

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

CRISTIANO FAVERO

**POLIMERIZAÇÃO DO ETILENO UTILIZANDO PRECURSOR CATALÍTICO  
ZIRCONOCENO SUPORTADO EM ZEÓLITA ZSM-5 COM MORFOLOGIA  
ESFÉRICA**

Porto Alegre, 2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

CRISTIANO FAVERO

**POLIMERIZAÇÃO DO ETILENO UTILIZANDO PRECURSOR CATALÍTICO  
ZIRCONOCENO SUPORTADO EM ZEÓLITA ZSM-5 COM MORFOLOGIA  
ESFÉRICA**

Monografia apresentada junto à atividade de ensino “Projeto tecnológico” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Químico Industrial.

Prof<sup>a</sup>. Dra. Katia Bernardo Gusmão.  
Orientadora

Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza.  
Co-orientador

Porto Alegre, 2010

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	8
2	ESTADO DA ARTE.....	10
2.1	POLIOLEFINAS.....	10
2.1.1	Polietileno .....	10
2.1.2	Polipropileno.....	12
2.2	CATALISADORES E CO-CATALISADORES.....	13
2.2.1	Catalisadores Ziegler-Natta .....	13
2.2.2	Catalisadores de Philips.....	14
2.2.3	Catalisadores metallocênicos.....	14
2.2.4	Alquilalumínio.....	15
2.2.5	Metilaluminoxano.....	16
2.3	MATERIAIS ZEOLÍTICOS.....	17
3	SITUAÇÃO ATUAL.....	19
3.1	MERCADO BRASILEIRO .....	19
3.1.1	Tecnologias atuais .....	19
3.1.2	Exportações e importações do PE.....	20
3.2	HETEROGENEIZAÇÃO DE METALOCENOS .....	21
4	OBJETIVOS .....	23
5	PROPOSTA TECNOLÓGICA.....	24
6	METODOLOGIA .....	26
6.1	PREPARAÇÃO DO CATALISADOR SUPORTADO .....	26
6.2	CATALISADOR SUPORTADO COM SUPERFÍCIE MODIFICADA.....	27
6.3	PREPARAÇÃO DO CATALISADOR COM ZEÓLITA ATIVADA .....	28
6.4	REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO.....	29
6.5	CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS.....	31
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	32

7.1	REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO.....	32
7.1.1	Reações homogêneas .....	32
7.1.2	Reações heterogêneas .....	34
7.1.3	Reações heterogêneas com zeólita modificada.....	35
7.1.4	Ativação da zeólita .....	37
7.2	ANÁLISES DE DSC, TGA E IV.....	38
7.3	MORFOLOGIA DOS POLÍMEROS.....	44
8	CONCLUSÃO .....	48
9	BIBLIOGRAFIA .....	49

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação de algumas das conformações possíveis para o PE. ....	11
Figura 2: Representação das diversas conformações para o polipropileno. ....	12
Figura 3: Estrutura do complexo zirconoceno. ....	14
Figura 4: Algumas propostas para a estrutura do MAO. ....	17
Figura 5: Estrutura tridimensional da zeólita ZSM-5. ....	17
Figura 6: Exportações brasileiras de PEAD (2000-2009). ....	20
Figura 7: Importações brasileiras de PEAD (2000-2009). ....	21
Figura 8: Representação das publicações anuais relacionadas a utilização de complexos metalocênicos suportados encontrados no site Web of Science. ....	22
Figura 9: Microesferas de zeólita ZSM-5 escolhida como suporte nas reações de polimerização do etileno <sup>28</sup> . ....	24
Figura 10: Funcionalização da ZSM-5 com Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> . ....	26
Figura 11: Reação de modificação da superfície da ZSM-5 com brometo de alila e impregnação do complexo zirconoceno. ....	28
Figura 12: Possibilidades de acomodação das hidroxilas presentes na superfície da zeólita ZSM-5 (adaptado). ....	29
Figura 13: Reator utilizado nas reações de polimerização do etileno. ....	30
Figura 14: Esquema reacional de polimerização do etileno utilizando Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> (adaptado). ....	33
Figura 15: Mecanismo de ativação do centro metálico nas reações com suporte modificado com brometo de alila (adaptado). ....	36
Figura 16: Ativação da superfície da zeólita ZSM-5 à alto vácuo e aquecimento. ....	38
Figura 17: Perfil de aquecimento/resfriamento na análise de DSC. ....	39
Figura 18: Análise de DSC para polímero heterogêneo. ....	39
Figura 19: Fórmulas utilizadas para o cálculo da cristalinidade em polímeros homogêneos e heterogêneos. ....	41
Figura 20: Espectros de Infravermelho dos polímeros obtidos. ....	42
Figura 21: Termograma da análise de TGA para amostra de PE obtida em sistema heterogêneo. ....	43
Figura 22: (a) PE obtido com catalisador homogêneo e (b) Fotografia obtida em microscópio (zoom 10x) do PE obtido em reação com catalisador suportado em zeólita ZSM-5. ....	44

Figura 23: (a) Fotografia obtida em microscópio do PE obtido em sistema homogêneo, (b) imagem (a) ampliada, (c) fotografia obtida em microscópio do PE obtido em reação com catalisador suportado em zeólita ZSM-5, (d) imagem (c) ampliada. ....	45
Figura 24: Fotografia obtida em microscópio de partículas de PE obtido em reação com catalisador suportado em zeólita ZSM-5.....	46
Figura 25: (a) PE obtido em reação heterogênea com zeólita modificada com brometo de alila (zoom 10x) e (b) PE obtido com zeólita ativada a 400° C e a alto vácuo (zoom 10x). ....	47

## AGRADECIMENTOS

À professora Katia Bernardo Gusmão pela grande ajuda durante o período de realização do trabalho, bem como pela disponibilidade e pelo estímulo às minhas idéias.

Ao professor Roberto Fernando de Souza pela co-orientação e pela ajuda durante o trabalho e durante a graduação.

Ao Marcelo Mignoni pela imensurável ajuda, não só com as reações, análises e interpretações, mas sim pela amizade e pelo coleguismo durante todo o período da graduação. OBS: tu sabe que eu te considero.

A todos do laboratório K-119 e K-121 que sempre se mostraram muito acessíveis e contribuíram fortemente para a realização do mesmo.

Ao Julio Vagheti pela ajuda nas análises de DSC e com o microscópio.

À Renata Viana e a Viviane Sebben pela ajuda no trabalho e pelos bons momentos vividos durante o período do estágio.

À Mariana Ferrari Bach e ao Vinícius Praia Carvalho pela grande ajuda e amizade desde o início do curso.

Ao Michel Kleinübing e a Irmgard Kleinübing (Minga) por me acolherem em sua casa durante parte da minha graduação e pela grande amizade.

A todos os amigos, especialmente Rubens, Gustavo, Joel.

A Mariana Nicolini Acosta, minha namorada, por todo o carinho e compreensão durante todo o namoro, especialmente, pela paciência durante a realização deste trabalho.

Especialmente ao meu pai, meu irmão e minha mãe pelo incentivo e amor durante toda a vida.

## 1 INTRODUÇÃO

A utilização de metais de transição na produção de poliolefinas é cada vez mais utilizada e possibilita a obtenção de materiais poliméricos em condições mais brandas. Desde o desenvolvimento dos catalisadores do tipo Ziegler-Natta (ZN) a produção de resinas poliméricas aumentou no âmbito mundial<sup>1</sup>.

O desenvolvimento de catalisadores suportados com morfologia controlada conduziu a uma verdadeira revolução no desempenho dos sistemas catalíticos e dos processos empregados para polimerização, aumentando a versatilidade, reduzindo custos e impactos ambientais (sistemas em fase gasosa empregando precursores catalíticos heterogeneizados sem a utilização de solventes). A forma original da partícula de catalisador é usada para permitir o controle de morfologia do produto final<sup>2</sup>. Melhoramentos significativos na produtividade de polipropilenos (PP) em grande parte foram obtidos com o controle eficaz do fenômeno de replicação morfológica da partícula de catalisador pelo polímero formado<sup>3</sup>.

Outra importante classe de catalisadores é a dos metallocenos, que apesar da utilização em escala industrial, encontram alguns problemas técnicos que inviabilizam o seu uso de forma mais extensiva.

As descobertas dos sistemas utilizando os catalisadores metallocênicos e o co-catalisador metilaluminoxano (MAO) proporcionaram a obtenção de produtos de polimerização com características diferentes dos produzidos com catalisadores ZN<sup>4</sup>. Os sistemas homogêneos metalloceno/MAO exibem alta atividade e características desejáveis no produto tais como a alta rigidez, melhores propriedades mecânicas e a possibilidade de produção de polímeros estéreo-específicos<sup>4</sup>. Algumas das propriedades dos polímeros estão diretamente ligadas à distribuição de massa molar, como a temperatura de amolecimento (T<sub>m</sub>) ou mesmo propriedades como a resistência ao impacto. O uso dos metallocenos possibilita a obtenção de polímeros com estreita faixa de distribuição de massa molar e, geralmente elevadas, desta forma dificultando o posterior processamento do material. A impregnação destes catalisadores na superfície de suportes pode acarretar o alargamento da massa molar e conseqüentemente a melhor processabilidade<sup>5</sup>.

Vários suportes orgânicos e inorgânicos são citados na literatura tais como resinas poliméricas<sup>6</sup>, cloreto de magnésio<sup>7</sup>, sílica (o mais utilizado)<sup>8</sup>, entre outros. Sólidos



inorgânicos como as zeólitas também podem ser utilizados proporcionando vantagens perante os outros materiais, pois possuem regularidade na sua estrutura cristalina<sup>9</sup>.

As zeólitas são aluminossilicatos de composição variável. A composição de cada material proporciona o surgimento de novas estruturas cristalinas, ou seja, novos materiais. A diferenciação de novas estruturas também acarreta o surgimento de novas características (área específica, tamanho de poros e canais e teor de grupos silanóis na superfície). A presença de hidroxilas na superfície das zeólitas permite a fixação de catalisadores como o zirconoceno ( $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ), que foi utilizado neste trabalho, possibilitando o emprego deste em reações de polimerização.

Materiais zeolíticos como a ZSM-5 possuem poros distribuídos de forma homogênea em sua estrutura tridimensional que, quando empregadas como suporte, podem favorecer o crescimento de cadeias poliméricas lineares e bem organizadas caso o catalisador e o co-catalisador realmente encontrem acesso ao interior dos canais. Apesar de alguns autores<sup>10</sup> afirmarem que compostos metalocênicos são fixados no interior das cavidades das zeólitas, ainda há dúvidas a respeito da localização do sítio ativo de polimerização. O tamanho de poros do material deve ser considerado, uma vez que pode comportar ou não o centro ativo, que estaria então somente na superfície do suporte. Caso os sítios ativos para a polimerização de olefinas se encontrem preferencialmente na superfície das zeólitas existem grandes possibilidades da ocorrência do fenômeno da replicação morfológica do suporte, o que é o principal objetivo deste trabalho.

## 2 ESTADO DA ARTE

### 2.1 POLIOLEFINAS

As poliolefinas como o polietileno (PE) e o polipropileno (PP) são materiais de larga utilização e representam cerca de 60% da demanda mundial de termoplásticos. O PE, sozinho, é responsável por 40% deste total. As poliolefinas são amplamente utilizadas em materiais de uso diário, tais como: embalagens, utensílios domésticos, peças de veículos automotivos, entre outros usos. No Brasil, no ano 2000, o consumo de polietileno alcançou o valor de 1,5 milhões de toneladas o que representou 43% na demanda anual de termoplásticos<sup>11</sup>.

O PP é um termoplástico que também é consumido mundialmente em grande escala e representa uma parcela considerável nas vendas de poliolefinas.

A grande versatilidade e a grande variedade de aplicações tornam os materiais como o PE e o PP necessários à continuação do desenvolvimento das atividades humanas tal como são hoje.

Dentre os processos de polimerização os mais utilizados (como serão abordados posteriormente) são as polimerizações utilizando peróxidos ou metais de transição em meio homogêneo ou heterogeneizados.

#### 2.1.1 Polietileno

O PE foi primeiramente sintetizado, acidentalmente, em 1898 por von Pechmann, porém a descoberta não teve valor comercial. Somente a partir do ano de 1933 é que foi desenvolvido um processo de produção industrial do PE, quando Reginald Gibson e Eric Fawcett conduziram um experimento para reagir etileno e benzaldeído em equipamentos básicos, com pressões extremas de até 2000 atmosferas e 170 °C<sup>12</sup>. Uma pequena quantidade de um material sólido branco e de aspecto ceroso foi encontrado no reator o qual foi posteriormente identificado como um polímero de etileno.

Existem diversos tipos de materiais sintetizados a partir do etileno. O PE altamente ramificado que recebe o nome de polietileno de baixa densidade (PEBD) é muito utilizado em produtos de uso diário, tal como embalagens, brinquedos, utensílios domésticos, sacos de lixo e muitas outras aplicações. Devido à alta ramificação das cadeias poliméricas, o PEBD

apresenta características únicas: tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas notáveis<sup>1</sup>.

Conforme as ramificações diminuem, ocorre maior sobreposição das cadeias poliméricas (aumenta a cristalinidade do polímero) o que ocasiona maior interação, e desta forma surgem novas características e novas utilidades ao PE. Logo o polímero que apresenta poucas ramificações, como o polietileno de alta densidade (PEAD), apresenta características notadamente diferentes do PEBD, o que o torna apto às aplicações que exijam maior resistência mecânica. O polietileno linear de baixa densidade (PELBD) é o termoplástico que agrega características vantajosas tanto do PEBD e do PEAD e encontra utilidade em aplicações que sejam necessárias tanto resistência mecânica quanto características ópticas diferenciadas.

Abaixo, na Figura 1, estão representadas três cadeias poliméricas genéricas para o PEBD, PEAD e PELBD.

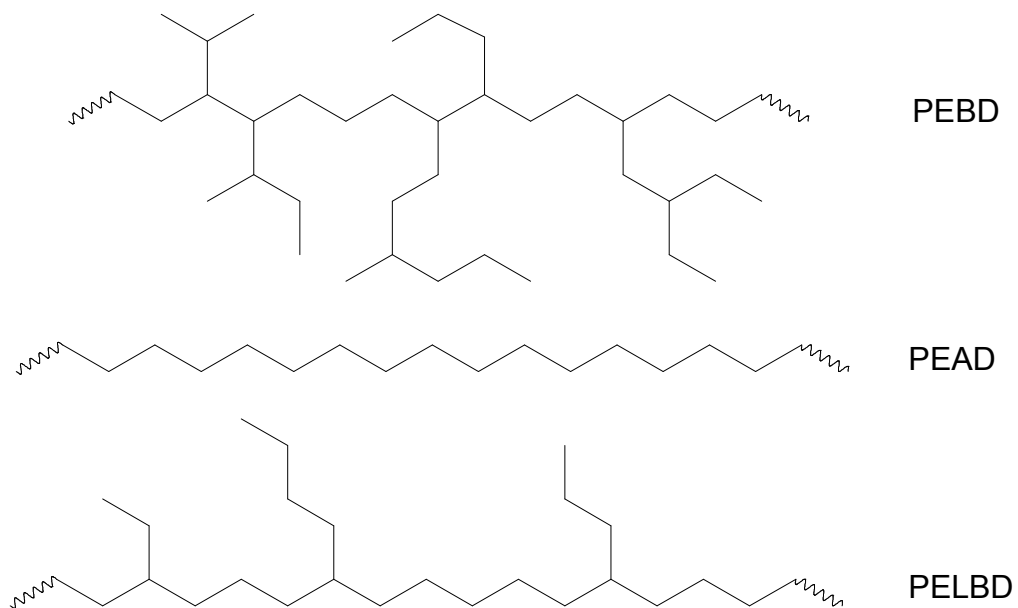


Figura 1: Representação de algumas das conformações possíveis para o PE.

