

Estudo da Preparação do Catalisador Cp_2ZrCl_2 Suportado em Sílica Utilizando um Planejamento de Experimentos

Anunciata Conte e Maria de Fátima V. Marques
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, UFRJ

Resumo: O monômero eteno foi polimerizado através dos sistemas catalíticos $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{SiO}_2$ e $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$. Foi elaborado um planejamento estatístico de experimentos a fim de se identificar as melhores condições de preparo dos catalisadores heterogêneos. As variáveis utilizadas foram a concentração de metilaluminoxano (MAO) no pré-tratamento do suporte, a concentração e a temperatura de imobilização do metaloceno. Os catalisadores suportados foram analisados por espectrometria de emissão com plasma acoplado indutivamente e as resinas produzidas foram caracterizadas por cromatografia de permeação em gel (GPC) e calorimetria de varredura diferencial (DSC). Foi observado que quanto maior a concentração de zircônio fixada na superfície do suporte, menor foi a atividade catalítica, na faixa de variáveis estudadas.

Palavras-chave: *Sílica, catalisador heterogêneo, metaloceno, polietileno.*

Preparation Conditions of Cp_2ZrCl_2 Supported on Silica Using an Experimental Planning

Abstract: Ethylene was polymerized with the catalytic systems $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{SiO}_2$ and $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2$. An experimental planning model was developed in order to identify the best conditions for the preparation of metallocene heterogeneous catalysts. The variables used were methylaluminoxane (MAO) concentration of the support treatment, concentration and temperature of metallocene immobilization. The supported catalysts were analyzed by inductively coupled plasma emission spectrometry and the polyethylene (PE) produced was characterized by gel permeation calorimetry (GPC) and differential scanning calorimetry (DSC). It was observed that the higher the zirconium concentration fixed on the support surface, the lower the catalyst activity, in the studied variables range.

Keywords: *Silica, heterogeneous catalyst, metallocene, polyethylene.*

Introdução

Desde a descoberta dos sistemas metaloceno/MAO por Kaminsky e Sinn muitos estudos têm sido direcionados para esses catalisadores a fim de viabilizar o seu emprego na síntese de poliolefinas.

Inúmeras pesquisas sobre catalisadores metalocênicos vêm sendo realizadas por polimerização em solução. Os catalisadores metalocênicos homogêneos que utilizam metilaluminoxano (MAO) como cocatalisador aliam a alta atividade à possibilidade de previsão qualitativa das propriedades dos polímeros, tais como peso molecular médio

e polidispersão, e inserção e distribuição de comonômero na cadeia polimérica, assim como a taticidade, através da escolha adequada da estrutura dos compostos metalocênicos. Essas vantagens, entretanto, muitas vezes só são obtidas quando a polimerização é homogênea. No entanto, a polimerização em solução apresenta muitos inconvenientes: a morfologia do polímero formado não é controlada; o polímero é obtido sob a forma de pó fino suspenso no solvente utilizado na polimerização, o que leva a um aumento na viscosidade da mistura e a formação de produto com tamanhos de partícula inferiores a $100\mu\text{m}$, haven-

Autor para correspondência: Maria de Fátima V. Marques, UFRJ/IMA, Caixa Postal 68525, CEP: 21945-970, Rio de Janeiro, RJ. E-mail: fmarques@ima.ufrj.br

do como conseqüência, problemas na separação do material do meio reacional, no manuseio e na estocagem.

Outra dificuldade na comercialização desses sistemas catalíticos é o alto custo devido à necessidade de grandes quantidades de MAO em sistemas homogêneos para se obter elevada atividade catalítica. Tais dificuldades explicam o surgimento de diversas pesquisas que descrevem a heterogeneização dos metalocenos em materiais inertes. Os suportes mais empregados são a sílica, alumina, compostos de magnésio, ciclodextrina e polímeros. Particularmente a sílica é o sólido mais estudado como suporte para catalisadores metalocênicos, uma vez que está disponível nas mais variadas faixas de tamanhos de partícula e de distribuição de tamanhos de poros. Outra vantagem do emprego deste sólido como suporte catalítico é o fato da química de superfície ser razoavelmente bem conhecida.

