

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

JULIA LAMBRECHT

**PESQUISAS EM ANDAMENTO NA ÁREA DE POSSÍVEIS PRECURSORES  
CATALÍTICOS PARA APLICAÇÃO INDUSTRIAL EM REAÇÕES DE  
POLIMERIZAÇÃO**

Porto Alegre

2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

JULIA LAMBRECHT

**PESQUISAS EM ANDAMENTO NA ÁREA DE POSSÍVEIS PRECURSORES  
CATALÍTICOS PARA APLICAÇÃO INDUSTRIAL EM REAÇÕES DE  
POLIMERIZAÇÃO**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso - QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Prof. Dr. José Ribeiro Gregório

Orientador

Porto Alegre

2022

### CIP - Catalogação na Publicação

Lambrecht, Julia  
PESQUISAS EM ANDAMENTO NA ÁREA DE POSSÍVEIS  
PRECURSORES CATALÍTICOS PARA APLICAÇÃO INDUSTRIAL EM  
REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO / Julia Lambrecht. -- 2022.  
41 f.  
Orientador: José Ribeiro Gregório.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto  
de Química, Curso de Química Industrial, Porto Alegre,  
BR-RS, 2022.

1. Precursores catalíticos. 2. Cocatalisadores. 3.  
Catalisadores de sítio único. 4. Polimerização. 5.  
Ligantes fenoxi-imina. I. Gregório, José Ribeiro,  
orient. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

## **AGRADECIMENTO**

Agradeço primeiramente aos meus pais, por todo esforço dedicado ao longo destes anos de graduação, principalmente pelo carinho e apoio que recebi. Sou muito grata a todas as oportunidades que surgiram ao longo de minha graduação, todas são reflexo do grande esforço de meus pais e familiares.

Agradeço minha mãe, Fabiana, por todos os conselhos ao longo destes anos, pela compreensão e pelos gestos de amor que me ajudaram a superar as dificuldades ao longo do caminho.

Agradeço ao meu pai, Márcio, por todo afeto e dedicação ao longo deste período, assim como pelos conselhos que foram indispensáveis.

Agradeço a UFRGS, pelo ensino de qualidade que recebi e por todas as lições que refletem a profissional que sou hoje! Em especial gostaria de agradecer ao professor Dr. José Ribeiro Gregório, por todo apoio nestes 8 semestres e pela sua orientação em meu trabalho de conclusão de curso.

Aos meus amigos que acompanharam toda esta trajetória, sou grata de coração! Jamais esquecerei todo o suporte que recebi de vocês.

Por fim, agradeço a oportunidade de ter estagiado na empresa Braskem S.A, onde realmente me senti parte de algo maior, em destaque agradeço a equipe de Chemicals South Planning and Scheduling que proporcionou isso. Agradeço em especial meu líder educador Israel, por todos os aprendizados desenvolvidos ao longo dos dois anos de estágio, e mais que isso, por todo suporte e apoio para o início de minha trajetória profissional!

## RESUMO

A obtenção de olefinas de maior massa molar é realizada (majoritariamente) através da reação de oligomerização das frações mais leves. Estes compostos apresentam uma elevada demanda industrial e com isso observamos a crescente pesquisa neste campo. Através de reações de oligomerização, polimerização e copolimerização do etileno e do propileno podemos obter diversos produtos que são muito utilizados e interessantes industrialmente. Entre eles destacamos o hexeno, o butileno e também polímeros de massa molar maior como por exemplo o HDPE (polietileno de alta densidade) e o LLDPE (polietileno de baixa densidade). A pesquisa e o desenvolvimento na área de novos catalisadores são pontos cada vez mais importantes, considerando que os processos buscam inovações o tempo todo. Neste trabalho iremos abordar alguns possíveis complexos que estão sendo estudados para serem empregados principalmente em reações de polimerização do etileno e propileno, assim como algumas reações de copolimerização e oligomerização.

**Palavras-Chave:** precursores catalíticos; cocatalisadores; polimerização; fenoxi-imina.

## ABSTRACT

Higher molar mass olefins are obtained (mostly) through the oligomerization reaction of the lighter fractions. These compounds present a high industrial demand and with this we observe the increasing research in this field. Through reactions of oligomerization, polymerization, and copolymerization of ethylene and propylene we can obtain several products that are widely used and interesting industrially. Among them we highlight hexene, butylene, and also polymers of higher molar mass such as HDPE (high density polyethylene) and LLDPE (low density polyethylene). Research and development in the area of new catalysts are increasingly important points, considering that processes seek innovations all the time. In this work we will address some possible complexes that are being studied to be employed in reactions of ethylene and propylene polymerization, as well as some reactions of copolymerization and oligomerization.

**Keywords:** catalytic precursors; cocatalysts; polymerization; phenoxyimine.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>10</b>
<b>2. INDÚSTRIA TERMOPLÁSTICA.....</b>	<b>11</b>
2.1. CATALISADORES ZIEGLER-NATTA.....	11
2.2 CATALISADORES DE METALOCENO.....	14
2.2.1 CATALISADORES DE METALOCÊNICOS HOMOGÊNEOS.....	14
2.2.2 CATALISADORES DE METALOCÊNICOS HETEROGÊNEOS.....	20
<b>3. NOVAS PESQUISAS NA ÁREA.....</b>	<b>24</b>
3.1. CATALISADORES PÓS-METALOCENO COM LIGANTES DE FENOXI-IMINA..	24
3.2. CATALISADORES COM COMPLEXOS DE BIS(FENOXI-IMINA) Zr, Ti e V.....	28
<b>4. MERCADO ATUAL DE POLÍMEROS.....</b>	<b>34</b>
<b>5 CUSTO DE PRODUÇÃO.....</b>	<b>36</b>
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>37</b>
<b>7. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>38</b>

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** procedimento "In situ".
- Figura 2:** procedimento em etapas descrito.
- Figura 3:** representação do ferroceno.
- Figura 4:** representação em "sanduíche" do catalisador.
- Figura 5:** representação da estrutura e contagem dos orbitais de valência do ferroceno.
- Figura 6:** representação da estrutura do dicloreto de titanoceno.
- Figura 7:** obtenção da espécie ativa através do complexo de dicloreto de titanoceno.
- Figura 8:** catalisadores metallocenos com ligantes ciclopentadienilas.
- Figura 9:** catalisadores metallocenos "bent".
- Figura 10:** catalisadores metallocenos "meio sanduíche".
- Figura 11:** catalisadores "ansa-metallocenos".
- Figura 12:** estrutura do complexo de zirconoceno.
- Figura 13:** representação do procedimento com precursor catalítico e cocatalisador.
- Figura 14:** estrutura dos cocatalisadores citados.
- Figura 15:** representação da formação do complexo com 14 elétrons.
- Figura 16:** equilíbrio entre MAO e  $Cp_2ZrX_2$ .
- Figura 17:** exemplo de algumas estruturas de catalisadores metallocênicos homogêneos.
- Figura 18:** representação do complexo com o suporte.
- Figura 19:** exemplo de suportes utilizados.
- Figura 20:** composição química dos suportes.
- Figura 21:** morfologia dos suportes utilizados.
- Figura 22:** obtenção do catalisador Univation HP100.
- Figura 23:** obtenção do catalisador Univation EZ100.
- Figura 24:** obtenção do catalisador Univation VP100.



**Figura 25:** exemplo de catalisadores obtidos.

**Figura 26:** representação do complexo zircônio.

**Figura 27:** representação do complexo zircônio em sua estrutura isomérica.

**Figura 28:** representação do produto obtido entre o complexo e o etileno.

**Figura 29:** gráfico entre o tempo de polimerização versus o rendimento do polímero.

**Figura 30:** estrutura dos complexos de bis(fenoxi-imina) Zr (1-4).

**Figura 31:** morfologia dos PEs obtidos através da aplicação dos cocatalisadores  $\text{MgCl}_2/\text{i-Bu}_m\text{Al}(\text{OR})_n$  (A) e MAO (B).

**Figura 32:** estrutura dos complexos de bis(fenoxi-imina) Ti (5-8).

**Figura 33:** gráfico obtido por GPC-IR do copolímero de etileno-propileno produzido através do sistema  $7/\text{MgCl}_2/\text{i-Bu}_m\text{Al}(\text{OR})_n$ .

**Figura 34:** estrutura dos complexos V ligados a fenoxi-imina V 9-10 e com seus ligantes 9'-10'.

## LISTA DE TABELAS

**Tabela 1:** resultados das possíveis estruturas isoméricas.

**Tabela 2:** resultados obtidos utilizando os cocatalisadores  $\text{PhCB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4/\text{iBu}_3\text{Al}$  e MAO.

**Tabela 3:** resultados obtidos utilizando quando o  $\text{Et}_3\text{Al}$  foi usado como agente alquilante.

**Tabela 4:** resultados obtidos utilizando o usando MAO ou  $\text{MgCl}_2/\text{i-Bu}_m\text{Al}(\text{OR})_n$  como cocatalisador.

**Tabela 5:** resultados obtidos com os complexos de bis(fenoxy-imina) Ti (5-8).

**Tabela 6:** preço para compra de cada complexo.

## LISTA DE ABREVIATURAS

**Abiplast:** Associação Brasileira da Indústria do Plástico.

**CAN:** taxa que corresponde à subtração das vendas externas da produção adicionado à importação.

**CDE2:** catalisador a base de sílica amorfa comercial.

**CGC:** Cromatografia gasosa.

**DEAC:** Azodicarboxilato de dietilo.

**DFT:** Teoria do funcional da densidade.

**EPDM:** Etileno propileno dieno.

**FMI:** Fundo monetário internacional.

**GPC-IR:** Cromatografia de permeação em gel.

**HDPE:** Polietileno de alta densidade.

**IPP/i-PP:** Propileno isotático.

**IUPAC:** União Internacional de Química Pura e Aplicada.

**LDPE:** Polietileno de baixa densidade.

**LLDPE/LLDPE:** Polietileno linear de baixa densidade.

**MAO:** Aluminoaxe.

**PE:** Polietileno.

**PIB:** Produto Interno Bruto.

**PP:** Polipropileno.

**RMN:** Ressonância magnética nuclear.

**s-PP:** Propileno sindiotático.

**XPS:** Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.

## 1. INTRODUÇÃO

O emprego de precursores catalíticos em reações de obtenção de olefinas é algo que vem sendo utilizado há diversos anos. Com isso, cada vez mais observamos a necessidade de pesquisa e o desenvolvimento de materiais e métodos para estas sínteses. Atualmente, a indústria de polímeros busca uma melhor atividade e seletividade em seus catalisadores, assim como a redução nos impactos que estes compostos possam trazer ao meio ambiente. A obtenção de olefinas através da reação de polimerização é extremamente importante para a indústria e para o mercado financeiro, sendo empregadas diversas reações, com inúmeras possibilidades de produtos obtidos.

Diversos segmentos da indústria empregam catalisadores em seus processos, como por exemplo, a indústria ambiental, a química, a de refino e a de polímeros. Nos dias atuais, cerca de 95% de todos os produtos produzidos são sintetizados com catalisadores e 80% do valor da indústria química é baseado em catálise. Quando olhamos pelo ponto de vista de quanto isso significa para a economia brasileira, vemos que cerca de 20-30% do PIB depende, direta ou indiretamente, de reações que utilizam estes complexos<sup>[1]</sup>.

Os catalisadores mais empregados hoje em dia são os do tipo Ziegler-Natta, metalocênicos ou Phillips. Do ponto de vista da produção de polímeros, observamos que cerca de 50% da produção de HDPE é feita utilizando catalisadores Ziegler-Natta, 40% utilizando catalisadores do tipo Phillips e 10% utilizando catalisadores metalocênicos. Temos também como exemplo o polímero LLDPE com cerca de 80% da sua produção realizada através de precursores metalocênicos e 20% por Ziegler-Natta. O polímero IPP é obtido industrialmente apenas por catalisadores do tipo Ziegler-Natta<sup>[1]</sup>.