A massa molar também é um fator que determina as propriedades finais do produto, logo o processo é determinante na obtenção dos diferentes materiais na produção do PE. O PEAD com massa molar baixa é bastante frágil, porém quando o peso molecular é aumentado o polímero se torna muito mais duro e resistente<sup>1</sup>. Logo, existe um efeito sinérgico entre a cristalinidade e a massa molar que influenciam as propriedades finais do produto.

Os PEs de alta eficiência são polímeros com massa molar na faixa de 2 milhões a 6 milhões de gramas por mol e encontram utilidade em aplicações mais nobres devido ao seu alto desempenho ou em situações onde se faz necessário o uso de materiais extremamente resistentes.

### 2.1.2 Polipropileno

O PP, assim como o PE, é um material polimérico e é obtido a partir da reação de polimerização do propeno. Uma das características importantes do PP é a estereoregularidade da cadeia polimérica podendo ser atático, isotático, sindiotático ou em bloco. A Figura 2 representa as diferentes conformações para o PP.

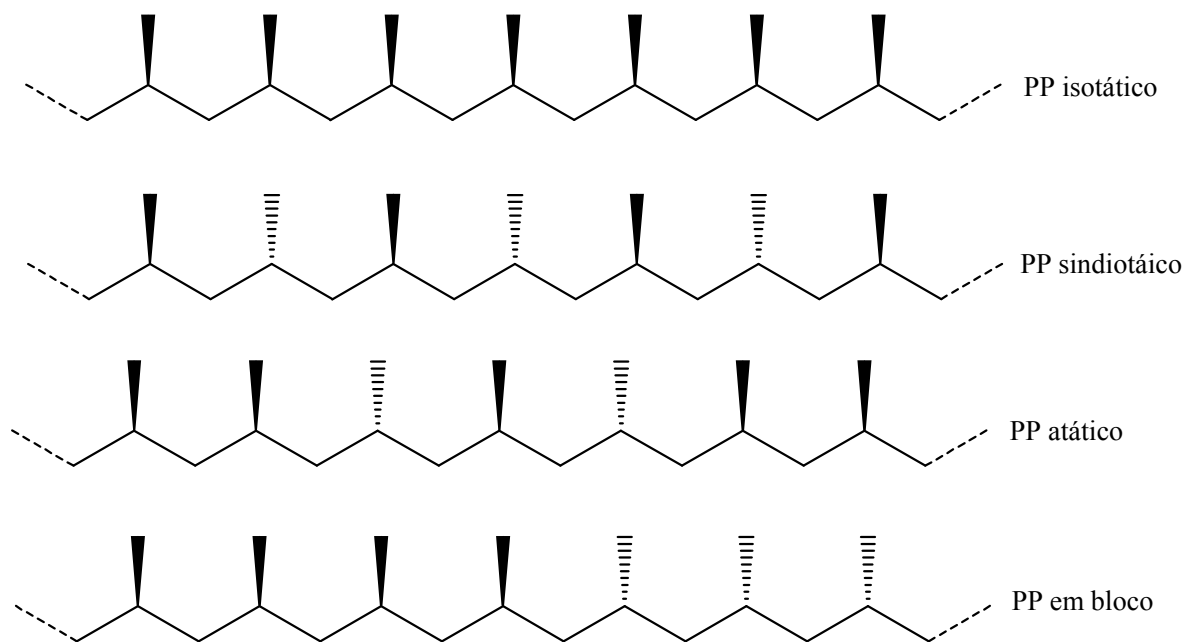


Figura 2: Representação das diversas conformações para o polipropileno.

Cada conformação promove diferentes características ao material, tornando-o apto a novas aplicações. A utilização de metais de transição, principalmente os catalisadores metallocênicos, como será discutido nos tópicos seguintes, possibilitou o desenvolvimento destes materiais e o controle das características desejadas para diversas aplicações.

## 2.2 CATALISADORES E CO-CATALISADORES

### 2.2.1 Catalisadores Ziegler-Natta

O desenvolvimento de catalisadores baseados em sais de titânio ( $\text{TiCl}_4$ ) e o uso de co-catalisadores do tipo alquil-alumínio por Karl Ziegler e seu grupo de pesquisa em 1953 possibilitaram a obtenção do PE em condições mais brandas (menor temperatura e pressão) do que os obtidos via radicalar. Um ano mais tarde, Giulio Natta, utilizando o mesmo protocolo de Ziegler, porém utilizando sais de titânio em menor estado de oxidação ( $\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ ), conseguiu sintetizar frações de PP as quais foram denominadas por ele de atática, isotática e sindiotática. As descobertas de Karl Ziegler e Giulio Natta possibilitaram a obtenção de novos materiais como o PP isotático e o PEAD os quais só foram sintetizados a partir do advento da descoberta dos catalisadores Ziegler-Natta (ZN)<sup>13</sup>. No ano de 1963, ambos os pesquisadores foram agraciados com o prêmio Nobel de química devido às suas descobertas.

Os primeiros catalisadores ZN não eram ativos o suficiente e a tentativa de aumentar a eficiência deles levou a descoberta de formas cristalinas de  $\text{TiCl}_3$  mais ativas que o  $\text{TiCl}_4$  reduzido com compostos de alumínio utilizado por Natta. Contudo, a melhora na atividade não foi surpreendente, pois apenas uma pequena parcela de átomos situados na superfície do cristal se encontrava disponível ao monômero. Logo, a solução para este problema foi a dispersão dos cristais em sólidos inertes de grande área superficial, o que promoveu aumento significativo na atividade catalítica. Outras gerações de catalisadores foram surgindo, os quais são imobilizados em suportes esféricos de  $\text{MgCl}_2$ , a fim de controlar a morfologia do produto final<sup>14</sup>.

Uma peculiaridade a respeito dos catalisadores ZN é a dependência do uso de co-catalisadores do tipo alquilalumínio a fim de ativar o precursor catalítico, sem os quais a reação não progride. Os catalisadores e os co-catalisadores utilizados pelos pesquisadores revolucionaram a indústria de materiais poliméricos, pois possibilitaram o controle de características importantes do processo como a distribuição de massa molar, a estereoregularidade na polimerização do PP, controle de ramificações na produção do PE e o controle do crescimento das partículas.

### 2.2.2 Catalisadores de Philips

Os catalisadores de Philips surgiram praticamente na mesma época dos catalisadores ZN e são baseados no  $\text{CrO}_3$  suportado em sílica porosa e produzem PE com boas propriedades mecânicas, porém a baixa atividade do sistema promove alto teor de metal tóxico no produto final. São de fácil preparo, baixo custo, não necessitam de co-catalisadores e operam em condições amenas. PE de média e alta densidade podem ser produzidos com este sistema. A distribuição de massa molar é larga, indicando que a reação ocorre de forma heterogênea. Eles têm sido utilizados comercialmente particularmente em suspensão ou em fase gás.

### 2.2.3 Catalisadores metallocênicos

Os metallocenos constituem uma nova classe de catalisadores e são compostos por metais do grupo IV (Ti, Zr, Hf) e, diferentemente dos precursores ZN, são homogêneos (compostos organometálicos). Ao metal, em geral, estão ligados anéis do tipo ciclopentadienila (Cp), indenila (Ind) ou fluorenila (Flu). Existem variações nos ligantes como substituintes alquil ou aril e os anéis podem estar ligados entre si por pontes de silício ou de metileno<sup>15</sup>. Os ligantes cloro ou alquil ligados diretamente ao metal desempenham um papel importante na ativação do precursor catalítico. A grande variedade de modificações na estrutura dos metallocenos permite a obtenção de produtos singulares que não podem ser obtidos com outros sistemas catalíticos<sup>16</sup>. Abaixo está representada, na Figura 3, a estrutura do precursor catalítico utilizado neste trabalho.

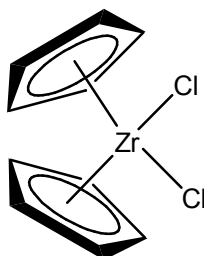


Figura 3: Estrutura do complexo zirconoceno.

Os catalisadores metallocênicos podem polimerizar e copolimerizar diversas olefinas, tal como etileno, propileno, dienos, cicloolefinas,  $\alpha$ -olefinas maiores e estireno (este último somente utilizando catalisadores metallocênicos ou polimerização radicalar).

Devido à natureza homogênea, cada molécula do complexo é um sítio ativo em potencial com reatividade muito parecida, o que torna previsível a atividade catalítica e as propriedades do polímero. Assim, a polidispersão das poliolefinas obtidas é estreita, o que em alguns casos pode dificultar a processabilidade do material. A fim de contornar esta dificuldade medidas como o uso de dois catalisadores com diferentes propriedades estéreo-eletrônicas permitem a obtenção de polímeros com boas propriedades mecânicas e boa processabilidade<sup>17</sup>. No caso dos catalisadores Philips e ZN os sítios catalíticos são desenvolvidos na superfície do sal metálico ou do cristal os quais exibem reatividade própria produzindo polímero com polidispersão mais larga.

Diferentemente dos catalisadores ZN e de Philips, os metallocenos necessitam ser heterogeneizados em suportes para maior aplicabilidade industrial e a utilização em sistemas mais vantajosos como a polimerização em fase gasosa (sem a utilização de solvente). Isso também é conveniente, pois utilizaria plantas industriais já existentes sem grandes modificações e muito mais compactas. Outra desvantagem relativa ao uso de catalisadores homogêneos é a formação de partículas muito finas que acabam se aglomerando nas saídas e nas paredes do reator podendo causar entupimentos e explosões durante o processo. O uso do suporte pode ainda exercer outras funções e agregar características favoráveis ao produto final. Vários suportes podem ser usados e, como será discutido, as zeólitas encontram especial interesse por apresentarem características vantajosas perante outros materiais.

#### **2.2.4 Alquilalumínio**

Os alquilalumínios são largamente utilizados em reações de polimerização empregando catalisadores do tipo ZN a exemplo do trimetilalumínio (TMA), trietilalumínio (TEA) ou outros representados genericamente como  $AlR_3$ . A principal finalidade do uso dos alquilalumínios é como agentes alquilantes em reações de policondensação de ZN, porém estes também atuam na remoção de traços de umidade e como contra-íon da espécie ativa. Entretanto, para os catalisadores metallocênicos, os alquilalumínios comuns são pouco ativos na polimerização do etileno e inativos para a polimerização do propileno<sup>15</sup>. Porém, utilizando MAO como co-catalisador é possível obter PE e PP com alta atividade utilizando catalisadores metallocênicos<sup>4</sup>. A polimerização utilizando complexos metallocênicos é ainda dependente do uso de MAO e este é um fator que limita a aplicabilidade em escala industrial.

Novos co-catalisadores ou mesmo tentativas na diminuição da quantidade de MAO utilizado por reação são alternativas que podem tornar o uso dos metallocenos mais abrangente<sup>18</sup>.

### 2.2.5 Metilaluminoxano

Assim como os catalisadores ZN, os metallocenos necessitam de um co-catalisador, porém alquilalumínios convencionais, praticamente, não conseguem ativar os precursores catalíticos metalocênicos, tornando-os inativos para as reações de polimerização. O MAO, obtido a partir da hidrólise parcial do TMA, aumenta a atividade dos sistemas metalocênicos em várias ordens de grandeza, comparando com compostos organoalumínio convencionais, devido ao fato de prontamente formar a espécie catiônica ativa<sup>15</sup>. O sistema utilizando os complexos metalocênicos e MAO foi primeiramente utilizado por Kaminsky e colaboradores em 1980<sup>4</sup> que polimerizaram o etileno de forma homogênea com altíssima atividade. Porém, o que limita o uso destes catalisadores é a necessidade da utilização de MAO em excesso (tipicamente em razões Al/M superiores a 1000), o próprio custo do co-catalisador e o alto teor de alumínio no produto final.

O MAO é responsável pela maior estabilidade da espécie catiônica dos metallocenos<sup>19</sup>. Abaixo, na Figura 4, estão representadas algumas das propostas sugeridas para a estrutura do MAO, a qual ainda não é completamente elucidada. Outra vantagem atribuída ao grande volume do MAO é o seu uso como espaçador, primeiramente a reação entre ele e os grupos silanóis da superfície dos suportes ocasiona maior espaço entre os sítios ativos e o efeito estérico do MAO ainda previne reações de desativação bimolecular posteriores<sup>20</sup>.



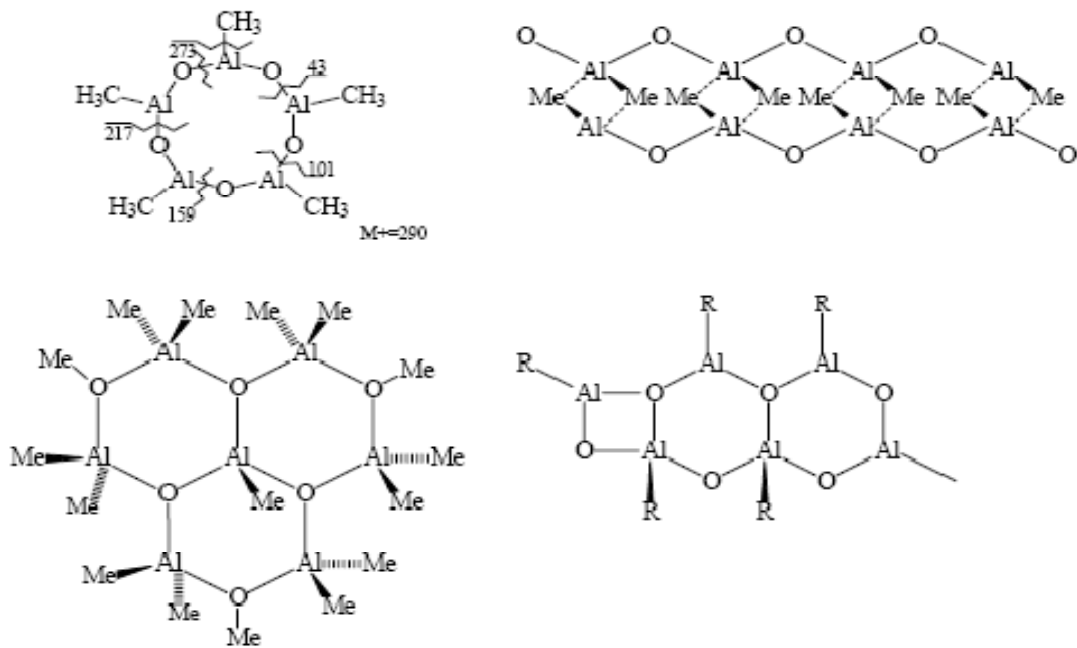


Figura 4: Algumas propostas para a estrutura do MAO<sup>21</sup>

## 2.3 MATERIAIS ZEOLÍTICOS

As zeólitas são aluminossilicatos com estrutura cristalina bem definida, com regularidade de poros, grande área superficial, estabilidade térmica e seletividade de forma, propriedades estas que permitem o seu uso em processos catalíticos de refino de petróleo e na indústria petroquímica. A ZSM-5 é muito utilizada no hidrocraqueamento do petróleo e sua representação tridimensional é apresentada abaixo na Figura 5.