A heterogeneização dos catalisadores metalocênicos pode ser efetuada através da reação direta entre uma solução contendo o complexo metalocênico e o suporte sólido. É o processo mais simples, mas apresenta como inconveniente a possibilidade de ocorrerem reações de desativação do catalisador metalocênico por sítios específicos da superfície do suporte. Assim, por exemplo, interações com os sítios ácidos de Brønsted (OH) da superfície do suporte são acompanhadas de desprendimento de hidrocarbonetos ou de moléculas de HCl, dependendo da estrutura do metaloceno empregado^[1-3]. A composição do composto metalocênico (Cl/Zr = 2) varia quando ele é suportado em sílica (Cl/Zr < 1). Essas reações desativam os compostos metalocênicos pela formação de ligações Zr-O ou mesmo podem levar à decomposição do complexo metalocênico com liberação dos ligantes. Já os sítios ácidos de Lewis favorecem a formação de espécies catiônicas, potencialmente ativas^[1].

Com o objetivo de diminuir a desativação do precursor catalítico na superfície do suporte, alguns pesquisadores^[4-7] optaram por realizar um pré-tratamento do suporte com compostos do tipo alquilalumínio (TMA, TEA, TIBA) ou MAO antes da fixação do complexo metalocênico. Compostos como TEA e TIBA reagem com os sítios ácidos de Brønsted da superfície do suporte, impedindo a desativação do complexo metalocênico

adicionado em uma segunda etapa. Enquanto que, possivelmente, a fixação de MAO nos grupos hidroxilas presentes leva à formação, após a adição do complexo metalocênico, de sítios catalíticos estabilizados, muito semelhantes aos catalisadores homogêneos precursores^[7].

Acredita-se que, quanto maior o teor de zircônio fixado na superfície do suporte, maior a atividade do catalisador. O que parece óbvio pode surpreender e é o que veremos no presente trabalho. As variáveis empregadas no preparo do catalisador metalocênico suportado certamente afetam o teor de Zr impregnado e, conseqüentemente, influenciam a atividade do catalisador. Porém, nenhum estudo sistemático foi mencionado na literatura, onde variaram-se as condições de preparo de catalisador suportado empregando-se um planejamento de experimentos estatístico.

Neste trabalho o composto metalocênico Cp₂ZrCl₂ (dicloro-bis-ciclopentadienila-zircônio) foi heterogeneizado em sílica. Um planejamento estatístico de experimentos foi elaborado a fim de se identificar as melhores condições de preparação dos catalisadores suportados. As variáveis estudadas foram a concentração de MAO no pré-tratamento e a concentração e a temperatura de imobilização do metaloceno. Foi verificada a influência dessas variáveis na atividade catalítica, bem como no peso molecular, polidispersão, temperatura de fusão e grau de cristalinidade das resinas obtidas.

Experimental

Material

O monômero gasoso eteno e o nitrogênio foram tratados em coluna de cobre catalítico e, em seguida, em peneira molecular ativada (4Å).

Cp₂ZrCl₂ da Wako Pure Chemical Industry Ltd. foi usado como recebido, preparando-se soluções em tolueno com concentração conhecida.

Metilaluminoxano (MAO), doado pela Witco sob forma de solução 10% ([Al] = 1,76 mmol/mL) em tolueno, foi usado como recebido.

Tolueno foi purificado através de refluxo e destilado sob atmosfera inerte de nitrogênio, utilizando-se sódio metálico para eliminar a umidade e benzofenona, indicador que confere coloração azul à solução quando esta está pronta para ser usada.

Sílica gel comercial (Grace Davison, Sylopol 948),

de área específica 309 m²/g, foi calcinada à 400°C durante 4 horas em atmosfera inerte.

Preparo dos Catalisadores Suportados

Pré-tratamento com MAO

Em frasco Schlenk contendo sílica calcinada e tolueno recém destilado, adicionou-se solução de MAO 10% e a suspensão foi mantida sob agitação magnética durante 8h à temperatura ambiente. Diferentes concentrações de MAO na superfície da sílica (0-5 mmol Al/g suporte) foram testadas. Foi realizada lavagem à 90°C da mistura com três alíquotas de 40 mL de tolueno.

Imobilização do metaloceno

Sob atmosfera de nitrogênio, a sílica calcinada, pré-tratada com MAO ou não, foi mantida em contato com solução de Cp₂ZrCl₂ em tolueno durante 8 horas. A concentração do metaloceno utilizada no tratamento variou de 0,05 à 0,5 mmol Zr/g suporte e a temperatura de imobilização variou de 30 à 110°C. Após a imobilização, o catalisador foi lavado três vezes com 40 mL de tolueno e seco à vácuo.

