordenação para os átomos da ligação Zr-Al

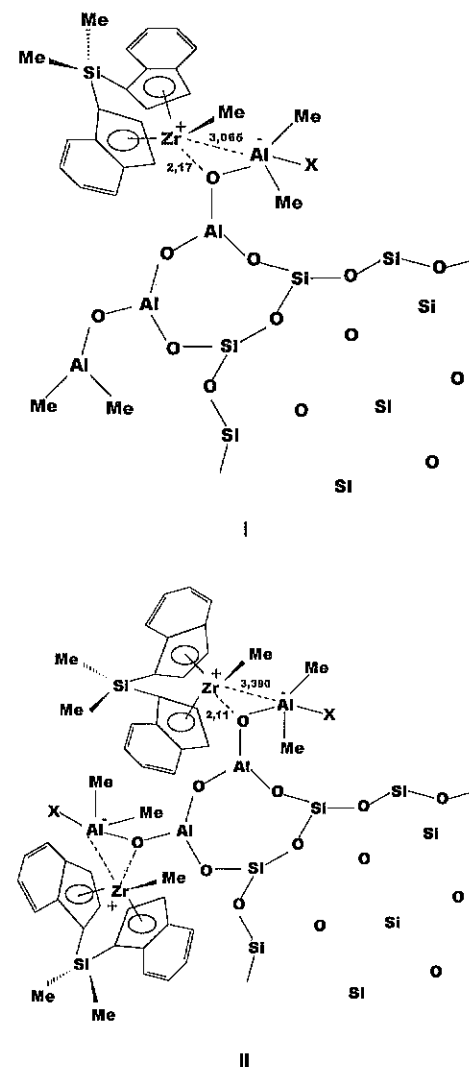
% Zr/SMAO	Distância Interatômica (Å)	Número de Coordenação
0,3	3,065	1,43
0,8	3,390	1,10

O catalisador immobilizado com 0,3% Zr/SMAO apresenta uma distância interatômica média Zr-Al inferior àquela do catalisador immobilizado com 0,8% Zr/SMAO, sugerindo que o par iônico formado pela espécie catalítica e o suporte esteja mais próximo no teor 0,3% Zr/SMAO. Poderíamos pressupor que a maior proximidade do par iônico no catalisador contendo menor teor de Zr/SMAO conduziria a uma redução da atividade catalítica, considerando-se a maior dificuldade de coordenação do etileno ao metal. Entretanto, os resultados obtidos por EXAFS demonstram que a atividade catalítica aumenta, provavelmente devido a estabilização das espécies catalíticas promovida pelo MAO impregnado na sílica.

O número de coordenação médio dos átomos de Zr para o catalisador immobilizado com 0,3% Zr/SMAO é maior do que o número de coordenação médio dos átomos de Zr do catalisador immobilizado com 0,8% Zr/SMAO. Este resultado está de acordo com o comportamento observado para a razão Al/Zr. Como já mencionado, a razão Al/Zr diminui com o aumento do teor de metal immobilizado, o que se traduz na diminuição do número de coordenação

do Zr. A diminuição do número de coordenação com o aumento do teor de metal imobilizado sugere uma menor estabilização da espécie catalítica e também uma proximidade entre estas espécies, o que pode levar a reações de desativação bimolecular, onde espécies inativas para polimerização são geradas.<sup>(1)</sup>

Os catalisadores suportados contendo 0,3% (I) e 0,8% (II) Zr/SMAO estão esquematizados abaixo:



Os polietilenos obtidos com os catalisadores homogêneo e suportados foram submetidos a análises de GPC e DSC. Os resultados são mostrados na Tabela 3:

Tabela 3. Resultados obtidos das análises de GPC e DSC para os polietilenos.

% Zr/SMAO	T <sub>f</sub> (°C)	χ <sub>c</sub> (%)	M <sub>n</sub> (kg/mol)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
Homogêneo	132	62	- <sup>(1)</sup>	- <sup>(1)</sup>
0,1	132	36	71,4	4,0
0,3	132	37	58,5	6,9
0,5 <sup>(1)</sup>	129	43	69,1	5,6
0,8	132	41	62,8	5,9
1,5	132	44	79,3	4,0

(1) O polímero não solubilizou completamente para realização da análise de GPC.  
(2) Não determinado.

A temperatura de fusão dos polímeros parece não ser influenciada pela heterogeneização do catalisador, ou pela variação no teor de metal imobilizado. Por outro lado, a cristalinidade diminui para polietilenos obtidos com os catalisadores suportados e aumenta com o aumento do teor Zr/SMAO.

Não é observada uma tendência na variação da massa molar com o teor de Zr imobilizado, embora a polidispersão apresentada pelos polímeros é significativamente larga em relação a polidispersão normalmente obtida com catalisadores metallocênicos homogêneos (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2). Na tentativa de encontrar a origem do alargamento da distribuição de massa molar, foi realizada a deconvolução das curvas de distribuição de massa molar dos polietilenos obtidos com os catalisadores contendo 0,3 e 0,8% Zr/SMAO. A Figura 3 mostra o resultado da deconvolução para os dois catalisadores suportados:

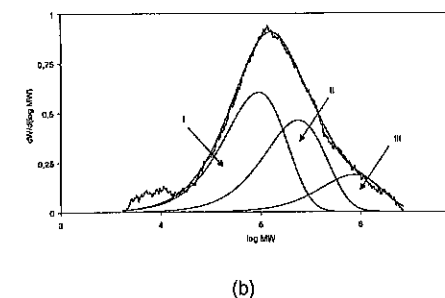
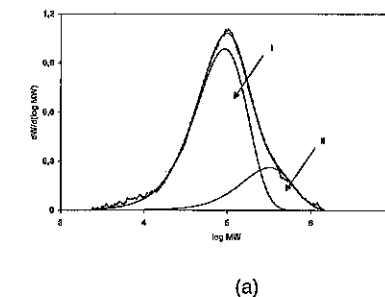


Figura 3. Deconvolução das curvas de distribuição de massa molar dos polietilenos obtido com os catalisadores contendo (a) 0,3 e (b) 0,8% Zr/SMAO.

Pela deconvolução das curvas, é possível observar 2 espécies para o polímero obtido com o catalisador contendo 0,3% Zr/SMAO e 3 espécies para o catalisador contendo 0,8% Zr/SMAO. Estas espécies com diferentes massas molares podem ter origem na heterogeneidade da superfície do catalisador suportado.<sup>(1)</sup>

A Tabela 4 mostra as massas molares e a percentagem de cada pico para os dois polímeros analisados:

Tabela 4. Massas molares e percentagens dos picos obtidos por deconvolução para os catalisadores suportados contendo 0,3 e 0,8% Zr/SMAO.

% Zr/SMAO	Pico I/Sítio I		Pico II/Sítio II		Pico III/Sítio II	
	M <sub>n</sub> <sup>(1)</sup>	%	M <sub>n</sub> <sup>(1)</sup>	%	M <sub>n</sub> <sup>(1)</sup>	%
0,3	46	79	159	21	-	-
0,8	47	48	118	37	423	15

(1) M<sub>n</sub> dado em kg/mol

Quando o teor Zr/SMAO aumenta, a superfície torna-se mais heterogênea e espécies distintas são formadas. Algumas podem ser ativas, enquanto outras não apresentam atividade catalítica. Uma mesma espécie (I) parece estar presente nos dois polímeros analisados, sugerindo que tenham origem em um mesmo sítio do catalisador. Para 0,8% Zr/SMAO, a fração de polímero correspondente ao sítio (I) diminui, assim como a atividade catalítica. As massas molares com valores aleatórios podem estar relacionadas à diversidade de espécies na superfície.

### Conclusões

O catalisador Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> apresenta um teor de saturação próximo a 2,0% Zr/SMAO e razão Al/Zr no suporte igual a 39. A atividade catalítica diminui com o aumento do teor de metal imobilizado. Este comportamento parece estar relacionado a uma menor estabilidade das espécies catalíticas e a formação de novas espécies quando o teor de metal imobilizado aumenta.

A temperatura de fusão dos polímeros não foi influenciada pela heterogeneização do catalisador ou pela variação do teor de zircônio imobilizado. Entretanto, a cristalinidade sofreu uma redução em relação ao polímero obtido com o catalisador homogêneo.

A massa molar dos polímeros não apresentou uma tendência com o aumento do teor de metal imobilizado e a polidispersão obtida para os catalisadores suportados é relativamente larga comparada aos polímeros obtidos com catalisadores metallocênicos.

A utilização de técnicas como RBS e EXAFS, associadas a deconvolução das curvas de GPC, permitiu um maior entendimento do comportamento do catalisador suportado sobre SMAO e do efeito da variação do teor de metal imobilizado na atividade catalítica e nas propriedades dos polímeros.

### Agradecimentos

Agradecemos ao Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) pelo financiamento das análises de EXAFS. (Projeto # XAS 951/01). Ao Laboratório de Implantação Iônica, pela realização das análises de RBS. Ao CNPq-RHAE pelas bolsas DTI concedidas.

### Referências Bibliográficas

- G. G. Hlatky in *Metallocene-based polyolefins*, J. Scheirs, W. Kaminsky, Eds.; West Sussex, 2000; Vol. 1, 201-218.
- (a) W. Kaminsky *J. Chem. Sci., Dalton Trans.* 1998, 1413 (b) K. Soga; T. Shiono *Progr. Polym. Sci.* 1997, 22, 1503 (c) H. H. Britzinger; D. Fisches; R. Mühlaupt; B. Rieges; R. M. Waymouths *Angew. Chem.* 1995, 34, 1143 (d) G. G. Hlatky *Chem. Rev.* 2000, 100, 1347.
- (a) F. C. Stedile; J. H. Z. dos Santos *Nucl. Instrum. Meth. B* 1998, 1259, 136 (b) F. C. Stedile; J. H. Z. dos Santos *Phys. Stat. Sol. (a)* 1999, 173, 123.
- A. Conte; M. F. V. Marques *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 2001, 11, 1.
- J. B. P. Soares; A. E. Hamielec *Polymer* 1995, 36, 2257.



## Imobilização do complexo de Vanádio(V) contendo o ligante Tp estericamente impedido em diferentes suportes inorgânicos e aplicação na polimerização do etileno

Adriana C. A. Casagrande<sup>1</sup>, Tatiana T. da R. Tavares<sup>1</sup>, Maria Cristina A. Kuhn<sup>1</sup>, Osvaldo L. Casagrande Jr<sup>1</sup> e João H. Z. dos Santos<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Química, UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS, 91501-970. E-mail: jhzds@iq.ufrgs.br

### Resumo-Abstract

A imobilização do complexo  $Tp^{M^*}V(N^iBu)Cl_2(1)$  foi realizada sobre diferentes suportes inorgânicos a saber,  $SiO_2$ ,  $SiO_2/MAO$ ,  $MgCl_2$ ,  $SiO_2-Al_2O_3$  e  $MgO$ , sendo o seu comportamento estudado na polimerização do etileno em hexano (MAO e TIBA/MAO, 30°C, e Al/V=1000). Os teores de metal resultantes nos catalisadores suportados determinados por Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (XRF) variaram de 0,045-0,098 mmolV/g suporte. O maior teor de vanádio foi encontrado para  $SiO_2-Al_2O_3$ . Nas reações de polimerização utilizando MAO como cocatalisador, a maior produtividade foi observada para 1/ $SiO_2$ . As reações de polimerização utilizando uma mistura de cocatalisadores TIBA/MAO (1:1) mostraram um aumento na produtividade para os sistemas 1/ $SiO_2$ , 1/ $SiO_2/MAO$ (23% em peso de Al) e 1/MCM-41. Para o sistema 1/ $SiO_2/MAO$  (23% de Al) produtividades superiores foram encontradas quando se utilizou um teor de vanádio menor na matriz do suporte, assim como quando as reações de polimerização foram realizadas com impregnação "in situ". Os polietilenos foram insolúveis em TCB a 165°C, sugerindo a produção de polímeros de ultra-alto peso molecular. As análises de DSC indicam que os PE obtidos apresentam  $T_m$  entre 132 e 140°C.

We carried out the immobilization of  $Tp^{M^*}V(N^iBu)Cl_2(1)$  complex on different inorganic supports namely  $SiO_2$ ,  $SiO_2/MAO$ ,  $MgCl_2$ ,  $SiO_2-Al_2O_3$  and  $MgO$ , and evaluated their performance in ethylene polymerization in hexane (MAO and TIBA/MAO, 30°C, and Al/V=1000). Metal contents on the resulting supported catalysts determined by X-Ray Fluorescence Spectroscopy (XRF) varied from 0.045-0.098 mmolV/g support. The highest Vanadium content was observed for  $SiO_2-Al_2O_3$ . In the polymerization reactions carried out using MAO as cocatalyst, the highest activity was observed for 1/ $SiO_2$ . Polymerization reactions using a mixture of TIBA/MAO (1:1) as cocatalysts showed the activity increase for 1/ $SiO_2$ , 1/ $SiO_2/MAO$ (23% Al wt.%) and 1/MCM-41 systems. The increase in activity was observed for 1/ $SiO_2/MAO$ (23% Al wt.%) system when the vanadium content is lower in the support matrix, as well as for the polymerization reactions that were carried out "in situ". Polyethylene samples were insoluble in TCB at 165°C, suggesting the production of ultra-high molecular weight polymers. The DSC impregnation results showed that polyethylene  $T_m$  varied between 132-140°C.

### Introdução

Uma grande variedade de poliolefinas com novas características químicas e físicas tem sido produzida por várias classes de catalisadores. Entre estas classes, a química dos catalisadores não metalocênicos tem sido desenvolvida com uma grande diversidade de ligantes que não apresentam o anel ciclopentadienila, e estes catalisadores apresentam altas atividades na polimerização de olefinas.(1) Neste contexto, nós temos desenvolvido uma nova classe de compostos de vanádio (V) contendo os ligantes tris(pirazolil)borato e imido, e estudado o comportamento destes na polimerização com etileno.(2) Estes compostos têm apresentado altas

produtividades, e os polímeros resultantes têm sido caracterizados como polietileno de ultra alto peso molecular. No entanto, a aplicação comercial destes catalisadores (homogêneos) exige sua heterogeneização para fins de utilização em plantas industriais existentes. Sendo assim, foi feita a imobilização do complexo  $Tp^{M^*}V(N^iBu)Cl_2(1)$  em diferentes suportes inorgânicos como MAO/ $SiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $SiO_2-Al_2O_3$ ,  $MgCl_2$ , MCM-41, e  $MgO$ , com posterior caracterização dos catalisadores, avaliação destes em reações de polimerização com etileno e caracterização dos polímeros resultantes.

### Experimental

#### 1.1- Procedimentos Gerais

Todas as manipulações foram efetuadas usando linha de vácuo ou técnicas de Schlenk, sob atmosfera de argônio. Os compostos  $V(N^iBu)Cl_2(2)(3)$ ,  $Ti(Tp^{M^*})(3)(4)$  e  $(Tp^{M^*})V(N^iBu)Cl_2(1)(5)$ , foram preparados seguindo procedimentos descritos na literatura. Sílica Grace 948 (255  $m^2.g^{-1}$ ), MCM-41 (1027  $m^2.g^{-1}$ ),  $SiO_2-Al_2O_3$  (600  $m^2.g^{-1}$ ) e  $MgO$  (60  $m^2.g^{-1}$ ) foram ativados sob vácuo ( $P < 10^{-4}$  mbar) a 100°C por 16h. Os suportes foram então resfriados à temperatura ambiente e estocados sob argônio.  $SiO_2/MAO$  (23% de Al, Witco) doada pela Ipiranga Petroquímica foi usada sem purificação. Etileno (grau polímero, White Martins) e argônio foram desoxigenados e secos utilizando BTS (BASF) e ativados em peneiras moleculares (3 Å) antes do uso. O metilaluminoxano (MAO) (Eurecen, 5,21 em peso total de Al em tolueno, massa molar média de 900  $g.mol^{-1}$ ) foi comprado da Witco e utilizado como recebido. TIBA (Akzo, 8,0 em peso total de Al em hexano) foi doado pela Ipiranga petroquímica.

#### 1.2- Preparação da sílica/MAO (4,48%)

Para uma suspensão de  $SiO_2$  Grace 948 (1,02 g; 17mmol) em tolueno (30mL) foi adicionado MAO em uma concentração de 4,0 em peso de Al/ $SiO_2$  à temperatura ambiente (0,9 mL, solução em tolueno a 5,1 % em peso total de Al). A mistura ficou sob agitação por 3 h, havendo posteriormente a evaporação de todos os voláteis sob vácuo.

#### 1.3- Procedimento geral para imobilização do complexo $(Tp^{M^*})V(N^iBu)Cl_2(1)$

À uma suspensão do suporte (1,0 g) em tolueno (100mL) foi adicionado lentamente e sob agitação uma solução do precursor catalítico 1 (0,074 g; 0,098 mmols, correspondente a 0,5 % em peso de V/suporte) em tolueno. A reação foi deixada sob agitação durante 4h na temperatura de 50°C, após este tempo o aquecimento foi desligado, e a mistura permaneceu sob agitação por mais 20 h à temperatura ambiente. Após este período, o produto foi filtrado utilizando filtro Schlenk, e lavado com tolueno a 50°C até a obtenção de uma solução incolor. Finalmente o sólido foi lavado com hexano (10x10mL) e seco sob vácuo por 24 h.

#### 1.4- Caracterização dos Catalisadores Suportados

O teor de metal nos catalisadores foi determinada por Espectroscopia de Fluorescência de Raio-X (XRF) usando um espectrômetro XRF Rigaku dispersivo em comprimento de onda, com um tubo de ródio operando à 50kV e 70mA, um cristal de LiF 200, e um contador cintilador. As amostras dos catalisadores foram feitas em forma de pastilhas homogêneas (aplicando uma pressão de 12 Mpa)

#### 1.5- Reações de polimerização

As reações de polimerização foram efetuadas em um reator de vidro de fluxo contínuo de 1L, com agitação mecânica e banho termostatizado. Para eliminar traços de água e impurezas reacionais, adicionou-se uma solução de hexano e TBA (trimetilalumínio) na lavagem do reator. Após colocou-se 350 mL de hexano seco, e adicionou-se o cocatalisador metilaluminoxano ou uma mistura de cocatalisadores TIBA(trisobutilalumínio)/MAO numa razão molar de 1:1, mantendo-se a razão molar Al/V constante, ou seja, igual a 1000. A reação de polimerização foi iniciada com a adição do complexo de vanádio suportado. A temperatura utilizada para as reações foi 30°C, e o tempo foi de 30 ou 60 min, dependendo do caso. A reação foi interrompida com a adição de uma solução de etanol/HCl 1%. O polímero foi então filtrado, lavado com água (5x50 mL) e etanol (5 x 50 mL), seco sob vácuo a 60°C e pesado. Algumas reações foram efetuadas em um reator de vidro de 100 mL, com agitação magnética e banho termostatizado. O procedimento adotado para as reações de polimerização foi o mesmo descrito acima.

#### 1.6- Caracterização dos polímeros

Os polímeros foram caracterizados por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) utilizando um calorímetro modelo DSC 2910 (TA Instruments).

### Resultados e Discussão

Os estudos iniciais visando a imobilização do complexo  $(Tp^{M^*})V(N^iBu)Cl_2(1)$  em vários suportes inorgânicos tiveram como objetivo principal determinar o melhor suporte, baseado nas atividades catalíticas em polimerização do etileno. Neste sentido foi realizada a imobilização do complexo 1 em suportes inorgânicos  $SiO_2$ ,  $SiO_2$  modificada com MAO,  $SiO_2-Al_2O_3$ , MCM-41,  $MgO$  e  $MgCl_2$ . Os teores de V sobre os suportes inorgânicos foram determinados por XRF, sendo os resultados apresentados na Tabela 1.

Tabela 1- Teor de V nos catalisadores suportados

Entrada	Suporte	mmol V/g suporte	V/suporte (p/p %)
1	$MgCl_2$	-	-
2	$MgO$	0,045	0,22
3	$SiO_2$	0,054	0,28
4	$SiO_2/MAO$ (23%)	0,074	0,28
5	$SiO_2/MAO$ (4,48%)	0,081	0,41
6	MCM-41	0,097	0,47
7	$SiO_2-Al_2O_3$	0,098	0,50

\* concentração abaixo do limite de detecção da técnica

A imobilização do complexo 1 sobre  $\text{SiO}_2$  e  $\text{SiO}$ , contendo diferentes teores de MAO, teve como objetivos principais verificar a influência da quantidade deste sobre o teor de V imobilizado, a produtividade do sistema catalítico e as características dos polietilenos. A superfície da sílica consiste essencialmente de grupos silanol ( $\text{Si-OH}$ ) podendo conter água fisicamente adsorvida. No entanto a maior parte da água é removida quando a sílica é submetida ao aquecimento entre 100-200°C (6), gerando uma sílica totalmente (110°C) ou parcialmente hidroxilada (acima de 110°C). Os grupos funcionais de maior importância para fixação dos complexos de metal de transição são os grupos silanol.(7) Sabe-se que na sílica modificada (4,48 % de Al) os grupos OH ainda estão disponíveis, pois o teor de saturação em MAO encontra-se entre 8-10%  $\text{Al/SiO}_2$ .(8) Desta forma, há sítios de fixação garantidos pelos grupos OH e sobre o MAO. Por outro lado, no caso da sílica comercial (23% de  $\text{Al/SiO}_2$ ), o único sítio disponível para fixação é o MAO, pois neste caso não há grupos OH disponíveis.(9)

As análises de XRF mostraram que o teor de fixação do complexo 1 sobre a sílica (4,48% de Al) (0,081 mmol V/ $\text{SiO}_2$ ) é maior do que aquele obtido utilizando a  $\text{SiO}_2$  como suporte (0,054 mmol V/ $\text{SiO}_2$ ), sugerindo uma maior tendência do complexo de vanádio em se coordenar ao MAO, comparativamente aos grupos OH. Dados comparativos entre os teores de V presentes nos suportes  $\text{SiO}_2$  e  $\text{SiO}_2/\text{MAO}$  (4,48% de Al) com aquele obtido para o suporte  $\text{SiO}_2/\text{MAO}$  (23% de Al) (0,074 mmol V/ $\text{SiO}_2$ ) não são exatamente comparáveis, uma vez que o método de preparação e a natureza das espécies da superfície são provavelmente distintos.

Com relação à superfície da  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , esta apresenta sítios ácidos de Brønsted e de Lewis. O primeiro é constituído de grupos hidroxila ligados em ponte entre um átomo de alumínio e um átomo de silício. O outro sítio ácido corresponde a átomos de alumínio tricoordenados, formados por desidratação, ao longo do tratamento térmico.(10) Ao compararmos este suporte com os demais utilizados, observa-se que a  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  apresentou o maior teor de vanádio (0,098 mmol V/ $\text{SiO}_2$ ), sendo que este valor também pode ser atribuído ao fato de que este suporte apresenta a maior área específica (ca 600  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) quando comparado com os outros suportes utilizados. (Figura 1)

O resultado de análise referente ao teor de vanádio presente na matriz de  $\text{MgCl}_2$  demonstra que a quantidade de precursor catalítico presente nesta superfície é negligenciável dentro dos limites de detecção da técnica utilizada, indicando que fatores estéricos provenientes da presença de ligantes volumosos coordenados ao átomo de vanádio determinam uma interação eletrostática extremamente fraca entre os orbitais do Mg da superfície e os elétrons livres do Cl ligado ao complexo de vanádio.

Isto faz com que este complexo seja facilmente removido da superfície pela simples lavagem com solvente.

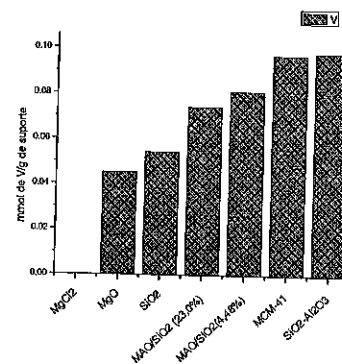


Figura 1- Teor de vanádio presente em diferentes suportes inorgânicos

Os resultados relativos às reações de polimerização com etileno usando os sistemas catalíticos heterogêneos, realizadas em hexano a 30°C, e utilizando MAO ou TiBA/MAO como cocatalisador ( $\text{Al/V} = 1000$ ) são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2- Resultados relativos às reações de polimerização com o etileno utilizando os diferentes suportes inorgânicos\*

Entrada	Catalisador	Cocat.	Ativ. <sup>b</sup>	T <sub>m</sub> (°C)
8	1/SiO <sub>2</sub>	MAO	73,8	137
9	1/SiO <sub>2</sub> /MAO (4,48%)	MAO	26,2	136
10	1/MCM-41	MAO	17,4	138
11	1/SiO <sub>2</sub> /MAO (23,0%)	MAO	13,6	138
12	1/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MAO	10,2	139
13	1/MgO	MAO	8,1	139
14	1/SiO <sub>2</sub>	TiBA/MAO	88,8	140
15	1/SiO <sub>2</sub> /MAO (4,48%)	TiBA/MAO	21,2	132
16	1/MCM-41	TiBA/MAO	27,0	76
17	1/SiO <sub>2</sub> /MAO (23,0%)	TiBA/MAO	25,3	139
18	1/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiBA/MAO	11,4	136
19	1/MgO	TiBA/MAO	9,8	139

\* Condições de polimerização: Reator de vidro (1L); hexano (350 mL); pressão atmosférica de etileno; 1h, 30°C, Razão Al/V=1000. <sup>b</sup> kg PE/mol V.h. Razão TiBA/MAO: 1 : 1.

Para as reações de polimerização empregando MAO como cocatalisador, observa-se uma maior atividade catalítica para o sistema 1/SiO<sub>2</sub>. É interessante ressaltar

que esta atividade é 9 vezes superior àquela apresentada pelo sistema 1/MgO (8,11 kg PE/mol V.h) (entradas 8 e 13), apesar destes suportes exibirem teores de vanádio bastante próximos (0,054 mmolV/g para 1/SiO<sub>2</sub> e 0,045 mmolV/g para 1/MgO).

Na literatura, algumas tentativas de reduzir a quantidade de MAO foram realizadas mantendo a razão Al/Zr elevada, no entanto para isso foi utilizada uma mistura dos cocatalisadores TiBA e MAO.(11) No presente trabalho, para as reações de polimerização conduzidas com uma mistura de cocatalisadores TiBA:MAO (1:1) observa-se um aumento na atividade catalítica, em relação às reações realizadas utilizando-se somente MAO, para os sistemas 1/SiO<sub>2</sub>, 1/SiO<sub>2</sub>/MAO/(23% em peso de Al) e 1/MCM-41. Por outro lado, nenhuma variação significativa na atividade foi observada para os outros sistemas.

As Figuras 2 e 3 apresentam uma correlação entre as atividades catalíticas, natureza de suporte e o teor de V presente nos sistemas heterogêneos. Comparando os resultados de atividade catalítica com o teor de V presente nos diferentes sistemas heterogêneos, observa-se que maiores teores de vanádio não correspondem a atividades catalíticas mais elevadas. Um dos fatores que pode explicar este comportamento está ligado à distribuição não uniforme do complexo de vanádio sobre a superfície, possibilitando assim, que reações de desativação bimolecular possam eventualmente ocorrer entre dois centros metálicos adjacentes. Medidas por microsonda eletrônica estão sendo realizadas para avaliar a distribuição do metal no grão do catalisador.