Os catalisadores Ziegler-Natta são os mais empregados atualmente, devido a sua capacidade de formarem polímeros com elevado grau de isotaticidade, como polietilenos lineares e poli( $\alpha$ -olefinas) lineares. Em seguida, temos os precursores catalíticos metalocênicos, que foram uma enorme descoberta na área da catálise, devido à sua alta eficiência nas sínteses em que são empregados. Por último, temos os catalisadores do tipo Phillips, que foram melhorados no ano de 1999, apresentando uma melhora em suas características, mas que não iremos acrescentar informações sobre sua estrutura e obtenção, devido ao seu emprego industrial não ser tão elevado, quando em comparação com os complexos citados anteriormente.

Na área da pesquisa e desenvolvimento de novos precursores catalíticos, vemos alguns possíveis candidatos a serem os chamados "pós-metalocenos". Esta revisão abordará alguns compostos interessantes, que demonstraram uma boa

atividade e seletividade em reações de polimerização de olefinas. Entre eles iremos abordar complexos com ligantes de fenoxi-imina e bis(fenoxi-imina) com Zr, Ti e V.

Observamos que muitos destes complexos apresentaram uma excelente atividade e/ou seletividade, em alguns casos até maiores que os valores relatados na literatura para catalisadores Ziegler-Natta ou os que apresentaram a melhor aplicação naquela determinada síntese. A pesquisa, o desenvolvimento e a tecnologia são pilares-chaves da melhora contínua que as indústrias buscam atualmente.

Neste trabalho iremos apresentar dados que foram desenvolvidos até o momento, buscando melhorias nos sistemas catalíticos empregados nos dias atuais. O objetivo central é a comparação entre possíveis candidatos a catalisadores da era “pós-metaloceno”.

## 2. INDUSTRÍA TERMOPLÁSTICA

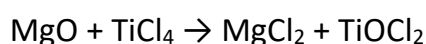
### 2.1. CATALISADORES ZIEGLER-NATTA

A primeira síntese relatada de um catalisador do tipo Ziegler-Natta foi em 1898, em relação à decomposição térmica do  $\text{CH}_2\text{N}_2$  em  $\text{N}_2$  e HDPE. Entretanto, seu primeiro processo de produção industrial foi apenas em 1930, na reação de polimerização radicalar do eteno para a obtenção do polímero LDPE. Em 1953 foi descoberta a primeira rota sintética para obtenção de HDPE, pela polimerização via inserção de eteno através do sistema  $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ <sup>[2]</sup>.

Estes precursores catalíticos são compostos por metais de transição dos grupos 4 – 6 da tabela periódica (Ti, V e entre outros), juntamente com organometálicos do tipo alquil ou aril. Os cloretos de titânio são os que mais apresentam aceitação e utilização na produção de poliolefinas cristalinas. O desenvolvimento destes compostos foi ocasionado pela necessidade na melhoria das características dos polímeros obtidos industrialmente. O seu desenvolvimento procurou diminuir aspectos negativos observados na catálise, como por exemplo, a desativação do catalisador, a obtenção de polímeros estereorregulares de baixo peso molecular, a baixa flexibilidade nos processos, entre outros.

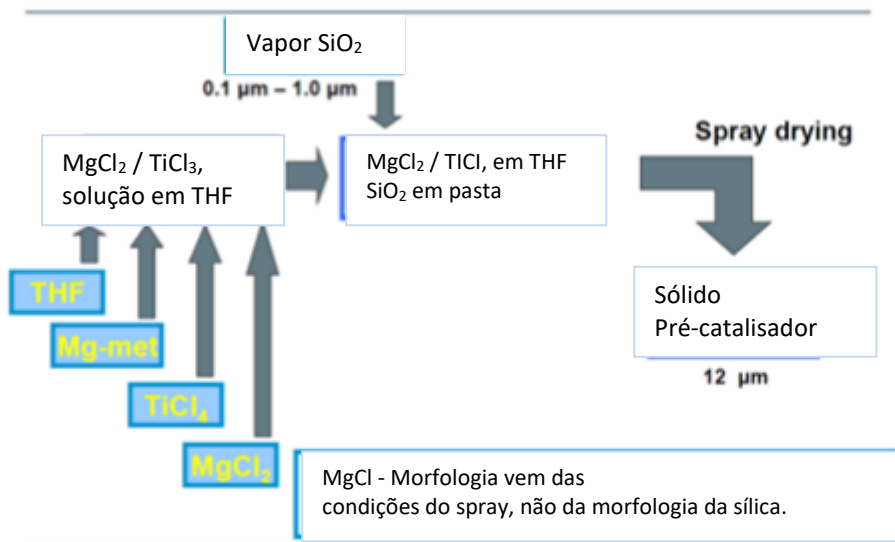
Catalisadores suportados em sílica ou alumina apresentam uma atividade limitada para PP, assim como sem aticidade. Uma grande melhoria foi utilizar MgO (reação 1), aumentando significativamente a atividade para PP (150 kg (PP)/g(Ti)), porém com uma estereosseletividade baixa (I.I 30%).

**Reação 1:** reação MgO com  $\text{TiCl}_4$ .



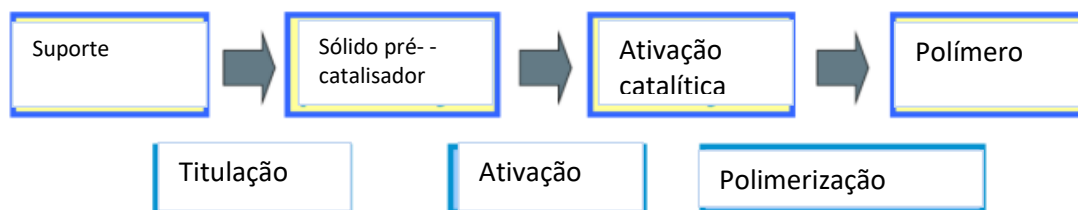
A síntese de catalisadores para reações de polimerização para obtenção de PE pode ocorrer via duas rotas sintéticas: síntese em uma única e síntese em várias etapas. A síntese em uma única etapa consiste na formação da partícula do suporte “in situ”<sup>[3]</sup>:

**Figura 1:** procedimento “In situ”. Imagem adaptada de [3].



A síntese em várias etapas consiste em obter a morfologia do catalisador e do polímero final dadas pelo suporte catalítico:

**Figura 2:** procedimento em etapas descrito. Imagem adaptado de [3].



Temos a transformação do suporte em catalisador e em seguida a polimerização, com manutenção da morfologia. Os catalisadores para obtenção de PE podem ser ancorados em outros suportes, cada um com suas características importantes:

- MgCl<sub>2</sub>: isola os centros de Ti que formam sítios ativos, ajuda a aumentar a produtividade dos catalisadores;
- SiO<sub>2</sub>: separa os centros ativos na superfície e ajuda na transferência do catalisador para o reator, além de dar forma e tamanho à partícula de polímero obtida;

- MAO: reage com os grupos silanol na superfície da sílica na etapa de preparação, além de alquilar os sítios ativos na reação de polimerização;
- $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$ ,  $\text{TiCl}_4$  ou  $\text{TiCl}_3$ : geram os sítios ativos de Ti, após ativação do precursor catalítico por compostos Al. O  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$  precisa ser clorado para gerar os sítios ativos;
- DEAC: ativa parcialmente os sítios ativos quando o procedimento de ativação em dois estágios é realizado, aumentando a atividade do catalisador.

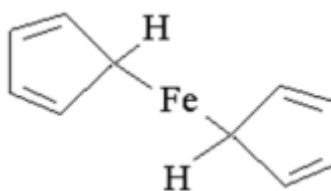
As reações de polimerização consistem em três grandes etapas: a formação dos sítios catalíticos e a inserção de monômeros, seguida pela reação de crescimento da cadeia e por fim reações de transferência, que irão terminar esta cadeia em crescimento. Os catalisadores Ziegler – Natta são utilizados na maior parte das reações de polimerização realizadas industrialmente, justamente por apresentarem uma boa atividade e seletividade para determinados polímeros<sup>[3]</sup>.

## 2.2 CATALISADORES METALOCÊNICOS

### 2.2.1 CATALISADORES METALOCÊNICOS HOMOGÊNEOS

Os catalisadores metalocênicos podem ser homogêneos ou heterogêneos, isto é, mesma fase ou não em relação ao reagente utilizado. A primeira representação de estrutura do ferroceno em “composto de sanduíche” foi feita em 1952, por Wilkinson, Woodward e Fischer<sup>[3]</sup>.

**Figura 3:** representação do ferroceno.



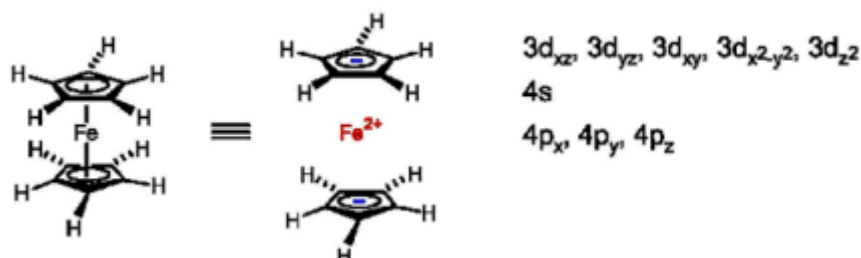
Foram utilizados métodos físicos, químicos e espectroscópicos para elucidar a estrutura deste composto.

**Figura 4:** representação em “sanduíche” do catalisador.



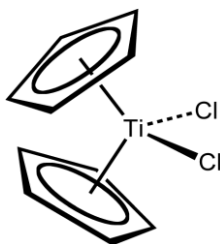
É uma estrutura que apresenta  $18e^-$  e por isso é muito estável, com 9 orbitais de valência:

**Figura 5:** representação da estrutura e dos orbitais de valência do ferroceno. Imagem adaptada de [4].

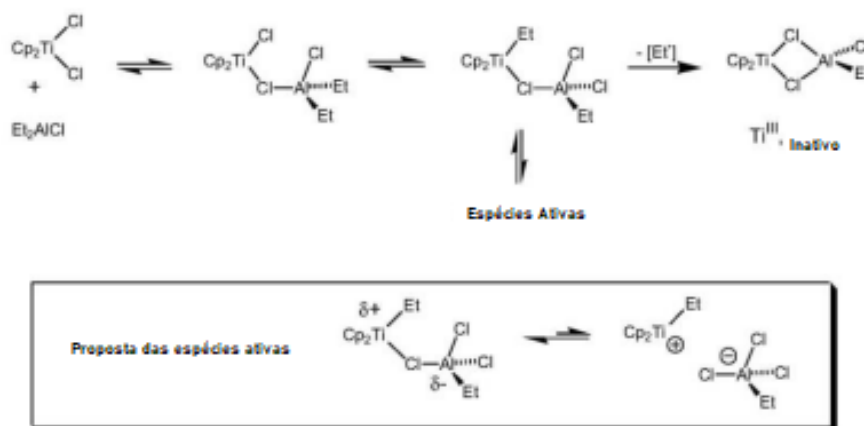


Outro exemplo deste tipo de estrutura é o dicloreto de titanoceno, entretanto este composto apresenta uma atividade catalítica limitada e uma desativação rápida para o  $\text{Ti(III)}$ <sup>[4]</sup>.

**Figura 6:** representação da estrutura do dicloreto de titanoceno.



**Figura 7:** obtenção da espécie ativa através do complexo de dicloreto de titanoceno. Imagem adaptada de [4].



A definição do termo “metaloceno”, estabelecida pela IUPAC, é “um composto de coordenação organometálico no qual um átomo de um metal de transição (ferro, rutênio ou ósmio, entre outros) está ligado somente à face de dois ligantes

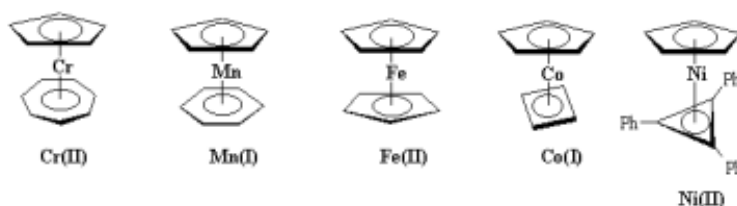


ciclopentadieno  $[\eta^5-(C_5H_5)]$  ( $\eta^5$ ) que se encontram em planos paralelos”, estabelecendo uma definição genérica em relação ao composto. Entretanto, na linguagem industrial muitos outros compostos também são chamados de metallocenos<sup>[5]</sup>.