Caracterização dos Catalisadores

Os teores de zircônio e alumínio fixados na superfície do catalisador foram determinados por espectrometria de emissão com plasma acoplado indutivamente (ICP). A amostra foi digerida com ácidos clorídrico, nítrico, fluorídrico e perclórico e aquecida empregando-se microondas. Foi preparada uma solução em balão volumétrico e os teores foram determinados no aparelho da Perkin Elmer 2000, calibrado com soluções padrões contendo quantidades da mesma ordem de grandeza das soluções analisadas. Cada amostra de catalisador foi analisada em duplicata com duas leituras por análise e o coeficiente de variação dos resultados de cada amostra ficou abaixo de 5%.

Polimerização do Eteno

As reações de polimerização do eteno foram realizadas em balão contendo 100mL de tolueno, 0,1M de solução de MAO e 100 ± 10mg de catalisador seco. Todas as polimerizações ocorreram durante 1h à 50°C e à 1,1atm de pressão de monômero. Foi mantido pré-contato sob agitação mecânica e em temperatura de reação durante três minutos.

Caracterização dos Polímeros

O peso molecular médio (\bar{M}_w) e a distribuição do peso molecular (\bar{M}_w/\bar{M}_n) dos polímeros produzidos foram determinados por cromatografia de exclusão de tamanho em solução de 1,2,4-triclorobenzeno a 135°C, utilizando cromatógrafo de permeação em gel, Waters 150-CV-Plus, equipado com quatro colunas Styragel HT e calibrado com padrões de poliestireno. Também foram obtidos os valores de temperaturas de fusão (T_m) e grau de cristalinidade (X_c) dos respectivos polímeros por calorimetria de varredura diferencial (DSC-7) da Perkin Elmer, usando uma velocidade de aquecimento de 10°C/min, na faixa de 20-180°C, sob atmosfera de nitrogênio. Somente os resultados da segunda corrida de aquecimento foram empregados.

Resultados e Discussão

A Tabela 1 mostra as variáveis empregadas no preparo dos catalisadores suportados de acordo com um planejamento estatístico experimental. O estudo consistiu de onze experimentos, incluindo três repetições no ponto central. A ordem dos experimentos foi aleatória. O planejamento experimental permitiu o cálculo de equações empíricas para a influência das variáveis de preparo do catalisador, bem como o cálculo do coeficiente de correlação R. O programa STATISTICA foi o utilizado com o objetivo de avaliar matematicamente a influência das variáveis do sistema no desempenho do catalisador, sem a preocupação de se obter parâmetros cinéticos.

Variáveis independentes:

- X1 - temperatura de imobilização do metaloceno
- X2 - concentração de metilaluminoxano no pré-tratamento
- X3 - concentração de metaloceno na imobilização

Variáveis dependentes:

- Y7 - teor de Zr fixado na superfície do suporte
- Y6 - atividade catalítica (tonPE/molZr.h)
- Y2 - peso molecular médio do PE

Os resultados dos teores de alumínio e zircônio fixados na superfície da sílica estão apresentados na

Tabela 1. Planejamento estatístico de experimentos

Catalisador suportado	T _{inmobilização} Cp ₂ ZrCl ₂ (°C)	[MAO] 0 – 5 mmol Al/g sílica	[Cp ₂ ZrCl ₂] 0,05 – 0,5 mmol Zr/g sílica
R	70	2,5	0,275
R2	70	2,5	0,275
R3	70	2,5	0,275
1	110	0	0,050
2	110	0	0,500
3	110	5,0	0,050
4	110	5,0	0,500
5	30	0	0,050
6	30	0	0,500
7	30	5,0	0,050
8	30	5,0	0,500

Tabela 2. A Figura 1 mostra a influência das condições de preparo do catalisador no teor de Zr fixado no suporte.

