

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

CRISTIANO FAVERO

**POLIMERIZAÇÃO DO ETILENO UTILIZANDO PRECURSORES CATALÍTICOS
DE NÍQUEL SUPORTADOS EM ZSM-5 COM MORFOLOGIA ESFÉRICA**

Porto Alegre, 2013

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

CRISTIANO FAVERO

**POLIMERIZAÇÃO DO ETILENO UTILIZANDO PRECURSORES CATALÍTICOS
DE NÍQUEL SUPORTADOS EM ZSM-5 COM MORFOLOGIA ESFÉRICA**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Profª. Dra. Katia Bernardo Gusmão
Orientador

Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza
Co-orientador

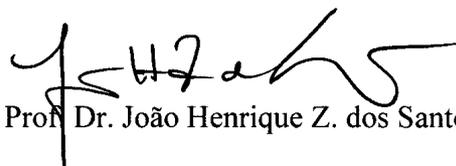
Porto Alegre, 2013

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre 03/11 e 02/13, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Katia Bernardo Gusmão e Co-orientação do Professor Doutor Roberto Fernando de Souza. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

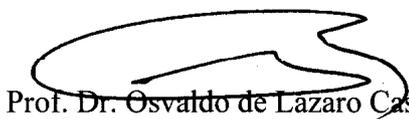
Comissão Examinadora:



Dra. Marcia S. Lacerda Miranda



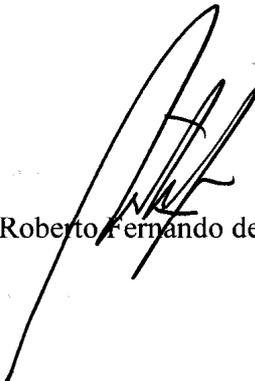
Prof. Dr. João Henrique Z. dos Santos



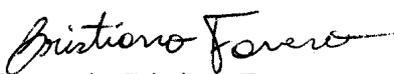
Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr.



Prof. Dra. Katia Bernardo Gusmão



Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza



Mestrando Cristiano Favero

AGRADECIMENTOS

À Professora Katia Bernardo Gusmão e ao Professor Roberto Fernando de Souza pela orientação, pelo auxílio durante as discussões, pelo estímulo às minhas ideias e pela amizade desenvolvida durante estes anos de convívio.

Ao meu grande amigo Edson Comin (“Cirurgion”) pelas discussões em relação ao trabalho, pela ajuda com interpretações, pelos bons momentos e pela grande amizade.

A minha grande amiga Fernanda Melo por todos bons momentos passados juntos, pelos “empréstimos”, por toda ajuda (que sempre foi muito bem-vinda) e pela amizade bem cultivada nestes anos.

À Fernanda Fiengenbaum pela ajuda com as análises de CED e pelos bons momentos compartilhados.

À Jéssica Pletsch e à Marcela Caovilla por tornar os dias mais agradáveis, por toda ajuda, pelas risadas, fotos, diversão e pela amizade.

À Aline Cristiane dos Ouros pelas dicas, sugestões, “puxões de orelha” e por abrir meus olhos para novas interpretações e, obviamente, pela amizade, que apesar de recente, já é bem forte e verdadeira. És uma pessoa para se ter por perto, sempre.

Ao meu grande amigo Marcelo Mignoni que é uma referência de pessoa e de profissional.

Ao Demétrius William Lima pela imensurável ajuda com a leitura dos diâmetros de partícula da zeólita.

À Isabel Vicente pela grande contribuição (cromatografia, RMN, entre outros), pela disponibilidade em ajudar e pela sua alegria e carisma contagiante, meu muito obrigado.

A todos os colegas do laboratório de Reatividade e Catálise (k-110 e k-119) pela grande ajuda, pela amizade e pelo ótimo período de convívio. Sou grato a todos.

Ao Marcéo Auler Milani e a Mariana Ferrari Bach pela grande amizade, por toda ajuda e pelos bons momentos vividos. Que nossa amizade perdure.

Aos meus amigos Adão Lauro Bergamo e Jorge Milani pela amizade, discussões (principalmente RMN e mecanismos), futebol e congressos.

À Larissa Capeletti e à Fabiana Grosser pela ajuda com as análises de UV-vis e IV.

Ao Professor Rafael Lattuada pelo entusiasmo com os ensinamentos no MEV e por toda ajuda durante o período do mestrado.

À Professora Michèle Oberson de Souza pelo auxílio com o MEV, BET, com interpretações e discussões e por todo estímulo durante o período do mestrado.

Aos meus amigos Michel Kleinubing, Rubens Plentz Gonçalves, Gustavo Poltronieri, Joel Foppa, Itamar Melo dos Santos, Vinícius Praia Carvalho e Marcos Aguiar Sete. Sou afortunado de poder afirmar que possuo tantos amigos. Vocês participaram de outra maneira, mas não menos importante, na realização desta etapa da minha vida.

Ao meu irmão, Daniel Favero, minha mãe, Lurdes Favero, e ao meu pai, Domingos Favero, em especial, gostaria de dizer que sou muito feliz por ter vocês por perto. Vocês sempre me deram forças para superar os desafios e seguir em frente. Só tenho a agradecer por ter vocês como família. Nunca faltou amor, felicidade e alegrias nessa família. Meu eterno obrigado a vocês.

Também gostaria de agradecer a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho. Acredito que sozinho ninguém prospera. Com toda ajuda recebida a realização deste trabalho foi, com certeza, muito mais simples do que era esperado.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xi
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Polietileno	3
2.2 Líquidos Iônicos.....	4
2.3 Zeólitas.....	6
2.4 Co-catalisadores	8
2.5 Precursores Catalíticos Homogêneos.....	10
2.6 Mecanismo de Polimerização	13
2.7 Heterogeneização de Precursores Catalíticos.....	14
2.8 Métodos de Heterogeneização de Precursores Homogêneos.....	16
2.8.1 Imobilização Direta dos Precursores Homogêneos.....	16
2.8.2 Imobilização em Suporte Modificado (Tratamento Químico da Superfície).....	17
2.8.3 Precursores Covalentemente Suportados	18
2.8.4 Síntese “in situ” de Precursores Heterogeneizados e Precursores Encapsulados	19
3 OBJETIVOS	21
4 EXPERIMENTAL	22
4.1 Síntese do Líquido Iônico BMI.Cl.....	23
4.2 Síntese da Zeólita ZSM-5 Esférica	23
4.3 Síntese do Aduto de Níquel-acetonitrila Ni(MeCN) ₂ Br ₂	24
4.4 Síntese dos Ligantes.....	24

4.5	Síntese dos Precursores Catalíticos Homogêneos de Ni	26
4.6	Síntese dos Precursores Catalíticos de Ni Suportados	27
4.6.1	Imobilização Direta e Imobilização Sobre Superfície Modificada com MAO	27
4.6.2	Síntese “in situ” dos Precursores Suportados In_sC_2 e In_sC_4	29
4.6.3	Obtenção de Precursores Covalentemente Suportados	30
4.6.4	Nomenclatura dos Precursores Heterogeneizados Obtidos	31
4.7	Reações de Polimerização	31
4.8	Técnicas de Caracterização	33
4.8.1	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H)	33
4.8.2	Difração de Raios X (DRX)	33
4.8.3	Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA)	33
4.8.4	Análise de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio	33
4.8.5	Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (CED)	33
4.8.6	Análise Termogravimétrica (TGA)	34
4.8.7	Espectroscopia Vibracional de Infravermelho (IV)	34
4.8.8	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
5.1	Caracterização	35
5.1.1	Líquido Iônico BMI.Cl	35
5.1.2	Zeólita ZSM-5 Esférica	35
5.1.3	Ligantes	37
5.2	Caracterização dos Precursores Catalíticos de Ni Suportados	38
5.2.1	Caracterização dos Precursores Diretamente Suportados e Suportados sobre MAO	38
5.2.2	Caracterização dos Precursores Covalentemente Suportados	40
5.2.3	Reações de Polimerização com Precursores Suportados In_sC_2 , In_sC_4 , D_sC_2 , D_sC_4 , M_sC_2 , M_sC_4 e S_sC_3	40
5.2.4	Reações de Polimerização com Precursor C_1 em Meio Homogêneo	41