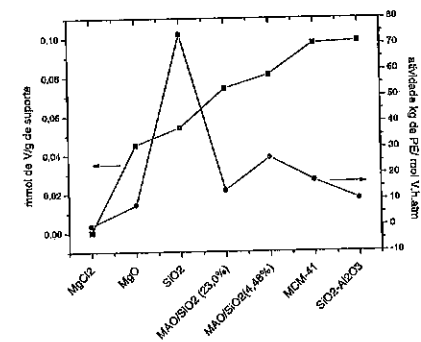


Figura 2- Correlação entre o teor de V, atividade catalítica e a natureza do suporte para as reações de polimerização, utilizando MAO como cocatalisador.

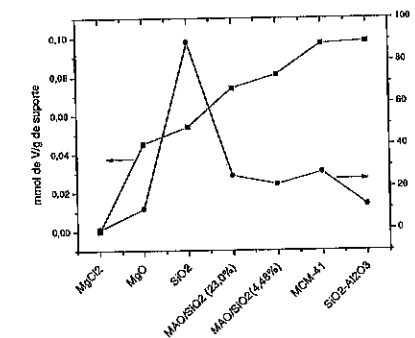


Figura 3- Correlação entre o teor de V, atividade catalítica e o suporte para as reações de polimerização realizadas utilizando TiBA/MAO como cocatalisador.

Para os sistemas 1/SiO<sub>2</sub> e 1/SiO<sub>2</sub>/MAO (4,48% em peso de Al), observa-se que a presença do MAO na superfície da sílica causa um aumento do teor de vanádio no suporte e uma diminuição da atividade catalítica. Especula-se que este comportamento possa ser explicado pela formação de duas espécies distintas. Uma dessas espécies estaria na forma catiônica, e seria formada pela interação de 1 com o MAO, e a outra espécie seria neutra e interagiria quimicamente com os grupos OH presentes na superfície da sílica. Considerando estas duas espécies, a diminuição da atividade catalítica pode ser atribuída à baixa estabilidade da espécie catiônica, gerando assim uma espécie cataliticamente inativa.

Ao compararmos as produtividades dos sistemas suportados com a produtividade obtida em meio homogêneo para as reações obtidas nas mesmas condições, observa-se um decréscimo nos valores das produtividades quando o complexo 1 é imobilizado nos diferentes suportes. Por exemplo, quando se utiliza MAO como cocatalisador, o sistema que apresenta a maior produtividade é 1/SiO<sub>2</sub> (73,8 kg PE/molV.h) (entrada 8), sendo que a produtividade obtida em meio homogêneo com 1 é 12 vezes superior (922,4 kg PE/molV.h). Esta redução deve-se à diminuição das espécies potencialmente ativas, geradas na superfície do suporte. Resultados similares foram descritos para zirconocenos suportados, sendo que neste caso somente 1% das espécies suportadas foram consideradas ativas.(12) Desta forma, no sistema homogêneo, todos os centros metálicos do catalisador são ativos para polimerização, enquanto que no sistema suportado, nem todas as espécies geradas, correspondentes ao total de metal imobilizado, são necessariamente centros cataliticamente ativos.

A partir dos resultados obtidos, e considerando a extrema importância da utilização da  $\text{SiO}_2/\text{MAO}$  (23% de Al) como suporte nos processos industriais, foi feito um

estudo particular para este suporte. Primeiramente, o complexo I foi fixado sobre a SiO<sub>2</sub>/MAO (23% de Al) utilizando-se para isto uma quantidade de vanádio correspondente a 0,05 % em peso de V/suporte. É importante salientar que no estudo anterior, descrito na primeira parte deste trabalho, observou-se que a quantidade de metal fixada sobre este mesmo suporte foi de 0,28 % em peso de V/suporte (tabela 1) (entrada 4), apesar da quantidade de vanádio utilizada corresponder a 0,5 % em peso de V/suporte. Assim, nesta etapa do trabalho a quantidade de vanádio fixada foi 5 vezes menor ao valor obtido anteriormente, garantindo assim a completa imobilização do complexo sobre o suporte. O comportamento deste catalisador heterogeneizado nas reações de polimerização do etileno está mostrado na Tabela 3.

A comparação das entradas 11 (tabela 2) e 20 (tabela 3) nos mostra que quando se tem uma quantidade de vanádio de 0,05% em peso de V/suporte e se utiliza MAO como cocatalisador, a atividade é 5 vezes maior (64,43 kg PE/molV.h) do que quando se tem uma quantidade de 0,28% em peso de V/g suporte (13,60 kg PE/molV.h). Isto deve-se provavelmente à distribuição não uniforme do complexo I na superfície quando tem-se uma percentagem maior de metal, possibilitando reações de desativação bimolecular. Esta tendência também é observada, quando se utiliza uma mistura de cocatalisadores TiBA/MAO (1:1), no entanto a produtividade é 3 vezes maior quando se utiliza um catalisador com menor teor de vanádio (entradas 21 e 17).

Tabela 3- Resultados relativos às reações de polimerização do etileno utilizando o sistema 1/SiO<sub>2</sub>/MAO (23% de Al)<sup>a</sup>

Entrada	Cocatalisador	Tempo	Atividade <sup>b</sup>	T <sub>m</sub> (°C)
20	MAO	60	64,43	135 139
21	MAO	30	81,91	128
22	TiBA/MAO	60	74,80	138

<sup>a</sup> 0,05% em peso de V/suporte. <sup>b</sup> Condições de reação: Reator de vidro (100 mL), hexano (80 mL), pressão atmosférica de etileno, 30°C, Razão Al/V=1000 kg de PE/molV.h

Mais uma vez, observa-se que para uma mistura de cocatalisadores TiBA/MAO (1:1) o sistema 1/SiO<sub>2</sub>/MAO (23% de Al/SiO<sub>2</sub>) apresenta maior produtividade do que quando se trabalha apenas com o MAO (entradas 20 e 22).

O tempo de reação também é um fator importante na produtividade. As entradas 20 e 21 mostram que para um tempo menor de reação, a produtividade é maior. Isto é provavelmente devido ao fato de que com o tempo os

centros ativos tornam-se menos estáveis, levando assim a valores menores de produtividade.

Ainda com relação ao estudo feito utilizando o catalisador SiO<sub>2</sub>/MAO (23% de Al), em uma etapa posterior foram feitas algumas reações "in situ" com este suporte. Recentemente foi mostrado que o uso de catalisadores metallocênicos suportados "in situ" elimina a etapa de preparação do catalisador suportado antes da reação de polimerização.<sup>(13)</sup> Neste contexto, o complexo I foi imobilizado sobre a SiO<sub>2</sub>/MAO (23% de Al), sendo que a quantidade de vanádio utilizada foi de 0,05 % em peso de V/suporte. Desta forma, o catalisador em solução e a suspensão contendo o suporte foram adicionados ao reator sob fluxo de etileno, estabelecendo-se assim um pré-contato, seguido da adição do cocatalisador, dando início então à reação de polimerização. Os resultados referentes a este estudo estão apresentados na Tabela 4.

A comparação das entradas 23 (tabela 4) e 20 (tabela 3) permite-nos observar que a reação de polimerização realizada "in situ" apresenta uma produtividade 5 vezes superior (352,3 kg PE/molV.h) do que quando o catalisador é suportado separadamente para depois ser polimerizado com etileno (64,43 kg PE/molV.h). Este resultado pode ser explicado provavelmente, pelo fato de que o MAO existente na sílica comercial (23 % de Al/SiO<sub>2</sub>) acaba servindo também de cocatalisador. Desta forma, a espécie cataliticamente ativa é gerada no momento em que ocorre o contato do complexo metálico com o suporte, sendo que no caso das reações "in situ" o etileno acaba estabilizando os centros ativos formados, ocorrendo assim o aumento da atividade. Por outro lado, quando não há etileno no meio durante a fixação do complexo no suporte, grande parte dos centros ativos formados tornam-se instáveis, e conseqüentemente inativos.

Tabela 4- Resultados relativos às reações de polimerização in situ com etileno utilizando o sistema 1/SiO<sub>2</sub>/MAO (23% de Al)<sup>a,b</sup>

Entrada	Cocatalisador	Atividade <sup>c</sup>	T <sub>m</sub> (°C)
23	MAO	352,3	131
24	TiBA	105,0	133

<sup>a</sup> 0,05% em peso de V/suporte. <sup>b</sup> Condições de reação: Reator de vidro (100 mL); hexano (80 mL), pressão atmosférica de etileno; 30°C; Razão Al/V=1000; pré-contato de 30 min do catalisador com o suporte seguido da reação de polimerização durante 30 min. <sup>c</sup> kg de PE/molV.h

Para a reação realizada, utilizando TiBA como cocatalisador, a produtividade apresentada foi inferior àquela obtida com MAO (entradas 23 e 24), cerca de 3 vezes inferior (105,0 kg PE/molV.h). Este fato reforça a idéia de que o MAO existente no suporte atue também

como cocatalisador, gerando assim a espécie cataliticamente ativa.

Os polietilenos produzidos nas reações de polimerização mostraram-se insolúveis em triclorobenzeno (TCB) a 165°C, sugerindo a formação de polímeros de ultra-alto peso molecular.

Os polietilenos produzidos pelos sistemas heterogeneizados foram caracterizados por calorimetria diferencial de varredura (DSC). Na análise das curvas de DSC verifica-se que o PE produzido por estes sistemas heterogeneizados apresentam T<sub>m</sub> entre 128 e 140°C. A presença de 2 picos no caso do polímero resultante da imobilização sobre MCM-41 sugere a eventual presença de mais de uma espécie catalítica sobre a superfície. Experimentos em andamento buscam a caracterização espectroscópica das espécies da superfície.

#### Conclusões

O processo de imobilização do T<sup>pm</sup>V(N<sup>bu</sup>)Cl<sub>2</sub> sobre os diferentes suportes é um processo simples, sendo que os teores de vanádio nos suportes variaram entre 0,045 e 0,098 mmol V/g suporte, dependendo do suporte utilizado. No entanto, observou-se um maior teor de vanádio quando se utilizou SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, enquanto que para o MgCl<sub>2</sub> não foi detectada a presença de V na matriz do suporte.

Com relação às reações de polimerização utilizando etileno, em presença do MAO como cocatalisador, o sistema que apresentou a maior produtividade foi 1/SiO<sub>2</sub>. Esta produtividade é nove vezes superior àquela apresentada pelo sistema 1/MgO, apesar destes suportes exibirem teores de vanádio bastante próximos. Por outro lado, quando se utilizou uma mistura de cocatalisadores TiBA/MAO (1:1) a produtividade aumentou para os sistemas 1/SiO<sub>2</sub>/MAO (23% de Al), 1/SiO<sub>2</sub> e 1/MCM-41. No entanto, para os demais sistemas, as produtividades mantiveram-se constantes.

O teor de vanádio existente na matriz do suporte também é um fator que influencia nos valores das produtividades, pois o importante é a forma de como o complexo está distribuído na matriz. Desta maneira, produtividades maiores foram alcançadas com um teor de vanádio menor na matriz da SiO<sub>2</sub>/MAO (23% de Al/SiO<sub>2</sub>).

As reações de polimerização realizadas com catalisadores impregnados "in situ" com o sistema 1/SiO<sub>2</sub>/MAO (23% de Al) foram uma boa alternativa para aumentar a produtividade do sistema, assim como também uma maneira de eliminar a etapa de preparação do catalisador suportado para depois efetuar a reação de polimerização.

Com relação à caracterização dos polietilenos obtidos, estes mostraram-se insolúveis nas condições de análise. Este fato sugere a produção de polímeros de ultra-alto peso molecular pelos sistemas utilizados. A partir das análises de DSC, verifica-se que os polietilenos

produzidos por estes sistemas heterogeneizados apresentam T<sub>m</sub> entre 132 e 140°C.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelas bolsas concedidas, ao CTPETRO-CNPq, CAPES e FAPERGS pelo apoio financeiro a esta pesquisa.

#### Referências Bibliográficas

- (a) V. C. Gibson, S. K. Spitzmesser, *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 283; (b) S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookart, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1169. (b) L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 6414.
- OPP Petroquímica, invs.: O. L. Casagrande Jr., A. C. A. Casagrande, M. P. Gil, J. J. Zacca, R. F. Jordan, Br. 9904045-0, 1999
- (a) F. Preuss; W. Z. Towae, *Naturforsch.*, **1981**, *36B*, 1130. (b) A. Hills, D. L. Hughe, G. J. Leigh, R. Prieto-Alcon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 3609.
- A. L. Rheingold, C. B. White, S. Trofimenko, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*, 3471
- A. C. Aiub, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2000
- R. K. Iler. *The Chemistry of Silica*. New York: John Wiley & Sons, 1979
- E.F. Vansant, P. van der Voor, K. C. Vrancken, *Characterization and modification of the silica surface*. Amsterdam: Elsevier, 1995.
- J. H. Z. dos Santos, S. Dorneles, F. C. Stedile, J. Dupont, M. M. C. Forte, I. J. R. Baumvol, *Macromol. Chem. Phys.*, **1997**, *198*, 3529-3537.
- D. Bianchini, J. H. Z. dos Santos, T. Uozumi, T. Sano, *Journal of Molecular Catalysis*, **2000**, *185*, 223.
- J. H. De Boer, *Catal. Rev.*, **1971**, *5*, 55.
- (a) J. H. Z. dos Santos, M. B. da Rosa, C. Krug, F. C. Stedile, M. C. Haag, J. Dupont, M. C. Forte, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **1999**, *37*, 1987-1996. (b) M. L. Britto, G. B. Galland, J. H. Z. dos Santos, M. C. Forte, *Polymer*, **2001**, *42*, 6355-6361.
- A. Muñoz-Escalona, L. Mendéz, J. Sancho, P. Lafuente, B. Peña, W. Michiels, G. Hidalgo, M. F. Martínez-Núñez In: W. Kaminsky (ed), *Metalorganic Catalysis for Synthesis and Polymerization*, Springer-Heidelberg, 1999, p.381
- (a) C. L. P. Shan, K. Cho, J. Soares, A. Penlidis, *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, *201*, 2195-2202. (b) K. Chu, J. B. P. Soares, A. Penlidis, *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, *201*, 552-557. (c) K. Chu, J. B. P. Soares, A. Penlidis, *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, *201*, 340-348. (c) K. Chu, C. L. Shan, J. B. P. Soares, A. Penlidis, *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, *200*, 2372-2376.



## Polimerização de Etileno Utilizando Catalisadores à Base de Ferro em Fase Homogênea e Heterogênea

Icaro S. Paulino e Ulf Schuchardt

Instituto de Química, Departamento de Química Inorgânica, UNICAMP, Caixa Postal 6154, Campinas, SP – Brasil

icaro@iqm.unicamp.br

### Resumo-Abstract

O catalisador à base de ferro 2,6-bis[1-(4-bromo-2,6-dimetilfenilimino)etil]piridinadictloroferro(II) foi sintetizado, caracterizado, heterogeneizado na peneira molecular MCM-41 e empregado na polimerização de etileno em diferentes temperaturas, pressões e razões Al/Fe. Os resultados mostraram que a atividade catalítica do catalisador apresenta um máximo a 20°C para o sistema em fase homogênea e é altamente dependente da razão Al/Fe. Com a heterogeneização do catalisador foi possível controlar a morfologia do polímero e obter polietileno com elevado ponto de fusão e maior massa molar.

The iron-based catalyst 2,6-bis[1-(4-bromo-2,6-dimethylphenylimino)ethyl]pyridineiron(II) chloride has been successfully synthesized, characterized and heterogenized. Its catalytic activity was evaluated in the polymerization of ethylene at different temperatures, pressures and Al/Fe ratios. The results show that the catalytic activity of the homogeneous system presents a maximum value about 20°C and is highly dependent on the Al/Fe ratio used in the polymerization of ethylene. After heterogenization of the catalyst, it was possible to control the morphology of polymer and to obtain polyethylene with higher melting points and molecular weights.

### Introdução

As polimerizações catalisadas por metais de transição e seus mecanismos têm sido objeto de extensivos estudos experimentais e teóricos visando a obtenção de um melhor controle sobre a massa molar e a morfologia dos polímeros. Estes estudos têm levado ao desenvolvimento de novos, e mais ativos, catalisadores para a oligomerização e polimerização de  $\alpha$ -olefinas, bem como, a copolimerização de  $\alpha$ -olefinas com monômeros polares. A utilização de catalisadores contendo ligantes imínicos tem tido grande destaque nesta área (1-10). Para um melhor entendimento do efeito da variação dos substituintes nestes catalisadores nas reações de polimerização e sobre a massa molar dos polímeros, estudos adicionais são necessários, principalmente estudos teóricos em nível molecular.

Em recentes trabalhos, tem sido mostrado que na presença de metilaluminoxano (MAO), complexos à base de ferro contendo ligantes 2,6-bis(imino)piridil catalisam a polimerização de etileno com alta atividade (11,12). Estes catalisadores apresentam grande vantagem, uma vez que podem ser facilmente preparados e isolados. Uma

outra vantagem deste sistema é a facilidade com que pode ser variado os substituintes dos catalisadores. Adicionalmente, a substituição dos ligantes tridentados é crucial no controle da massa molar dos polímeros, uma vez que os substituintes do grupo arila é o principal fator que afeta a taxa de inserção da olefina, a reação de transferência de cadeia e a atividade catalítica (13).

Do ponto de vista tecnológico, é importante o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos. Assim, paralelamente à síntese de novos catalisadores, a heterogeneização destes catalisadores em suportes, principalmente inorgânicos, possibilitaria a sua utilização em processos industriais em fase gasosa. Além disso, em muitos casos pode-se reduzir a elevada quantidade de MAO necessária para uma boa atividade catalítica, reduzindo assim, o custo do processo. Adicionalmente, a heterogeneização permite obter polímeros morfologicamente mais uniformes, uma vez que a macroestrutura dos polímeros pode ser controlada pela morfologia do suporte, evitando, assim, a formação de polímeros em pó (14,15).

Os suportes mais adequados são os que possuem alta área superficial, alta porosidade e uma distribuição homogênea de poros, facilitando o acesso dos monômeros aos centros catalíticos (16). Neste trabalho, descrevemos a síntese do catalisador à base de ferro contendo o substituinte 4-bromo-2,6-dimetilfenil e sua heterogeneização na peneira molecular mesoporosa MCM-41.

### Experimental

A síntese dos catalisadores e as polimerizações de etileno foram realizadas sob atmosfera de argônio. Os solventes utilizados foram mantidos em refluxo usando um agente secante apropriado e destilados. 2,6-diacetilpiridina, 4-bromo-2,6-dimetilammina e FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O foram adquiridos da Aldrich e o metilaluminoxano (MAO) foi obtido da Witco. Os ligantes and catalisadores foram sintetizados, com poucas modificações, de acordo com método descrito na literatura (13,17).

### Síntese dos ligantes 2,6-Bis(imino)piridil

**2,6-bis[1-(4-bromo-2,6-dimetilfenilimino)-etil]piridina**  
Uma solução de 2,6-diacetilpiridina (9,2 mmol, 1,5 g) e 25 ml de etanol foi colocada em um balão de 50 mL. Em seguida, foi adicionado 4-bromo-2,6-dimetilammina (18,6 mmol, 3,7 g) e algumas gotas de ácido fórmico. A mistura foi aquecida a 80°C e deixada a esta temperatura por 48 h sob agitação. O sólido amarelo formado foi filtrado, lavado com metanol e seco sob vácuo. O rendimento foi de 60%. Análise calculada: C: 56,9; H: 4,8; N: 8,0. Encontrada: C: 56,3; H: 4,6; N: 8,2.

### 2,6-bis[1-(2,6-diisopropilfenilimino)etil]piridina

Foi utilizado o procedimento descrito acima, obtendo-se um sólido amarelo (ligante 2) com 84% de rendimento. Análise elementar calculada: C: 82,3; H: 9,0; N: 8,7. Encontrada: C: 80,3; H: 9,4; N: 9,2.

### 2,6-bis[1-(2,4,6-trimetilfenilimino)etil]piridina

Foi utilizado o procedimento descrito acima, obtendo-se um sólido amarelo (ligante 3) com 65% de rendimento. Análise elementar calculada: C: 81,6; H: 7,9; N: 10,5. Encontrada: C: 80,2; H: 8,3; N: 10,2.

### 2.2. Síntese dos catalisadores

#### 2,6-bis[1-(4-brom-2,6-dimetilfenilimino)etil]piridinadictloroferro(II)

Sob atmosfera de argônio o ligante 1 (0,24 mmol, 120 mg) e FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (0,23 mmol, 46 mg) foi adicionado em um tubo Schlenk com agitação magnética. Então, 10 mL de *n*-butanol foram adicionados. A mistura foi agitada a 50°C por 30 min e, então, filtrada. O sólido azul escuro (complexo 4) foi coletado, lavado com éter etílico, pentano e seco sob vácuo. Rendimento 95%. Análise

elementar calculado: C: 45,9; H: 3,8; N: 6,4. Encontrado: C: 45,2; H: 4,0; N: 6,6.

#### 2,6-bis[1-(2,4,6-trimetilfenilimino)etil]piridinadictloroferro(II)

Foi utilizado o procedimento descrito acima, usando o ligante 2 e FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, formando um sólido azul (complexo 5) com 85% de rendimento. Análise Elementar calculada: C: 61,9; H: 6,0; N: 8,0. Encontrada: C: 62,6; H: 6,2; N: 7,5.

#### 2,6-bis[1-(2,6-diisopropilfenilimino)etil]piridinadictloroferro(II)

Foi utilizado o procedimento descrito acima, usando o ligante 3 e FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, formando um sólido azul (complexo 6) com 95% de rendimento. Análise Elementar calculada: C: 65,1; H: 7,1; N: 6,9. Encontrado: C: 64,2; H: 7,2; N: 6,6.

### Síntese do Catalisador Heterogêneo

A peneira molecular mesoporosa MCM-41 foi sintetizada à temperatura ambiente de acordo com o método desenvolvido em nosso laboratório (18).

**4a:** 1,0 g de MCM-41 foi inicialmente aquecida a 450°C por 24 h sob fluxo de nitrogênio para a remoção das moléculas de água (~13%). O sólido foi impregnado com 21 mg (32,1 μmol) do catalisador 2,6-bis[1-(4-bromo-2,6-dimetilfenilimino)etil]piridinadictloroferro(II) dissolvidos em 10 mL de tolueno. O sistema foi mantido sob vigorosa agitação a 80°C por 3 h. A parte sólida foi filtrada e lavada com 200 mL de tolueno, para remover o excesso do catalisador, e seco sob vácuo por 6 h. O catalisador heterogêneo foi armazenado em ampolas de vidro sob vácuo. A quantidade de ferro no sistema suportado foi determinada por espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.

### Polimerização de Etileno

Em um reator de vidro, equipado com um agitador mecânico, foram adicionados 2,0 μmol dos catalisadores homogêneos ou ~100 mg do catalisador heterogeneizado, 50 mL de tolueno, 1-3 mL de MAO (10% em tolueno) e 1-6 bar de etileno. A temperatura de polimerização foi variada entre -5 e 70°C. Os polímeros obtidos foram lavados com etanol e secos em estufa a 60°C por 4h.

### Determinação do Ponto de Fusão dos Polímeros

O ponto de fusão dos polímeros foi determinado por calorimetria diferencial de varredura (DSC 2910 TA Instruments), com uma taxa de aquecimento de 20°C/min, na faixa de 50 a 200°C.

### Determinação da Massa Molar Viscosimétrica

A viscosidade intrínseca [ $\eta$ ] de uma solução do polímero 0,1 g/dL in decalina foi determinada usando um

viscosímetro Canon-Fenks a 135°C pelo método "one-point" (19). A massa molar média viscosimétrica ( $\bar{M}_v$ ) dos polietilenos foram calculadas usando a equação de Mark-Houwink (20):

$$[\eta] = 62 \cdot 10^{-3} \bar{M}_v^{0,7}$$

### Resultados e Discussão

#### Síntese dos Ligantes e Catalisadores

Os ligantes tridentados foram preparados pela reação de condensação de um equivalente da 2,6-diacetilpiridina com dois equivalentes de anilina substituída (Figura 1). Os rendimentos variaram entre 60 a 84%. Os catalisadores foram sintetizados com rendimento de até 95% pela adição do  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  com os correspondentes ligantes imínicos. Os ligantes e os catalisadores à base de ferro foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho e ultravioleta, e por análise elementar.

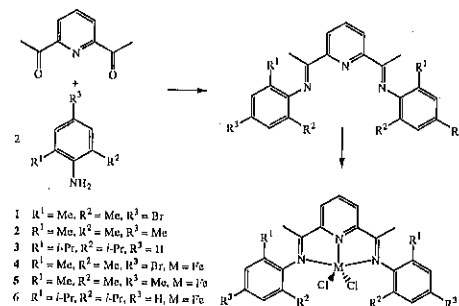


Figura 1. Síntese dos catalisadores à base de Fe(II) contendo ligantes ariliminas; (i) EtOH, H<sup>+</sup>; (ii)  $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{-BuOH}$ , 80°C.

#### Polimerização de Etileno

Devido à dificuldade para comparar nossos resultados com os obtidos por outros autores, uma vez que as condições de polimerização são usualmente diferentes, nós realizamos polimerizações com dois derivados catalíticos à base de ferro (5 e 6) a fim de obter uma melhor comparação com os resultados do catalisador 4.

Os resultados (Tabela 1) obtidos mostram que a variação do substituinte no grupo arila afeta profundamente a atividade catalítica. Estes catalisadores apresentaram atividades catalíticas semelhantes às dos catalisadores metalocênicos, sendo que o catalisador com substituintes metila no grupo arila apresentou maior atividade catalítica.

É interessante comparar o catalisador 5, que contém substituintes metila nas posições *orto* e *para*, com o catalisador 4, que contém um bromo na posição *para*. A

presença do átomo de bromo na posição *para* do grupo arila resulta em um pequeno aumento da atividade catalítica. Nossos cálculos teóricos mostraram que a entalpia da inserção da olefina é menor para o complexo 4 do que para o complexo 5, o que pode explicar o aumento da atividade para o catalisador 4. Adicionalmente, os polímeros obtidos com o catalisador 4 apresentaram pontos de fusão e massas molares maiores.

Tabela 1. Resultados das polimerizações de etileno utilizando os catalisadores à base de ferro.<sup>a</sup>

Catal.	Al/Fe	Atividade <sup>b</sup>	Rend. (g)	$\bar{M}_v$ <sup>c</sup>	T <sub>f</sub> (°C)
4	1000	1300 <sup>d</sup>	6,5	16,7	129,6
4	1000	2350 <sup>e</sup>	4,7	16,7	129,7
4	1000	3550	7,1	25,4	131,4
4	2000	5900	11,8	49,6	133,7
5	2000	5750	11,5	43,8	133,2
6	2000	2100	4,2	141,5	135,2

a) Condições da Polimerização: Fe = 2,0  $\mu\text{mol}$ , Pressão = 2 bar, Temperatura = 30°C, Tempo = 30 min.  
 b) Em kgPE/molFe.bar.h.  
 c) kg/mol.  
 d) Temperatura = 50°C, Pressão = 5 bar.  
 e) Temperatura = 50°C, Pressão = 2 bar.

