

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Obtenção de PELBD através da Copolimerização de
eteno com α -olefinas produzidas *in-situ***

MARCÉO AULER MILANI

Orientador: Professora Dra. Michèle Oberson de Souza
Co-orientador: Professor Dr. Roberto Fernando de Souza

Porto Alegre, março de 2010.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Obtenção de PELBD através da Copolimerização de
eteno com α -olefinas produzidas *in-situ***

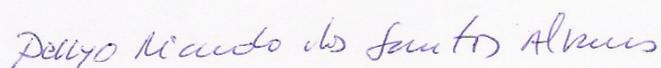
MARCÉO AULER MILANI

Orientador: Professora Dra. Michèle Oberson de Souza
Co-orientador: Professor Dr. Roberto Fernando de Souza

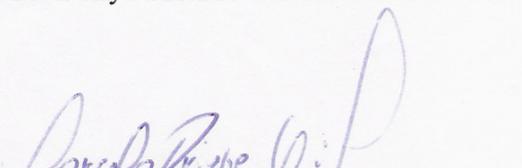
Trabalho realizado no Laboratório de Reatividade e Catálise do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, dentro do Programa de Pós-Graduação em Química, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor no período entre maio de 2008 e março de 2010, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob orientação da Professora Dra. Michèle Oberson de Souza e co-orientação do Professor Dr. Roberto Fernando de Souza. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

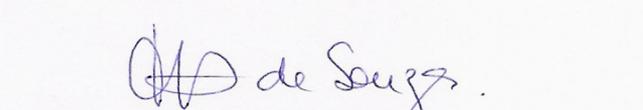
Comissão Examinadora:



Dr. Dellyo Ricardo dos Santos Alvares – CENPES – PETROBRAS


Prof. Dr. Marcelo Priebe Gil – IQ/UFRGS


Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos – IQ/UFRGS


Profa. Dra. Michèle Oberson de Souza – IQ/UFRGS

Orientadora


Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza – IQ/UFRGS

Co-orientador

Mestrando Marcéo Auler Milani

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de prestar homenagem e gratidão à minha mãe Sonimari pela base familiar e educacional me passada, além da confiança, da dedicação, do apoio incondicional e por ser meu grande exemplo de vida.

À Professora Michèle Oberson de Souza pela oportunidade, excelente orientação, por sua disponibilidade sempre que necessário e amizade em todos os momentos.

Ao Professor Roberto Fernando de Souza pela co-orientação, confiança e por todo aprendizado.

À Professora Katia Bernardo Gusmão pela amizade e ajuda sempre que necessária.

Ao Professor Marcelo Priebe Gil e à Márcia Miranda pela participação na banca do exame de qualificação.

Ao Instituto de Química da UFRGS.

À CAPES pelo suporte financeiro à pesquisa.

À Mariana pela ajuda, dedicação e por todos os momentos que estivemos juntos, sejam no estudo ou no lazer.

Aos colegas, companheiros de pesquisa e grandes amigos que ganhei no Laboratório de Reatividade e Catálise – K-110.

Aos fiéis companheiros de futebol, festas, churrascos e tantas idas ao Olímpico.

A todas as pessoas e amigos que me acompanharam durante esse período apoiando e contribuindo para o desenvolvimento desse trabalho.

ÍNDICE GERAL

BANCA EXAMINADORA.....	I
AGRADECIMENTOS.....	II
ÍNDICE DE FIGURAS.....	V
ÍNDICE DE ESQUEMAS.....	VII
ÍNDICE DE TABELAS.....	VIII
LISTA DE ABREVIACÕES.....	IX
RESUMO.....	X
ABSTRACT.....	XI
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 POLIETILENO	3
2.1.1 Classificação dos Polietilenos	3
2.1.2 Polietileno Linear de Baixa Densidade	5
2.2 OLIGOMERIZAÇÃO DO ETENO	6
2.3 POLIMERIZAÇÃO DO ETENO.....	9
2.3.1 Tipos de Catalisadores.....	9
2.3.2 Catalisadores Metalocênicos	10
2.4 SISTEMAS BINÁRIOS PARA PRODUÇÃO DE POLIETILENO	13
3 OBJETIVOS	21
3.1 OBJETIVO GERAL DO PROJETO.....	21
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
4 PARTE EXPERIMENTAL	23
4.1 SÍNTESE DO COMPLEXO NIP [^] O	24
4.1.1 Síntese da Bromoacetofenona (PhCOCH ₂ Br).....	25
4.1.2 Síntese do Brometo de Fenaciltrifenilfosfônio ([Ph ₃ PCH ₂ C(O)Ph]Br)	25
4.1.3 Síntese do Benzoilmetilnortrifenilfosfina (Ph ₃ PCHC(O)Ph).....	26
4.1.4 Síntese do NiCl ₂ (py) ₄	26
4.1.5 Síntese do Ni(COD) ₂	26

4.1.6	Síntese do Complexo NiP ⁰ - [Ni(Ph ₂ PCHCOPh)(Ph)(PPh ₃)]	27
4.2	EQUIPAMENTOS E CONDIÇÕES DE ANÁLISES	27
4.2.1	Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	27
4.2.2	Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (IV)	28
4.2.3	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	29
4.2.4	Viscosidade	29
4.2.5	Cromatografia em fase gasosa (CG)	31
4.3	TESTES CATALÍTICOS	32
4.3.1	Reações de oligomerização	33
4.3.2	Reações de polimerização	34
4.3.3	Reações de Copolimerização	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS SINTETIZADOS	36
5.1.1	Bromoacetofenona (PhCOCH ₂ Br)	36
5.1.2	Brometo de Fenaciltrifenilfosfônio ([Ph ₃ PCH ₂ C(O)Ph]Br)	37
5.1.3	Benzoilmetilenotrifenilfosfina (Ph ₃ PCHC(O)Ph)	37
5.1.4	Complexo NiP ⁰ - [Ni(Ph ₂ PCHCOPh)(Ph)(PPh ₃)]	38
5.2	TESTES CATALÍTICOS	39
5.2.1	Reação de Oligomerização	39
5.2.2	Reação de Polimerização	42
5.2.3	Reação de Copolimerização	43
5.2.3.1	Reações Teste	43
5.2.3.2	Reação de Copolimerização Referência	44
5.2.3.3	Reações de Copolimerização	49
5.2.3.4	Composição dos oligômeros nas reações de copolimerização	54
6	CONCLUSÃO	60
7	PERSPECTIVAS	62
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estruturas da cadeia polimérica do PEAD, PELBD e PEBD.....	6
Figura 2. Estrutura molecular para um catalisador do tipo SHOP.	7
Figura 3. Estrutura básica dos complexos metallocênicos	11
Figura 4. Estrutura do complexo $Ti(O-iPr)_4$, utilizado para dimerização do eteno.....	14
Figura 5. Estrutura básica dos catalisadores estudados por Starzewski.	15
Figura 6. Estrutura dos complexos estudados por Barnhart.	16
Figura 7. Estrutura do precursor catalítico de ferro e dos <i>ansa</i> -zirconocenos.	17
Figura 8. Estrutura do precursor catalítico $Tp^{Ms}NiCl$	19
Figura 9. Estrutura do precursor catalítico de zircônio estudado por Yang.	20
Figura 10. Arranjo para a determinação da viscosidade de líquidos: (V) – viscosímetro de Ostwald; (T) – termômetro; (A) – agitador.	31
Figura 11. Reator de vidro utilizado para reações de oligomerização.....	32
Figura 12. Reator de aço inoxidável utilizado para reações de polimerização e copolimerização.....	33
Figura 13. Reator de aço inoxidável, utilizado para as reações de polimerização e copolimerização, com a ampola de adição.	35
Figura 14. Estrutura da Bromoacetofenona.	36
Figura 15. Estrutura do Brometo de Fenaciltrifenilfosfônio.	37
Figura 16. Estrutura do Benzoilmetileno-trifenilfosfina.....	38
Figura 17. Estrutura do Complexo NiP^O	39
Figura 18. Cromatograma dos produtos da reação de oligomerização de eteno obtidos presença do catalisador NiP^O	40
Figura 19. Comparação entre as curvas de DSC obtidas para os diferentes polímeros sintetizados.....	46
Figura 20. Espectro de RMN- ^{13}C do copolímero sintetizado.....	47
Figura 21. Diferentes curvas de DSC para os polietilenos sintetizados.	50
Figura 22. Curva de DSC detalhada da reação de copolimerização efetuada a 2 bar. ...	51
Figura 23. Relação entre o grau de cristalinidade e a viscosidade dos polímeros sintetizados.	53
Figura 24. Comparação entre os cromatogramas da reação 11 antes (a) e após (b) a copolimerização.	56

Figura 25. Gráficos demonstrando as alterações nas proporções dos oligômeros nas frações C ₄ (a) e C ₆ (b) antes e após a etapa de polimerização.....	57
Figura 26. Cromatograma após a realização da reação de copolimerização simultânea.....	58

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Reações do Processo SHOP.....	8
Esquema 2. Obtenção de PELDB por copolimerização de eteno e α -olefinas empregando uma espécie catalítica.	12
Esquema 3. Obtenção de PELBD através de um sistema dual empregando duas espécies catalíticas.	13
Esquema 4. Produção de PELBD utilizando o sistema binário proposto por Bazan.....	18
Esquema 5. Sequência de reações para a síntese do complexo NiP [^] O.....	24
Esquema 6. Sequência de reações para síntese do ligante Ph ₃ PCHC(O)Ph.....	25
Esquema 7. Mecanismo para reação de oligomerização utilizando um catalisador do tipo NiP [^] O.....	41
Esquema 8. Esquema de mecanismo para reação de polimerização utilizando um catalisador metalocênico.....	43
Esquema 9. Mecanismo proposto para reação de copolimerização utilizando os catalisadores NiP [^] O e Cp ₂ ZrCl ₂ em um sistema dual.....	48

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Politetilenos e suas principais características	4
Tabela 2. Comparação entre os sistemas catalíticos Ziegler-Natta e metallocênicos.....	12
Tabela 3. Reagentes utilizados e procedimento para purificação.....	23
Tabela 4. Modelo de expressões utilizadas para os cálculos de seletividade e atividade dos oligômeros.	34
Tabela 5. Efeito da quantidade do catalisador NiP [^] O sobre o desempenho do sistema na reação de oligomerização do eteno em termos de frequência de rotação (F.R.) e seletividades.....	40
Tabela 6. Avaliação da variação da temperatura (T) e da pressão (P) para as reações de polimerização de eteno catalisadas por Cp ₂ ZrCl ₂ em termos de produtividade.	42
Tabela 7. Avaliação da interdependência entre catalisador de oligomerização NiP [^] O e de polimerização Cp ₂ ZrCl ₂ e o cocatalisador de polimerização MAO.....	44
Tabela 8. Valores de temperaturas de fusão cristalina (T _m) e graus de cristalinidade (χ _c) para os diferentes polímeros sintetizados	45
Tabela 9. Distribuição das ramificações dos copolímeros obtidas por RMN- ¹³ C.....	47
Tabela 10. Avaliação da variação da pressão de eteno nas propriedades catalíticas dos catalisadores de oligomerização e polimerização, assim como na temperatura de fusão cristalina (T _m), cristalinidade (χ _c) e viscosidades dos polímeros ([η]).	49
Tabela 11. Composição dos oligômeros antes e após a reação de copolimerização.	54
Tabela 12. Composição dos oligômeros após a reação de copolimerização simultânea.....	58

LISTA DE ABREVIACOES

PE – polietileno

PELDB - polietileno linear de baixa densidade

PEAD - polietileno da alta densidade

PEBD – polietileno de baixa densidade

SHOP – Shell Higher Olefins Process

NiP^o – complexo [Ni(Ph₂PCHCOPh)(Ph)(PPh₃)]

MAO – metilaluminoxano

DSC – calorimetria diferencial de varredura

T_m – temperatura de fusão cristalina

χ_c – grau de cristalinidade

RMN – ressonância magnética nuclear

IV - espectroscopia vibracional na região do infravermelho

MEV- microscopia eletrônica de varredura

CG - cromatografia em fase gasosa

RESUMO

Neste estudo foi utilizado um sistema catalítico binário composto pelo complexo $[\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{PCHCOPh})(\text{Ph})(\text{PPh}_3)]$ ($\text{NiP}^{\wedge}\text{O}$) e pelo sistema Cp_2ZrCl_2 / metilaluminoxano (MAO), conhecidos como catalisadores de oligomerização e polimerização de eteno, respectivamente, os quais foram utilizados em conjunto para a síntese do PELBD através de uma polimerização *in situ*. As análises por cromatografia gasosa (GC) das amostras extraídas antes e após a polimerização e as propriedades térmicas (temperatura de fusão (T_m) e grau de cristalinidade (χ_c)) e viscosidade intrínseca ($[\eta]$) dos copolímeros obtidos mostram a inserção das alfa-olefinas, produzidas pela oligomerização, na cadeia do polietileno produzido. Variações na concentração de alfa-olefinas e na pressão de eteno durante a fase de polimerização levam a mudanças no grau de ramificação. Os copolímeros sintetizados apresentaram χ_c e T_m nas faixas de 25,8 a 65,2 % e 114 a 132 °C, respectivamente. Os resultados experimentais mostram a versatilidade do sistema catalítico dual, uma vez que apenas o complexo Cp_2ZrCl_2 requer a adição de um cocatalisador.

ABSTRACT

In this study we used a binary catalytic system composed of $[\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{PCHCOPh})(\text{Ph})(\text{PPh}_3)]$ ($\text{NiP}^{\wedge}\text{O}$) and Cp_2ZrCl_2 / methylaluminoxane (MAO), well known as ethylene oligomerization and polymerization catalysts, respectively, which were used together to synthesize LLDPE by *in situ* polymerization. The gas chromatography analysis (GC) of solution samples extracted before and after polymerization and thermal properties (melting temperature (T_m) and degree of crystallinity (χ_c)) and intrinsic viscosity ($[\eta]$) of copolymers show the insertion of α -olefins produced by oligomerization into the polyethylene chain. Variations in α -olefin concentration and ethylene pressure during the polymerization stage lead to changes in the degree of branching. Copolymers were synthesized with χ_c and T_m in the 25.8 – 65.2 % and 114 - 132 °C ranges, respectively. Experimental results show the versatility of the dual-function catalytic system, as only Cp_2ZrCl_2 requires the addition of a co-catalyst.

1 INTRODUÇÃO

A necessidade da produção de polímeros para serem utilizados pelos seres humanos cresce progressivamente ao longo dos dois últimos séculos [1]. Essas necessidades correspondem desde os polímeros utilizados em grande escala até aqueles destinados a aplicações específicas.

O termo “polímero” vem do grego, no qual “poli” significa “muitas” e “mero” significa “partes” ou “unidades”. Assim, “polímeros” se tornou um termo genérico, que engloba moléculas de comprimento não especificado. Literalmente, qualquer molécula com algumas unidades monoméricas pode ser chamada de polímero. Entretanto, essa expressão é geralmente aceita como significando uma molécula grande, de tamanho tal que as propriedades associadas às moléculas de cadeia longa tenham se tornado evidentes [2].

As poliolefinas, obtidas por processos catalíticos de polimerização de olefinas de baixa massa molecular, são os polímeros com maior volume de produção industrial na atualidade. Dentre essas, o polietileno linear de baixa densidade (PELBD) se destaca devido às suas propriedades mecânicas e reológicas, que facilitam sua processabilidade, e devido às suas propriedades óticas diferenciadas em relação aos demais polietilenos. Essas propriedades são decorrentes da presença de quantidades controladas de pequenas ramificações inseridas na cadeia que constituem o esqueleto do polietileno [3].

As ramificações presentes no PELBD são obtidas por uma reação de copolimerização que, industrialmente, é efetuada em um reator alimentado simultaneamente por eteno e por α -olefina(s), como 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno. As α -olefinas utilizadas como comonômeros costumam ser obtidas a partir da destilação das respectivas frações oriundas do refino do petróleo ou por processos de oligomerização de eteno [4].

Nesse projeto de pesquisa, estamos interessados na síntese controlada *in-situ* desses oligômeros (comonômeros), a partir do eteno, realizada junto à síntese do PELBD por copolimerização, correspondendo ao que se costuma chamar de um processo dual. Tal alternativa tecnológica pode trazer significativo ganho econômico, ao evitar o uso de comonômero adicionado, além de aportar flexibilidade na modificação

das propriedades do material polimérico e facilidade de desenvolvimento na produção desses polímeros especiais de alto valor agregado.

Assim, a seguir, é apresentada uma revisão bibliográfica sobre os sistemas catalíticos de oligomerização e polimerização com particular destaque para os sistemas do tipo dual, na sequência, são apresentados os objetivos dessa pesquisa, seguidos por uma descrição da parte experimental, todos esses, elementos que servem para a interpretação dos resultados e para a discussão dos mesmos. Esse manuscrito, na sua parte final, apresenta as conclusões e perspectivas de trabalhos futuros oriundos da pesquisa realizada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLIETILENO

O polietileno (PE) é um dos materiais plásticos mais produzidos na indústria [5]. O PE é um termoplástico, parcialmente cristalino e flexível. Sua fácil processabilidade, aliada ao seu custo reduzido de produção, faz com que esse material possa ser utilizado em numerosas aplicações, como filmes para embalagens, envases moldados mediante sopro (garrafas), artigos moldados por injeção (peças de automóveis), artigos extrusados (tubos, cabos), entre outras, tendo se tornado uma “commodity” com ampla utilização. Em condições normais, os polímeros etilênicos não são tóxicos, podendo inclusive ser usados em contato com produtos alimentícios e farmacêuticos.

Atualmente, os polietilenos costumam ser divididos em PE lineares e PE ramificados, sendo classificados, portanto, quanto a presença de ramificações e suas densidades. Em seguida, será apresentada essa classificação [6,7,8,9].

2.1.1 Classificação dos Polietilenos

➤ *Polietileno de Alta Densidade (PEAD)*: é um polietileno linear e altamente cristalino, como consequência, apresenta rigidez e resistência. É produzido empregando catalisadores do tipo Ziegler-Natta (um complexo de Zr ou Ti, na presença de um composto alquilalumínio), ou através do processo Phillips (catalisador a base de óxido de Cr suportado em SiO₂ ou Al₂O₃) ou ainda pelo processo da Standard Oil of Indiana (óxido de Ni suportado em carvão). Suas principais aplicações são na fabricação de tubos, baldes, caixa d'água, etc.

➤ *Polietileno de Baixa Densidade (PEBD)*: apresenta uma estrutura molecular ramificada, com muitas cadeias laterais, incluindo até mesmo ramificações em ramificações, resultando em um PE parcialmente cristalino que apresenta alta flexibilidade e resistência ao impacto. É produzido através de polimerização radicalar.

Entre suas aplicações destaca-se a fabricação de filmes elásticos, utilidades domésticas, revestimento de fios, etc.

➤ *Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD)*: apresenta ramificações laterais curtas distribuídas mais ou menos uniformemente ao longo da cadeia principal. Com isso, apresenta características intermediárias em relação às do PEAD e PEBD. Esse PE é muito utilizado em filmes industriais mais resistentes e apresenta elevada capacidade de selagem a quente.

➤ *Polietileno de Ultra Baixa Densidade (PEUBD)*: apresenta ramificações longas, devido à incorporação de olefinas, como o 1-octeno, na cadeia polietilênica, através do uso de um catalisador metalocênico. O principal uso desses PE é como resina modificadora. A adição do PEUBD aos polietilenos ou polipropilenos melhora a resistência ao impacto, a flexibilidade e a resistência ao rasgamento desses polímeros.

➤ *Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM)*: apresenta longas cadeias lineares sem ramificações, sendo um PE com alta densidade que apresenta alta resistência química e à abrasão. É produzido através de catalisadores do tipo Ziegler-Natta. Devido às suas propriedades, é muito utilizado em revestimentos, na fabricação de artigos esportivos, ortopédicos, cirúrgicos e materiais utilizados em blindagem balística.

A Tabela 1 apresenta, de forma resumida, as principais características dos PE descritos anteriormente.