5.2.5	Reações de Polimerização com Precursor sC_1 Heterogeneizado	44
5.2.6	Comparação Entre Sistema Homogêneo e Sistema Heterogêneo.....	47
5.2.6.1	Temperatura.....	47
5.2.6.2	Solvente	48
5.2.6.3	Razão Al/Ni.....	49
5.2.6.4	Comparação Entre as Sínteses para o Precursor Suportado sC_1	50
5.2.6.5	Pressão e Co-catalisador.....	51
5.2.6.6	Cristalinidade.....	52
5.2.6.7	Análise de Infravermelho para o PE.....	54
5.2.6.8	Análise de TGA para o PE	55
5.2.6.9	Teste de Lixiviação do Precursor	58
5.2.6.10	Morfologia dos Polímeros Obtidos	60
6	CONCLUSÃO	63
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Exemplo ilustrativo da microestrutura de PEs e processos utilizados na sua obtenção.....	4
Figura 2: Alguns exemplos de cátions e ânions utilizados na síntese de LIs	5
Figura 3: Estrutura tridimensional da zeólita ZSM-5 (a) vista através de [0 1 0] e (b) vista através de [1 0 0]	6
Figura 4: Co-catalisadores organometálicos de alumínio.....	8
Figura 5: Mecanismo de formação de espécie catalítica ativa com TMA.....	9
Figura 6: Mecanismo de ativação de um precursor catalítico metalocênico (formação do par iônico).....	9
Figura 7: (a) Precursor catalítico (polimerização) ⁶ , (b) Precursor catalítico (oligomerização) e (c) Precursor catalítico bimodal (polimerização)	11
Figura 8: Precursores catalíticos de Ni sintetizados por Liu e colaboradores empregados na polimerização do etileno (condições reacionais: 2 μ mol do precursor, MMAO, Al/Ni=1200 (razão molar), reação de polimerização a 1 atm por 10 minutos) ⁴⁷	12
Figura 9: Mecanismo de polimerização do etileno catalisada por metal.....	13
Figura 10: Mecanismo “Chain Walking”-formação de ramificações na cadeia polimérica ⁴⁸ ..	14
Figura 11: Precursores catalíticos de níquel para polimerização do etileno desenvolvidos por Rieger e colaboradores ⁵¹	15
Figura 12: Interação metal-suporte (exemplos de imobilização direta). Adaptado ⁵²	16
Figura 13: Tratamento de um suporte catalítico genérico com MAO e formação de espécie ativa suportada.....	18
Figura 14: Síntese de catalisador híbrido (metalocênico-níquel diimina) suportado em sílica modificada com TMA ¹⁷	19
Figura 15: Esquema reacional da síntese do BMI.Cl	23
Figura 16: Estrutura dos ligantes sintetizados	25
Figura 17: (a) Conjunto utilizado na síntese dos ligantes L ₁ , L ₂ e L ₄ ; (b) Conjunto utilizado na síntese do ligante L ₃ acoplado a Dean-Stark.	25
Figura 18: Síntese genérica dos complexos de níquel.....	27
Figura 19: Precursores sintetizados, (C ₁) Dibromo-bis(4-amino-2,3,5,6-tetrametilfenilimino)-acenaftenoníquel (II), (C ₂) Dibromo-bis(2,6-diisopropilfenilimino)-acenaftenoníquel (II), (C ₃)	

Dibromo-bis(4-amino-2,3,5,6-tetrametilfenil)-2,4-pentanodiiminaníquel (II) e (C ₄) Dibromo-bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiiminoníquel (II).....	27
Figura 20: Síntese dos precursores catalíticos heterogeneizados na zeólita ZSM-5 esférica por imobilização direta e imobilização em suporte modificado com MAO.....	28
Figura 21: Síntese “in situ” dos precursores suportados In ₅ C ₂ e In ₅ C ₄	29
Figura 22: Método de heterogeneização dos precursores na ZSM-5 esférica a partir do grupo-NH ₂ livre.....	30
Figura 23: Imagens do reator utilizado nas reações de polimerização do etileno: (a) reator no momento anterior à adição do precursor catalítico, (b) reator momentos após a adição do precursor e (c) 10 minutos após a adição do precursor (final da reação).....	32
Figura 24: (a) Estrutura do LI sintetizado.....	35
Figura 25: (a) Isoterma absorção/dessorção de nitrogênio para uma amostra de zeólita ZSM-5+LI, (b) Isoterma absorção/dessorção de nitrogênio para uma amostra de zeólita ZSM-5 calcinada.....	36
Figura 26: Difratoograma da zeólita sintetizada correspondente a zeólita do tipo ZSM-5.....	36
Figura 27: (a) Imagem de MEV da zeólita (b) distribuição de tamanho de partículas da zeólita ZSM-5 esférica sintetizada.....	37
Figura 28: Ligantes sintetizados: (L ₁) bis(4-amino-2,3,5,6-tetrametilfenilimino)-acenafteno, (L ₂) bis(2,6-diisopropilfenilimino)-acenafteno, (L ₃) N,N'(4-amino-2,3,5,6-tetrametilfenilimino)2-amino-4-imino-2-penteno e (L ₄) N,N'(2,6-diisopropilfenil)2-amino-4-imino-2-penteno.....	37
Figura 29: Espectros de IV para a zeólita ZSM-5 esférica, para a zeólita ZSM-5 esférica contendo LI e para o precursor In ₅ C ₄	38
Figura 30: Espectros de IV para o ligante L ₄ e para o precursor C ₄	39
Figura 31: Resultados comparativos entre os sistemas homogêneo e heterogêneo para os experimentos 1, 2 e 3 respectivamente.....	48
Figura 32: Resultados comparativos entre os sistemas homogêneo e heterogêneo utilizando diferentes quantidades de solvente (comparação entre os sistemas 1 e 4 respectivamente)....	49
Figura 33: Resultados comparativos entre os sistemas homogêneo e heterogêneo utilizando diferentes razões Al/Ni (comparação entre os sistema 5, 6 e 2 respectivamente).....	50
Figura 34: Resultados comparativos entre os experimentos 2 e 6 respectivamente obtidos a partir da utilização dos dois precursores heterogêneos sC ₁ sintetizados.....	51