Alguns exemplos destes complexos estão representados abaixo<sup>[7]</sup>:

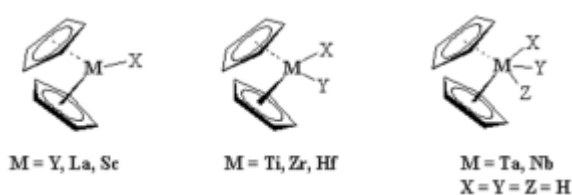
- Ligantes ciclopentadienilas que se encontram em planos paralelos:

**Figura 8:** catalisadores metallocenos com ligantes ciclopentadienilas.



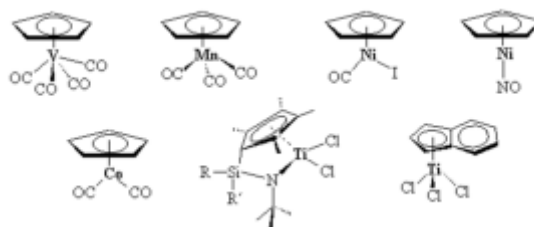
- “Bent” Metallocenos:

**Figura 9:** catalisadores metallocenos “bent”.



- Metallocenos “meio sanduíche”:

**Figura 10:** catalisadores metallocenos “meio sanduíche”.



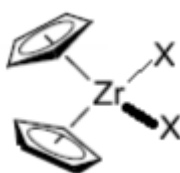
- “Ansa-Metallocenos”:

**Figura 11:** catalisadores “ansa-metallocenos”.



Um composto que apresenta relevância para o mercado de termorresinas é o zirconoceno, por apresentar características muito interessantes para sua utilização em reações de polimerização de olefinas.

**Figura 12:** estrutura do complexo zirconoceno.

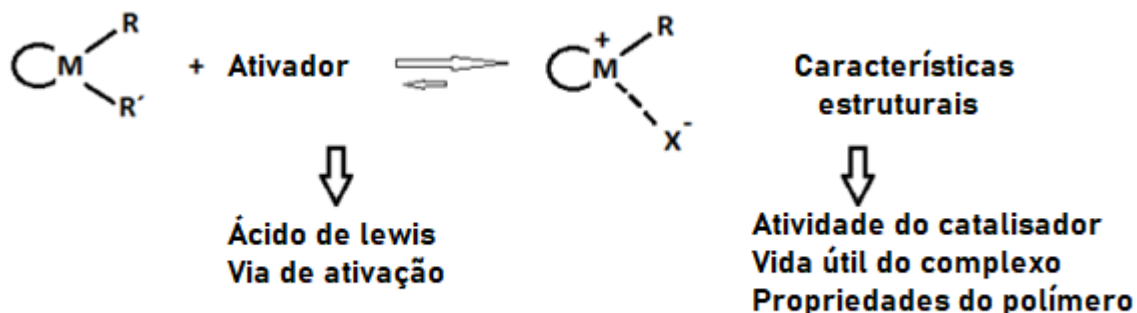


O complexo zirconoceno é estável e coordena até três ligantes, apresentando orbitais d livres (Zr - R apresenta carácter nucleofílico). Além disso, o composto é deficiente em elétrons e sua ativação é realizada através de cocatalisadores, por se tratar de um precursor catalítico <sup>[4]</sup>.

A descoberta de novos cocatalisadores é muito importante, pois eles contribuem significativamente para o desenvolvimento de novas tecnologias. Geralmente, do ponto de vista econômico, o custo do cocatalisador é superior quando comparado ao de um pré-catalisador, ainda mais em relação a metais do grupo 4. Porém, podemos utilizar estes compostos para obter um melhor controle da reação, por meio da solubilidade e estabilidade do catalisador que será utilizado.

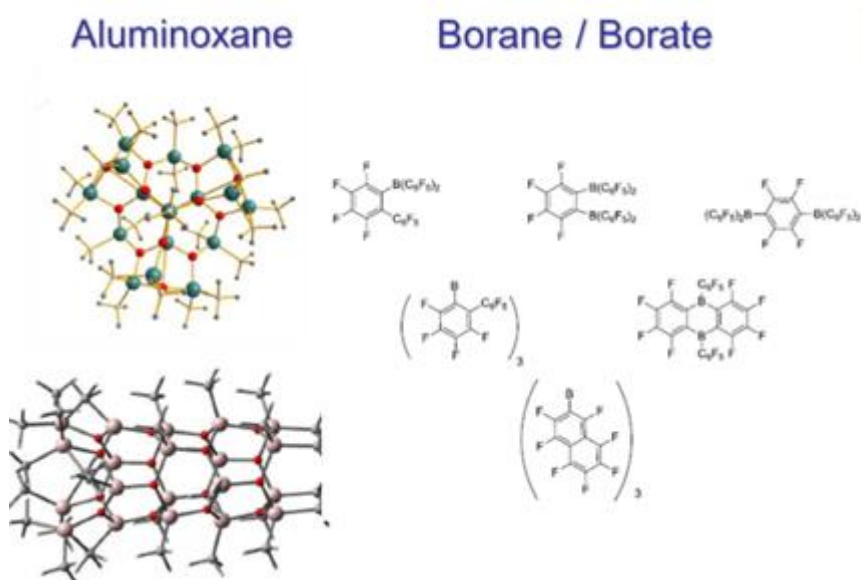
Para formarmos uma espécie ativa, precisamos transformar um determinado precursor catalítico em um centro ativo, que irá desencadear as reações. O cocatalisador utilizado, que se tornará um ânion após o processo de ativação, é a parte vital do sistema cátion-ânion e pode influenciar nas características e propriedades do polímero formado<sup>[8]</sup>.

**Figura 13:** representação do procedimento com precursor catalítico e cocatalisador.  
Imagem adaptada de [8].



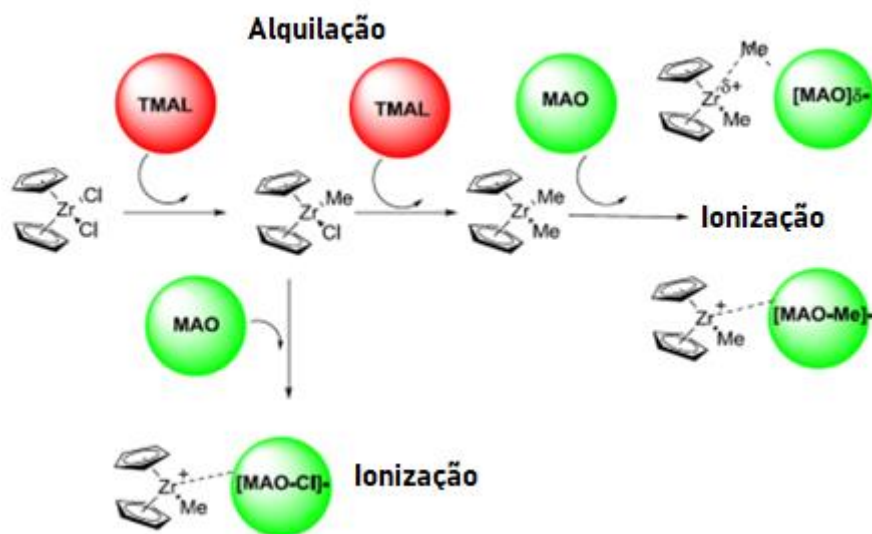
Um exemplo de cocatalisador muito utilizado é o MAO, que é fornecido comercialmente, apresentando MAO livre em sua estrutura (alumínio ativo). Temos outros cocatalisadores que podem ser utilizados também, como outros complexos aluminoxanos ou borano<sup>[3]</sup>.

**Figura 14<sup>[4]</sup>:** estrutura dos cocatalisadores citados.



Através de diversos estudos realizados, sabemos que os metallocenos são responsáveis pela atividade catalítica durante a polimerização de olefinas. Foi detectado via XPS e RMN de <sup>13</sup>C e <sup>91</sup>Zr a formação do complexo com 14 elétrons, na presença de MAO e [Cp<sub>2</sub>ZrMe]<sup>+</sup><sup>[9]</sup>.

**Figura 15:** representação da formação do complexo com 14 elétrons. Imagem adaptada de [9].



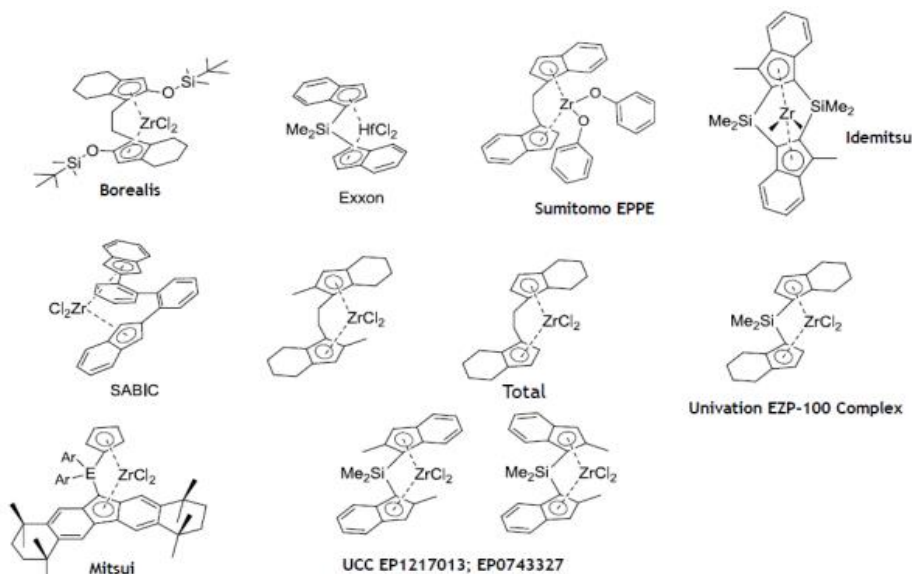
São necessários altos níveis de MAO no sistema para a ativação, isso se deve ao equilíbrio desfavorável. Quando a polaridade do solvente aumenta, favorecendo as espécies iônicas, também são necessários níveis mais altos de MAO.

**Figura 16<sup>[9]</sup>**: equilíbrio entre MAO e  $Cp_2ZrX_2$ .



Abaixo temos outros exemplos de catalisadores relevantes para a obtenção do PE:

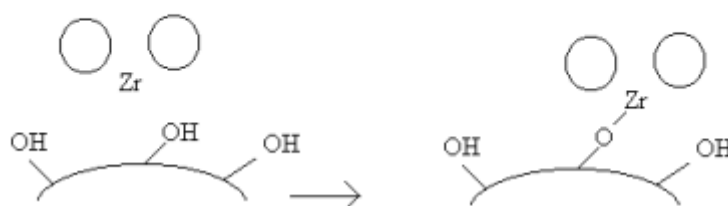
**Figura 17<sup>[6]</sup>**: exemplo de algumas estruturas de catalisadores metallocênicos homogêneos.



