



X Oktoberfórum – PPGEQ

04 a 07 de outubro de 2011

ALQUIL ALUMÍNIOS ENCAPSULADOS EM SÍLICA VIA ROTA SOL-GEL NÃO HIDROLÍTICA: POTENCIAIS COCATALISADORES PARA COMPLEXOS METALOCÊNICOS

José Rodrigo Fernández Caresani¹, João Henrique Zimnoch dos Santos.²

¹ Departamento de Engenharia Química, UFRGS.
Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).
R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,
E-MAIL: josecaresani@hotmail.com

² Instituto de Química, UFRGS.
Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).
Av. Bento Gonçalves, 9500. CEP: 91501-970 - Porto Alegre - RS - BRASIL,
E-MAIL: jhzds@iq.ufrgs.br

Resumo: Os cocatalisadores nos sistemas catalíticos metalocenos desempenham um importante papel desde a descoberta do MAO por Kamisky e Sinn (década de 1970). Os metalocenos podem ser usados como sistemas homogêneos, porém por várias razões é conveniente desenvolver sistemas heterogêneos ou encapsulantes. A estratégia de encapsulamento é uma técnica onde a imobilização de moléculas é realizada através da síntese de uma rede inorgânica através de reações químicas em solução. No processo sol gel não hidrolítico usa-se haletos metálicos (SiCl₄) para evitar o meio aquoso. A proposta deste trabalho consiste em investigar a performance de um sistema cocatalítico (alquil alumínio) obtido via um sol-gel não hidrolítico, a síntese é realizada na presença do cocatalisador (TEA, TMA ou MAO). Busca-se obter uma polimerização onde a quantidade de cocatalisador liberada no meio reacional ocorre de forma controlada. Técnicas de espectroscopia (SEM_EDX, SAXS e XPS) são usadas para caracterizar os cocatalisadores encapsulados. O ambiente de imobilização deve ser visto como o meio de ação sobre as características do desempenho do cocatalisador. É desejável obter uma alta atividade catalítica evitando o detrimento de propriedades poliméricas consideradas vantajosas, isso acompanhado com uma redução de quantidade de cocatalisador usado.

Palavras-chave: metalocenos, encapsulamento, sol-gel.

1. Introdução

Metaloceno (Figura 1) é um tipo de estrutura no qual o metal de transição, usualmente do grupo IV B (Zr, Ti, Hf), substituído em parte por átomos de halogênio ou grupos alquila, está localizado entre ciclos de ciclopentadieno. Os ciclos podem estar unidos entre si por algum tipo de átomo ponte geralmente carbono ou silício (AREIZAGA *et al.*, 2002).

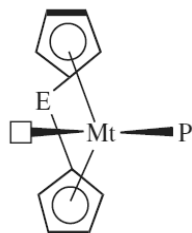


Figura 1. Estrutura de um metaloceno. Fonte: ODIAN,

2002.

A partir de estudos do ferroceno considerado o protótipo dos metalocenos FISCHER e colaboradores sintetizaram uma série de metalocenos na década de 1950, os quais receberam o Prêmio Nobel em 1973 (KAMINSKY e LABAN, 2001).

Uma série de alquil alumínio são usados como cocatalisadores nas reações de polimerização Ziegler-Natta. A Figura 2 apresenta um esquema de um alquil alumínio.

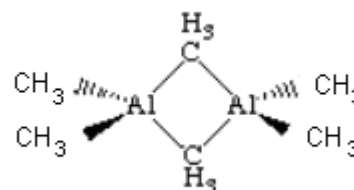


Figura 2. Esquema de um alquil alumínio. Fonte: OLIVER e TECLE, 1982.

Um importante parâmetro de avaliação quando se pesquisa cocatalisadores alquil alumínio é analisar a influência da razão molar existente entre o alumínio (presente no cocatalisador) com o metal de transição (Mt da Figura 1) presente no metaloceno, a proporção de cocatalisador afeta o equilíbrio de espécies ativas do sistema catalítico.

Espera-se que um aumento de cocatalisador implique em uma atividade catalítica maior, até atingir um ponto de saturação, portanto é necessário pesquisar uma concentração ótima.

A Figura 3 apresenta a relação Al/Ti versus atividade obtida em um sistema catalítico Tetracloreto de Titânio-Triisobutilalumínio-Iodo (PIRES, COSTA e COUTINHO 2000).