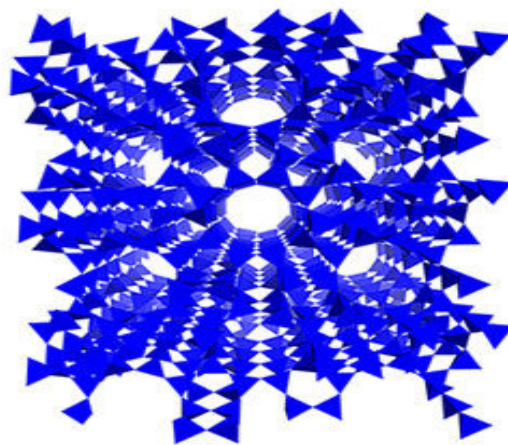


Figura 5: Estrutura tridimensional da zeólita ZSM-5<sup>22</sup>

As zeólitas, por possuírem elevada área específica, se tornam excelentes candidatas a ocupar o papel de suporte para a imobilização de catalisadores metalocênicos.

O uso de zeólitas sintéticas com morfologia conhecida<sup>29</sup> pode permitir que ocorra o fenômeno de replicação morfológica do suporte, ou seja, o polímero crescerá de modo a obter a morfologia do suporte ao final da reação. A escolha de um suporte ideal, além de todas as características desejadas como a estabilidade térmica e inércia química, também deve favorecer a obtenção do produto com tamanho e forma semelhante a dos grânulos obtidos após o processo de peletização.

### 3 SITUAÇÃO ATUAL

#### 3.1 MERCADO BRASILEIRO

O campo de aplicação dos polímeros tem sido ampliado nos últimos anos, ocupando espaços antes pertencentes a outros materiais como as cerâmicas e os metais. Estas novas aplicações requerem, necessariamente, novas propriedades que muitas vezes o polímero puro não possui. Uma das formas de modificar as propriedades dos polímeros é por meio da incorporação de cargas inorgânicas, neste caso, o material é denominado de compósito polimérico. Estas modificações são alvo de grande estudo, pois a descoberta de novos monômeros é rara. Logo, a visão atual é a modificação de materiais poliméricos seja associando-os a outros materiais (argilas, zeólitas, óxidos, grafite, diferentes materiais poliméricos, cascas de arroz, celulose, entre outros) ou mesmo utilizando as reações entre diferentes monômeros, o que é denominado copolimerização. A copolimerização muitas vezes é vantajosa, pois possibilita a obtenção de novos materiais que agregam as qualidades individuais de cada monômero. Outras reações de modificações no próprio polímero também são atualmente utilizadas, como é o caso da grafitização.

##### 3.1.1 Tecnologias atuais

A maioria dos processos utilizados desde a descoberta das reações de polimerização sempre utilizaram matérias-primas básicas oriundas do petróleo, porém essa realidade com o passar dos anos, especialmente na virada do século, começou a mudar. Um exemplo atual é a produção do polietileno a partir de fontes renováveis, como é o caso do PE produzido pela Braskem cuja planta foi inaugurada no dia 29 de setembro de 2010, no Pólo Petroquímico de Triunfo – RS, tornando-se a maior unidade industrial de etileno derivado de etanol do planeta e que vai permitir a produção de 200 mil toneladas de “polietileno verde” por ano<sup>23</sup>.

Projetos e pesquisas na tentativa de utilização de polímeros a partir de fontes renováveis apresentam-se como tema principal em várias áreas do conhecimento, como por exemplo, a utilização de monômeros provenientes de restos agrícolas como é o caso do hidroximetilfurfural (HMF) que pode ser obtido de várias fontes. No Brasil, os restos da produção do etanol (bagaço da cana-de-açúcar) poderiam ser utilizados em larga escala<sup>24</sup>.

### 3.1.2 Exportações e importações do PE

A reação de polimerização do PE, como será apresentado nos tópicos seguintes, é um dos objetivos deste trabalho e, como apresentado na seção 2.1.1, o PE é responsável por grande parte do mercado brasileiro no que diz respeito ao consumo de materiais termoplásticos.

A Figura 6 apresenta dados referentes às exportações brasileiras de PEAD e é interessante notar o perfil de crescimento das exportações bem como a valorização do produto nestes últimos dez anos. O aumento nas vendas é um fator positivo, pois demonstra que a capacidade produtiva e, conseqüentemente, as inovações tecnológicas, prosperaram durante este período. Também pode ser explicado pela auto-sustentabilidade do país e pela qualidade da mercadoria, visto as exigências do mercado externo.

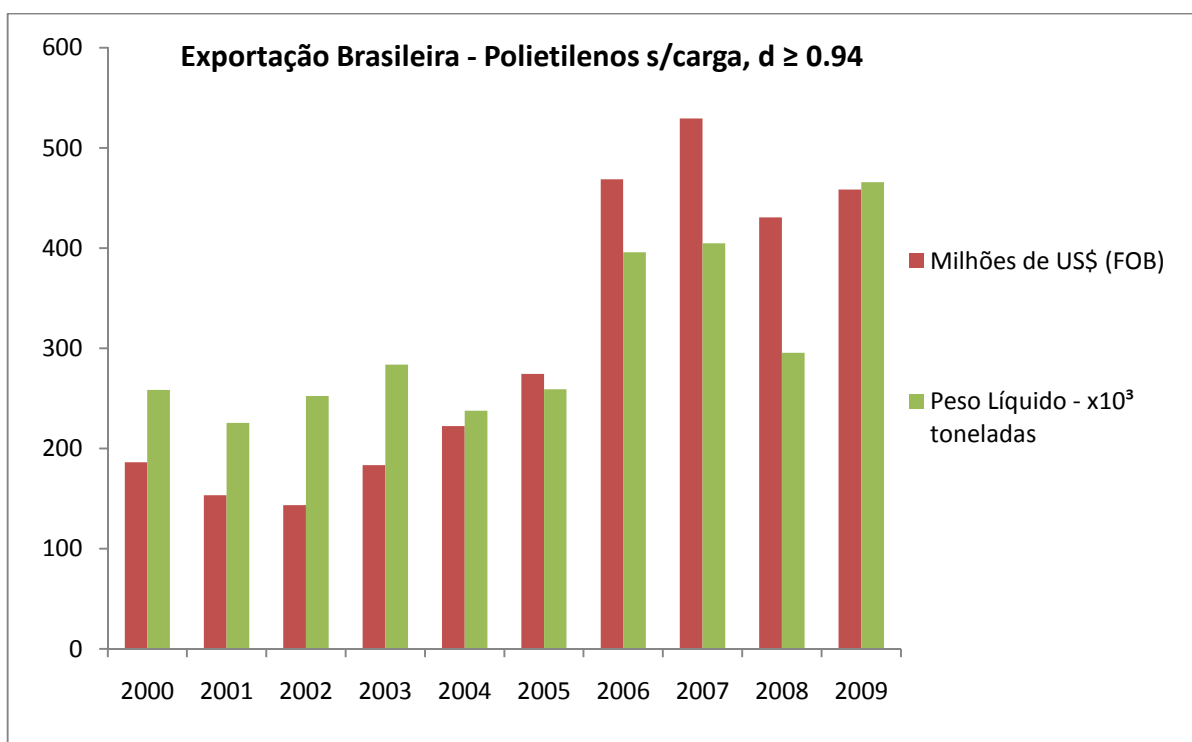


Figura 6: Exportações brasileiras de PEAD (2000-2009)<sup>25</sup>.

Abaixo, a Figura 7 apresenta os valores das importações brasileiras para o PEAD e o perfil demonstrado também é crescente, o que ajuda a explicar o fato da necessidade de melhorias dos processos atuais, visto que o crescimento no consumo de termoplásticos é crescente.

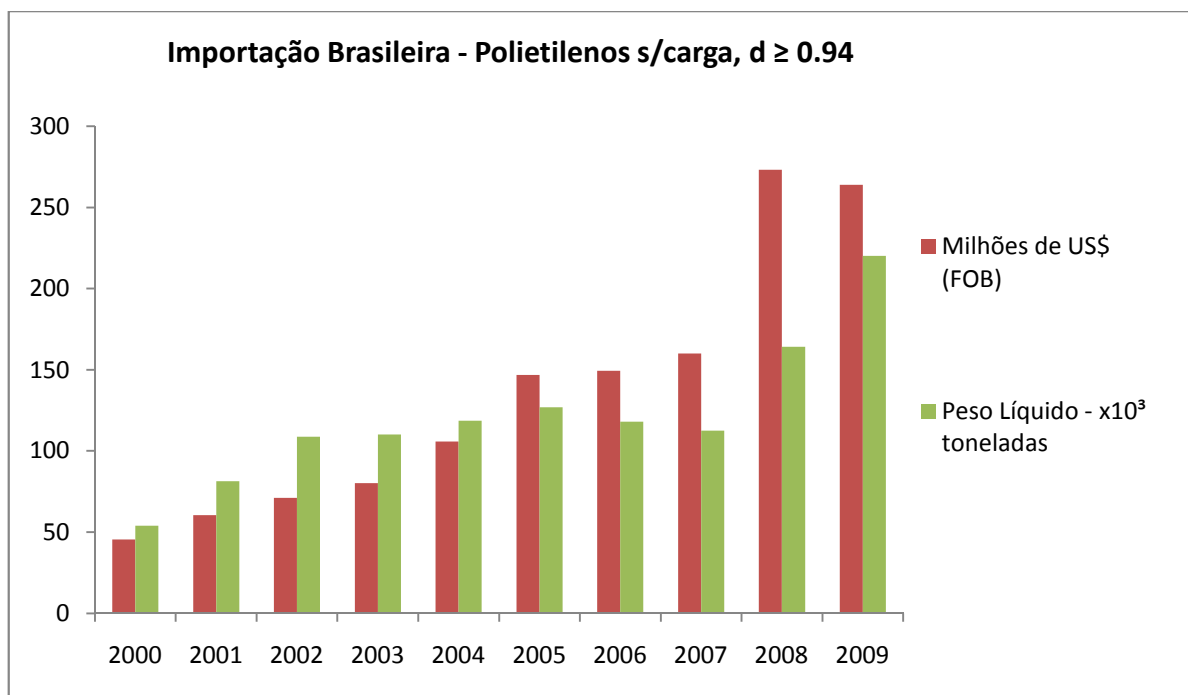


Figura 7: Importações brasileiras de PEAD (2000-2009)<sup>26</sup>.

### 3.2 HETEROGENEIZAÇÃO DE METALOCENOS

A heterogeneização de catalisadores metallocênicos ainda é um desafio para a maior aplicabilidade industrial e é extensivamente estudada devido à alta atividade dos catalisadores, bem como, o alto desempenho dos materiais sintetizados. O processo de heterogeneização dos complexos metallocênicos é estudado por inúmeros grupos de pesquisa em todo o mundo. Utilizando a ferramenta de pesquisa do portal “Web of Science” e como palavras chaves “supported metallocene” apenas no campo “títulos”, foi possível obter um gráfico que relaciona o número de publicações por ano (1998-2010). A média de publicação por ano é considerável (ainda que o número de trabalhos científicos real seja muito maior), o que mostra a importância do assunto e o empenho de muitos pesquisadores em desenvolver tecnologias viáveis para a heterogeneização dos catalisadores metallocênicos. Os dados referentes às publicações por ano a respeito da heterogeneização de metallocenos estão apresentados na Figura 8.

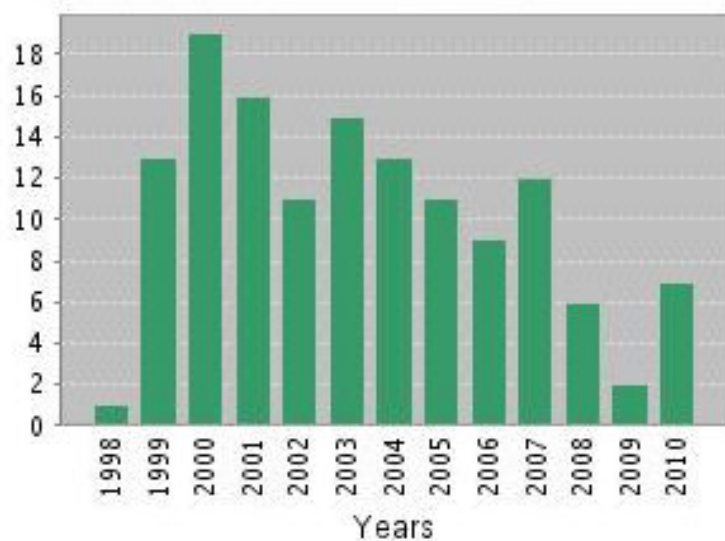


Figura 8: Representação das publicações anuais relacionadas a utilização de complexos metalocênicos suportados encontrados no site Web of Science<sup>27</sup>.

O surgimento de processos utilizando metallocenos suportados já é realidade em alguns processos industriais como é o caso da Lyondell Basell (uma das maiores companhias de plásticos, química e refino do mundo) com o nome de Metocene PP o qual é utilizado na produção do PP e que é apresentado pela própria companhia como tecnologia inovadora<sup>28</sup>.

## 4 OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho é a utilização da zeólita ZSM-5<sup>29</sup> com morfologia esférica, sintetizada no Laboratório de Reatividade e Catálise do Instituto de Química (IQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), em reações de polimerização do etileno esperando que ocorra o fenômeno de replicação morfológica do suporte.

Visando alcançar o objetivo principal foram empregadas três estratégias de heterogeneização do catalisador:

- (a) Impregnação do catalisador na superfície da zeólita (preparação do catalisador heterogeneizado);
- (b) Modificação da superfície da zeólita com brometo de alila na tentativa de ligar quimicamente o polímero ao suporte e impregnação do catalisador no material modificado;
- (c) Ativação da zeólita a 400°C sob vácuo (retirada da umidade e de parte dos grupos silanóis da superfície) e impregnação do catalisador;

Para avaliar os três catalisadores heterogeneizados estes foram testados em reações de polimerização do etileno. Com os resultados referentes às reações foi possível comparar os sistemas heterogêneos entre si e com o sistema homogêneo. A caracterização dos polímeros também possibilitou a comparação, bem como, auxiliou nas conclusões referentes a metodologia escolhida.

## 5 PROPOSTA TECNOLÓGICA

A proposta de utilizar um material inorgânico com morfologia conhecida (ZSM-5) é de grande interesse tecnológico, visto que os processos que utilizam outros materiais com morfologia controlada (catalisadores do tipo ZN de quarta geração) são responsáveis por grande parte da produção atual de poliolefinas e permitem o controle morfológico das partículas, eliminando as etapas de confecção do produto final. A extensão desta tecnologia para os catalisadores metalocênicos, que são de natureza homogênea e que geram polímeros sem nenhum controle de morfologia, é um passo ambicioso, pois combinaria a necessidade da heterogeneização (maior aplicabilidade industrial) e o controle morfológico das partículas no reator. O uso dos metalocenos ainda permite a obtenção de polímeros diferenciados com características que são exclusivas dos mesmos.

O controle da morfologia das partículas de polímero também é interessante no sentido de evitar a formação de partículas muito finas (finos de reator) que geram problemas como o entupimento de válvulas ou formação de incrustações nas paredes do reator, o que pode aumentar os riscos de explosões devido à menor dissipação do calor liberado durante a reação. A heterogeneização dos catalisadores metalocênicos também é importante, pois possibilitaria o uso das plantas industriais existentes sem grandes modificações e suprimiria a necessidade da peletização.