Tabela 1. Politetilenos e suas principais características [7,10]

Tipos de PE	T _m (°C)	χ _c (%)	M _w	Densidade (g/cm ³)
PEAD	> 130	70-95	~ 200.000	0,94-0,97
PEBD	110-115	50-70	~ 50.000	0,91-0,92
PELBD	120-130	variável	variável	0,92-0,94
PEUBD	119-123	variável	variável	0,88-0,91
PEUAPM	~ 135	~ 90	3 x10 ⁶	0,93-0,96

2.1.2 Polietileno Linear de Baixa Densidade

O PELBD é um polietileno linear que apresenta ramificações laterais curtas e uniformes ao longo de sua cadeia. Essas ramificações conferem a esse PE características intermediárias às do polietileno de baixa densidade (PEBD) e ao polietileno de alta densidade (PEAD).

A principal diferença entre o PEBD e o PELBD está no tamanho das ramificações da cadeia principal, no primeiro, as ramificações longas são muito abundantes, enquanto que no segundo, são insignificantes. Como consequência do baixo teor de ramificações curtas e da ausência de ramificações longas, o PELBD é mais cristalino. Por cristalizar em lamelas mais ordenadas que o PEBD, o PELBD apresenta maior temperatura de fusão cristalina e melhores propriedades mecânicas, como maior resistência à ruptura e à tração [11].

Em relação ao PEAD, a presença de ramificações no PELBD diminui a temperatura de fusão cristalina e a cristalinidade do polímero, sendo o material formado menos brilhante e mais fácil de ser moldado. Conforme aumenta-se o teor de ramificações, maior é a resistência ao impacto.

Dessa forma, a quantidade controlada de ramificações curtas na cadeia do polietileno não serve apenas para um melhor desempenho em sua processabilidade, mas também introduz propriedades adicionais favoráveis a esse material.

O PELBD é produzido comercialmente através da incorporação de uma α -olefina na cadeia do polímero em crescimento através de uma reação de copolimerização do eteno com α -olefinas, tais como propeno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, as quais costumam ser obtidas por processos como a destilação das respectivas frações oriundas do refino do petróleo ou por processos de oligomerização de eteno.

O PELBD é amplamente empregado na fabricação de sacos, folhas e embalagens plásticas mais resistentes, tampas, tubos flexíveis, revestimento de fios, artigos farmacêuticos, entre outras aplicações.

A Figura 1 apresenta as diferenças entre as estruturas do esqueleto da cadeia polimérica do PELBD em relação ao PEAD e PEBD.

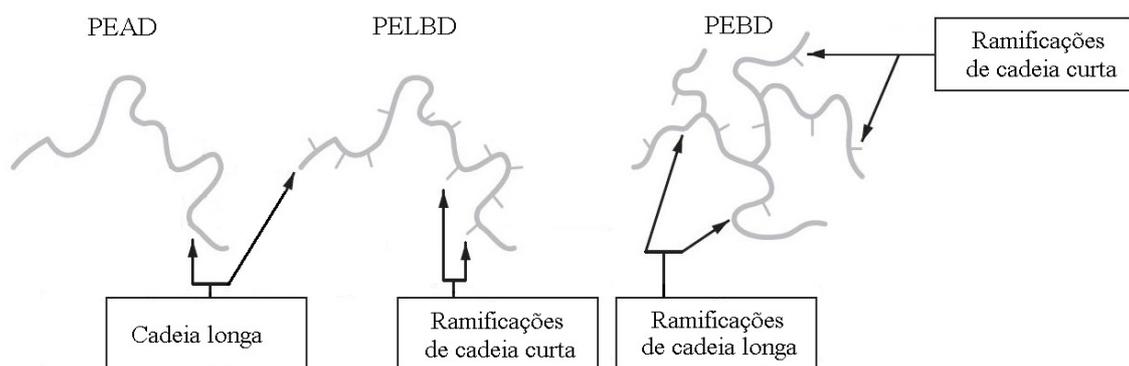


Figura 1. Estruturas da cadeia polimérica do PEAD, PELBD e PEBD [adaptado da referência 7].

2.2 OLIGOMERIZAÇÃO DO ETENO

A principal forma de se obter produtos por meio de reações de oligomerização envolve processos catalíticos [12], empregando compostos de metais de transição capazes de induzir a formação de ligações carbono-carbono. Produtos obtidos a partir de eteno, na faixa C_4 a C_8 , são amplamente empregados como comonômeros em reações de polimerização, com o objetivo de se obter polietilenos lineares de baixa densidade. Produtos que se situam na faixa C_8 a C_{12} também têm aplicação para a preparação de plastificantes. Produtos na faixa C_{12} a C_{16} têm emprego na produção de detergentes, enquanto produtos mais pesados, C_{30} a C_{40} , são empregados como óleos lubrificantes. O processo SHOP (Shell Higher Olefins Process), desenvolvido em 1977 pela Shell, é um dos processos industriais de oligomerização mais conhecidos, que emprega eteno como substrato em reações de oligomerização, visando à produção de olefinas lineares superiores.

Uma variedade de complexos quelatos de níquel apresentam-se muito ativos na oligomerização do eteno com excelente seletividade para olefinas lineares terminais [13]. Os exemplos mais conhecidos são os complexos níquel-P[^]O desenvolvidos por Keim e utilizados pela Shell no processo SHOP. Essa família de catalisadores, usualmente chamadas do tipo SHOP, são complexos organometálicos de níquel, representados comumente por NiP[^]O, por ter um ligante bidentado ligado ao níquel por um átomo de fósforo e um átomo de oxigênio [14,15]. Uma estrutura molecular dessa família de complexos está apresentada na Figura 2.

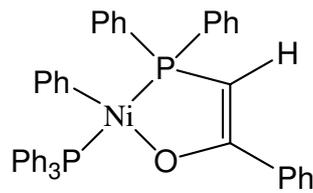
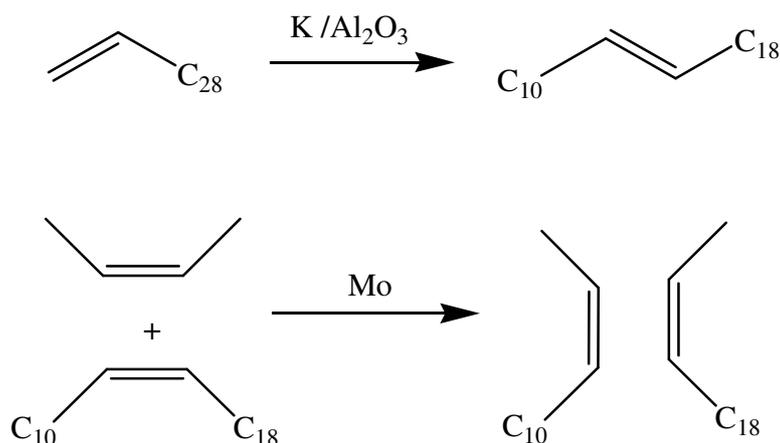


Figura 2. Estrutura molecular para um catalisador do tipo SHOP.

Devido ao fato de que os catalisadores do tipo SHOP produzem uma ampla gama de olefinas, indo desde as baixas massas moleculares até massas moleculares elevadas, existe a necessidade de acoplar a esse processo reações de isomerização e metátese, diminuindo a quantidade de oligômeros leves e pesados obtidos e maximizando o aproveitamento em termos de produtos com elevado valor agregado. O processo é composto de três etapas reacionais.

Na primeira, o eteno é oligomerizado em presença de um catalisador homogêneo do tipo níquel-P[^]O, gerando uma mistura de olefinas lineares na faixa C₄-C₄₀. Na segunda etapa, com o uso de um catalisador de potássio suportado em alumina ocorre isomerização da posição da dupla ligação das cadeias das olefinas das frações inferiores a C₁₀ e superiores a C₂₀, anteriormente separadas, após a primeira etapa, gerando uma mistura em equilíbrio de alcenos internos. Na última etapa, essas olefinas internas sofrem a reação de metátese catalisada por um composto de molibdênio. Essa reação, aplicada ao conjunto de olefinas internas obtidas pela etapa de isomerização, permite aumentar a seletividade do processo de formação de olefinas na faixa C₁₀-C₂₀ [16]. O Esquema 1 apresenta as reações para a segunda e terceira etapa do processo SHOP.



Esquema 1. Reações do Processo SHOP [16].

Estudos conduzidos no Laboratório de Reatividade e Catálise [17] mostraram que os catalisadores de níquel contendo ligantes P[^]O, como aqueles utilizados no processo SHOP (Shell High Olefins Process), normalmente utilizados em condições operacionais como 70-140 bar e 80-120 °C, gerando olefinas lineares na faixa C₄-C₄₀, também podem ser utilizados na oligomerização do eteno em condições mais amenas de pressão e temperatura (pressão entre 5 e 30 bar e temperatura entre 30 e 70 °C), permitindo a obtenção de α -olefinas lineares de menor peso molecular (C₄ a C₂₀).

A distribuição de produtos da oligomerização obtida é do tipo Shulz-Flory, e pode ser alterada através da modificação da pressão e da temperatura do meio reacional, assim como pela presença de fosfinas na esfera de coordenação do centro metálico da espécie ativa [17]. Os ligantes do tipo P[^]O controlam tanto a atividade quanto a seletividade do sistema catalítico.

Os catalisadores do tipo SHOP apresentam um atrativo já que levam à síntese seletiva de α -olefinas e, sobretudo, porque o sistema é suscetível ao controle da distribuição de massa molar desses produtos, principalmente quando se deseja obter olefinas para serem empregadas como comonômeros na polimerização junto com eteno.

2.3 POLIMERIZAÇÃO DO ETENO

2.3.1 Tipos de Catalisadores

A descoberta de novos catalisadores ativos para polimerização de olefinas tem sido crucial para a síntese de novos polímeros. O grande desenvolvimento apresentado pelas poliolefinas é resultado de um grande aperfeiçoamento alcançado pelos diferentes sistemas catalíticos. Um número sempre crescente desses catalisadores tem sido estudado obtendo-se combinações de compostos que apresentam alta atividade e versatilidade.

A primeira grande descoberta no campo da catálise de polímeros foi na década de 50, quando Karl Ziegler e colaboradores descobriram acidentalmente que haletos de metal de transição, como $TiCl_4$, associados a compostos do tipo alquil alumínio (AlR_3) poderiam polimerizar eteno em condições mais suaves de pressão e temperatura [18]. O passo seguinte foi dado por Giulio Natta, que mostrou que esse mesmo catalisador, assim como, catalisadores contendo cloretos de metais de transição de mais baixo número de oxidação, como o $TiCl_3$, eram capazes de polimerizar α -olefinas [19].

Com base no fato de que o $TiCl_3$ atuava como suporte para sítios ativos e que a maioria desses sítios permanece inacessível no interior do cristal, veio à tona a idéia de fixar o composto de metal de transição sobre materiais inertes com elevada área superficial. Assim, surgiram os catalisadores suportados, ou seja, compostos de metais de transição foram fixadas em diversos materiais a fim de aumentar a atividade catalítica. O maior exemplo da época foi a introdução do cloreto de magnésio ($MgCl_2$) como suporte para os sistemas catalíticos baseados no $TiCl_4$, os quais exibiram atividades muito maiores do que os catalisadores originais descritos por Ziegler [20].

Após essas descobertas, as pesquisas, tanto no estudo de novos sistemas catalíticos quanto na produção de novos polímeros à base de olefinas e diolefinas, evoluíram rapidamente. Dessa forma, os novos sistemas catalíticos, encontrados na época, foram denominados de catalisadores Ziegler-Natta [21].

Na década de 60, foram aperfeiçoados os processos de polimerização já existentes e obtidos polímeros que apresentavam propriedades adequadas para aplicações específicas. Simultaneamente aos catalisadores Ziegler-Natta, dois outros sistemas catalíticos, a base de metais de transição, foram desenvolvidos pela Phillips

Petroleum e Standard Oil, consistindo de óxidos de cromo, níquel, molibdênio e vanádio fixados sobre suportes de sílica, alumina, carvão e outros materiais [22]. Esses caracterizaram-se por utilizar pressões e temperaturas menores que aquelas praticadas com os sistemas não suportados, sendo que as propriedades finais dos polímeros obtidos eram comparáveis às dos materiais produzidos com o catalisador Ziegler.

Entretanto, no caso dos catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos, o centro metálico ativo está localizado em poros com tamanhos e geometrias diversas ocasionando a produção de poliolefinas com uma larga distribuição de peso molecular e distribuição de incorporação de comonômeros pouco uniforme. Essas desvantagens foram solucionadas com o surgimento de uma nova geração de catalisadores denominados metallocenos [23].

2.3.2 Catalisadores Metalocênicos

A estrutura dos metallocenos, também chamados de compostos “sanduíches”, nos quais um átomo de metal está situado entre dois anéis aromáticos, foi determinada a partir do ferroceno, por Ernest O. Fischer e Geoffrey Wilkinson em 1952 [24].

O primeiro catalisador metalocênico, Cp_2TiCl_2/AlR_2Cl (Cp = Ciclopentadienil), ativo na polimerização do eteno foi desenvolvido por Breslow e Newburg em 1957 [25]. O catalisador tem como espécie ativa um complexo de titânio tetravalente e não polimeriza α -olefinas maiores.

Sinn e colaboradores investigaram o complexo dicloreto bis(ciclopentadienil) zircônio IV (Cp_2ZrCl_2) para polimerização do eteno [26]. Esse catalisador possui baixa atividade quando utiliza-se alquilalumínio comum como cocatalisador e, portanto, suas aplicações foram limitadas.

Os catalisadores metalocênicos ganharam destaque quando, em 1976, Kaminsky e colaboradores observaram altíssima produtividade para a polimerização do eteno associando o catalisador Cp_2ZrCl_2 com metilaluminoxano (MAO). Surgiram, então, os catalisadores denominados Kaminsky-Sinn [27,28]. Esses novos catalisadores apresentaram atividades catalíticas aumentadas em várias ordens de grandeza quando comparados aos sistemas catalíticos conhecidos. O metilaluminoxano é um oligômero preparado através da hidrólise controlada do trimetilalumínio (TMA).

Os catalisadores metalocênicos apresentam um único sítio ativo e, por isso, produzem polímeros com mais de 99,5 % de estereorregularidade e com distribuições

de pesos moleculares estreitas [23]. Dessa forma, a natureza homogênea e bem definida dos metallocenos ajudou a elucidar a relação entre a estrutura do catalisador e a microestrutura do polímero resultante. Essas descobertas impulsionaram numerosas pesquisas acadêmicas e industriais a produzir esses catalisadores altamente ativos com diferenciadas estruturas e, conseqüentemente, a se obter polímeros diferenciados [29].

A Figura 3 apresenta a estrutura desses catalisadores mostrando sua grande versatilidade. A estrutura básica de um metalloceno é composta por um metal de transição M (geralmente Zr, Hf ou Ti) ligado a dois anéis aromáticos que podem estar ligados ou não por uma ponte B (*ansa* metallocenos). Os ligantes (L) do metal podem ser os mesmos (ciclopentadienila - Cp, indenila - Ind ou fluorenila - Flu) ou não. Substituições em determinadas posições dos ligantes (R) podem ocorrer, alterando significativamente as características do complexo [30].

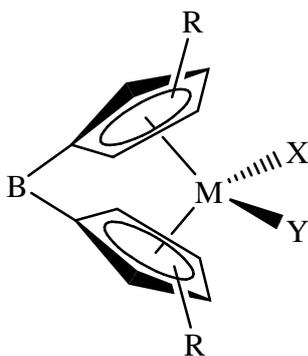


Figura 3. Estrutura básica dos complexos metallocênicos [30].

Os catalisadores metallocênicos também têm sido amplamente empregados na copolimerização de olefinas. Esses catalisadores baseados na combinação de metallocenos com MAO foram estudados de forma mais profunda por Wang e colaboradores e Quijada e colaboradores para copolimerização de eteno com α -olefinas [31]. Esses estudos mostraram que tais sistemas são ativos nas reações de copolimerização, sendo que os principais fatores que motivam o grande interesse nessas pesquisas são a alta produtividade e uma melhor distribuição dos comonômeros.

O fato mais importante, do ponto de vista industrial, é que os catalisadores metallocênicos são mais eficientes para inserir, isto é, copolimerizar, α -olefinas durante a reação de polimerização do eteno. Comparativamente aos seus homólogos do tipo

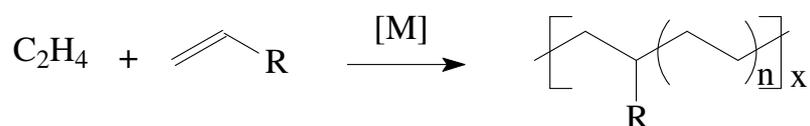
Ziegler-Natta, eles necessitam de uma menor quantidade de α -olefinas no meio reacional para alcançar densidades equivalentes. A Dow Chemical e a Exxon foram os primeiros produtores a lançarem no mercado linhas novas de copolímeros etilênicos produzidos com sistemas metalocênicos [32].

A grande vantagem desses catalisadores está na capacidade de atuarem no controle da microestrutura do polímero obtido, em especial com relação à distribuição de peso molecular e à incorporação de comonômeros para a produção de copolímeros. A Tabela 2 apresenta uma comparação entre os sistemas catalíticos Ziegler-Natta e metalocênicos.

Tabela 2. Comparação entre os sistemas catalíticos Ziegler-Natta e metalocênicos.

Características	Ziegler-Natta	Metaloceno
Sítios ativos	Diferentes	Idênticos
Sistema catalítico	Comumente heterogêneo	Comumente homogêneo
Cocatalisador	Alquilalumínio	MAO
Distribuição de peso molecular	Larga	Estreita
Distribuição de comonômero	Não uniforme	Uniforme

O PELBD é mais comumente produzido através da copolimerização do eteno com uma α -olefina utilizando um catalisador metálico [33].



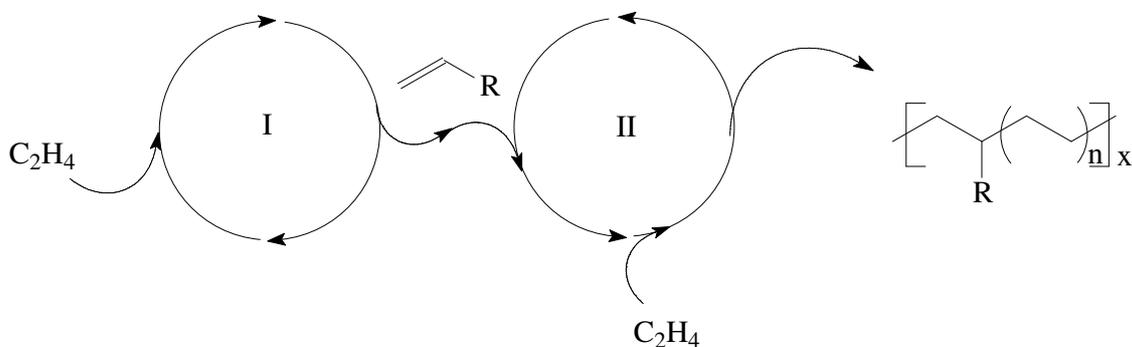
Esquema 2. Obtenção de PELDB por copolimerização de eteno e α -olefinas empregando uma espécie catalítica.

O eteno é o monômero que está na base da formação da cadeia polimérica linear, enquanto que as ramificações são formadas pela incorporação das α -olefinas nessa mesma cadeia em crescimento. A escolha do comonômero a ser utilizado baseia-se nas propriedades desejadas para o polímero que se deseja obter.

Os processos assim realizados são classificados como “um catalisador - duas olefinas”, em oposição aos processos “dual” ou “Tandem” ou “binários”, que serão apresentados a seguir, que são classificados como “dois catalisadores – uma olefina”.

2.4 SISTEMAS BINÁRIOS PARA PRODUÇÃO DE POLIETILENO

Uma das principais limitações do atual processo para produção de PELBD, “um catalisador - duas olefinas”, é o elevado custo das α -olefinas utilizadas como comonômeros [34]. Por essa razão, processos alternativos têm recebido cada vez mais atenção, processos que utilizam duas espécies catalíticas e apenas um monômero, diferentemente dos processos clássicos de copolimerização que empregam um catalisador e dois monômeros (Esquema 2). Esses processos, conhecidos como “binários” utilizam um catalisador que produz, *in situ*, alcenos terminais e um segundo catalisador que polimeriza o eteno incorporando os alcenos terminais, produzidos anteriormente, durante o crescimento da cadeia polimérica. O Esquema 3 apresenta um esquema genérico do mecanismo para esse tipo de reação [33].



Esquema 3. Obtenção de PELBD através de um sistema dual empregando duas espécies catalíticas.