De acordo com o programa utilizado, o modelo empírico que melhor descreve a influência das variáveis empregadas no preparo do catalisador sobre o teor de Zr fixado na superfície do suporte, está descrito na Equação 1.

$$\begin{aligned}
 Y7 = & 0.03*X1 - 0.02*X2 + 0.06*X3 + 0.14 - \\
 & 0.02*X1*X2 + 0.03*X1*X3 - 0,01*X2*X3 \\
 & - 0,02*X1*X2*X3 - 0.05*X3*X3 \quad (1) \\
 R = & 0,9973
 \end{aligned}$$

A partir dos resultados de teor de Zr fixado obtidos no ponto central (x_1 , x_2 e x_3) foram calculados:

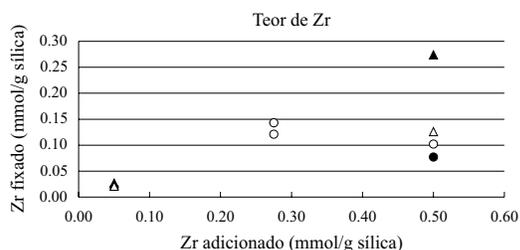
a média amostral (\bar{x}), o desvio padrão amostral (s) e os limites de confiança para as médias populacionais ($x_{m\acute{a}x}$ e $x_{m\acute{i}n}$), mostrados na Tabela 3. Com isso, através da distribuição de Student foi possível determinar o erro experimental para o preparo do catalisador suportado. Considerando um nível de confiança de 98% e tendo em vista o tamanho da amostra $N = 3$ e, conseqüentemente, o grau de liberdade $n = 2$, temos que os valores dos coeficientes de confiança (t_c) são $\pm 4,30$. O erro obtido no preparo do catalisador suportado foi de 23%, um valor aceitável e esperado quando se leva em consideração o grande número de etapas necessárias para o preparo do catalisador suportado.

Tabela 2. Teores de Al e Zr fixados no suporte

Catalisador suportado	Al adicionado (mmol Al/ g sílica)	Al fixado (mmol Al/ g sílica)	Zr adicionado (mmol Zr/ g sílica)	Zr fixado (mmol Zr/ g sílica)	Zr fixado (%)
R1	2,5	2,30	0,275	0,121	44
R2	2,5	1,85	0,275	0,143	52
R3	2,5	1,89	0,275	0,143	52
1	0	0,04	0,050	0,027	54
2	0	0,01	0,500	0,274	55
3	5,0	3,71	0,050	0,021	42
4	5,0	4,26	0,500	0,126	25
5	0	0,01	0,050	0,024	48
6	0	0,04	0,500	0,077	15
7	5,0	3,97	0,050	0,021	42
8	5,0	3,15	0,500	0,102	20

Tabela 3. Valores calculados para a determinação do erro experimental

x_1	x_2	x_3	\bar{x}	s^2	s	$x_{\text{máx}}$	$x_{\text{mín}}$	ERRO (%)
0,121	0,143	0,143	0,1357	$1,612 \cdot 10^{-4}$	0,0127	0,1672	0,1042	23


Figura 1. Teor de Zr fixado X teor de Zr adicionado

Imobilização à quente:

■ Suporte sem pré-tratamento com MAO □ Suporte pré-tratado com MAO

Imobilização à frio:

~ Suporte sem pré-tratamento com MAO ◐ Suporte pré-tratado com MAO

Para todas as condições empregadas na imobilização com 0,050 mmol Zr/g sílica, o teor de Zr fixado não variou significativamente, permanecendo num valor pouco superior à 0,02 mmol Zr/g sílica. Isto que significa que cerca de 45% do metaloceno ficou incorporado ao sólido catalítico, sendo este valor superior (55%) quando a imobilização é realizada em alta temperatura e ligeiramente inferior quando se adiciona MAO no pré-tratamento do suporte. Isso provavelmente se deve ao fato de haver diminuição do volume de poros da sílica calcinada e pré-tratada com

MAO, uma vez que os macroporos da superfície da sílica são influenciados pelo composto de alumínio, conforme já relatado na literatura^[7], diminuindo, conseqüentemente, o teor de Zr fixado. Outra hipótese seria a ocorrência de lixiviação parcial do Zr adicionado sobre o MAO por lavagem exaustiva com solvente. Já na concentração 0,500 mmol Zr adicionado e na temperatura de 110°C, houve um acentuado aumento do teor de Zr fixado, especialmente em suporte sem pré-tratamento com MAO. Esses resultados mostram que, para se obter altos teores de Zr fixado na superfície do suporte, as condições a serem empregadas devem ser: sílica sem pré-tratamento com MAO e com adição de altos teores de metaloceno na imobilização em alta temperatura.