Figura 35: Dados obtidos para a utilização de: (a) diferentes co-catalisadores (testes 7 e 9) e (b) diferentes pressões (testes 6 e 8).....	52
Figura 36: Análise de CED aplicada a três amostras de polímero a diferentes temperaturas ..	53
Figura 37: Gráfico da cristalinidade comparativa às diversas variáveis testados nos experimentos de polimerização (o número entre parênteses indica o teste de polimerização)	54
Figura 38: Espectros de infravermelhos adquiridos em modo de absorbância para quatro amostras de polímero, obtidas em meio homogêneo e heterogêneo e a 30 °C e 60 °C	55
Figura 39: Gráfico de TGA para a amostra de PE obtida no teste 5 em meio heterogêneo	57
Figura 40: Teste de lixiviação para o precursor sC_1 , (a) Sólido obtido após o teste de lixiviação e (b) solvente contendo precursor catalítico solubilizado.....	58
Figura 41: (a) Imagem obtida de uma partícula de zeólita ZSM-5 esférica e (b) partícula de zeólita ZSM-5 recoberta com PE (10 kV e magnificação de 5000x para ambas as partículas)	60
Figura 42: Imagens dos PEs obtidos (c) 10 kV (magnificação de 300x), (d) 4 kV (magnificação de 1000x), (e) 10kV (magnificação de 5000x) e (f) 4 kV (magnificação de 6000x).....	61
Figura 43: Imagens dos PEs obtidos no teste 2 a 4 kV (g) magnificação de 500x, (h) magnificação de 2000x.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela I: Lista de reagentes/solventes/gases utilizados no desenvolvimento deste trabalho ...	22
Tabela II: Condições reacionais e dados relativos à síntese e caracterização dos ligantes	24
Tabela III: Dados relativos à síntese dos precursores catalíticos homogêneos de Ni	26
Tabela IV: Nomenclatura destinada à identificação dos precursores heterogêneos desenvolvidos	31
Tabela V: Resultados obtidos para diversos precursores nas reações de polimerização do etileno em meio heterogêneo	41
Tabela VI: Resultados obtidos para o precursor C_1 nas reações de polimerização do etileno em meio homogêneo	42
Tabela VII: Resultados obtidos para o precursor suportado (sC_1) na polimerização do etileno	45
Tabela VIII: Resultados de TGA para PEs obtidos com precursor C_1 (homogêneo) e precursor suportado sC_1 (heterogêneo)	56
Tabela IX: Resultados das reações de polimerização em comparação com o precursor sC_1 ...	59

RESUMO

A descoberta de precursores catalíticos homogêneos de níquel tornou possível a obtenção de polímeros com microestrutura diferenciada. A heterogeneização destes precursores é fundamental devido às necessidades dos processos de polimerização atuais. Este trabalho apresenta o uso de precursores catalíticos de níquel heterogeneizados em uma zeólita ZSM-5 esférica na reação de polimerização do etileno. Os métodos de imobilização influenciaram fortemente na eficácia da heterogeneização, levando a sistemas pouco ativos ou com atividade catalítica equivalente ao análogo homogêneo para o precursor suportado dibromo-bis(4-amino-2,3,5,6-tetrametilfenilimino)-acenaftenoníquel (II). A produtividade sofreu forte influência da temperatura, variando de 960 ± 797 kg PE/mol Ni.h (60 °C) e 4408 ± 21 kg PE/mol Ni.h (10 °C) para o sistema homogêneo e 983 ± 108 kg PE/mol Ni.h (60 °C) e 3764 ± 394 kg PE/mol Ni.h (10 °C) para o sistema heterogêneo. A produtividade alcançada com metilaluminoxano foi superior a 14000 kg PE/mol Ni.h para ambos os casos. A cristalinidade apresentada pelos polímeros também variou com a temperatura, aproximadamente 9 % a 60 °C e aproximadamente 30 % a 10 °C. A zeólita apresentou efeito no controle morfológico durante a polimerização devido à réplica morfológica do suporte.

ABSTRACT

The discovery of homogeneous nickel catalytic precursors became possible to obtain polymers with different microstructure. The heterogeneization of these precursors is fundamental due the necessities of the current polymerization processes. This work presents the usage of nickel catalysts precursors heterogeneized on a spherical ZSM-5 zeolite for the ethylene polymerization reaction. The immobilization methods strongly influenced on the heterogenization efficiency, leading to low active systems or with equal catalytic activity to the homogeneous analogue for the dibromide-bis(4-amin-2,3,5,6-tetramthylphenylimino)-acenaphtenenickel (II). The productivity suffered strong influence by the temperature, ranging to 983 ± 108 kg PE/mol Ni.h (60 °C) and 3764 ± 394 kg PE/mol Ni.h (10 °C) for the homogeneous system and 983 ± 108 kg PE/mol Ni.h (60 °C) and 3764 ± 394 kg PE/mol Ni.h (10 °C) for the heterogeneous system. The productivity reached with methylaluminoxane was superior to 14000 kg PE/mol Ni.h for both cases. The crystallinity presented by the polymers also varied with the temperature, approximately 9% at 60 °C to approximately 30 % a 60 °C to 30% at 10 ° C. The zeolite showed effect on the morphological control during the polymerization due the morphological replica of the support.

LISTA DE ABREVIATURAS

- APTS:** Ácido p-toluenossulfônico
- BMI.Cl:** Cloreto de 1-butil-3-metil- imidazólio
- CED:** Calorimetria exploratória diferencial
- CZN:** Catalisadores Ziegler-Natta
- EAA:** Espectroscopia de absorção atômica
- DRX:** Difração de raios-X
- LI:** Líquido Iônico
- MAO:** Metilaluminoxano
- MEV:** Microscopia eletrônica de varredura
- PE:** Polietileno
- PEAD:** Polietileno de alta densidade
- PEBD:** Polietileno de baixa densidade
- PELBD:** Polietileno linear de baixa densidade
- PEUAPM:** Polietileno de ultra alto peso molecular
- TEA:** Trietilalumínio
- TEOS:** tetraetilortossilicato
- TGA:** Análise termogravimétrica
- TIBA:** Triisobutilalumínio
- Tm:** Temperatura de amolecimento
- TMA:** Trimetilalumínio

1 INTRODUÇÃO

A utilização de matérias-primas obtidas a partir de olefinas leves, em escala global, encontra-se no patamar de milhões de toneladas. O polietileno (PE) é responsável por uma parcela significativa do mercado de polímeros e sua demanda é crescente. Dentre as principais características que o torna tão solicitado é a grande resistência química, facilidade para formar objetos, resistência mecânica e grande gama de aplicações¹. Neste sentido, pesquisas com o intuito de modificar características químicas, melhorar processos de obtenção e aprimoramentos em sistemas catalíticos são os principais focos de pesquisadores em todo o globo. Graças à aplicação de sistemas catalíticos, que tiveram início com as descobertas de Karl Ziegler e Giulio Natta^{2,3,4}, tornou-se possível obter PE em condições mais brandas do que a polimerização radicalar do etileno (alta pressão e temperatura). A partir de então, uma nova era se iniciou neste ramo da química. Muitos outros precursores catalíticos surgiram com o passar do tempo, principalmente os baseados em metais como titânio, zircônio, vanádio, cromo, entre outros.

Avanços significativos no uso de metais de transição (níquel e paládio) na reação de polimerização do etileno ocorreram a partir das pesquisas de Brookhart e colaboradores⁵. O que se observa nestes precursores é que a simples mudança de condições reacionais leva a produtos com características diferenciadas entre si. Este fato é atribuído ao mecanismo denominado Mecanismo de Deslocamento Sobre a Cadeia ou “Chain Walking” exibido por estes precursores⁶. Deste modo, o aumento de pressão e a diminuição de temperatura leva a produção de polímeros de maior peso molecular, cristalinidade e temperatura de amolecimento (T_m), os quais exibem pequeno número de ramificações na cadeia principal, ao passo que, temperaturas mais elevadas e menores pressões favorecem a produção de polímeros com características opostas.