A etapa I, durante a qual o catalisador tem a função de oligomerizar o eteno gerando α -olefinas (Esquema 3, ciclo I), é muito importante, pois através dela pode-se controlar a natureza da olefina produzida, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, por exemplo, e consequentemente as propriedades do polímero que se deseja obter. O segundo catalisador (Esquema 3, ciclo II) é responsável pela polimerização do eteno com a incorporação das α -olefinas durante o crescimento da cadeia polimérica.

Alguns cuidados devem ser tomados para se ter sucesso nesses tipos de sistemas, ressaltando-se que a condição mais importante, obviamente, é a compatibilidade entre os catalisadores, ou seja, que as espécies catalíticas não interfiram entre si durante a reação. Outro fator importante está no equilíbrio entre as reatividades dos sítios ativos, de tal maneira que o produto de um ciclo não oprima toda a sequência do sistema. Similarmente, se a atividade de um catalisador for muito baixa, o catalisador subsequente terá pouco substrato, essa condição pode resultar em reações indesejáveis ou desativação do catalisador [33].

Nesse ponto é conveniente destacar a dificuldade oriunda da complexidade das condições a serem escolhidas e encontradas para que os dois processos se desenvolvam concomitantemente e com eficiência tal que se obtenha poliolefinas com as propriedades desejadas.

Uma vez que esse trabalho consiste no desenvolvimento de um sistema binário onde um catalisador é responsável pela oligomerização e outro pela copolimeirização, a presente revisão bibliográfica abordará sistemas já estudados semelhantes a esse. Sistemas binários que visam a obtenção de polietileno através de dois catalisadores de polimerização [30,34] não serão abordados.

Em 1984, Beach e Kissin reportaram um dos primeiros sistemas catalíticos binários para produção de PELBD [35,36]. Nesses estudos, eles utilizaram uma mistura de tetraisopropóxido de titânio ($\text{Ti}(\text{O-iPr})_4$) (Figura 4) e trietilalumínio para produção de 1-buteno com excelente atividade e seletividade. Para formar o par do sistema binário foram estudados quatro catalisadores de polimerização: $\delta\text{-TiCl}_3\cdot 0,33\text{AlCl}_3$, $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ suportado em polietileno, $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ suportado em anisato de etila e oxiclreto de vanádio (VOCl_3). Todos os catalisadores foram ativos na copolimerização do eteno e 1-buteno.

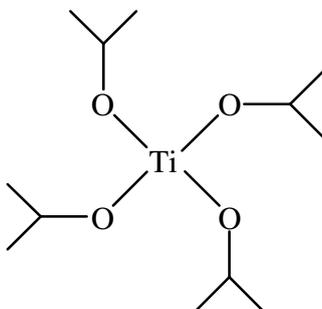


Figura 4. Estrutura do complexo $\text{Ti}(\text{O-iPr})_4$, utilizado para dimerização do eteno.

Um diferente sistema catalítico binário foi patenteado pela Philips Petroleum [37,38], no qual um composto de cromo, como trióxido de cromo (CrO_3), foi suportado sobre um óxido inorgânico (usualmente sílica) e reduzido para agir como um componente de polimerização. Adicionaram-se pequenas quantidades de trialquilalumínio ou haleto de alquilalumínio para ajustar a atividade da polimerização. A adição de pirrol alterou a reatividade de alguns sítios do cromo, gerando um composto ativo para a reação de oligomerização de eteno. Então, os oligômeros são copolimerizados com eteno pelos sítios de cromo não modificados. Dessa maneira, a quantidade de ramificações dos polímeros pode ser ajustada pela mudança na razão molar $[\text{cromo}]/[\text{pirrol}]$.

Em 1988, Benham e colaboradores [39], utilizando uma estratégia similar de reação, reduziram parcialmente um catalisador de óxido de cromo (VI) suportado em sílica através de uma espécie organocromo, originando octaquís(μ -trimetilsililmetil) cromo IV ($\text{Cr}_4(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_8$) para produzir uma mistura de catalisadores suportados. Observaram que essa combinação de catalisadores era capaz de produzir um polietileno ramificado, e que o grau de ramificação poderia ser alterado com o acréscimo de ($\text{Cr}_4(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_8$), o qual é responsável pela formação das α -olefinas.

Starzewski e colaboradores da Bayer [40] demonstraram que complexos quelados de níquel com ligantes de oxigênio e fósforo (Figura 5), os quais oligomerizam o eteno, podem ser utilizados em conjunto com um catalisador de cromo(II)/sílica em um sistema dual para obtenção de copolímeros etilênicos. Os autores observaram que, em altas concentrações de níquel, os centros de cromo foram bloqueados pelas espécies de níquel, produzindo apenas oligômeros nessas condições. Porém, quando o catalisador de cromo é utilizado em excesso, pode ser obtido um polietileno com cadeias ramificadas.

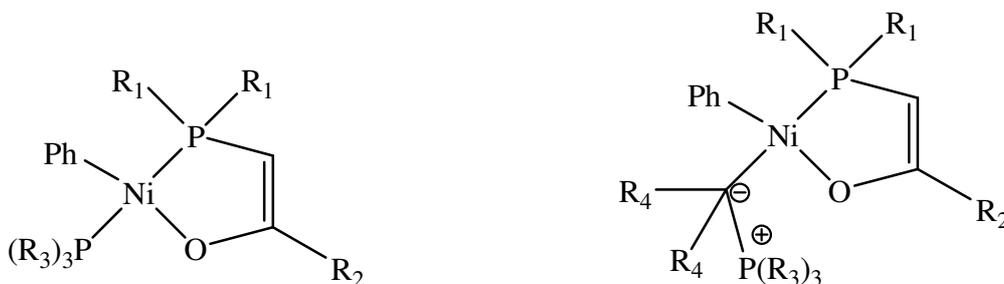


Figura 5. Estrutura básica dos catalisadores estudados por Starzewski.

Barnhart e colaboradores [41,42] mostraram que a combinação dos precursores catalíticos $[(C_5H_5B-OEt)_2ZrCl_2]$ e $[(\eta^5-C_5Me_4)SiMe_2(\eta^1-NCMe_3)TiCl_2]$ (Figura 6) na presença de MAO é capaz de produzir um PE ramificado. O catalisador de zircônio é responsável pela oligomerização do eteno, enquanto que o catalisador de titânio é responsável pela incorporação das α -olefinas, produzidas *in situ*, na cadeia polietilênica em crescimento. Também mostraram que, à medida que aumenta-se a quantidade do precursor catalítico de zircônio, aumenta-se também a quantidade de ramificações no PE.

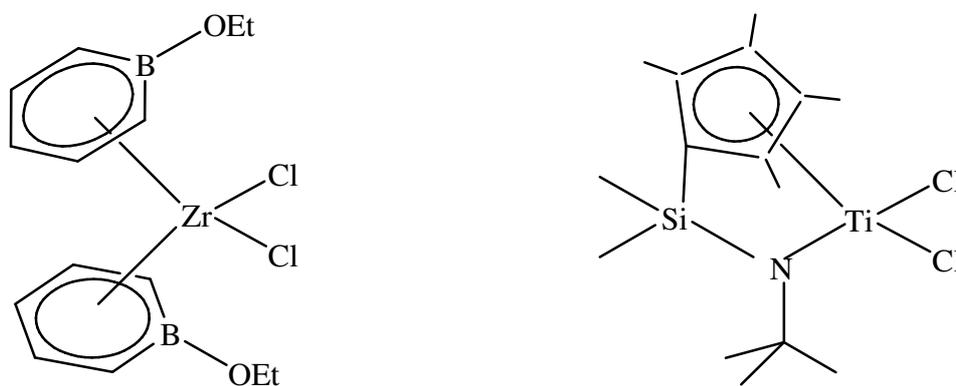


Figura 6. Estrutura dos complexos estudados por Barnhart.

Em 1999, a DuPont patenteou um novo sistema Tandem para a produção de PELBD [43]. Esse sistema era composto por um catalisador de ferro com ligante tridentado piridinodiamina que, em combinação com metilaluminoxano modificado (MMAO), produzia oligômeros. Para copolimerizar os oligômeros pré-formados foi estudada uma série de catalisadores metallocênicos do grupo 4, também associados com MMAO.

Um estudo posterior realizado por Quijada e colaboradores [44] apresentou a produção de um PE ramificado através de um sistema dual utilizando para a oligomerização do eteno, o catalisador $[(2-ArN=C(Me))_2C_5H_3N]FeCl_2$ ($Ar = 2-C_6H_4(Et)$), parecido com o complexo utilizado pela DuPont, e para copolimerizar, foram empregados *ansa*-zirconocenos, tais como $Et(Ind)_2ZrCl_2$ e $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$ (Figura 7), ambos sistemas catalíticos sendo ativados por MAO.

O grau de ramificações foi avaliado por análises de RMN- ^{13}C , as quais revelaram que o aumento da razão molar $[\text{Fe}]/[\text{Zr}]$ propicia um maior grau de ramificação.

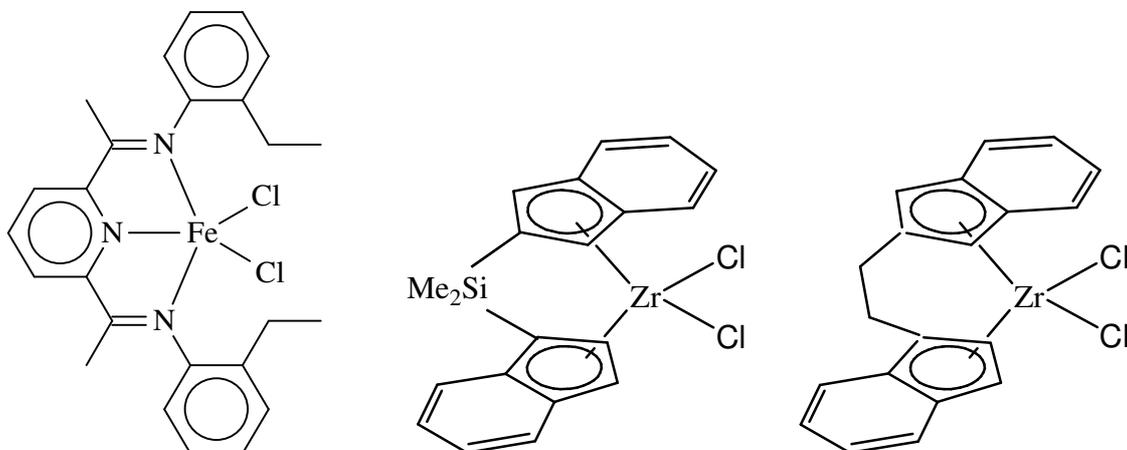
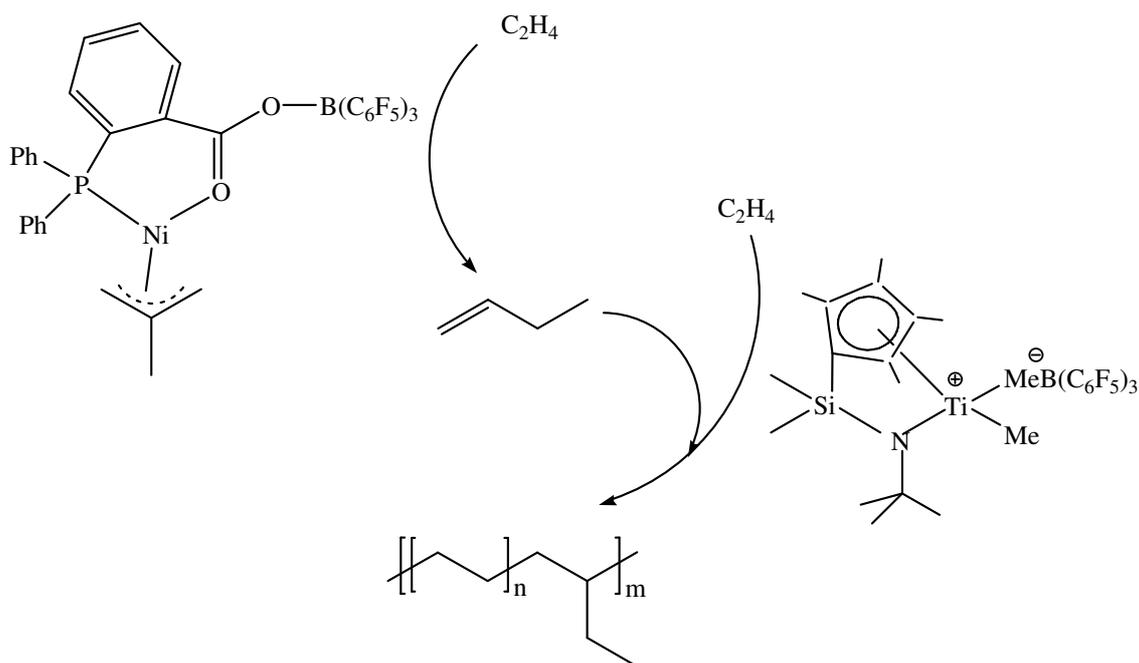


Figura 7. Estrutura do precursor catalítico de ferro e dos *ansa*-zirconocenos.

A produção de PELBD utilizando eteno como único monômero foi reportada por Bazan e colaboradores em 2000 [45], utilizando uma combinação dos complexos $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{O}-\kappa^2\text{P},\text{O}]\text{Ni}(\eta^3\text{-CH}_2\text{CMeCH}_2)$ e $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-NCMe}_3)]\text{TiMe}_2$, ambos ativados por $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. O complexo de níquel é responsável pela produção de α -olefinas enquanto que o complexo de titânio produz a cadeia polimérica e incorpora as α -olefinas (Esquema 4). Os autores também constataram que, ao utilizarem uma baixa razão molar $[\text{Ni}]/[\text{Ti}]$, obteve-se PELBD somente com ramificações etila, resultante da formação exclusiva de 1-buteno pela espécie de níquel. Já com altas concentrações de níquel, 1-hexeno também é incorporado ao polímero, resultando em pequenas quantidades de ramificações butila.



Esquema 4. Produção de PELBD utilizando o sistema binário proposto por Bazan [33].

Zhang e colaboradores [46] ampliaram os estudos da DuPont e Quijada sobre o emprego de catalisadores de ferro e *ansa*-zirconocenos constituindo um sistema Tandem para obtenção de PELBD, porém com a novidade que o zirconoceno pode ser suportado. O precursor catalítico utilizado para oligomerização foi [(2-ArN=C(Me))₂C₅H₃N]FeCl₂ (Ar = 2,4-C₆H₄(Met)₂) e para copolimerização utilizou-se o Et(Ind)₂ZrCl₂ suportado na argila montmorilonita (MMT). Os autores descrevem que a morfologia dos copolímeros desse novo sistema suportado é melhor que os copolímeros sintetizados através do sistema homogêneo.

Casagrande Jr. e colaboradores [47] apresentaram um sistema catalítico Tandem para produção de PELBD utilizando a combinação dos precursores catalíticos Tp^{Ms}NiCl (Tp^{Ms} = hidridotris(3,5-dimetil-pirazolil)borato) (Figura 8) e Cp₂ZrCl₂ na presença de MAO/TMA (TMA= trimetilalumínio) como cocatalisador. O precursor catalítico de níquel é ativo na oligomerização do eteno, enquanto que o zirconoceno é o responsável pela copolimerização do eteno com as α -olefinas. O sistema é dependente das quantidades utilizadas dos precursores catalíticos, onde quanto maior a fração molar do precursor de níquel, os PE apresentaram menor T_m, devido à presença de um maior

número de ramificações. Mais tarde, o mesmo grupo de pesquisadores mostrou que também é possível realizar esse sistema dual com sistemas suportados [48]. Para isso, o zirconoceno foi suportado, previamente ou *in situ*, em sílica modificada com MAO. Através de imagens obtidas por MEV, os autores observaram que a morfologia esférica do zirconoceno suportado nessa sílica é replicada no polímero.

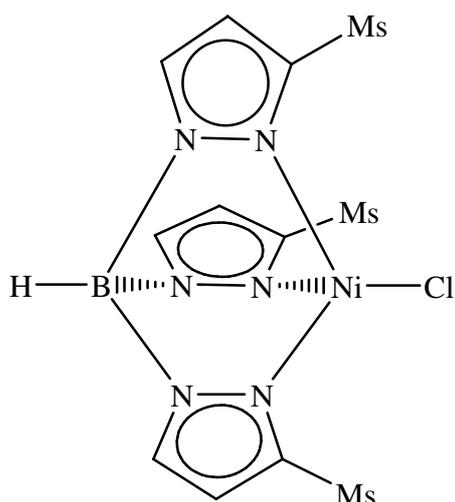


Figura 8. Estrutura do precursor catalítico $Tp^{Ms}NiCl$.

Em 2007, Jiang e colaboradores [49] desenvolveram um sistema dual para produção de PELBD através de uma reação de copolimerização eteno/1-octeno. O sistema bis(difenilfosfina)clicohexilamina/Cr(acac)₃/MAO, o qual é capaz de oligomerizar o eteno com alta seletividade em 1-octeno, foi utilizado juntamente com o sistema Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO, que é capaz de copolimerizar o eteno. Esse sistema foi capaz de produzir um copolímero com ramificações na seguinte proporção: 0,12 % etil, 0,43 % butil e 1,02 % hexil. Os autores também constataram que a razão molar Cr/Zr interfere diretamente nesse sistema e, quanto maior esse valor, maior será o grau de ramificação do PE.

Recentemente, Yang e colaboradores [50] descobriram um novo sistema Tandem para produção de PE ramificado utilizando um precursor catalítico e dois cocatalisadores. Estudos anteriores mostraram que o complexo diclorobis(β -dicetonato) de zircônio IV (Figura 9) é capaz de polimerizar e copolimerizar eteno na presença de MAO e produzir α -olefinas quando o cocatalisador utilizado é o AlEt₂Cl. Logo, os

autores resolveram estudar se o sistema $(acac)_2ZrCl_2/AlEt_2Cl/MAO$ seria capaz de funcionar através de um sistema dual, o que foi conseguido com sucesso. Eles também observaram que os valores da T_m e do χ_c dos copolímeros obtidos diminuí à medida que aumenta-se a quantidade do cocatalisador $AlEt_2Cl$ na reação, devido ao fato desse ser o responsável pela parte de oligomerização, como consequência, mais α -olefinas serão produzidas e inseridas na cadeia polimérica.

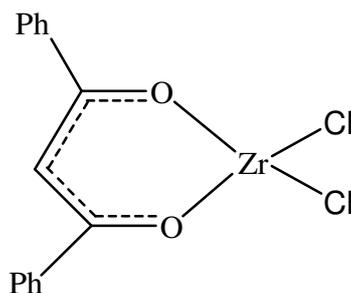


Figura 9. Estrutura do precursor catalítico de zircônio estudado por Yang.

Ainda em 2009, esse mesmo grupo de pesquisadores [51] demonstrou que também é possível utilizar um sistema dual composto por um catalisador *ansa*-zirconoceno e dois cocatalisadores. O $Et(Ind)_2ZrCl_2$ ativado por $AlEt_2Cl$ pode ser empregado como espécie catalítica para oligomerização do eteno, porém, quando ativado por MAO, esse *ansa*-zirconoceno torna-se capaz de polimerizar e copolimerizar eteno com α -olefinas. Dessa forma, o novo sistema $Et(Ind)_2ZrCl_2/AlEt_2Cl/MAO$ foi capaz de produzir um PE ramificado.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL DO PROJETO

O objetivo principal desse trabalho é desenvolver um processo catalítico para a produção de PELDB em um único reator, alimentado unicamente por eteno. Essa polimerização *in situ* consiste na oligomerização do eteno, gerando α -olefinas leves, que serão em seguida consumidas numa reação de copolimerização com eteno.

Essa proposta visa oferecer uma alternativa mais econômica e mais versátil em relação aos processos já existentes que dependem da disponibilidade de α -olefinas leves, comônômeros produzidos separadamente e introduzidos no reator para a copolimerização com o eteno.