A Tabela 4 mostra os resultados das polimerizações de eteno empregando-se os catalisadores suportados preparados, assim como a caracterização dos polietilenos obtidos. Os rendimentos das polimerizações (coluna 2, Tabela 4) e, conseqüentemente, as atividades catalíticas expressas em gPE/gcat.h (coluna 7) variaram em até cerca de 60% nas diversas condições empregadas para o preparo do catalisador suportado.

Tabela 4. Resultados das polimerizações de eteno

Cat.	Rend. (g)	Mw 10 ⁻⁵	Mw/Mn	Tm (°C)	Crist. (%)	Atividade Catalítica (gPE/gcat.h)	Atividade Catalítica (tonPE/molZr.h)
R1	14,66	1,11	3,5	131,8	74	146,6	1,21
R2	14,52	1,32	3,6	131,8	74	145,2	1,02
R3	14,03	1,00	3,7	131,5	75	140,3	0,98
1	9,67	3,20	3,4	133,2	64	96,7	3,58
2	11,17	1,16	4,1	131,0	75	111,7	0,41
3	17,62	2,22	3,7	133,3	72	176,2	8,39
4	16,32	1,55	3,9	132,2	73	163,2	1,30
5	16,01	2,96	3,3	133,5	67	160,1	6,67
6	14,65	1,90	3,6	132,6	71	146,5	1,90
7	13,89	2,30	3,7	133,0	70	138,9	6,61
8	14,47	1,52	3,9	132,2	74	144,7	1,42
H*	10,9	1,46	2,0	131,0	65	—	2,18

Condições de polimerização: T=50°C; t=1h; Pet=1,1atm; mcat=100±10mg;

[MAO]=10 mmol Al/100 mL tolueno

H* - sistema homogêneo precursor

Essa dispersão possivelmente aumentará muito quando forem empregadas condições mais drásticas nas polimerizações, como o aumento da pressão de eteno.

A Equação 2 descreve o modelo matemático proposto para a influência das variáveis na atividade catalítica:

$$Y_6 = -0,37 \cdot X_1 + 0,65 \cdot X_2 - 2,53 \cdot X_3 + 1,07 + 0,78 \cdot X_1 \cdot X_2 - 0,04 \cdot X_1 \cdot X_3 - 0,54 \cdot X_2 \cdot X_3 - 0,44 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 + 2,72 \cdot X_3 \cdot X_3 \quad (2)$$

$$R = 0,9998$$

A partir destes resultados, pode-se observar que a variável que mais influenciou negativamente na atividade catalítica foi o aumento da concentração de catalisador, sendo que o aumento da temperatura de imobilização do metaloceno também foi prejudicial. Além disso, o aumento da concentração de MAO no pré-tratamento do suporte leva a um acréscimo de atividade. Para concentrações de até 5 mmol Al/g suporte observou-se um significativo aumento na atividade catalítica, mostrando que o MAO age estabilizando o centro ativo, preservando a atividade do catalisador, mesmo diminuindo a concentração de Zr fixado. Considerando ainda a influência simultânea entre as variáveis, o efeito na atividade catalítica somente foi positivo quando foram aumentadas a temperatura de imobilização e a concentração de Zr, se for aumentada concomitantemente a concentração de MAO no pré-tratamento, mostrando mais uma vez o papel do MAO como estabilizador do centro ativo. É possível, também, que o MAO atue como espaçador do centro ativo, afastando-o da superfície do suporte de forma a facilitar o acesso do monômero ao sítio.

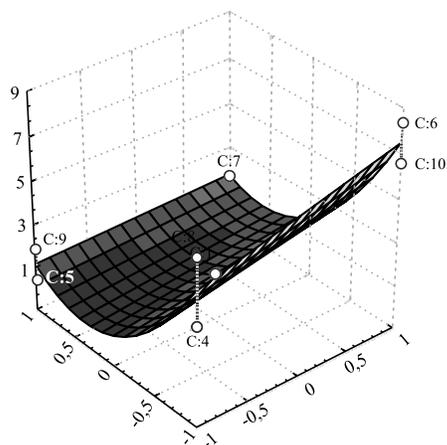


Figura 2. Variação da atividade catalítica em função das concentrações de MAO e de metaloceno empregados no tratamento do suporte

É importante salientar que alguns catalisadores produziram atividades bem maiores que a obtida com o sistema catalítico homogêneo precursor, mostrando que a heterogeneização diminuiu as reações de desativação bimolecular típicas em catalisadores metalocênicos homogêneos. A Figura 2 representa a influência dos parâmetros mais relevantes na atividade catalítica e a Figura 3 mostra comparativamente as atividades dos catalisadores suportados em relação à do sistema homogêneo.