Com o objetivo de estudar o comportamento dos catalisadores à base de ferro(II) durante o processo de polimerização, utilizamos o catalisador 4 na polimerização de etileno em diferentes razões Al/Fe e temperaturas. Os resultados destes estudos são apresentados na Figura 2.

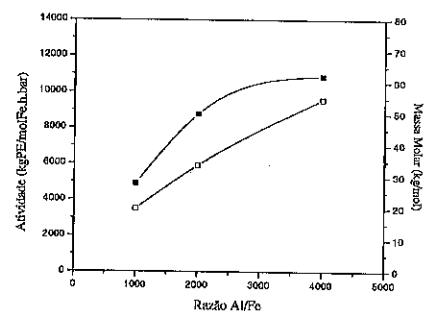


Figura 2. Variação da atividade catalítica ( $\square$ ) do catalisador 4 e massa molar ( $\blacksquare$ ) do polietileno em função da razão Al/Fe. Pressão de etileno = 2 bar; temperatura de polimerização = 30°C; tempo de polimerização = 0,5 h.

Os resultados obtidos variando a razão Al/Fe já eram esperados, pois o aumento da atividade com o aumento da concentração de Al pode ser observado para muitos catalisadores de metais de transição combinados com

MAO. Isto ocorre devido ao aumento de sítios ativos durante o processo de polimerização. Entretanto o aumento da razão Al/Fe durante a polimerização produziu polímeros com massa molar maior, indicando que, na faixa utilizada, a concentração do cocatalisador não leva a um aumento da taxa de transferência de cadeia.

Os catalisadores de Ziegler-Natta apresentam uma faixa de temperatura ótima para uma atividade máxima (21). Para os sistemas 4/MAO esta máxima atividade ocorreu a temperaturas próxima de 20°C. Acima desta temperatura a atividade catalítica diminui rapidamente devido a desativação do catalisador que, acreditamos, se deve a dissociação do complexo.

A variação da temperatura apresentou uma forte influência sobre a massa molar dos polietilenos. A massa molar dos polímeros diminuiu drasticamente com o aumento da temperatura. Este resultado pode ser atribuído ao aumento da taxa de propagação de cadeia e da taxa de desativação do sistema catalítico. A baixa temperatura a taxa de transferência de cadeia é menor, produzindo, assim, polímeros com maior massa molar. Os resultados da variação da massa molar com a temperatura são apresentados na Figura 3.

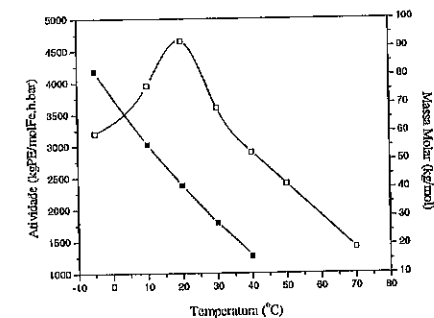


Figura 3. Efeito da temperatura sobre a performance ( $\blacksquare$ ) e massa molar ( $\square$ ) dos polietilenos obtidos usando o catalisador 4. Razão Al/Fe = 1000, pressão de etileno = 2 bar, tempo de polimerização = 0,5 h.

#### 5.2 Catalisador Heterogêneo

A quantidade do catalisador heterogeneizado na peneira molecular foi de 35,8  $\mu\text{molFe/g}$  cat. Isto indica que praticamente todo o catalisador utilizado no início do processo foi ocluído na MCM-41. Este fato é devido a difusão do catalisador será tanto melhor quanto maior for o diâmetro de poro.

O catalisador 4 heterogeneizado na peneira molecular MCM-41 apresentou boa atividade na polimerização de etileno, na presença de MAO. Adicionalmente, com a heterogeneização do catalisador foi possível obter um polímero granulado.

Quando comparamos os resultados das polimerizações a 30°C utilizando os dois sistemas observamos que, enquanto o sistema homogêneo apresentou uma atividade de 3030 kgPE/molFe.bar.h, o sistema heterogeneizado produziu apenas traços de polietileno. Uma comparação dos resultados das polimerizações de etileno em fase heterogênea e homogênea é mostrado na Tabela 2. As reações de polimerização foram realizadas em duplicata e, quando necessário, uma terceira reação foi efetuada.

Tabela 2. Resultados das polimerizações de etileno utilizando os catalisadores homogêneos e heterogêneos.

Catal.	Al/Fe <sup>c</sup>	Condições de Polimerização	Atividade <sup>a</sup>	$\bar{M}_v$ <sup>b</sup>	Rend. (g)	T <sub>f</sub> (°C)
4	1000	Fe = 2,0 $\mu\text{mol}$ , 50°C, 5 bar	1300	16,7	6,5	129,6
4	1000	Fe = 2,0 $\mu\text{mol}$ , 50°C, 2 bar	2350	16,7	4,65	129,7
4	1000	Fe = 2,0 $\mu\text{mol}$ , 30°C, 2 bar	3030	25,4	6,0	131,4
4a	1100	Fe = 2,9 $\mu\text{mol}$ , 50°C, 5 bar	1115	198,0	8,0	139,7
4a	1100	Fe = 2,7 $\mu\text{mol}$ , 50°C, 2 bar	1325	46,1	3,6	134,4
4a	1100	Fe = 2,7 $\mu\text{mol}$ , 30°C, 5 bar	---	---	Traços	---

a) Em kgPE/molFe.bar.h  
 b) kg/mol

Com a heterogeneização do catalisador 4 na MCM-41 (4a), pode-se obter polímeros com maiores temperaturas de fusão. Os valores variaram entre 134-140°C, enquanto que, o sistema homogêneo produziu polietileno com temperatura de fusão em torno de 130°C. Este aumento na temperatura de fusão está relacionado com o aumento na massa molar dos polímeros, uma vez que os polietilenos obtidos com o sistema heterogeneizado apresentaram massas molares muito maiores que os polímeros obtidos com o sistema em fase homogênea. É importante observarmos que o aumento da pressão, durante a polimerização, não altera a massa molar do polímero para o sistema homogêneo. Por outro lado, o aumento de pressão de 2 para 5 bar levou o sistema heterogêneo a produzir polietileno com massa molar 5 vezes maior.

Isto sugere que a heterogeneização do catalisador na MCM-41 produz sítios catalíticos mais estáveis durante o processo de polimerização, diminuindo assim, o processo de transferência de cadeia. Visto que os sistemas catalíticos estão ocluídos no interior dos poros da peneira molecular, eles são submetidos a um maior impedimento estérico, provocado pelas paredes dos canais. Isto pode estar inibindo a ocorrência de alguns mecanismos de transferência de cadeia, como a formação de intermediários de quatro centros, que são responsáveis

pela H<sub>β</sub>-eliminação. Uma representação do catalisador no interior do poro da MCM-41 é mostrada na Figura 4.

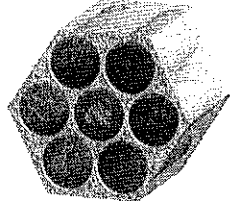


Figura 4. Representação esquemática do catalisador no interior do sistema mesoporoso da MCM-41.

Também foi realizado um estudo da variação da produtividade (gPE/gcat.) com a pressão. Neste estudo observamos que o aumento da pressão favorece fortemente um aumento na produtividade e, consequentemente, no rendimento da reação. A produtividade da reação realizada a 1 bar de etileno foi igual a 18 gPE/gcat. Já na reação realizada utilizando 6 bar de etileno a produtividade foi igual a 110 gPE/gcat. Os resultados deste estudo são apresentados na Figura 5.

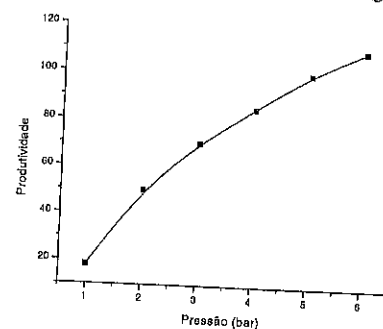


Figura 5. Estudo da variação da produtividade (gPE/gcat.) com a pressão utilizando o catalisador 4a. Temperatura 50°C, razão Al/Fe = 1000; tempo de polimerização = 0,5 h.

#### Conclusões

A substituição do grupo metila por um átomo de bromo na posição *para* do anel aromático proporcionou uma maior atividade para o catalisador à base de ferro durante a polimerização de etileno. A peneira molecular MCM-41 demonstrou ser um bom suporte para o catalisador à base de ferro, uma vez que, foram obtidas atividades catalíticas semelhantes às obtidas com o catalisador homogêneo precursor. Adicionalmente, os polímeros obtidos com os catalisadores suportados apresentaram altos pontos de fusão e massas molares elevadas. Com a heterogeneização do catalisador foi

possível obter um polímero granulado, o que não é possível com catalisadores homogêneos, podendo assim, ser facilmente processados industrialmente.

#### Agradecimentos

À FAPESP pelo apoio financeiro, às empresas WITCO e PETROQUÍMICA UNIÃO, pela doação dos reagentes.

#### Referências Bibliográficas

1. C. M. Killian; D. J. Tempel; L. K. Johnson; M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11664.
2. L. K. Johnson; C. M. Killian; M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414.
3. M. Coles; R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8125.
4. S. A. Svejda; M. Brookhart, *Organometallics* **1999**, *18*, 65.
5. D. G. Musaev; R. D. J. Froese; K. Morokuma, *Organometallics* **1998**, *17*, 1850.
6. D. G. Musaev; M. Svensson; K. Morokuma, *Organometallics* **1997**, *16*, 1933.
7. R. D. J. Froese; D. G. Musaev; K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1581.
8. P. H. M. Budzelaar; A. B. van Oort; A. G. Orpen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1485.
9. T. K. Woo; T. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *591*, 204.
10. A. Michalak; T. Ziegler, *Organometallics* **1999**, *18*, 3998.
11. B. L. Small; M. Brookhart; A. M. A. Bennett; *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 4049.
12. G. J. P. Britovsek; V. C. Gibson; B. S. Kimberley; P. J. Maddox; S. J. McTavish; G. A. Solan; A. J. P. White; D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, 849.
13. G. J. P. Britovsek; M. Bruce; V. C. Gibson; B. S. Kimberley; P. J. Maddox; S. Mastroianni; S. J. McTavish; C. Redshaw; G. A. Solan; Staffan Strömberg; A. J. P. White; D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8728.
14. I. S. Paulino; A. P. O. Filho; J. L. Souza; U. Schuchardt, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2000**, *130*, 929.
15. I. S. Paulino; L. Balbinot; A. P. O. Filho; J. L. Souza; U. Schuchardt, *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Catálise, Salvador, 1999*, Vol. 2, 490.
16. E. Albizzati e M. Galimberti, *Catal. Today* **41**, 159 (1998).
17. F. Lions e K. V. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2733.
18. I. S. Paulino; U. Schuchardt, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2002**, *141*, 93.
19. J. H. Elliott; K. H. Horowitz; T. Hodcock, *J. Appl. Polym. Sci.* **1970**, *19*, 2947.
20. R. Chiang, *J. Polymer Sci.* **1959**, *36*, 91.
21. S. S. Reddy; S. Sivaram, *Prog. Polym. Sci.* **1995**, *20*, 309.



## Heterogeneização de Complexo de Ti(IV) Contendo Ligante Hidridotris(pirazolil)borato em Sílicas Modificadas com MAO

Marcelo Pribe Gil<sup>1\*</sup>, Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr<sup>2</sup>

1. Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, C. P. 355, Araraquara, SP, 14800-900. [mpribe@iq.unesp.br](mailto:mpribe@iq.unesp.br)  
2. Laboratório de Catálise Molecular, Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS, 90501-970.

#### Resumo-Abstract

O composto de titânio (IV) contendo ligante trispirazolilborato, (Tp<sup>M<sup>s</sup>\*</sup>)TiCl<sub>3</sub>, foi imobilizado em quatro tipos diferentes de sílica, com teores de fixação variando entre 101 e 182 μmol(Ti)/g(suporte), conforme dados de XRF. As propriedades catalíticas dos quatro catalisadores foram investigadas, sendo que os melhores resultados foram obtidos com o catalisador em que o suporte era sílica modificada com MAO a 4%. Desta forma tal catalisador foi avaliado frente à variação do cocatalisador, ao qual a mistura de TIBA e MAO se mostrou mais produtiva. A seguir realizou-se um estudo da variação da razão Al/Ti, onde a melhor atividade catalítica foi obtida com o uso de uma razão Al/Ti igual a 300. Por fim foi feito um estudo da heterogeneização *in situ* e polimerização a fim de avaliar a desestabilização da espécie ativa frente ao MAO presente no suporte em presença de argônio.

The compound of titanium (IV) containing trispyrazolylborate ligand, (Tp<sup>M<sup>s</sup>\*</sup>)TiCl<sub>3</sub>, was immobilized in four different kinds of silica, with fixation tenors varying between 101 and 182 μmol(Ti)/g(supporte), according to XRF data. The catalytic properties of the four catalysts were investigated, and the best results were obtained with the catalyst in that the support was modified silica with MAO to 4%. This catalytic was evaluated to the variation of the cocatalyst, to which the mixture of TIBA and MAO was shown more productive. Next, took place a study of the Al/Ti ratio variation, where the best catalytic activity was obtained with the use of an Al/Ti ratio equal to 300. Finally it was made a study of the *in situ* heterogeneization and polymerization in order to evaluate the desestabilization of the actives species front to the MAO present in the support in presence of argon.

#### Introdução

A aplicação comercial dos catalisadores homogêneos exige sua heterogeneização para fins de utilização em plantas industriais existentes (adaptação tecnológica via *drop in*). Além deste, a imobilização de catalisadores tem como objetivos diminuir a desativação bimolecular e obter sítios catalíticos mais estáveis. Conseqüentemente, esses catalisadores terão uma maior estabilidade térmica e longevidade. (1) Várias rotas de imobilização de sistemas homogêneos têm sido descritas, podendo ser genericamente classificadas em três grupos: (i) a impregnação direta de catalisadores no suporte, (ii) sistemas modificados com MAO, e a (iii) imobilização em suportes quimicamente modificados. Visando a imobilização destes compostos, vários tipos de suporte orgânicos e inorgânicos têm sido utilizados, mas a escolha desses deve ser baseada em alguns aspectos como: (i) Área específica do suporte; (ii) Acesso fácil aos sítios de fixação e; (iii) Estabilidade nas condições reacionais. (2)

A sílica tem sido o suporte mais adequado para imobilização de catalisadores homogêneos. Aliado ao controle morfológico do polímero, a superfície típica da sílica, ou seja, concentração e acidez adequadas dos grupos hidroxilas e siloxano são adequados à imobilização de reagentes. Além disso, a sílica permite a fragmentação controlada durante a reação de polimerização, conduzindo assim à formação de partículas poliméricas uniformes com estreita distribuição de tamanho de partículas e alta densidade. (3)

Tem-se reportado na literatura que os polímeros obtidos com catalisadores suportados sobre sílica apresentam isotaticidade, peso molecular e temperaturas de fusão superiores aos obtidos com catalisadores homogêneos. (4) Considerando estas propriedades e os resultados que tem sido obtidos em meio homogêneo utilizando catalisadores dos grupos IV e V contendo ligantes tris(pirazolil)borato (5) decidiu-se por investigar a imobilização do (Tp<sup>M<sup>s</sup>\*</sup>)TiCl<sub>3</sub> (Tp<sup>M<sup>s</sup>\*</sup> = [(3-mesitilpirazolil)<sub>2</sub>(5-mesitilpirazolil)] em sílica contendo



diferentes quantidades de Al e aplicação destes sistemas na polimerização do etileno.

### Experimental

Todas as manipulações foram efetuadas usando linha de vácuo ou técnicas de Schlenk, sob atmosfera de argônio. Os solventes foram armazenados sob nitrogênio ou vácuo antes do uso. Tolueno e hexano foram destilados em presença de Na/benzofenona. O composto  $(\text{Tp}^{\text{M}})\text{TiCl}_4$  (1) foi preparado seguindo procedimentos descritos na literatura.<sup>(5a)</sup> Etileno (grau polímero, White Martins) e argônio foram desoxigenados e secos utilizando colunas BTS (BASIF) e ativados em peneiras moleculares (3 Å) antes do uso. O metilaluminoxano (MAO) (5,21 em peso total de Al em tolueno, massa molecular média de 900 g·mol<sup>-1</sup>) foi comprado da Witco e utilizado como recebido. Sílica Grace (255 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>) foi ativado sob vácuo (P < 10<sup>-4</sup> mbar) por 16 h a 100°C. O suporte foi então resfriado à temperatura ambiente sob vácuo dinâmico e estocado sob argônio. A sílica funcionalizada com MAO foi preparada pela adição da solução de MAO correspondente a 4% e 8% de Al em relação a sílica a uma suspensão em tolueno da sílica ativada, a qual ficou sob agitação por duas horas e foi então evaporada a secura. A sílica comercial modificada com MAO (Witco) foi utilizada como recebida.

#### Preparação do 1/SiO<sub>2</sub>(S1)

Uma solução de 1 (0,1695 g, 0,2348 mmols de Ti) em tolueno (200 mL) foi adicionada diretamente sobre 1,125 g de sílica previamente ativada. A reação foi deixada por 5 horas a 50°C e 65 horas a temperatura ambiente. Após isso, o produto foi filtrado e lavado com tolueno a 60°C até a obtenção de uma solução incolor. O teor de Ti calculado para o sistema catalítico é de 109 μmols de Ti/g de SiO<sub>2</sub>.

#### Preparação do 1/SiO<sub>2</sub>/MAO-4%(S2)

Em uma suspensão contendo 1,984 g de SiO<sub>2</sub>/MAO-4% em tolueno adicionou-se uma solução de 1 (0,3014 g, 0,4175 mmols) em tolueno (100 mL). Deixou-se sob agitação durante 3 horas e então se procedeu a filtração e posterior lavagem com tolueno quente, até a solução sair incolor, a fim de se remover o excesso de complexo não fixado. Finalmente, o sólido foi seco sob vácuo por 24 h. O teor de Ti calculado para o sistema catalítico é de 167 μmols de Ti/g de SiO<sub>2</sub>(XRF).

#### Preparação do 1/SiO<sub>2</sub>/MAO-8%(S3)

Este catalisador suportado foi preparado de acordo como método descrito para S2, usando a sílica funcionalizada com MAO (8 % em peso de Al/SiO<sub>2</sub>) (1,984 g) e o 1 (0,1718 g, 0,2379 mmols). O teor de Ti calculado para o sistema catalítico é de 182 μmols de Ti/g de SiO<sub>2</sub>(XRF).

#### Preparação do 1/SiO<sub>2</sub>/MAO-23%(S4)

Este catalisador suportado foi preparado de acordo como método descrito para S2, usando 1,104 g de sílica comercial (23 % em peso de Al/SiO<sub>2</sub>) e 1 (0,1664 g,

0,2305 mmols). O teor de Ti calculado para o sistema catalítico é de 101 μmols de Ti/g de SiO<sub>2</sub>(XRF).

#### Procedimento geral para as reações de polimerização.

Os experimentos de polimerização foram efetuados em um reator de vidro de 100 mL, com agitação magnética e banho termostático, o qual para eliminar traços de água e impurezas reacionais, depois de lavado e seco em estufa a 180 °C por 18 horas e esfriado sob vácuo. Em seguida, coloca-se o solvente para a reação (tolueno ou hexano). Após, adiciona-se o metilaluminoxano. O sistema permanece sob agitação e pressão de eteno constantes até que se estabeleça o equilíbrio térmico. A reação de polimerização é iniciada com a adição do precursor catalítico (previamente pesado num Schlenk contendo 10 mL de tolueno ou hexano seco) através de uma cânula.

Para as reações de heterogeneização *in situ* e polimerização, depois de atingido o equilíbrio térmico, foram adicionados 80 mL de solvente seco, tolueno ou hexano, sílica funcionalizada com MAO a 4% e o complexo  $\text{Tp}^{\text{M}}\text{TiCl}_4$ , deixou-se sob agitação, a uma pressão de eteno de 1,02 atm, por 30 minutos e então se adicionou MAO (5,21 wt% Al) e TiBA (11,81 gAl/mL), correspondendo a uma razão total de Al/Ti de 300.

A pressão de eteno e a agitação são mantidas constantes e, depois de transcorridos o tempo necessário, a reação é interrompida com a adição de 2 mL de uma solução de etanol/HCl 1%. O polímero é então filtrado, lavado com água (5 x 50 mL) e etanol (2 x 30mL), seco sob vácuo a 70 °C e pesado. Com base no resultado de múltiplos ensaios, a produtividade é determinada quando a diferença destes estiver numa faixa menor que 8 %.

#### Caracterização dos catalisadores e polímeros produzidos

A quantidade de metal no catalisador foi determinada por XRF usando um espectrômetro XRF Rigaku com dispersivo de comprimento de onda, com um tubo de ródio operando à 50kV e 70mA, um cristal de LiF 200, e um contador cintilador. A amostra do catalisador foi preparada em forma de pastilhas homogêneas (aplicando uma pressão de 12Mpa).

Os polímeros foram caracterizados por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e viscosidade intrínseca. Através de DSC, foi determinada a temperatura de fusão ( $T_m$ ) dos polímeros obtidos utilizando um aparelho *Thermal Analysis Instruments DSC-2010*.

A determinação da viscosidade intrínseca foi realizada em um viscosímetro *Ostwald* modificado, a 135°C em decalina P.A., utilizando concentrações de 0,1 g/dL. A partir da viscosidade intrínseca experimental  $[\eta]$  é possível calcular a massa molar viscosimétrica de acordo com a fórmula  $[\eta] = k(M_v)^a$  para  $k = 6,7 \times 10^{-4}$  dL/g e  $a = 0,67$ .(6)

### Resultados e Discussão

#### Preparação dos catalisadores suportados

Os estudos visando a imobilização do complexo  $(\text{Tp}^{\text{M}})\text{TiCl}_4$  em sílica tiveram como objetivo principal determinar qual o tipo de sílica seria o melhor suporte, baseado nas atividades catalíticas, para aplicação na polimerização do etileno. Neste sentido foi realizada a imobilização do complexo  $(\text{Tp}^{\text{M}})\text{TiCl}_4$  em sílica e em sílica modificada com MAO (4, 8 e 23% em peso de Al/SiO<sub>2</sub>). Com exceção a SiO<sub>2</sub>/MAO-23%, a qual não se tem conhecimento do procedimento de preparação, pois se trata de um produto comercial, as demais passam por uma etapa de pré-tratamento anterior à imobilização do complexo de titânio. A sílica (Grace 948) é, inicialmente, pré-aquecida em um forno a 200 °C por algumas horas, a fim de remover o excesso de água, e depois ativada por 12 horas a 100 °C sob alto vácuo para remover, na forma de água, alguns grupos hidroxilas da superfície. A sílica modificada é então tratada com a quantidade adequada de MAO. De modo geral, o processo de imobilização do complexo de titânio sobre o suporte dá-se pela reação de  $(\text{Tp}^{\text{M}})\text{TiCl}_4$ , previamente dissolvido em tolueno, com a sílica, seguido pela filtração e lavagem do catalisador suportado, diversas vezes, com tolueno quente, até que se observe que a solução de lavagem saia incolor.

Particularmente para a sílica não modificada, a reação de imobilização foi realizada três vezes. Inicialmente a impregnação foi conduzida conforme os métodos descritos para a preparação dos demais catalisadores suportados, ou seja, durante 3 horas a temperatura ambiente, entretanto de acordo com dados de XRF, não houve fixação de titânio sobre o suporte. Posteriormente a reação de impregnação foi conduzida por 5 horas a 50 °C e novamente não houve fixação de titânio sobre o suporte. Finalmente, em uma terceira tentativa, reagiu-se o complexo de titânio com a sílica por 5 horas a 50 °C e por mais 65 horas à temperatura ambiente, obtendo-se assim um teor de fixação de Ti sobre a sílica de 0,52%.

Os teores de Ti sobre sílica foram determinados por XRF, sendo os resultados apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Teor de titânio presente nos diferentes tipos de sílica.

catalisador	suporte	Ti/suporte <sup>a</sup>	Ti/suporte %
S1	SiO <sub>2</sub>	109	0,52
S2	SiO <sub>2</sub> /MAO(4%)	167	0,80
S3	SiO <sub>2</sub> /MAO(8%)	182	0,87
S4	SiO <sub>2</sub> /MAO(23%)	101	0,48

<sup>a</sup>(μmolTi/g suporte)

A imobilização do complexo  $(\text{Tp}^{\text{M}})\text{TiCl}_4$  sobre SiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub> contendo diferentes % de Al, teve como objetivos principais verificar a influência da quantidade deste sobre o teor de Ti imobilizado, produtividade do sistema catalítico e sobre as características dos polietilenos. Sabe-se que na sílica modificada com 4 % e 8 % de Al, este é

proveniente única e exclusivamente do MAO, já na sílica comercial modificada a 23 % de Al, este é proveniente, além do MAO, de compostos alquilalumínio, tais como, trimetilalumínio, trietilalumínio, entre outros. Na sílica modificada com MAO a 4% os grupos OH ainda estão disponíveis, pois o teor de saturação encontra-se entre 8-10% para Al/SiO<sub>2</sub>.<sup>(7)</sup> Desta forma, os sítios de fixação são garantidos pelos grupos OH e sobre o MAO. Na sílica modificada com MAO a 8 % o teor de saturação já foi praticamente atingido, assim sendo a grande maioria dos sítios disponíveis para a fixação são provenientes do MAO. Por outro lado, quando se trabalha com a sílica comercial (23% de Al), o único sítio disponível para fixação é o MAO, pois neste caso não há grupos OH disponíveis, é ainda pertinente salientar que boa parte do alumínio presente na superfície deste tipo de sílica não proporciona sítios para a fixação, uma vez que é proveniente de outros compostos alquilalumínio.

Os resultados do teor de Ti (XRF) sob o suporte mostram que a presença de diferentes porcentagens de Al exerce influência na quantidade do precursor catalítico  $(\text{Tp}^{\text{M}})\text{TiCl}_4$  imobilizado (Figura 1). Os resultados mostram que aumentando o teor de Al no suporte proporciona um aumento na quantidade do complexo de Ti imobilizado até a porcentagem de 8% de Al em peso/SiO<sub>2</sub>, evidenciando assim a preferência deste precursor catalítico ligar-se ao MAO presente na superfície do suporte. Para valores superiores de Al, como no caso da sílica modificada com MAO (23 % de Al em peso/SiO<sub>2</sub>) observa-se uma diminuição do teor de Ti imobilizado.