A originalidade dessa proposta consiste em associar, através de um sistema catalítico dual, duas espécies catalíticas empregadas isoladamente na indústria: para a oligomerização, um complexo de níquel ($\text{NiP}^{\wedge}\text{O}$) usado no processo SHOP, e para a polimerização, o complexo zirconoceno Cp_2ZrCl_2 ativado por metilaluminoxano (MAO). É importante ressaltar que somente o sistema usado para a polimerização necessita de um ativador, o que é uma particularidade do sistema catalítico proposto neste trabalho.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o catalisador $[\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{PCHCOPh})(\text{Ph})(\text{PPh}_3)]$ ou ($\text{NiP}^{\wedge}\text{O}$) e os compostos intermediários envolvidos na sua síntese, a partir dos dados existentes na literatura. Cabe ressaltar que todos esses compostos foram sintetizados no Laboratório;
- Estudar o comportamento do catalisador do tipo SHOP nas reações de oligomerização do eteno em condições experimentais diferentes das do processo industrial, atendendo as exigências das características desse estudo;

- Avaliar, nas condições experimentais do Laboratório, as modificações dos parâmetros reacionais (temperatura e pressão de eteno) da reação de polimerização, catalisada pelo complexo metalocênico comercial (Cp_2ZrCl_2) juntamente com o cocatalisador metilaluminoxano (MAO), com dados de produtividade;
- Testar e estudar o comportamento de ambos os sistemas catalíticos, oligomerização e polimerização, agindo de forma sequencial ou simultânea, num mesmo reator, na reação de copolimerização de eteno com α -olefinas para produção de polietileno linear de baixa densidade;
- Caracterizar os polímeros obtidos e avaliar a incorporação das α -olefinas durante a etapa de copolimerização.

4 PARTE EXPERIMENTAL

Os complexos de níquel, assim como todos os reagentes empregados para as suas sínteses, foram purificados, secos e manuseados empregando a técnica de tubos de Schlenk, sob atmosfera inerte.

O gás inerte utilizado, argônio (99,99 % de pureza, fornecido pela White Martins), é purificado por passagem em uma coluna de remoção de oxigênio (catalisador BASF) e por uma coluna de secagem contendo peneira molecular (Merck, 3Å). Os solventes e reagentes líquidos foram secos sobre agentes dessecantes adequados e destilados sob atmosfera inerte de argônio antes de seu uso, e os reagentes sólidos foram secos sob vácuo e mantidos em atmosfera inerte. O metilaluminoxano (MAO, concentração 5,61 % m/m de Al em tolueno, massa molecular 900 g.mol^{-1}) foi adquirido da empresa Witco e utilizado diretamente como recebido. A Tabela 3 indica a procedência, pureza e a técnica de preparo dos reagentes utilizados.

Os gases utilizados para cromatografia foram hidrogênio (99,99 % de pureza, fornecido pela Aga) e nitrogênio (99,99 % de pureza, fornecido pela White Martins). Para os testes catalíticos, foi utilizado eteno com 99,99 % de pureza, fornecido pela empresa White Martins.

Tabela 3. Reagentes utilizados e procedimento para purificação.

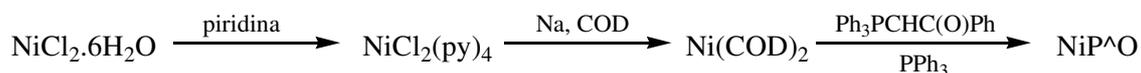
Produto	Fórmula	Origem	Pureza (%)	Método de Purificação
Argônio	Ar	White Martins	99,99	Peneira molecular 3Å Catalisador BASF
Acetofenona	$\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5$	Riedel	99	Destilado com CaSO_4
Cloreto de Alumínio	AlCl_3	Aldrich	> 98	Sublimação com NaCl e Al
Bromo	Br_2	Vetec	P.A.	-
Éter de petróleo	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	F. Maia	P.A.	Destilado com Na
Trifenilfosfina	PPh_3	Acros	P.A.	Vácuo
Clorofórmio	CHCl_3	Nuclear	P.A.	Destilado com P_2O_5
Éter etílico	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	Nuclear	P.A.	Destilado com Na

Carbonato de sódio	Na ₂ CO ₃	Vetec	P.A.	-
Benzeno	C ₆ H ₆	Vetec	P.A.	Destilado com Na
Cloreto de níquel hexahidratado	NiCl ₂ .6H ₂ O	Synth	P.A.	-
Piridina	C ₅ H ₅ N	Synth	P.A.	-
Tetrahidrofurano	(CH ₂) ₄ O	Nuclear	P.A.	Destilado com Na
1,5-ciclooctadieno	C ₈ H ₈	Aldrich	> 97	Destilado com NaH ₂
Metanol	CH ₃ OH	Nuclear	P.A.	Destilado com Na
Tolueno	C ₆ H ₅ CH ₃	Baker	P.A.	Destilado com Na
Hexano	C ₆ H ₁₄	Nuclear	P.A.	Destilado com Na
Isooctano	C ₈ H ₁₈	Merck	> 99	Destilado com Na
p-xileno	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	Merck	99	Destilado
Zirconoceno	Cp ₂ ZrCl ₂	Aldrich	> 98	Vácuo
Metilaluminoxano	MAO	Witco	PA	-

4.1 SÍNTESE DO COMPLEXO NiP^o

As sínteses reportadas dos compostos intermediários envolvidos na síntese do complexo NiP^o, assim como do próprio complexo, são oriundas de várias rotas sintéticas encontradas na literatura.

A sequência esquematizada das reações correspondente à síntese do complexo [Ni(Ph₂PCHCOPh)(Ph)(PPh₃)] (NiP^o) encontra-se no Esquema 5.

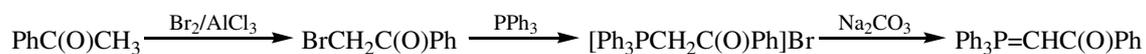


Esquema 5. Sequência de reações para a síntese do complexo NiP^o.

Para a síntese do complexo NiP^o foi necessário sintetizar previamente o ligante benzoilmetilenotrifenilfosfina (Ph₃PCHC(O)Ph), e os complexos dicloro tetraquis(piridina)níquel (II) (NiCl₂(py)₄) e bis(ciclooctadieno)níquel (0) (Ni(COD)₂),

enquanto que a trifenilfosfina (PPh₃) e o cloreto de níquel hexahidratado (NiCl₂.6H₂O) são compostos comerciais.

O Esquema 6 apresenta a sequência de reações empregada para a síntese do ligante Ph₃PCHC(O)Ph [52].



Esquema 6. Sequência de reações para síntese do ligante Ph₃PCHC(O)Ph.

A seguir, serão descritos os procedimentos experimentais para cada etapa da síntese do ligante benzoilmetileno-trifenilfosfina, dos compostos de níquel intermediários e do catalisador NiP^{AO}.

4.1.1 Síntese da Bromoacetofenona (PhCOCH₂Br)

A bromoacetofenona (PhCOCH₂Br) foi sintetizada conforme descrito na literatura [53]. Em um balão de 3 bocas, munido de condensador de refluxo, funil equalizador de pressão e entrada para argônio, introduziu-se 50 g (0,42 mol, 48,5 mL) de acetofenona, 50 mL de éter etílico e 0,5 g de AlCl₃. No funil colocou-se 67 g (0,42 mol, 21,5 mL) de Br₂ que foi adicionado ao balão a uma vazão de 1 mL/min, mantendo-o em banho de gelo e sob agitação magnética constante. Após o término da adição, tirou-se o banho de gelo e deixou-se o sistema sob agitação por mais 15 minutos. O produto foi seco sob vácuo e, então, lavado em um funil de Buchner com três porções de 30 mL de uma mistura 1:1 de água:éter de petróleo resfriada. O produto foi seco novamente sob vácuo produzindo 65 g (0,33 mol) de sólido de cor marrom claro, num rendimento de 78 %.

4.1.2 Síntese do Brometo de Fenaciltrifenilfosfônio ([Ph₃PCH₂C(O)Ph]Br)

O brometo de fenaciltrifenilfosfônio ([Ph₃PCH₂C(O)Ph]Br) foi sintetizado conforme a literatura [54]. Em um balão colocou-se uma solução de 5,2 g (20 mmol) de

PPh_3 em 50 mL de clorofórmio. O sistema foi mantido sob agitação e 4,0 g (20 mmol) de bromoacetofenona foram adicionados aos poucos. Após a adição total, filtrou-se o sistema e ao filtrado foi adicionado éter etílico até a formação de um precipitado branco (350 mL). Filtrou-se novamente a fim de separar o precipitado do éter e, então, secou-se sob vácuo, originando 6,26 g (13,6 mmol), num rendimento de 68 %.

4.1.3 Síntese do Benzoilmetileno-trifenilfosfina ($\text{Ph}_3\text{PCHC(O)Ph}$)

A benzoilmetileno-trifenilfosfina ($\text{Ph}_3\text{PCHC(O)Ph}$) foi sintetizada conforme a literatura [54]. Em um balão adicionou-se 150 mL de solução aquosa de Na_2CO_3 10 % e 5 g (10,8 mmol) de brometo de fenaciltrifenilfosfônio deixando a mistura sob agitação, a temperatura ambiente, durante 15 h. Após, filtrou-se a mistura e, ao sólido obtido adicionou-se 80 mL de benzeno quente para dissolvê-lo. A adição de éter de petróleo (400 mL) levou à precipitação do produto que foi lavado com três porções de 15 mL de éter de petróleo e, então, seco sob vácuo, obtendo-se 3,16 g (8,32 mmol) de um sólido de cor amarelo pálido, com rendimento de 77 %.

4.1.4 Síntese do $\text{NiCl}_2(\text{py})_4$

O $\text{NiCl}_2(\text{py})_4$ foi sintetizado conforme a literatura [55]. Em um balão adicionou-se 10 g (42,1 mmol) de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, o qual havia sido previamente macerado a um pó fino, e 200 mL de piridina. A solução foi deixada sob agitação magnética constante, a temperatura ambiente, por 4 horas. O precipitado foi filtrado, lavado com duas porções de 50 mL de éter etílico e seco sob vácuo, produzindo 15,8 g (35,34 mmol) de um sólido de cor azul claro, num rendimento de 84 %.

4.1.5 Síntese do $\text{Ni}(\text{COD})_2$

O complexo bis(ciclooctadieno)níquel (0) foi sintetizado conforme a literatura [55]. A um balão com entrada para argônio foram adicionados 10 g (22,4 mmol) de $\text{NiCl}_2(\text{py})_4$, 100 mL de tetrahidrofurano, 1,1 g de sódio metálico e

7,27 g (67,2 mmol; 8,3 ml) de cis-cis-1,5-ciclooctadieno, e deixou-se sob agitação magnética constante, a temperatura ambiente, por 4 horas. A solução escura resultante foi concentrada a 50 % do seu volume original. Após, obteve-se a precipitação do produto com a adição de 50 mL de metanol e, então, com o auxílio de uma cânula, retirou-se o líquido sobrenadante. Lavou-se o precipitado com cinco porções de 15 mL de metanol e secou-se sob vácuo, obtendo-se 2,60 g (9,8 mmol) de um sólido de cor amarela, com rendimento de 44 %.

4.1.6 Síntese do Complexo NiP^{AO} - [Ni(Ph₂PCHCOPh)(Ph)(PPh₃)]

O complexo NiP^{AO} ([Ni(Ph₂PCHCOPh)(Ph)(PPh₃)]) foi sintetizado conforme a literatura [52]. Num balão com entrada para argônio dissolveu-se 1,11 g (4,0 mmol) de Ni(COD)₂ em 45 mL de tolueno. Conectou-se um funil equalizador de pressão ao balão, e ao funil adicionou-se uma solução de 1,52 g (4,0 mmol) de beoilmetileno-trifenilfosfina e 1,05 g de trifenilfosfina (4,0 mmol) em 60 mL de tolueno. A solução do funil foi adicionada gota a gota, sob agitação magnética constante e em banho de gelo. Após o final da adição, o sistema foi deixado sob agitação a temperatura ambiente por 24 h, e a 50 °C por 2 h, sendo então seco sob vácuo a 50 °C. O produto foi dissolvido novamente em 8 mL de tolueno e a ele adicionou-se 5 mL de hexano. Resfriou-se a solução a 0 °C, obtendo a precipitação do produto. Com o auxílio de uma cânula, retirou-se o líquido sobrenadante e lavou-se o produto com cinco porções de 10 mL de hexano resfriado. Após, secou-se sob vácuo a 50 °C, obtendo-se 1,74 g (2,48 mmol) de um sólido de cor amarela, com rendimento de 63 %.

4.2 EQUIPAMENTOS E CONDIÇÕES DE ANÁLISES

4.2.1 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A ressonância magnética nuclear é um fenômeno pelo qual um determinado núcleo atômico absorve radiação eletromagnética na região da radiofrequência na

presença de um forte campo magnético [56]. Ela é reconhecidamente considerada como uma das mais importantes técnicas espectroscópicas no estudo de aspectos estruturais e dinâmicos das moléculas. Os últimos desenvolvimentos da técnica já permitem realizar estudos de polímeros tanto em solução, como em gel ou no estado sólido. Uma das principais aplicações em polímeros é na determinação da microestrutura dos copolímeros. Em um copolímero, a distribuição dos comonômeros na polimerização pode gerar diferentes distribuições de sequências, o aparelho é capaz de distinguir efeitos devidos a sequência de diferentes tamanhos. Dessa forma, através de uma ressonância magnética nuclear, pode-se obter informações sobre a composição dos copolímeros e a distribuição das sequências de comonômeros.

As análises por espectroscopia de RMN-¹H e RMN-¹³C foram realizadas em um espectrômetro de ressonância magnética nuclear RMN Varian 300, operando a 300 MHz para os espectros de RMN-¹H e a 75 MHz para os de RMN-¹³C, para verificar as estruturas dos compostos sintetizados (ligante e complexo de níquel). Os compostos obtidos nas sínteses do ligante e o complexo NiP[^]O foram solubilizados em clorofórmio (CDCl₃) ou benzeno (C₆D₆) deuterados, dependendo da sua solubilidade. O copolímero foi dissolvido em triclorobenzeno (C₆H₃Cl₃) juntamente com benzeno deuterado.

4.2.2 Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (IV)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho mede a quantidade de radiação absorvida por moléculas nessa região. Somente as vibrações que resultam em uma mudança do momento de dipolo da molécula podem ser observadas por IV [56]. Cada grupo funcional absorve em uma frequência característica na região do infravermelho, dessa forma, um gráfico da intensidade de radiação versus frequência, o espectro de IV, permite caracterizar os grupos funcionais de uma determinada amostra.

A caracterização do ligante e de seus compostos intermediários por IV foi realizada em um espectrômetro de infravermelho Shimadzu, de faixa de número de onda 4000-600 cm⁻¹, com 32 scans e resolução de 2 cm⁻¹.

4.2.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A técnica de calorimetria diferencial de varredura permite determinar as temperaturas de fusão cristalina (T_m) e calcular os graus de cristalinidade (χ_c) dos polímeros [57]. As análises foram realizadas no equipamento para análise térmica DSC-2100 (TA instruments). O programa de aquecimento adotado consistiu em aquecer as amostras de 40 °C a 180 °C, mantendo-as nessas temperaturas durante 5 minutos e, em seguida, resfriá-las até -20 °C, sendo novamente aquecidas a 180 °C e, posteriormente resfriadas até 40 °C. Utilizando uma taxa de aquecimento de 10 graus por minuto (10 °C/min). As análises foram realizadas sob fluxo de nitrogênio (70 mL.min⁻¹). A temperatura de fusão e o grau de cristalinidade foram determinados a partir dos dados do segundo aquecimento. O grau de cristalinidade foi calculado em relação ao calor de fusão de um padrão de polietileno considerado 100 % cristalino (293 J/g). A T_m atribuída a cada amostra corresponde ao mínimo de temperatura, na faixa entre 100 e 140 °C, observado no respectivo termograma.

4.2.4 Viscosidade

Tanto líquidos como gases apresentam uma resistência ao fluxo, conhecida como viscosidade. A viscosidade dos líquidos é maior do que a viscosidade dos gases devido ao fato das moléculas dos líquidos estarem muito mais próximas umas das outras do que no caso dos gases. A pequena distância entre as moléculas e as forças intermoleculares contribuem para a resistência ao escoamento [58,59]. A medida de viscosidade permite a determinação da viscosidade intrínseca ($[\eta]$) que pode ser correlatada à microestrutura dos polietilenos. Quando comparados, em solução, dois polietilenos com massas molares semelhantes, aquele que possui um menor grau de ramificação, ou seja, o mais linear, apresentará maior valor de viscosidade intrínseca. Esse fato está associado ao maior volume hidrodinâmico ocupado por suas moléculas na solução. Nesse tipo de arranjo, o líquido que contém esse polietileno terá o escoamento dificultado, e, como consequência, será mais viscoso.

Os polímeros sintetizados foram dissolvidos em p-xileno em concentrações de 0.001, 0.002 e 0.003 g.cm⁻³ na temperatura de 105 °C, conforme recomendado [60]. Em seguida, 10 mL da solução foram introduzidos em um viscosímetro de Ostwald, o qual

estava mergulhando em um banho de óleo na temperatura de 105 °C. A medida consiste em cronometrar o tempo de escoamento, através de um capilar, entre duas marcas do equipamento. Antes de iniciar a medição, com o auxílio de uma seringa, o líquido foi succionado acima das marcas do viscosímetro, conforme observa-se na Figura 10. A medição foi repetida até obtenção de dados reprodutíveis. Antes da medida de cada nova solução, tanto concentrações ou polímeros diferentes, foi cronometrado o tempo de escoamento do p-xileno puro para comprovar a eficiência da lavagem do capilar e poder realizar os cálculos da viscosidade relativa (η_r) [61]:

$$\eta_r = t/t_s$$

Onde:

t = tempo de escoamento do polímero dissolvido;

t_s = tempo de escoamento do solvente puro;

A partir da viscosidade relativa obtém-se a viscosidade inerente (η_{inh}):

$$\eta_{inh} = \ln \eta_r / c$$

Onde:

c = concentração em g.cm⁻³;

Sabendo-se que a viscosidade intrínseca ($[\eta]$) corresponde ao limite da viscosidade inerente (η_{inh}) com concentração tendendo a zero:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{inh}$$

Dessa forma, ao plotar um gráfico da viscosidade inerente versus concentração obtém-se uma reta, e a extrapolação dessa reta até o eixo da viscosidade inerente (concentração igual a zero) resulta no valor da viscosidade intrínseca ($[\eta]$) para o respectivo polímero.

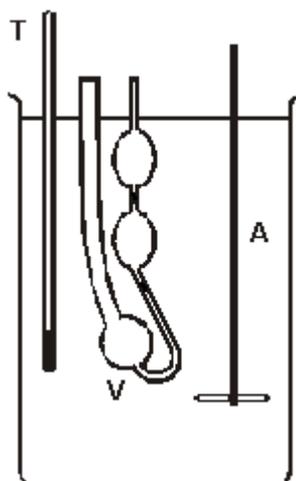


Figura 10. Arranjo para a determinação da viscosidade de líquidos: (V) – viscosímetro de Ostwald; (T) – termômetro; (A) – agitador.

4.2.5 Cromatografia em fase gasosa (CG)

Através da análise por cromatografia em fase gasosa, empregando a técnica de injeção conjunta de padrões cromatográficos, tornou-se possível a identificação dos produtos (oligômeros) obtidos a partir do sistema catalítico. Dados quantitativos foram obtidos através da adição de padrão interno.

O cromatógrafo utilizado foi um Varian Star 3400 CX, equipado com um detector de ionização em chama. A coluna utilizada foi uma Petrocol DH com resina de metilsilano, a qual possui 100 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno.

As condições operacionais foram: gás de arraste: hidrogênio; temperatura do injetor: 250 °C, do detector: 250 °C; temperatura inicial e final do forno: 36 °C e 250 °C, respectivamente, e com uma rampa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹; atenuação: 8.

4.3 TESTES CATALÍTICOS

Os testes catalíticos para oligomerização de eteno foram efetuados em um reator de vidro, do tipo semi-contínuo, com capacidade de 150 mL. O reator apresenta uma camisa externa para circulação da água que regula a temperatura desejada. A pressão foi monitorada por meio de um manômetro e a temperatura por um termopar. A agitação utilizada no sistema foi magnética. Esse sistema permitiu a adição dos reagentes sob atmosfera inerte, pois é dotado de uma válvula de purga que permite controlar o fluxo de eteno.

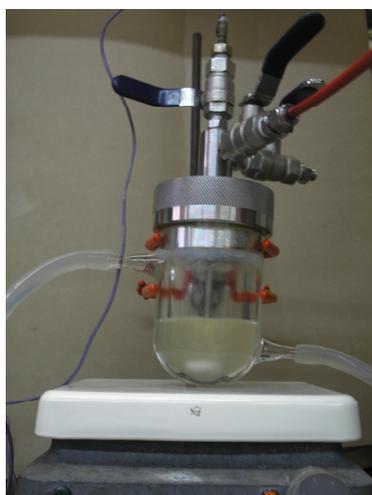


Figura 11. Reator de vidro utilizado para reações de oligomerização.