## 2.2.2 CATALISADORES METALOCÊNICOS HETEROGÊNEOS

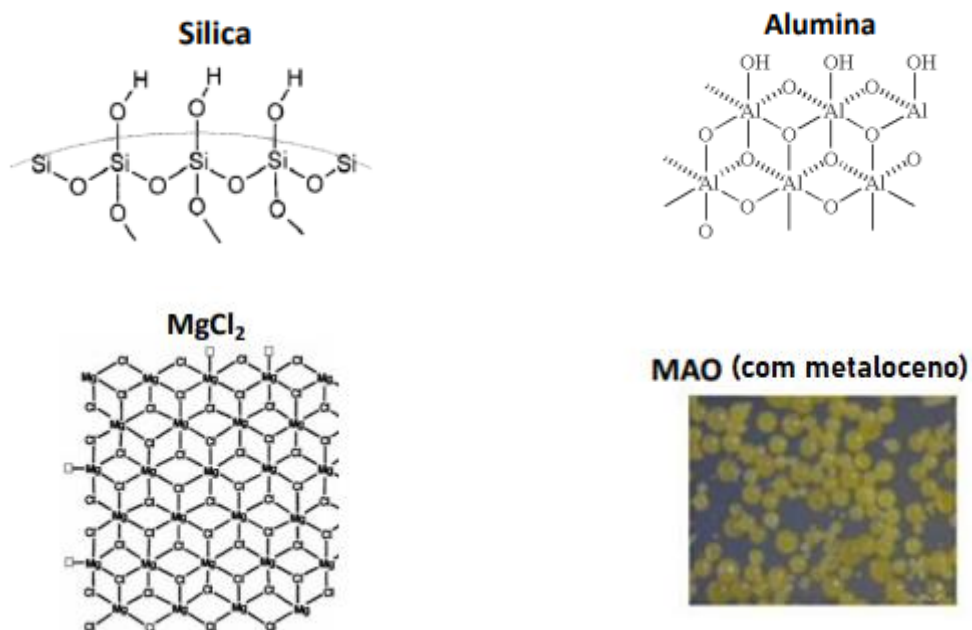
Os catalisadores metallocênicos heterogêneos surgiram através da necessidade do processo industrial em adaptar estes complexos para serem utilizados em reações envolvendo poliolefinas. O complexo estar imobilizado pelo suporte apresenta algumas vantagens, como por exemplo o maior controle na morfologia das partículas de polímero que serão formadas. Além disso, existe uma menor incrustação no reator empregado, uma alta densidade aparente e também a necessidade de uma menor quantidade do cocatalisador utilizado<sup>[3]</sup>.

**Figura 18<sup>[3]</sup>:** representação do complexo com o suporte.



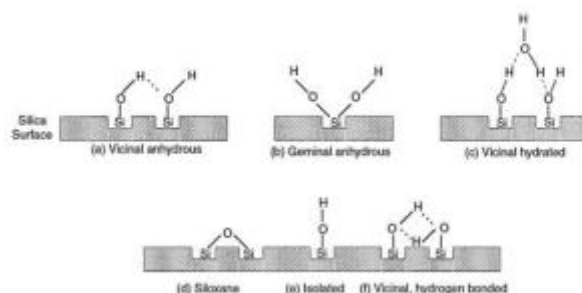
Podem ser empregados diversos tipos de suporte para a obtenção do catalisador metallocênico heterogêneo. Os mais comuns são compostos inorgânicos ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  ou zeólitas (MCM-41)), sílica, alumina, polímeros (poliestireno, PVC e celulose) ou MAO. Abaixo temos a representação de alguns suportes:

**Figura 19:** exemplo de suportes utilizados.

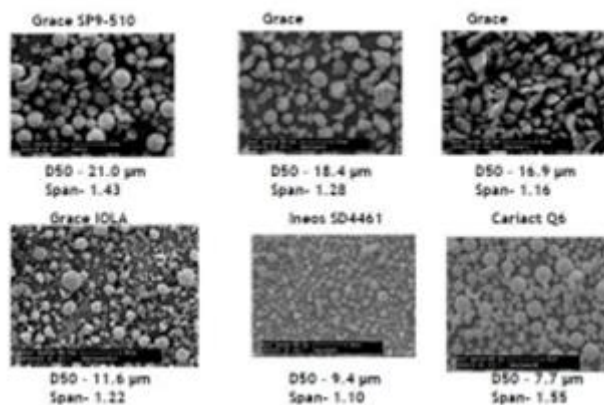


Atualmente o suporte mais utilizado é a sílica, devido às suas características favoráveis a processos industriais envolvendo poliolefinas. Este suporte apresenta uma boa química de superfície, composição química e tamanho de partículas satisfatórios, além de boas propriedades físicas e mecânicas. Por se tratar de uma morfologia granular e aglomerada, acaba sendo uma boa opção para suporte de catalisadores metalocênicos heterogêneos. Abaixo temos alguns exemplos das características enfatizadas:

**Figura 20<sup>[3]</sup>**: composição química dos suportes.



**Figura 21<sup>[3]</sup>**: morfologia dos suportes utilizados.



A Exxon foi a pioneira no desenvolvimento de catalisadores suportados e é responsável por diversas patentes nesta área de pesquisa. Alguns exemplos de seus catalisadores metalocênicos heterogêneos são o Univation HP100 (patente Exxon EP 0699219B1), Univation EZ100 (patente Exxon US 6936226B2) e Univation VP100 (patente Exxon WO 2009064482)<sup>[3]</sup>:

Figura 22: obtenção do catalisador Univation HP100. Imagem adaptada de [3].

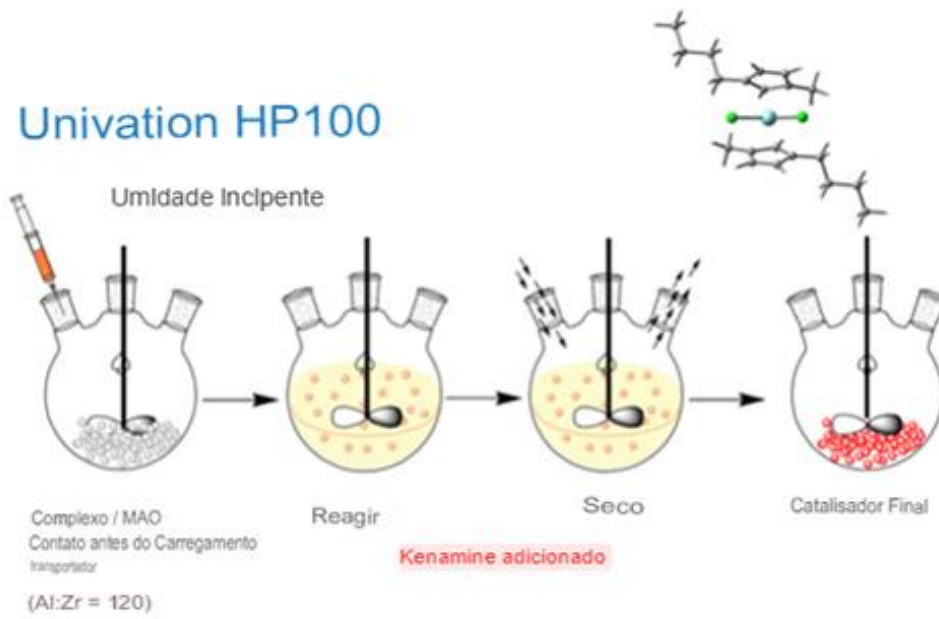
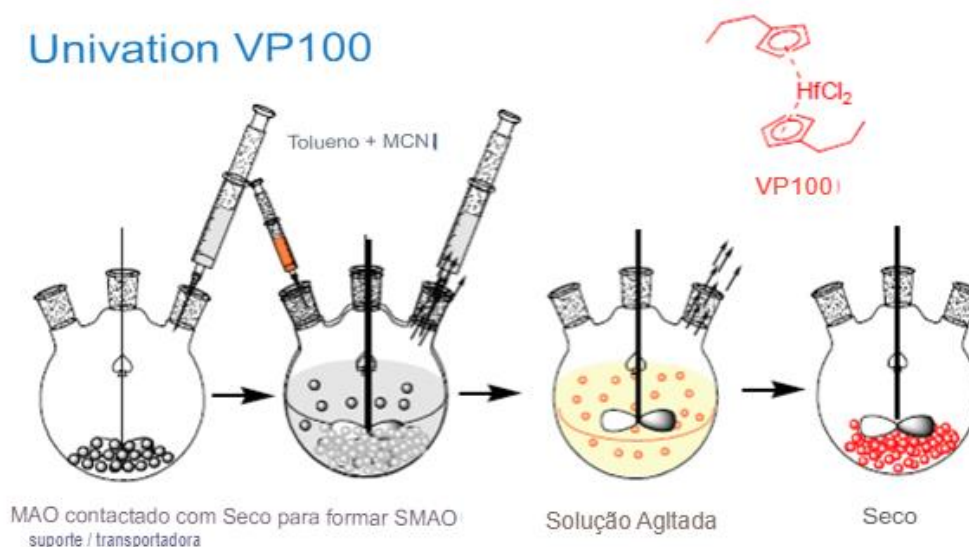


Figura 23: obtenção do catalisador Univation EZ100. Imagem adaptada de [3].



**Figura 24:** obtenção do catalisador Univation VP100. Imagem adaptada de [3].



### 3. NOVAS PESQUISAS NA ÁREA

#### 3.1. CATALISADORES PÓS-METALOCENO COM LIGANTES DE FENOXI-IMINA

A partir de um projeto de catalisador orientado por ligante, um dos focos de pesquisa atualmente são complexos de metal de transição do grupo 4, compostos por dois ligantes fenoxi-imina, mais conhecidos como catalisadores de FI<sup>[10]</sup>. Eles foram sintetizados e analisados como precursores catalíticos na polimerização de olefinas utilizando etileno a pressão atmosférica. Foi utilizado o MAO como cocatalisador, e estes complexos apresentaram uma atividade alta. Os complexos de zircônio foram os que apresentaram a maior atividade, produzindo polímeros com faixas de peso molecular de moderado ( $M_v = 0,8 \times 10^4$ ) a muito alto ( $M_v = 7,16 \times 10^5$ ). A atividade apresentou magnitude duas ordens maior em relação ao catalisador  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ . Quando o borato/ $i\text{Bu}_3\text{Al}$  foi utilizado como cocatalisador, observamos que um catalisador de FI de zircônio produziu polietileno de peso molecular extremamente alto ( $M_v = 5,05 \times 10^6$ ), com atividade consideravelmente alta. Até onde sabemos, este é um dos valores de peso molecular mais altos obtidos a partir de catalisadores de polimerização homogênea. Estes resultados indicam que os catalisadores FI possuem um potencial muito alto para a polimerização de olefinas.

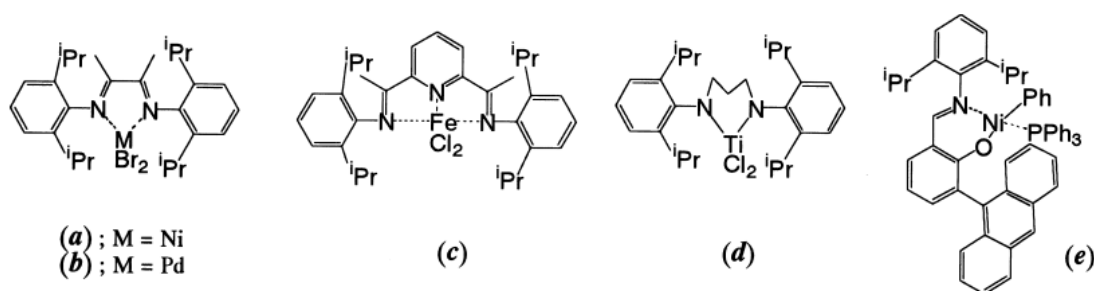
Desde o início do emprego de catalisadores Ziegler–Natta em 1950 foram desenvolvidos precursores catalíticos de titânio altamente ativos suportados em  $\text{MgCl}_2$ , com alto desempenho catalítico. Com isso, era possível simplificar o processo de produção, economizar recursos e energia e melhorar as propriedades dos produtos obtidos<sup>[11-13]</sup>. A partir do emprego destes catalisadores de Ti, muitos polímeros começaram a ser produzidos industrialmente, como o HDPE, LLDPE e i-PP. Entretanto,



um dos problemas que a indústria enfrenta em relação a este tipo de precursor catalítico deve-se ao fato de ele apresentar mais de um sítio ativo, por se tratar de um catalisador heterogêneo.

Precusores catalíticos de um único sítio ativo apresentam o potencial de controlar a estrutura do polímero que será formado, enquanto exibem uma alta atividade na polimerização quando alteramos a estrutura do ligante e do cocatalisador. Portanto, a busca e o desenvolvimento de complexos de metais de transição empregados na polimerização de olefinas, focando em catalisadores de um único sítio ativo de alto desempenho catalítico, tiveram um grande impacto na indústria, como observamos na descoberta de sistema de catalisadores de metallocenos do grupo 4, na produção de LLDPE, *i*-PP e *s*-PP<sup>[14-17]</sup>. Devido a essa descoberta, alguns metais de transição são intensamente estudados como possíveis precursores catalíticos pós-metalocênicos<sup>[18-24]</sup>. Abaixo são apresentados alguns exemplos de catalisadores que foram desenvolvidos até o momento (Figura 25).