#### Propriedades dos catalisadores sintetizados:

Considerando os sistemas heterogêneos preparados, buscou-se realizar um estudo comparativo das propriedades catalíticas na polimerização do etileno entre os quatro catalisadores sintetizados, sendo os resultados de produtividade apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Polimerização do etileno utilizando os catalisadores heterogêneos sintetizados<sup>a</sup>.

Entrada	Cat.	Prod. <sup>b</sup>	T <sub>m</sub> (°C)	$[\eta]$ (dL/g)	M <sub>v</sub> (g/mol)
1	S1	23,60	125	1,92	1,44 x 10 <sup>5</sup>
2	S2	113,5	140	6,99	9,94 x 10 <sup>5</sup>
3	S3	75,46	139	4,71	5,52 x 10 <sup>5</sup>
4	S4	24,66	131	1,22	0,73 x 10 <sup>5</sup>

<sup>a</sup> Condições de polimerização: solvente: hexano, cocatalisador: TiBA/MAO, razão Al/Ti=300, temperatura: 60 °C, tempo 20 min. <sup>b</sup>kg(pol)/mol (cat) h

Comparando-se os resultados de atividade dos catalisadores suportados, observa-se uma menor atividade para o catalisador S1, cujo suporte é sílica não modificada [23,6 kg[PE]/mol[cat].atm.h (entrada 1)]. Este comportamento pode ser explicado pela possível formação de espécies contendo ligação Ti-O-Si as quais dificultariam tanto a ativação pelo cocatalisador bem

como a coordenação do monômero na esfera de coordenação do Ti.

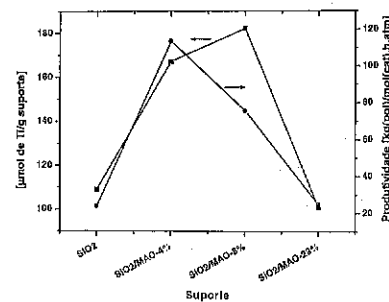


Figura 1: Correlação entre o teor de Ti, atividade catalítica e o suporte.

Dentre os suportes contendo Al, observa-se uma maior atividade para o catalisador S2 suportado em sílica modificada a 4%, 113,5 kg[PE]/mol[cat].atm.h (entrada 2). Maiores quantidades de Al no suporte proporcionam uma diminuição na atividade catalítica como é observado na Figura 6. Este comportamento pode ser atribuído ao fato do MAO, o qual atua como espaçador, estar mais bem distribuído na superfície da sílica quando esta é modificada a 4%. Na sílica modificada com MAO a 8% o teor de saturação já foi praticamente alcançado, assim o complexo  $(Tp^{III})TiCl_2$  está ligado, em maior quantidade, ao MAO, porém as espécies catiônicas estão muito próximas uma das outras, causando um impedimento estérico, o que dificulta a aproximação do etileno para a reação de polimerização, proporcionando uma menor atividade catalítica.

O peso molecular dos polímeros produzidos está relacionado com a estabilidade da espécie ativa, e conseqüentemente com a atividade dos catalisadores. Foi observado para os polímeros produzidos pelos catalisadores S1, S2 e S3 que o peso molecular aumenta conforme aumenta a atividade catalítica deste. O fato de a espécie ativa ser mais estável proporciona uma maior atividade e proporciona, também, que a cadeia polimérica cresça por mais tempo, produzindo polímeros com maior peso molecular.

Com base no estudo comparativo realizado entre os quatro catalisadores sintetizados, o melhor sistema (catalisador S2). Neste sentido, decidiu-se investigar a influência do tipo de cocatalisador sobre a produtividade e propriedades poliméricas, sendo os resultados apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Resultados referentes à variação da temperatura e do cocatalisador na polimerização do etileno usando o catalisador S2<sup>a</sup>.

Ent.	Cocat.	T(°C)	Prod. <sup>b</sup>	Tm(°C)	η(dL/g)	Mv <sup>c</sup>
2	TIBA/MAO	60	113,5	140	6,99	9,94
6	MAO	60	71,50	139	7,25	10,5
7	Nenhum	60	NP <sup>d</sup>	-	nd	nd
8	TIBA	60	25,44	126	3,77	3,96
9	DEAC	60	17,45	124	2,04	1,58
10	TMA	60	16,00	124	2,87	2,63

<sup>a</sup> Condições de polimerização: solvente: hexano, razão Al/Ti=300, tempo: 20 min; <sup>b</sup> kg de PE/mol[cat].atm.h; <sup>c</sup> Não houve formação de polímero; <sup>d</sup> g/mol x 10<sup>4</sup>

Quando comparamos os resultados obtidos a partir da variação do cocatalisador no sistema, notamos que a produtividade máxima foi alcançada na reação utilizando uma mistura de TIBA e MAO como cocatalisador (entrada 2). Este fato deve-se ao acréscimo da solubilidade do MAO em hexano pela presença de TIBA no meio reacional. O aumento de MAO no sistema, neste caso facilita a alquilação do precursor catalítico, aumentando o número de espécies ativas para a polimerização. Além disso, o estudo envolvendo a variação do cocatalisador no sistema indica que os melhores resultados foram obtidos quando se utiliza metilaluminoxano, tanto sozinho (entrada 5) como com TIBA (entrada 2), com produtividades em torno de 4 vezes superior aos demais sistemas, devido principalmente ao grande volume do contra-íon gerado pelo MAO, após a formação da espécie catiônica, o que confere boa estabilidade à espécie ativa.

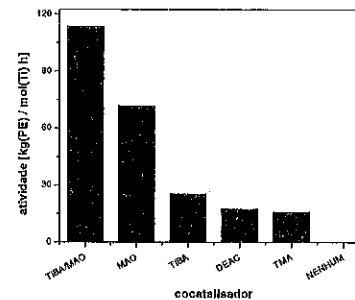


Figura 2: Influência do cocatalisador sobre a atividade do catalisador S2

Comparando as entradas 8-10, observamos que o TIBA é melhor cocatalisador que o DEAC e o TMA, os quais se coordenam ao centro metálico, obstruindo o sítio ativo, impedindo a coordenação da olefina e posterior reação de

polimerização conforme relatado por Jordan em recente publicação.(5a)

Quando realizamos um experimento sem a adição de cocatalisador (entrada 7), observamos que não houve produção de polímero, indicando que o MAO presente no suporte (SiO<sub>2</sub>/MAO-4%) atua apenas para a fixação do precursor catalítico na sílica, havendo assim a necessidade de adição de um cocatalisador externo.

Com respeito ao peso molecular dos polímeros, observou-se que há relação entre este e a capacidade do composto alquilalumínio em realizar reações de transferência de cadeia. Desta forma, quanto maior a taxa de transferência, menor será a cadeia polimérica, considerando que este é o mecanismo de terminação de cadeia predominante para o catalisador gerado a partir do complexo  $(Tp^{III})TiCl_2$ .(5a) Dentre os cocatalisadores estudados, o MAO, é o que apresenta menor capacidade de transferência de cadeia, enquanto o TMA é o melhor agente de transferência.(8) A situação do DEAC, que tem capacidade de transferência intermediária mas gera polímero com menor peso molecular que o TMA, sugere a possibilidade de formação de ponte de cloro com o centro metálico, proporcionando uma melhor transferência de cadeia, como demonstrado recentemente para compostos de níquel.(9)

A influência da razão molar Al/Ti sobre a atividade do catalisador S2 é apresentada na Tabela 4.

Tabela 4: Influência da razão Al/Ti sobre a atividade do catalisador S2<sup>a</sup>.

Ent.	Razão Al/Ti	Prod. <sup>b</sup>	Tm(°C)	η(dL/g)	Mv g/mol
2	300	113,5	140	6,99	9,94 x 10 <sup>3</sup>
12	500	69,5	131	4,38	6,75 x 10 <sup>3</sup>
13	1000	33,3	128	1,75	1,26 x 10 <sup>3</sup>

<sup>a</sup> Condições de polimerização: solvente: hexano, cocatalisador: TIBA/MAO, razão Al/Ti=300, temperatura: 60 °C, tempo: 20 min; <sup>b</sup> kg de PE/mol[cat].atm.h.

O estudo da influência da razão molar Al/Ti sobre a atividade catalítica de S2 apresenta uma tendência de diminuição da atividade conforme o aumento da razão molar, como podemos observar na Tabela 4. Para uma razão molar Al/Ti igual a 300 o catalisador S2 apresentou uma atividade de 113,5 kg de PE/mol[cat].atm.h (entrada 3), diminuindo para 69,5 kg de PE/mol[cat].atm.h a uma razão molar igual a 500 (entrada 12) e ainda para 33,3 kg de PE/mol[cat].atm.h quando utilizamos uma razão molar igual a 1000 (entrada 13). A diminuição da atividade catalítica com o aumento da razão Al/Ti pode estar relacionada com a possibilidade de decomposição da espécie ativa, em função do aumento de alumínio no meio reacional. Outra possível razão para o decréscimo na atividade com o aumento da quantidade de MAO e que o TMA presente no MAO coordena-se a espécie ativa, gerando, por exemplo, a espécie  $L_2Ti(\mu-Me)_2AlMe_2$ .(5a) Além disso, observamos, também, uma diminuição da Tm com o aumento da razão Al/Ti,

sugerindo uma diminuição da linearidade das cadeias poliméricas produzidas.

Com relação ao peso molecular dos polímeros produzidos, observamos uma diminuição destes com o aumento da razão Al/Ti, o que pode ser explicado, principalmente, pelo aumento das taxas das reações de terminação ocorrendo via transferência de cadeia para o cocatalisador, as quais aumentam com o aumento da razão Al/Ti, devido ao aumento da quantidade de TMA, proveniente do MAO, no meio reacional.

#### Heterogeneização in situ e polimerização utilizando $(Tp^{III})TiCl_2/SiO_2$

Estudos utilizando espectroscopia UV-vis tem demonstrado que a espécie catalítica originada pela interação do  $Tp^{III}TiCl_2$  com MAO em atmosfera de argônio não é estável, decompondo-se rapidamente. Dentro deste contexto, decidiu-se por gerar *in situ* estas espécies em atmosfera de etileno (ver parte experimental). Assim, o procedimento para as reações heterogêneas foi modificado, tendo como base o catalisador S2. Os solventes usados para estas reações foram hexano ou tolueno. Foram utilizadas quantidades de  $Tp^{III}TiCl_2$  correspondente a 0,1 % em relação à sílica, a fim de alcançarmos a imobilização total do complexo de titânio, o que foi obtido, uma vez que ao final do tempo de imobilização, ao decantarmos a solução, esta se apresentava incolor. Os resultados são apresentados na Tabela 5.

A primeira reação foi conduzida em hexano, solvente no qual foram realizadas as reações envolvendo os sistemas heterogêneos, onde o sistema apresentou uma atividade de 387,8 kg de PE/mol[cat].atm.h (entrada 14), valor este superior em mais de três vezes que aquele obtido pelo sistema S2 (113,5 kg de PE/mol[cat].atm.h, entrada 3), indicando que o composto  $Tp^{III}TiCl_2$  perde atividade catalítica em contato com o MAO presente no suporte na ausência de eteno.

Tabela 5: Resultados referentes a heterogeneização in situ e polimerização utilizando 0,1% de Ti sobre SiO<sub>2</sub>/MAO-4%

Ent.	Solv.	Cocat.	prod. <sup>a</sup>	Tm	η	Mv
				(°C)	(dL/g)	(g/mol)
15	hexano	TIBA/MAO	387,8	134	2,51	2,16
16	tolueno	MAO	435,3	137	7,77	11,65

<sup>a</sup> Condições de reação: imobilização: 30 min, polimerização: 20 min, 60 °C, TIBA/MAO 1:1, razão Al/Ti=300; <sup>b</sup> kg[PE]/mol[cat].atm.h.

A segunda reação foi realizada em tolueno, que é o melhor solvente para a imobilização do complexo de titânio em sílica. Foi utilizado MAO como cocatalisador, o qual é bastante solúvel em tolueno não havendo a necessidade da utilização de TIBA, muito usado para aumentar a solubilidade do MAO em hexano. A atividade do sistema foi de 435,3 kg[PE]/mol[cat].atm.h (entrada 15). A diferença encontrada para o peso molecular dos

polímeros referente às entradas 15 e 16, explica-se pela presença de TiBA no meio reacional para a entrada 15, o qual atua, em conjunto com o TMA presente no MAO, como agente de transferência de cadeia, resultando em um polímero com menor peso molecular.

Especula-se que esta perda de atividade catalítica possa ser explicada pela formação de duas diferentes espécies como apresentado na Figura 3. Uma delas na forma catiônica formada pela interação de **1** com o MAO e outra neutra interagindo eletrostaticamente com os grupos OH presentes na superfície da sílica. Assumindo estas duas espécies, a diminuição da atividade catalítica é atribuída à baixa estabilidade da espécie catiônica gerando uma espécie cataliticamente inativa.

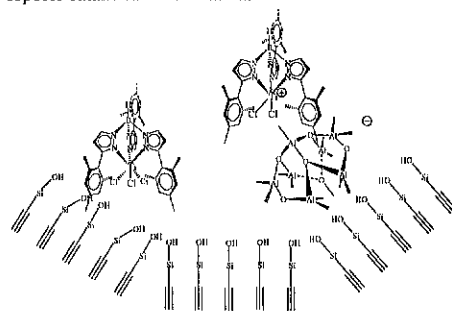


Figura 3. Tipos de interações possíveis do catalisador  $[Tp^*]_2TiCl_2$ , na imobilização sobre sílica modificada com MAO.

#### Conclusões

Os catalisadores preparados apresentaram bons teores de fixação de metal no suporte. A sílica modificada com MAO a 4% e 8% se mostrou mais eficiente na impregnação de **1**. Os quatro catalisadores apresentaram boa atividade catalítica, porém o catalisador S2 apresentou os melhores resultados, sendo então utilizado nos estudos posteriores. O sistema que apresentou melhor produtividade foi o que usou a mistura TiBA/MAO como cocatalisador. O peso molecular dos polímeros está relacionado com a taxa de transferência da cadeia para o alquilalumínio, uma vez que este é o mecanismo de terminação predominante para este catalisador. O catalisador S2 apresentou boa atividade para baixa razão Al/Ti, sendo, que a atividade diminui com o aumento da razão. O catalisador S2 apresentou melhor atividade quando é preparado *in situ* na reação de polimerização, diminuindo a possibilidade de perda de atividade catalítica pelo contato do complexo **1** com o MAO do suporte na presença de argônio.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CTPETRO/CNPq, PADCT e FAPERGS pelo apoio financeiro. M. P. G. agradece ao CNPq pela bolsa de doutorado concedida.

#### Referências Bibliográficas

- (a) G. G. Hlatky, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1347; (b) H. T. Bai; T. Arai, C.-H. Ahn, T. Uozumi, K. Soga, *Currents Trends in Polymer Science* **4**, 47 (1999);
- B. C. Gates, *Catalytic Chemistry*, John Wiley & Sons, Singapura, **1992**.
- R. J. L. Graff, B. Kortleve, C. G. Vonk, *Polym. Lett.* **1970**, *8*, 735.
- Nishida, H.; et al.; *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **1995**, *16*, 821.
- (a) S. Murtuza, O. L. Casagrande Jr. R. F. Jordan, *Organometalics*, **2002**, *21*, 1747. (b) Br. 9904045-0 (1999), OPP Petrochemical, invs.: O. L. Casagrande Jr., A. C. A. Casagrande, M. P. Gil, J. J. Zacca, R. F. Jordan. (c) M. P. Gil, O. L. Casagrande Jr, J. H. Z. Dos Santos, *Macromol. Chem and Phys.*, **2001**, *202*, 319. (d) M. P. Gil, O. L. Casagrande Jr L.G. Furlan, *Macromol. Rapid Commun.*, **2000**, *15*, 1054.
- (a) S. Mecking, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 139. (b) K. K. Chee, *J. Appl. Polim. Sci.* **1985**, *30*, 1359.
- (a) J. H. Z. Santos, D. Bianchini, K. M. Bichinho, *Polymer* **2002**, *43*, 2937. (b) J. H. Z. dos Santos, S. Dorneles, F. C. Stedile, J. Dupont, M. M. C. Forte, I. J. R. Baumvol, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 3529.
- (a) Michelotti, M.; Altomare, A.; Ciardelli, F.; Ferrarini, P. *Polymer* **1996**, *37*, 5011. (b) D'Agnillo, L.; Soares, J. B. P.; Penlidis, A. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 955.
- R. F. de Souza, L. C. Simon, M. C. M. Alves, *J. Catal.* **2003**, *214*, 165.



## Estudo de alguns Parâmetros da Síntese do Catalisador $ZrCl_2(Cp)_2/MCM-41$ e suas influências na copolimerização de Etileno/1-hexeno.

Maria Luiza dos S. Corrêa \* e Tatiana Pinto P. Daltro

Rua Barão de Geremoabo, Instituto de Química – UFBA, Ondina, Salvador – BA \* correa@ufba.br

#### Resumo-Abstract

O catalisador metalocênico dicloro bisciclopentadienil zircônio IV foi heterogeneizado sobre o material mesoporoso MCM-41 e testado em reação de copolimerização do etileno com 1-hexeno. Algumas variáveis da síntese do catalisador como temperatura de impregnação do metaloceno, tipo de agente modificador de superfície e ordem de adição (agente modificador sobre a MCM-41 ou vice-versa) foram estudadas através de planejamento de experimentos, onde estas variáveis de síntese foram estudadas em níveis altos e baixos com o objetivo verificar como influenciam na produtividade do catalisador. A reação de copolimerização foi conduzida em reator PARR de aço inoxidável de 200 mL com agitação mecânica, aquecimento e banho termostático.

Bis(cyclopentadienyl)-zirconium dichloride metallocene was confined inside pores of MCM-41 siliceous mesoporous material and used in the copolymerization of ethylene and 1-hexene. Fractional factorial design was used to investigate the effect of the metallocene incorporation temperature, the impregnation order and the chemical modification of MCM-41 with methylalumoxane (MAO) or trimethylaluminum (TMA) in the catalyst activity. The polymerization experiments were carried out in a 200 mL PARR reactor equipped with a mechanical stirrer and temperature controller.

#### Introdução

Copolímeros de etileno com alfa-olefinas superiores como 1-hexeno são de grande interesse industrial, pois formam materiais combinando alto módulo de flexão e alto módulo de impacto, grande estabilidade química, boas propriedades mecânicas e baixo preço, além da pouca agressividade ao meio ambiente. Os catalisadores industriais usados nas reações de polimerização e copolimerização são geralmente metallocenos, catalisadores homogêneos que apresentam vários problemas, como a necessidade do uso de cocatalisadores, geralmente substâncias do tipo alquilalumínio, que são de difícil manipulação, pois reagem violentamente com umidade do ar e apresentam custos elevados. Além disso, os polímeros obtidos apresentam características morfológicas indesejáveis, na forma de um pó muito fino. Para contornar estes problemas, catalisadores metallocênicos podem ser heterogeneizados sobre suportes inorgânicos, tais como

cloreto de magnésio, sílica, alumina e materiais zeolíticos (1-4). Estes últimos apresentam a vantagem de possuir estrutura cristalina bem definida, com estreita distribuição de tamanho de poros e alta área superficial (5). Neste trabalho, o catalisador metalocênico dicloro bisciclopentadienil zircônio IV heterogeneizado sobre MCM-41 foi testado em reação de copolimerização do etileno com 1-hexeno e apresentou bom desempenho. Na reação de copolimerização o catalisador apresentou produtividade superior a apresentada na reação de polimerização do etileno (6). Foi feita a otimização do método de síntese do catalisador, através de planejamento de experimentos, onde as principais variáveis de síntese foram estudadas em níveis altos e baixos.

#### Experimental

O suporte MCM-41 foi sintetizado por tratamento hidrotérmico em autoclave de aço inoxidável revestida com PTFE a 140°C por 24h (7). A composição molar

final do gel foi a seguinte: SiO<sub>2</sub> : 0,175 CTMABr : 0,263 TMAOH : 27,4 H<sub>2</sub>O, onde SiO<sub>2</sub> = sílica Aerosil 200, CTMABr = brometo de cetiltrimetilamônio e TMAOH = hidróxido de tetrametilamônio. O material obtido foi calcinado em atmosfera de N<sub>2</sub> e depois ao ar a 550° C por 12 h. Para a síntese dos catalisadores foi utilizada rota baseada na literatura (8-11). 500 mg do material mesoporoso MCM-41 foi ativado sob fluxo de nitrogênio e posto em contato com 2,0 mL do agente modificador de superfície trimetilalumínio (TMA) dissolvido em tolueno a 12% em peso ou 1,3 mL de metilaluminoxano (MAO) dissolvido em tolueno a 15% em peso, fornecidos pela Akzo-Nobel. Este sistema permaneceu sob agitação à temperatura determinada no planejamento de experimentos (30 ou 60 °C) durante uma hora, depois foi separado por filtração, lavado com tolueno e colocado em contato com uma suspensão de 0,0366g do metaloceno dicloro bisciclopentadienil zircônio IV (Strem Chemicals) em tolueno. O sistema permaneceu sob agitação por um período de uma hora. Ao final, o catalisador obtido foi separado por filtração, lavado com tolueno, seco sob vácuo e testado em reação copolimerização de etileno com 1-hexeno comercial. Todas as etapas do procedimento de síntese foram realizadas em atmosfera de nitrogênio, utilizando-se técnicas Schlenk, para que não houvesse nenhum contato com a umidade e com o ar. A solução contendo 20% de 1-hexeno em tolueno (Merck, PA) assim como o tolueno usado como solvente na síntese foi desidratada por refluxo com sódio metálico, utilizando-se benzofenona (Aldrich) como indicador de umidade e destilada.

A influência das variáveis estudadas na heterogeneização dos catalisadores sobre a atividade do sistema catalítico foi investigada através da Matriz Hadamard, que permite um estudo dos parâmetros experimentais para avaliar o efeito da modificação dos mesmos sobre a atividade dos catalisadores sintetizados. Os parâmetros estudados foram: tipo de agente modificador de superfície (TMA ou MAO), ordem de adição do agente modificador (agente modificador sobre o suporte - direta ou suporte sobre o agente modificador - inversa), temperatura de impregnação (30 ou 60° C) e todos os experimentos foram realizados em duplicata. Na Tabela 1 é mostrado o domínio experimental das variáveis estudadas. A estrutura da matriz de Hadamard é apresentada na Tabela 2.

Tabela 1: Domínio experimental das variáveis (X<sub>i</sub>) estudadas.

Variáveis	Níveis	
	(-)	(+)
X <sub>1</sub> -ordem de adição	direta	Inversa
X <sub>2</sub> -tipo de agente modificador	TMA (2,0 ml)	MAO (1,3ml)
X <sub>3</sub> - temperatura de impregnação do metaloceno	30°C	60°C

Tabela 2: Estrutura da Matriz de Hadamard H8 para sistema com 3 variáveis

EXP	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
1	+	+	-
2	-	+	+
3	+	-	+
4	-	-	-

O suporte e os materiais heterogeneizados foram caracterizados por várias técnicas físicas e químicas. Difração de raios X foi realizada num difratômetro Shimadzu XRD6000, usando radiação Cu K $\alpha$ , com a finalidade de confirmar o tipo de estrutura e a cristalinidade do material zeolítico sintetizado. Espectroscopia na região do infra-vermelho foi realizada num aparelho Jasco modelo Valor III na faixa de comprimento de onda de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, com as amostras prensadas em pastilhas de KBr com o objetivo de confirmar a remoção do direcionador de estrutura da MCM-41 após a calcinação. A quantidade de zircônio proveniente do metaloceno e incorporada ao catalisador foi determinada por ICP-AES num aparelho ARL modelo 3410 mini-tocha. Os copolímeros obtidos foram caracterizados por calorimetria diferencial de varredura (DSC) para determinação do seu ponto de fusão em um aparelho Shimadzu DSC-50. Todas as amostras foram tratadas por aquecimento a 10° C/min da temperatura ambiente a 200° C e, depois de resfriados, foram aquecidos novamente e o termograma foi obtido. Difratometria de raios X foi utilizada para determinação da estrutura e a percentagem de incorporação do comonômero foi determinada por espectroscopia na região do infra-vermelho num aparelho ABB Bomem MB100 através da relação das absorvâncias das bandas a

1380 e 720 cm<sup>-1</sup>, utilizando a curva de calibração publicada por Nowlin e colaboradores (12).

Para avaliação catalítica, os catalisadores preparados segundo o planejamento de experimentos, foram testados na reação de copolimerização do etileno com 1-hexeno em reator PARR de aço inoxidável de 200 mL com agitação mecânica, aquecimento e banho termostático. O comonômero 1-hexeno em fase líquida (solução 20% em tolueno) foi introduzido no reator e em seguida 2,0 mL do co-catalisador MAO e 100 mg do catalisador foram adicionados (Al/Zr = 500). Foi então empregada uma pressão de etileno de 23 psi ao reator. Depois de 1 hora de reação, o copolímero obtido foi retirado, lavado com etanol e seco ao ar. Todo o processo foi conduzido em atmosfera inerte, pois o sistema não pode conter umidade devido a presença do co-catalisador MAO, que reage violentamente com a umidade do ar. A produtividade dos catalisadores foi calculada em função da massa de copolímero obtida (g), da pressão empregada ao reator (atm), da massa de catalisador (g) utilizada e do tempo de polimerização (h). Foi realizado um experimento com o catalisador ZrCl<sub>2</sub>(Cp)<sub>2</sub> em fase homogênea para comparação.

### Resultados e Discussão

O difratograma de raios X obtido para a MCM-41 (figura 1) é típico deste material mesoporoso com boa cristalinidade e ausência de outras fases e de material amorfo, pois apenas os picos característicos desta estrutura estão presentes.

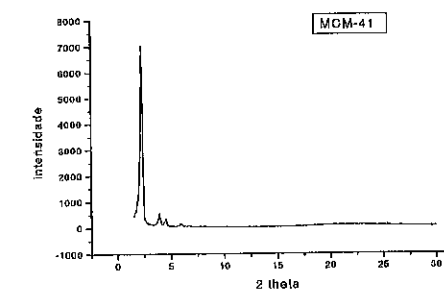


Figura 1: Difratograma de raios X da MCM-41.

Através dos espectros na região do infravermelho (figura 2) das amostras de MCM-41 antes e depois da calcinação, foi possível verificar a remoção do direcionador de estrutura, agente surfactante que facilita a cristalização do material e determina a estrutura, após a calcinação, demonstrada pelo desaparecimento das bandas próximas a 3000 cm<sup>-1</sup> atribuídas ao estiramento C-H de grupos CH<sub>3</sub> e CH<sub>2</sub> desses compostos (13).

A análise de Zircônio mostrou incorporação de aproximadamente 0,5%. As médias dos resultados em duplicata dos testes catalíticos com os catalisadores obtidos no planejamento de experimentos são apresentados na tabela 3.