Portanto, a questão primordial na preparação de um catalisador suportado para a obtenção de alta atividade não é a quantidade de Zr fixada na superfície do suporte, mas quanto desse Zr está na forma efetivamente ativa.

Especialmente foi visto que o aumento da concentração do metaloceno na imobilização, apesar de favorecer o aumento do teor de Zr incorporado ao catalisador, reduziu substancialmente a atividade do catalisador. Acredita-se que houve desativação bimolecular do composto metalocênico durante o tratamento do suporte, tendo sido fixadas provavelmente espécies bimetálicas inativas^[8]. Mesmo em sistemas suportados com teores de Zr fixados semelhantes, as atividades variaram significativamente, dependendo das condições de preparo do catalisador, como temperatura de imobilização do Cp_2ZrCl_2 e pré-tratamento do suporte. Para ilustrar melhor esse comportamento, a Figura 4 apresenta a influência do teor de Zr fixado no suporte sobre a atividade catalítica (tonPE/molZr.h).

Porém, é importante também mencionar que, para catalisadores suportados, a atividade catalítica expressa em g polímero/g cat.h.atm é o fator determinante da aplicação industrial do sistema catalítico e os valores alcançados neste trabalho não estão longe de serem economicamente viáveis.

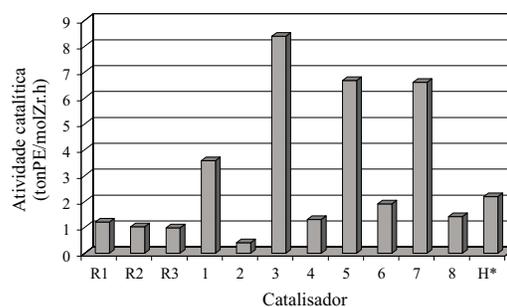


Figura 3. Desempenho do Cp_2ZrCl_2 em sistema homogêneo (H*) e suportado em sílica sob diferentes condições

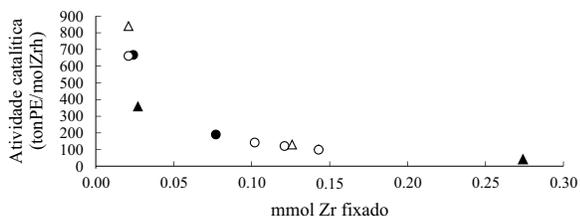


Figura 4. Atividade catalítica em função do teor de Zr fixado

Imobilização à quente:

■ Suporte sem pré-tratamento com MAO □ Suporte pré-tratado com MAO

Imobilização à frio:

~ Suporte sem pré-tratamento com MAO ™ Suporte pré-tratado com MAO

Condições de concentração de Zr menores que 0,05 mmol/g suporte não foram empregadas neste estudo. Mas, abaixo de uma certa concentração de Zr a atividade catalítica obviamente cairá uma vez que o número de sítios ativos diminuirá, apesar de estar ocorrendo um menor número de reações de desativação do catalisador.

No que se refere ao peso molecular médio dos polietilenos obtidos, o modelo propõe a Equação 3, apresentada a seguir.

$$\begin{aligned}
 Y2 = & - 0,05 \cdot X1 - 0,19 \cdot X2 - 0,58 \cdot X3 + 1,12 + \\
 & 0,04 \cdot X1 \cdot X2 - 0,09 \cdot X1 \cdot X3 + 0,22 \cdot X2 \cdot X3 \\
 & + 0,12 \cdot X1 \cdot X2 \cdot X3 + 0,97 \cdot X3 \cdot X3 \quad (3) \\
 R = & 0,9933
 \end{aligned}$$

Já foi mostrado na literatura que alguns catalisadores suportados preparados com o pré-tratamento do suporte com MAO produziam polímeros com características semelhantes aos metalocenos precursores. A explicação para isto seria de que o composto metalocênico pudesse migrar através do MAO fixado no suporte, formando um sistema com mobilidade semelhante ao homogêneo^[1]. No presente trabalho foi mostrado que o peso molecular dos polietilenos obtidos com catalisadores contendo maiores teores de zircônio foi sempre menor, seja o suporte pré-tratado ou não com MAO. Acredita-se que os catalisadores suportados sejam compostos por sítios ativos isolados e agregados e que estes últimos, em maior concentração com o aumento do teor de Zr fixado, sejam os responsáveis pelo decréscimo do peso molecular dos polímeros por reação de transferência de cadeia.