**Figura 25**<sup>[10]</sup>: exemplo de catalisadores obtidos.

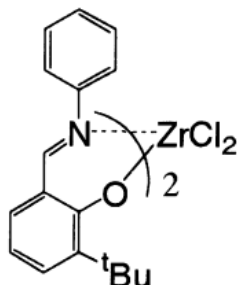


A fim de obtermos novos catalisadores, precisamos levar em consideração algumas características que estes complexos precisam apresentar: devem ter alta capacidade de inserção de olefinas, ter dois locais *cis* disponíveis para a polimerização, assim como devem ser suficientemente estáveis sob condições usuais de reação.

Um possível precursor catalítico interessante para o emprego industrial é o complexo de zircônio apresentado abaixo que, com ligantes fenoxi-imina, forneceu uma atividade de 519 kg PE/(mmol cat h) ( $M_v = 1 \times 10^4$ ). O valor da sua atividade, quando comparado ao catalisador  $Cp_2ZrCl_2$ , é cerca de 20 vezes maior. Até onde se sabe, esta é a atividade mais alta obtida na polimerização do etileno, não apenas em

relação aos precursores catalíticos pós-metallocênicos, mas também em relação aos metallocenos do grupo 4.

**Figura 26**<sup>[10]</sup>: representação do complexo de zircônio.

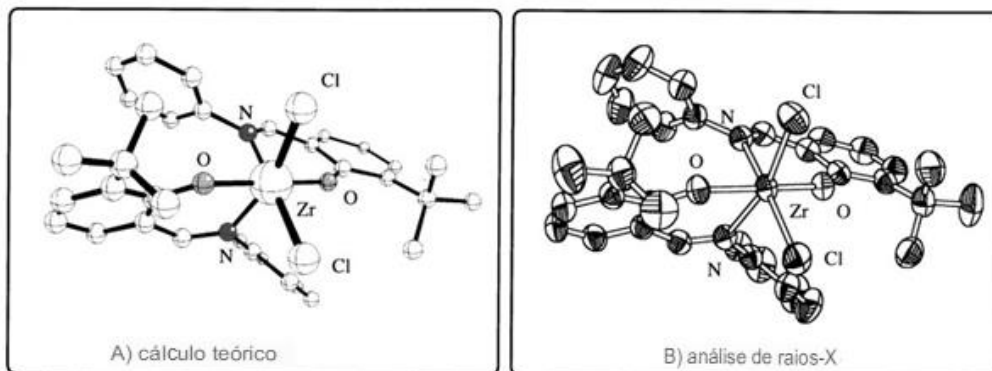


O complexo de zircônio apresenta cinco estruturas isoméricas, que estão representadas na Tabela 1 abaixo, com base em suas energias de formação. Por meio do cálculo DFT foi determinada a estrutura mais estável. Com isso, verificou-se que o complexo acima é mais estável quando apresenta a estrutura isomérica (A). Os cálculos realizados sugeriram esta disposição: dois átomos de oxigênio em posição *trans*, dois átomos de nitrogênio e dois átomos de cloro em posição *cis*. A estrutura molecular do complexo foi determinada por análise cristalográfica de raios-X, conforme representado na Figura 26.

**Tabela 1:** resultados das possíveis estruturas isoméricas.

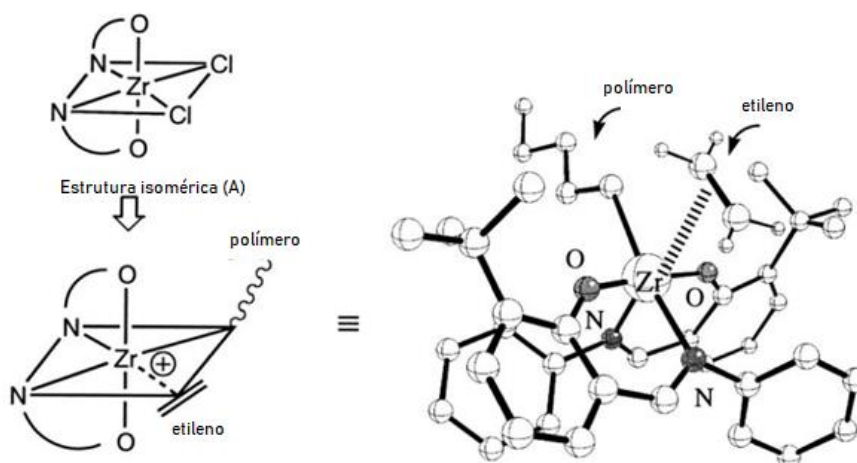
Estrutura isomérica	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
Diferença de energia baseada em (A)	(0.0 kJ/mol)	+ 25.3 kJ/mol	+19.5 kJ/mol	+33.3 kJ/mol	+37.3 kJ/mol

**Figura 27:** representação do complexo de zircônio estudado em sua estrutura isomérica. (b) Análise de raios-X apresentam elipsoides térmicos a um nível de 50% de probabilidade. Átomos de hidrogênio e éter dietílico são omitidos para maior clareza. Distância das ligações (A): Zr-O = 1,985(2); Zr-N = 2,355(2); Zr-Cl = 2,4234(9).



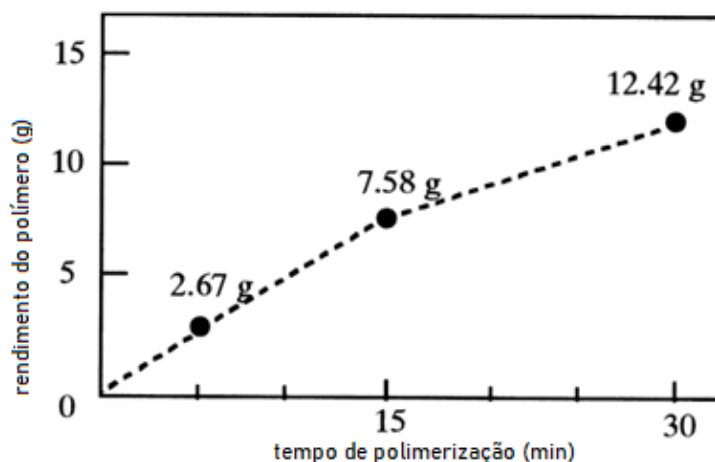
Cálculos teóricos sugeriram que uma espécie catiônica ativa gerada a partir do complexo de zircônio apresenta dois sítios *cis* disponíveis para polimerização na presença de etileno (Figura 28). Acredita-se que a alta atividade exibida pelo complexo de zircônio 4 se origina do fato de que um ligante fenoxi-imina possui propriedades moderadas de doação de elétrons<sup>[11]</sup> e, ao mesmo tempo, uma espécie ativa com dois locais *cis* disponíveis para a polimerização<sup>[12]</sup>.

**Figura 28:** representação do produto obtido entre o complexo e o etileno. Imagem adaptada de [10].



Para investigar o tempo de vida do precursor catalítico em questão, polimerizações de etileno foram conduzidas por 5, 15 e 30 min. Ao plotar o gráfico em relação ao tempo de polimerização versus o rendimento do polímero, uma linha quase reta foi encontrada (Figura 29). Com isso, sabemos que este catalisador apresenta no mínimo 30 minutos de atividade.

**Figura 29:** Relação entre tempo de polimerização e rendimento do polímero obtido. Condições aplicadas: 25°C, 0,1MPa, tolueno como solvente (400mL), complexo de zircônio (0,08µmol) e MAO como cocatalisador (1,25mmol (Al)). Imagem adaptada de [10].



Foram realizadas polimerização utilizando como cocatalisador o  $\text{PhCB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4/\text{iBu}_3\text{Al}$ , conhecido por ser bem eficaz nas reações com olefinas, e o resultado foi comparado com os obtidos utilizando-se o MAO.

**Tabela 2:** resultados obtidos utilizando o cocatalisador  $\text{PhCB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4/\text{iBu}_3\text{Al}$  e MAO. Condições de aplicadas: 50°C, 0,1MPa, 5min de tempo de polimerização, tolueno como solvente (250mL), MAO como cocatalisador (1,25mmol (Al)), Borato como cocatalisador. c=  $\text{iBu}_3\text{Al}$ : 0,25 mmol. d=  $\text{iBu}_3\text{Al}$ : 0,10mmol. Tabela adaptada de [10].

Entrada	Complexo	Concentração do complexo (µM)	Cocatalisador	Rendimento (g)	Atividade (kg PE/(mmol cat h))	$M_v \times 10^{4b}$
1	4	0.08	MAO	0.83	496	1
2	4	10.0	Barano <sup>c</sup>	2.31	11	505
3	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$	0.9	MAO	1.13	68	54
4	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$	2.0	Barano <sup>d</sup>	0.87	21	36

Quando comparamos o complexo 4-MAO em relação ao 4-borato na polimerização do polietileno, observamos um valor de  $M_v$  igual a  $5,05 \times 10^6$ , com uma atividade considerável, 11 kg PE/(mmol cat h). O  $M_v$  obtido é um dos mais altos já registrados em precursores catalíticos de polimerização homogênea em olefinas [23, 25]. A partir destes resultados, conseguimos observar a influência de cocatalisadores distintos e seu desempenho catalítico.

### 3.2. CATALISADORES COM COMPLEXOS DE BIS(FENOXI-IMINA) Zr, Ti e V

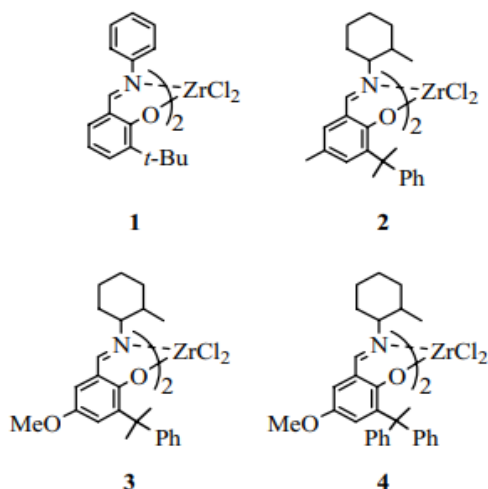
Outros catalisadores que estão sendo estudados são os que consistem em complexos de Zr, Ti e V ligados a fenoxi-imina em sistemas  $\text{MgCl}_2/\text{R}_m\text{Al}(\text{OR})_n$  [26]. Os

complexos contendo zircônio apresentam atividade em polimerização de etileno surpreendentemente alta. Sua atividade é menor apenas que as polimerizações de etileno utilizando MAO e borato relatadas acima. Além disso, observamos que quando os complexos de titânio são combinados com  $MgCl_2/R_mAl(OR)_n$  obtemos altas atividades na polimerização de etileno (máxima de 36,3 kg PE/(mmol cat h), para a pressão de etileno igual a 0,9 MPa e na temperatura de 50 °C), resultando em polietilenos de distribuições de pesos moleculares estreitas. Na copolimerização de etileno e propileno obtém-se polímeros com estruturas homogêneas, consistindo-se nos primeiros exemplos de sistemas catalíticos de sítio único altamente ativos e livres de MAO e de borato. As atividades exibidas pelos complexos Zr e Ti com  $MgCl_2/R_mAl(OR)_n$  são superiores ou comparáveis às obtidas com sistemas com MAO como cocatalisador. Os complexos de vanádio, neste sistema, demonstraram altas atividades em temperaturas elevadas (75 °C, 65,1 kg PE/(mmol cat h), pressão atmosférica de etileno) e são os primeiros exemplos de catalisadores à base de V de sítio único termicamente robustos e altamente ativos para a polimerização de olefinas. Os resultados deste estudo sugerem que o sistema  $MgCl_2/R_mAl(OR)_n$  é um excelente cocatalisador, assim como um bom suporte para complexos de Zr, Ti e V ligados a fenoxi-imina.