Os precursores catalíticos de níquel e paládio se tornaram muito atraentes devido à alta produtividade, além de exibirem grande tolerância a grupos funcionais, enquanto catalisadores, como os do tipo Ziegler-Natta (CZN), por serem muito oxofílicos, são utilizados para monômeros não-polares⁷. Entretanto, esta classe de catalisadores é de natureza homogênea, ou seja, polimerizam quando solubilizados em solventes orgânicos, fato este que os tornam menos competitivos frente aos sistemas heterogêneos, pois utilizam grandes quantidades de solventes e necessitam de reatores grandes e sistemas eficientes de controle de temperatura⁸. Neste sentido, muitos esforços são direcionados para heterogeneizar estes

catalisadores em suportes, tais como, sílica, alumina, zeólitas, cloreto de magnésio, entre outros⁹.

A forma sob a qual os precursores são heterogeneizados nestes suportes influencia fortemente a produtividade. Em alguns casos os precursores catalíticos sofrem tanto a influência do suporte que a produtividade cai drasticamente ou a reação de polimerização mal inicia. Logo, a escolha de um suporte e os devidos tratamentos e/ou modificações influenciarão nas características do produto assim como na produtividade¹⁰.

As zeólitas são aluminossilicatos de composição variável e apresentam redes cristalinas bem organizadas na forma de poros, canais ou ambos¹¹. As propriedades das zeólitas são inúmeras e, devido à grande área específica, são excelentes candidatas a imobilizarem precursores catalíticos. A alta acidez de Lewis apresentada pelos sítios ácidos das zeólitas com alta razão Si/Al favorece a alta produtividade para os precursores catalíticos heterogeneizados nestes suportes¹². Além disso, zeólitas são resistentes à temperatura e podem induzir o crescimento de partículas de polímero semelhantemente a sua forma (fenômeno de réplica do suporte)¹³.

A morfologia bem definida apresentada pelo suporte utilizado neste trabalho (zeólita ZSM-5 esférica)¹⁴ pode favorecer a ocorrência do fenômeno de réplica morfológica. Neste sentido, espera-se que a morfologia do suporte induza o crescimento ordenado do polímero. O fenômeno de réplica do suporte é desejado, pois promove a obtenção de partículas com maior densidade polimérica. Para que o objetivo seja alcançado em sua plenitude, além do controle morfológico, espera-se que a produtividade dos precursores se mantenha próxima aos sistemas homogêneos e que ocorra baixa lixiviação dos precursores para o meio reacional, evitando a formação de partículas finas responsáveis por aumentar a viscosidade do sistema e pela formação de incrustações no reator. Assim, o sucesso para melhores resultados, reside no estudo de maneiras alternativas de realizar a heterogeneização. Desta forma, serão testados diferentes métodos de fixação a fim de promover bons resultados para o uso da ZSM-5 esférica como suporte catalítico. A maior tolerância a diferentes grupos funcionais dos precursores catalíticos de níquel, a possibilidade de obtenção de diferentes produtos com um único catalisador, a grande produtividade e a necessidade de serem heterogeneizados justifica a escolha destes precursores.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção serão abordados alguns tópicos de interesse ao desenvolvimento deste trabalho, tais como a obtenção do PE, principalmente a partir de sistemas catalíticos, o uso de zeólitas, a atuação dos co-catalisadores na ativação dos precursores entre outros tópicos relevantes.

2.1 POLIETILENO

O PE é uma resina extensivamente utilizada devido as suas propriedades, facilidade em formar objetos (sopro, extrusão, usinagem) e pelo seu baixo custo. O PE é obtido industrialmente por dois métodos. O primeiro método, utilizado desde a sua descoberta em 1933, ocorre sob alta pressão (2000-3000 bar) e alta temperatura (220-250 °C)¹⁵, ainda é utilizado devido à viabilidade econômica deste processo. O segundo método de obtenção do PE é utilizando sistemas catalíticos de metais de transição. Este tipo de sistema possibilita a obtenção de polietileno de alta densidade (PEAD) e grande gama de outros tipos de PEs. As características dos polímeros produzidos, por sua vez, sofrem grande influência do precursor utilizado (metal e ligantes), assim como, do co-catalisador e das condições reacionais¹⁶. Outros fatores como a distribuição de tamanhos de cadeias, peso molecular médio, cristalinidade e presença/ausência de ramificações exercem grande influência nas características físico-químicas dos polímeros produzidos.

A Figura 1 apresenta alguns exemplos de PEs e o processo sob o quais são obtidos. O PEBD, produzido via processo radicalar, exibe grande quantidade de ramificações. O crescimento da cadeia é aleatório e, desta forma, não exibe controle da microestrutura do polímero. Assim, a distribuição de tipos e tamanhos das ramificações também é aleatória. Por outro lado, os polímeros produzidos via utilização de sistemas catalíticos apresentam distribuição regular de ramificações, às quais, em geral, são curtas (1 a 6 carbonos)¹⁷. O centro metálico permite o direcionamento adequado da olefina gerando polímeros semi-cristalinos. Quando desejada, a formação de ramificações pode ser alcançada através do uso de olefinas substituídas (propeno, 1-buteno, 1-hexeno). Os ligantes, por sua vez, podem modular a inserção de novas unidades monoméricas em posições preferenciais (para o caso de olefinas substituídas)¹⁸ ou facilitar/dificultar a formação de ramificações (“Chain Walking”)¹⁹. Precursores catalíticos de metais como níquel e paládio podem produzir polietileno ramificado, sem que haja a necessidade de utilização de co-monômeros (co-polimerização), devido ao mecanismo de isomerização apresentado por estes catalisadores.

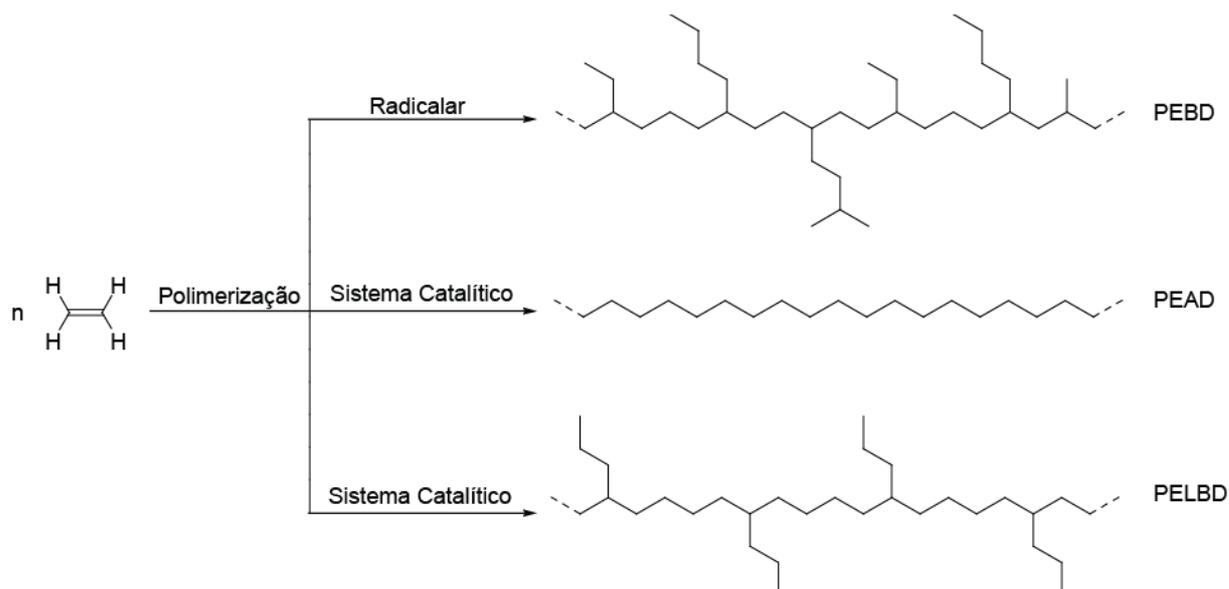


Figura 1: Exemplo ilustrativo da microestrutura de PEs e processos utilizados na sua obtenção

A aplicação de sistemas catalíticos para a polimerização do etileno possibilita a obtenção de poliolefinas com alto valor agregado ou de grande interesse tecnológico, como o polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM), o qual é utilizado em materiais que demandam grande resistência a produtos químicos, à abrasão e ao impacto (revestimento, tubos, artigos ortopédicos e cirúrgicos, entre outros) e o polietileno linear de baixa densidade (PELBD), o qual é utilizado em filmes, lonas, artigos farmacêuticos e hospitalares, principalmente devido às ótimas propriedades mecânicas de filmes aliada às boas características ópticas. Estes e outros polímeros especiais somente podem ser obtidos através do uso de sistemas catalíticos¹.