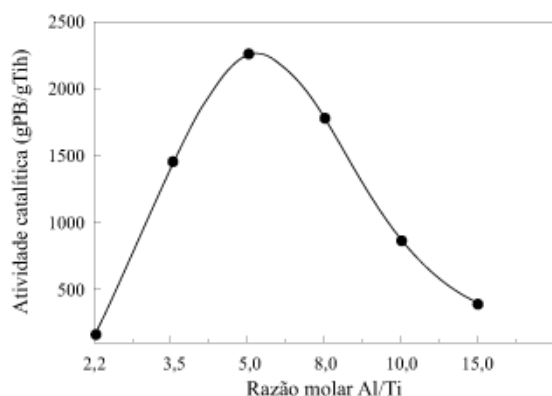


Figura 3. Variação de atividade catalítica com razão molar Al/Ti. Fonte: PIRES, COSTA e COUTINHO 2000.

No caso do sistema catalítico da Figura 3 o sistema se apresentou ativo a partir da razão Al/Ti = 2,2 e a atividade cresceu rapidamente com o aumento da razão Al/Ti até valores em torno de 5,0 e decresceu à medida que esta aumentou. Esse comportamento pode ser explicado considerando-se que a atividade do sistema catalítico está intimamente relacionada com a valência do titânio no estado reduzido, sendo máxima quando a concentração do Ti^{+3} é máxima (PIRES, COSTA e COUTINHO, 2000).

David Breslow (BRESLOW, 1960) na década de 1950 obtém polímeros a partir de titanoceno (CP_2TiCl_2), os metalocenos foram usados em reações de Ziegler-Natta tradicionais na década de 1950, porém devido a sua baixa atividade não houve interesse no uso dos metalocenos como catalisadores até a descoberta do cocatalisador metilaluminoxano (MAO).

Com a descoberta do papel cocatalítico do metilaluminoxano (MAO) por Kamisky e Sinn em 1976 e 1980 (KAMISKY e SINN, 1980), se iniciou uma intensa pesquisa em sistemas metalocenicos.

O metilaluminoxano (MAO) é obtido pela hidrólise controlada de trimetilaluminoxano (TMA), a pesar de grande pesquisa a estrutura do MAO não foi completamente elucidada, pode-se afirmar é que ele é um composto cuja unidade repetitiva é $[Al(CH_3)O]_n$ (ODIAN, 2002).

O efeito dos cocatalisadores na polimerização via metalocenos é intensamente pesquisados, existe um interesse especial no estudo de alquil alumínio. A Tabela 1 apresenta resultados obtidos por Il Kim (IL KIM, 2004).

Tabela 1. Efeito do cocatalisador na polimerização de etileno via $Cp_2Zr(NMe_2)_2/AlR_3$.

Cocatalisador	[Al]/[Zr]	Atividade (g-PE/mol-Zr h.)	χ (%)	$M_w \times 10^{-3}$	PD
AlEt3	9	1,70	64,4	37,8	4,8
	12	3,57	62,1	38,7	5,8
	18	1,34	57,1	38,7	5,6
	27	1,23	66	23,0	3,2
Al(<i>i</i> -Bu)3	24	0,53	63,1	42,3	4,8
	48	1,32	72,5	50,9	3,6
	72	2,02	60,2	35,8	2,9
	96	2,58	58,1	33,4	2,8
	167	3,45	59,8	30,9	2,8
	238	4,33	64,9	26,2	2,4
	334	3,47	58,8	26,1	2,7
Al(<i>i</i> -Bu)2H	59	0,65	86,0	9,6	5,2
	82	0,88	78,9	10,1	4,8
	118	1,43	78,8	8,1	2,9
	153	3,01	75,9	7,8	3,1
	235	4,01	67,2	7,8	2,7
	352	3,27	73,3	7,3	2,6
	471	1,75	66,7	6,7	3,3
	588	1,67	67,3	6,3	3,6
MAO	2000	1,71	44,0	4,2	2,3

Fonte: IL KIM, 2004.

A partir dos resultados de Il Kim (Tabela1) constata-se que o peso molecular médio ponderado (M_w) diminui à medida que aumenta a concentração de cocatalisador, o MAO apresentou um M_w menor que os sistemas alquil alumínio. O sistema catalítico $Cp_2Zr(NMe_2)_2/MAO$ mostrou uma habilidade similar à chamada catalisador único local para produzir polímeros com estreita distribuição de peso molecular ($PD=2,3$). Os valores mais elevados para PD nos sistemas alquil alumínio demonstram que os sítios ativos gerados em $Cp_2Zr(NMe_2)_2/AlR_3$ não são tão uniformes como os gerados em $Cp_2Zr(NMe_2)_2/MAO$.