Estudos cinéticos demonstraram que o  $MgCl_2$  aumenta a constante de velocidade de propagação da cadeia, assim como o número de sítios ativos<sup>[27]</sup>, portanto estes resultados mostram que o  $MgCl_2$  funciona não apenas como suporte<sup>[28-30]</sup>, mas também como excelente cocatalisador<sup>[31-33]</sup> para espécies de cloreto de titânio. Pelo que sabe até o momento, o desempenho exibido pelo  $MgCl_2$  como cocatalisador é originado pela interação eletrônica entre as espécies ativas de cloreto de Ti e  $MgCl_2$ . Os complexos de metais de transição bis(fenoxi-imina) (chamados catalisadores FI) exibem uma catálise de polimerização única. Conforme explorado no tópico acima, catalisadores FI com MAO ou com um cocatalisador  $i-Bu_3Al/Ph_3CB(C_6F_5)_4$  são capazes de produzir polímeros com uma boa eficiência. Por estes catalisadores possuírem heteroátomos (O e N) nos ligantes, que podem interagir eletronicamente com  $MgCl_2$ , espera-se um bom resultado na reação de polimerização<sup>[34-37]</sup>.

Foi realizada uma investigação preliminar sobre a adequação do  $MgCl_2$  como cocatalisador para polimerização de etileno com bis(fenoxi-imina)-Zr (conduzido a 50 °C e 0,9 MPa de pressão de etileno) e o  $Et_3Al$  foi usado como agente alquilante para 1, representado na Figura 30, assim como os demais complexos estudados. Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 3. Estes precursores de bis(fenoxi-imina) Zr (1-4) foram preparados através da de-alcoólise do  $MgCl_2/2$ -etil-1-hexanol utilizando  $i-Bu_3Al$ <sup>[36]</sup>.

**Figura 30**<sup>[26]</sup>: estrutura dos complexos de bis(fenoxi-imina) Zr (1-4).



**Tabela 3**<sup>[26]</sup>: resultados obtidos quando o  $\text{Et}_3\text{Al}$  foi usado como agente alquilante. Condições de aplicadas:  $50^\circ\text{C}$ , 0,9MPa de etileno, tolueno como solvente (500mL), tempo de polimerização igual a 20min, complexo 1 como precursor catalítico (8,0 $\mu\text{mol}$ ) e  $\text{Et}_3\text{Al}$  como agente alquilante (0,2mmol). Tabela adaptada de [26].

Entrada	Complexo	$\text{MgCl}_2$ (mmol)	Rendimento (g)	Atividade (kg PE/(mmol cat h))	$M_v$ ( $\times 10^{-4}$ )
1	1	1.6	9.10	3.4	70.6
2	1	0	Vestígio	-	-

Os resultados mostraram como a mistura do complexo 1,  $\text{Et}_3\text{Al}$  e  $\text{MgCl}_2$  reagiu para a polimerização do etileno. A atividade observada (3,4 kg-PE/(mmolcat h)) é muito alta para um sistema de catalisador não metalocênico, porém a mistura de 1 e  $\text{Et}_3\text{Al}$  foi não reativa em relação ao etileno nas mesmas condições. Com estes resultados, observamos que o  $\text{MgCl}_2$  tem um bom potencial como cocatalisador para polimerização de olefinas com complexos de bis(fenoxi-imina)-Zr. O  $\text{MgCl}_2$  pode atuar como um ácido de Lewis para gerar uma reação catiônica com as espécies ativas do complexo alquilado 1 e se tornar uma espécie aniônica funcionando como um contra íon par as espécies catiônicas ativas. Com isso, o  $\text{MgCl}_2$  é um cocatalisador pobre para  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{Et}_3\text{Al}$  (<0,1 kg PE/(mmol cat h)), porém de interessante aplicação para complexos contendo bis(fenoxi-imina).

Os complexos de bis(fenoxi-imina) Zr (1-4) foram testados com o sistema  $\text{MgCl}_2/i\text{-Bu}_m\text{Al}(\text{OR})_n$  para determinar sua adequação como catalisadores para a polimerização de etileno. Ambos  $i\text{-Bu}_3\text{Al}$  e  $i\text{-butyl aluminum 2-ethyl-1-hexoses}$  tal como  $i\text{-Bu}_2\text{Al}(2\text{-etil-1-hexoxido})$  atuam como alquilantes para os complexos de Zr,

assim como removedores de impurezas no sistema de polimerização. Todas as polimerizações foram testadas a 50 °C sob pressão de 0,9 MPa de etileno em tolueno. A fim de comparar os resultados obtidos, foram realizados alguns experimentos usando MAO como cocatalisador. Os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 4.

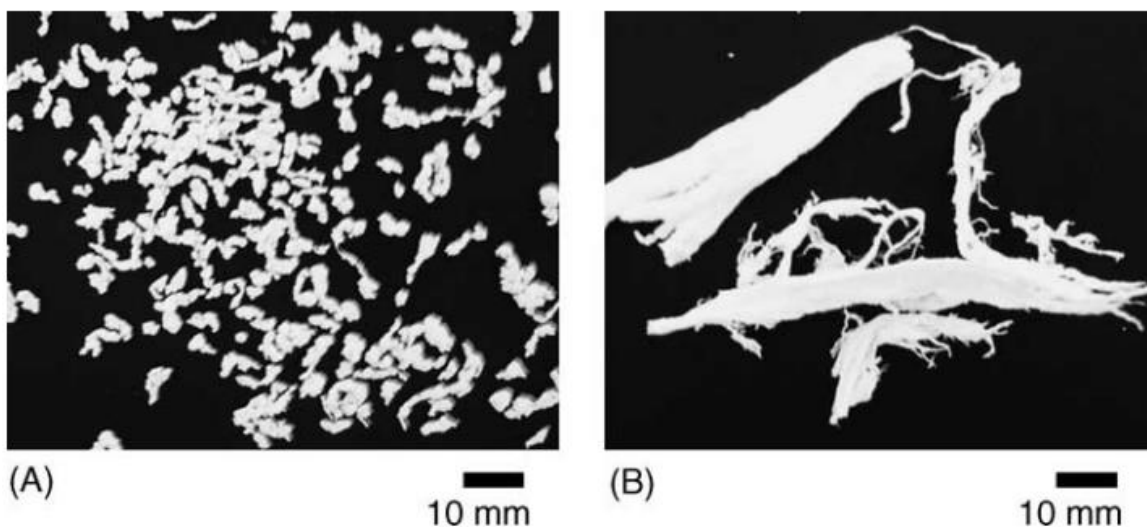
**Tabela 4**<sup>[26]</sup>: resultados obtidos utilizando o usando MAO ou MgCl<sub>2</sub>/i-Bu<sub>m</sub>Al(OR)<sub>n</sub> como cocatalisador. Condições de aplicadas: 50°C, 0,9MPa de elileno, tolueno como solvente (500mL), tempo de polimerização igual a 30min, complexos 1-4 como precursores catalíticos (0,016 μmol). Tabela adaptada de [26].

Entrada	Complexo	Cocatalisador	Quantidade de cocatalisador (mmol)		Rendimento (g)	Atividade (kg PE/(mmol cat h))	M <sub>v</sub> (x 10 <sup>-4</sup> )
			Mg	Al			
1	1	MgCl <sub>2</sub> /i-Bu <sub>m</sub> Al(OR) <sub>n</sub>	0.20	0.80	1.96	145	9.1
2		MAO	0	1.25	10.29	1286	7.4
3	2	MgCl <sub>2</sub> /i-Bu <sub>m</sub> Al(OR) <sub>n</sub>	0.20	0.80	8.27	1084	410.0
4		MAO	0	1.25	6.02	753	213.0
5	3	MgCl <sub>2</sub> /i-Bu <sub>m</sub> Al(OR) <sub>n</sub>	0.20	0.80	14.55	1819	509.0
6		MAO	0	1.25	13.14	1643	399.0
7	4	MgCl <sub>2</sub> /i-Bu <sub>m</sub> Al(OR) <sub>n</sub>	0.20	0.80	8.00	1000	460.0
8		MAO	0	1.25	11.91	1489	298.0

Com os resultados, observamos que os complexos com i-Bu<sub>m</sub>Al(OR)<sub>n</sub> são catalisadores pobres (rendimento de polímero < 0,1 g). As atividades com MgCl<sub>2</sub> estão na faixa de 245-1819 kg PE/(mmol cat h) (alguns dos valores mais altos já relatados para este tipo de sistema). Observamos que a atividade exibida pelo complexo 3 com MgCl<sub>2</sub>/i-Bu<sub>m</sub>Al(OR)<sub>n</sub> é maior do que com o sistema MAO. Com isso, os resultados confirmam que MgCl<sub>2</sub>/i-Bu<sub>m</sub>Al(OR)<sub>n</sub> é um excelente cocatalisador para precursores catalíticos com bis(fenoxi-imina)-Zr, sendo também um componente crucial, embora tenhamos a possibilidade de utilizar a combinação de MgCl<sub>2</sub> e i-Bu<sub>m</sub>Al(OR)<sub>n</sub>, que apresenta um desempenho diferenciado.

Os sistemas 1–4/MgCl<sub>2</sub>/i-Bu<sub>m</sub>Al(OR)<sub>n</sub> apresentam morfologias bem definidas, enquanto que com MAO não (Figura 31).

**Figura 31**<sup>[26]</sup>: Morfologia dos PEs obtidos através da aplicação dos cocatalisadores MgCl<sub>2</sub>/i-Bu<sub>m</sub>Al(OR)<sub>n</sub> (A) e MAO (B).



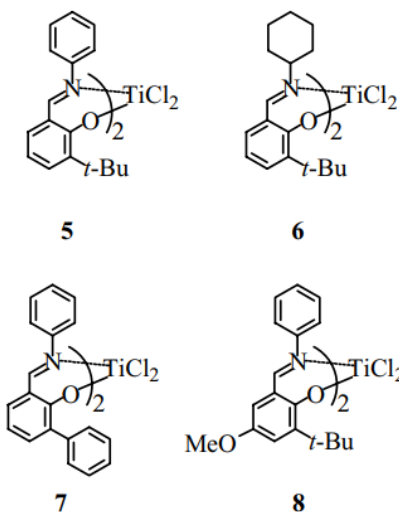
O complexo 1 com  $\text{MgCl}_2$  como cocatalisador produz um polímero com uma ampla distribuição de peso molecular ( $M_w/M_n = 13,16$ ;  $M_w = 51.300$ ). Com isso, sabemos que existe a possibilidade de várias espécies ativas serem formadas no sistema. Entretanto, isso pode ser explicado em catalisadores FI, devido ao seu comportamento multimodal e à presença de isômeros estruturais<sup>[38]</sup>. Quando observamos o complexo 1 com MAO vemos que ele produz um polímero com uma ampla distribuição de peso molecular ( $M_w/M_n = 13,36$ ;  $M_w = 71.000$ ) nas mesmas condições. Não foi possível, até o momento, determinar as distribuições de peso molecular dos polímeros formados pelos complexos 2-4 com cocatalisadores à base de  $\text{MgCl}_2$ , devido a seus pesos moleculares muito altos ( $M_v > 4.000.000$ ) (alguns dos maiores valores já apresentados na literatura em relação a catalisadores).

Considerando os resultados que foram apresentados, concluímos que os complexos mono(fenoxi imina) Zr e os complexos bis(fenoxi) Zr, suportados em  $\text{MgCl}_2$  são possíveis candidatos a nova leva de precursores catalíticos a serem desenvolvidos.

Os complexos bis(fenoxi-imina)-Ti com base em  $\text{MgCl}_2$  (5-8 representados na Figura 33) provaram também serem altamente ativos na presença de  $\text{MgCl}_2/i\text{-Bu}_m\text{Al}(\text{OR})_n$  na reação de polimerização do etileno, com absorção constante de etileno ao longo de 30 minutos<sup>[36]</sup>. Entretanto, não se obteve nenhum polímero a partir das estruturas 5-8 na ausência de  $\text{MgCl}_2$  (ou seja, 5-8 com  $i\text{-Bu}_m\text{Al}(\text{OR})_n$ ). As atividades exibidas pelos complexos de Ti com cocatalisadores à base de  $\text{MgCl}_2$  foram de 20,8–36,3 kg-PE/(mmol cat h) (Tabela 5).