A distribuição de peso molecular dos polietilenos produzidos se manteve constante, em torno de 3,5, independente da forma de preparo

do catalisador, e corresponde a uma polidispersão alargada em relação aos polietilenos obtidos com o sistema homogêneo precursor ($M_n/M_w \cong 2,0$). É possível que diferentes tipos de centros ativos estejam atuando simultaneamente, que seriam os sítios isolados e os aglomerados, conforme descrito anteriormente. O ponto de fusão e o grau de cristalinidade dos polietilenos sintetizados praticamente não foram influenciados por nenhum dos parâmetros avaliados, permanecendo igual ao do sistema catalítico homogêneo.

É importante citar que estes resultados se aplicam quando o catalisador metalocênico for do tipo Cp_2ZrCl_2 . Para complexos mais volumosos, tais como sistemas com ligantes indenila ou fluorenila, as condições para a preparação de catalisadores suportados de altíssima atividade podem ser bem diferentes, como foi mostrado em trabalhos já publicados por nosso Grupo de Pesquisa^[9].

Conclusão

O aumento do teor de Zr impregnado no suporte foi favorecido pelo aumento da temperatura de imobilização e concentração de Cp_2ZrCl_2 , na ausência de pré-tratamento do suporte com MAO. Porém, o aumento do teor de Zr no suporte provocou uma diminuição na atividade do catalisador heterogêneo.

As atividades de alguns catalisadores suportados obtidos neste estudo superaram em muito a do catalisador homogêneo precursor nas condições de polimerização empregadas. Altas atividades catalíticas no sistema suportado foram obtidas quando a imobilização foi realizada em sílica pré-tratada com MAO e empregando-se baixas concentrações de Cp_2ZrCl_2 .

Os pesos moleculares dos polietilenos obtidos com catalisadores suportados contendo baixo teor de zircônio na superfície da sílica são maiores que aqueles obtidos por catalisadores com alto teor de zircônio e pelo catalisador homogêneo precursor.

Agradecimentos

Os autores agradecem o Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pelas análises de espectroscopia de emissão por plasma indutivamente acoplado e também a Witco, Ipiranga Petroquímica e CNPq/RHAE.

Referências Bibliográficas

1. Marques, M.F.V. *et al* - Polímeros: Ciência e Tecnologia, Jul/Set-98, p.26 (1998).
2. Marques, M.F.V. *et al* - "Estudo do Desempenho de Catalisadores Metalocênicos Suportados em Zeólita para Polimerização de Etileno", in: Anais do 9º Congresso Brasileiro de Catálise, p. 247, São Paulo - SP, (1997).
3. US 005 869 417 - "Process for Preparing Metallocene Catalyst for Polyolefin Polymerization", (1996).
4. Soga, K. & Kaminaka, M. - Makromol. Chem. Rapid Commun. 13, p.221 (1992).
5. Kamfjord, T.; Wester, T.S. & Rytter, E. - Macromol. Rapid Commun. 19, p.505 (1998).
6. Meshkova, I.N.; Ushakova, T.M.; Ladygina, T.A.; Kovalera, N.Y. & Novoksonova, L.A. - Polymer Bulletin 44, p.461 (2000).
7. Lee, D. & Shin, S. - Macromol. Symp. 97, p.195 (1995).
8. Kaminsky, W.; Olabisi, O. & Atiqullah, M. - "Group 4 Metallocenes: Supported and Unsupported", in: Journal Metallocene Science - Review Macromolecule Chemical Physic, p.519-554 (1997).
9. Chaves, E.G. ; Marques, M.F.V. & Poloponsky, M. - "Binary Metallocene Catalysts for Propylene Polymerization", in: Anais do VII Simposio Latinoamericano de Polímeros, p. 108, Havana (2000).

Recebido:04/09/00
Aprovado: 01/02/01