Os diferentes catalisadores apresentam uma atividade diferente ao longo do tempo. A Figura 4 apresenta os perfis temporais da taxa de polimerização de etileno obtida usando MAO e AlEt₃ como cocatalisadores, resultados obtidos por Il Kim.

Observando a Figura 4 constata-se que os cocatalisadores alquil alumínio apresentaram uma atividade mais estável que o cocatalisador MAO, existe um longo período de indução nos alquil alumínio, de certa forma o período se torna longo quando existe uma alta concentração de alquilalumínio. Já o sistema usando o cocatalisador MAO apresenta um pequeno período de indução acompanhado de uma rápida desativação.

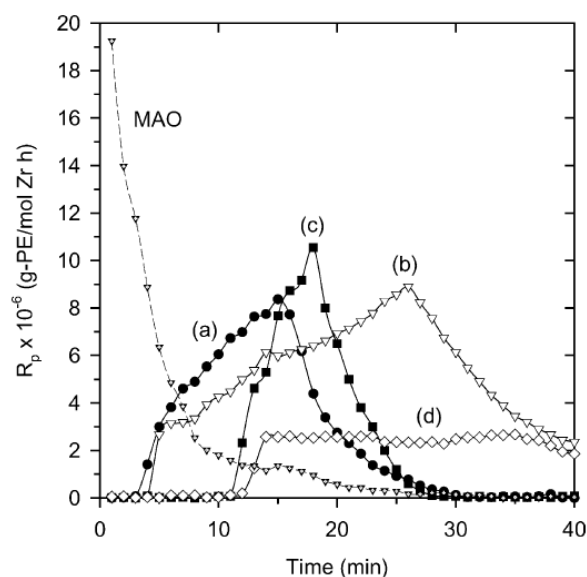


Figura 4. R_p (atividade) vs tempo obtida por $Cp_2Zr(NMe_2)_2/AlEt_3$. Condições de polimerização: $T = 30^\circ C$, $P = 1,3 \text{ atm}$, $[Zr] = 1,275 \mu M$, Tolueno 80 ml, e a) $[Al]/[Zr] = 9$; b) 12; c) 18; e d) 27. Para MAO $[Al]/[Zr] = 2000$. Fonte: IL KIM (2004).

A análise de grupos finais dos polímeros obtidos por Il Kim permitiu concluir que a eliminação β de hidreto é o processo dominante no sistema usando o cocatalisador MAO, enquanto a transferência de cadeia ocorre nos sistemas usando os cocatalisadores alquil alumínio.

O efeito da razão molar Al/Metal também é importante no estudo de outros catalisadores Ziegler-Natta. A Tabela 2 apresenta os resultados de um sistema catalítico Ziegler-Natta a base de Neodímio (FRAGA *et al.*, 2003).

Tabela 2. Influência da Razão molar Al/Nd sobre a produtividade (MOL PB/MOL ND H) peso molecular e polidispersão (M_w/M_n).

Cocatalisador	Razão Al/Nd	Produtiv.	M_n	M_w	M_w/M_n
DIBAH	20:1	1347,2	2,6	35,6	13,6
	30:1	1548,6	1,9	19,3	10,4
	40:1	2180,6	1,4	21,5	15,1
TIBA	20:1	1755,8	6,1	7,9	1,3
	30:1	2551,8	2,8	5,0	1,8
	40:1	3098,4	1,6	4,7	2,9
TEA	20:1	634,3	9,8	52,4	5,36
	30:1	657,4	8,4	65,8	7,9
	40:1	1206,0	4,3	48,4	11,4

Fonte: FRAGA *et al.*, 2003.

Os resultados da Tabela 2 implicam em um aumento da produtividade (atividade) em uma razão Al/Nd maior, efeito análogo ao observado por IL KIM (2004) para razões Al/Zr, uma maior relação Al/Nd implicou em um menor peso molecular e maior polidispersão (M_w/M_n). A importância de pesquisar diferentes cocatalisadores fica evidente na Tabela 2, a produtividade dobra ou triplica quando são comparados os resultados usando TIBA (triisobutilalumínio) com o TEA (tetraetilalumínio).