**Figura 32**<sup>[26]</sup>: estrutura dos complexos de bis(fenoxi-imina) Ti (5-8).



**Tabela 5:** resultados obtidos com os complexos de bis(fenoxi-imina) Ti (5-8) aplicando  $\text{MgCl}_2/i\text{-Bu}_m\text{Al(OR)}_n$  e MAO como cocatalisadores. Condições aplicadas:  $50^\circ\text{C}$ , 0,9 MPa pressão de etileno, tolueno como solvente (500 ml), tempo de polimerização igual a 30min, complexos 5-8 como precursores catalíticos (0,5  $\mu\text{mol}$ ). Determinado por GPC. Tabela adaptada de [26].

Entrada	Complexo	Cocatalisador	Quantidade de cocatalisador (mmol)		Rendimento (g)	Atividade (kg PE/(mmol cat h))	$M_w^b$ (x $10^{-4}$ )	$M_w/M_n^b$
			Mg	Al				
1	5	$\text{MgCl}_2/i\text{-Bu}_m\text{Al(OR)}_n$	0.40	2.40	9.07	36.3	50.9	2.66
2		MAO	0	1.25	11.16	44.6	46.4	2.38
3	6	$\text{MgCl}_2/i\text{-Bu}_m\text{Al(OR)}_n$	0.40	2.40	5.21	20.8	59.6	2.67
4		MAO	0	1.25	5.25	21.4	62.5	2.74
5	7	$\text{MgCl}_2/i\text{-Bu}_m\text{Al(OR)}_n$	0.40	2.40	9.01	36.0	23.1	2.40
6		MAO	0	1.25	24.77	99.1	22.9	2.07
7	8	$\text{MgCl}_2/i\text{-Bu}_m\text{Al(OR)}_n$	0.40	2.40	6.54	26.2	117.0	3.51
8		MAO	0	1.25	17.01	68.0	42.2	4.74

As atividades obtidas pelos complexos de Ti com cocatalisadores à base de  $\text{MgCl}_2$  são muito altas para estes tipos de catalisadores. Quando comparados aos sistemas  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ , eles apresentam uma atividade semelhante ou superior, o que confirma o alto potencial na aplicação de compostos à base de  $\text{MgCl}_2$  como cocatalisadores. Como esperado dos resultados apresentados, o cocatalisador

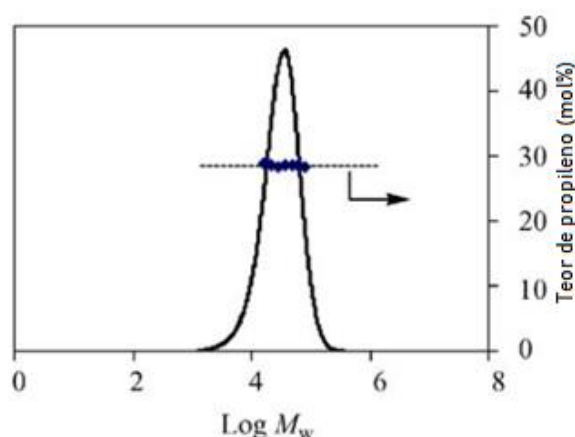
baseado em 5-8/MgCl<sub>2</sub> produziram partículas de PE bem definidas, indicando que os sistemas são catalisadores de Ti suportados em MgCl<sub>2</sub>. Os PEs formados a partir de 5-7/MgCl<sub>2</sub>/i-Bu<sub>m</sub>Al(OR)<sub>n</sub> possuem distribuições de peso molecular estreitas na faixa de 2,40-2,67 (cocatalisador MAO: 2,07-2,74) e 8/MgCl<sub>2</sub>/i-Bu<sub>m</sub>Al(OR)<sub>n</sub> apresentou propriedade molecular de ampla distribuição de peso de 3,51 (cocatalisador MAO: 4,74).

Esses os resultados sugerem que os complexos de Ti 5-7 suportados em MgCl<sub>2</sub> são catalisadores de sítio único. Portanto, esse sistema se comporta de maneira semelhante à de seus equivalentes solúveis. É importante ressaltar que estes são os primeiros exemplos relatados de um sítio único não metalocênico suportado em MgCl<sub>2</sub>.

Após os resultados, com sistema o 7/MgCl<sub>2</sub>/i-Bu<sub>m</sub>Al(OR)<sub>n</sub> foi realizada uma reação de copolimerização de etileno-propileno, a 50 °C por 30 minutos, sob pressão total de 0,9 MPa. O sistema de Ti forneceu um copolímero amorfo com teor de propileno de 29,3 mol% (análise IR) e uma razão de Mw/Mn igual a 1,7, e exibiu uma alta atividade de 28,2 kg PE/(mmol cat h).

A análise por GPC-IR indicou que o propileno foi incorporado de maneira uniforme no produto obtido (Figura 33), confirmando o caráter homogêneo da catálise para este sistema. Até o momento, este é o único exemplo de complexo metálico com cocatalisador à base de MgCl<sub>2</sub> que produz um polímero com uma distribuição estreita de peso molecular. Com isso, os 8 complexos de Ti ligados a fenoxi-imina suportados em MgCl<sub>2</sub> podem combinar alta atividade catalítica com a produção de copolímeros com distribuição estreita de peso molecular.

**Figura 33:** Gráfico obtido por GPC-IR do copolímero de etileno-propileno produzido através do sistema 7/MgCl<sub>2</sub>/i-Bu<sub>m</sub>Al(OR)<sub>n</sub>. Imagem adaptada de [26].



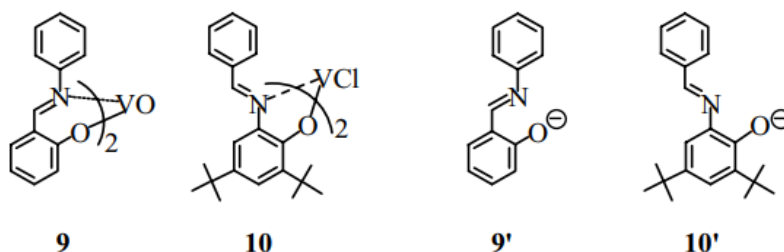
Outro exemplo de possíveis precursores catalíticos são os à base de V, como VOCl<sub>3</sub> e V(acac)<sub>3</sub>, em associação com compostos de alquilalumínio, que foram reconhecidos como catalisadores de sítio único úteis desde a década de 1960<sup>[39]</sup>. Outro exemplo são os catalisadores metalocênicos do grupo 4 e os de geometria restrita

(CGC) mais recentes empregados como catalisadores, de sítio único e alto desempenho<sup>[40-47]</sup>. Esses catalisadores baseados em V já são amplamente utilizados para a produção comercial de etileno/propileno/dieno elastômeros (EPDM).

Esse exemplo de precursor catalítico apresenta ótimas características, como por exemplo apenas um sítio, o que influencia na produção de polímeros de alto peso molecular, alta capacidade de incorporação para olefinas e dienos, e também comportamento de polimerização viva para propileno. Entretanto, apresenta baixa atividade catalítica, principalmente em temperaturas reacionais elevadas, e isto se deve à desativação do catalisador. A desativação deste composto normalmente se dá devido à redução do metal vanádio (para V(II)) e migração do ligante, induzida por espécies de alquilalumínio.

É necessário um processo de remoção de cinzas, devido a redução do metal V (para V(II)) e a migração do ligante induzida por espécies de alquilalumínio, e com isso o precursor acaba não sendo tão limpo em relação ao meio ambiente e com um processo mais complicado para aplicação. Então devido a estas questões, o desenvolvimento de precursores catalíticos com V que exibe uma alta produtividade em altas temperaturas reacionais apresenta uma área importante de pesquisa<sup>[48-64]</sup>. Com os resultados que existem em relação aos complexos bis(fenoxi-imina)-Zr e Ti, suportados em  $MgCl_2/R_mAl(OR)_n$ , e com o ligante fenoxi-imina durante a polimerização, espera-se desenvolver um complexo V ligado a fenoxi-imina (Figura 35) que pode apresentar as características necessários para a reação de polimerização, uma vez que a fixação de um V ligado à fenoxi-imina na superfície  $MgCl_2/R_mAl(OR)_n$  deve reduzir a lixiviação do ligante e estabilizar o estado de oxidação mais alto de V.

**Figura 34**<sup>[26]</sup>: estrutura dos complexos V ligados a fenoxi-imina 9-10 e seus ligantes 9'-10'.



#### 4. MERCADO ATUAL DE POLÍMEROS

Após as dificuldades que o mercado de polímeros enfrentou devido à pandemia do coronavírus, principalmente na América Latina, observamos uma recuperação rápida com uma tendência constante. O novo coronavírus surpreendeu diversas empresas do setor termoplástico, que precisaram reinventar seus antigos planos de abastecimento e de produção para amenizar os impactos da crise. No ano de 2021,

vimos que já no primeiro semestre tivemos uma elevada demanda deste mercado, o que é ótimo em termos de recuperação.

No ano passado, de acordo com o FMI, o crescimento do PIB brasileiro foi de 3,6% para 2,8%. Entretanto, comparando com o primeiro semestre de 2020, observamos um bom resultado, já que a estimativa havia caído de 9,1% para 5,8%. Estas premissas são positivas para o mercado de polímeros no Brasil, pois podem acarretar no aumento das vendas desse setor. Outro fator importante, é que no início da pandemia o setor de construção civil também sofreu com os impactos, porém atualmente ele está em uma crescente recuperação, o que impulsiona a melhora no setor de polímeros, pela sua elevada demanda em obras e construções.

Uma das grandes dificuldades enfrentadas pelo setor polimérico é a falta de matéria-prima, observada principalmente até o início de 2021 e antes da normalização do mercado. Isso foi ocasionado devido ao aumento na demanda desse setor no segundo semestre de 2020, que entrou em conflito com os estoques baixos de resinas e isso acarretou no aumento dos materiais importados. Contudo, de acordo com um estudo realizado pela S&P Global Platts Analytics, os preços do polietileno no Brasil devem cair, sendo favorável e normalizando a produção desse setor. A recuperação deste mercado é em formato "V", ou seja, os preços devem diminuir e a demanda e aplicação das resinas termoplásticas devem aumentar ainda mais<sup>[65]</sup>.

De acordo com um estudo publicado pela Abiplast, a perspectiva é que a indústria de polímeros apresente um crescimento contínuo de produção até 2023. Em 2017, quando o estudo foi divulgado, observamos que a produção do mercado de polímeros cresceu com uma taxa de aproximadamente 3,1% ao ano. Além disso, a taxa CAN, que corresponde à subtração das vendas externas da produção adicionada à importação, apresentou um crescimento de 8,4%, trazendo um panorama positivo para o futuro<sup>[66]</sup>.

A crescente demanda do mercado de polímeros se dá, principalmente, pelas vantagens do emprego destes materiais. Quando comparamos com outros tipos de plásticos, sua processabilidade é mais simples, além de reduzir o tempo de produção e gerar efeitos positivos no setor econômico. Outra vantagem é sua diversidade, podendo ser moldados em muitos formatos e com isso, sendo adequado para diversos segmentos e setores. Além disso, em alguns casos pode ser processado muitas vezes, sendo reutilizado e evitando o seu descarte.

## **5. CUSTO DE PRODUÇÃO**

Em relação ao custo de aplicação destes tipos de precursores catalíticos, precisamos levar em consideração a redução considerável na produção destas olefinas de massa maior quando utilizamos um sistema de cocatalisadores mais em conta.

Quando comparamos o custo de um pré-catalisador com o de um cocatalisador, percebemos que o segundo é consideravelmente maior.

