

INFLUÊNCIA DO TIPO DE METAL NA ATIVIDADE CATALÍTICA DE COMPLEXOS PÓS-METALOCÊNICOS PARA POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO

Grasiela Gheno¹, Nara Regina de Souza Basso², Marco Antônio Ceschi,¹ Griselda Barrera Galland^{1*}

¹Instituto de Química - UFRGS – RS (griselda.barrera@ufrgs.br)

²Faculdade de Química - PUCRS - RS

Resumo– Neste trabalho reportamos a síntese de dois novos complexos a partir da coordenação do ligante quelante bidentado 3-hidroxiflavona ao titânio e ao zircônio e a utilização dos mesmos na polimerização de etileno. Resultados de atividade catalítica desses dois complexos são apresentados, assim como a contribuição de diferentes parâmetros reacionais na atividade catalítica tais como pressão de etileno e razão molar catalisador/cocatalisador. Os polímeros obtidos com estes novos complexos apresentaram ultra-alto peso molecular e estreita distribuição de peso molecular.

Palavras-chave: *Complexos, titânio, zircônio, polimerização, etileno.*

Introdução

A cada ano novos materiais plásticos vêm sendo elaborados e aprimorados, assegurando sua utilização para diversos fins e promovendo o desenvolvimento sustentável no mundo. A indústria tem investido na pesquisa e produção de plásticos desenvolvendo materiais com propriedades inovadoras, garantindo produtos muito mais leves, resistentes e duráveis com aplicação em filmes, peças, embalagens e revestimentos. As poliolefinas, em especial o polietileno, estão entre os plásticos com a maior produção anual [1] e, por apresentarem boas propriedades, serem baratos e versáteis, são os mais utilizados atualmente, intensificando as pesquisas na sua preparação, como o desenvolvimento de novos sistemas catalíticos para obtenção desses materiais. Diferentes tipos de catalisadores podem ser utilizados para polimerização de olefinas dentre eles os catalisadores Ziegler-Natta convencionais, metalocênicos e mais recentemente os pós-metalocênicos. Pesquisas envolvendo catalisadores pós-metalocênicos baseados em ligantes quelantes bidentados tem mostrado que estes complexos são ativos na polimerização de olefinas tanto em sistemas homogêneos como heterogêneos em diferentes condições reacionais [2-6].

Neste trabalho avaliamos o comportamento na polimerização homogênea do etileno de dois novos complexos de Ti e Zr sintetizados a partir do ligante quelante bidentado 3-hidroxiflavona (3HF): diclorobis(3-hidroxiflavona)titânio(IV) (complexo 1) e diclorobis(3-hidroxiflavona)zircônio(IV) (complexo 2). Neste estudo foram variados os parâmetros de polimerização como pressão de etileno, razão catalisador/cocatalisador e temperatura de reação a fim de melhorar a atividade catalítica dos complexos. O complexo 1 também foi estudado em condições heterogêneas sendo suportado em SiO₂. A grande vantagem no uso do ligante 3HF é que este provém de fontes naturais e apresenta facilidade nas reações de síntese com metais de transição. É importante salientar que não foram encontrados na literatura estudos relacionados à síntese de complexos de titânio e zircônio com o ligante 3HF.

Parte Experimental

Reagentes e Materiais

Todas as reações foram realizadas em atmosfera inerte utilizando a técnica de schlenk. O ligante 3HF (Aldrich) e o ZrCl₄ (Merck) foram utilizados sem prévia purificação. Todos os reagentes usados neste trabalho foram de grau analítico. Os solventes foram secos através de métodos existentes na literatura. MAO (Witco, 10% w/w Al em tolueno) foi utilizado como recebido. Para a síntese do complexo de Zr foi inicialmente preparado o aduto ZrCl₄.2THF [6].

Síntese dos Complexos

Em um schlenk 100 mg do ligante 3HF (0,42 mmol) foi dissolvido em diclorometano. Outra solução de MCl₄ (0,21 mmol, TiCl₄ or ZrCl₄.2THF) em diclorometano foi adicionado gota a gota na solução inicial contendo o ligante. A mistura foi agitada a temperatura ambiente por 1,5 horas. Após a solução foi lavada duas vezes com éter etílico, dissolvido em diclorometano e recristalizado em hexano. O complexo sólido foi seco sob vácuo. O complexo 1, sólido

marrom, apresentou rendimento de 70 %. Análise elementar: (%) para $C_{30}H_{18}O_6TiCl_2$ ($M = 592,77$ g/mol) - teórico: C 60,73 %, H 3,04 %, encontrado: C 60,44 %, H 3,08 %. O complexo 2, sólido amarelo, teve um rendimento de 77%. Análise elementar: (%) para $C_{30}H_{18}O_6ZrCl_2$ ($M = 636,12$ g/mol) - teórico: C 56,59 %, H 2,83 %, encontrado: C 53,03 %, H 3,09 %.