Para os testes catalíticos de polimerização e copolimerização utilizou-se um reator de aço inoxidável, do tipo semi-contínuo, com capacidade de 400 mL, da marca Parr. Por ser dotado de uma válvula de purga que permite controlar o fluxo de eteno, esse sistema também permitiu a adição dos reagentes sob atmosfera inerte. O reator é equipado de um agitador mecânico e de uma manta externa de aquecimento que regula a temperatura desejada, além de um termostato para verificação dessa temperatura.



Figura 12. Reator de aço inoxidável utilizado para reações de polimerização e copolimerização.

4.3.1 Reações de oligomerização

As reações de oligomerização foram executadas na presença do catalisador NiP^{O} , utilizando tolueno como solvente em uma temperatura reacional de $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e com uma pressão de eteno de 5 bar, mantida constante com alimentação contínua. As condições reacionais foram mantidas durante uma hora. A quantidade de catalisador utilizada foi otimizada conforme será mostrado na parte de resultados e discussão (item 5.2.1). Ao término da reação, o reator foi resfriado com uma mistura líquida etanol/ N_2 (temperatura de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$) sendo que seu conteúdo foi vertido para um frasco de vidro (marca Schott) para posteriormente ser analisada por cromatografia gasosa. Os testes catalíticos foram avaliados em termos de seletividade e atividade, para isso, utilizou-se o isooctano como padrão interno. A Tabela 4 mostra, a título de exemplo, as expressões utilizadas para obtenção da seletividade em 1-buteno, butenos internos e atividade catalítica determinada a partir da formação de buteno (nesse caso únicos oligômeros formados).

Tabela 4. Modelo de expressões utilizadas para os cálculos de seletividade e atividade dos oligômeros.

Seletividade 1-buteno:	$\frac{\text{área do 1-buteno}}{\sum (\text{área dos butenos})}$
Seletividade butenos internos:	$\frac{\text{área do buteno interno}}{\sum (\text{área dos butenos})}$
FR (h ⁻¹)	$\frac{\text{mol de eteno consumido}}{\text{mol de catalisador} \times \text{tempo}(h)}$

4.3.2 Reações de polimerização

O sistema catalítico para essa reação foi composto por 10 μmol de dicloro(bis)pentadieno de zircônio IV (Cp₂ZrCl₂) e 2,75 mL de MAO, o qual foi adicionado de modo a se obter uma razão molar alumínio/zircônio de 500 (Al/Zr = 500). A reação, na qual utilizou-se tolueno como solvente, foi conduzida durante uma hora na temperatura de 50° C e sob 5 bar de eteno. Após o término da reação, despressurizou-se o reator e verteu-se seu conteúdo em etanol acidificado (HCl 5%). Esse procedimento levou à precipitação do polietileno produzido, que foi então lavado com água e etanol e seco em estufa a 40 °C sob vácuo até massa constante (geralmente em torno de 48 horas). A partir do valor da massa de polietileno (PE) produzido, determinou-se o valor da produtividade: massa de polietileno por mol de complexo de zircônio e por hora (kg PE/(mol_{Zr}.h). Os produtos poliméricos foram analisados por análise térmica diferencial (DSC) e por medidas de viscosidade.

4.3.3 Reações de Copolimerização

Para esse tipo de reação adotou-se dois procedimentos distintos: o primeiro corresponde à execução das reações de oligomerização e polimerização de maneira sequencial, o que permitiu a análise do meio reacional após a reação de oligomerização; o segundo corresponde à execução das duas reações de maneira simultânea. A seguir, esses procedimentos serão descritos mais detalhadamente.

No primeiro procedimento, uma reação de oligomerização foi realizada no reator de inox, após o resfriamento do reator com etanol/N₂ líquido, uma alíquota dos produtos

reacionais foi retirada com uma seringa para ser analisada por cromatografia gasosa. Em seguida, a solução de MAO foi adicionada. A reação de copolimerização foi iniciada com a adição de uma solução do complexo Cp_2ZrCl_2 em 40 mL de tolueno na temperatura reacional de 50 °C com o auxílio de uma ampola de adição. Em seguida, o reator foi pressurizado sob eteno nas condições desejadas (2, 5 ou 10 bar). Ao término da reação, o reator foi novamente resfriado com etanol/N₂ líquido e uma segunda alíquota foi então retirada dessa reação para ser igualmente analisada por cromatografia gasosa. O restante do conteúdo do reator foi tratado seguindo os procedimentos descritos no item 4.3.2 para a obtenção dos copolímeros que foram analisados por análise térmica diferencial (DSC) e medida de viscosidade

No segundo procedimento, que corresponde à execução simultânea das reações de oligomerização e polimerização, o tolueno e o MAO foram introduzidos a temperatura ambiente no reator de inox. Após ter atingida a temperatura reacional desejada de 50 °C, sob 5 bar de eteno, o complexo Cp_2ZrCl_2 e o catalisador NiP[^]O, em 40 mL de tolueno, foram adicionados com o auxílio da ampola de adição. O tempo reacional para esse experimento foi de 1 hora. Ao término da reação, executou-se o mesmo procedimento anterior.



Figura 13. Reator de aço inoxidável, utilizado para as reações de polimerização e copolimerização, com a ampola de adição.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo, inicialmente serão apresentados os resultados da caracterização dos compostos sintetizados, comparando-os aos da literatura. A seguir, serão detalhados os resultados dos testes catalíticos de oligomerização, polimerização e copolimerização, assim como as caracterizações dos oligômeros e polímeros obtidos.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS SINTETIZADOS

5.1.1 Bromoacetofenona (PhCOCH₂Br)

A Bromoacetofenona, cuja estrutura está representada na Figura 14, foi caracterizada por análise elementar (C₈H₇OBr) (198 g/mol): Teórico C 48,27 H 3,54; Experimental: C 48,42 H 3,35. RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz, Temp. ambiente, δ em ppm): 8.1 (d, 2H, H₄); 7,5-7,7 (m, 3H, H₅, H₆); 4,5 (s, 2H, H₁). RMN-¹³C (CDCl₃, 75 MHz, Temperatura ambiente, δ em ppm): 192,0 (C₂); 135,0 (C₃, C₆); 128,5 (C₄, C₅); 32,5 (C₁). IV (KBr): 1691 cm⁻¹ (ν C=O). P.F. = 49-51 °C.

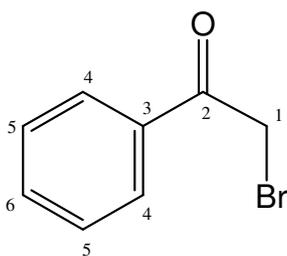


Figura 14. Estrutura da Bromoacetofenona.

Através das atribuições obtidas por RMN-¹H percebe-se a presença de prótons na região 7,5-8,1 ppm característica de prótons aromáticos, além de um sinal em 4,5 ppm referente ao H₁, o qual está próximo de grupos eletronegativos.

Na análise de RMN-¹³C é possível observar a presença de carbonos aromáticos na região 128,5-135,0 ppm, do C₂ carbonílico em 192,0 ppm, além do C₁ em 32,5 ppm.

5.1.2 Brometo de Feniltrifetilfosfônio ([Ph₃PCH₂C(O)Ph]Br)

A atribuição dos sinais de RMN-¹H e de RMN-¹³C do [Ph₃PCH₂C(O)Ph]Br, cuja estrutura está representada na Figura 15, resultou: RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz, Temp. ambiente, δ em ppm): 8,3-8,4 (m, 2H, H₄); 7,9-8,0 (m, 6H, H₈); 7,5-7,8 (m, 12H, H₅,H₆,H₉,H₁₀); 6,3 (d, 2H, H₁). RMN-¹³C (CDCl₃, 75 MHz, Temp. ambiente, δ em ppm): 196,5 (C₂); 141,4 (C₃); 134,8 (C₁₀); 134,5 (C₄); 134,1 (C₈); 131,0 (C₆); 130,1 (C₉); 129,0 (C₅); 119,5 (C₇); 39,0 (C₁). IV (KBr): 1647 cm⁻¹ (ν C=O).

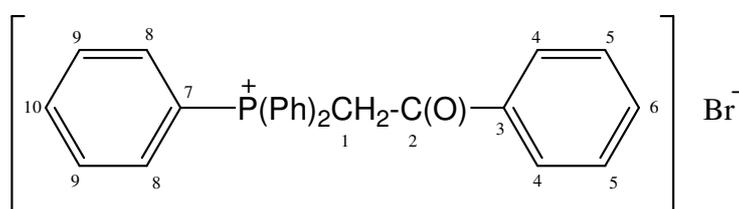


Figura 15. Estrutura do Brometo de Feniltrifetilfosfônio.

O deslocamento químico superior ao esperado para um próton em -CH-P (5,5 ppm) pode ser explicado pela presença de uma carga positiva no fósforo, o que provoca um deslocamento maior de densidade eletrônica e, conseqüentemente, uma maior desblindagem. Os demais prótons são aromáticos e aparecem na região 6,3-8,4 ppm [62].

O C₁ está na região esperada para um carbono -CH₂-, enquanto que o C₂ está na região carbonílica, já os demais carbonos, que são todos aromáticos, aparecem na região 119,5-141,4 ppm.

5.1.3 Benzoilmetileno-trifetilfosfina (Ph₃PCHC(O)Ph)

Tanto os espectros de RMN-¹H e de RMN-¹³C, quanto a atribuição dos sinais, são muito semelhantes ao [Ph₃PCH₂C(O)Ph]Br [62]. A atribuição dos sinais do benzoilmetileno-trifetilfosfina, cuja estrutura está representada na Figura 16, resultou nas seguintes atribuições: RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz, Temp. ambiente, δ em ppm): 7,9-8,0 (m, 2H, H₄); 7,6-7,8 (m, 2H, H₈); 7,3-7,6 (m, 12H, H₅,H₆,H₉,H₁₀); 4,4 (d, 1H,

H1). RMN-¹³C (CDCl₃, 75 MHz, Temp. ambiente, δ em ppm): 185,8 (C2); 141,8 (C3); 133,9 (C8); 132,8 (C10); 130,1 (C6); 129,6 (C9); 128,5 (C5); 127,8 (C7); 127,7 (C4); 51,5 (C1). IV (KBr): 1647 cm⁻¹ (ν C=O). P.F. = 181-184 °C.

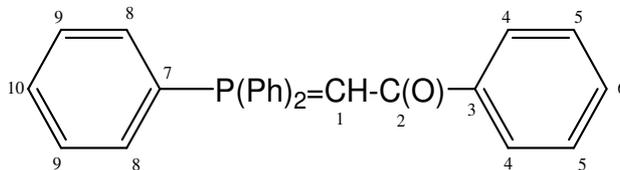


Figura 16. Estrutura do Benzoilmetilenotriphenilfosfina.

A característica mais relevante no RMN-¹H é o sinal do próton H₁, que apresenta um deslocamento químico inferior ao esperado (~5 ppm) devido ao íldeo ser um composto químico que apresenta uma separação de cargas: positiva para o fósforo e negativa para o carbono. Essa carga parcial negativa no C₁ provoca uma maior blindagem nessa região. Os prótons aromáticos apresentam deslocamento químico da mesma ordem que o brometo de fenaciltrifenilfosfônio

A maior mudança no RMN-¹³C do íldeo em relação ao do seu sal consiste no deslocamento químico do C₁ para campo mais baixo devido à passagem de carbono sp³ a sp². Porém, esse carbono apresenta um deslocamento químico inferior ao esperado por ser um íldeo.

5.1.4 Complexo NiP^{AO} - [Ni(Ph₂PCHCOPh)(Ph)(PPh₃)]

O complexo NiP^{AO} que está representado na Figura 17 foi caracterizado por análise elementar (C₄₄H₃₆NiOP₂) (701,4 g/mol): Teórico C 72,83 H 4,96; Experimental: C 72,78 H 4,83. RMN-¹H (C₆D₆, 300 MHz, Temp. ambiente, δ em ppm): 6,4-8,0 (m, 35H); 5,1 (s, 1H, H1). RMN-¹³C (C₆D₆, 75 MHz, Temp. ambiente, δ em ppm): 185,0 (C2); 79,0 (C1).

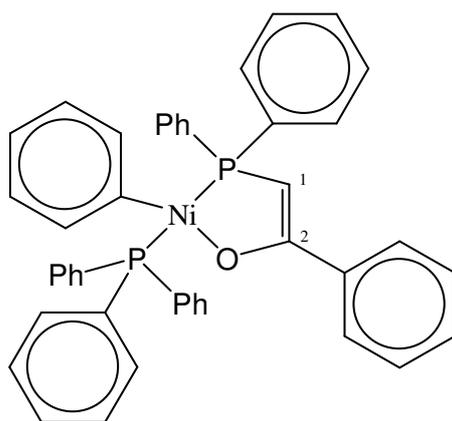


Figura 17. Estrutura do Complexo NiP^o.

Através das atribuições no RMN-¹H percebe-se, conforme esperado, um sinal em 5,1 ppm, referente ao H₁ olefínico. Os demais prótons aromáticos encontram-se na região 6,4-8,0 ppm.

A análise de RMN-¹³C apresenta as atribuições dos C1 e C2, os deslocamentos químicos entram em concordância com os valores obtidos na literatura [63,64].

5.2 TESTES CATALÍTICOS

5.2.1 Reação de Oligomerização

Uma série de testes catalíticos foi realizada com o objetivo de encontrar as melhores condições reacionais para as quais a menor quantidade possível do complexo NiP^o seja utilizada sem prejudicar a detecção dos oligômeros por CG nas condições de análise utilizadas. Na Tabela 5 encontram-se os resultados correspondentes.

Tabela 5. Efeito da quantidade do catalisador NiP^{AO} sobre o desempenho do sistema na reação de oligomerização do eteno em termos de frequência de rotação (F.R.) e seletividades.

Reação	NiP ^{AO} (mmol)	F.R. (h ⁻¹)	Seletividade (%)		
			C ₄ (1-C ₄)	C ₆ (1-C ₆)	C ₈ -C ₂₀
1	0,350	850	37 ± 2 (97)	25 ± 2 (94)	38 ± 2
2	0,250	844	36 ± 2 (97)	23 ± 2 (94)	41 ± 2
3	0,150	830	36 ± 2 (97)	23 ± 2 (94)	41 ± 2
4 ^a	0,075	-	-	-	-

Condições reacionais: P = 5 bar; T = 50 °C; t = 1 hora;

^aReação para qual não foi possível detectar por CG os produtos reacionais.

A Tabela 5 mostra que, enquanto foi possível analisar os produtos de reação (reações 1-3), os resultados obtidos com diferentes concentrações de catalisador são reprodutíveis, tanto em termos de atividade catalítica quanto em termos de seletividade.

Baseando-se nesses resultados, resolveu-se adotar a quantidade de 0,150 mmol (0,1050 g) de NiP^{AO} como quantidade padrão para o estudo das reações de oligomerização e de copolimerização (item 5.2.3).

A Figura 18 apresenta um cromatograma típico dos oligômeros obtidos para a reação catalisada pelo complexo NiP^{AO} nessas condições reacionais (reação3).

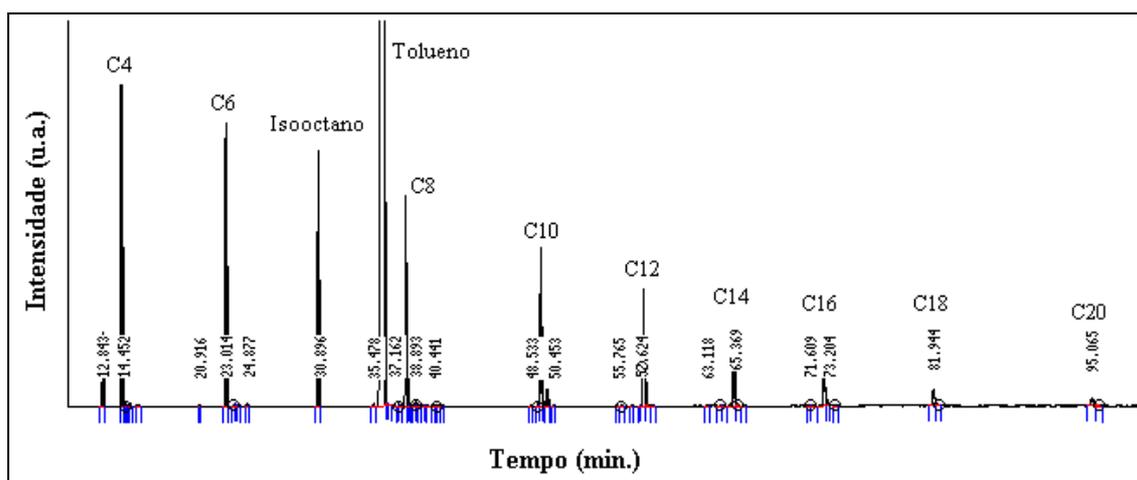
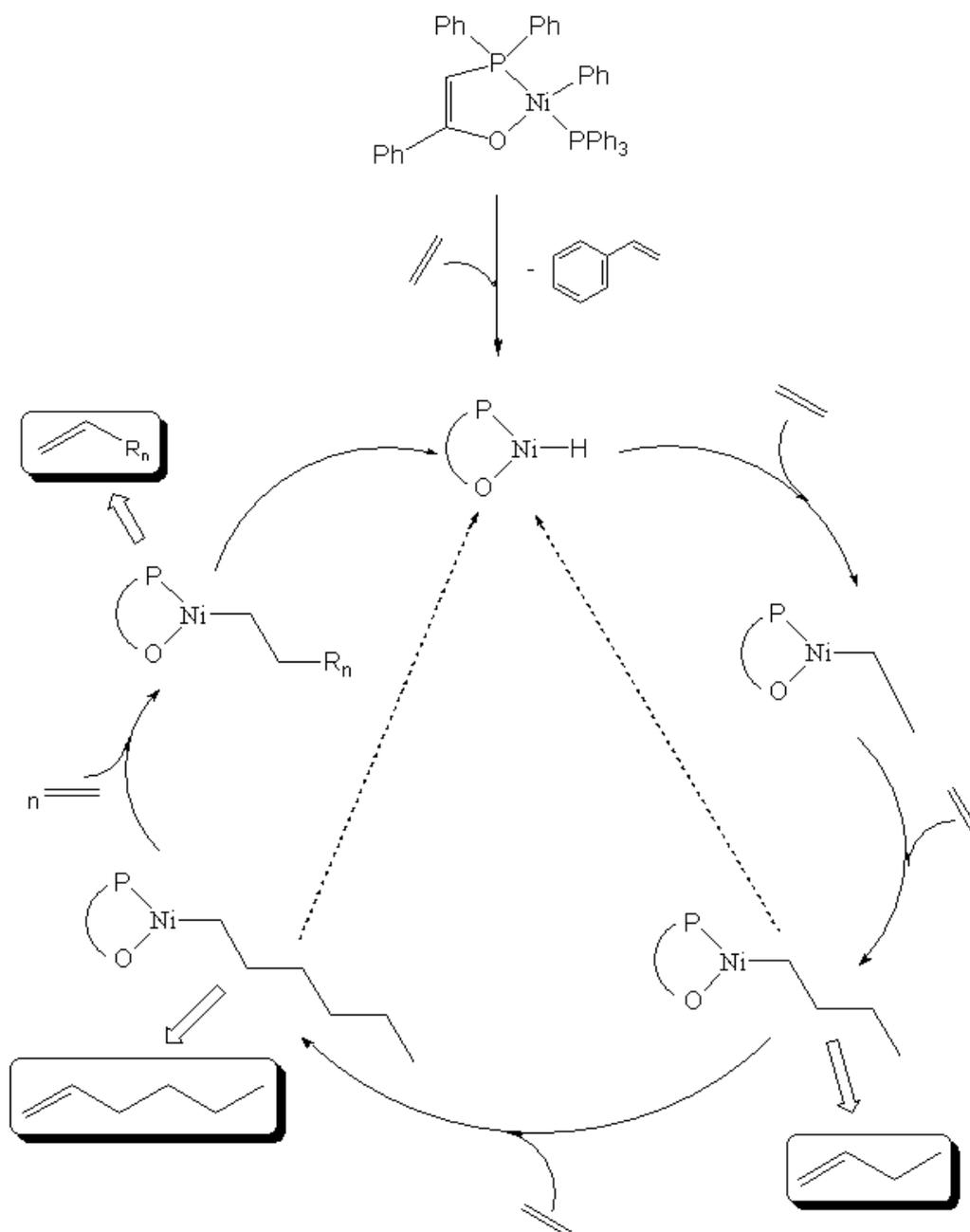


Figura 18. Cromatograma dos produtos da reação de oligomerização de eteno obtidos presença do catalisador NiP^{AO}.