2.2 LÍQUIDOS IÔNICOS

Os líquidos iônicos (LI) são definidos como sais fundidos a temperaturas inferiores a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ²⁰. Ao contrário de sais inorgânicos fundidos, compostos por cátions e ânions inorgânicos e líquidos a altas temperaturas, os líquidos iônicos, em geral, são compostos por cátions orgânicos e ânions inorgânicos pouco coordenantes. A Figura 2 apresenta alguns cátions e alguns ânions comumente utilizados na síntese de LIs.

Os LIs são compostos que apresentam inúmeras características vantajosas como a baixa pressão de vapor, grande estabilidade química e térmica, boa condutividade elétrica²⁰. Outro aspecto a ser salientado a respeito dos LIs é a sua utilização em processos catalíticos como substitutos aos solventes orgânicos²¹. Os catalisadores homogêneos apresentam

inúmeras vantagens como a alta atividade catalítica, possibilidade de controle de seletividade e regioseletividade, entre outros. Entretanto, o gasto energético para separar o solvente dos produtos, a recuperação do solvente (purificação para posterior reutilização) e a dificuldade de reutilização dos catalisadores tornam os sistemas que utilizam catalisadores homogêneos (catálise homogênea) pouco adaptados à utilização em escala industrial. Neste sentido, o uso de LIs como “solventes verdes” é promissor, pois favoreceria a remoção dos produtos de maneira mais prática, podendo reaproveitar os catalisadores e utilizar plantas industriais mais compactas como em processos catalíticos bifásicos²¹. Os LIs Também podem ser suportados em materiais de elevada área específica favorecendo, assim, o aumento na área de contato.

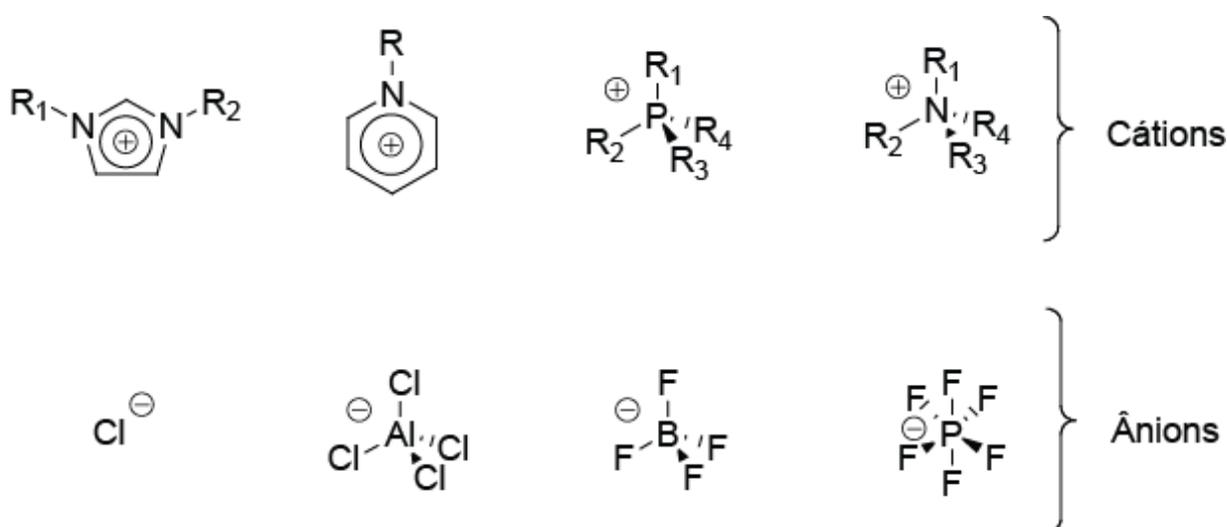


Figura 2: Alguns exemplos de cátions e ânions utilizados na síntese de LIs

Outro importante uso para os LIs a ser ressaltado é na síntese de materiais micro e mesoporosos^{14,22}. Eles apresentam uma vasta gama de propriedades que os tornam úteis na síntese de materiais inorgânicos ou materiais híbridos inorgânico-orgânico. Além do mais, podem garantir a boa solubilidade dos precursores inorgânicos utilizados na síntese destes materiais (para LIs relativamente polares)²³. Também desempenham importante papel na síntese, pois atuam como moldes ou direcionadores de estrutura para o crescimento organizado das unidades unitárias constituintes do sólido. São utilizados, principalmente devido à similaridade com agentes direcionadores de estrutura comumente utilizados²³. O uso de LIs na síntese de sólidos micro e mesoporosos permite que estes se mantenham aprisionados no interior e na superfície do material sintetizado (devido à grande estabilidade térmica, praticamente não sofrem modificações nas condições de síntese) o que poderia permitir posterior imobilização e estabilização de espécies catalíticas. Surpreendentemente,

LIs também podem afetar a morfologia dos materiais obtidos, como por exemplo as nanoagulhas obtidas por Zhu e colaboradores²⁴ ou microesferas, como as obtidas em nosso grupo de pesquisa¹⁴.

2.3 ZEÓLITAS

As zeólitas são aluminossilicatos de composição variável, formadas por tetraedros de silício e alumínio ligados entre si pelos átomos de oxigênio presentes nos vértices. A carga negativa gerada pela presença de átomos de alumínio tetraédricos inseridos na rede cristalina da zeólita é compensada por cátions, como Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , entre outros. O fato de possuírem cátions de compensação em suas estruturas, permite que estes materiais sejam utilizados como trocadores iônicos²⁵.

As diferentes conexões entre os tetraedros de silício e alumínio levam à formação de diferentes redes cristalinas e de poros e canais com dimensões moleculares. O formato dos poros e canais são intrínsecos a cada zeólita. As dimensões e tamanhos dos poros imprimem grande seletividade de forma às zeólitas. Assim, apenas determinadas moléculas (suficientemente pequenas) podem entrar ou sair da rede cristalina. Essa propriedade é utilizada na separação de misturas ou na retenção seletiva de moléculas, fato que acabou por denominar as zeólitas como peneiras moleculares²⁶. A zeólita utilizada neste trabalho, ZSM-5 esférica, possui canais tridimensionais de tamanho de, aproximadamente, $0,53 \times 0,56 \text{nm}$ ²⁷, conforme ilustrado na Figura 3.