O complexo 1 foi suportado em sílica SiO_2 948 Grace preparado pelo método *grafting* [4]. A sílica foi ativada em forno tubular (Thermolyne 21100) com vácuo durante 24 horas na temperatura de 450°C. Uma solução do complexo 1 em tolueno correspondendo a 1% em peso de Ti/suporte (0,151g do complexo 3) foi transferida à uma suspensão contendo 1 g de SiO_2 ativada e 20 mL de tolueno. A reação foi realizada a 80°C em agitação durante 1 hora. Após, a solução foi filtrada em funil schlenk e lavada com alíquotas de 2 mL de tolueno. O complexo suportado foi seco sob vácuo resultando em um pó fino de coloração laranja.

Caracterização dos complexos

Espectros de RMN de 1H e ^{13}C dos complexos foram realizados em um Espectrômetro Varian Inova 300, usando $DMSO-d_6$ e $CDCl_3$ como solvente. Espectros de absorção de UV-Visível do ligante e dos complexos foram realizados em um Espectrômetro Varian Cary 100 com cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico à temperatura ambiente. As análises foram feitas usando uma concentração de 1×10^{-4} M em tolueno seco. Análise Elementar (C, H) foi feita em um aparelho Perkin-Elmer 240.

Reações de Polimerização

As reações de polimerização de etileno foram realizadas em um reator PARR 4843 com capacidade para 100 mL. Ao reator foi adicionado 30 mL de tolueno, metilaluminoxano (MAO) como cocatalisador (razão catalisador/cocatalisador: 1000, 1500 e 2500) e 10^{-6} M de catalisador. As reações de polimerização foram feitas a 2,8, 4 e 6 bar de etileno a 40 e 60°C durante 30 minutos. Etanol acidificado foi usado para terminar o processo e o produto da reação foi separado por filtração, lavado com acetona/etanol e seco.

Caracterização dos Polímeros

A temperatura de fusão (T_m) e a cristalinidade (X_c) dos polímeros foram determinadas por Calorimetria Diferencial Exploratória em um equipamento DSC Q20 TA Instruments com aquecimento de 20 a 160°C numa taxa de aquecimento de 10°C/min e com vazão de N_2 de 50 mL/min. Foram utilizadas duas rampas de aquecimento, mas somente os resultados da segunda rampa foram considerados. A massa molar e a distribuição de massa molar foram obtidas por meio de Cromatografia de Permeação em Gel utilizando aparelho GPC PL 220 Polymer com detector RI e VI equipado com colunas Water (HT6, HT5, HT4 e HT3). Como fase móvel foi utilizado triclorobenzeno (TCB) com 0,1% de BHT a 150°C em um fluxo de 1 mL/min.

Resultados e Discussão

Os complexos foram sintetizados pelo método de complexação em diclorometano a partir do ligante 3HF, como pode ser visto na Fig. 1. A formação dos complexos 1 e 2 foi confirmada através de espectros de RMN de 1H e ^{13}C e UV-Vís, assim como análise elementar.

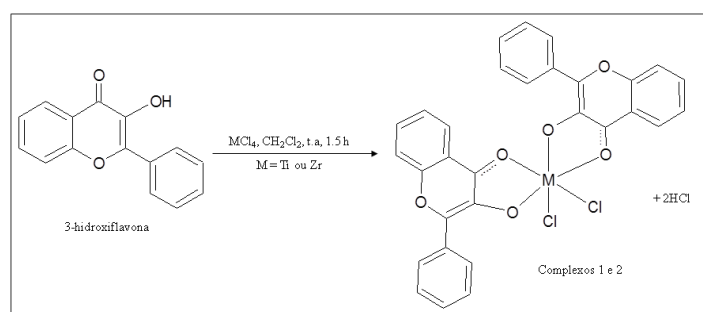


Figura 1 - Síntese dos complexos 1 e 2.

O efeito da razão alumínio/metálico ($Al/M = 1000, 1500$ e 2500) na atividade catalítica dos complexos 1 e 2 foi estudado nas reações de polimerização de etileno em sistema homogêneo utilizando pressão de etileno de 2,8, 4 e 6 bar. As reações de polimerização com o complexo 1 foram realizadas na temperatura de 40°C enquanto que as reações com o complexo 2 foram feitas a 60°. Em altas temperaturas os complexos de Zr são mais estáveis e ativos que os complexos à base de Ti [5]. O conjunto de condições de polimerização avaliado, bem como as temperaturas de fusão do polímero e os pesos moleculares, são apresentados na Tabela 1. O complexo 2 apresentou a maior atividade catalítica quando estudado numa razão $Al/Zr=2500$ e 6 bar de pressão de etileno, reação 18.