Deste modo serão desenvolvidos estudos relacionados ao uso de um material microporoso de morfologia esférica (aproximadamente 35  $\mu\text{m}$  de diâmetro) como suporte a fim de analisar a influência dele no controle morfológico do produto final. Abaixo na Figura 9, é apresentada a imagem da ZSM-5, obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), demonstrando o padrão de crescimento da zeólita na forma de microesferas.

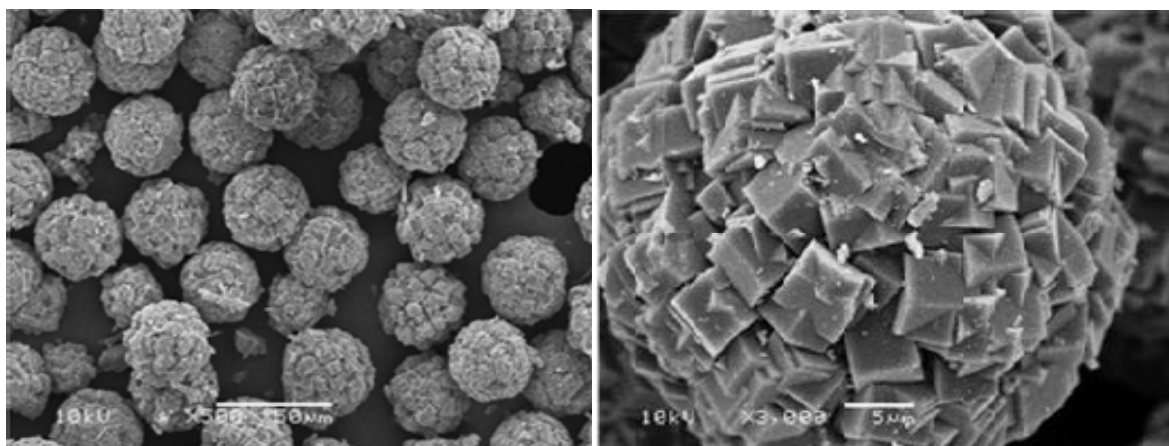


Figura 10: Microesferas de zeólita ZSM-5 escolhida como suporte nas reações de polimerização do etileno<sup>29</sup>.



Também serão investigadas as novas características atribuídas ao uso do sólido inorgânico e se as mencionadas características únicas dos polímeros obtidos com a utilização de catalisadores metalocênicos foram preservadas ou alteradas (positiva ou negativamente). A própria zeólita dispersa no polímero, por si só, poderá agregar características benéficas ao material, pois também atuará como carga.

A etapa inicial do trabalho é a impregnação do zirconoceno na superfície da ZSM-5 através da reação do complexo com as hidroxilas presentes na superfície do material. A reação do zirconoceno com as hidroxilas de suportes inorgânicos já é conhecida e estudada na literatura<sup>30</sup>. Após a obtenção do catalisador suportado serão realizados experimentos que testarão a reatividade dele em reações de polimerização do etileno comparativamente com sistemas homogêneos.

Outra proposta do trabalho é o tratamento químico da superfície da zeólita com brometo de alila com o objetivo de tentar unir quimicamente as cadeias poliméricas ao suporte. Desta forma as cadeias poliméricas poderiam crescer adquirindo o formato esférico do suporte. A reação para a obtenção da zeólita modificada é descrita na seção 6.2 e da mesma forma a zeólita funcionalizada será testada nas reações de polimerização descrita na seção 6.4.

A densidade superficial de grupos silanóis da zeólita pode favorecer a desativação do complexo zirconoceno (ligado duplamente ao suporte através dos dois ligantes cloro), desta forma é interessante a retirada parcial destes grupos para promover maior afastamento e assim diminuir a desativação. Para atingir tal objetivo será preparado o catalisador suportado com a zeólita ativada em bomba turbo, aquecida 400°C (durante aproximadamente 12 horas). Com a diminuição de grupos hidroxilas próximos uns dos outros é esperado que haja a diminuição de moléculas de catalisador desativadas e que a atividade aumente (aumentará a quantidade de sítios ativos).

Após a obtenção dos polímeros serão realizadas as análises que permitirão atestar a eficácia do método bem como as conclusões finais.

## 6 METODOLOGIA

### 6.1 PREPARAÇÃO DO CATALISADOR SUPORTADO

O catalisador suportado (zeólita/zirconoceno) foi preparado a partir da zeólita ZSM-5<sup>29</sup>, desenvolvida no Laboratório de Reatividade e Catálise do Instituto de Química da UFRGS, através da reação entre as hidroxilas presentes na superfície do suporte e o complexo organometálico *bis*(ciclopentadienil)-diclorozircônio(IV). A Figura 11 ilustra a reação química que ocorre durante o processo de obtenção do suporte funcionalizado.

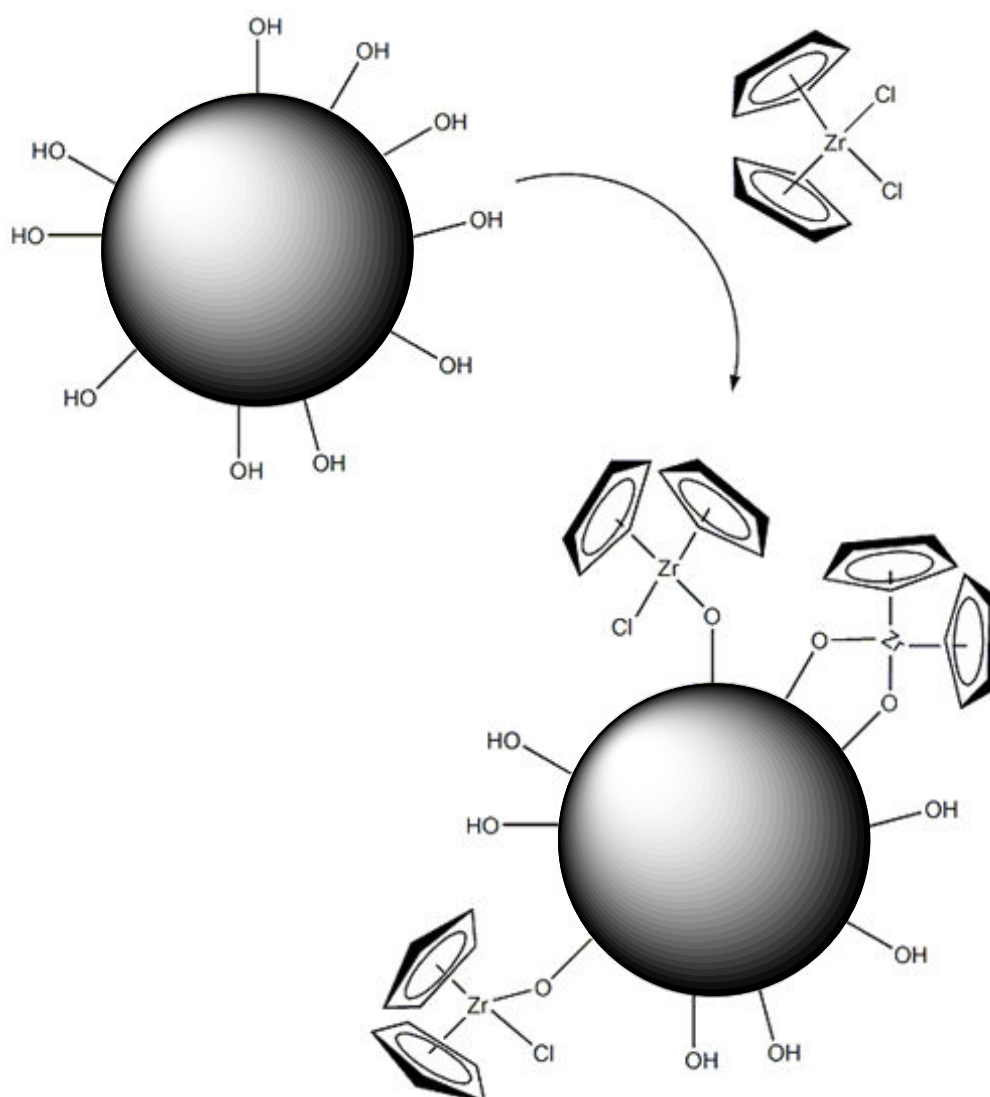


Figura 11: Funcionalização da ZSM-5 com  $Cp_2ZrCl_2$ .

Inicialmente é preparada uma solução de catalisador de concentração conhecida sob atmosfera inerte (argônio). Pesou-se uma quantidade de complexo em balança analítica (foi pesado cinco vezes mais do que a quantidade necessária para minimizar erros de pesagem) a qual foi dissolvida em tolueno (seco com sódio metálico e destilado utilizando benzofenona como indicador) até a concentração de  $2\mu\text{mol/mL}$ . A solução de catalisador foi adicionada à zeólita seca sob vácuo na proporção de  $10\text{mL/g}$ . O sólido em suspensão foi agitado durante 18 horas e depois seco à baixa pressão à temperatura ambiente.

Conforme demonstrado na Figura 11 é possível a ocorrência da reação do complexo com o suporte de duas maneiras, através de uma única ligação com o suporte, gerando espécies que, após a ativação com o co-catalisador, se tornarão ativas ou através da substituição dos dois ligantes “cloreto” que acabam gerando espécies inativas para a reação de polimerização.

## 6.2 CATALISADOR SUPORTADO COM SUPERFÍCIE MODIFICADA

A preparação do catalisador suportado em zeólita com superfície modificada é semelhante ao preparo do catalisador suportado, porém envolve uma etapa a mais que é a reação parcial das hidroxilas da superfície do sólido com o brometo de alila. Primeiramente é preparada uma solução de  $4\mu\text{mol/mL}$  de brometo de alila em tolueno a qual é adicionada na zeólita ZSM-5 na proporção de  $40\mu\text{mol/g}$ . A suspensão é agitada magneticamente durante 24 horas sob atmosfera inerte. Após o término da reação, o sólido é lavado com três alíquotas de tolueno seco. Ao sólido remanescente é adicionada uma porção de tolueno seco para formar uma suspensão. O precursor catalítico zirconoceno de concentração  $2\mu\text{mol/mL}$  é adicionado na suspensão a fim de obter o sólido duplamente funcionalizado ( $40\mu\text{mol/g}$  de brometo de alila e  $20\mu\text{mol/g}$  de  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ).

A Figura 12 apresenta a modificação da superfície da zeólita antes da aplicação nas reações de polimerização.

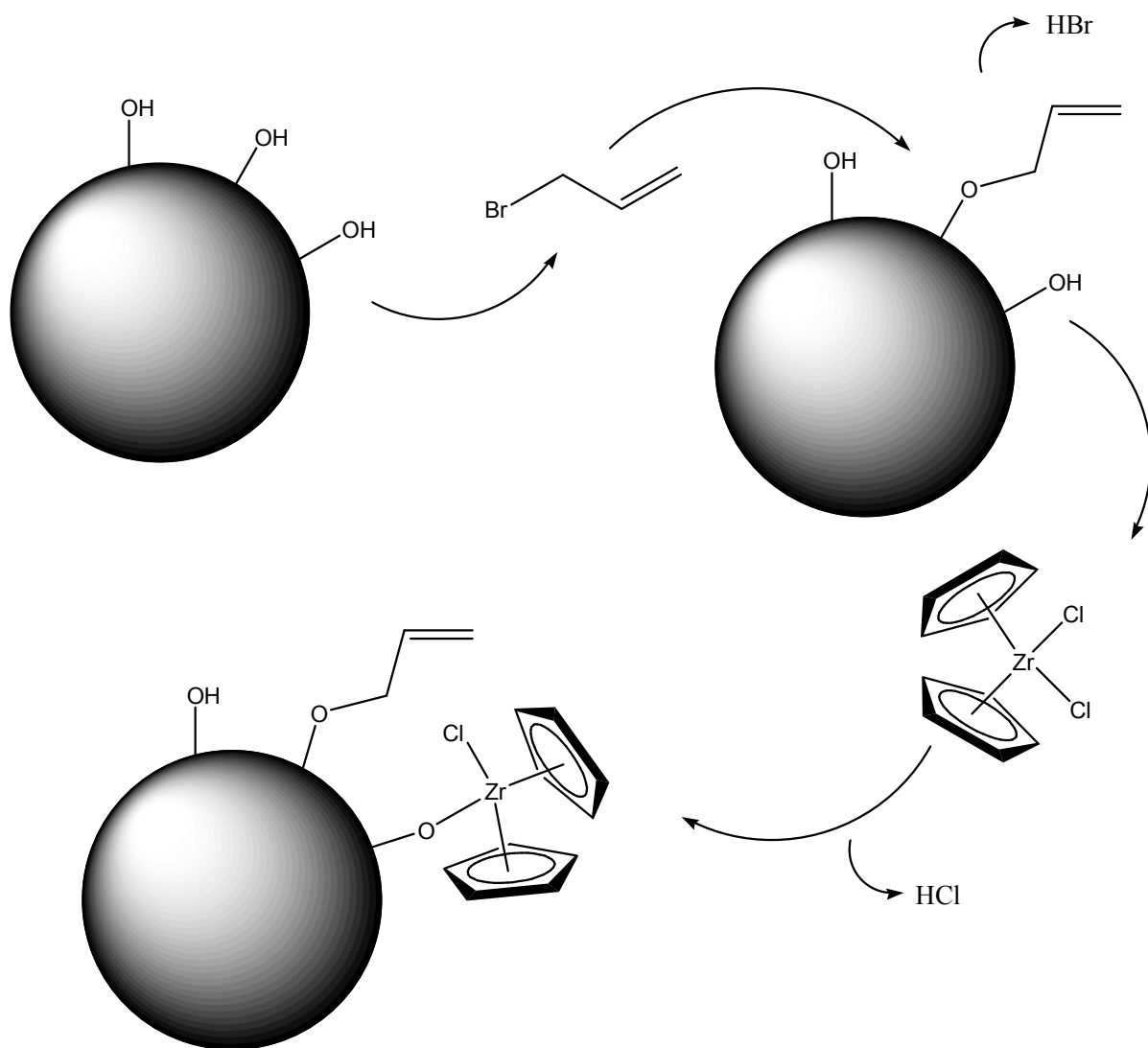


Figura 12: Reação de modificação da superfície da ZSM-5 com brometo de alila e impregnação do complexo zirconoceno.

### 6.3 PREPARAÇÃO DO CATALISADOR COM ZEÓLITA ATIVADA

O suporte zeolítico foi ativado em bomba turbo a 400°C a fim de diminuir a quantidade de grupos silanol, principalmente os vicinais e geminais. A Figura 13 ilustra as possibilidades de acomodação dos grupos hidroxilas presentes na superfície da zeólita ZSM-5.

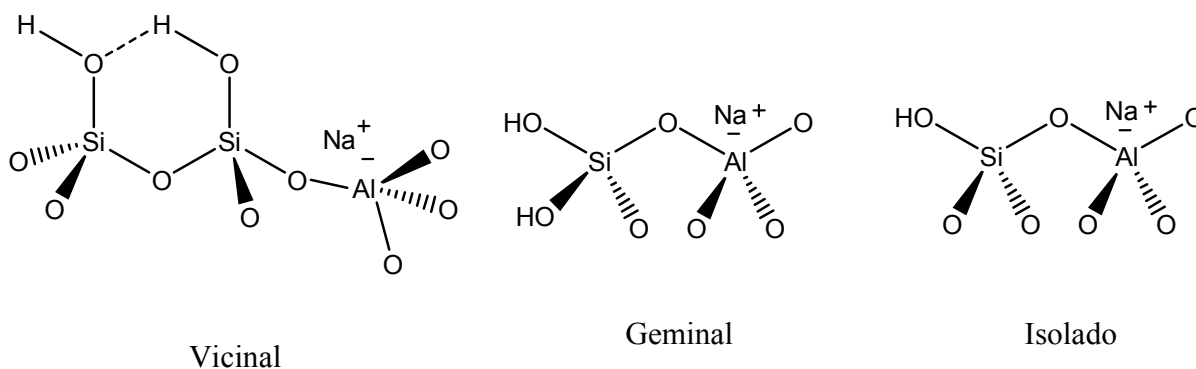


Figura 13: Possibilidades de acomodação das hidroxilas presentes na superfície da zeólita ZSM-5<sup>31</sup> (adaptado).