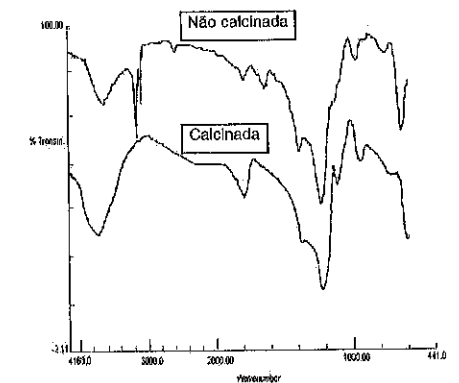


Figura 2: Espectros na região do Infravermelho da MCM-41.

Tabela 3: Resultados obtidos nos testes catalíticos

Exp	ordem	agente modificador	temp. (° C)	Produtividade (g <sub>cop</sub> /g <sub>cat</sub> .atm.h)
1	Inversa	MAO	30	59,09
2	Direta	MAO	60	50,14
3	Inversa	TMA	60	69,73
4	Direta	TMA	30	64,14

A produtividade do catalisador obtida para a reação homogênea foi de 360,27 g<sub>cop</sub>/g<sub>cat</sub>.atm.h., acima dos valores para os catalisadores heterogeneizados, como tem sido observado na literatura.

Os efeitos de cada variável sobre a produtividade obtidos no planejamento de experimentos se encontram na tabela 4, onde se verifica que a variável que exerce maior influência na produtividade do catalisador é a temperatura, através do efeito alto, sendo a melhor temperatura 30°C. Para o tipo de agente modificador foi encontrado um efeito negativo, indicando o TMA como o melhor. Para a ordem de adição o efeito aponta como

melhor ordem de adição a inversa (suporte MCM-41 sobre o agente modificador).

Tabela 4: efeitos das variáveis estudadas na produtividade

Variável	Efeito
Ordem de adição	6,68
Agente modificador	-12,90
Temperatura de impregnação	-30,55

Os resultados da caracterização dos copolímeros se encontram na tabela 5.

Tabela 5: Caracterização dos copolímeros obtidos

Exp	Cristalinidade (%)	T <sub>m</sub> (°C)	% incorporação do 1-hexeno
1	1,29	86,36	7,5
2	6,43	98,19	2,0
3	2,44	102,83	8,5
4	4,10	94,79	6,0

Um difratograma de raios X típico para o copolímero é apresentado na figura 3, apresentando dois picos característicos, demonstrando a obtenção do copolímero.

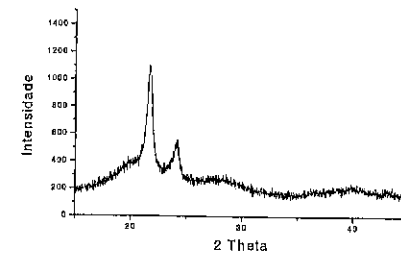


Figura 3: Difratograma de raios X do copolímero

Um termograma típico para os copolímeros é apresentado na figura 4 e os resultados de temperatura de fusão (T<sub>m</sub>) se encontram na tabela 5. Os copolímeros apresentam temperatura de fusão abaixo das temperaturas de fusão dos polímeros, como tem sido observado na literatura (2,14). Os cálculos de percentagem de cristalinidade foram baseados no calor de fusão de 290

J/g de um cristal perfeito (15). A percentagem de incorporação do comonômero foi obtida através da relação entre as absorvâncias das bandas a 1380 e 720 cm<sup>-1</sup> e são semelhantes aqueles encontrados na literatura (12).

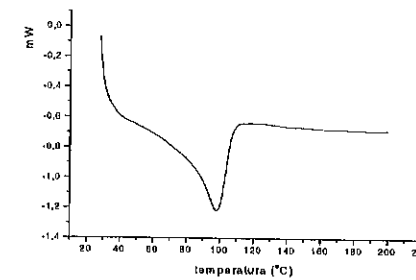


Figura 4: Termograma típico para copolímeros

#### Conclusões

O catalisador sintetizado a base do metaloceno ZrCl<sub>2</sub>(Cp)<sub>2</sub> suportado no material mesoporoso MCM-41, mostrou-se ativo na reação de copolimerização do etileno com 1-hexeno, onde teve sua performance catalítica avaliada. A partir do estudo das variáveis de preparação segundo a Matriz de Hadamard, tornou-se possível concluir que as variáveis estudadas (tipo de agente modificador, ordem de adição do agente modificador e temperatura de impregnação) tiveram considerável influência na produtividade do catalisador, sendo a temperatura a variável que contribuiu de maneira determinante no resultado obtido, conforme também foi encontrado em estudo anterior para a reação de polimerização do etileno. O trimetilalumínio (TMA) se mostrou o melhor agente modificador nestas condições de reação. Os valores obtidos através da determinação de temperatura de fusão do copolímeros se encontram um pouco abaixo daqueles encontrados para o homopolímero, o que tem sido observado por diversos autores. Apesar de resultados de produtividade abaixo daqueles encontrados com o metaloceno em fase homogênea, pode-se concluir que existe aplicabilidade do sistema utilizado.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa PIBIC concedida e à BRASKEM pela doação de 1-hexeno.

#### Referências Bibliográficas

1. M. R., Ribeiro, A. Deffieux, M. F. Portela *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 1224
2. M. Michelotti, A. Altomare, F. Ciardelli, E. Roland *J. Mol. Catal.* **1998**, 129, 241
3. M. Kaminaka, K. Soga *Polymer* **1992**, 33, 1105
4. O. Olabisi; M. Atiquillah; W. Kaminsky *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 37, 519.
5. D. W. Breck, *Zeolite molecular sieves*, 1<sup>o</sup> ed. Wiley, New York, **1974**
6. M. L. S. Corrêa, S. T. Brandão, E. L. O. Mascarenhas, L. T. Simplicio, in Anais do XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais - CBECIMAT, Natal-RN, **2002**
7. A. Corma, M. T. Navarro, J. Pérez-Pariente, F. Sanchez *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 84, 69
8. W. Kaminsky, F. Renner. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1993** 14, 239
9. Chen et al. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **1995**, 33, 2093
10. M. Kaminaka, K. Soga *Polymer* **1992**, 33, 1105
11. K. Soga, M. Kaminaka. *Makromol. Chem.* **1993**, 194, 1745
12. T. E. Nowlin, Y. V. Kissin e K. P. Wagner *J. Polymer Science: A: Polymer Chemistry*, **1998**, 26, 755
13. M. D. Alba, Z. Luan e J. Klinowski, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 2178
14. M. Michelotti, A. Altomare, F. Ciardelli, E. Roland *J. Mol. Catal. A* **1996**, 102, 87
15. E. Kontou, M. Niaounakis, G. Sphatis *Eur. Polym. J.* **2002**, 38, 2777

## Estudo da Modificação da Sílica com MAO e TMA na Região do UV-Visível

Fábio Gomes Costa\*, Ellas Andrade Braga, Sorala Teixeira Brandão, Emerson Andrade Sales

R. Barão de Gernemoabo, s/n, Campus de Ondina, CEP:40170-290, Salvador/BA

Universidade Federal da Bahia - Instituto de Química

\*fabio.qui@bol.com.br

### Resumo-Abstract

Este trabalho dedica-se ao estudo das interações do TMA e do MAO com a superfície da sílica, etapa que antecede a fixação do metaloceno  $Cp_2ZrCl_2$  na obtenção de catalisadores suportados usados na polimerização do etileno e na copolimerização de etileno com 1-hexeno. Usando-se a técnica UV-vis/DRS foi detectada a presença de uma espécie metilaluminoxano na superfície, mesmo partindo-se de TMA, fenômeno explicado pela sua reação com os grupos silanóis do suporte. A sílica adicionada sobre a solução de TMA/tolueno (adição inversa) promove uma melhor impregnação da espécie MAO, confirmando pela maior intensidade da banda em 290 nm, gerando um catalisador de melhor desempenho relativo.

This work is devoted to the study of the TMA and MAO interaction with the surface, in the synthesis of metallocene  $Cp_2ZrCl_2$  catalysts supported on silica, applied to the ethylene polymerization and ethylene-hexene copolymerization. The intensity of the band at 290 nm, as seen by UV-vis/DRS, was attributed to the MAO species, and reflected the degree of incorporation of the modifier agents on the silica, that affected the catalytic activity of the heterogeneous systems. The silica added to the solution of TMA/toluene (reverse addition) promoted a better impregnation of the MAO species, on which the metallocene was anchored, thus generating a catalyst with better activity.

### Introdução

O MAO (metilaluminoxano) é um dos cocatalisadores mais utilizados na ativação dos sistemas metalocênicos<sup>1</sup>, sendo constituído de átomos de alumínio e oxigênio em arranjo aleatório, cujas valências livres são saturadas por metilas. Sua síntese é feita através da hidrólise parcial do TMA (trimetilalumínio)<sup>2</sup>, o que justifica a presença de TMA "livre" conjuntamente a ele. Várias estruturas têm sido propostas para o MAO (cíclica, linear, tridimensional), porém a mais aceita consiste na estrutura tipo "gaiola"<sup>3</sup>.

Um estudo realizado sobre a síntese de catalisadores a base de metaloceno  $Cp_2ZrCl_2$  suportado em sílica e aplicados na polimerização de etileno<sup>4</sup>, comparando-se os agentes modificadores (MAO ou TMA) e sua ordem de adição: direta (agente modificador sobre suporte) ou inversa (suporte sobre agente modificador), mostrou que a condição de heterogeneização que leva à maior atividade catalítica envolve a utilização de TMA com adição inversa, enquanto MAO com adição direta, leva à pior atividade.

O presente trabalho apresenta um estudo sobre a heterogeneização do metaloceno  $Cp_2ZrCl_2$ , com ênfase na identificação das espécies formadas durante a modificação da sílica, utilizando a técnica DRS na região do UV-vis, e a relação das mesmas com a atividade catalítica.

### Experimental

#### Reagentes

Utilizou-se como solvente tolueno e heptano (Merck, 99% de pureza) previamente seco; sílica Grace 952 calcinada por 2 horas a 200°C, sob fluxo de nitrogênio UP (Air Products). Os agentes modificadores foram o TMA (4,7% de Al em tolueno) e MAO (7,2% de Al em heptano), ambos Akzo Nobel, e manuseados sobre fluxo de  $N_2$ . Por sua vez, utilizou-se o metaloceno  $Cp_2ZrCl_2$  da Strem Chemicals 99% de pureza e etileno grau polímero (3 ppm de umidade). Em todas as etapas da síntese dos catalisadores foi usada a técnica Schlenk

para evitar a desativação dos reagentes em contato com o ar.

#### Modificação do Suporte

Num balão de três vias, inertizado com nitrogênio e previamente seco, foram adicionado tolueno e sílica isentos de umidade, procedendo-se à modificação com TMA ou MAO, direta (AD) ou inversa (AI). A modificação durou 1 h, sob agitação magnética constante e temperatura ambiente (~30°C). Após o término, o suporte modificado foi filtrado, seco a vácuo e com fluxo de nitrogênio, e lavado com tolueno seco.

#### Impregnação do Metaloceno no Suporte

Em um balão de três vias, inertizado com nitrogênio e previamente seco, foram adicionados na seguinte ordem: sílica previamente modificada e metaloceno  $Cp_2ZrCl_2$ . A impregnação durou 2 horas sob agitação magnética constante e temperatura de 60°C. Após o término, o suporte modificado foi filtrado, seco a vácuo e sob fluxo do nitrogênio, e lavado com tolueno seco.

#### Reação de Copolimerização

A reação foi realizada em um reator Parr de 300 mL, previamente seco e inertizado com nitrogênio. Inicialmente foram adicionados 100 mL da solução seca de 20% 1-hexeno em tolueno, em seguida 2,2 mL da solução MAO (cocatalisador) c, finalmente, foram adicionados aprox. 150 mg do catalisador  $SiO_2/TMA$  (ou MAO)/ $Cp_2ZrCl_2$  preparados. A reação durou 1 hora, sob agitação mecânica a 650 rpm, temperatura de 70 °C, e pressão de etileno de 15 psi (1 atm) no reator. Após a reação, os polímeros foram filtrados a vácuo, lavados com excesso de etanol e secos em estufa a 40°C.

#### Amostras de Referência

Para identificação sistemática das espécies que se formaram durante as diversas etapas da obtenção do catalisador (heterogeneização), foram preparadas as amostras de referência TMA/ $SiO_2$  e MAO/ $SiO_2$ , em adição direta e inversa, além da sílica com tolueno, com heptano e seca.

#### DRS

Os espectros das amostras em pó, na região entre 2500 a 200 nm foram obtidos a uma taxa de varredura de 500 nm/min, usando o espectrômetro Cary-5E da Varian acoplado com o módulo de espectroscopia de reflectância difusa (DRS).

#### XRF

Para determinar a incorporação de zircônio na sílica dos catalisadores  $Cp_2ZrCl_2/MAO/SiO_2$  (AD) e  $Cp_2ZrCl_2/TMA/SiO_2$  (AI) foi utilizado espectrômetro de fluorescência de raio X por dispersão de onda (XRF). Inicialmente, as amostras foram misturadas a

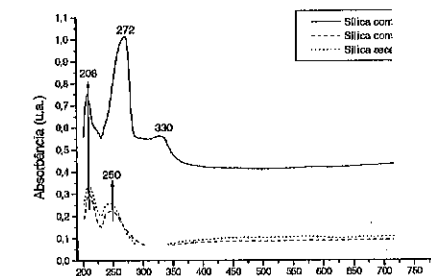
Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise

um padrão secundário de zircônio e homogeneizado em moinho Fritsch Pulverisette 2 e compactado em uma prensa Herzog. As amostras foram analisadas em um aparelho Philips PW-2404, utilizando-se de uma curva de calibração (zircônio em sílica).

### Resultados e Discussão

A Figura 1 a seguir mostra os espectros UV-vis DRS do suporte seco, conforme descrito no item anterior, e após contato com os solventes tolueno e heptano. Nota-se que o tolueno absorve na região do UV, exibindo picos de absorção em torno de 210, 270 e 330 nm, sendo que os dois primeiros sobrepõem os da própria sílica, parcialmente. O heptano praticamente não absorve na região em estudo, conforme atesta um espectro obtido em fase líquida (não mostrado), no qual observa-se absorção apenas no UV distante. Isso é confirmado na Figura 1, pois o espectro apresenta-se idêntico ao da sílica pura. O tolueno foi o solvente usado nas etapas de preparação e reação, e o heptano é o solvente das soluções de MAO.

Figura 1. Superposição dos espectros UV-vis da sílica seca, em tolueno, e em heptano.



A Figura 2 mostra os espectros UV-vis/DRS das quatro amostras de referência, ou seja, sílica modificada com MAO e TMA em adição direta e inversa. Como o solvente usado na preparação foi o tolueno, os espectros são apresentados subtraídos do espectro da sílica com tolueno. Apesar da técnica não ser quantitativa, nota-se claramente um pico de absorção em todas as amostras, em torno de 290 nm, e com intensidade variável. Este pico foi também observado por Haag e colaboradores<sup>4</sup>, e atribuído ao MAO na superfície da sílica. Além disso, observa-se que as intensidades relativas destes picos são diretamente proporcionais às atividades exibidas pelos respectivos catalisadores preparados a partir destas mesmas amostras de referência, conforme atestam os dados de rendimento das mesmas nas reações de polimerização de etileno<sup>5</sup> e de copolimerização etileno/1-hexeno, na qual o catalisador preparado a partir do suporte modificado com TMA e com ordem de adição inversa obteve uma atividade de 401,7  $Kg_{pol} \cdot molZr^{-1} \cdot atm^{-1} \cdot h^{-1}$ , enquanto o que foi preparado com MAO e com ordem de adição direta obteve 90,6  $Kg_{pol} \cdot molZr^{-1} \cdot atm^{-1} \cdot h^{-1}$ .

Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise

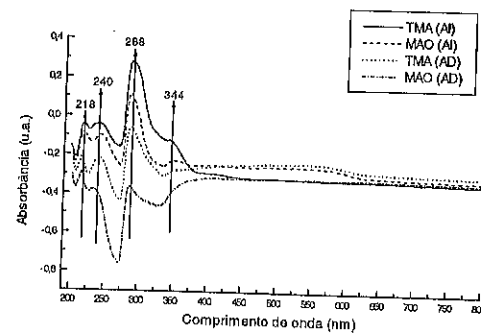
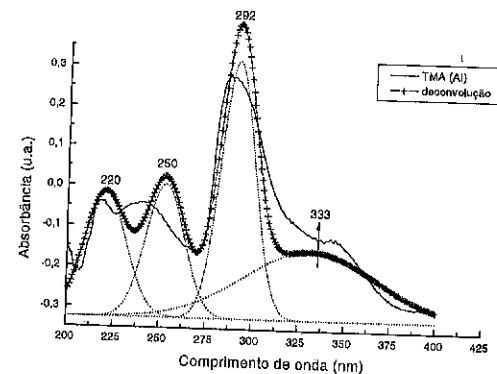


Figura 2. Superposição dos espectros UV-vis da sílica modificada com TMA ou MAO, com adição direta (AD) e inversa (AI), subtraído do espectro da sílica em tolueno.

A Figura 3 apresenta a deconvolução do espectro obtido para a sílica modificada com TMA em adição inversa, que gerou o catalisador metalocênico suportado com melhor desempenho na reação. Nota-se ainda bandas com baixa intensidade em 220 e 250 nm atribuídas à sílica, em 330 nm atribuída à presença de tolueno, e o pico de 290 nm atribuída à espécie



MAO na superfície da sílica.

Figura 3. Deconvolução do espectro obtido da sílica modificada com TMA em adição inversa, na região de 200 a 400 nm.

Para contornar o problema de interferência do solvente tolueno nos espectros, foi realizado um novo estudo com heptano. A Figura 4 apresenta a deconvolução do espectro obtido para a sílica em contato com uma solução de MAO em heptano. Nota-se claramente uma absorção intensa no limite do UV distante, atribuída ao heptano; uma banda em 240 nm atribuída à sílica, e duas novas bandas atribuídas ao

MAO: a mesma observada em 290 nm nos espectros com tolueno, e uma banda menos intensa, em 390 nm, também observada por Haag e colaboradores<sup>14</sup>, atribuída a derivados monoalquilados do precursor catalítico.

O pico de absorção em torno de 290 nm foi observado nas quatro amostras de referência, ou seja, mesmo partindo-se de TMA, observa-se MAO na superfície da sílica.

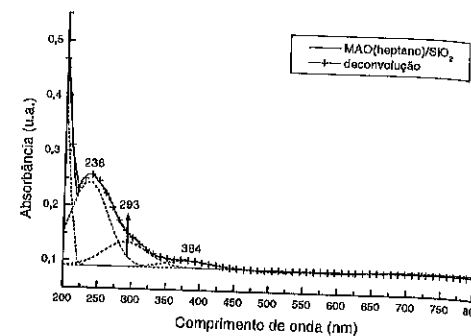
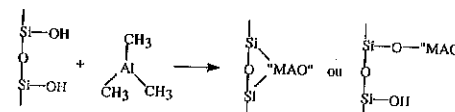


Figura 4. Deconvolução do espectro obtido da sílica modificada com MAO em heptano, na região do UV-vis.

Sabe-se que o TMA é muito reativo, e é possível que sua reação com os grupos silanóis da sílica gere uma espécie semelhante ao MAO<sup>15</sup>, conforme esquema a seguir:



Esquema 1. Tipo de interações possíveis pelas espécies semelhante ao MAO formadas na superfície da sílica.

Quanto às variações no desempenho dos catalisadores, acredita-se que a diferença de incorporação do MAO ou TMA no suporte pode indicar que a reação da sílica com o MAO e, principalmente, com o TMA é favorecida pelo fato dos grupos silanóis (Si-OH) se encontrarem mais acessíveis ao TMA, visto que se trata de uma molécula menor que o MAO. Além disso, na adição direta ocorre o efeito de concentração local, pois o tolueno em contato com a sílica, ou adsorvido, causa uma maior dificuldade na difusão das moléculas dos agentes modificadores, e sua reação superficial. Na adição inversa, são os próprios agentes que estão dissolvidos

em tolueno, sendo maior sua concentração local, e mais fácil sua interação com os grupos silanóis.

### Conclusões

Foi observada a presença de uma espécie metilaluminoxano na superfície da sílica para todas as amostras de referência, mesmo utilizando-se o TMA como agente modificador da superfície.

A intensidade da banda em 290 nm, atribuída ao MAO, reflete o grau de incorporação dos agentes modificadores na sílica, o que afeta a atividade catalítica dos sistemas heterogeneizados.

A sílica adicionada sobre a solução de TMA/tolueno (adição inversa) promoveu uma melhor impregnação das espécies MAO, precursoras da ancoragem do metaloceno, gerando o catalisador de melhor desempenho.

### Agradecimentos

Ao PADCT/CNPq pelo apoio financeiro.

### Referências Bibliográficas

1. H. H. Britzinger; D. Fischer; R. Mulhaupt; B. Rieger; R. Waymouth *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255.
2. W. Kaminsky; A. Labau *Applied Catal. A: General*, **2001**, *222*, 47.
3. S. T. Brandão; L. M. T. Simplício; Z. N. da Rocha; V. F. Evangelista; A. M. Lucchese *Anais Assoc. Bras. Quím.*, **2001**, *50*, 101.
4. M. C. Haag; C. Krug; J. Dupont; G. B. de Galland; J. H. Z. dos Santos; T. Uozumi; T. Sano; K. Soga *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2001**, *169*, 275.
5. E. A. Sales; E. A. Braga; S. T. Brandão; A. F. Espeleta; L. M. T. Simplício *Anais Assoc. Bras. Quím.*, **2001**, *50*, 96.
6. J. H. Z. dos Santos; C. Krug; M. B. da Rosa; F. C. Stedile; J. Dupont; M. C. Forte *Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, *139*, 199.



## COPOLIMERIZAÇÃO DO ETENO COM HEXENO-1 UTILIZANDO SISTEMA CATALÍTICO BINÁRIO HOMOGÊNEO.

Fábio F. Mota, Raquel S. Mauler, Roberto F. de Souza e Osvaldo L. Casagrande Jr.\*

Laboratório de Catálise Molecular, Instituto de Química, UFRGS, Av. Bento Gonçalves,

9500, Porto Alegre, RS, 91509-900, Brasil

E-mail: osvaldo@iq.ufrgs.

### Resumo-Abstract

A copolimerização do etileno/hexeno-1 foi estudada utilizando o sistema catalítico binário homogêneo formado por  $Cp_2ZrCl_2$  (1) e  $(Tp^{Me})TiCl_3$  (2) na presença de metilaluminoxano a 60°C variando a concentração de hexeno-1 (0,27 and 0,46 mol/L) e a fração molar de zircônio ( $x_{Zr}$ ). As reações de polimerização conduzidas a 0,46 mol/L mostraram que a produtividade aumenta linearmente com  $x_{Zr}$ . Por outro lado, a 0,27 mol/L uma correlação não linear entre a produtividade e  $x_{Zr}$  é constatada. As características dos polímeros foram avaliadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise térmica dinâmica e mecânica (DMTA). Os resultados de DSC mostraram uma variação significativa nos valores de  $T_m$ , indicando uma alta compatibilidade entre as fases. Os resultados de DMTA das misturas obtidas mostram que as propriedades mecânicas dinâmicas dos polímeros podem ser modificadas pela manutenção da fração molar ( $x_{Zr}$ ).

The copolymerization of ethylene/1-hexene was studied using homogeneous binary system composed by  $Cp_2ZrCl_2$  (1) and  $(Tp^{Me})TiCl_3$  (2) in the presence of methylaluminoxane at 65°C varying the 1-hexene concentration (0,27 and 0,46 mol/L), and the zirconium loading molar fraction ( $x_{Zr}$ ). The polymerization runs carried out using [1-hexene] = 0,27 mol/L showed a non linear correlation between the productivity and  $x_{Zr}$ . On the other hand, for [1-hexene] = 0,46 mol/L the productivity increases linearly with  $x_{Zr}$ . The polymers characteristics have been evaluated by means of differential scanning calorimetry (DSC), and dynamic mechanical thermal analysis (DMTA). The DSC results have shown a significant variation in  $T_m$  values, indicating a high compatibility between the phases. The DMTA results performed for blends obtained displayed that the dynamic mechanical properties of the polymer can be changed by simple adjust of molar fraction ( $x_{Zr}$ ).

### Introdução

Copolímeros formados a partir do eteno e olefinas- $\alpha$  superiores são produtos de grande importância comercial e consequentemente grandes esforços tem sido feitos para encontrar novos e mais eficientes catalisadores e processos para síntese destes polímeros. Muitos sistemas catalíticos, incluindo homogêneos e heterogêneos sistemas, foram estudados para polimerizar e copolimerizar etileno. Os anos 80 apresentaram um extraordinário avanço no desenvolvimento de processos catalíticos homogêneos baseados em metallocenos do grupo IV com metilaluminoxano (MAO) como cocatalisador.<sup>1</sup> Considerando os avanços obtidos para os catalisadores metallocenos, novos esforços foram realizados para desenvolver sistemas não-metalocênicos

alternativos na polimerização e copolimerização do eteno. Entre eles, novos precursores catalíticos baseados em ligantes tris(pirazolil)borato os quais apresentaram atividade catalítica para a formação de copolímeros eteno/hexeno-1, em particular os compostos de titânio.<sup>2</sup>

Tem sido observado notáveis avanços na preparação de novos materiais com melhores desempenhos como consequência do desenvolvimento de novas classes de catalisadores para a polimerização de olefinas, entretanto, espera-se que o desenvolvimento industrial de novos materiais poliméricos seja limitado no futuro. Desta forma, a combinação de polímeros, já existentes no mercado, parece ser uma boa alternativa para produzir polímeros com propriedades químicas e mecânicas desejadas. O desenvolvimento de novos materiais a partir

da mistura de polímeros tem-se tornado uma importante atividade industrial, considerando-se que esta é uma maneira versátil e economicamente viável de modificar as propriedades dos polímeros já existentes. Quase todas as propriedades tecnologicamente relevantes, necessárias para as mais diversas aplicações, podem ser obtidas através da mistura de polímeros. Uma vantagem adicional é que essas propriedades podem ser modificadas simplesmente pela mudança na composição das misturas.<sup>3</sup> Entre os métodos utilizados para produzir misturas poliméricas, um processo que tem chamado a atenção da comunidade científica esta relacionado a combinação de precursores catalíticos para produção de polímeros com propriedades diferenciadas.<sup>4</sup> O interesse tecnológico por estes sistemas pode ser avaliado pelo número de patentes depositadas nos últimos anos.<sup>5</sup> Nós temos centralizado nossas pesquisas para o desenvolvimento de sistemas catalíticos homogêneos binários,<sup>6</sup> onde os resultados tem mostrado as propriedades dos materiais poliméricos estão intimamente relacionadas às condições reacionais tais como: (i) razão molar entre os catalisadores (ii) solvente, temperatura de polimerização, (iii) pressão do monômero, etc. Dentro deste contexto, nós apresentamos neste trabalho os resultados referentes a copolimerização do etileno com hexeno-1 utilizando um sistema catalítico binário homogêneo formado por  $Cp_2ZrCl_2$  (1) e  $(Tp^{Me})TiCl_3$  (2).