A atividade catalítica mostrou ser dependente do centro metálico dos complexos e das condições reacionais. No complexo 1 de titânio à medida que se aumenta a razão Al/Ti de 1000 para 1500 ocorre aumento na atividade nas três diferentes pressões de monômero estudadas, conforme ilustra a Fig. 2(a). Entretanto a atividade catalítica do complexo de Ti caiu drasticamente com aumento significativo da razão Al/M=2500 nas pressões de etileno de 2,8 e 4 bar, permanecendo aparentemente constante na pressão de 6 bar. Esta queda na atividade catalítica com aumento da razão Al/Ti pode estar relacionada ao impedimento estérico provocado no complexo devido à quantidade excessiva de MAO utilizada, já que este possui grande volume estrutural o que pode dificultar a formação da espécie ativa. Estudos com complexos de Ti à base do ligante alcóxido bidentado metilmaltol também mostraram que a atividade catalítica do complexo de Ti diminuiu com aumento da razão Al/Ti devido ao deslocamento de equilíbrio na direção do par iônico associada à espécie catiônica e MAO. Além disso, há possibilidade de processo de redução do metal Ti gerando espécies inativas para polimerização [5].

Já o complexo 2 de Zr apresentou comportamento reacional diferente daquele mencionado para o complexo 1 de Ti. Para o complexo 2 foi observado que o aumento da razão Al/M de 1000 para 1500 provoca uma queda da atividade catalítica nas três pressões de monômero estudadas. Porém com o aumento da razão Al/Zr para 2500, todas as reações mostraram aumento significativo na atividade catalítica, tornando o complexo de zircônio mais estável à elevada razão Al/M, Figura 2(b).

Tabela 1 - Resultados das reações de polimerização homogênea de etileno em diferentes condições reacionais com os catalisadores 1 e 2 e propriedades térmicas.

Reação	Complexo	Al/M	Etileno ^a	Atividade ^b	T _m (°C)	T _c (°C)	X _c (%)	^c M _w x10 ³	M _w /M _n
1	1	1000	2,8	18,1	136	116	54	1.358	3,2
2	1	1000	4	10,4	135	119	61	nd	nd
3	1	1000	6	15,6	136	117	61	nd	nd
4	2	1000	2,8	35,5	135	117	52	nd	nd
5	2	1000	4	37,4	135	118	55	nd	nd
6	2	1000	6	49,2	136	116	62	636	2,3
7	1	1500	2,8	45,6	137	116	45	394	2,4
8	1	1500	4	24,6	135	118	62	> 3.000	12,8
9	1	1500	6	30,6	136	118	54	nd	nd
10	2	1500	2,8	31,0	135	117	47	nd	nd
11	2	1500	4	29,1	137	117	56	nd	nd
12	2	1500	6	24,0	135	118	48	604	2,2
13	1	2500	2,8	4,5	134	119	53	nd	nd
14	1	2500	4	25,4	133	119	18	nd	nd
15	1	2500	6	4,8	133	119	33	nd	nd
16	2	2500	2,8	47,8	136	116	61	nd	nd
17	2	2500	4	36,4	136	118	56	nd	nd
18	2	2500	6	94,2	136	118	52	692	2,6

a: pressão de monômero expressa em bar; b: Kg/mol.h.bar; c: g/mol; nd: não determinado. Complexo 1 a 40°C e complexo 2 a 60°C, 30 min de reação.

Os polímeros obtidos com estes complexos apresentaram temperatura de fusão entre 133 e 137°C e cristalinidade média de 49% com exceção das reações 14 e 15 que apresentaram baixa cristalinidade devido, talvez, a problemas com manipulação de reagentes e/ou impurezas presentes no sistema reacional. Os PEs apresentaram elevados pesos moleculares que variaram de 604 a >3.000x10³ g/mol que são característicos de polietileno de alto e ultra-alto peso molecular (PEAPM-PEUAPM). A vantagem em produzir polímeros com elevado peso confere boas propriedades como, por exemplo, maior resistência à abrasão, boa resistência à corrosão, alta resistência à fadiga cíclica, alta resistência à fratura por impacto, alta resistência química e alta dureza, entre outros [7]. A estreita polidispersão encontrada para os PEAPM (2,2-3,2) também garante melhora nas propriedades mecânicas, porém não apresenta propriedades reológicas satisfatórias, dificultando a processabilidade do mesmo [8]. Entretanto o polímero obtido na reação 8 apresentou larga distribuição de massa molar devido a obtenção de cadeias poliméricas com diferentes tamanhos.