Devido a este fato, em questão econômica o mais interessante é reduzir o custo dos cocatalisadores empregando nossos sistemas nas sínteses realizadas. Além disso, conseguimos também, dependendo das propriedades, melhorar a atividade catalítica exibida pela reação polimérica. Abaixo temos uma tabela que apresenta o custo do MAO que é mais empregado, comparado com o sistema  $MgCl_2$ /alquil-alumínio nos tópicos anteriores:

**Tabela 6:** preço para compra de cada complexo.

Complexo	Preço a cada 100 mL
MAO	R\$ 827,52
AlEt <sub>3</sub>	R\$ 11,46
	Preço a cada 100 g
MgCl <sub>2</sub>	R\$ 279,00

O custo do complexo na verdade é cotado em dólares, cerca de \$164,19 /EA<sup>[67]</sup> a cada 100 mL e foi convertido para reais considerando uma cotação de R\$5,04. Já o  $MgCl_2$  é orçado a cada 100 g (R\$279,00)<sup>[68]</sup> e o AlEt<sub>3</sub>, que foi o agente alquilante escolhido para exemplo, cada 1 L é vendido por R\$114,63<sup>[69]</sup>. Com isso, conseguimos observar a diferença em relação ao custo de produção quando utilizamos um cocatalisador considerado “tradicional” que terá um custo de R\$827,52, enquanto que o outro terá aproximadamente R\$290,46 ( $MgCl_2$ /alquil-alumínio). Portanto, de acordo com as pesquisas que estão sendo desenvolvidas na área conseguiremos reduzir mais da metade do custo em relação aos cocatalisadores.

## 6. CONCLUSÕES

Considerando os resultados promissores em relação aos precursores catalíticos apresentados aqui, vemos uma crescente demanda no desenvolvimento e pesquisa da catálise. Com o avanço do mercado de polímeros e relacionados, cada vez mais iremos precisar de novos complexos que apresentem uma elevada atividade e seletividade em reações de polimerização. Outro ponto a ser destacado é a necessidade do emprego, cada vez maior, de espécies menos prejudiciais ao meio ambiente e com um tempo de utilização maior, reduzindo a circulação de novos insumos. Além disso, concluímos também que os catalisadores com ligantes de fenoxi-imina e bis(fenoxi-imina) Zr, Ti e V são possíveis candidatos a serem os precursores pós-metalocênicos para aplicação em reações de polimerização com olefinas, devido

às diversas características interessantes para o processo industrial que foram apresentadas aqui.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DPI Research Training Course in Polyolefins: ADVANCED MODULE / 2012; Highlights of TCGR Study “PO Catalysts and Process” \_ Nov 2017
- [2] Prof. Vincenzo Busico; DPI Research Training Course in Polyolefins: FUNDAMENTAL MODULE1 / 2013\_Unit 5
- [3] Dr. Jochem Pater; DPI Research Training Course in Polyolefins: ADVANCED MODULE/2012
- [4] Dr. Richard F. Jordan, Metallocene Catalysis Course, MetCon'97, 1997
- [5] PAC, 1995, 67, 1307 (Glossary of class names of organic compounds and reactivity intermediates based on structure (IUPAC Recommendations 1995)) on page 1349
- [6] Dr. Friederichs, DPI Research Training Course in Polyolefins: ADVANCED MODULE/2016
- [7] Long, N.J. Metallocenes: an Introduction to Sandwich Complexes, Blackwell Science Ltd , 1998
- [8] Chen, E.You-Xian, Marks T.J. Chem. Rev. 100 (2000) 1391
- [9] Gassmann, P. G.; Callstrom, M. R. J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 7875; Eisch, J. J.; Pombrick, S. I.; Zheng, G. X. Organometallics 12 (1993) 3856; Sishta, C.; Halthorn, R. M.; Marks, T. J. J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 1112; Siedle, A. R.; Newmark, R. A.; Gleason, W. B.; Lamanna, W. M. Organometallics 9 (1990) 1290.
- [10] S.Matsui, T. Fujita / Catalysis Today 66 (2001) 63–73
- [11] K. Ziegler, H.G. Gellert, K. Zosel, W. Lehmkuhl, W. Pfohl, Angew. Chem. 67 (1955) 424
- [12] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, Angew. Chem. 67 (1955) 541.
- [13] N. Kashiwa, T. Tokumizu, H. Fujimura, USP-3642746 (1968).
- [14] H. Sinn, W. Kaminsky, Adv. Organomet. Chem. 18 (1980) 99.
- [15] H. Sinn, W. Kaminsky, H.J. Vollmer, R. Woldt, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19 (1980) 390.
- [16] H.H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R.M. Waymouth, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 34 (1995) 1143

- [17] W. Spaleck, F. Küber, A. Winter, J. Rohrmann, B. Bachmann, M. Antberg, V. Dolle, E.F. Paulus, *Organometallics* 13 (1994) 954.
- [18] G.J.P. Biritovsek, V.C. Gibson, D.F. Wass, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 38 (1999) 428.
- [19] W. Kaim, F.H. Kowaldt, R. Goddard, C. Kruger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 466.
- [20] W. Kaim, R. Appel, A. Storeck, C. Kruger, R. Goddard, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 116.
- [21] V.M. Mohring, G. Fink, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1001.
- [22] U. Klabunde, S.D. Ittel, *J. Mol. Catal.* 41 (1987) 123.
- [23] T. Miyatake, K. Mizunuma, Y. Saeki, M. Kakugo, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 10 (1989) 349.
- [24] A. Linden, C.J. Schaverien, N. Meijboom, C. Ganter, A.G. Orphan, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 3008.
- [25] N. Suzuki, Y. Masubuchi, T. Yamaguchi, T. Kase, T.K. Miyamoto, A. Horiuchi, T. Mise, *Macromolecules* 33 (2000) 754.
- [26] Y. Nakayama et al. / *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 213 (2004) 141–150
- [27] N. Kashiwa, J. Yoshitake, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 4 (1983) 491
- [28] G.G. Hlatky, *Chem. Rev.* 100 (2000) 1347.
- [29] J.C.W. Chien, *Top. Catal.* 7 (1999) 23.
- [30] M.R. Ribeiro, A. Deffieux, M.F. Portela, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 1224.
- [31] E.Y.-X. Chen, T.J. Marks, *Chem. Rev.* 100 (2000) 1391.
- [32] C.A. Reed, *Acc. Chem. Res.* 31 (1998) 133.
- [33] S.H. Strauss, *Chem. Rev.* 93 (1993) 927.
- [34] Y. Nakayama, H. Kaneko, H. Bando, Y. Sonobe, J. Saito, S. Kojoh, M. Mitani, Y. Suzuki, S. Matsui, N. Kashiwa, T. Fujita, *Eur. Patent* 1238989, 2002.
- [35] Y. Nakayama, H. Bando, Y. Sonobe, H. Kaneko, N. Kashiwa, T. Fujita, *J. Catal.* 215 (2003) 171.
- [36] Y. Nakayama, H. Bando, Y. Sonobe, Y. Suzuki, T. Fujita, *Chem. Lett.* 32 (2003) 766.

- [37] Y. Nakayama, H. Bando, Y. Sonobe, T. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press.
- [38] Y. Tohi, H. Makio, S. Matsui, M. Onda, T. Fujita, *Macromolecules* 36 (2003) 523.
- [39] G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 1488.
- [40] H.H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R.M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 34 (1995) 1143.
- [41] M. Bochmann, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1996) 255.
- [42] W. Kaminsky, M. Arndt, *Adv. Polym. Sci.* 127 (1997) 144.
- [43] W. Kaminsky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1998) 1413.
- [44] R.F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* 32 (1991) 325.
- [45] P.C. Möhring, N.J. Coville, *J. Organomet. Chem.* 479 (1994) 1.
- [46] A.L. McKnight, R.M. Waymouth, *Chem. Rev.* 98 (1998) 2587.
- [47] H.G. Alt, A. Köppl, *Chem. Rev.* 100 (2000) 1205.
- [48] M.C.W. Chan, J.M. Cole, V.C. Gibson, J.A.K. Howard, *Chem. Commun.* (1997) 2345.
- [49] V.J. Murphy, H. Turner, *Organometallics* 16 (1997) 2495.
- [50] Z. Janas, L.B. Jerzykiewicz, S. Przybylak, R.L. Richards, P. Sobota, *Organometallics* 19 (2000) 4252.
- [51] R.A. Henderson, D.L. Hughes, Z. Janas, R.L. Richards, P. Sobota, S.J. Szafert, *J. Organomet. Chem.* 554 (1998) 195.
- [52] Z. Janas, P. Sobota, M. Klimowicz, S. Szafert, K. Szczegot, L.B.J. Jerzykiewicz, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1997) 3897.
- [53] N. Desmangles, S. Gambarotta, C. Bensimon, S. Davis, H.J. Zahalka, *J. Organomet. Chem.* 562 (1998) 53.
- [54] Y. Ma, D. Reardon, S. Gambarotta, G. Yap, *Organometallics* 18 (1999) 2773.
- [55] D. Reardon, F. Conan, S. Gambarotta, G. Yap, Q. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 9318.
- [56] K. Faghali, D.J. Harding, D. Reardon, S. Gambarotta, G. Yap, Q. Wang, *Organometallics* 21 (2002) 968.
- [57] H. Hagen, J. Boersma, M. Lutz, A.L. Spek, G. van Koten, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2001) 117.
- [58] K. Nomura, A. Sagara, Y. Imanishi, *Macromolecules* 35 (2002) 1583.



- [59] P.T. Witte, A. Meetsma, B. Hessen, *Organometallics* 18 (1999) 2944.
- [60] M.J.R. Brandsma, E.A.C. Brussee, A. Meetsma, B. Hessen, J.H. Teuben, *Eur. J. Inorg. Chem.* (1998) 1867.
- [61] S. Scheuner, J. Fischer, J. Kress, *Organometallics* 14 (1995) 2627.
- [62] F.J. Feher, R.L. Blanski, *Organometallics* 12 (1993) 958.
- [63] M.P. Coles, V.C. Gibson, *Polym. Bull. (Berlin)* 33 (1994) 529.
- [64] M.C.W. Chan, K.C. Chew, C.I. Dalby, V.C. Gibson, A. Kohlmann, I.R. Little, W. Reed, *Chem. Commun.* (1998) 1673.
- [65] POLYEXCEL. Saiba mais sobre o mercado de polímeros em 2021. Disponível em: <<https://www.polyexcel.com.br/institucional/saiba-mais-sobre-o-mercado-de-polimeros-em-2021/>>, acesso em 27/03/2022.
- [66] POLYEXCEL. Conheça as tendências do mercado de polímeros nacional. Disponível em: <<https://www.polyexcel.com.br/industria/conheca-as-tendencias-do-mercado-de-polimeros-nacional/>>, acesso em 27/03/2022.
- [67] MMAO-12, 7 wt% Aluminum in Toluene. Disponível em: <[https://www.thomassci.com/Chemicals/Solutions-M/\\_/ALDRICHMethylaluminoxane-solution-10wt-in-toluene1?q=Methylaluminoxane](https://www.thomassci.com/Chemicals/Solutions-M/_/ALDRICHMethylaluminoxane-solution-10wt-in-toluene1?q=Methylaluminoxane)>, acesso em 03/05/2022.
- [68] M1028 - Magnesium chloride solution. Disponível em: <[https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/search/7786-30-3?focus=products&gclid=EAlaIqObChMIjKcKnDD9wIVYuhcCh0Ftw7HEAAYASAAEgJUkvD\\_BwE&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=7786-30-3&type=cas\\_number](https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/search/7786-30-3?focus=products&gclid=EAlaIqObChMIjKcKnDD9wIVYuhcCh0Ftw7HEAAYASAAEgJUkvD_BwE&page=1&perpage=30&sort=relevance&term=7786-30-3&type=cas_number)> , acesso em 03/05/2022.
- [69] Trietilamina Pa 1L - ACS Científica. Disponível em: <[https://www.acsreagentes.com.br/trietilamina-pa-1l-acscientifica?utm\\_source=Site&utm\\_medium=GoogleMerchant&utm\\_campaign=GoogleMerchant](https://www.acsreagentes.com.br/trietilamina-pa-1l-acscientifica?utm_source=Site&utm_medium=GoogleMerchant&utm_campaign=GoogleMerchant)>, acesso em 03/05/2022.