No mecanismo da reação, representado pelo Esquema 7, percebe-se que, primeiramente ocorre a formação da espécie ativa, através da inserção de uma molécula de eteno seguida pela eliminação do estireno. Após, inicia-se o ciclo catalítico através da coordenação da molécula de eteno ao metal, seguida de uma inserção dessa molécula na ligação metal-hidreto, sendo que sucessivas coordenações e inserções promovem o crescimento da cadeia olefínica. Ao ocorrer uma β -eliminação, há a regeneração da espécie ativa e a eliminação de uma α -olefina [16].



Esquema 7. Mecanismo para reação de oligomerização utilizando um catalisador do tipo NiP[^]O [16].

5.2.2 Reação de Polimerização

Baseando-se em estudos clássicos [28] estudou-se o comportamento do precursor catalítico Cp_2ZrCl_2 na reação de polimerização do eteno para diferentes pressões de eteno, utilizando MAO como cocatalisador em uma razão molar alumínio/zircônio (Al/Zr) de 500 e um tempo reacional de uma hora. Na Tabela 6 são apresentados os resultados correspondentes em termos de massa de polímero obtido e produtividade.

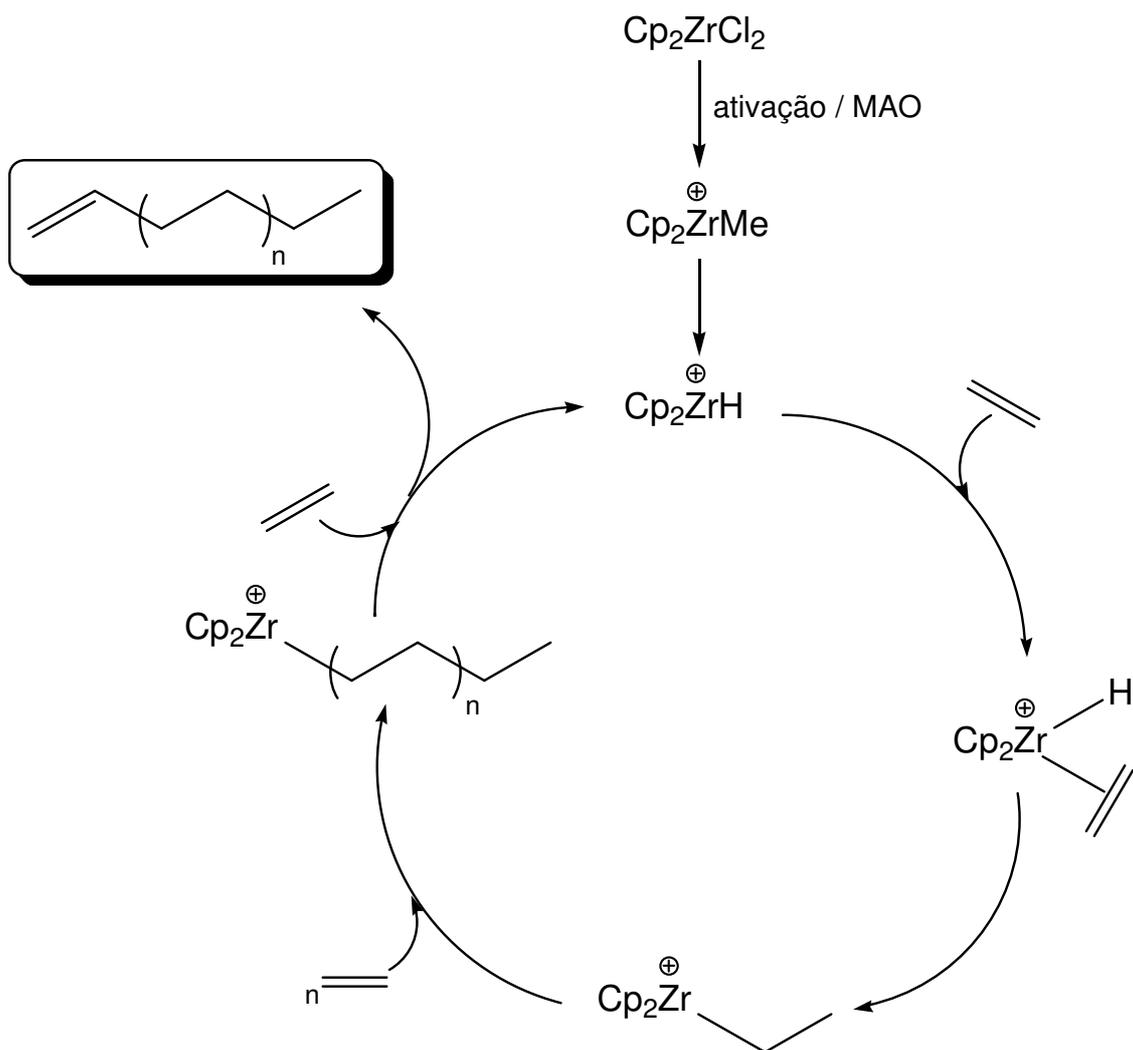
Tabela 6. Avaliação da variação da temperatura (T) e da pressão (P) para as reações de polimerização de eteno catalisadas por Cp_2ZrCl_2 em termos de produtividade.

Reação	T (°C)	P (bar)	M_{pol} (g)	Produtividade (kg PE/(molZr.h))
5	0	1,1	-	-
6	50	1,1	1,16	116
7	50	2	6,54	654
8	50	5	19,50	1950

Condições reacionais: $Cp_2ZrCl_2 = 10 \mu mol$; Al/Zr = 500; t = 1 hora;

Os resultados da Tabela 6 mostram que, nas condições experimentais escolhidas de temperatura, o sistema mostra-se mais ativo a 50 °C. Em relação à pressão, conforme esperado, a massa de polietileno e, conseqüentemente, a produtividade da reação, aumentam com o aumento da pressão de eteno.

O Esquema 8 apresenta o mecanismo para essa reação de polimerização: primeiramente ocorre a ativação do zirconoceno pelo metilaluminoxano (MAO), uma vez que a espécie ativa está formada, o crescimento da cadeia polimérica inicia através de sucessivas coordenações e inserções da molécula de eteno na ligação metal-carbono. Ao ocorrer uma β -eliminação, há a regeneração da espécie ativa e a eliminação do polímero.



Esquema 8. Esquema de mecanismo para reação de polimerização utilizando um catalisador metalocênico [16].

5.2.3 Reação de Copolimerização

5.2.3.1 Reações Teste

Antes de efetuar as reações de copolimerização, foram feitas duas reações de referência para avaliar eventuais modificações no comportamento do catalisador NiP^{O} nos sistemas em condições reacionais de copolimerização. Os resultados dessas reações encontram-se na Tabela 7, onde também foram adicionados os resultados das reações 3 (oligomerização) e 8 (polimerização) para comparação.

Tabela 7. Avaliação da interdependência entre catalisador de oligomerização NiP^ΛO e de polimerização Cp₂ZrCl₂ e o cocatalisador de polimerização MAO.

Reação	NiP ^Λ O (mmol)	Cp ₂ ZrCl ₂ (μmol)	MAO (Al/Zr)	Produtos	Caracterização dos oligômeros
3	0,150	-	-	Somente oligômeros C ₄ -C ₂₀	Distribuição da Reação 3
9	0,150	-	500 ^b	Somente oligômeros C ₄ -C ₂₀	Distribuição da Reação 3
10	0,150	10	-	Somente oligômeros C ₄ -C ₂₀	Distribuição da Reação 3
8 ^a	-	10	500	Somente polímeros	-

^aAlíquota extraída antes da adição de etanol acidificado para análise por CG dos oligômeros. ^bQuantidade de MAO igual a da reação 8.

Os resultados da Tabela 7 mostram que nas condições da reação de oligomerização catalisada pelo complexo NiP^ΛO, na presença do cocatalisador MAO (reação 9) ou do complexo Cp₂ZrCl₂ (reação 10), há formação exclusiva de oligômeros. Tendo em vista que a composição dos oligômeros recolhidos após as reações 9 e 10 é equivalente à da reação 3, esses resultados indicam a possibilidade dos dois sistemas catalíticos serem ativos juntamente, um para a reação de oligomerização e o outro para a de polimerização.

A análise por cromatografia do meio reacional ao final da reação de polimerização (reação 8), mas antes da adição da solução acidificada, permitiu verificar a ausência de oligômeros até C₂₀ e que, portanto, nas condições experimentais utilizadas, o sistema Cp₂ZrCl₂/MAO apenas polimeriza.

5.2.3.2 Reação de Copolimerização Referência

Após o estudo do comportamento do catalisador NiP^ΛO e do sistema catalítico Cp₂ZrCl₂/MAO de forma independente, foi possível realizar os testes catalíticos de copolimerização, com ambos os catalisadores presentes no reator, conforme descrito anteriormente (item 4.3.3).

A reação de copolimerização considerada referência desse estudo foi a reação 11, pois ela é a reação de copolimerização (reações executadas sequencialmente) na qual as condições reacionais são iguais às empregadas nas reações de oligomerização e polimerização efetuadas isoladamente (reações 3 e 8). Dessa forma, a comparação das demais reações será feita em relação à reação 11.

A Tabela 8 permite comparar, a partir das análises de DSC, as temperaturas de fusão cristalina (T_m) e os graus de cristalinidade (χ_c) obtidos para os polímeros sintetizados através da reação de polimerização (reação 8) e copolimerização (reação 11). A Figura 19 apresenta os diferentes termogramas obtidos nessas análises.

Tabela 8. Valores de temperaturas de fusão cristalina (T_m) e graus de cristalinidade (χ_c) para os diferentes polímeros sintetizados

Reação	P _{olig.} (bar)	P _{pol.} (bar)	t _{olig.} (h)	T _m (°C)	χ_c (%)
8	-	5	-	133,5	80,5
11 ^a	5	5	1	121,4	32,5

^aProcesso sequencial de copolimerização

Conforme esperado, o polietileno obtido através da reação 11 apresenta uma temperatura de fusão cristalina (T_m) e um grau de cristalinidade (χ_c) inferiores ao PEAD (reação 8), o que é característico para copolímeros [2], devido à presença de ramificações.

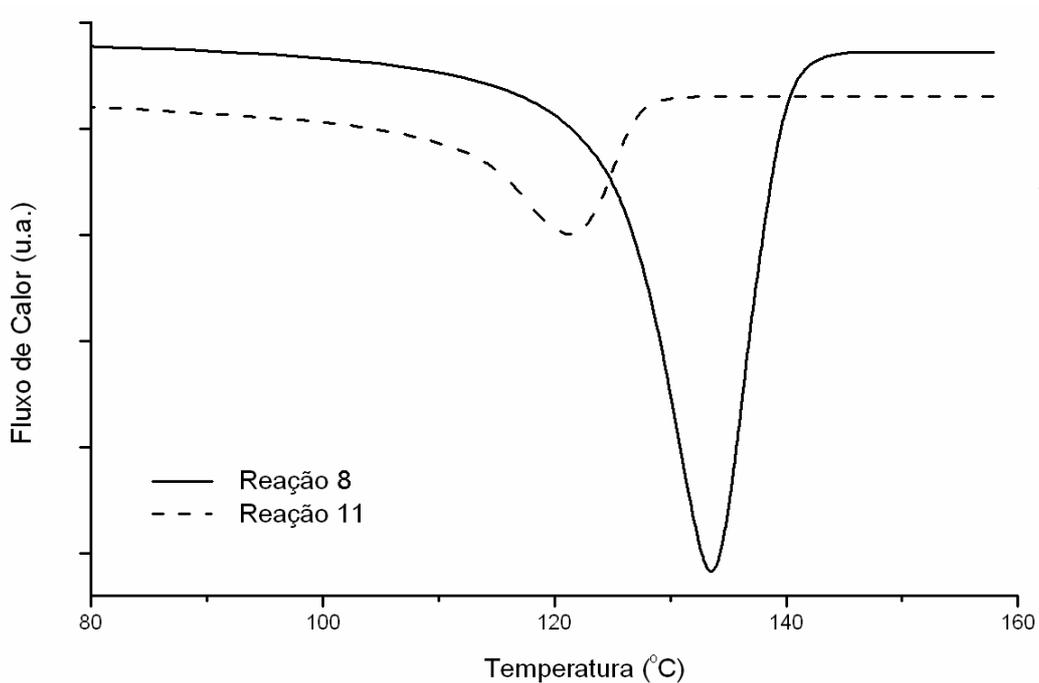


Figura 19. Comparação entre as curvas de DSC obtidas para os diferentes polímeros sintetizados: PE linear (linha contínua) e PE ramificado (linha pontilhada).

Para completar esses resultados, os mesmos polímeros foram analisados por RMN-¹³C para identificar o tipo e o tamanho das ramificações por cadeia de 1000 carbonos. As atribuições referentes aos sinais obtidos no espectro e os cálculos dessas ramificações foram realizados conforme descrito na literatura [65].

A Figura 20 apresenta através dessa análise o espectro obtido para o copolímero sintetizado (reação11).

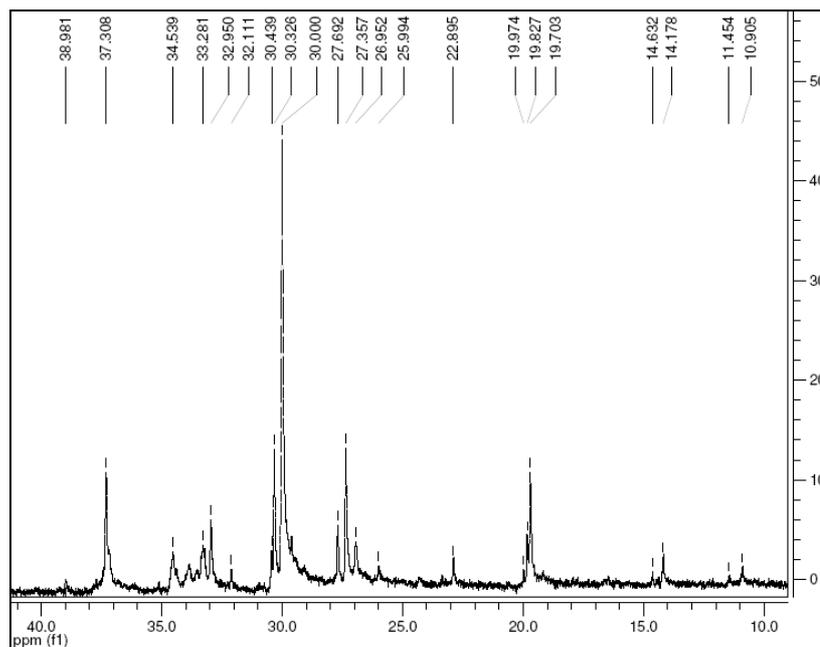


Figura 20. Espectro de RMN-¹³C do copolímero sintetizado.

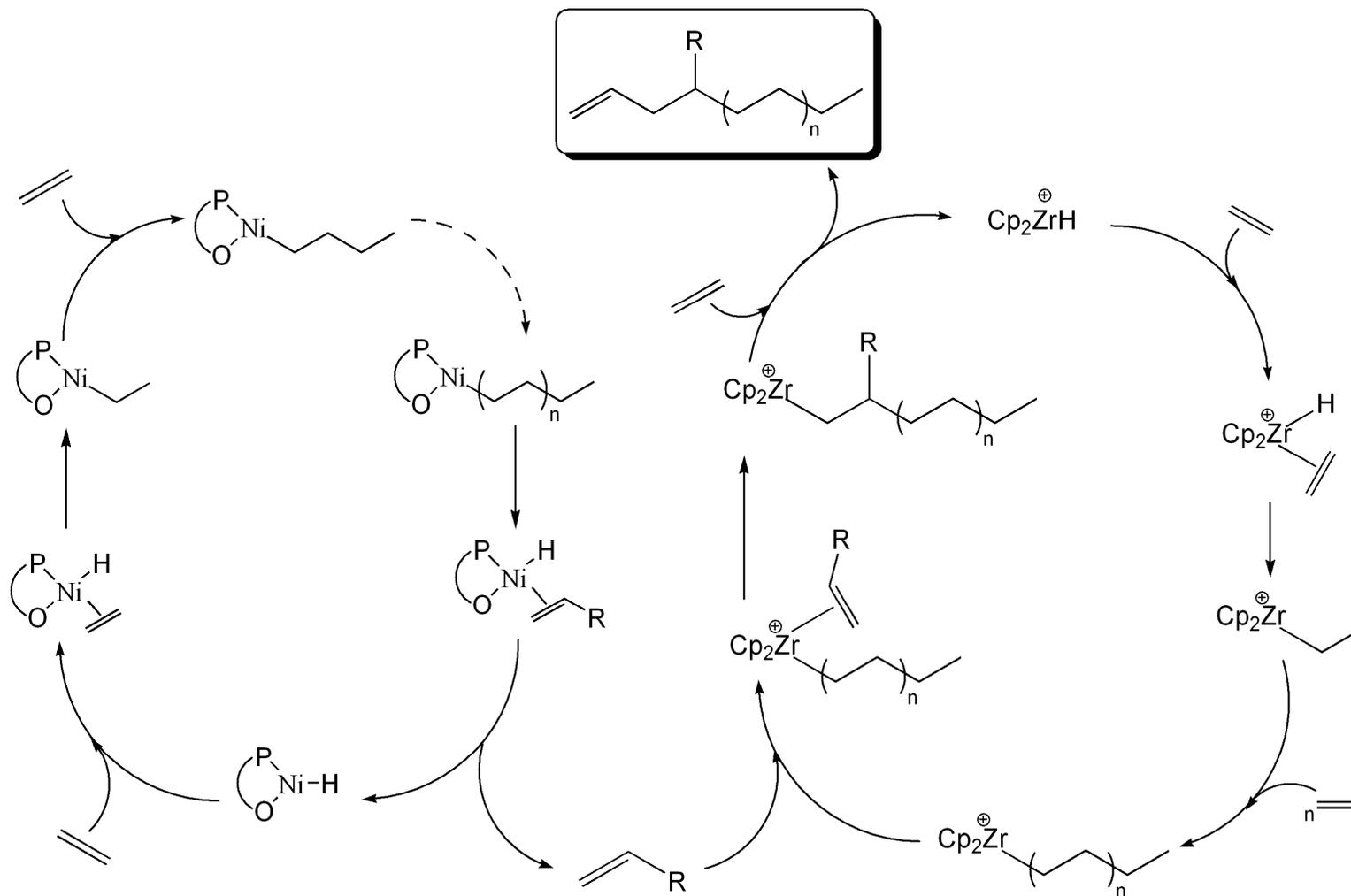
A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos a partir das análises efetuadas para os materiais obtidos através das reações 8 e 11.

Tabela 9. Distribuição das ramificações dos copolímeros obtidas por RMN-¹³C.

Reação	Etila	Butila	Longas	Total
8	0	0	0	0
11	12	6	6	24

Percebe-se que o PE obtido através da copolimerização apresenta ramificações etila, butila e longas, sendo que as duas primeiras correspondem à incorporação do 1-buteno e do 1-hexeno, respectivamente, pelo zirconoceno. Fato esse que não se observa quando o PE é produzido apenas utilizando o sistema Cp₂ZrCl₂/MAO.

O Esquema 9 apresenta o mecanismo proposto para reação de copolimerização, o qual é composto por dois ciclos catalíticos interligados: o primeiro corresponde à formação da α -olefina catalisada pelo complexo de níquel do tipo SHOP (NiP[^]O); o segundo ciclo corresponde ao processo de copolimerização catalisado pelo complexo metalocênico, onde ocorre a inserção da α -olefina, pré-produzida *in situ*, na cadeia polimérica em crescimento.



Esquema 9. Mecanismo proposto para reação de copolimerização utilizando os catalisadores NiP^{O} e Cp_2ZrCl_2 em um sistema dual.