Com a diminuição dos arranjos vicinais e geminais, possivelmente a atividade catalítica aumentará, pois ocorrerá menor desativação do complexo.

## 6.4 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

Todas as reações de polimerização foram realizadas em um reator de vidro de 200 mL que pode ser utilizado em reações a baixas pressões (limite superior de 10 atmosferas) com controle de temperatura promovido por banho de circulação a 60 °C. Inicialmente é aquecido o copo do reator a fim de eliminar a umidade presente e logo após é resfriado a vácuo até a temperatura ambiente. O banho de circulação e a agitação magnética são ligados e o solvente da reação é adicionado pela entrada A como representada na

Figura 14 (30 mL para as reações homogêneas e 20 mL para as heterogêneas) com o reator sob argônio. Com auxílio de uma seringa é adicionado o co-catalisador (7% de MAO em tolueno) de forma a não entrar em contato com o ar, pois os organoalumínios são pirofóricos. O solvente e o co-catalisador são agitados durante cinco minutos com o objetivo da eliminação de traços de umidade que porventura estejam presente no meio reacional através da reação com o MAO. O sistema é então saturado com etileno grau de polimerização, durante cinco minutos, adicionado pela entrada B (pressão de 4 atmosferas) a fim de deixar o solvente rico no monômero e a reação acontecer já nos primeiros momentos. Nas reações com o precursor em meio homogêneo é adicionado 1 mL da solução de 2 µmol/mL no reator despressurizado e nas reações com o precursor heterogeneizado é preparada uma suspensão com 100 mg de zeólita funcionalizada em 10 mL de tolueno seco, a qual é adicionada pela entrada A do reator. Assim que é adicionado o precursor catalítico a válvula do etileno é

aberta (alimentação contínua). A reação é mantida entre 10 a 30 minutos dependendo do experimento.

Ao final da reação e após o equilíbrio térmico com o ambiente, o sistema é despressurizado e a solução contendo o material polimérico é adicionada em etanol acidificado (5% de HCl) com o objetivo de precipitar o polímero e reagir o MAO que não foi consumido na reação. O polímero é separado da solução por meio de uma filtração com funil de Büchner e lavado com etanol. A resina é seca em uma estufa a 70 °C durante o tempo necessário e pesada para o cálculo da atividade catalítica e posterior caracterização.



Figura 14: Reator utilizado nas reações de polimerização do etileno.

## 6.5 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

Os polímeros foram caracterizados por calorimetria exploratória diferencial (DSC) com objetivo de descobrir a temperatura de amolecimento ( $T_m$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e grau de cristalinidade ( $\chi_c$ ). A análise de DSC, sozinha, permite descobrir parâmetros importantes e que podem ser associados com as características estruturais dos materiais poliméricos. Também foram realizadas análises de infravermelho dos polímeros obtidos que permitiu comparar a cristalinidade com os dados obtidos nas análises de DSC.

Também foram realizadas análises termogravimétricas (TGA) a fim de descobrir a influência do suporte nas características térmicas do polímero. Este tipo de análise torna possível descobrir a temperatura de maior degradação do polímero assim como o intervalo em que esta ocorre.

Além do DSC e do TGA também foi avaliada a morfologia das partículas em microscópio óptico e a partir destas informações será determinada a eficácia da heterogeneização do complexo zirconoceno bem como a influencia do uso de zeólita com morfologia conhecida no controle da morfologia das partículas de polímero obtidas.

## 7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 7.1 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

#### 7.1.1 Reações homogêneas

Os estudos referentes à aplicação da zeólita ZSM-5 como suporte para polimerização do etileno teve início com a realização dos experimentos de polimerização homogênea. A Tabela 1 apresenta os dados experimentais obtidos nestas reações, utilizando o complexo zirconoceno solubilizado em tolueno. Analisando os experimentos 1 e 2, podemos perceber que a produção de PE não é linear, e é constatado experimentalmente que grande parte do produto é gerado nos momentos iniciais da reação, desta forma aumentar o tempo reacional não acarreta ganhos satisfatórios na produção de PE neste tipo de sistema. Os dois primeiros experimentos ajudaram a estabelecer o parâmetro “tempo reacional” que foi adotado como 10 minutos para os experimentos posteriores, pois foi a condição reacional que promoveu a maior produtividade ( $\rho = \text{Kg de PE/mol de catalisador} \times \text{tempo}$ ). O experimento 3 comparativamente ao 2 apresentou produtividade maior, porém houve incremento na razão molar Al/Zr de 500 para 1000. Esta razão foi estabelecida como 1000 em grande parte dos experimentos realizados, apesar deste parâmetro não estar idealizado. O objetivo do trabalho não foi descobrir a melhor condição reacional e sim comparar os sistemas.

Tabela 1: Polimerização do etileno utilizando complexo zirconoceno sob condições homogêneas.

Teste	Al/Zr	Tempo (min)	Massa de PE (g)	$\rho$ (kg/mol.h)	Zirconoceno ( $\mu\text{mol/mL}$ )	TOF (Hz)
1	500	30	0,980	980	2	10
2	500	10	0,854	2562	2	25
3	1000	10	1,701	5103	2	51
4	500	10	3,183	4775	4	47

Condições reacionais: Reator de 200mL com controle de temperatura e agitação magnética, pressão constante de etileno a 3 bar ( $P_T = 4$  bar), 1 mL de solução do complexo zirconoceno, co-catalisador MAO, 30mL de tolueno seco sob sódio metálico e indicador benzofenona e temperatura de 60 °C.



No experimento 4 foi utilizada solução de catalisador mais concentrada e mesmo com menor razão molar Al/Zr a atividade foi próxima ao do experimento 3. Logo a condição ideal encontrada para o sistema homogêneo para posterior comparação com o sistema heterogêneo foi a do experimento 3, pois utilizando menor quantidade de catalisador atingiu maior produtividade e a frequência de rotação (TOF= número de mols de etileno convertidos por número de mols de zircônio por segundo) foi maior. Além disso, maiores concentrações de zirconoceno, nos casos heterogêneos, poderiam levar a desativações como foi descrito na seção 6.1. As reações homogêneas foram realizadas com objetivo de descobrir os parâmetros reacionais importantes para o sistema heterogêneo. Através dos resultados destas reações foi possível a comparação entre os dois sistemas.

Abaixo, na Figura 15, está representada a ativação do complexo zirconoceno em reações de polimerização utilizando MAO como co-catalisador. Inicialmente ocorre a etapa de alquilação do complexo e, logo após, ocorre a geração da espécie catiônica ativa. O sítio ativo é estabilizado pelo MAO ao passo que o complexo coordena a olefina e inicia o processo de crescimento da cadeia polimérica.

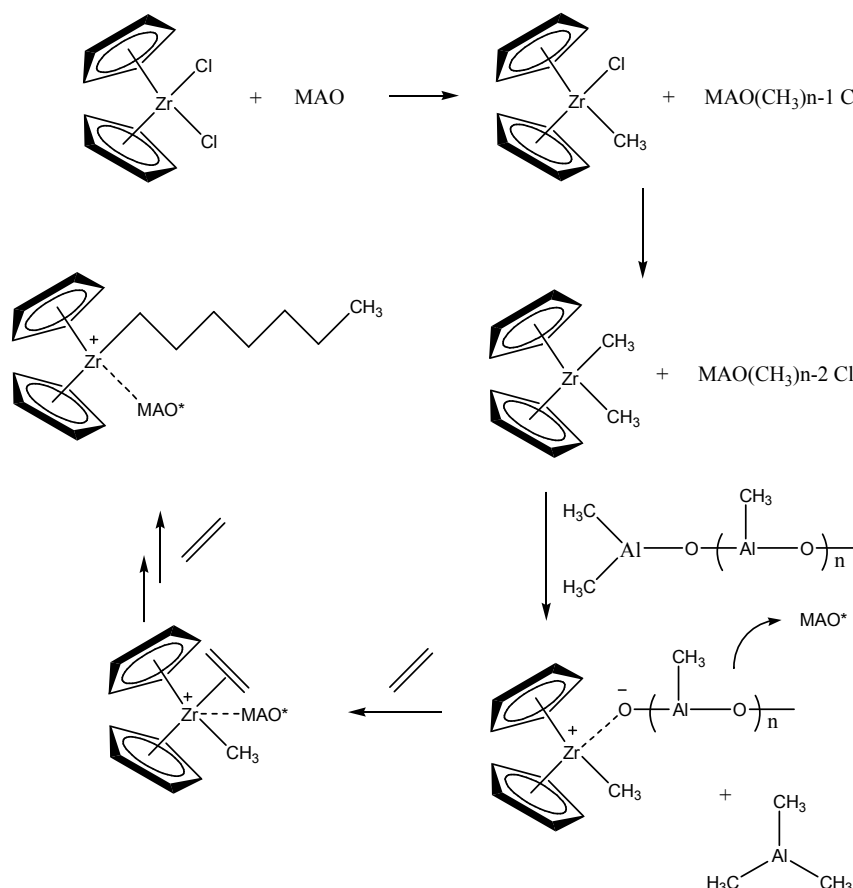


Figura 15: Esquema reacional de polimerização do etileno utilizando  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  (adaptado)<sup>32</sup>.

### 7.1.2 Reações heterogêneas

O complexo zirconoceno heterogeneizado no suporte zeolítico (obtido conforme descrito na seção 6.1) foi empregado nas reações de polimerização do etileno. A imobilização do catalisador é necessária devido às necessidades que os catalisadores metalocênicos encontram para a utilização em maior escala. Nos experimentos realizados neste trabalho foi possível utilizar um complexo metalocênico sem grandes diferenças na produção de polímero e com morfologia diferenciada. Comparado a resultados encontrados na literatura onde os autores utilizaram a zeólita ZSM-2<sup>33</sup> com dimensões nanométricas os resultados relativos à atividade catalítica foram similares (apesar das condições reacionais ligeiramente diferentes). Comparativamente a resultados publicados, provavelmente, não houve desativação do catalisador como apresentado na seção 6.1, devido à baixa concentração da solução de zirconoceno utilizada ou por causa do grande espaçamento superficial das hidroxilas do suporte. De qualquer maneira, é possível aumentar a quantidade de catalisador imobilizado até um determinado ponto, possibilitando maior produção de polímero, sem desperdício do complexo organometálico.

A Tabela 2 apresenta as informações e os resultados obtidos nas reações de polimerização do etileno com precursor catalítico suportado. O experimento 5 foi desenvolvido com baixa razão molar de Al/Zr e, igualmente às reações homogêneas, o sistema apresentou baixa atividade. A polimerização utilizando metalocenos, principalmente em sistemas heterogêneos, é dependente de altas concentrações de co-catalisador<sup>20</sup>. A elevação da razão para 1000 (teste 6) promoveu grande desempenho ao sistema. A produtividade e a TOF foram levemente menores do que a obtida nas reações anteriores (teste 3), porém foram muito similares. Provavelmente o suporte, devido ao seu grande volume, afetou tanto o complexo, quanto o acesso do MAO e do monômero ao sítio ativo<sup>34</sup>. Outros fatores, como os eletrônicos, também podem afetar o desempenho do catalisador imobilizado. O oxigênio do suporte ligado ao complexo reduz a densidade eletrônica do metal desestabilizando a espécie catiônica ativa<sup>35</sup>. Quando os metalocenos são suportados ocorre o encurtamento da ligação Cp-Zr, a fim de compensar a já comentada redução eletrônica no metal<sup>36</sup>. A força de ligação entre o zircônio e a metila do polímero em crescimento também aumenta, logo a barreira energética para a inserção de olefinas é maior. Levando em consideração todos estes efeitos a diminuição da atividade catalítica é esperada. O experimento 7 demonstrou que para altas razões Al/Zr o sistema não se comporta de forma satisfatória promovendo grande queda na atividade catalítica. O experimento 8 foi

desenvolvido nas mesmas condições do 6 a fim de atestar a reprodutibilidade dos experimentos e ambos se mostraram similares. O teste 9 foi realizado como uma tentativa de observar o crescimento individual das partículas, desta forma foi utilizado tempo reacional menor para facilitar a visualização das partículas. Como a polimerização acontece rapidamente nos primeiros momentos da reação, como pode ser observado na Tabela 2, a visualização das partículas não foi diferente das reações realizadas em intervalos de tempo maiores.

Tabela 2: Polimerização do etileno utilizando complexo zirconoceno sob condições heterogêneas.

Teste	Al/Zr	Tempo (min)	Massa de PE (kg)	$\rho$ (Kg/mol.h)	Zr/ZSM-5 (mg)	TOF (Hz)
5	500	10	0,098	294	100	3
6	1000	10	1,531	4593	100	46
7	5000	10	0,084	1260	20	13
8	1000	10	1,465	4395	100	44
9	1000	1	0,488	1474	100	15

Condições reacionais: Reator de 200 mL com controle de temperatura e agitação magnética, pressão constante de etileno a 3 bar ( $P_T = 4$  bar), zirconoceno suportado em ZSM-5 na proporção de 20  $\mu\text{mol/g}$  de zeólita, MAO como co-catalisador, 30mL de tolueno seco sob sódio metálico e indicador benzofenona e temperatura de 60 °C.

O sistema tal como apresentado (a baixas concentrações de metal imobilizado) provavelmente gerou poucos sítios inativos. A pequena diferença entre os dois sistemas reside, principalmente, nos efeitos estéricos e eletrônicos, visto que o catalisador heterogêneo sofre influência do suporte o qual acaba atuando como um grupo volumoso doador de densidade eletrônica.

### 7.1.3 Reações heterogêneas com zeólita modificada

Foram realizados testes utilizando a ZSM-5 modificada com brometo de alila com objetivo de analisar o comportamento do sistema relativo ao uso deste componente inserido na superfície do sólido e se a interação entre o complexo e estes grupos originaria cadeias poliméricas ligadas quimicamente ao suporte. A escolha do brometo de alila foi devido à

presença de estruturas de interesse como a olefina terminal (a qual é passível de coordenação com o complexo) e do bromo (bom grupo abandonador). Com a modificação do suporte existe a possibilidade de crescimento da cadeia polimérica a partir da olefina inserida na superfície. A Figura 16 ilustra a ativação do complexo pelo MAO removendo o grupo cloreto ligado ao metal, assim como a alquilação do complexo através da inserção de uma metila no centro metálico, gerando assim a espécie catiônica ativa (formação de um par iônico com o oxigênio do suporte). A posterior coordenação da olefina no zircônio permite um rearranjo de forma a gerar um ciclo e iniciando a reação de polimerização. Desta forma a cadeia polimérica poderá exibir a tendência de crescer ligada quimicamente ao suporte.