As reações com metalocenos podem ser executadas em sistemas homogêneos, porém existem razões que

justificam o estudo de sistemas heterogêneos, entre eles a necessidade de adaptar os metalocenos a plantas industriais de polimerização já existente, as quais funcionam com catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos (LANGHAUSER, 1994). Quando a polimerização é realizada em solução (sistema homogêneo) a morfologia do polímero não é controlada, é necessária uma grande quantidade de solvente, o polímero obtido aumenta a viscosidade e causa o fenômeno de "fouling", produzindo um material aglomerado nas paredes do reator (HERRMANN, 1991). As plantas para sistemas heterogêneos são mais compactas que o análogo para sistemas homogêneos.

Um dos maiores problemas do uso de metalocenos na indústria é a elevada quantidade de MAO necessário para a ativação do catalisador, que acarreta em custos elevados. Alguns óxidos têm sido estudados como suportes para complexos metalocênicos. A interação entre superfície do óxido e o metaloceno possibilita a redução a quantidade de MAO usada na reação de ativação do complexo. Nesse caso, o suporte desempenha parcialmente a função do MAO.

A necessidade de combinar a alta atividade do metaloceno com um controle estereoquímico gerou uma série de estratégias de heterogeneização e encapsulamento dos sistemas catalíticos.

A heterogeneização dos catalisadores metalocênicos pode ser realizada por uma quimissorção, que consiste em uma reação entre uma solução contendo o complexo metalocênico e o suporte sólido a altas temperaturas (COLLINS *et al.*, 1992).

Dentre os materiais usados para suporte a sílica amorfa é o mais utilizado, por produzir um catalisador com atividade adequada e permitir um controle da morfologia do polímero em crescimento (HLATKY, 2000).

A heterogeneização de catalisadores metalocenos foi pesquisada por FISCH (2009). Conforme a Tabela 3 são apresentados alguns resultados obtidos por uma das rotas pesquisadas.

Tabela 3. Resultados de polimerização de eteno para Cp_2ZrCl_2 encapsulado pela rota c11. Fonte Adaptado de Fisch (2009).

Metaloceno/rota	Al/Zr	Atividade	χ (%)	M_w	PD
$CpZr/c11$	2000	3800	70	153	2,1
$Cp_2ZrCl_2/eSiO_2$	1500	440	51	133	2,6
(1,02 % Zr/SiO ₂)	1000	160	46	130	2,5

Observações relevantes podem ser realizadas a partir da Tabela 3, ao aumentar a razão Al/Zr aumenta a atividade ($kg_{pol.} Mol Zr^{-1} h^{-1}$) do sistema catalítico, constata-se um aumento da cristalinidade (χ) e massa molar média ponderal (M_w) em presença de maior quantidade de cocatalisador, a polidispersão é menor para a razão Al/Zr 2000. Este é um exemplo do que se deseja em um sistema catalítico, um aumento de atividade acompanhado da melhoria das propriedades do polímero obtido.

Nos sistemas obtidos por encapsulamento via rota sol-gel, o metaloceno sofre interações com a superfície sem, no entanto estar quimicamente ligado (LIVAGE, 1997), quando a síntese ocorre na presença do

cocatalisador é de se esperar que ele também fique imobilizado sem geração de ligações covalentes com o suporte (Figura 5).

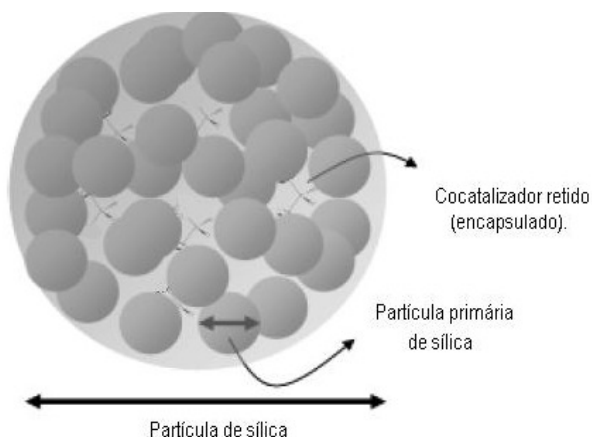


Figura 5. Desenho ilustrativo do encapsulamento do cocatalisador. Fonte: Figura modificada de *FISCH, 2009*.

Neste contexto a dissertação em andamento tem como objetivo investigar as potencialidades e limitações do encapsulamento de cocatalisadores pelo processo sol-gel não hidrolítico, na polimerização de etileno com catalisadores metaloalcoenicos.