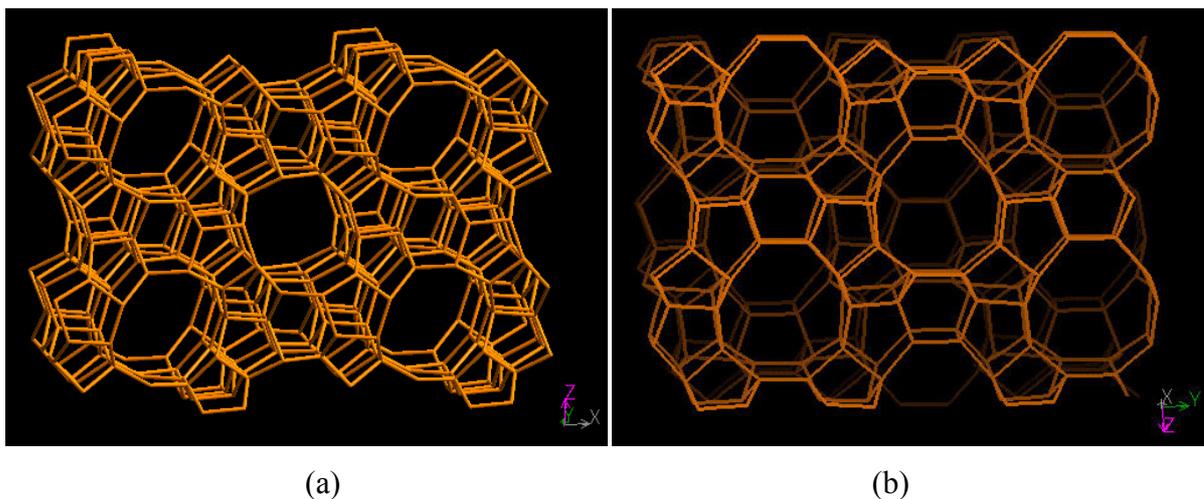


Figura 3: Estrutura tridimensional da zeólita ZSM-5 (a) vista através de $[0\ 1\ 0]$ e (b) vista através de $[1\ 0\ 0]$ ²⁸

Esses materiais são extensivamente utilizados em processos industriais, como o hidrocraqueamento, isomerização, produção de gasolina a partir do metanol, isomerização de olefinas, entre outros²⁹, principalmente, devido à presença de sítios ácidos (acidez de Lewis), grande área específica, resistência térmica e mecânica (características essenciais ao uso em ambientes agressivos) e redes cristalinas bem definidas.

Zeólitas também podem ser utilizadas como suportes catalíticos para reações de polimerização e estes materiais, por exibirem sítios ácidos, podem estabilizar eficientemente espécies catalíticas. A acidez exibida pela zeólita ZSM-2 dealuminada utilizada por Covarrubias e colaboradores³⁰ promoveu a obtenção de um catalisador suportado com maior atividade (4721 kg PE.mol Zr⁻¹.bar⁻¹.h⁻¹) comparativamente com o mesmo suporte, cuja superfície fora modificada com metilaluminoxano (MAO), previamente à adição do precursor catalítico (nBuCp)₂ZrCl₂ (743 kg PE.mol Zr⁻¹.bar⁻¹.h⁻¹). O MAO utilizado no pré-tratamento do suporte bloqueia a superfície e os sítios ácidos presentes, ao passo que na impregnação direta, estes podem participar na formação e estabilização das espécies catalíticas. A zeólita ZSM-2 dealuminada (maior acidez de Lewis), quando comparada com a zeólita ZSM-2 não dealuminada, também apresentou maior atividade (4721 kg PE.mol Zr⁻¹.bar⁻¹.h⁻¹ frente 3594 kg PE.mol Zr⁻¹.bar⁻¹.h⁻¹). Estes resultados claramente demonstram que a acidez intrínseca do suporte, principalmente para a zeólita dealuminada (mais ácida), influencia na atividade catalítica do sistema. Desta forma, a alta acidez das zeólitas pode facilitar a formação e a estabilização de espécies cataliticamente ativas.

Outro exemplo de utilização de zeólitas em reações de polimerização é o uso de um material híbrido, micro e mesoporoso (ZSM-MCM), por Carrero e colaboradores³¹, os quais empregaram este material em reações de polimerização do etileno. Tal material agrega as características vantajosas dos materiais microporosos (estrutura cristalina de uma zeólita ZSM-5), tal como a acidez, e sobrepõe as dificuldades quanto à difusão de moléculas para o interior dos poros, devido à presença de mesoporosos (estrutura de um material mesoporoso do tipo MCM-41). Desta forma, o precursor catalítico e o co-catalisador (nBuCp)₂ZrCl₂/MAO suportados neste material micro-mesoporoso apresentou maior atividade catalítica (11600 kg PE.mol Zr⁻¹.bar⁻¹.h⁻¹) frente ao mesmo sistema suportado na zeólita ZSM-5 (3040 kg PE.mol Zr⁻¹.bar⁻¹.h⁻¹) ou na sílica MCM-41 (8320 kg PE.mol Zr⁻¹.bar⁻¹.h⁻¹) para materiais com mesma razão silício/alumínio (Si/Al=30). Desta forma, a maior acidez do material híbrido aliado ao fácil acesso do monômero e co-catalisador ao centro ativo, permitiu reunir as características benéficas de dois suportes em um, atingindo maior atividade catalítica. Todavia, existem

zeólitas com tamanho de poros suficientemente grandes que podem possibilitar a entrada de precursores catalíticos sem a necessidade da existência de mesoporos, como a zeólita HY, utilizada por Ciardelli e colaboradores^{32,33}.

As zeólitas, desta forma, são suportes promissores para o uso em reações de polimerização, justamente devido à versatilidade, acidez intrínseca, elevada área específica e pela fácil manipulação das características das mesmas.

2.4 CO-CATALISADORES

Os principais co-catalisadores utilizados em reações de polimerização de olefinas consistem em compostos organometálicos de alumínio. A Figura 4 apresenta alguns exemplos de co-catalisadores utilizados em reações de polimerização.

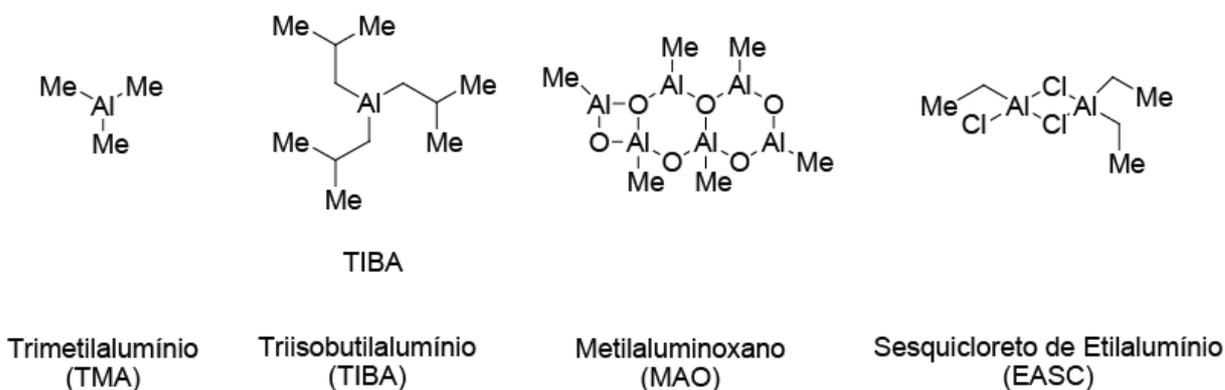


Figura 4: Co-catalisadores organometálicos de alumínio

Estes compostos de alumínio possuem alto poder alquilante e são extremamente necessários à reação de polimerização, pois exercem papel fundamental na ativação do precursor catalítico, e na posterior formação e estabilização da espécie ativa³⁴. Conforme ilustrado na Figura 5, um precursor catalítico genérico é alquilado, em um primeiro momento, pelo trimetilalumínio (TMA), na Etapa 1, gerando uma espécie intermediária mono-alquilada. Na etapa 2, o TMA remove ligante X, o que gera um ânion pouco coordenante e um cátion metálico com orbital vacante³⁵. A geração de uma vacância no centro metálico é fundamental para a coordenação de olefinas e posterior crescimento da cadeia polimérica³⁵. Desta forma, o alquilalumínio atua duplamente, na formação da espécie catiônica ativa e na sua estabilização.