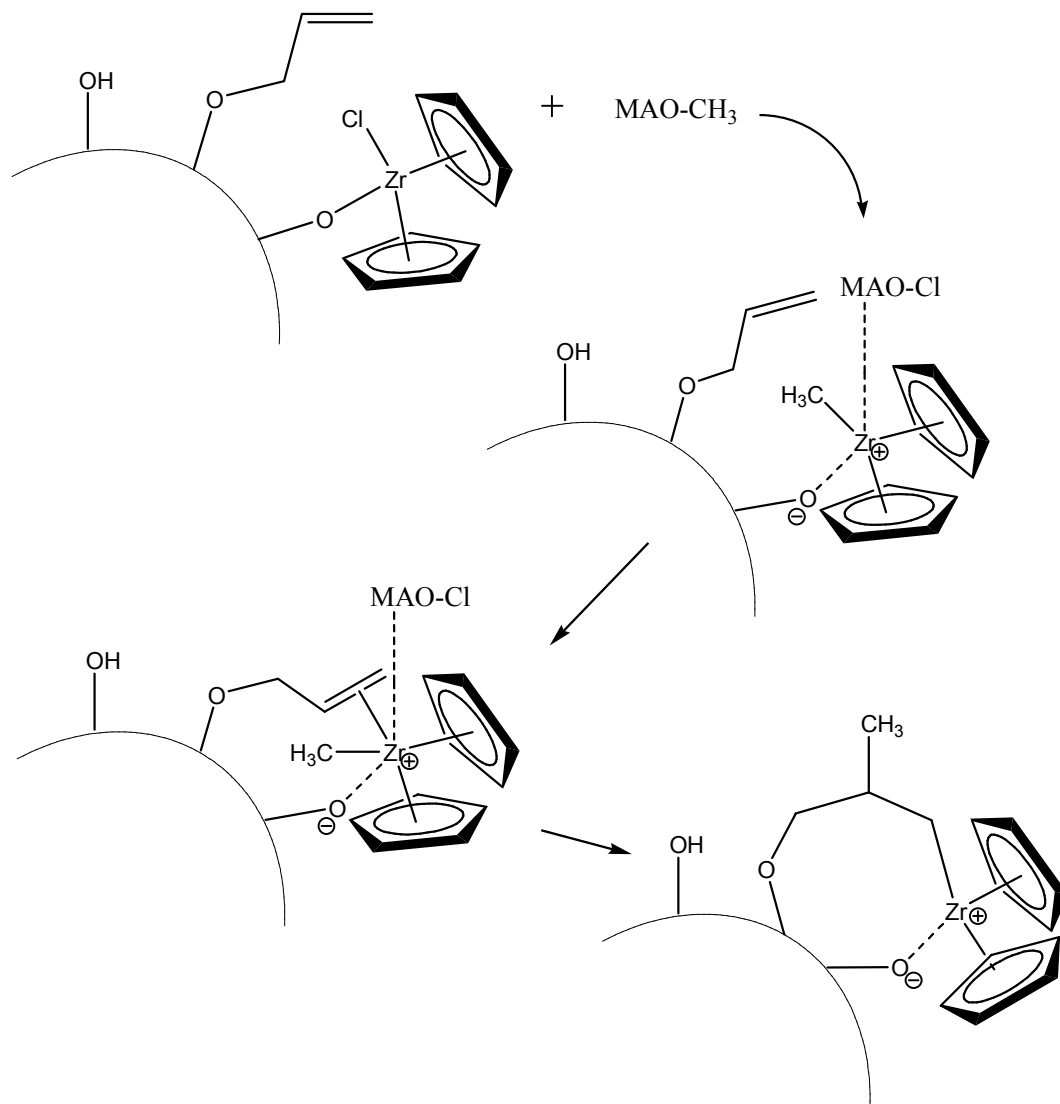


Figura 16: Mecanismo de ativação do centro metálico nas reações com suporte modificado com brometo de alila (adaptado)<sup>37</sup>.

A Tabela 3 apresenta os dados obtidos nas reações utilizando a ZSM-5 modificada. Como apresentado na Tabela 3 a atividade foi menor comparativamente às homogêneas e heterogêneas desenvolvidas anteriormente. Provavelmente, a formação de um ciclo como o apresentado na Figura 16 é desfavorável ou mesmo impede a aproximação do monômero para posterior crescimento da cadeia polimérica. Assumindo então que somente as moléculas do precursor livres de interação (sem interação com a olefina fixa) podem reagir é natural o decréscimo da atividade catalítica. O efeito estérico causado pelo grupo inserido na superfície do suporte também pode contribuir para a diminuição da atividade catalítica.

Tabela 3: Polimerização do etileno utilizando complexo zirconoceno imobilizado em ZSM-5 modificada com brometo de alila.

Teste	Al/Zr	Tempo (min)	Massa de PE (g)	$\rho$ (kg/mol.h)	Zr/ZSM-5 (mg)	TOF (Hz)
10	1000	10	0,335	1005	100	10
11	1000	10	0,267	801	100	8

Condições reacionais: Reator de 200mL com controle de temperatura e agitação magnética, pressão constante de etileno a 3 bar ( $P_T = 4$  bar), zirconoceno suportado em ZSM-5 na proporção de 20  $\mu\text{mol/g}$  de zeólita, MAO como co-catalisador, 30mL de tolueno seco sob sódio metálico e indicador benzofenona e temperatura de 60 °C.

A atividade catalítica foi menor com a modificação do suporte, logo acrescentar uma etapa a mais no processo não mostrou resultados favoráveis referente à produção de PE.

#### 7.1.4 Ativação da zeólita

A ativação da superfície zeólita foi realizada como uma tentativa de minimizar a desativação do complexo como ilustrado na seção 6.1, principalmente por influência de grupos silanóis geminais e vicinais. A Figura 17 demonstra a desidratação de um sistema vicinal retirando um possível sítio de desativação do complexo.

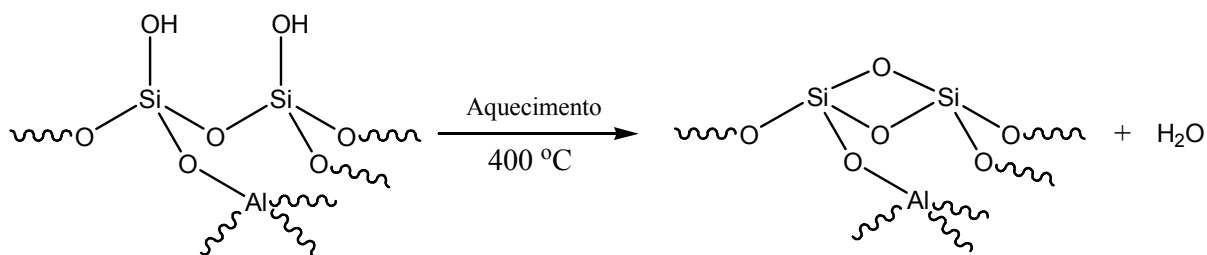


Figura 17: Ativação da superfície da zeólita ZSM-5 à alto vácuo e aquecimento.

Desta forma, foram realizados testes a fim de analisar o comportamento do sistema. Como pode ser observado na Tabela 4 o sistema apresentou bons resultados (alta atividade catalítica), porém os resultados foram muito semelhantes aos encontrados nas reações heterogêneas convencionais.

Tabela 4: Polimerização do etileno utilizando complexo zirconoceno imobilizado em ZSM-5 ativada a vácuo.

Teste	Al/Zr	Tempo (min)	Massa de PE (g)	$\rho$ (kg/mol.h)	Zirc/ZSM-5 (mg)	TOF (Hz)
12	1000	10	1,272	3816	100	40
13	1000	10	1,475	4427	100	44

Condições reacionais: reator de 200mL com controle de temperatura e agitação magnética, pressão constante de etileno a 3 bar ( $P_T = 4$  bar), zirconoceno suportado em ZSM-5 na proporção de 20  $\mu\text{mol/g}$  de zeólita, MAO como co-catalisador, 30mL de tolueno seco sob sódio metálico e indicador benzofenona e temperatura de 60 °C.

Para baixas concentrações da solução do complexo organometálico imobilizado provavelmente não houve desativações suficientemente grandes que justificassem diferenças entre o sistema heterogêneo convencional e o com a superfície ativada. Porém, para concentrações maiores do metal, possivelmente este sistema se comportaria melhor do que nas reações heterogêneas com a zeólita não ativada.

## 7.2 ANÁLISES DE DSC, TGA E IV

As análises de DSC foram desenvolvidas em equipamento de DSC Q20 seguindo o padrão de aquecimento/resfriamento apresentado na Figura 18.

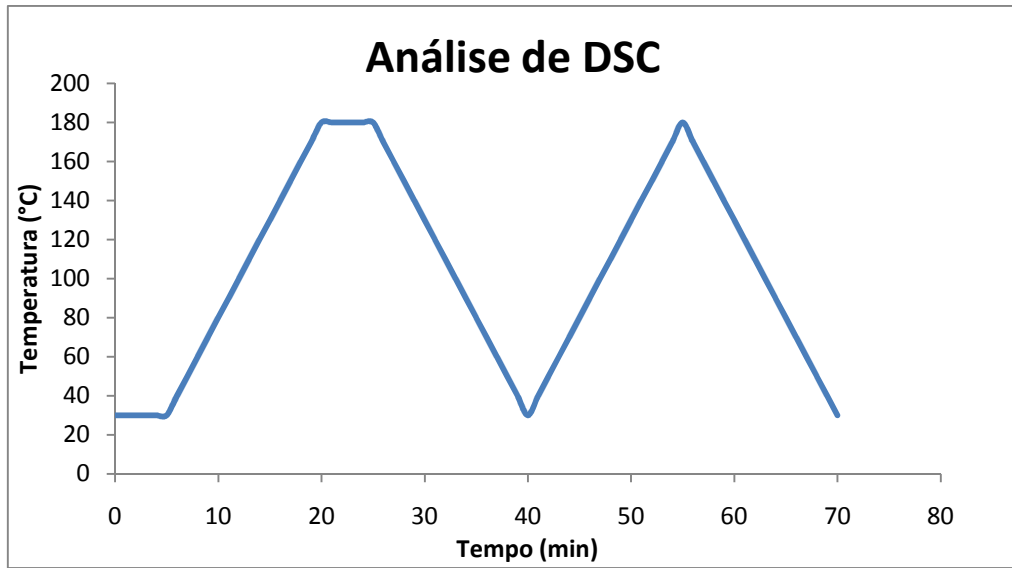


Figura 18: Perfil de aquecimento/resfriamento na análise de DSC.

Como pode ser observado na Figura 18 foram realizados dois ciclos de aquecimento. A fim de padronizar e minimizar possíveis efeitos de memória térmica do polímero, somente o segundo ciclo foi considerado. A utilização de um software adequado possibilitou gerar um gráfico o qual relaciona o fluxo de calor com a variação da temperatura, conforme demonstrado na Figura 19.

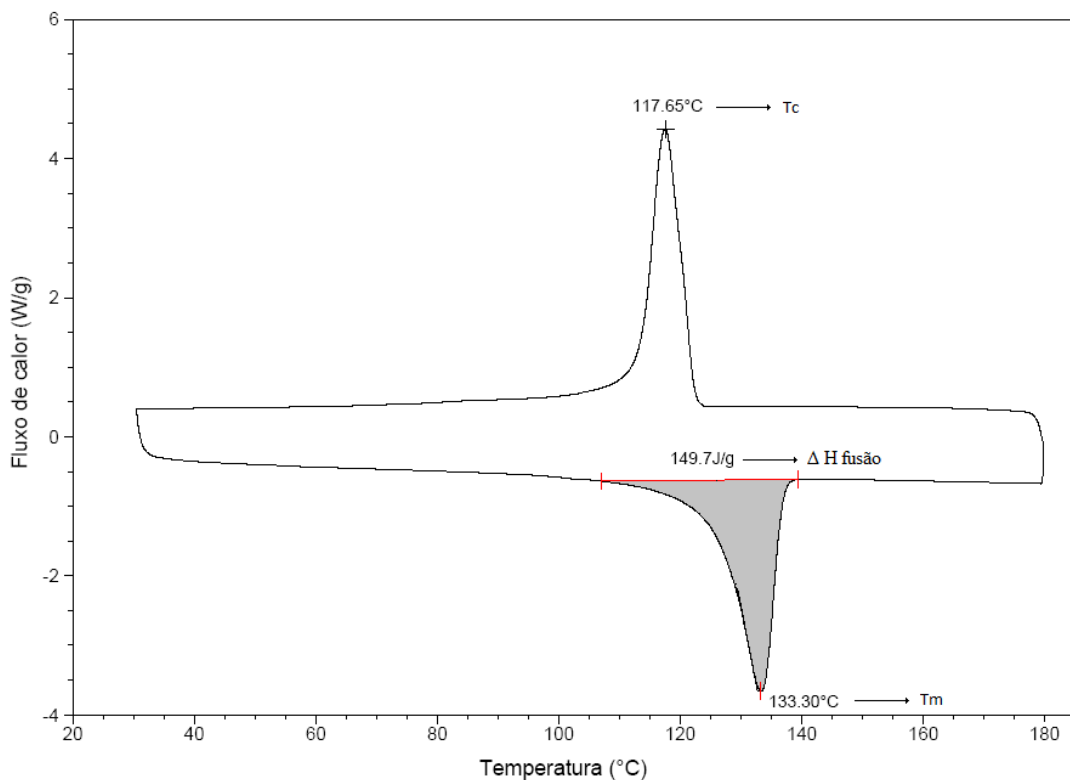


Figura 19: Análise de DSC para polímero heterogêneo.

A análise da Figura 19 permite observar parâmetros importantes como a  $T_m$  (temperatura de amolecimento do polímero) e o  $\Delta H$  de fusão (integral da região hachurada da figura) e a  $T_c$  (temperatura de cristalização). Durante o processo de fusão o polímero absorve certa quantidade de calor por unidade de massa, correspondente a quebra do retículo cristalino da estrutura, até que o processo de fusão esteja completo. Logo quanto maior a cristalinidade do polímero ( $\chi_c$ ) maior será o  $\Delta H$  de fusão. O ponto mínimo do vale corresponde à temperatura de amolecimento. Quando o polímero é resfriado é então liberada certa quantidade de energia, sendo que o ponto máximo do pico corresponde à temperatura da cristalização.

Foram realizadas análises de DSC para todos os sistemas testados conforme pode ser observado Tabela 5. Os testes apresentados na Tabela 5 relacionam os dados experimentais já apresentados anteriormente comparativamente aos dados obtidos nas análises de DSC.

Tabela 5: Comparação entre os sistemas utilizados frente aos dados obtidos na análise de DSC e dados experimentais.

Teste	Sistema	Al/Zr	$\rho$ (kg/mol.h)	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\chi_c$ (%)	TOF (Hz)
2	Homogêneo	500	2562	135	118	52	25
3	Homogêneo	1000	5103	135	118	54	51
6	Heterogêneo	1000	4593	133	117	48	46
8	Heterogêneo	1000	4395	135	117	49	44
10	Heterogêneo <sup>1</sup>	1000	1002	136	117	22	10
11	Heterogêneo <sup>1</sup>	1000	801	136	117	23	8
12	Heterogêneo <sup>2</sup>	1000	3816	136	117	49	40

1: Sistema heterogêneo utilizando zeólita modificada com brometo de alila;

2: Sistema heterogêneo utilizando zeólita ativada em bomba turbo;

Claramente a Tabela 5 demonstra que para o sistema homogêneo a cristalinidade foi levemente maior. Para todos os casos heterogêneos houve o reajuste do  $\Delta H$  de fusão descontando a massa de zeólita presente em cada amostra conforme as fórmulas apresentadas na Figura 20.



$$\chi_c \text{ Homog\^eneo} = \frac{\Delta H \text{ de fus\~ao} \times 100\%}{294\text{J/g}}$$

$$\chi_c \text{ Heterog\^eneo} = \frac{\Delta H \text{ de fus\~ao} \times \frac{\text{massa pol\^imero} - \text{massa ze\^olita}}{\text{massa pol\^imero}} \times 100\%}{294\text{J/g}}$$

Figura 20: F\^ormulas utilizadas para o c\~alculo da cristalinidade em pol\^imeros homog\^eneos e heterog\^eneos.