### Experimental

#### Materiais

$Cp_2ZrCl_2$  (1) ( $Cp = \eta^5$ -ciclopentadienila) foi concedido pela Braskem Petroquímica e usado como recebido.  $(Tp^{Me})TiCl_3$  (2) ( $Tp^{Me} =$  hidro(3-mesitilpirazol-1-il)2(5-mesitilpirazol-1-il)borato) foi sintetizado conforme procedimento descrito na literatura.<sup>2b</sup> O etileno (grau polímero, White Martins) e argônio foram desoxigenados e secos utilizando colunas BTS (BASF) e ativados em peneiras moleculares (3 Å) antes do uso. O metilaluminoxano (MAO) (5,21% em peso total de Al em tolueno) foi comprado da Witco e utilizado como recebido. Todas as manipulações foram realizadas em câmara seca, sob atmosfera de argônio. O hexeno-1 (Aldrich), utilizado nas copolimerizações, foi seco em refluxo com sódio/benzofenona antes do uso.

#### Procedimento de Polimerização

Os experimentos de polimerização foram efetuados em um reator "aberto" de 1L dotado de agitação mecânica e de uma camisa externa de aquecimento/resfriamento. Para eliminar traços de água, o reator limpo, é carregado com 400 mL de hexano e 3 mL de uma solução a 10% de TMA (trimetilalumínio). Esta mistura foi agitada por 30 min sob atmosfera de argônio. Em seguida foi retirado o hexano, mantendo-se o fluxo de argônio, e carregou-se o reator com 250 mL de tolueno tratado. O solvente foi saturado com o monômero por uma prévia agitação sob

atmosfera de etileno, e foram transferidos o comonômero, o ativador e a mistura catalítica. A pressão de etileno foi mantida através de borbulhamento contínuo no meio reacional. Após o término da reação, foi interrompido o fluxo de etileno e desligada a agitação. A mistura reacional foi recolhida e agitada em 200 mL de etanol acidificado (5% de HCl). O polímero foi filtrado, lavado com água (5 x 250 mL) e etanol (2 x 200mL), seco sob vácuo a 60 °C por 16 h e pesado. Para preparação das soluções contendo os precursores catalíticos, os mesmos foram pesados e solubilizados em tolueno, sob atmosfera de argônio e agitação até completa homogeneização. A mistura das soluções foi efetuada via seringa e a transferência desta para o reator de polimerização, sob atmosfera de etileno carregado com o solvente, foi feita via cânula.

#### Caracterização dos Polímeros

As temperaturas de fusão ( $T_m$ ) foram determinadas através de calorimetria diferencial de varredura (DSC) utilizando-se um Thermal Analysis Instruments DSC-2010, com taxa de aquecimento de 10°C/min após dois ciclos de aquecimento até 200°C e resfriamento a 20°C. Os testes dinâmico-mecânicos (DMTA) foram realizados utilizando um instrumento MK II Polymer Laboratories operando no modo de tensão. A dimensão das amostras foi de 0,15 x 7,0 x 12 mm. As medidas foram tomadas a 1 Hz. A temperatura foi variada de -130 a 160°C, numa razão de varredura de 2°C/min.

### Resultados e Discussão

O objetivo deste trabalho foi investigar o comportamento do metalloceno  $Cp_2ZrCl_2$  ( $Cp = \eta^5$ -ciclopentadienila) (1) e do não-metalloceno  $(Tp^{Me})TiCl_3$  ( $Tp^{Me} =$  hidro(3-mesitilpirazol-1-il)2(5-mesitilpirazol-1-il)borato) (2) frente ao processo de formação de blends de reator, visando a produção de novos materiais baseados em copolímeros eteno/hexeno-1. A escolha destes complexos justifica-se por seus comportamentos diferenciados, quando usados individualmente, frente a copolimerização do eteno com hexeno-1. O complexo 1 mostrou-se eficiente na incorporação do comonômero nas condições anteriormente descritas,<sup>7</sup> enquanto que o complexo 2 manteve um baixo grau de incorporação do comonômero nas mesmas condições.<sup>8</sup> Desta forma, utilizando este sistema binário, através do processo de formação de blends de reator é possível obter uma mistura de dois tipos diferentes de copolímeros utilizando os mesmos comonômeros na reação de polimerização. As reações de copolimerização foram realizadas utilizando MAO como cocatalisador em uma razão de Al/M = 1000, tolueno como solvente, na temperatura de 60 °C e tempo de reação de 20 minutos. A relação molar dos precursores foi variada e é representada pela fração molar de zircônio ( $x_{Zr}$ ), sendo a concentração total dos compostos nas misturas foi mantida constante e igual a 5  $\mu$ mol. As concentrações de hexeno-1 utilizadas nas polimerizações



Tabela 1. Copolimerização do etileno com hexeno-1, utilizando uma combinação de  $Cp_2ZrCl_2$  (1) e  $[Tp^{Me}]TiCl_2$  (2) sob pressão atmosférica de etileno, 60 °C,  $[M]^0 = 5 \mu mol$ , tempo de reação = 20 minutos,  $[A]/[M] = 1000$ , usando MAO como cocatalisador e tolueno como solvente.

Entrada	$x_{Zr}$	[Hexeno-1] mol/L	Rendimento (g)	Produtividade (kgPE/mol[M].h)	$T_m$ (°C)	$\chi$ (%)
1	0,00	0,27	5,03	3020	134	61
2	0,10	0,27	6,00	3600	124	31
3	0,20	0,27	8,26	4960	125	32
4	0,50	0,27	9,00	5400	107/115	38
5	1,00	0,27	9,45	5670	95/114	6
6	0,00	0,46	4,00	2400	128	71
7	0,10	0,46	6,24	3750	130	35
8	0,20	0,46	6,10	3660	111/120	27
9	0,50	0,46	7,00	4200	94/128	20
10	1,00	0,46	14,00	8400	82/109	13

<sup>0</sup>[M] = quantidade total de metal (Zr + Ti) nas reações de polimerização, <sup>1</sup> $x_{Zr} = [Zr] / ([Zr] + [Ti])$ .

**Dependência da produtividade com a concentração de hexeno-1 e fração molar de zircônio ( $x_{Zr}$ ).**

Através dos dados relacionados na Tabela 1 observa-se que a variação da concentração de hexeno-1 exerce uma forte influência nos valores de produtividades obtidas para o sistema 1/MAO (entradas 5 e 10), sendo o valor aumentado de 5670 a 8400 kgPE/mol[M].h quando [hexeno-1] passa de 0,27 mol/L a 0,46 mol/L. Este comportamento é justificado pela presença do comonômero proporcionar uma maior solubilidade do polímero no momento da polimerização.<sup>7</sup> Por outro lado, para o sistema 2/MAO o valor de produtividade passa de 3020 kgPE/mol[M].h (entrada 1) a 2400 kgPE/mol[M].h (entrada 6). Apesar destes valores estarem praticamente dentro do erro experimental de 10%, pode ser considerado um efeito negativo do comonômero sobre a produtividade, como já descrito na literatura para este sistema.<sup>8</sup>

Com relação às misturas, utilizando uma [hexeno-1] = 0,27 mol/L observa-se que para a fração  $x_{Zr} = 0,50$  a produtividade (5400 kg de PE/mol[M].h, entrada 4) é superior a aquela prevista (4345 kg de PE/mol[M].h)<sup>9</sup> sugerindo um efeito sinérgico positivo para esta  $x_{Zr}$  como apresentado para outros sistemas homogêneos binários.<sup>10</sup> Esta dependência não-linear da produtividade com a fração molar de zircônio na concentração de hexeno-1 igual a 0,27 mol/L é representada na Figura 1.

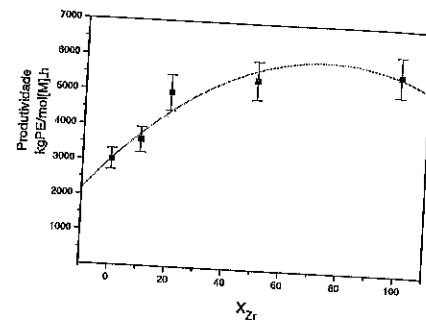


Figura 1. Dependência da produtividade com  $x_{Zr}$  a 0,27 mol/L de hexeno-1.

Quando a concentração de hexeno-1 é elevada a 0,46 mol/L observa-se uma dependência linear da produtividade com a  $x_{Zr}$  (entradas 6-10) (Figura 2), não sendo detectado o sinérgico descrito anteriormente. Para esta concentração a atividade varia de 2400 kgPE/mol[M].h (entrada 6) a 8400 kgPE/mol[M].h (entrada 10). A maior produtividade do sistema 1/MAO esta relacionada pelo efeito positivo do comonômero e faz com que a produção de polímero aumente consideravelmente conforme o aumento da quantidade do complexo 1 no sistema 1/2/MAO, devido a maior taxa de incorporação do comonômero na cadeia.

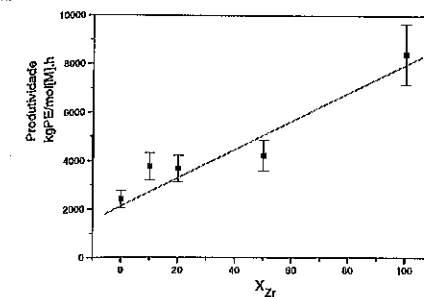


Figura 2. Dependência da produtividade com  $x_{Zr}$  a 0,46 mol/L de hexeno-1.

**Influência da concentração de hexeno-1 e fração molar de zircônio ( $x_{Zr}$ ) sobre as propriedades poliméricas.**

A fim de determinar as influências que o uso de diferentes razões molares e a variação da concentração de 1-hexeno exercem sobre as propriedades térmicas dos polímeros, foram efetuadas medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Os dados obtidos são apresentados na Tabela 1.

As temperaturas de fusão ( $T_m$ ) dos copolímeros obtidos pelo sistema 1/MAO variam significativamente com a [hexeno-1] (entradas 5 e 10) em decorrência de uma maior taxa de incorporação de comonômero para [hexeno-1] = 0,46 mol/L. Por outro lado, os polietilenos obtidos pelo uso de 2/MAO (entradas 1 e 6) apresentam uma pequena variação nos valores da  $T_m$  e da cristalinidade com a variação da concentração de hexeno-1 sendo este fato atribuído a pequena taxa de incorporação de hexeno-1 na cadeia.<sup>8</sup>

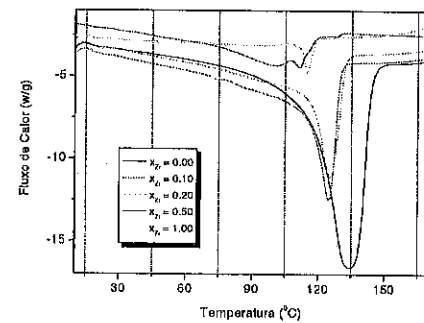


Figura 3. Termograma de DSC dos copolímeros produzidos a 0,27 mol/L de hexeno-1.

O uso do sistema binário 1/2/MAO determina uma variação da  $T_m$  mais significativa, onde constata-se que para [hexeno-1] = 0,27 mol/L o polímero obtido a partir da fração  $x_{Zr} = 0,50$  (entrada 4) apresenta dois sinais de  $T_m$  com valores mais elevados que os observados para o sistema 1/MAO (entrada 5) e muito inferiores ao observado para o sistema 2/MAO (entrada 1). Para os polímeros obtidos com  $x_{Zr} = 0,10$  e  $x_{Zr} = 0,20$  não foi constatado dois sinais de  $T_m$ , no entanto ocorre um decréscimo nestes valores na ordem de 10°C (entradas 2 e 3 respectivamente), indicando uma interação entre os dois tipos de polímeros no processo de formação da blends.

Para as blends obtidas utilizando [hexeno-1] = 0,46 mol/L (entradas 7, 8 e 9) observa-se o mesmo comportamento, sendo constatado, nas frações  $x_{Zr} = 0,20$  e  $x_{Zr} = 0,50$ , dois sinais de  $T_m$  intermediários aos observados nos sistemas 1/MAO e 2/MAO. Seus valores de  $T_m$  oscilam conforme a contribuição de cada polímero na mistura que pode ser controlado por  $x_{Zr}$ . Este resultado é bastante desejado pois reflete o controle de propriedades importantes para materiais poliméricos como  $T_m$  e cristalinidade com a variação da relação molar dos precursores.

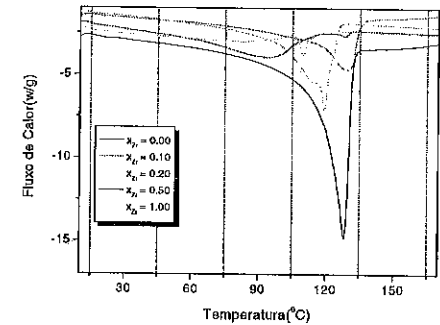


Figura 4. Termograma de DSC dos copolímeros produzidos a 0,46 mol/L de hexeno-1.

**Efeito de  $x_{Zr}$  e [hexeno-1] nas propriedades mecânicas dinâmicas das blends poliméricas.**

Foram examinadas as propriedades mecânicas dinâmicas dos polímeros obtidos a partir da mistura dos precursores catalíticos 1 e 2 nas diferentes concentrações de hexeno-1. É importante salientar que não foi possível realizar as análises de DMTA para os polímeros obtidos das frações  $x_{Zr} = 0,5$  e  $x_{Zr} = 1,0$ , pois estas amostras apresentaram-se na forma de cera, impossibilitando assim a preparação do filme polimérico necessário para a análise. Desta forma, as análises foram realizadas somente nas amostras obtidas das frações  $x_{Zr} = 0,00$ ,  $x_{Zr} =$

0,10 e  $x_z = 0,20$ , objetivando avaliar a influência da concentração de comonômero e da  $x_z$  sobre as propriedades mecânicas dinâmicas dos polímeros.

As Figuras 5 e 6 apresentam os resultados referentes ao módulo elástico ( $E'$ ) e amortecimento mecânico ( $\tan \delta$ ) para as frações molares analisadas nas reações de polimerização nas concentrações de hexeno-1 de 0,27 e 0,46 mol/L, respectivamente.

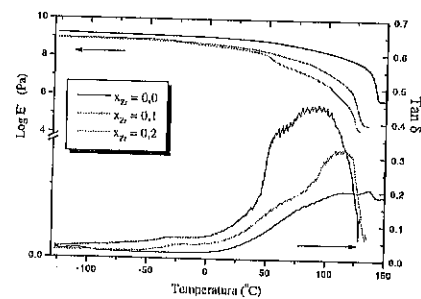


Figura 5. Curvas do módulo elástico ( $E'$ ) e amortecimento mecânico ( $\tan \delta$ ) para as frações molares analisadas a 0,27 mol/L de hexeno-1.

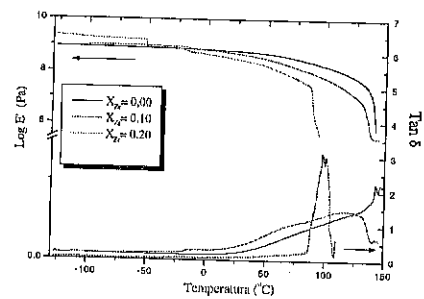


Figura 6. Curvas do módulo elástico ( $E'$ ) e amortecimento mecânico ( $\tan \delta$ ) para as frações molares analisadas a 0,27 mol/L de hexeno-1.

As propriedades mecânicas dinâmicas de poliolefinas são relacionadas com a distribuição das ramificações no polímero, a qual determina a cristalinidade e a distribuição das fases no material polimérico. Por meio da análise dinâmica mecânica térmica (DMTA), abaixo do ponto de fusão, podem ser detectadas para o polietileno três transições (relaxações) designadas conforme ordem de temperatura como  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . A transição  $\alpha$  é relacionada com as modificações nos domínios cristalinos antes da fusão, a transição  $\beta$  representa o conteúdo interfacial, ou seja, as camadas entre as regiões cristalinas e os domínios amorfos, portanto é relacionada com a

relaxação das cadeias com ramificações curtas presentes nas interfaces dos cristaltos e a transição  $\gamma$  depende principalmente do conteúdo amorfo e muitos investigadores acreditam que esta relaxação corresponda a transição vítrea do polietileno.

Conforme análise das curvas de  $\tan \delta$  não foi possível observar a transição  $\gamma$  devido a baixa intensidade do sinal. No entanto, para concentração de hexeno-1 igual a 0,27 mol/L, observa-se o aparecimento da transição  $\beta$  (aproximadamente  $-30^\circ\text{C}$ ) conforme a utilização do precursor 1 no sistema ( $x_z = 0,10$  e  $x_z = 0,20$ ; entradas 2, 3, 7 e 8). Este comportamento é atribuído a contribuição mais efetiva do polímero amorfo na blenda. Por fim, a transição  $\alpha$  está presente em todas as amostras e apresenta variação na temperatura e na forma do sinal, quando comparadas com  $x_z = 0,00$ , atribuída às diferentes cristalinidades encontradas nas misturas. Quando utilizado 0,46 mol/L de hexeno-1, não constata-se o aparecimento da transição  $\beta$  para  $x_z = 0,20$  conforme esperado, e para  $x_z = 0,10$  apenas uma pequena modificação no sinal. Verifica-se, entretanto, uma grande modificação da curva na região de transição  $\alpha$ , devido a variação bastante significativa na temperatura de fusão desta amostra comparando-se com as demais (entradas 6, 7 e 8).

Com relação ao comportamento do módulo de elástico ( $E'$ ), com a variação da temperatura, dos polímeros obtidos nas frações molares  $x_z = 0,0$ ; 0,10 e 0,20 verificou-se que os materiais obtidos dos sistemas I/MAO apresentam um comportamento diferenciado ao observado nas misturas. As misturas obtidas com 0,27 mol/L de comonômero nas ( $x_z = 0,10$  e 0,20) forneceram valores de  $E'$  sempre inferiores ao polímero obtido com  $x_z = 0,0$ , sendo coerente com o aumento da quantidade de polímero mais ramificado oriundo do sistema I/MAO. O comportamento de  $E'$  dos polímeros obtidos com 0,46 mol/L de hexeno-1 é bastante semelhante. Da mesma forma descrita anteriormente, as misturas apresentaram valores do módulo inferiores ao observado para  $x_z = 0,0$ , entretanto, para  $x_z = 0,10$  foram obtidos valores maiores de  $E'$  nas temperaturas inferiores a  $-50^\circ\text{C}$ , indicando, novamente, o diferente comportamento desta amostra.

Estes resultados mostram que, para as frações analisadas, a variação da relação molar entre os precursores tem influência no comportamento mecânico dinâmico dos materiais obtidos, levando em consideração o polímero formado por 2/MAO ( $x_z = 0,0$ ). Também pode-se constatar que o aumento da concentração de hexeno-1 de 0,27 a 0,46 mol/L não promoveu modificação significativa nestas propriedades conforme análise de DMTA. É importante salientar que a verificação do peso molecular, via GPC, e taxa de incorporação do comonômero, via RMN<sup>13</sup>C, estão atualmente em andamento. Além disso, são dirigidos esforços para determinar as espécies ativas geradas e a interação dos precursores catalíticos 1 e 2.

## Conclusões

- As propriedades dos polímeros obtidos são dependentes da concentração de hexeno-1 empregada, principalmente em vista das diferentes produtividades observadas para os sistemas I/MAO;
- Numa mesma concentração de comonômero é possível obter polímeros com diferentes cristalinidades e  $T_m$  pela variação da fração molar  $x_z$ ;
- A variação nos valores da  $T_m$  observados nos materiais obtidos mostra que as misturas apresentam uma boa compatibilidade;
- Nas condições reacionais estudadas, através das análises de DMTA, constatou-se que as propriedades mecânicas dinâmicas dos polímeros são modificadas nas misturas pela mudança da fração molar de zircônio ( $x_z$ ) utilizada.

## Agradecimentos

F.F.M agradece ao CNPq pela bolsa concedida. Os autores agradecem ao CTPETRO-CNPq, CAPES e FAPERGS pelo apoio financeiro a esta pesquisa.

## Referências Bibliográficas

- (a) O. Olabisi, M. Atiqullah, W. Kaminsky, *Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *C37*, 519. (b) K. Soga, T. Shiono, *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22*, 1503.
- (a) Br. 9904045-0 (1999), OPP petroquímica, invs.: O. L. Casagrande Jr., A. C. A. Casagrande, M. P. Gil, J. J. Zacca, R. F. Jordan, S. Murtuza, O. L. Casagrande Jr., R. F. Jordan, *Organometallics*, **2002**, *21*, 1747.
- C. Konning, M. Van Duin, C. Pagnoulle, R. Jerome, *Prog. Polym. Sci.*, **1998**, *23*, 707.
- (a) O. L. Casagrande Jr., R. F. de Souza, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1293, and references reported therein. (b) J. B. P. Soares, J. D. Kim, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 1408. (c) J. B. P. Soares, J. D. Kim, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 1417. (d) J. B. P. Soares, J. D. Kim, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 1427. (e) J. B. P. Soares, D. Beigzadeh, T. A. Duever, A. A. da Silva Filho, *Polym. React. Eng.* **2000**, *8*, 241. (f) E. J. Markel, W. Weng, A. J. Peacock, A. H. Dekmenjian, *Macromolecules* **2000**, *33*, 8541. (g) D. Beigzadeh, J. B. P. Soares, T. A. Duever, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 541. (h) D. Beigzadeh, J. B. P. Soares, A. H. Hamielec, *Polym. J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *71*, 1753. (i) J. D. Kim, J. B. P. Soares, G. L. Rempel, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 197. (j) L. D'Aguillo, J. B. P. Soares, A. Penlidis, *Polym. Int.* **1998**, *47*, 351. (k) A. Ahlers, W. Kaminsky, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1988**, *9*, 457. (l) K. W. Heiland, W. Kaminsky, *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 601. (m) A. Ahlers, W. Kaminsky, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1983**, *4*, 417.

- (5) a) US 6,207,606 (2001) Univation Technologies, LLC, invs: C-T. Lue, D. J. Crowther, *Chem. Abs.* **2001**, *132*, 003599g. (b) EP 893455 (2000), Mitsui Chemicals, invs: K. Sugimura, K. Yorozu, Y. Suzuki, T. Hayashi, S. Matsunaga, *Chem. Abs.* **1997**, *127*, 319388a. (c) WO 50475 (2000), Eastman Chemical Company, invs: C. Killian, P. Mackenzie, J. Ponasik, L. Moody, *Chem. Abs.* **2000**, *133*, 193627f. (d) EP 1005473 (2000), Borealis, invs: O. Andell, J. Maaranen, *Chem. Abs.* **1999**, *130*, 210102p. (e) WO 57159 (1999), Exxon Chemical Patents Inc, invs: P. Matsunaga, *Chem. Abs.*, **1999**, *131*, 351802z. (f) WO 10391 (1999), Du Pont, invs: E. B. Coughlin, S. D. Arthur, S. D. Ittel, *Chem. Abs.*, **1999**, *130*, 197106w. (g) WO 50318 (1999), Du Pont, invs: A. M. A. Bennett, J. D. Citron, E. B. Coughlin, L. Wang, *Chem. Abs.*, **1999**, *131*, 272334v. (h) JP 10330415 (1998), Mitsui Chemicals, invs: K. Sugimura, J. Saito, T. Fujita, *Chem. Abs.*, **1999**, *130*, 082005v. (i) JP 10231395 (1998), Sumitomo Chemical, invs: O. Yoshiaki, E. Naofumi, O. Nobuo, *Chem. Abs.*, **1998**, *129*, 203745b. (j) WO 38228 (1998), Targor, invs: S. Mecking, *Chem. Abs.* **1998**, *129*, 189790d. (l) WO 48735 (1997), Exxon Chemical, invs.: J. A. M. Canich, G. A. Vaughan, P. T. Matsunaga, D. E. Gindlberger, T. D. Shaffer, K. R. Squire, *Chem. Abs.* **1998**, *128*, 89234m.

- (6) (a) Kunrath, F. A., de Souza, R. F., Casagrande Jr., O. L., *Macromol. Rapid. Comm.* **2000**, *21*(6), 277. (b) Mota, F. F., De Souza, R. F., Dos Santos, R. M., Casagrande Jr., O. L., *Macromol. Chem and Phys.* **2001**, *202*, 1016. (c) Kunrath, F. A., Dos Santos, R. M., De Souza, R. F., Casagrande Jr., O. L., *Macromol. Chem and Phys.* **2002**, *203*, 2058 (d) Mota, F. F., De Souza, R. F., Dos Santos, R. M., Casagrande Jr., O. L., *Polymer.*, **2003**, (submetido).
- R. Quijada, J. Dupont, M. S. L. Miranda, *Macromol. Chem. Phys.*, **1995**, *196*, 3991-4000.
- M. P. Gil, J. H. Z. dos Santos, O. L. Casagrande Jr., *Macromol. Chem. Phys.*, **2001**, *202*, 319.
- Produtividade prevista = (produtividade do catalisador 1 x fração molar de 1) + (produtividade do catalisador 2 x fração molar de 2)

- (a) F. F. Mota, R. S. Mauler, R. F. de Souza, O. L. Casagrande Jr., *Macromol. Chem. Phys.*, **2001**, *202*, 1016. (b) F. A. Kunrath, R. F. de Souza, O. L. Casagrande Jr., *Macromol. Rapid. Comm.* **2000**, *21*, 277.
- (a) Nitta K. H., Tanaka A., *Polymer*, **2001**, *42*, 1219. (b) Boyd R. H., *Polymer*, **1978**, *19*, 1123. (c) Boyer R. F., *Rubber Rev.*, **1963**, *34*: 1303. (d) Shatzki T. F., *J. Polym. Sci.*, **1962**, *57*: 496.

0,10 e  $x_{2z} = 0,20$ , objetivando avaliar a influência da concentração de comonômero e da  $x_{2z}$  sobre as propriedades mecânicas dinâmicas dos polímeros.

As Figuras 5 e 6 apresentam os resultados referentes ao módulo elástico ( $E'$ ) e amortecimento mecânico ( $\tan \delta$ ) para as frações molares analisadas nas reações de polimerização nas concentrações de hexeno-1 de 0,27 e 0,46 mol/L, respectivamente.

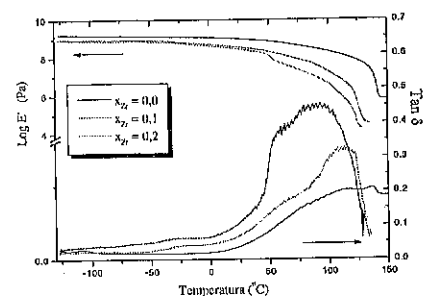


Figura 5. Curvas do módulo elástico ( $E'$ ) e amortecimento mecânico ( $\tan \delta$ ) para as frações molares analisadas a 0,27 mol/L de hexeno-1.

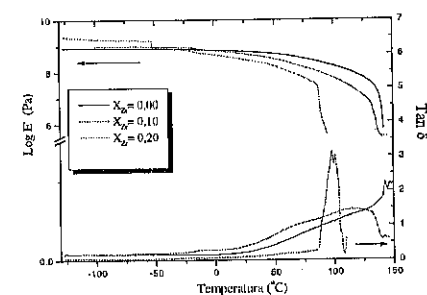


Figura 6. Curvas do módulo elástico ( $E'$ ) e amortecimento mecânico ( $\tan \delta$ ) para as frações molares analisadas a 0,46 mol/L de hexeno-1.