O ambiente de imobilização deve ser visto como o meio de ação sobre as características do desempenho do cocatalisador, busca-se elucidar:

- ✓ Tempo de geleificação.
- ✓ Preservação da integridade do cocatalisador.
- ✓ Liberação controlada de cocatalisador, tempo de duração do teste de polimerização.
- ✓ Distribuição do cocatalisador no ambiente de imobilização.
- ✓ Acesso do metaloceno e monômero ao cocatalisador

O desempenho do cocatalisador encapsulado em relação à atividade catalítica e as propriedades do polímero produzido podem ser iguais ou diferentes daqueles encontrados no processo de polimerização com o cocatalisador não encapsulado.

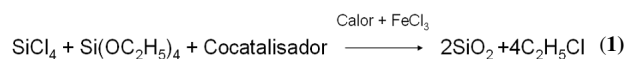
As funções do cocatalisador encapsulado demandam uma série de técnicas que visam à caracterização do sistema catalítico e cocatalítico, é necessário o desenvolvimento de técnicas que permitam o esclarecimento de questões cruciais envolvidas durante a polimerização.

2. Materiais e Métodos

Os procedimentos experimentais de preparação do cocatalisador, e também da polimerização são realizados sob atmosfera inerte, utilizando-se da técnica de Shlenk para evitar a desativação dos complexos envolvidos na síntese.

A preparação do cocatalisador encapsulado é realizada por um processo sol-gel não hidrolítico, varias

rotas podem ser testadas, ocorre a reação de SiCl_4 (tetracloro de silício) e $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, tetraetil ortosilicato (TEOS) na presença de FeCl_3 (cloro férrico) que atua como ácido de Lewis, no caso da dissertação em andamento na presença do cocatalisador a ser testado, a reação ocorre a 70°C . A equação 1 representa a equação global do processo.



Para produzir o sistema cocatalítico encapsulado é necessário estabelecer uma relação entre a quantidade de sílica formada (estequiometria ajustada para produzir 1 gr) e a quantidade de cocatalisador, está sendo usado uma razão molar entre o alumínio presente no cocatalisador e a molécula de TEOS, portanto temos a razão molar [TEOS/Al] na síntese do sol-gel. As relações que estão sendo testadas são 50/1, 50/10, 50/50 e 50/70.

Estão sendo usadas 2 rotas, na rota 1 o cocatalisador está presente na reação desde o início, já na rota 2 o cocatalisador é adicionado após 1 hora de geleificação, a reação sol-gel inicia sem cocatalisador no caso da rota 2.

Os diferentes cocatalisadores que estão sendo imobilizados consistem no MAO e TEA, também será usado TMA. O metaloceno que está sendo usado no teste de polimerização é o Cp_2ZrCl_2 (zirconoceno), o monômero utilizado é o eteno.

Os testes de polimerização são realizados em reator de aço, com pressão de 2 bar, a polimerização é em solução, no reator é adicionado o solvente (tolueno), o sistema cocatalisador, uma solução contendo o metaloceno a ser usado, o monômero é injetado de forma a manter a pressão em 2 bar.

Para caracterizar os cocatalisadores e polímeros estão sendo usadas técnicas de espectroscopia, entre elas:

- ✓ Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de emissão de Raios-X por dispersão de energia (SEM-EDX).
- ✓ Espalhamento de Raios-x a baixos ângulos (SAXS).
- ✓ Espectroscopia de emissão de fóton induzido por Raios- X (XPS).

SEM-EDX pode ser utilizado para geração de imagens de alta ampliação e identificar os diferentes elementos contidos em uma amostra.

Na primeira monografia sobre SAXS de Guinier e Fournet (1955) foi demonstrado que o método fornece informações não só do tamanho e forma das partículas, mas também da estrutura interna de sistemas desordenados e parcialmente ordenados (GUINIER e FOURNET, 1955).

XPS é uma técnica largamente usada para determinar a composição química de superfícies. A amostra analisada é inserida em ultra vácuo e irradiada com raios-X, arancando elétrons de níveis internos de amostras através

do efeito fotoelétrico. (CORRÊA, 2009)

O sol-gel obtido até o momento foi submetido a um processo de secagem e moagem, para preparação das amostras de SAXS. As amostras foram processadas e os resultados do SAXS estão sendo tratados estatisticamente.

3. Resultados e Discussões

Um dos primeiros aspectos a determinar é o tempo de geleificação. Espera-se que o processo de geleificação se torne mais lento na presença do cocatalisador, pois ele provavelmente interfere na produção de sílica. A Tabela 4 apresenta os testes já realizados ou em andamento.