5.2.3.3 Reações de Copolimerização

Tendo em vista que o catalisador da reação de oligomerização não é afetado pela presença do complexo metalocênico, nem do MAO, quando esses dois foram adicionados separadamente, e que foi sintetizado com sucesso um copolímero com o sistema $\text{NiP}^{\wedge}\text{O}/[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}]$, procedeu-se modificações nas condições experimentais para averiguar a versatilidade desse novo sistema dual (item 4.3.3).

Os critérios que foram avaliados são: a realização das reações de oligomerização e polimerização de maneira sequencial (reações 11, 12 e 13) ou simultânea (reação 14) e a variação da pressão de eteno durante a reação de polimerização (2, 5 ou 10 bar).

Os produtos dessas reações de copolimerização foram caracterizados pelas suas temperaturas de fusão cristalina (T_m), seus graus de cristalinidade (χ_c) e suas viscosidades ($[\eta]$), conforme apresentado na Tabela 10.

Tabela 10. Avaliação da variação da pressão de eteno nas propriedades catalíticas dos catalisadores de oligomerização e polimerização, assim como na temperatura de fusão cristalina (T_m), cristalinidade (χ_c) e viscosidades dos polímeros ($[\eta]$).

Reação	$P_{\text{olig.}}$ (bar)	$t_{\text{olig.}}$ (h)	$P_{\text{pol.}}$ (bar)	Produtividade (kgPE/(mol Zr.h))	T_m (°C)	χ_c (%)	$[\eta]$ (dL/g)
8	-	-	5	1950,0	133,5	80,5	1,91
11 ^a	5	1	5	26,5	121,4	32,5	1,27
12 ^a	5	1	2	2,2	114,5/123,8	25,8	0,95
13 ^a	5	1	10	70,7	132,2	47,1	2,19
14 ^b	5	-	5	172,1	129,6	65,2	1,51

^aProcesso sequencial de copolimerização.

^bProcesso simultâneo de copolimerização.

Na Figura 21 encontram-se as curvas de DSC obtidas para os diferentes polímeros sintetizados.

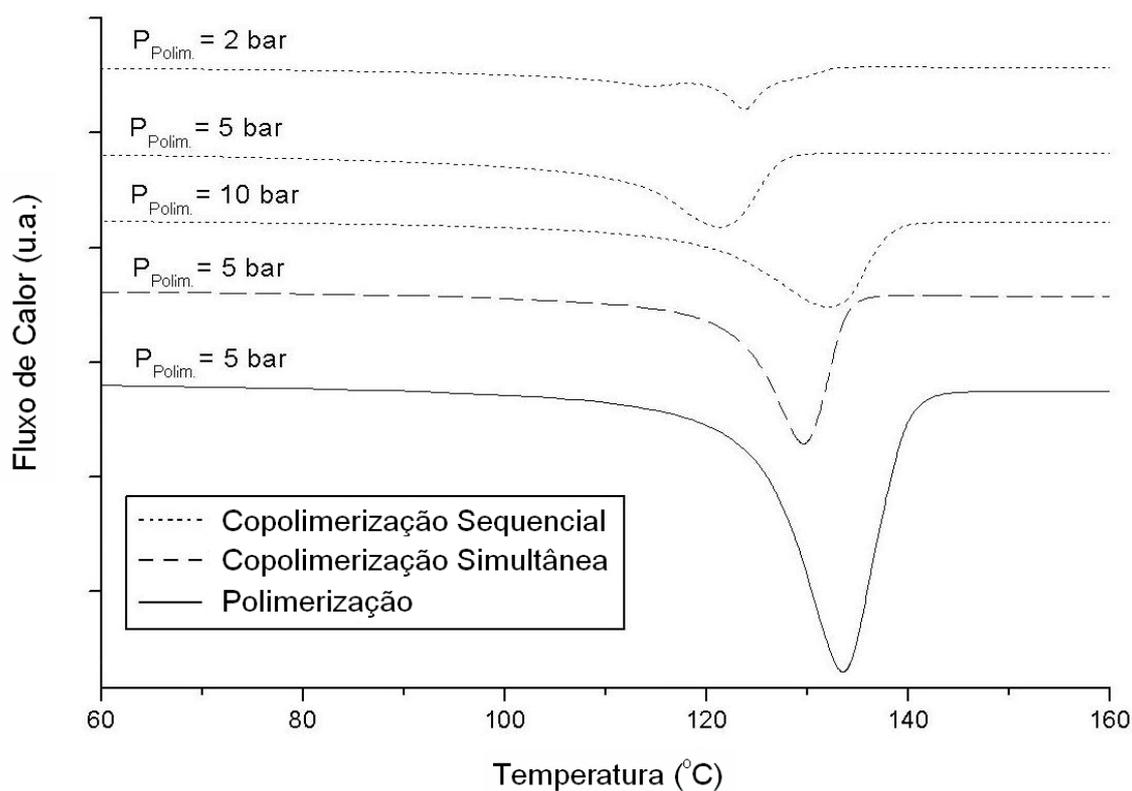


Figura 21. Diferentes curvas de DSC para os polietilenos sintetizados.

A comparação dos valores de produtividade registrados na Tabela 10 para as reações de copolimerização e de polimerização (comparação das reações 11-14 com 8) mostra uma diminuição drástica para as reações de copolimerização, o que pode ser notado algumas vezes para esses tipos de sistemas catalíticos de copolimerização, alguns autores utilizam a expressão “efeito negativo do comonômero”. [66].

Os dados de caracterização dos polímeros reportados na Tabela 10 demonstram que os polímeros obtidos i) apenas utilizando o zirconoceno e o MAO (reação 8), ii) através da realização consecutiva da oligomerização e da polimerização essa última em diferentes condições de pressão (reações 11, 12 e 13), ou iii) executando simultaneamente a reação de oligomerização e polimerização (reação 14) apresentam temperaturas de fusão cristalina, taxas de cristalinidade e viscosidades diferentes.

Percebe-se que todos os polietilenos sintetizados pelo processo de copolimerização apresentam uma temperatura de fusão cristalina (T_m) e um grau de cristalinidade (χ_c) inferiores ao PEAD (reação 8), indicando que esses polietilenos já não podem mais serem considerados de alta densidade e que essas características são

devido à presença de ramificações na cadeia polimérica, ramificações formadas pela inserção de α -olefinas durante o crescimento da cadeia polimérica [66c].

A comparação dos valores de cristalinidade χ_c dos copolímeros obtidos pelas reações 11 e 12 (condições de oligomerização idênticas) indica que o material obtido por uma polimerização realizada com 2 bar de eteno (reação 12) é mais ramificado do que o PE obtido em uma polimerização conduzida a 5 bar (reação 11). Esse aumento de incorporação de α -olefinas com a diminuição da pressão de eteno durante a polimerização é coerente com os resultados da Tabela 6, que mostram que a diminuição da pressão da olefina durante a polimerização provoca uma diminuição na produtividade do sistema. Assim, para uma espécie catalítica de polimerização de menor produtividade, a competição entre a inserção do eteno e a inserção de uma α -olefina se torna mais vantajosa para essa última, em comparação às condições da reação 11, explicando a possível maior quantidade de ramificações presentes no copolímero obtido através da reação 12. Essa maior quantidade de ramificações também é responsável pelo aparecimento de duas temperaturas de fusão cristalina ($T_{m1} = 114,5$ e $T_{m2} = 123,8$ °C), identificadas a partir da curva de DSC detalhada para essa reação (Figura 22).

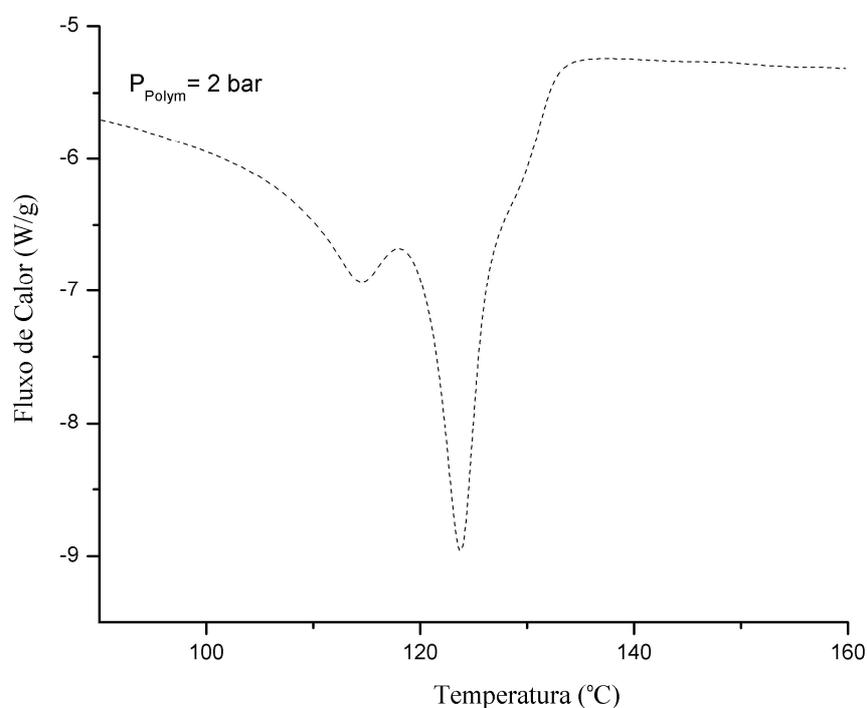


Figura 22. Curva de DSC detalhada da reação de copolimerização efetuada a 2 bar.

O efeito do aumento da pressão, durante a reação de polimerização, sobre o grau de cristalinidade do PE é igualmente traduzido pelos valores de χ_c . Os valores dos graus de cristalinidade correspondentes aos produtos obtidos através das reações 11 e 13 que são, respectivamente, 32,5 e 47,1 %, caracterizam um aumento da cristalinidade com o aumento da pressão de eteno durante a etapa de polimerização. Esse resultado é provavelmente decorrente da diminuição da quantidade de ramificações presentes no material polimérico. No caso da reação 13, a pressão de eteno foi aumentada para 10 bar, levando ao aumento da produtividade do zirconoceno, o que é desfavorável para inserção de uma α -olefina durante a etapa de polimerização. A diminuição da incorporação de α -olefinas, portanto, é traduzida pelo aumento da cristalinidade do material polimérico.

A reação 14 foi realizada com a mesma condição de pressão da reação 11, porém com a realização simultânea da reação de oligomerização e de polimerização. Os valores de χ_c dos polímeros obtidos diferem, mostrando que o polímero obtido com a reação executada simultaneamente (reação 14) é mais cristalino ($\chi_c = 67,4$ %) do que o polímero obtido através da reação 11 ($\chi_c = 32,55$ %). Tendo em vista que o catalisador de polimerização está reagindo sob pressão idêntica nessas duas reações (5 bar), supõe-se que esse resultado não é devido a uma modificação na produtividade do zirconoceno. Acredita-se que dois fatores são desfavoráveis à inserção das α -olefinas: i) como nessa reação os dois catalisadores são adicionados juntamente, existe uma maior competição pela molécula de eteno; ii) a concentração de α -olefinas é muito baixa comparada à concentração de eteno no meio reacional, o que favorece o crescimento da cadeia polimérica através da inserção do eteno, o qual apresenta uma maior velocidade de inserção em relação a uma α -olefina. Como consequência disso, muito menos oligômeros são produzidos e introduzidos na cadeia polimérica em crescimento no caso da reação 14.

A viscosidade de polietilenos de massas molares semelhantes em solução depende das ramificações desses PE. Ao comparar diferentes soluções, o solvente que contém um PE mais linear dissolvido nele apresenta uma maior viscosidade, pois as moléculas desse tipo de polímero apresentam um maior volume hidrodinâmico, ocasionando uma maior dificuldade de escoamento.

Na Tabela 10 percebe-se, conforme esperado, que para as reações 8, 11, 12 e 14 quanto maior o grau de ramificação (quanto mais baixo o χ_c) menos viscoso é o

polímero. Porém, há uma exceção, o polietileno obtido através da reação 13 não se comporta dessa maneira. Comparando-se, por exemplo, as reações 13 e 14, o copolímero obtido na reação 14 ($\chi_c = 67,4 \%$ e $T_m = 129,6 \text{ }^\circ\text{C}$) apresenta maior cristalinidade, porém, menor T_m que o da reação 13 ($\chi_c = 47,1 \%$ e $T_m = 132,2 \text{ }^\circ\text{C}$). Como sabe-se que a temperatura de fusão cristalina (T_m) depende de dois fatores, o grau de cristalinidade (χ_c) e a massa molar do polímero [2], pode-se deduzir que o PE da reação 13 deve apresentar uma maior massa molar. A Figura 23 apresenta a relação entre o grau de cristalinidade e a viscosidade para os polímeros, correspondendo aos dados reportados na Tabela 10.

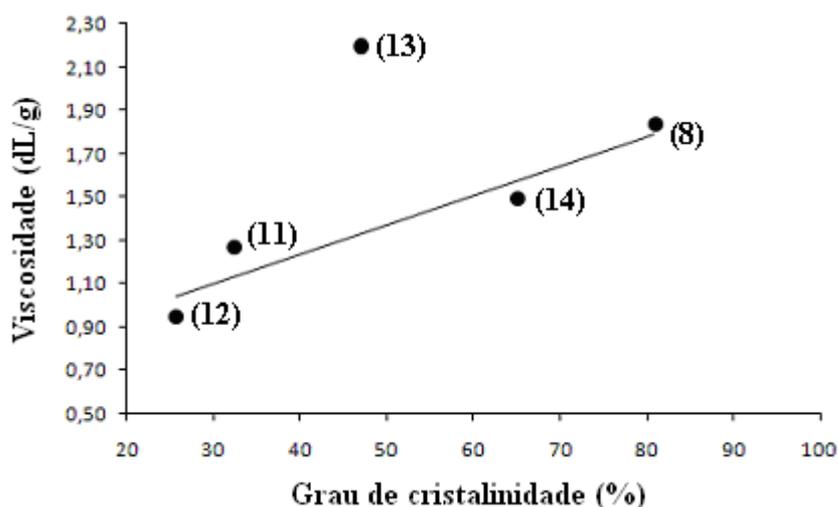


Figura 23. Relação entre o grau de cristalinidade e a viscosidade dos polímeros sintetizados.

A viscosidade também pode ser encontrada através da seguinte fórmula:

$$[\eta] = K(M_v)^a$$

Onde: $[\eta]$ = viscosidade do polímero;

M_v = massa molar viscosimétrica média do polímero;

K e a = constantes;

Uma vez que ambos são copolímeros, pode-se considerar que as constantes da fórmula acima são iguais para esses polímeros. Considerando os valores de viscosidade, podemos observar que o PE da reação 13 apresenta uma maior viscosidade que o PE da

reação 14, indicando que ele realmente possui uma maior massa molar, e esse é o fator responsável pelo aumento do seu volume hidrodinâmico. Por isso, embora o valor da cristalinidade tenha diminuído, o aumento da massa molar compensou essa queda, e, como consequência, a T_m não caiu significativamente. A queda mais acentuada no grau de cristalinidade do PE da reação 13 é explicada pelo fato de ser uma copolimerização sequencial, portanto apresentava no meio reacional uma maior concentração de α -olefinas, as quais são responsáveis pela formação das ramificações.

5.2.3.4 Composição dos oligômeros nas reações de copolimerização

Com o propósito de confirmar a incorporação das α -olefinas pré-produzidas na cadeia polimérica, analisou-se por cromatografia gasosa a composição dos oligômeros.

Na reação de copolimerização de maneira sequencial foi possível analisar alíquotas do meio reacional antes da adição do zirconoceno e após o término da reação de copolimerização, para caracterizar e comparar a composição dos produtos de oligomerização presentes antes e depois da polimerização. Na Tabela 11 encontram-se os resultados dessas análises nas frações C_4 e C_6 .

Tabela 11. Composição dos oligômeros antes e após a reação de copolimerização.

Reação	P (bar)	Seletividade (%)		
		C_4 (1- C_4)	C_6 (1- C_6)	C_8 - C_{20}
Antes da polimerização	5	35,8 (97,0)	26,0 (94,0)	38,2
11*	5	62,0 (32,7)	22,0 (22,2)	16,0
12*	2	47,9 (27,9)	24,1 (21,1)	28,0
13*	10	67,6 (54,3)	19,5 (37,5)	12,9

* análise após a polimerização

Os resultados da Tabela 11 mostram que a distribuição das α -olefinas é modificada após a reação de copolimerização, conforme esperado. Ao término da reação de oligomerização, ou seja, antes da polimerização, tem-se quase essencialmente α -olefinas: 1-buteno (97,0 %) e 1-hexeno (94,0 %) nas frações C_4 e C_6 , respectivamente. O consumo dessas alfa-olefinas durante a polimerização é traduzido pelo aumento da proporção de olefinas internas e a diminuição das α -olefinas que ficam no meio

reacional ao final de todas as reações. Nas reações 11 e 12, onde ocorreu maior incorporação como já descrito anteriormente, a diminuição das α -olefinas é um pouco mais acentuada que na reação 13, onde houve menos incorporação por ser realizada a alta pressão durante a etapa de polimerização. Também foi possível observar que, quanto maior a pressão de eteno na etapa de polimerização, maior foi a quantidade de oligômeros detectados na fração C₄ após as reações, indicando que pode ocorrer uma alteração no comportamento do catalisador de oligomerização. Essa maior produção de 1-buteno deve estar associada a uma disputa dos catalisadores pela molécula de eteno, isso faz com que haja menos monômero disponível para o catalisador NiP⁺O, não favorecendo, dessa forma, a formação de oligômeros maiores.

Abaixo, representados pela Figura 24, encontram-se os cromatogramas da reação de referência (reação 11), os quais permitem visualizar o consumo das α -olefinas durante a polimerização.

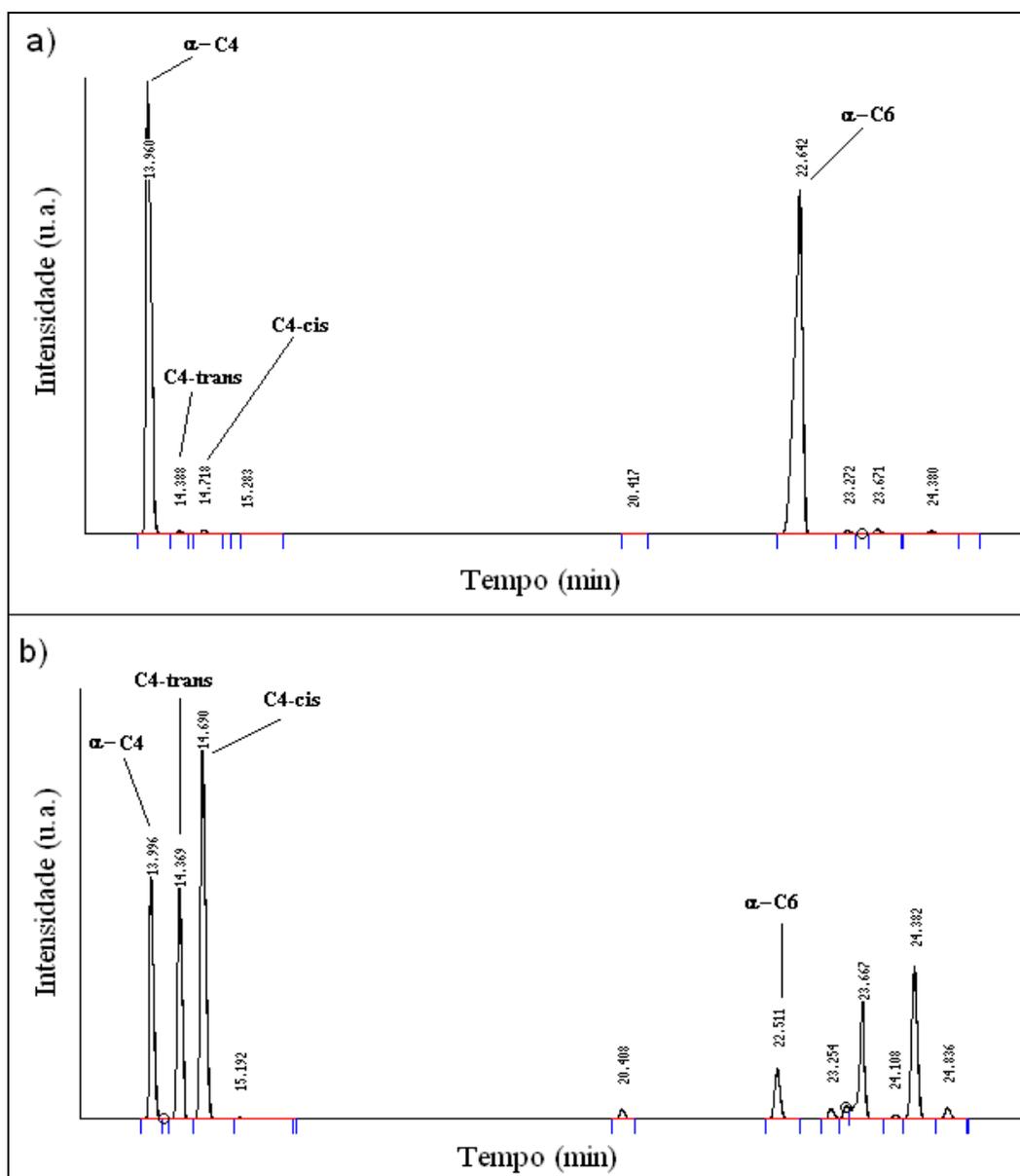


Figura 24. Comparação entre os cromatogramas da reação 11 antes (a) e após (b) a copolimerização.