Um dos maiores avanços na área de co-catalisadores ocorreu com as descobertas de Sinn e Kaminsky, os quais constataram que a adição de pequenas quantidades de água em um sistema $Cp_2ZrMe_2/AlMe_3$ (inativo) levou a surpreendente atividade catalítica⁴³. A reação entre a água e o TMA presente no meio reacional levou a formação do MAO. Acredita-se que este

composto, cuja estrutura ainda não está completamente elucidada, seja formado por misturas de gaiolas oligoméricas de $[-Al(Me)-O-]_n$ ($n \sim 5 - 20$)^{36,37}. Entretanto, para que a reação de polimerização ocorra eficientemente, o MAO deve ser utilizado em grande excesso estequiométrico, tipicamente em razões Al/M superiores a 1000, especialmente para os catalisadores metalocênicos, o que acaba gerando alto teor de alumínio no produto final e maior custo.

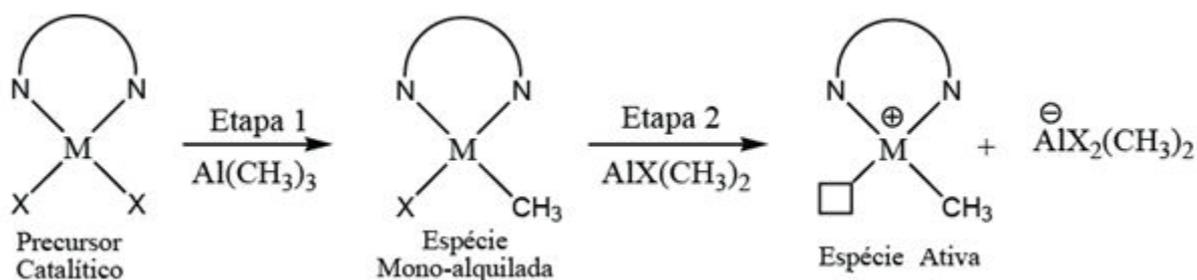


Figura 5: Mecanismo de formação de espécie catalítica ativa com TMA

Outro papel fundamental desempenhado pelos co-catalisadores é a estabilização da espécie ativa. O par iônico formado exerce grande influência sobre as características do processo de polimerização³⁸. A importância da interação entre a espécie catalítica e o seu contra-íon gerou muitos estudos, principalmente com a descoberta do uso de compostos de boro, como o tris(pentafluorfenil)borano, que devido à grande acidez de Lewis, remove um fragmento alquil de espécies metálicas dialquiladas, gerando um cátion metálico monoalquilado (espécie ativa) e um contra-íon quaternário de boro (responsável pela estabilização da espécie ativa)³⁹, conforme pode ser observado na Figura 6.



Figura 6: Mecanismo de ativação de um precursor catalítico metalocênico (formação do par iônico)

Estes sistemas ativados por compostos com elevada acidez de Lewis se mostraram muito eficientes na ativação e estabilização de precursores catalíticos e exibiram atividade

catalítica igual aos sistemas catalíticos ativados por MAO^{38,40}. Desta forma, iniciou-se uma nova era no uso de co-catalisadores nas reações de polimerização⁴¹.

2.5 PRECURSORES CATALÍTICOS HOMOGÊNEOS

Os precursores catalíticos homogêneos foram relatados logo após as descobertas dos CZN, como por exemplo o Cp_2TiCl_2 , que apesar destes terem sido um modelo útil de estudo, não exibiram interesse comercial devido à baixa produtividade e à falta de um co-catalisador adequado para a sua ativação⁴². O cenário mudou a partir da descoberta de sistemas catalíticos que empregaram o MAO como co-catalisador⁴³. A reação de polimerização nestes sistemas ocorre em meio homogêneo, pois tanto os precursores, quanto as espécies catalíticas ativas se encontram solubilizados. A grande vantagem de realizar a polimerização em meio homogêneo reside na simplicidade relativa do sistema. Cada molécula do precursor exibe potencial de se tornar um sítio ativo. A reatividade também é muito parecida, pois todos os sítios ativos são gerados a partir do mesmo precursor catalítico. Este fato justifica a baixa polidispersão dos polímeros produzidos o que acabou por denominar os precursores homogêneos como catalisadores de sítio único ou “single site catalysts”. Precursores heterogêneos, em contrapartida, exibem maior polidispersão, pois cada sítio ativo exibe reatividade própria. Desta forma, são obtidos produtos com mais larga faixa de distribuição de pesos moleculares (maior polidispersão).

Outro grande avanço na área de polimerização ocorreu devido às pesquisas de Brookhart e colaboradores⁵. Utilizando ligantes do tipo α -diimina com substituintes volumosos próximos ao centro metálico desenvolveram um sistema muito eficiente de polimerização passível de ser ativado com co-catalisadores comuns e mais baratos do que o MAO (trimetilalumínio (TMA), trietilalumínio (TEA), entre outros). O volume apresentado pelos ligantes na posição orto do anel influencia fortemente a reatividade do metal e os produtos obtidos. O uso de substituintes volumosos, como o substituinte isopropil, exemplificado na Figura 7 (a), favorece a inserção de olefinas e desfavorece a reação de β -eliminação⁴⁴. Assim, após sucessivas inserções de olefinas, a cadeia polimérica adquire alto peso molecular. O uso de substituintes com menor volume ou mesmo hidrogênio, Figura 7 (b), favorece a produção de cadeias mais curtas (oligômeros), principalmente por essa configuração favorecer a reação de β -eliminação (terminação de cadeias). Quando substituintes com diferentes volumes são utilizados, se observa que o produto final adquire nova configuração quanto à distribuição de pesos moleculares. O polímero obtido quando o

precursor (c), representado na Figura 7 (c), é utilizado, apresenta distribuição bimodal de pesos moleculares.

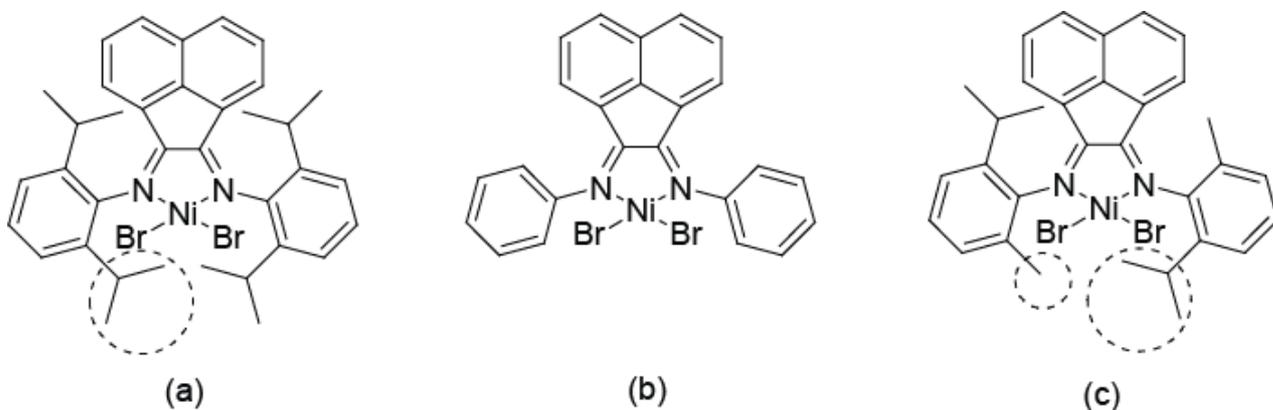


Figura 7: (a) Precursor catalítico (polimerização)⁶, (b) Precursor catalítico (oligomerização)⁴⁵ e (c) Precursor catalítico bimodal (polimerização)⁴⁶