Tabela 4. Relaciona o tempo de geleificação com a razão TEOS/Al.

Cocatalisador	Razão TEOS/Al	TEMPO GELEIFICAÇÃO
Ausente	-	~ 2-3 horas
MAO (rota 1)	50:10	~2-3 dias
	50:50	-
	50:70	~3 dias
TEA (rota 1)	50:1	Não geleificou em 15 dias
	50:10	Não geleificou em 15 dias
TEA (rota2)	50:10	~ 1 dia

4. Conclusão

A presença do cocatalisador torna o processo de geleificação mais lento. O processo que tarda poucas horas na ausência de cocatalisador demora dias na presença de cocatalisador.

Foi possível encapsular o cocatalisador MAO via rota 1 (cocatalisador presente desde o início da reação). Até o momento não foi possível obter um sol-gel usando TEA via rota 1. Foi possível obter um sol gel com TEA usando a rota 2 (adicionando o cocatalisador após 1 hora de geleificação).

Após a análise dos dados de SAXS será possível descrever a microestrutura obtida no sistema cocatalítico.

5. Referências

AREIZAGA, J.; CORTAZAR, M. M.; ELORZA, J. M.; IRUIN, J. J. *Polímeros*. Editorial Síntesis, S.A., Madrid, 2002.

BRESLOW, D. S. US Patent 2924593, 1960.

COLLINS, S.; KELLY, W. M.; Holden, D.A. Polymerization of propylene using supported, chiral, ansa-metallocene catalysts: production of polypropylene with narrow molecular weight distribution, *Macromolecules*, v. 25, p. 1780-1785, 1992

CORRÊA, S. A. *Propriedades físico-químicas de estruturas dielétrico/SiC e da camada interfacial formada*. Dissertação de mestrado, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2009.

FISCH, A. G.. *Heterogeneização de metalocenos por encapsulamento em suportes funcionais*. Tese de Doutorado, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2009.

FRAGA, L. A.; COUTINHO, F. M. B.; COSTA, M. A. S.; SANTA, L. C.; TAVAREZ, M. I. B. Estudo da polimerização de 1,3-butadieno com sistemas catalíticos à base de neodímio. *Polímeros*, v.13, n.4, p. 229-234, 2003.

GUINIER, A.; FOURNET, G. *Small-angle scattering of x-rays*. Chapter 4, John Wiley & Sons.. New York, 1955.

HERRMANN, H.F. & BÖHM, L.L. Particle forming process in slurry polymerization of ethylene with homogeneous metallocene catalysts. v. 32, n° 2, p. 58-61, *Polym. Commun*, 1991.

HLATKY, G.G. Heterogenous Single-Site Catalysts for Olefin Polymerization. v. 100, p. 1347-1376, *Chemical Reviews*., 2000.

IL KIM, C. S. H. Polymerization of ethylene with $(C_5Me_5)_2Zr(NMe_2)_2$ cocatalyzed by common alkyl aluminums, *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, Elsevier, 2004.

KAMINSKY, W.; SINN, H. Ed. Acad. PRESS. INC. LONDON. LTD. *Adv. Organomet. Chem*, v.18, p.99, 1980.

KAMINSKY, W.; LABAN, A. Metallocene catalysis. *Applied Catalysis A. General*, v. 222, p. 47-61. 2001.

KISSIN, Y. V. Catalyst systems for alkene polymerization based on metallocene complexes and sterically hindered organoaluminates Catalyst systems for alkene polymerization based on metallocene complexes and sterically hindered organoaluminates. *Macromolecules*, p. 7413-7421, 2003.

LANGHAUSER, F.; KERTH, J.; KERSTING, M.; KÖLLE, P.; LILGE, D.; MÜLLER, P. Propylene polymerization with metallocene catalysts in industrial processes, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, v. 223, p. 155-164, 1994.

LIVAGE, J. Sol-gel processes. Current Opinion in Solid State and Materials Science, v. 2, *Publisher: Elsevier*, p. 132-138, 1997.

ODIAN, G.. *Principles of Polymerization*. 4ª ed. A John Wiley & Sons, INC., New York, 2004.

OLIVER, J.P.; TECLE, W.H. L. *Organometallics*, 1982.

PIRES, N. M. T.; COSTA, M. A. S., COUTINHO, F.
M. B. Polimerização 1,4 - cis de butadieno com o sistema
catalítico tetracloreto de titânio/triisobutilalumínio/iodo.
Polímeros., v.10, nº.4, p. 230-237, 2000.