Os sistemas heterog\^eneos apresentaram pol\^imeros com cristalinidade pr\^oxima \^as obtidas com o sistema homog\^eneo, assim como a produtividade, \^a exce\~cao dos resultados obtidos para o PE utilizando a ZSM-5 modificada com brometo de alila, que al\^em da menor produtividade, tamb\^em apresentou menor cristalinidade. Este fato pode ser atribu\^ido, principalmente, a grande quantidade de ze\^olita presente no produto final (30-40%). A cristalinidade da amostra de pol\^imero heterog\^eneo com ze\^olita ativada, igualmente \^as homog\^eneas e heterog\^eneas apresentou alto grau de cristalinidade e atividade catal\^itica. A Tabela 5 ainda demonstra que para todos os pol\^imeros investigados a Tc foi praticamente a mesma.

Atrav\^es dos espectros de IV na regi\~ao de 1440-450 cm<sup>-1</sup> dos pol\^imeros obtidos conforme apresentados na Figura 21 foi poss\^ivel observar a baixa ramifica\~ao do pol\^imero (banda de absor\~cao em torno de 1370 cm<sup>-1</sup>, praticamente inexistente, a qual \^e atribu\^ida \^a deforma\~ao sim\^etrica dos grupos met\^ilicos perpendiculares as cadeias polim\^ericas), fato este que justifica a alta cristalinidade observada nos pol\^imeros<sup>38</sup>.

A deforma\~ao angular assim\^etrica dos grupos metil\^enicos da cadeia principal \^e normalmente observada em torno de 720 cm<sup>-1</sup>, no entanto, esta banda \^e desdobrada em duas quando a amostra apresenta um grau de cristalinidade consider\~avel, resultando, assim, no aparecimento de outra banda em 730 cm<sup>-1</sup>. Desta forma, a intensidade da banda em 730 cm<sup>-1</sup> \^e uma indica\~ao do grau de cristalinidade do pol\^imero<sup>38</sup>, conforme j\~a demonstrado pela an\~alise de DSC.

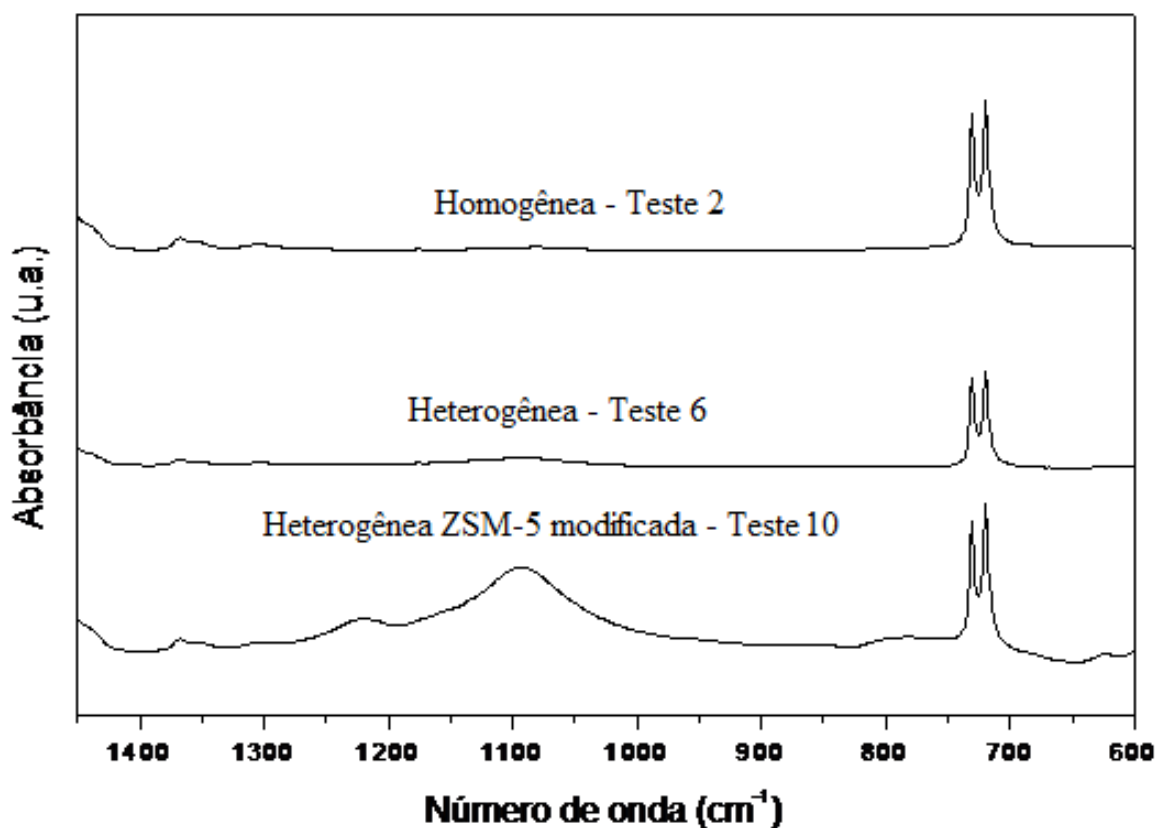


Figura 21: Espectros de Infravermelho dos polímeros obtidos.

O espectro para o teste 10 (ZSM-5 modificada com brometo de alila) apresentou uma banda alargada a qual pode ser atribuída ao estiramento Si-O-Si da zeólita que está presente em grande percentual (~30-40%) nesta amostra de polímero.

A Figura 22 abaixo apresenta o gráfico obtido na análise de TGA de uma amostra de PE obtido em sistema heterogêneo. A análise de TGA consiste no aquecimento da amostra até temperaturas elevadas e que, para o caso do PE, ocorre a degradação das cadeias poliméricas. Desta forma esta análise permite observar resistência térmica dos materiais. Quanto mais elevada a temperatura de degradação ou mesmo o intervalo em que esta ocorre melhores serão as características térmicas do material. Como pode ser observado na Figura 22 a derivada ( $dm/dT$ ) da curva obtida na análise de TGA permite calcular a temperatura de máxima degradação do polímero (máximo do pico), assim como o intervalo em que ocorre a maior perda de massa.

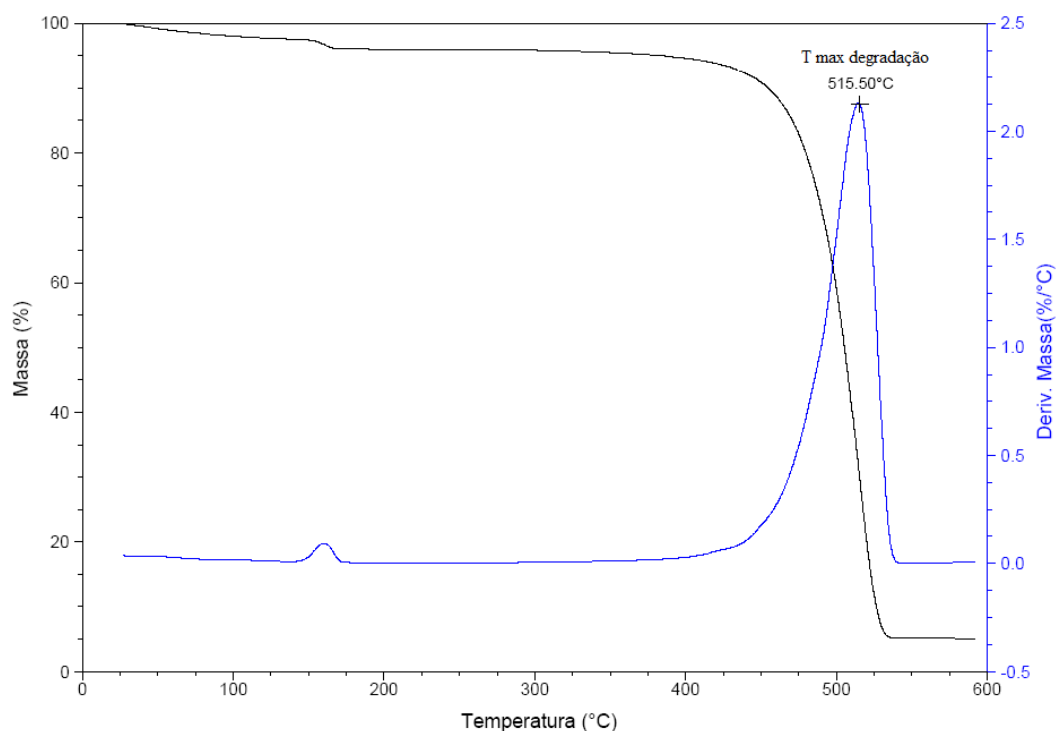


Figura 22: Termograma da análise de TGA para amostra de PE obtida em sistema heterogêneo.

Conforme demonstrado na Tabela 6 todos os sistemas apresentam similaridade frente à estabilidade térmica, sendo que o polímero obtido nas reações heterogêneas exibiu a temperatura de máxima degradação superior. Logo, o suporte afetou positivamente as características do material. O intervalo de temperatura no caso do teste 12 apresentou o valor mínimo mais baixo comparativamente às outras análises, porém o início da degradação do material é discreto e pode variar.

Tabela 6: Análise de TGA para os diferentes sistemas de polimerização utilizados.

Teste	Sistema	T de degradação máxima (°C)	T <sub>1</sub> -T <sub>2</sub>
3	Homogêneo	510	431-540
6	Heterogêneo	515	412-537
10	Heterogêneo <sup>1</sup>	498	392-541
12	Heterogêneo <sup>2</sup>	491	332-528

1: Sistema heterogêneo utilizando zeólita modificada com brometo de alila;

2: Sistema heterogêneo utilizando zeólita ativada em bomba turbo;

T<sub>1</sub>-T<sub>2</sub>: intervalo de temperatura de máxima degradação do polímero.

### 7.3 MORFOLOGIA DOS POLÍMEROS

Os resultados obtidos nas reações de polimerização utilizando o complexo zirconoceno suportado na zeólita ZSM-5 foram bastante promissores. O polímero obtido de forma heterogênea apresentou morfologia completamente diferente do obtido nas reações homogêneas. A Figura 23 apresenta duas imagens comparativas entre os PEs obtidos em cada reação.

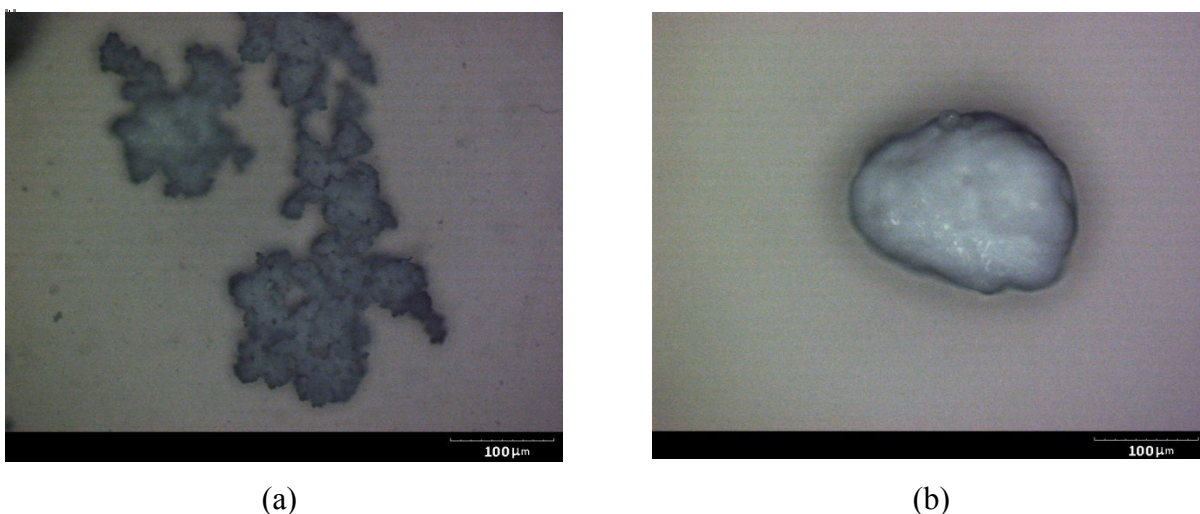


Figura 23: (a) PE obtido com catalisador homogêneo e (b) Fotografia obtida em microscópio (zoom 10x) do PE obtido em reação com catalisador suportado em zeólita ZSM-5.

O PE obtido de forma heterogênea apresentou maior homogeneidade superficial, assemelhando-se a partículas esféricas, o que sugere a ocorrência do fenômeno de replicação morfológica do suporte. O crescimento de forma individual não foi observado, possivelmente, devido à influência do solvente (grande interação entre o polímero e o solvente) que acaba inchando o polímero<sup>39</sup> e a aglomeração das partículas. Entretanto as plantas industriais que utilizam catalisadores heterogêneos operam em processos como o de polimerização em fase gasosa. Além dos menores custos operacionais e do já mencionado apelo ecológico, este tipo de processo não utiliza solventes o que torna as plantas industriais mais compactas. A reação acontece no próprio monômero gasoso em reatores do tipo leito fluidizado os quais dispersam melhor as partículas (maior volume) e, possivelmente, permitiriam o crescimento individual das mesmas.

A Figura 23 também apresenta a morfologia do PE obtido nas reações utilizando o complexo zirconoceno de forma homogênea o qual é totalmente disforme. A influência do

solvente, agitação e, sobretudo a ausência de um “molde” faz com que o polímero cresça de forma aleatória. O aspecto físico das amostras obtidas em cada reação é tão diferente quanto a morfologia. Enquanto o PE obtido em meio heterogêneo se apresenta na forma de partículas compactas e com alta densidade de polímero o PE obtido em meio homogêneo apresenta densidade aparente menor.

Abaixo, a Figura 24, apresenta outras partículas de PE obtidas de forma homogênea e heterogênea com suas respectivas ampliações.