Foi observado que o complexo 1 suportado em SiO₂ mostrou-se ativo nas reações de polimerização de etileno e que, nas mesmas condições reacionais da homopolimerização, este complexo apresentou maior atividade catalítica. Este fato pode estar relacionado a uma maior estabilidade da espécie ativa quando fixado em um suporte inorgânico. Estudos complementares com relação às reações heterogêneas serão investigados futuramente.

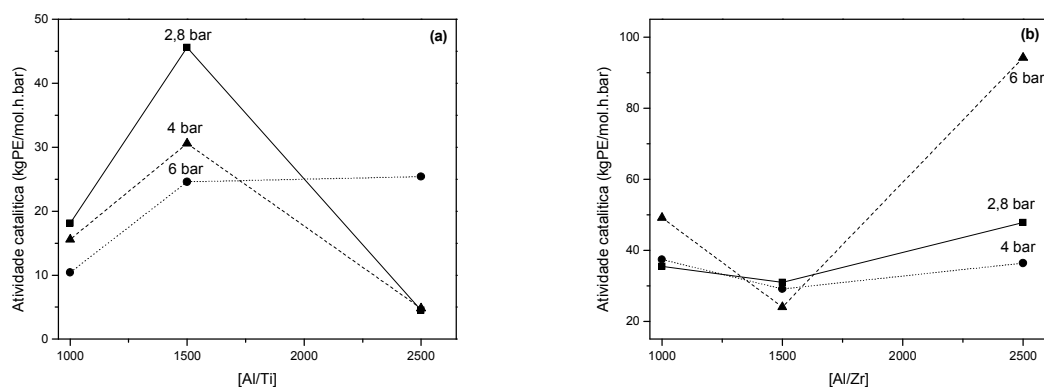


Figura 2 - Influência da razão molar Al/M na atividade catalítica: (a) complexo 1 de Ti e (b) complexo 2 de Zr.

Conclusão

Dois novos complexos de titânio e zircônio com o ligante alcóxido bidentado de origem natural 3-hidroxi-flavona foram sintetizados e caracterizados por RMN de ^1H e ^{13}C , UV-visível e análise elementar. Resultados de UV-vis e RMN mostraram a complexação do ligante ao sal de metal, MCl_4 . Os dois complexos mostraram-se ativos na polimerização homogênea de etileno em diferentes condições reacionais e o complexo 1 suportado em SiO_2 mostrou maior atividade catalítica que o seu análogo. A atividade catalítica parece ser influenciada pelo tipo de centro metálico, onde foi observado, de uma maneira geral, que o complexo de Zr apresentou maior atividade catalítica que o complexo de Ti. A partir desses complexos foram obtidos polietilenos com alto e ultra-alto peso molecular e estreita distribuição de peso molecular.

Agradecimentos

À CAPES, FAPERGS-PRONEX e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências

1. Plastics – the Facts 2012. An analysis of European plastics production, demand and waste data for 2011. <http://www.plasticseurope.org/Document/plastics-the-facts-2012.aspx?FolID=2> (Acessado em 13/03/2013).
2. P. Sobota; K. Przybylak; J. Utko; L.B. Jerzykiewicz; A.J.L.Pombeiro; M.F.C.G. Silva; K. Szczegot, *Chem. Eur. J.* 2001, 7, 951.
3. C. Carone; V. Lima; F. Albuquerque; P. Nunes; C. Lemos; J.H.Z. Santos; G.B. Galland; F.C. Stedile; S. Einloft; N. R.S. Basso. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2004, 208, 285.
4. P.P.Greco; R. Brambilla; S. Einloft; F.C. Stedile; G.B. Galland; J.H.Z. Santos; N.R.S. Basso. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2005, 240, 61.
5. N.R.S. Basso; P.P. Greco; C. Carone; P.R. Livotto; L.M.T. Simplicio; Z.N. Rocha; G.B. Galland; J.H.Z. Santos. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2007, 267 129.
6. F.C. Fim; T. Machado; D. Sá; P.R. Livoto; Z.N. Rocha; N.R.S Basso; G.B. Galland *J Pol Sci. Part A, Pol Chem.* 2008, 46, 3831.
7. F.M.B. Coutinho; I.L. Mello; L.C. Santa Maria. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2003, 13, 1.
8. J.H.Z. Santos; A.G. Fisch; N.S.M. Cardozo; A. R. Secchi. *Quím. Nova*, 2008, 31.