As propriedades mecânicas dinâmicas de poliolefinas são relacionadas com a distribuição das ramificações no polímero, a qual determina a cristalinidade e a distribuição das fases no material polimérico. Por meio da análise dinâmica mecânica térmica (DMTA), abaixo do ponto de fusão, podem ser detectadas para o polietileno três transições (relaxações) designadas conforme ordem de temperatura como  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . A transição  $\alpha$  é relacionada com as modificações nos domínios cristalinos antes da fusão, a transição  $\beta$  representa o conteúdo interfacial, ou seja, as camadas entre as regiões cristalinas e os domínios amorfos, portanto é relacionada com a

relaxação das cadeias com ramificações curtas presentes nas interfaces dos cristalitos e a transição  $\gamma$  depende principalmente do conteúdo amorfo e muitos investigadores acreditam que esta relaxação corresponda a transição vítrea do polietileno.

Conforme análise das curvas de  $\tan \delta$  não foi possível observar a transição  $\gamma$  devido a baixa intensidade do sinal. No entanto, para concentração de hexeno-1 igual a 0,27 mol/L, observa-se o aparecimento da transição  $\beta$  (aproximadamente  $-30^\circ\text{C}$ ) conforme a utilização do precursor 1 no sistema ( $x_{2z} = 0,10$  e  $x_{2z} = 0,20$ ; entradas 2, 3, 7 e 8). Este comportamento é atribuído a contribuição mais efetiva do polímero amorfo na blenda. Por fim, a transição  $\alpha$  está presente em todas as amostras e apresenta variação na temperatura e na forma do sinal, quando comparadas com  $x_{2z} = 0,00$ , atribuída às diferentes cristalinidades encontradas nas misturas. Quando utilizado 0,46 mol/L de hexeno-1, não constata-se o aparecimento da transição  $\beta$  para  $x_{2z} = 0,20$  conforme esperado, e para  $x_{2z} = 0,10$  apenas uma pequena modificação no sinal. Verifica-se, entretanto, uma grande modificação da curva na região de transição  $\alpha$ , devido a variação bastante significativa na temperatura de fusão desta amostra comparando-se com as demais (entradas 6, 7 e 8).

Com relação ao comportamento do módulo de elástico ( $E'$ ), com a variação da temperatura, dos polímeros obtidos nas frações molares  $x_{2z} = 0,0$ ; 0,10 e 0,20 verificou-se que os materiais obtidos dos sistemas I/MAO apresentam um comportamento diferenciado ao observado nas misturas. As misturas obtidas com 0,27 mol/L de comonômero nas ( $x_{2z} = 0,10$  e 0,20) forneceram valores de  $E'$  sempre inferiores ao polímero obtido com  $x_{2z} = 0,0$ , sendo coerente com o aumento da quantidade de polímero mais ramificado oriundo do sistema I/MAO. O comportamento de  $E'$  dos polímeros obtidos com 0,46 mol/L de hexeno-1 é bastante semelhante. Da mesma forma descrita anteriormente, as misturas apresentaram valores do módulo inferiores ao observado para  $x_{2z} = 0,0$ , entretanto, para  $x_{2z} = 0,10$  foram obtidos valores maiores de  $E'$  nas temperaturas inferiores a  $-50^\circ\text{C}$ , indicando, novamente, o diferente comportamento desta amostra.

Estes resultados mostram que, para as frações analisadas, a variação da relação molar entre os precursores tem influência no comportamento mecânico dinâmico dos materiais obtidos, levando em consideração o polímero formado por 2/MAO ( $x_{2z} = 0,0$ ). Também pode-se constatar que o aumento da concentração de hexeno-1 de 0,27 a 0,46 mol/L não promoveu modificação significativa nestas propriedades conforme análise de DMTA. É importante salientar que a verificação do peso molecular, via GPC, e taxa de incorporação do comonômero, via  $\text{RMN}^{13}\text{C}$ , estão atualmente em andamento. Além disso, são dirigidos esforços para determinar as espécies ativas geradas e a interação dos precursores catalíticos 1 e 2.

## Conclusões

- As propriedades dos polímeros obtidos são dependentes da concentração de hexeno-1 empregada, principalmente em vista das diferentes produtividades observadas para os sistemas I/MAO;
- Numa mesma concentração de comonômero é possível obter polímeros com diferentes cristalinidades e  $T_m$  pela variação da fração molar  $x_{2z}$ ;
- A variação nos valores de  $T_m$  observados nos materiais obtidos mostra que as misturas apresentam uma boa compatibilidade;
- Nas condições reacionais estudadas, através das análises de DMTA, constatou-se que as propriedades mecânicas dinâmicas dos polímeros são modificadas nas misturas pela mudança da fração molar de zircônio ( $x_{2z}$ ) utilizada.

## Agradecimentos

F.F.M agradece ao CNPq pela bolsa concedida. Os autores agradecem ao CTPETRO-CNPq, CAPES e FAPERGS pelo apoio financeiro a esta pesquisa.

## Referências Bibliográficas

- (a) O. Olabisi, M. Atiqullah, W. Kaminsky, *Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1997**, *C37*, 519. (b) K. Soga, T. Shiono, *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22*, 1503.
- (a) Br. 9904045-0 (1999), OPP petroquímica, invs.: O. L. Casagrande Jr., A. C. A. Casagrande, M. P. Gil, J. J. Zacca, R. F. Jordan, S. Murtuza, O. L. Casagrande Jr., R. F. Jordan, *Organometalics*, **2002**, *21*, 1747.
- C. Konning, M. Van Duin, C. Pagnouille, R. Jerome, *Prog. Polym. Sci.*, **1998**, *23*, 707.
- (a) O. L. Casagrande Jr, R. F. de Souza, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1293, and references reported therein. (b) J. B. P. Soares, J. D. Kim, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 1408. (c) J. B. P. Soares, J. D. Kim, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 1417. (d) J. B. P. Soares, J. D. Kim, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 1427. (e) J. B. P. Soares, D. Beigzadeh, T. A. Duever, A. A. da Silva Filho, *Polym. React. Eng.* **2000**, *8*, 241. (f) E. J. Markel, W. Weng, A. J. Peacock, A. H. Dekmenzian, *Macromolecules* **2000**, *33*, 8541. (g) D. Beigzadeh, J. B. P. Soares, T. A. Duever, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 541. (h) D. Beigzadeh, J. B. P. Soares, A. H. Hamielec, *Polym. J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *71*, 1753. (i) J. D. Kim, J. B. P. Soares, G. L. Rempel, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 197. (j) L. D'Aguiño, J. B. P. Soares, A. Penlidis, *Polym. Int.* **1998**, *47*, 351. (k) A. Ahlers, W. Kaminsky, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1988**, *9*, 457. (l) K. W. Heiland, W. Kaminsky, *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 601. (m) A. Ahlers, W. Kaminsky, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1983**, *4*, 417.

- (5) a) US 6,207,606 (2001) Univation Technologies, LLC, invs: C-T. Lue, D. J. Crowther, *Chem. Abs.* **2001**, *132*, 003599g. (b) EP 893455 (2000), Mitsui Chemicals, invs: K. Sugimura, K. Yorozu, Y. Suzuki, T. Hayashi, S. Matsunaga, *Chem. Abs.* **1997**, *127*, 319388a. (c) WO 50475 (2000), Eastman Chemical Company, invs: C. Killian, P. Mackenzie, J. Ponasik, L. Moody, *Chem. Abs.* **2000**, *133*, 193627f. (d) EP 1005473 (2000), Borealis, invs: O. Andell, J. Maaranen, *Chem. Abs.* **1999**, *130*, 210102p. (e) WO 57159 (1999), Exxon Chemical Patents Inc, invs: P. Matsunaga, *Chem. Abs.*, **1999**, *131*, 351802z. (f) WO 10391 (1999), Du Pont, invs: E. B. Coughlin, S. D. Arthur, S. D. Ittel, *Chem. Abs.*, **1999**, *130*, 197106w. (g) WO 50318 (1999), Du Pont, invs: A. M. A. Bennett, J. D. Citron, E. B. Coughlin, L. Wang, *Chem. Abs.*, **1999**, *131*, 272334v. (h) JP 10330415 (1998), Mitsui Chemicals, invs: K. Sugimura, J. Saito, T. Fujita, *Chem. Abs.*, **1999**, *130*, 082005v. (i) JP 10231395 (1998), Sumitomo Chemical, invs: O. Yoshiaki, E. Naofumi, O. Nobuo, *Chem. Abs.*, **1998**, *129*, 203745b. (j) WO 38228 (1998), Targor, invs: S. Mecking, *Chem. Abs.* **1998**, *129*, 189790d. (l) WO 48735 (1997), Exxon Chemical, invs.: J. A. M. Canich, G. A. Vaughan, P. T. Matsunaga, D. E. Gindelberger, T. D. Shaffor, K. R. Squire; *Chem. Abs.* **1998**, *128*, 89234m.

- (6) (a) Kunrath, F. A. de Souza, R. F., Casagrande Jr, O. L., *Macromol. Rapid. Comm.* **2000**, *21*(6), 277. (b) Mota, F. F., De Souza, R. F., Dos Santos, R. M., Casagrande Jr, O. L., *Macromol. Chem and Phys.* **2001**, *202*, 1016. (c) Kunrath, F. A., Dos Santos, R. M., De Souza, R. F., Casagrande Jr, O. L., *Macromol. Chem and Phys.* **2002**, *203*, 2058 (d) Mota, F. F., De Souza, R. F., Dos Santos, R. M., Casagrande Jr, O. L., *Polymer.*, **2003**, (submetido).

- 7 R. Quijada, J. Dupont, M. S. L. Miranda, *Macromol. Chem. Phys.*, **1995**, *196*, 3991-4000.

- 8 M. P. Gil, J. H. Z. dos Santos, O. L. Casagrande Jr., *Macromol. Chem. Phys.*, **2001**, *202*, 319.

- 9 Produtividade prevista = (produtividade do catalisador 1 x fração molar de 1) + (produtividade do catalisador 2 x fração molar de 2)

- 10 (a) F. F. Mota, R. S. Mauler, R. F. de Souza, O. L. Casagrande Jr., *Macromol. Chem. Phys.*, **2001**, *202*, 1016. (b) F. A. Kunrath, R. F. de Souza, O. L. Casagrande Jr., *Macromol. Rapid. Comm.* **2000**, *21*, 277.

- 11 (a) Nitta K. H., Tanaka A., *Polymer*, **2001**, *1219*. (b) Boyd R. H., *Polymer*, **1978**, *26*: 1123. (c) Boyer R. F., *Rubber Rev.*, **1963**, *34*: 1303. (d) Shatzki T. F., *J. Polym. Sci.*, **1962**, *57*: 496.



## Estudio Teórico-Experimental de Catalizadores metalocénicos híbridos soportados en SiO<sub>2</sub> para la polimerización de etileno

Fernando Silveira<sup>1</sup>, Sílvia R. Loureiro<sup>1</sup>, M. L. Ferreira<sup>2\*</sup>, João H. Z. dos Santos<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química da UFRGS, Av. Bento Gonçalves 9500, 91501-970, Porto Alegre/Brasil email: jhzds@if.ufrgs.br

<sup>2</sup>PLAPIQUI-UNS-CONICET Camino La Carrindanga Km 7 CC 717 8000 Bahía Blanca/Argentina

email: mlferrera@plapiqui.edu.ar

### Resumen-Abstract

En el presente trabajo se presentan los resultados de homopolimerización de etileno utilizando el sistema híbrido (nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>-Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> soportado en sílica. Los sistemas catalíticos fueron analizados por RBS, XRF, EXAFS and EPMA y los materiales poliméricos por GPC y DSC. Las actividades catalíticas (ca. 7-45\* 10<sup>3</sup> gpol/mmolZr.h.atm) y las propiedades poliméricas mostraron ser dependientes de la proporción entre los metalocenos utilizada en la etapa de preparación. Estudios teóricos preliminares permiten concluir que los metalocenos interactúan con la superficie en distintas formas. Según el orden de agregado y las proporciones entre ellos se supone que la distribución y el tipo de sitios activos sería diferente.

This work presents the results of homopolymerization of ethylene using an hybrid system (nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>-Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, supported on silica. The catalytic systems were analyzed by RBS, XRF, EXAFS and EPMA and the polymeric materials by GPC and DSC. The catalytic activities and the polymer properties show dependence on the different ratio used (nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> at the preparation step. Theoretical preliminar studies permit us to conclude that the metallocenes interact with the surface in different ways. Depending on the adding order and the molar ratio between the metallocenes, distribution and kind of active sites would be different.

### Introducción

La necesidad de catalizadores soportados versátiles para la obtención de materiales poliméricos con nuevas propiedades requiere la combinación de distintos metalocenos. Por ejemplo, polietileno (PE) producido por la mezcla Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/Cp<sub>2</sub>HfCl<sub>2</sub> soportados sobre sílica, presenta distribuciones uni- o bimodales, dependiendo de la presión utilizada [1]. Los polímeros producidos por sistemas catalíticos híbridos (nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> y Cp<sub>2</sub>NbCl<sub>5</sub> sobre sílica modificada con MAO también se encuentran descritos en la literatura [2]. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos para catalizadores híbridos que incluyen (nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> y Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, homogéneos y soportados, con SiO<sub>2</sub> como soporte. Estudios previos, teóricos y experimentales, sobre la interacción (nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, nos permiten presentar una discusión de estos nuevos datos experimentales considerando la

estructura e interacción de los zirconocenos con el soporte [3,4].

### Experimental

#### Reactivos

Todos los reactivos fueron manipulados utilizando técnicas Schlenk. Sílica Grace 948 (255 m<sup>2</sup>/g) fue activada bajo vacío (P<10<sup>-4</sup> mbar), a 450°C, durante 16 h. (nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (Aldrich), Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (Aldrich) y MAO (Witco) en solución (10 % en tolueno) se utilizaron sin purificación. Tolueno fue destilado sobre Na/benzofenona.

#### Preparación de los Catalizadores Soportados

Se prepararon distintos tipos de catalizadores soportados, modificando el orden de adición de los zirconocenos. En una preparación típica, por ejemplo del sistema Cp 1 : 3 nBu, se adicionó una solución de Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> en tolueno, correspondiente a 0.25 wt.%

Zr/SiO<sub>2</sub> a cerca de 1,0 g de SiO<sub>2</sub> tratada térmicamente. Luego de 30 min. de interacción a temperatura ambiente, se remociona el solvente y se agrega una solución de (nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, correspondiente a 0.75 % wt.% Zr/SiO<sub>2</sub>. Luego de 30 minutos de contacto temperatura ambiente, se filtra la solución y el sólido se lava 15 veces con 2.0 cm<sup>3</sup> de tolueno. Finalmente, se seca al vacío. En todas las preparaciones, el porcentaje total fue de 1,0 wt.% Zr/SiO<sub>2</sub>.

#### Nomenclatura adoptada

Catalizadores simples

Cp: Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>

nBu: (nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>

Catalizadores híbridos

Cp 1 : 3 nBu se refiere a la proporción de 1:3 Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> / (nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> donde el Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> fue fijado primero sobre el soporte de SiO<sub>2</sub>, seguido de posterior fijación con 3 partes de (nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>.

nBu 1 : 1 Cp se refiere a iguales proporciones de (nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> y Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> donde el (nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> fue fijado primero.

#### Reacciones de Polimerización

La homopolimerización de etileno se realizaron utilizando 0.3 L de tolueno en un reactor de vidrio Pyrex conectado a un baño termostático, equipado con un agitador mecánico y entrada para O<sub>2</sub> y monómero. El cocatalizador MAO se utilizó a una razón molar Al/Zr = 1000. En cada experimento, 10<sup>3</sup> mol.L<sup>-1</sup> de catalizador en suspensión se adicionó al reactor en atmósfera de argón. Las condiciones de polimerización fueron: presión atmosférica a 60°C, durante 30 min. El polímero resultante fue precipitado en etanol acidificado. Los productos se separaron por filtración, lavados con agua destilada y secado a presión reducida a temperatura ambiente. Los resultados reportados son un promedio de tres repeticiones reproducibles por condición.

#### Análisis por EXAFS

Las medidas de EXAFS se llevaron a cabo en un equipo LNLS XAS utilizando un monocromador de Si (220). Los compuestos estándar fueron medidos en modo transmisión utilizando dos cámaras iónicas en atmósfera de Ar. Las muestras de los catalizadores se midieron en modo fluorescencia usando una cámara iónica y un centellador de NaI. Los Pellets se prepararon utilizando los catalizadores en forma de polvo, cubiertos con una tapa tipo Kapton para evitar oxidación. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente.

El análisis EXAFS se realizó utilizando el programa WINXAS [5]. Los corrimientos de fase y las amplitudes se obtuvieron del FEFF [6].

#### Resultados y Discusión

La superficie de la sílica amorfa se puede considerar de estructura β-cristobalita [7]. Existen dos planos principales: el (100) y el (111). En el plano (111) ó AIS se encuentran silanoles aislados (Si-OH), mientras que en el (100) ó GEM se disponen los grupos geminales (Si(OH)<sub>2</sub>). Estos grupos poseen acidez Bronsted suficiente para reaccionar con zirconocenos como (nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> y Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> generando especies soportadas y liberando HCl.

La Figura 1 muestra un esquema de especies superficiales para ambos zirconocenos para el plano de SiO<sub>2</sub> AIS.

La Tabla 1 presenta los datos de contenidos de Zr en los catalizadores soportados, determinados por RBS y XRF.

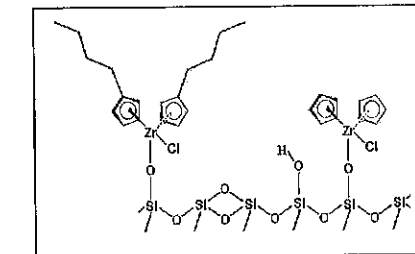


Figura 1. Especies superficiales de (nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> y Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> en SiO<sub>2</sub> AIS

Tabla 1. Contenido de Zr para los Catalizadores soportados.

Muestra	Cat.	% Zr RBS	% Zr XRF
1	Cp	0.60	nd
2	nBu	0.58	nd
3	1 : 1 Cp : nBu	0.39	0.36
4	1 : 3 Cp : nBu	0.43	0.47
5	3 : 1 Cp : nBu	0.53	0.57
6	1 : 1 nBu : Cp	0.37	0.36
7	1 : 3 nBu : Cp	0.47	0.40
8	3 : 1 nBu : Cp	0.37	0.31

Los contenidos de Zr son muy similares, sin importar el orden de adición, salvo para 3:1 Cp:nBu y 3:1 nBu:Cp (0.53 vs 0.37 %). Estudios DRIFTS de los catalizadores soportados permiten concluir que aún en el tenor máximo de inmovilización, existen OH remanentes en la superficie de la sílica.

La Tabla 2 presenta los resultados de actividad y peso molecular para los zirconocenos testeados en medio homogéneo, simples e híbridos.

Tabla 2-Actividad Catalizadores simples e híbridos y Caracterización de los polímeros obtenidos

Catalizador	Actividad <sup>a)</sup>	$M_w \cdot 10^{-5}$	PD	$T_m$ (°C)	
9	Cp	57.5	1.14	2.6	133.0
10	nBu	73.4	0.76	2.5	133.3
11	1:1 Cp:nBu	7.0	1.4	2.2	134.1
12	3:1 Cp:nBu	4.9	1.0	2.0	133.7
13	1:3 Cp:nBu	3.4	2.4	2.6	135.1

[Al/Zr] = 1000, [Zr] =  $1 \times 10^{-5}$  M, V = 300 cm<sup>3</sup> toluene, T = 60 °C, time = 30 min.

a) gPol/(molZr.h)\*10<sup>5</sup>

La actividad de Cp es menor que la de nBu en los catalizadores simples aunque el peso molecular del polietileno obtenido es mayor. La actividad en el catalizador híbrido 1:1 disminuye un orden de magnitud respecto a los simples y aún más en los catalizadores 3:1 y 1:3. El peso molecular crece según el tipo de catalizador híbrido utilizado 3:1<1:1<1:3. La PD del polímero obtenido con el catalizador 1:3 es similar a la PD del polímero obtenido con los sistemas simples.

La Tabla 3 presenta las actividades de los catalizadores soportados híbridos y la caracterización de los polímeros.

Los catalizadores soportados presentan un comportamiento complejo, tanto en términos de actividad como de peso molecular del polietileno. Dependiendo del orden de agregado y de la proporción entre los zirconocenos, tanto las actividades como los pesos moleculares varían sin una tendencia evidente. Los catalizadores simples presentan similares actividades. Respecto a los sistemas solubles, el peso molecular del polietileno obtenido con estos sistemas no presenta grandes variaciones. Los catalizadores 1:3 Cp:nBu y 3:1 nBu:Cp presentan las mayores actividades, casi el doble de los catalizadores simples. El peso molecular del polietileno obtenido con los sistemas híbridos es entre 2 y 3 veces mayor al obtenido con los sistemas simples.

Tabla 3- Actividad Catalizadores soportados simples e híbridos y Caracterización de los polímeros obtenidos

Catalizador	Actividad <sup>a)</sup>	$M_w \cdot 10^{-5}$	PD	$T_m$
Cp	27.6	0.9	2.8	133
nBu	26	1.51	2.4	133
1:1 Cp:nBu	7.5	3.3	2.1	137
1:3 Cp:nBu	42.6	4.2	2.0	135
3:1 Cp:nBu	28.9	3.1	2.1	136
1:1 nBu:Cp	16.9	3.8	2.0	135
1:3 nBu:Cp	29.0	1.9	2.0	nd
3:1 nBu:Cp	40.9	3.3	2.0	136

[Al/Zr] = 1000, [Zr] =  $1 \times 10^{-5}$  M, V = 300 cm<sup>3</sup> toluene, T = 60 °C, time = 30 min.

a) gPol/(molZr.h)\*10<sup>5</sup>

Las microfotografías SEM de los sistemas nBuCp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> y 1:1 nBu:Cp soportados revelan que los sistemas híbridos parecen presentar una mejor distribución de Zr en las partículas de catalizador.

La Tabla 4 presenta los parámetros estructurales resultantes de EXAFS para los sistemas 1:1 nBu:Cp (2 ajustes considerando distintas esferas de coordinación) y 1:3 Cp:nBu. El espectro EXAFS de los dos catalizadores es totalmente diferente del espectro del precursor Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> y de ZrO<sub>2</sub>. El análisis por transformada de Fourier muestra dos picos principales alrededor de 1.3 Å y 2.7 Å. Comparando las distancias Zr-C y Zr-O de ambos catalizadores, 1:3 nBu:Cp presenta distancias mayores a las encontradas en 1:1 nBu:Cp.

Tabla 4-Parámetros estructurales EXAFS para sistemas elegidos. Resolución 0.02 Å.

Catalizador	Número de coordinación N	Distancia R(Å)	
1:1 nBu:Cp	Zr-O	$1.1 \pm 0.5$	$1.82 \pm 0.02$
	Zr-C	$1.8 \pm 0.5$	$2.22 \pm 0.02$
1:1 nBu:Cp	Zr-O	$1.4 \pm 0.5$	$1.87 \pm 0.02$
	Zr-Cl	$0.5 \pm 0.5$	$2.34 \pm 0.02$
	Zr-Si	$1.4 \pm 0.5$	$3.29 \pm 0.04$
1:3 Cp:nBu	Zr-O	$1.7 \pm 0.5$	$1.9 \pm 0.02$
	Zr-C	$1.4 \pm 0.5$	$2.3 \pm 0.02$
	Zr-Si	$1.6 \pm 0.5$	$3.2 \pm 0.04$

Para comprender la interacción a nivel molecular entre los distintos zirconocenos con la estructura de la SiO<sub>2</sub> y correlacionar las especies soportadas con los resultados experimentales, se llevó a cabo un estudio teórico. Utilizando un método de cálculo semiempírico basado en el método de Hückel extendido modificado para tomar en cuenta la repulsión, se evaluó el cambio de energía electrónica total para la reacción entre los zirconocenos y los dos planos de la SiO<sub>2</sub> considerada como β-cristobalita: AIS y GEM (ver Figura 1).

Las reacciones consideradas fueron:  
 Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> / (nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub>AIS → HCl + Cp<sub>2</sub>ZrCl / (nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl / -O SiO<sub>2</sub> AIS + HCl  
 Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> / (nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub>GEM → HCl + Cp<sub>2</sub>Zr / (nBuCp)<sub>2</sub>Zr / -O SiO<sub>2</sub> GEM + 2HCl

Los sitios activos se localizan en el plano de SiO<sub>2</sub>AIS. La Tabla 5 presenta los datos obtenidos en términos de energía relativa en eV para las reacciones presentadas. La energía relativa se calcula considerando la energía de los productos menos la energía de los reactivos para cada reacción. Las distancias Zr-O encontradas por cálculo pueden correlacionarse con los datos de EXAFS (ver Tablas 4 y 5). Estos resultados permiten establecer que el Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, debido a la ausencia de impedimento estérico,

se soporta en forma preferencial en el plano de SiO<sub>2</sub>AIS. En el caso de (nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> las energías encontradas permiten pensar en una distribución más uniforme que en el caso de Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> entre los planos. Sin embargo, las actividades de los catalizadores soportados son similares (ver Tabla 3).

Tabla 5-Resultados de la caracterización teórica. Valores en eV. Distancias Zr-O en el mínimo energético

SiO <sub>2</sub>	nBu	DZr-O	Cp	DZr-O
AIS	-4.8	2.4	-10.9	1.45
GEM	-5.3	3.4	-5.6	2.8

De los resultados teóricos y experimentales es posible proponer que dependiendo del orden de agregado y de las proporciones, el plano AIS va a presentar distintas concentraciones/tipos de sitios activos, con mayor o menor interacción entre los zirconocenos. Cuando nBu se impregna primero, Cp puede soportarse en SiO<sub>2</sub>AIS en alta proporción. Esto está avalado por los cálculos teóricos. Cuando Cp se impregna primero, nBu se encuentra estéricamente impedido para la interacción entre ambos, generándose una distribución de nBu diferente. De las actividades se ve que a iguales proporciones 1:1, nBu primero genera un catalizador es más activo, siendo también mayor el PM. A la proporción 1:3 Cp:nBu vs 3:1 nBu:Cp, la actividad disminuye poco, pero el PM disminuye (4.2 vs 3.3 \*10<sup>5</sup> g/mol).

Propuesta de mecanismo de formación de sitios activos MAO incluye Al tricoordinado que se puede transformar en tetracoordinado (Al terminal) y Al tetracoordinado, generado en por intercambio/adición de metilo. El Al tetracoordinado es dador de metilo, mientras que el Al tricoordinado es aceptor de electrones/CH<sub>3</sub>/Cl. La Fig. 2

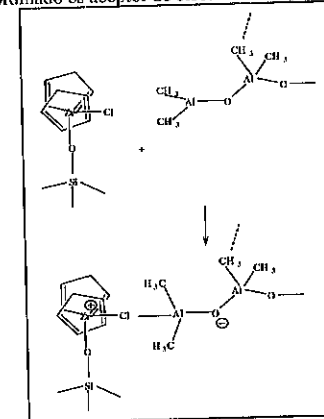


Figura 2-Interacción MAO-Zirconoceno soportado

muestra un posible mecanismo de formación del sitio activo para estos catalizadores soportados. La Figura 3 muestra un mecanismo posible de metilación del zirconoceno y formación del par iónico.