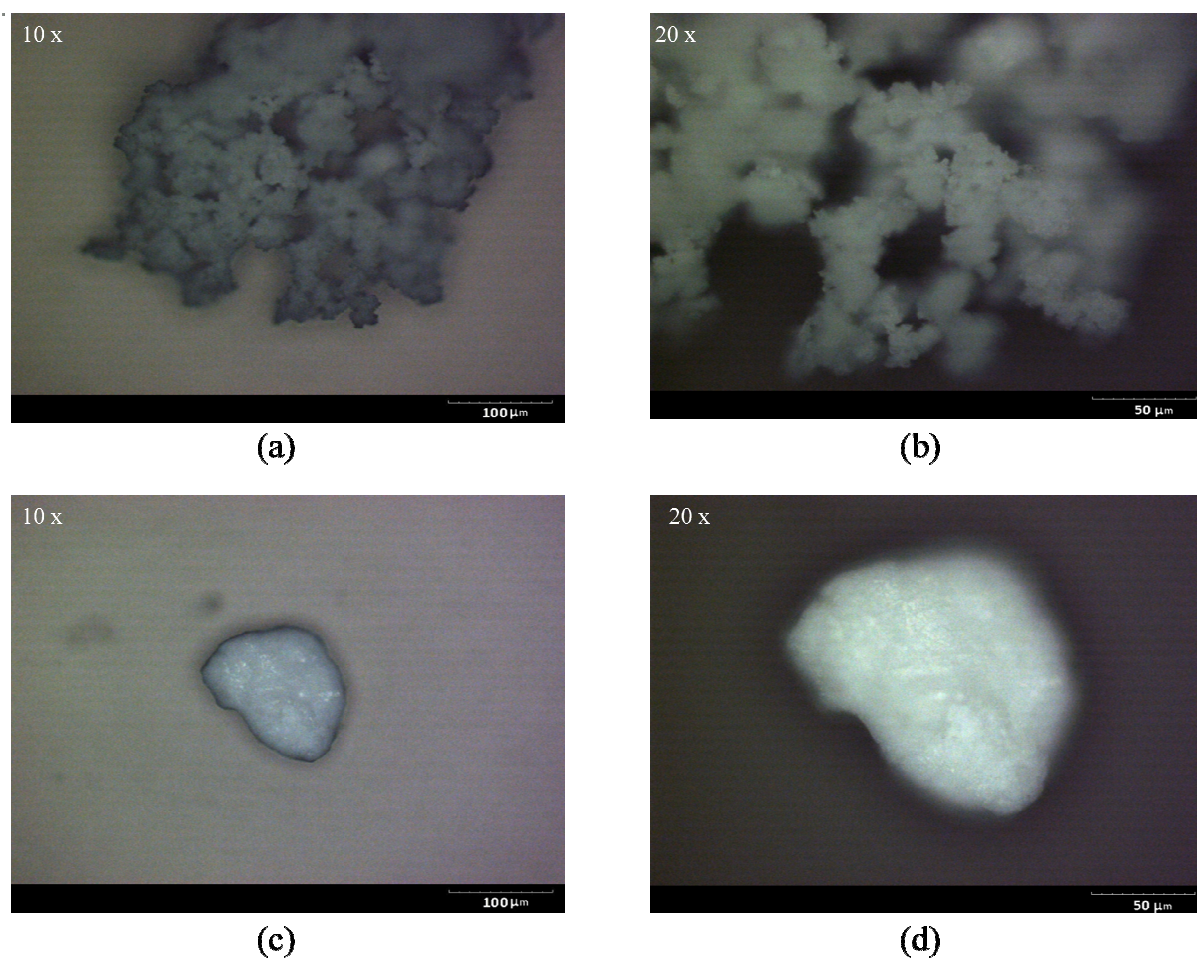


Figura 24: (a) Fotografia obtida em microscópio do PE obtido em sistema homogêneo, (b) imagem (a) ampliada, (c) fotografia obtida em microscópio do PE obtido em reação com catalisador suportado em zeólita ZSM-5, (d) imagem (c) ampliada.

A Figura 24 demonstra claramente as diferenças estruturais das partículas de ambos PEs e a ampliação da imagem confere maior visibilidade da superfície, mostrando que, de fato, a utilização da ZSM-5 como suporte realmente promoveu, em certo grau, o controle da morfologia das partículas do polímero.

A Figura 25, a seguir, demonstra que as partículas possuem homogeneidade de forma e não, apenas, casos isolados. Além disso, evidencia a tendência de organização das partículas e apresenta de forma bastante precisa as imagens reais obtidas nas análises microscópicas de uma amostra obtida com o uso da zeólita como suporte catalítico.

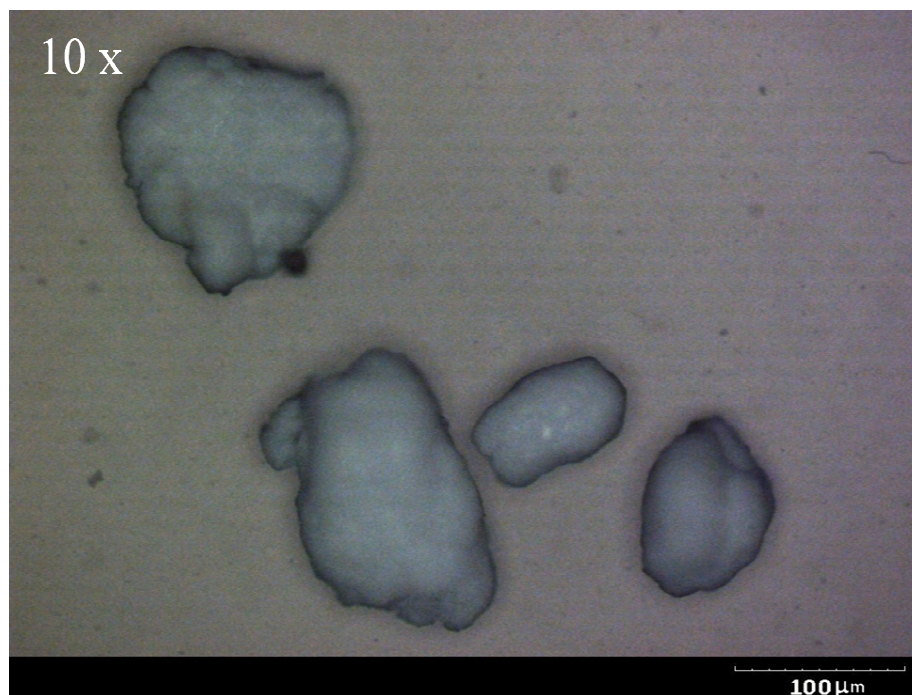


Figura 25: Fotografia obtida em microscópio de partículas de PE obtido em reação com catalisador suportado em zeólita ZSM-5.

Os polímeros obtidos com a ZSM-5 com superfície modificada (reação com brometo de alila) e a ZSM-5 ativada a alto vácuo e aquecimento, da mesma forma que os obtidos nas reações heterogêneas convencionais, apresentaram morfologia diferenciada comparativamente ao sistema homogêneo conforme apresenta a Figura 26. O aspecto dos materiais obtidos nas reações de polimerização foi semelhante em todos os casos heterogêneos testados, o que leva a crer que a influência do suporte é determinante nas características morfológicas do produto final. As modificações no suporte apenas afetaram aspectos relacionados à atividade catalítica.

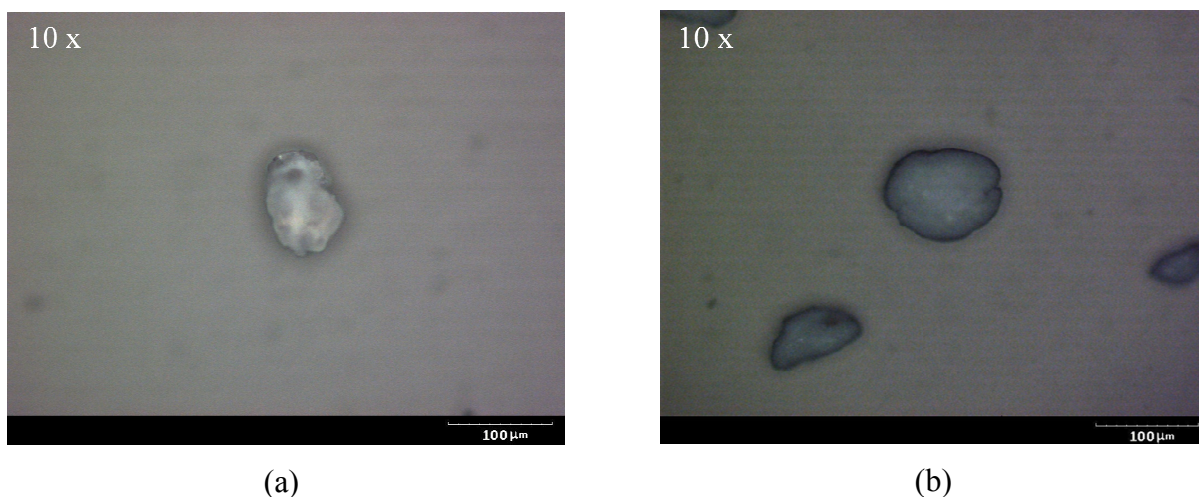


Figura 26: (a) PE obtido em reação heterogênea com zeólita modificada com brometo de alila (zoom 10x) e (b) PE obtido com zeólita ativada a 400° C e a alto vácuo (zoom 10x).

Portanto, as modificações no suporte não surtiram grande efeito em relação ao controle da microestrutura do polímero e afetaram negativamente a produção de PE (ZSM-5 tratada com brometo de alila). Sendo assim, o sistema utilizando o catalisador heterogeneizado na zeólita foi o que apresentou melhores resultados referentes à alta produtividade de polímero e com alto grau de cristalinidade, boa resistência térmica e controle da morfologia do produto.

## 8 CONCLUSÃO

A aplicação da zeólita ZSM-5 como suporte para a impregnação do precursor catalítico manteve praticamente intactas as características térmicas, estruturais e a cristalinidade do polímero. Desta forma as características únicas dos polímeros obtidos com os catalisadores metalocênicos foram preservadas.

O sistema utilizando o precursor catalítico heterogeneizado foi muito eficiente nas reações de polimerização (comparável às reações homogêneas). Os processos atuais exigem tecnologias tais como a apresentada neste trabalho, assim a aplicação industrial da zeólita como suporte mostrou-se uma boa alternativa para o emprego dos catalisadores metalocênicos.

O controle da morfologia do polímero, como foi salientado anteriormente, foi um dos objetivos do trabalho e este foi alcançado. Os resultados apresentados nos sistemas heterogêneos testados foram diferentes dos obtidos em sistemas homogêneos no que diz respeito a morfologia do produto final. Enquanto o PE obtido em sistema homogêneo não apresentou morfologia regular, os PE obtidos com os três sistemas heterogêneos resultaram em produtos com maior grau organizacional devido à influência da morfologia da zeólita.



## 9 BIBLIOGRAFIA

- <sup>1</sup> Coutinho F. M. B., Mello I. L., Santa Maria L. C., *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, janeiro-março, V. 13, Número: 1, 1-13 (2003).
- <sup>2</sup> Bonini F., Fraaije V., Fink G., *Journal of Polymers Science: Part A*, V. 33, 2393-2402 (1995).
- <sup>3</sup> Silva F. M., *Estudos sobre a produção de olefinas: Prepolimerização e síntese de copolímeros do propeno/1-buteno*, UFRJ, Abril (2006).
- <sup>4</sup> Sinn H., Kaminsky W., *Advanced Organometallic Chemistry*, V.18, 99-149 (1980).
- <sup>5</sup> Kristen M.O., *Topics in Catalysis*, V. 7, 89-95 (1999).
- <sup>6</sup> Shearer A.S., Miguel Y.R., Minich E. A., Pochan D., Jenny C., *Inorganic Chemistry Communications*, V. 10, 2481 (2007).
- <sup>7</sup> Conte A., Marques M. F. V., *European polymer journal*, V. 37, 1887-1893 (2001).
- <sup>8</sup> Severn J. R., Chadwick J.C., Duchateau R., Friederichs N., *Chemical Review*, V. 105, 4073-4147 (2005).
- <sup>9</sup> Campos J. M., Ribeiro M. R., Lourenço J. P., Fernandes A., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V. 277, 93-101 (2007).
- <sup>10</sup> Woo, S.J., Ko, Y.S., Han, T.K., *Macromolecular Rapid Communications*, V. 16, 489 (1995).
- <sup>11</sup> Reto, M.A.S., *Revista Plástico Moderno*, p. 22, agosto (2000).
- <sup>12</sup> Natta, G., Pasquon, I., *Advances in Catalysis*, V. 11, 1-66 (1959).
- <sup>13</sup> Sacchi, M. C., Fan, Z. Q., Forlini, F., Tritto, I., Locatelli, P., *Macromolecular Chemistry and Physics*, V. 195, Número 8, 2805-2816 (1994).
- <sup>14</sup> Chanzy, H. D., Bonjour, E. Marchessault, R. H., *Colloid and Polymer Science*, V. 252, Número 1, 1-8 (1974).
- <sup>15</sup> Marques, M. F. V., Poloponsky, M., Chaves, E. G. *Engineer Materials*, V. 12, Número 1, 48-59 (2002).
- <sup>16</sup> Kaminsky W., *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, V. 980, 1413 (1998).
- <sup>17</sup> Razavi A., *C. R. Acad. Sci. Paris, Série IIC, Chemistry*, V. 3, 615 (2000).
- <sup>18</sup> Ciardelli, F., Altomare A., Michellotti M., *Catalysis Today*, V. 41, 149-157 (1998).
- <sup>19</sup> Zurek E., Ziegler T., *Progress in Polymer Science*, V. 29, 107 (2004).
- <sup>20</sup> Guimarães R., Stedile F. C., Santos J.H.Z., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V. 206, 353-362 (2003).
- <sup>21</sup> Marques M. F. V., Aragão P. C. J., Guimarães M. J. C., Coutinho F. M. B., *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, julho-setembro (1998).
- <sup>22</sup> <http://www.3dchem.com/molecules.asp?ID=86> (acessado em 02/10/2010).
- <sup>23</sup> <http://blogdoplastico.wordpress.com/category/resinas/polietileno> (acessado em 11/10/2010).
- <sup>24</sup> Ferreira V. F., Rocha D. R., Silva F.C., *Química Nova*, V.32, Número 3, (2009).
- <sup>25</sup> <http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br> (acessado em 11/10/2010).
- <sup>26</sup> <http://aliceweb.desenvolvimento.gov.br> (acessado em 11/10/2010).
- <sup>27</sup> <http://www.isiwebofknowledge.com> (acessado em 15/10/2010).
- <sup>28</sup> <http://www.lyondellbasell.com/Aboutus> (acessado em 11/10/2010).
- <sup>29</sup> Gusmão K. B., Mignoni M. L., Souza M. O, Pergher S.B.C., Souza R.F., *Applied Catalysis A: General*, V. 374: 26-30 (2010).
- <sup>30</sup> Marks T. J., *Accounts of Chememical Research*, V. 25, 57 (1992).
- <sup>31</sup> Michelotti, M., Arribas, G., Bronco, S., Altomare, A., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V.152.167-177 (2000)
- <sup>32</sup> Santos J. H. Z., Fisch A. G., Cardozo N. S. M., Secchi A. R., *Química Nova*, V. 31, Número 5, 1199-1207 (2008).
- <sup>33</sup> Covarrubias C., Quijada R., Rojas R., *Applied Catalysis A: General*, V. 347: 223-233 (2008).
- <sup>34</sup> Quijadas R., Rojas R., Narvaez A., Alzamora L., Rutuert J., Rabagliate F. M., *Applied Catalysis A: General*, V. 166, 207-213 (1998).
- <sup>35</sup> Haag M. C., Dupont J., Galland G. B., Santos J. H. Z., Uozumi T., Sano T., Soga K., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V. 169, 275-287 (2001).
- <sup>36</sup> Silveira F., Sá D. S., Rocha Z. N., Rocha M. C. M., Santos J. H. Z., *X-ray Spectrometry*, V. 37, 615-624 (2008).
- <sup>37</sup> Santos J.H.Z., Brambilla R., Radtke C., Stedile F. C., M. Miranda S.L., *Applied Catalysis A: General*, V. 382, 106-114 (2010).
- <sup>38</sup> Souza C. G., Souza R. F., Gusmão K. B., *Applied Catalysis*, V. 325, 87 (2007).
- <sup>39</sup> Kageyama K., Tamazawa J. I., Aida T., *Science*, V. 285, 2113-2115 (1999).