Percebe-se claramente que no cromatograma obtido da solução remanescente após a reação (Figura 24b) a proporção das α -olefinas diminui em relação à quantidade das olefinas internas, indicando que o zirconoceno é capaz de incorporar as α -olefinas pré-produzidas.

A Figura 25 representa, também para essa reação, as alterações das proporções dos oligômeros em forma de gráficos para melhor visualização e comparação.

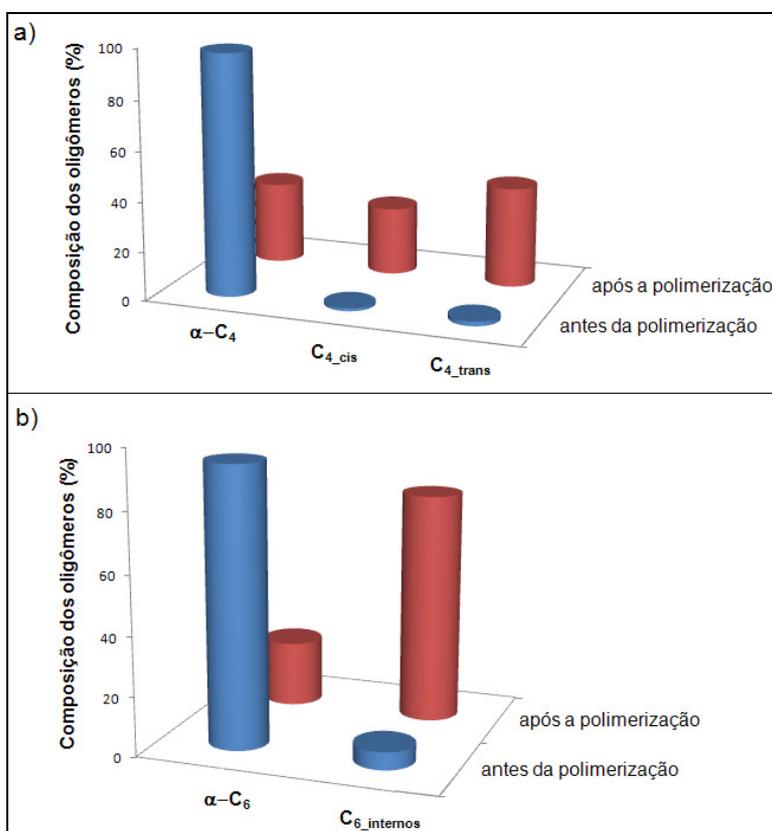


Figura 25. Gráficos demonstrando as alterações nas proporções dos oligômeros nas frações C₄ (a) e C₆ (b) antes e após a etapa de polimerização.

A reação com a introdução dos dois catalisadores (copolimerização de modo simultâneo) foi realizada para avaliar se o catalisador NiP^o era capaz de oligomerizar na presença do sistema de polimerização. Como indicam os resultados da reação 14 (Tabela 10) um copolímero foi obtido. A análise dos oligômeros recolhidos após essa reação (ver Tabela 12) também forneceu mais esclarecimentos a respeito do comportamento do catalisador NiP^o juntamente com o sistema Cp₂ZrCl₂/MAO.

Tabela 12. Composição dos oligômeros após a reação de copolimerização simultânea.

Reação	Seletividade (%)		
	C ₄ (1-C ₄)	C ₆ (1-C ₆)	C ₈ -C ₂₀
14*	77,2 (79,1)	16,1 (85,0)	6,7

* análise após a polimerização

A Tabela 12 mostra que após a etapa de copolimerização as α -olefinas são majoritárias, porém não em uma proporção tão grande quando comparada aos valores obtidos apenas para a reação de oligomerização (1-C₄ = 97 % e 1-C₆ = 94 %) nas mesmas condições de temperatura e pressão (reação 3). Isso é mais um indício que houve a formação das α -olefinas e que uma parte dessas foi consumida durante a etapa de copolimerização. Pelo fato de ser uma reação de copolimerização simultânea não houve uma mudança dessa proporção das olefinas tão significativa quanto à notada após a copolimerização sequencial, devido ao fato de que na reação realizada de forma simultânea, como dito anteriormente, a inserção de uma molécula de eteno é muito mais favorecida frente à inserção de uma α -olefina.

Nessa reação também percebeu-se que a quantidade produzida de 1-butenos é muito maior, comprovando que há uma alteração no comportamento do catalisador de oligomerização quando está no mesmo meio reacional que o sistema Cp₂ZrCl₂/MAO, pois ele passa a produzir 1-butenos em uma proporção muito maior do que a apresentada para a reação de oligomerização convencional (reação 3 da Tabela 5).

A Figura 26 apresenta o cromatograma obtido para essa reação.

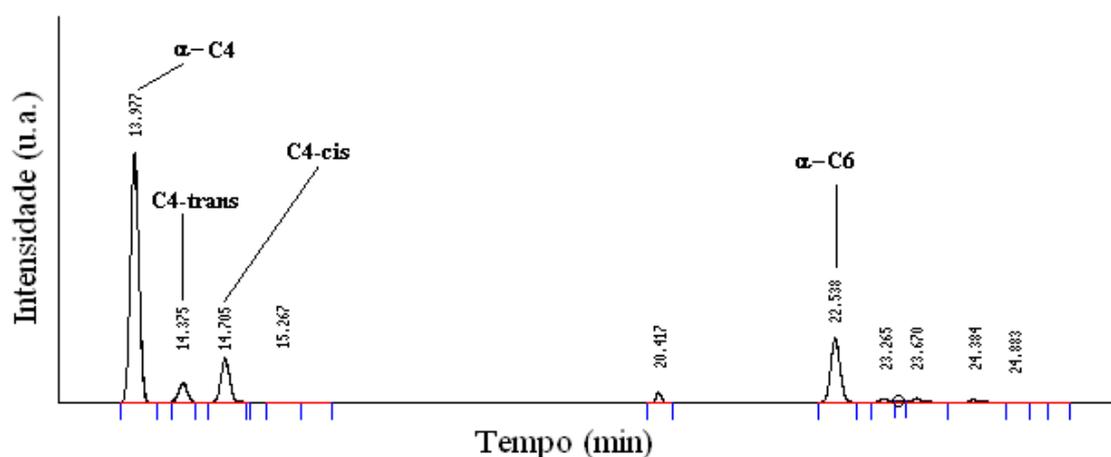


Figura 26. Cromatograma após a realização da reação de copolimerização simultânea.

Essas análises confirmam os demais resultados e mais uma vez demonstram que a reação de copolimerização ocorre e que as α -olefinas, pré-produzidas *in situ*, são incorporadas à cadeia polimérica de PE, levando à presença de ramificação.

6 CONCLUSÃO

O sistema catalítico escolhido para a obtenção de PELDB é do tipo dual, composto de dois catalisadores industriais: o complexo $[\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{PCHCOPh})(\text{Ph})(\text{PPh}_3)]$ ou $\text{NiP}^\wedge\text{O}$, catalisador do tipo SHOP, responsável pela a produção de α -olefinas através da reação de oligomerização de eteno, e o complexo Cp_2ZrCl_2 ativado por metilaluminoxano (MAO), responsável pela a reação de copolimerização *in situ* do eteno com as α -olefinas.

A partir do estudo desses dois catalisadores separadamente mostrou-se que:

- Nas condições reacionais escolhidas o complexo $\text{NiP}^\wedge\text{O}$ produz 1-buteno e 1-hexeno com alta seletividade e uma atividade catalítica de 840 h^{-1} . Merece destaque que essas propriedades catalíticas não são modificadas na presença de MAO ou do complexo Cp_2ZrCl_2 ;

- O sistema $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ ($\text{Al}/\text{Zr} = 500/1$) a 50°C e 5 bar de eteno produz polietileno linear de alta densidade ($1950 \text{ kg}/(\text{mol Zr.h})$) com alta taxa de cristalinidade (80,5%), uma viscosidade de 1,91 dL/g e uma temperatura de fusão cristalina de $133,5^\circ \text{C}$.

O sistema dual proposto $\text{NiP}^\wedge\text{O}/[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}]$ permitiu a síntese de copolímeros PELDB de menor densidade e cristalinidade quando comparado ao polietileno obtido pela reação utilizando o sistema $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 / \text{MAO}$, comprovando a inserção das α -olefinas, pré-produzidas *in situ*, durante o crescimento da cadeia polimérica. A modificação da pressão de eteno (entre 2 e 10 bar) durante a etapa de copolimerização ou o modo de introdução dos catalisadores no reator (simultaneamente, ou em sequência) permitiu obter materiais poliméricos com propriedades físico-químicas diversas: uma viscosidade de 0,95 a 2,19 dL/g, uma cristalinidade 25 a 65 % e uma T_m de 114 a 132°C .

As diversas análises permitiram mostrar que, nas condições reacionais desses estudos, o catalisador de oligomerização permanece ativo durante a reação de copolimerização e que ele continua produzindo 1-buteno, principal comonômero presente nas ramificações da cadeia do polietileno.

O conjunto desses estudos aponta o potencial do sistema catalítico dual escolhido $\text{NiP}^{\text{O}}/[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}]$ devido à versatilidade que ele apresenta: o grau de inserção das α -olefinas pode ser monitorado através da modificação das condições reacionais permitindo a síntese de um largo leque de *grades* de PELDB.

7 PERSPECTIVAS

Tendo em vista a versatilidade demonstrada pelo sistema catalítico dual $\text{NiP}^{\text{O}}/[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}]$, através dos resultados apresentados nesse trabalho, deseja-se ampliar o estudo da variação das condições experimentais para a obtenção de diferentes *grades* de PELDB.

Caracterizações mais específicas por análises RMN- ^{13}C , GPC (análises que poderão ser acopladas através do uso de um equipamento de fracionamento seletivo) e análises dinâmico-mecânicas (DMTA) devem permitir identificar com maior precisão as propriedades desse sistema catalítico, a fim de poder direcionar a síntese de copolímeros específicos.

Pretende-se explorar a versatilidade desse sistema estudando com mais atenção a correlação entre a distribuição de tamanho dos oligômeros com a variação das condições reacionais e a natureza da espécie ativa do catalisador, para isso, temperatura e pressão das reações serão modificadas, assim como, a introdução de outras fosfinas na esfera de coordenação do composto NiP^{O} .

Serão avaliadas possíveis modificações nas estruturas dos polímeros com a utilização de maiores concentrações desse catalisador durante a etapa de copolimerização.

Também deseja-se estudar se é possível deslocar a distribuição dos produtos da oligomerização, objetivando aumentar a fração C_8 para incorporação do 1-octeno pelo Cp_2ZrCl_2 durante o crescimento da cadeia polimérica, formando polímeros assemelhados a materiais comerciais como os “Affinity”, que vem ocupando posição de destaque na busca por novos materiais com propriedades diferenciadas [67].

Para finalizar, a heterogeneização do sistema catalítico, parcialmente ou totalmente, poderá levar ao desenvolvimento de novos processos de polimerização sólido-gás, processos desejados de um ponto de vista econômico e ambiental.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Vogl, O.; *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1996**, A33(7), 963.
- [2] Mano, E.B.; *Introdução a Polímeros*; Edgard Blucher: São Paulo, 1994.
- [3] Böhm, L.L.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5010.
- [4] Frenking, G.; *Topics in Organometallic Chemistry*; Springer: New York, 2005.
- [5] Oro, L.A.; Sola, E.; *Fundamentos y aplicaciones de la catálisis homogênea*; España: Zaragoza, 2000.
- [6] Hatada, K.; Kitayama, T.; Vogl, O.; *Macromolecular design of polymeric materials*; Marcel Dekker: New York, 1997.
- [7] Coutinho, F.M.B.; Mello, I.L.; Santa Maria, L.C.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia.* **2003**, 13, 1.
- [8] Canevarolo Jr., S.V.; *Ciência dos Polímeros*; Artliber: São Paulo, 2002.
- [9] Pilato, L.A.; *Advanced composite materials*; Springer-Verlag: Berlin, 1994.
- [10] Base de dados dos produtos comerciais da Dow Chemical Company e da Braskem S.A., 03/01/2010.
- [11] Attala, G.; Bertinotti, F.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1983**, 28, 3503.
- [12] Skupinska, J.; *Chem. Rev.* **1991**, 91, 613.
- [13] Keim, W.; Schulz, R.P.; *J. Mol. Catal.* **1994**, 92, 21.

-
- [14] Freitas, E.R.; Gum, C.R.; *Chem. Eng. Prog.* **1975**, *75*, 73.
- [15] Keim, K.; Hoffmann, B.; Lodewick, R.; Peuckert, M.; Schmitt, G.; *J. Mol. Catal.* **1979**, *6*, 79.
- [16] Cornils, B.; Hermann, W.A.; *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds*; Wiley-VCH: Weinheim, 2000.
- [17] Monteiro, A.L.; de Souza, M.O.; de Souza, R.F.; *Polym. Bul.* **1996**, *36*, 331.
- [18] Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H.; *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541.
- [19] Natta, G.; *J. Polym. Sci.*, **1955**, *16*, 143.
- [20] Natta, G.; Pino, P.; Manzzanti, G.; Giannini, U.; Mantica, E.; Peraldo, M.; *J. Polym. Sci.* **1957**, *26*, 120.
- [21] Boor, J.; *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization*; Academic Press: New York, 1979.
- [22] Miles, D.C.; Briston, J.H.; *Tecnologia dos Polímeros*; Polígono: São Paulo, 1975.
- [23] Gil, M.P.; *Dissertação de Mestrado*; Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1999.
- [24] Shriver, D.F.; Atkins, P.W.; *Inorganic Chemistry*; University Press: Oxford, 1999.
- [25] Breslow, D.S.; Newburg, N.R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5072.
- [26] Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H.J.; Heins, E.; *Makromol. Chem.* **1974**, *175*, 443.

-
- [27] Sinn, H.; Kaminsky, W.; *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99.
- [28] Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H.J.; Woldt, R.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 390.
- [29] Jordan, R.E.; *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 325.
- [30] Dos Santos, J.H.Z.; Fisch, A.G.; Cardozo, N.S.M., Secchi, A.R.; *Química Nova* **2008**, *31* (5), 1199.
- [31] Krentsel, B.A.; Kissin, Y.V.; Kleiner, V.I.; Stotskaya, L.L.; *Polymers and Copolymers of Higher α -Olefins*; Hanser Publishers: Munich, 1997.
- [32] Silva, A.L.N.; Rocha, M.C.G.; Coutinho, F.M.B.; Guimarães, M.J.O.C.; Lovisi, H.; Santa Maria, L.C.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia.* **2001**, *11*(3), 135.
- [33] Komon, Z.J.A.; Bazan, G.C.; *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 467.
- [34] de Souza, R.F.; Casagrande Jr., O.L.; *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1293.
- [35] Beach, D.L.; Kissin, Y.V.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1984**, *22*, 3027;
- [36] Beach, D.L.; Kissin, Y.V.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1986**, *24*, 1069.
- [37] McDaniel, M.P.; Klendworth, D.; Norwood, D.D.; Hsieh, E.T.; Boggs, E. A.; US 4735931 (1988).
- [38] Pettijohn, T.M.; Reagan, W.K.; Martin, S.J.; US 5 331070 (1994).
- [39] Benham, E.A.; Smith, P.D.; McDaniel, M.P.; *Polymer Eng. Sci.* **1988**, *28*, 1469.

-
- [40] Kaminsky, W.; Sinn, H.; *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization*; Springer-Verlag: Berlin, 1988.
- [41] Barnhart, R.W.; Bazan, G.C.; Sperry, C.K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1082.
- [42] Bazan, G.C.; Cotter, W.D.; Komon, Z.J.A.; Lee, R.A.; Lachicotte, R.J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1371.
- [43] Bennett, A.M.A.; Coughlin, E.B.; Citron, J.D.; Wang, L.; WO 50 318 (1999).
- [44] Quijada, R.; Rojas, R.; Bazan, G.; Komon, Z.J.A.; Mauler, R.S.; Galland, G.B.; *Macromolecules* **2001**, *34*, 2411.
- [45] Komon, Z.J.A.; Bu, X.; Bazan, G.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1830.
- [46] Zhan, Z.; Guo, C.; Cui, N.; Ke, Y.; Hu, Y.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *94*, 1690.
- [47] Furlan, L.G.; Kunrath, F.A.; Mauler, R.S.; de Souza, R.F.; Casagrande Jr., O.L.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *214*, 207.
- [48] Kuhn, M.C.A.; da Silva, J.L.; Casagrande, A.C.A.; Mauler, R.S.; Casagrande Jr., O.L.; *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 827.
- [49] Jiang, T.; Huang, Z.; Luo, M.; Chen, H.; Ning, Y.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *107*, 3071.
- [50] Yang, M.; Liu, B.; Wang, L.; Ren, H.; Hu, W.; Wen, L.; Yan, W.; *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 1427.
- [51] Yan, W.; Hao, X.; Yang, M.; Liu, B.; Liu, P.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 1966.

-
- [52] Keim, W.; Kowaldt F.H.; Goddard R.; Kruger, C.; *Angew. Chem.* **1978**, *17*, 466.
- [53] Cowper, R.M.; Davidson, L.H.; *Organic Syntheses Collective*; **1946**, *12*, 480.
- [54] Ramirez, F.; Dehrshiwitz, S.; *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 41.
- [55] Carneiro, T.M.G.; Dupont, J.; Luke, M.; Matt, D.; *Química Nova* **1988**, *11(2)*, 215.
- [56] Atkins, P.W.; *Physical Chemistry*; Oxford University: Oxford, 1998.
- [57] Canevarolo Jr., S.V.; *Técnicas de Caracterização de Polímeros*; Artliber: São Paulo, 2004.
- [58] Pohlmann, A.R.; Petter, C.O.; Balzaretto, N.M.; Guterres, S.S. *Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia*; Editora da UFRGS: Porto Alegre, 2008.
- [59] Sperling, L.H.; *Introduction to physical polymer science*; John Wiley: New York, 2006.
- [60] Brandrup, J.; Immergut, E.H.; Grulke, E.A.; *Polymer handbook*; John Wiley : New York, 1999.
- [61] American Society for Testing and Materials, ASTM D 2857: Standard Test Method for Dilute Solution Viscosity of Polymers, Philadelphia, v. 08.01, 1994.
- [62] Gray, G. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7736.
- [63] Morrel, D. G.; Kochi J. K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7262.
- [64] Monteiro, A.L.; *Dissertação de Mestrado*; Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1990.

[65] Galland, G.B.; de Souza, R.F.; Mauler, R.S.; Nunes, F.F.; *Macromolecules*, **1999**, 32, 1620.

[66] a) Chien, J.C.W.; Nozaki, T.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1993**, 31, 227.
b) Bianchini, C.; Giambastiani, G.; Meli, A.; Rios, I.G.; ToTi, A.; Passaglia, E.; Frediani, M.; *Top. Catal.* **2008**, 48, 107. c) Scipioni, R.B.; Mauler, R.; Galland G. B.; Quijada, R.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. **1994**, Out/Dez, 39. d) Observado nas referências 47 e 50.

[67] Forte, M.C.; Miranda, M.S.L.; Dupont, J.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. **1996**, Jul/Set, 49.