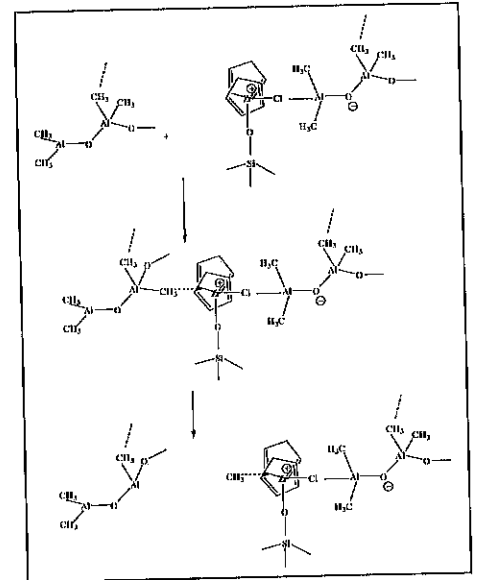


Figura 3-Metilación y formación del par iónico La formación del par iónico soportado plantea como única posibilidad la coordinación e inserción de etileno por un lado del zirconoceno soportado. La figura 4 muestra un posible modelo de coordinación de etileno.

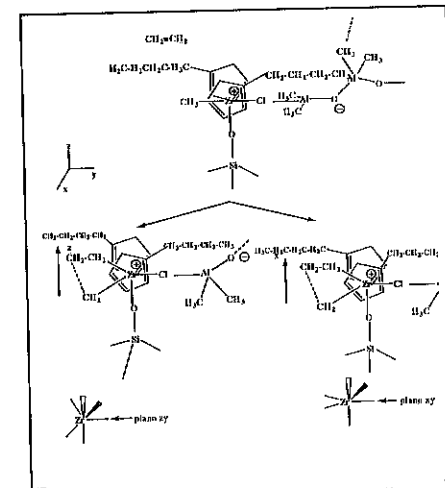


Figura 4-Modelo de coordinación de etileno

Comparando nBu con Cp, la presencia del grupo  $C_4H_9$  genera impedimento estérico al acercamiento del etileno en el plano xy, siendo menor la interacción estérica cuando el acercamiento ocurre por el plano zy. En el caso del Cp, no existe impedimento para la coordinación de etileno en el plano xy.

#### Discusión general

El catalizador soportado 3:1 Cp:nBu presenta mayor cantidad de Zr soportado debido a la alta afinidad del Cp por el plano AIS. En el caso del 3:1 nBu:Cp, el efecto estérico introducido por los grupos butilo hace difícil el acercamiento del Cp al nBu soportado y la cantidad de Zr soportado es menor.

En los sistemas solubles, la disminución de la actividad puede atribuirse a reacciones de desactivación bimolecular y a la formación de cationes binucleares de menor actividad. Se conoce la existencia de cationes binucleares activos en polimerización de etileno Cp-Cp [8].

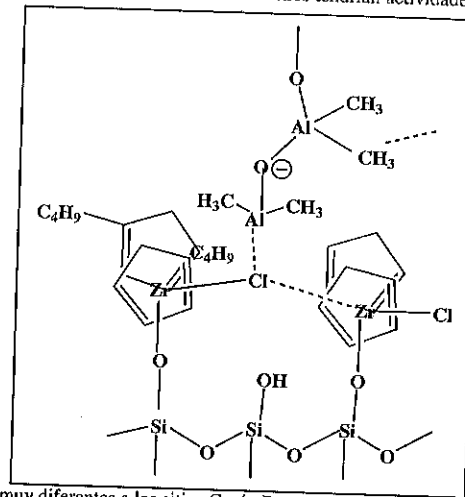
La presencia de nBu hace posible la formación de cationes binucleares Cp-nBu y aumenta la probabilidad de reacciones de formación de enlaces Zr-CH<sub>2</sub>-Zr, con Zr perteneciente a distintos zirconocenos en los sistemas soluble. En los sistemas soportados la disminución de la actividad de nBu respecto al sistema soluble puede atribuirse al menor número de sitios activos presentes en el plano AIS a igual concentración de zirconoceno. Sin embargo, en el caso del Cp soportado puede proponerse que el número de especies soportadas en el plano AIS va a ser mayor, pero la constante de propagación es menor, que en el caso del nBu soportado. Las actividades similares podrían atribuirse a un efecto de compensación entre el número de sitios activos y la constante de propagación. Este tipo de análisis es útil para interpretar el aumento de la actividad en los casos de 1:3 Cp: nBu ó 3:1 nBu:Cp. Las actividades de los sistemas 3:1 Cp:nBu son similares a los sistemas simples, pero los pesos moleculares son 3 veces mayores que los sistemas simples.

Los pesos moleculares del polietileno obtenido con 1:1 Cp:nBu, 3:1 Cp:nBu y 3:1 nBu:Cp son similares. Este hecho podría relacionarse a distinto número/distribución de sitios activos, pero igual tipo de sitios activos. En el caso de 3:1 Cp:nBu el peso molecular aumenta significativamente respecto a los catalizadores simples mientras que en 1:3 nBu:Cp el peso molecular del polietileno es del orden de los catalizadores simples. La distribución de sitios en el plano de SiO<sub>2</sub>AIS con nBu soportado trabajando en forma independiente de Cp en forma eficaz puede relacionarse a la obtención del máximo PM y actividad, mientras que la interacción nBu:Cp con nBu como modificador del Cp puede explicar la disminución del peso molecular por menor fuerza del enlace Zr-C. La concentración de sitios inactivos también es diferente dependiendo del orden de agregado y de las proporciones entre los zirconocenos. Por ejemplo, en el

caso de 1:3 Cp:nBu la alta actividad puede relacionarse al consumo de los OH geminales por Cp y al mayor número de sitios activos nBu en el plano de SiO<sub>2</sub>AIS.

#### Interacción entre zirconocenos soportados

Una posibilidad importante a considerar es la interacción de los zirconocenos en la superficie. Si consideramos que el Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> puede modificar al nBuCp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>, los sitios resultantes de esta interacción tendrán distintas propiedades a los sitios soportados en forma independiente sobre la superficie. La figura 5 muestra un modelo de interacción para estos zirconocenos y en contacto con MAO. El sitio activado va a presentar propiedades diferentes a los zirconocenos aislados. Aun cuando el Cp sólo actúe como un eficiente dispersor del nBu, es evidente que el efecto es más importante ya que el aumento del peso molecular es grande. La posibilidad de interacciones nBu:Cp que den origen a Cp activo modificado por nBu ó nBu activo modificado por Cp no pueden ser desestimadas. Estos sitios tendrán actividades



muy diferentes a los sitios Cp ó nBu soportados.

Figura 5-Modelo de interacción en 1 nBu:3Cp

#### Conclusiones

La actividad catalítica y el peso molecular del polietileno obtenido con catalizadores híbridos Cp nBu se presenta y discute teniendo en cuenta la caracterización experimental y un modelo de interacción/distribución de zirconocenos en los distintos planos de la SiO<sub>2</sub>. Los datos experimentales permiten concluir que existen interacciones complejas en los sistemas híbridos, dependiendo de las proporciones y del orden de agregado, que afectan la actividad catalítica y las propiedades del polietileno obtenido.

#### Agradecimientos

M. L. Ferreira agradece al CONICET por el apoyo financiero. Este trabajo se ha realizado parcialmente en LNLS - National Synchrotron Light Laboratory, Brazil (Project # XAS 951/01).

#### Referencias Bibliográficas

1. J.D. Kim, J. B. P. Soares, G. L. Rempel, *Macromol. Rapid Commun.* **1988**, *19*, 197-199.
2. J.H.Z. dos Santos, A.E. Gerbase, K.C. Rodenbusch, G.P. Pires, M. Martinelli, K.M. Bichinho, J. Mol. Catal. A: Chemical, **2002**, *184*, 167-173.
3. J.H.Z. dos Santos, P. P. Greco, F. C. Stedile, J. Dupont, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *154*, 103-113.
4. M. L. Ferreira, P. P. Greco, J. H. Z. dos Santos, D. E. Damiani, *J. Mol. Catal. A. Chem.* **2001**, *3149*, 1-20.
5. T. Ressler, *J. Phys. IV France* **1997**, *7*, C2, 269-270.
6. J.J. Rehr; J. Mustre de Leon.; S.I. Zabinsky; R.C. Albers, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5135.
7. "Porous silica" K. K. Unger, Elsevier, **1979**.
8. T. Haselwander, S. Beck, H. H. Brintzinger "Ziegler Catalysts" G. Fink, R. Mulhaupt and H. H. Brintzinger Eds, Springer Verlag, Germany **1995**, 181.



## Tris(pirazolil)borato Complexos de Níquel (II): novos catalisadores para a oligomerização seletiva do etileno à 1-buteno

Fábio A. Kunrath,<sup>a</sup> Roberto F. de Souza,<sup>b</sup> e Osvaldo L. Casagrande, Jr.,<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Química de Araraquara, UNESP, C. P. 355, Araraquara, SP, 14800-900 e <sup>b</sup>Laboratório de Catálise Molecular, Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS, 91501-970. \*osvaldo@iq.ufrgs.br

### Resumo-Abstract

Neste trabalho apresentamos a síntese, caracterização de novos complexos do tipo  $Tp^R NiCl$  [R = (3-mesitilpirazolil)<sub>3</sub>-1-il (Ms, 1); (3-mesitilpirazolil)<sub>2</sub>(5-mesitilpirazolil)-1-il (Ms\*, 2)] e aplicação destes na oligomerização do etileno. Os complexos 1 e 2 apresentam alta seletividade para a produção de  $\alpha$ -olefinas, podendo chegar a 95% para 1-buteno e 88% para 1-hexeno, utilizando MAO como cocatalisador. Quando MAO é substituído por TMA como cocatalisador, a frequência de rotação aumenta mas em contrapartida observa-se uma diminuição na seletividade.

In this work we show the synthesis, characterization of novel  $Tp^R NiCl$  complexes [R = (3-mesitylpyrazolyl)<sub>3</sub>-1-yl (Ms, 1); (3-mesitylpyrazolyl)<sub>2</sub>(5-mesitylpyrazolyl)-1-yl (Ms\*, 2)] and their application in ethylene oligomerization. The complexes 1 and 2 show very high selectivity to  $\alpha$ -olefins production, as high as 95% to 1-butene and 88% to 1-hexene, utilizing MAO as cocatalyst. The use of TMA instead of MAO provokes highest TOF (turnover frequency) with slightly decreasing of the selectivity.

### Introdução

Alfa-olefinas lineares, derivadas de olefinas inferiores como o etileno e propileno, são produtos químicos utilizáveis em uma larga gama de aplicações comerciais, tais como na fabricação de detergentes biodegradáveis, lubrificantes, plastificantes assim como co-mônômeros para a obtenção de uma grande variedade de poliolefinas. Sua preparação por oligomerização seletiva tem despertado grande interesse, tanto acadêmico quanto industrial.

A oligomerização catalítica de etileno para a formação de  $\alpha$ -olefinas superiores emprega comumente complexos de titânio, níquel e em menor extensão zircônio. A atividade e a seletividade destes complexos é função dos ligantes empregados ou combinação de ligantes e também pela otimização da razão catalisador/cocatalisador (tipicamente  $Et_3AlCl_2$  ou metilaluminoxana).

Vários complexos baseados em níquel, utilizando uma ampla variedade de ligantes [1] foram descritos na literatura como tendo alta performance na oligomerização do etileno, isto provavelmente ligado ao fato de a maioria deles pode suportar hidretos de níquel, os quais são ativos na formação de ligações carbono-carbono de alcenos [2], mas o número de sistemas que pode formar seletivamente

buteno-1 é limitado. Esta limitação provém do fato que hidretos de níquel são ativos na oligomerização, mas também nas reações de migração das duplas ligações carbono-carbono (isomerização). A reação de isomerização ocorre através de uma seqüência de etapas de inserção/beta-eliminação e somente alguns sistemas altamente específicos conseguem suprimir (ou limitar). Este é o caso dos complexos Ni(PO) utilizados no processo SHOP (Shell Higher Olefins Process) [3,4], no qual o etileno é oligomerizado à  $C_4$ - $C_{12}$  [5], as quais são submetidas, sucessivamente, a reações de isomerização e de metátese, no mesmo processo.

Em um primeiro momento, os sistemas catalíticos utilizados no processo SHOP pareceram ser o que de mais avançado poderia ser conseguido, mas recentemente, inovações obtidas, envolvendo a síntese de novos ligantes, provaram que avanços tanto em termos de atividade como de seletividade podem ser alcançados [6,7]. Neste sentido foram sintetizados novos catalisadores que apresentam atividades de duas ordens de magnitude maiores que os catalisadores comerciais (ex. SHOP) existentes. Entretanto, na maioria dos casos, esta maior atividade catalítica afeta a seletividade dos complexos, favorecendo a isomerização dos produtos às

termodinamicamente mais estáveis, mas indesejadas, olefinas internas.

Nos últimos anos nós temos direcionado nossas pesquisas para a síntese e caracterização de catalisadores não metalocênicos baseados no ligante tris(pirazolil)borato (Tp) e aplicação dos mesmos na polimerização do etileno [8]. Visando estender a classe de catalisadores não metalocênicos, nós apresentamos a síntese e caracterização de complexos de Ni(II) contendo o ligante Tp e seu comportamento frente à oligomerização do etileno.

### Experimental

#### 1. Procedimentos Gerais.

Todas as operações foram realizadas sobre atmosfera inerte utilizando técnicas de tubos Schlenk. Tolueno, THF e hexano utilizados na síntese dos complexos de níquel e nas reações de oligomerização foram destilados sobre sódio/benzofenona imediatamente antes do uso. Diclorometano foi destilado sobre pentóxido de fósforo ( $P_2O_5$ ). Os ligantes  $TTp^{Ms}$  e  $TTp^{Ms*}$  foram sintetizados segundo método descrito na literatura [9]. MAO (5,21% em Al, solução em tolueno, Witco) e trimetilalumínio (TMA, Aldrich) utilizados nas reações de polimerização foram usados como recebidos.

#### 2. Síntese dos Precursores Catalíticos.

$Tp^{Ms}NiCl$  (1). A uma solução de  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  (0,33g, 1,4 mmol) em 25 mL de metanol foi adicionado gota-a-gota o sal de  $Tp^{Ms}Ti$  (1,0g, 1,4 mmol) solubilizado em 100 mL de  $CH_2Cl_2$ , com formação de uma suspensão marrom. Após 3 horas o  $CH_2Cl_2$  foi removido sob vácuo e o sólido extraído com 2 x 50 mL de tolueno. Após evaporação do solvente e lavagem com 2 x 50 mL de hexano resultam em um sólido rosa (0,76 g, 82% de rendimento). Anal. Calc para  $C_{36}H_{40}BClNi$ : C: 65,37; H: 6,05; N: 12,70. Experim.: C: 65,18; H: 5,98; N: 12,57. IR (KBr):  $\nu_{B-H}$  2512  $cm^{-1}$ .

$Tp^{Ms*}NiCl$  (2). A uma solução de  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  (0,33g, 1,4 mmol) em 25 mL de metanol foi adicionado gota-a-gota o sal de  $Tp^{Ms*}Ti$  (1,0g, 1,4 mmol) solubilizado em 50 mL de  $CH_2Cl_2$ , com formação de uma suspensão marrom. Após 3 horas o  $CH_2Cl_2$  foi removido sob vácuo e o sólido extraído com 2 x 50 mL de tolueno. Após evaporação do solvente e lavagem com 2 x 50 mL de hexano resultam em um sólido rosa pálido (0,60 g, 64% de rendimento). Anal. Calc para  $C_{36}H_{40}BClNi$ : C: 65,37; H: 6,05; N: 12,70. Experim.: C: 65,18; H: 5,98; N: 12,57. IR (KBr):  $\nu_{B-H}$  2516  $cm^{-1}$ .

### 3. Reações de Oligomerização

As reações de oligomerização foram realizadas em: a) um reator de vidro de 120 mL de dupla camisa dotado de agitação magnética e termopar, com alimentação contínua de etileno a 1.1 atm. b) um reator de aço de 250 mL de dupla camisa dotado de agitação mecânica e alimentação contínua de etileno (para as reações utilizando uma pressão de etileno de até 30 atm). Para os dois sistemas, a temperatura reacional foi controlada por um banho de circulação termostático.

Em uma reação de oligomerização típica, foram introduzidos no reator, sob argônio, 5 mmol do complexo de níquel(II) dissolvidos em 100 mL de tolueno. O sistema foi saturado com etileno e a reação foi iniciada pela adição da quantidade apropriada de co-catalisador (composto alquilalumínio). Foi mantida uma alimentação contínua de etileno para manter constante a pressão no interior do reator. Após uma hora, a reação foi interrompida pelo resfriamento do reator a  $-20^\circ C$ , despressurização e adição de 1 mL de etanol.

### 4. Técnicas de Caracterização.

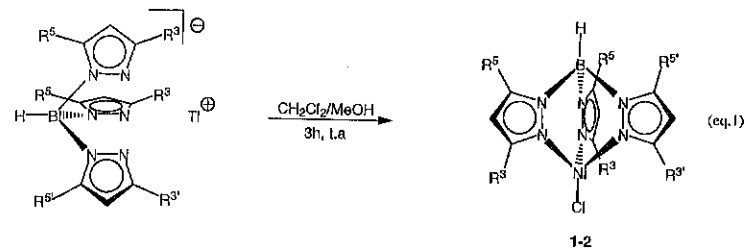
#### Cromatografia em Fase Gasosa.

A análise dos produtos obtidos nas reações de polimerização foi realizada através de cromatografia gasosa utilizando um cromatógrafo Varian 3400CX equipado com uma coluna capilar Petrocol HD (metil silicose, 100m de comprimento, diâmetro interno 0,25 mm e espessura de filme de 0,5 mm) trabalhando a  $36^\circ C$  por 15 minutos, seguido de aquecimento a  $5^\circ C \cdot min^{-1}$  até  $250^\circ C$ .

### Resultados e Discussão

#### 1. Síntese e Estrutura dos Complexos Níquel-Trispirazolilboratos

Os ligantes  $TTp^{Ms}$  e  $TTp^{Ms*}$  foram escolhidos para a síntese dos complexos de níquel por gerarem um grande impedimento estérico em torno do centro metálico, um dos fatores determinantes no controle das propriedades dos produtos obtidos na reação de oligomerização do etileno, por limitar a superfície ativa do metal pelo bloqueio do acesso das olefinas ao átomo de níquel através dos anéis pirazol. Através da reação de metátese salina equimolar entre os sais de tálio dos ligantes Tp e  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ , foram obtidos os complexos  $Tp^{Ms}NiCl$  (1) e  $Tp^{Ms*}NiCl$  (2), em bons rendimentos (respectivamente 82 e 64%) (eq. 1). Os complexos de Ni foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho e difração de raios-X.



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
1	Ms <sup>a</sup>	Ms	H	H
2	Ms	H	H	Ms

<sup>a</sup>Ms = 2,4,6-trimetilfenil

O espectro de infravermelho dos complexos 1-2 apresenta uma banda característica referente ao estiramento da ligação B-H em 2512 e 2516 cm<sup>-1</sup> respectivamente. O valor do  $\nu_{B-H}$  para o complexo 2 é concordante com os valores encontrados na literatura para outros complexos do tipo Tp<sup>M</sup>MX (X = cloro ou iodo)<sup>[9]</sup>, enquanto que para o complexo 1 a frequência do  $\nu_{B-H}$  ocorre cerca de 30cm<sup>-1</sup> abaixo daquelas encontradas para complexos similares tipo Tp<sup>M</sup>MX (em torno de 2470-2480cm<sup>-1</sup>). Essa diferença demonstra um caráter mais eletrodoador do fragmento Tp<sup>M</sup> para o átomo de níquel no complexo 1.

A estrutura molecular do complexo 1 mostra o átomo de níquel numa geometria tetraédrica com uma ligeira distorção trigonal. O ligante trispirazoliborato apresenta-se coordenado na forma de  $k_3$ , e a esfera de coordenação ao redor do centro metálico é completada pela ligante cloreto. Os valores de ângulos de ligação N(pirazol)-Ni-Cl entre 117,9 - 128,8°, determinam simetria muito próxima a C<sub>3v</sub>, comum aos complexos Tp de Ni(II), Co(II) e Fe(II), como já descrito na literatura [10,11]. As distâncias médias de ligação Ni-N(pirazol) (1,99 Å) e Ni-Cl (2,15 Å) são típicas para este tipo de complexos.

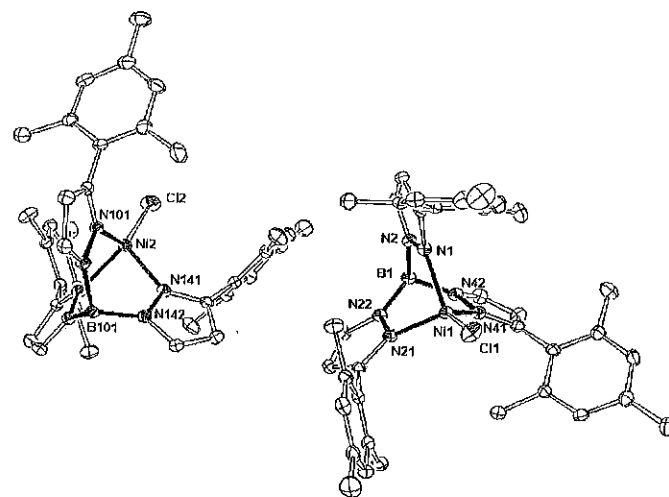


Figura 1. Estrutura molecular do complexo 1 mostrando as duas moléculas cristalograficamente independentes da unidade assimétrica. (nível de probabilidade de 30%).

A soma dos ângulos Ni-N(pirazol)-C(pirazol) mais N(pirazol)-C(pirazol)-C(mesitila) (260°) aponta os anéis

mesitila quase que paralelamente ao átomo de níquel, e a conformação adotada faz com que o centro metálico fique

encapsulado dentro da caixa formada pelos três anéis. Esta conformação é altamente desejável para minimizar, por efeito estérico, as reações de isomerização e também a formação de subprodutos ramificados. O complexo 2 sofre, quando em solução, isomerização a um complexo dimérico que foi determinado como sendo [Tp<sup>M</sup>NiCl]<sub>2</sub>, que apresenta deslocamento de uma segunda mesitila para a posição cinco do anel pirazol. A formação desta espécie dinuclear, proveniente da menor estabilidade do complexo 2 em solução, pode explicar também a menor atividade catalítica do complexo 2 frente ao complexo 1 na oligomerização do etileno.

## 2. Desempenho dos Complexos de Níquel na Oligomerização do Etileno

Tabela 1. Desempenho dos complexos 1 e 2 na oligomerização do etileno.

Ent.	Complexo	Cocat.	P	Temp	Prod.	TOF <sup>a</sup>	Seletividade <sup>b</sup>					
							C <sub>4</sub>	$\alpha$ -C <sub>4</sub>	C <sub>n</sub> <sup>b</sup>	$\alpha$ -C <sub>n</sub>	br-C <sub>n</sub>	
1	1	5	MAO	1,1	0	0,78	1,5	86	78	13	77	23
2	1	5	MAO	20	0	2,63	5,2	85	93	14	65	35
3	1	5	MAO	30	0	4,09	8,1	85	95	14	71	26
4	1	25	MAO	30	0	14,4	5,7	76	93	23	37	51
5	1	5	MAO	1,1	30	0,31	0,6	86	70	13	64	36
6	1	5	MAO	30	30	4,83	9,6	87	90	13	83	8
7	2	5	MAO	30	0	0,25	0,5	84	96	11	88	12
8	1	5	TMA	1,1	0	2,61	5,2	68	61	32	24	44
9	1	5	TMA	1,1	30	0,92	1,8	45	80	55	10	60
10	1	5	TMA	30	0	6,16	12,2	81	94	18	67	32
11	1	5	TMA	30	30	2,94	5,8	73	89	26	37	50

Condições de reação: pressão de etileno constante, 100 mL de tolueno, 1 h, Al/Ni = 200; <sup>a</sup>TOF = turnover frequency: mol de etileno convertido por mol de Ni-complexo por hora; <sup>b</sup> Seletividade em C<sub>n</sub>: quantidade de olefina com n átomos de carbono nos oligômeros;  $\alpha$ -C<sub>4</sub>: quantidade de atenuo terminal na fração C<sub>n</sub>.

Para o sistema 1/MAO, aumento da pressão de etileno de 1,1 atm para 30 atm (comparar entradas 1-3 e 5-6) aumenta a frequência de rotação do sistema (mais pronunciadamente a 30°C que a 0°C), mas a seletividade em C<sub>4</sub> e C<sub>n</sub> praticamente não é afetada. Por outro lado, o aumento da pressão, aumenta a seletividade do sistema para a produção de  $\alpha$ -C<sub>n</sub>, em detrimento das olefinas internas. Estes resultados sugerem que na presença de baixas quantidades de etileno dissolvido no meio reacional ocorre um aumento das reações de isomerização de posição da ligação dupla carbono-carbono (em comparação com as reações de oligomerização). Este fato mostra a ocorrência de duas reações paralelas, competitivas. Em baixas pressões de etileno a reação de

Os complexos 1 e 2 são altamente ativos para a oligomerização do etileno sob condições brandas, como pode ser visualizado na Tabela 1. Estes resultados mostram que os complexos pirazoliboratos são ligantes não usuais, já que os mesmos propiciam a formação de quantidades altamente elevadas de butenos e mais importante, possuem alta seletividade na formação de  $\alpha$ -olefinas.

Sob condições específicas de reação, podem ser conseguidas seletividades de até 96% em buteno-1 (reação 7), que podem ser comparadas àquelas obtidas no processo industrial Alfabulol.

As condições de reação têm efeito pronunciado sobre a atividade, mas limitado efeito sobre a seletividade do sistema.

isomerização tem velocidade apreciável, enquanto que em altas pressões de etileno a propagação de cadeia (oligomerização) se torna amplamente majoritária.

O aumento da temperatura de reação (entradas 1-5, 3-6), determina uma diminuição na atividade do sistema catalítico, mais pronunciada nas reações efetuadas a 1,1 atm. Este efeito também está associado à concentração de etileno no meio reacional, já que o aumento da temperatura de reação, provoca uma diminuição da concentração de etileno em solução, possibilitando o aumento do número de reações paralelas de isomerização.

O complexo 2 tem uma atividade inferior à do complexo 1 (comparar entradas 3 e 7), mas em compensação apresenta maior seletividade em C<sub>4</sub>,  $\alpha$ -C<sub>4</sub> e