Desta forma, o volume dos ligantes próximo ao centro metálico afeta fortemente a reatividade e pode influenciar até mesmo na microestrutura dos polímeros. Como apresentado por Liu e colaboradores⁴⁷ a simples mudança do ligante menos volumoso (metil) na posição “orto” do anel por um mais volumoso (i-propil) (ver precursores C e F na Figura 8) acarretou aumento no peso molecular de 482.10^3 Daltons para 633.10^3 Daltons e no grau de ramificação de 7 para 50 (ramificações/1000 unidades de carbono). Conforme as discussões apresentadas por Brookhart e colaboradores⁴⁸, ocorre competição entre a coordenação e a inserção sucessiva de etileno, contra a reação de transferência de cadeia para estes catalisadores. Ligantes mais volumosos favorecem a reação de transferência de cadeia, ao passo que ligantes de menor volume, levam a produção de polímeros menos ramificados (favorecem a coordenação/inserção). A pressão também pode aumentar/diminuir o grau de ramificação dos polímeros produzidos. De modo geral, o acréscimo na pressão reacional favorece a coordenação/inserção frente à reação de transferência de cadeia. Assim, pressões mais elevadas promovem a obtenção de polímeros menos ramificados para um mesmo precursor de níquel⁴⁸.

Outro aspecto importante a ser levado em consideração nos precursores catalíticos homogêneos de níquel é o efeito doador/retirador de densidade eletrônica. Substituintes retiradores de densidade eletrônica tornam o centro metálico mais eletrofílico, podendo, desta forma, aumentar a atividade catalítica. A comparação entre os precursores A e B, apresentados na Figura 8, conforme dados apresentados por Liu e colaboradores⁴⁷, apontam

decrécimo na atividade catalítica de 3610 kg PE.mol Ni⁻¹.h⁻¹ para 3300 kg PE.mol Ni⁻¹.h⁻¹ para os precursores A e B respectivamente. O substituinte metil, por doar maior densidade eletrônica ao anel, o que por sua vez afeta o centro metálico tornando-o menos eletrofílico, promove decréscimo na atividade catalítica. Por outro lado, substituinte retiradores de densidade eletrônica como o bromo e o cloro dos precursores C e D, apresentados na Figura 8, tornam o metal mais eletrofílico e, desta maneira, aumentam a atividade catalítica conforme o aumento no caráter retirador do substituinte. A atividade encontrada para o precursor contendo o substituinte bromo na posição “para” do anel foi de 4110 kg PE.mol Ni⁻¹.h⁻¹, ao passo que, com o substituinte cloro na mesma posição, a atividade encontrada foi de 4320 kg PE.mol Ni⁻¹.h⁻¹. A mesma tendência pode ser observada quando os precursores E e F são comparados, os valores de atividade encontrados foram de 3990 kg PE.mol Ni⁻¹.h⁻¹ para o precursor E e 4530 kg PE.mol Ni⁻¹.h⁻¹ para o precursor F. A maior atividade apresentada pelo precursor F pode ser atribuída pela presença do substituinte bromo que torna o centro metálico mais eletrofílico.

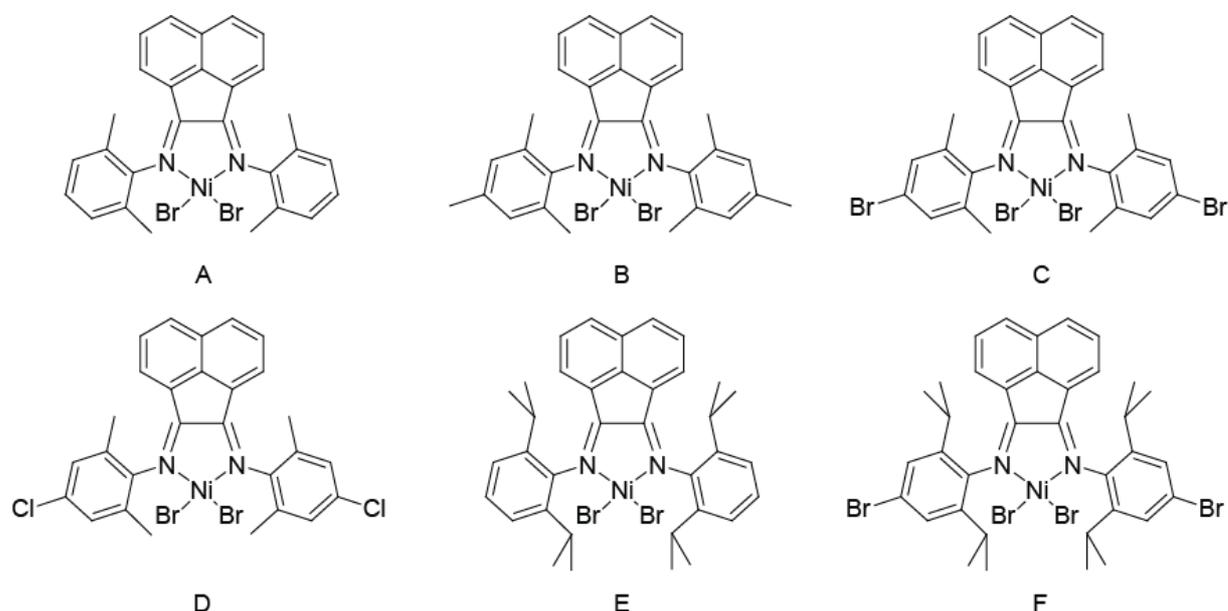


Figura 8: Precursores catalíticos de Ni sintetizados por Liu e colaboradores empregados na polimerização do etileno (condições reacionais: 2 μmol do precursor, MMAO, Al/Ni=1200 (razão molar), reação de polimerização a 1 atm por 10 minutos)⁴⁷

Devido à grande gama de ligantes existentes, inúmeros precursores homogêneos podem ser obtidos, cada qual exibindo características próprias e gerando produtos

diferenciados. Este é mais um fato, dentre outros, pelo qual os precursores homogêneos se tornaram tão interessantes e tão pesquisados.

2.6 MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO

O mecanismo de polimerização, apresentado na Figura 9, inicia a partir da ativação do precursor catalítico pelo co-catalisador (apresentado na seção 2.4). A formação de uma espécie catiônica ativa mono-alkilada inicia o processo de polimerização através da inserção do etileno no sítio vacante do metal. A formação de um intermediário a quatro centros e a posterior migração gera a cadeia polimérica inicial. A partir de consecutivas inserções de etileno a cadeia polimérica cresce e atinge alto peso molecular.

A reação de β -eliminação, onde o hidrogênio β é abstraído pelo centro metálico, leva à formação de uma α -olefina. A liberação da olefina macromolecular para o meio gera a espécie cataliticamente ativa metal-hidreto e o ciclo catalítico pode iniciar novamente com a nova coordenação de etileno e posterior crescimento de uma nova cadeia polimérica.

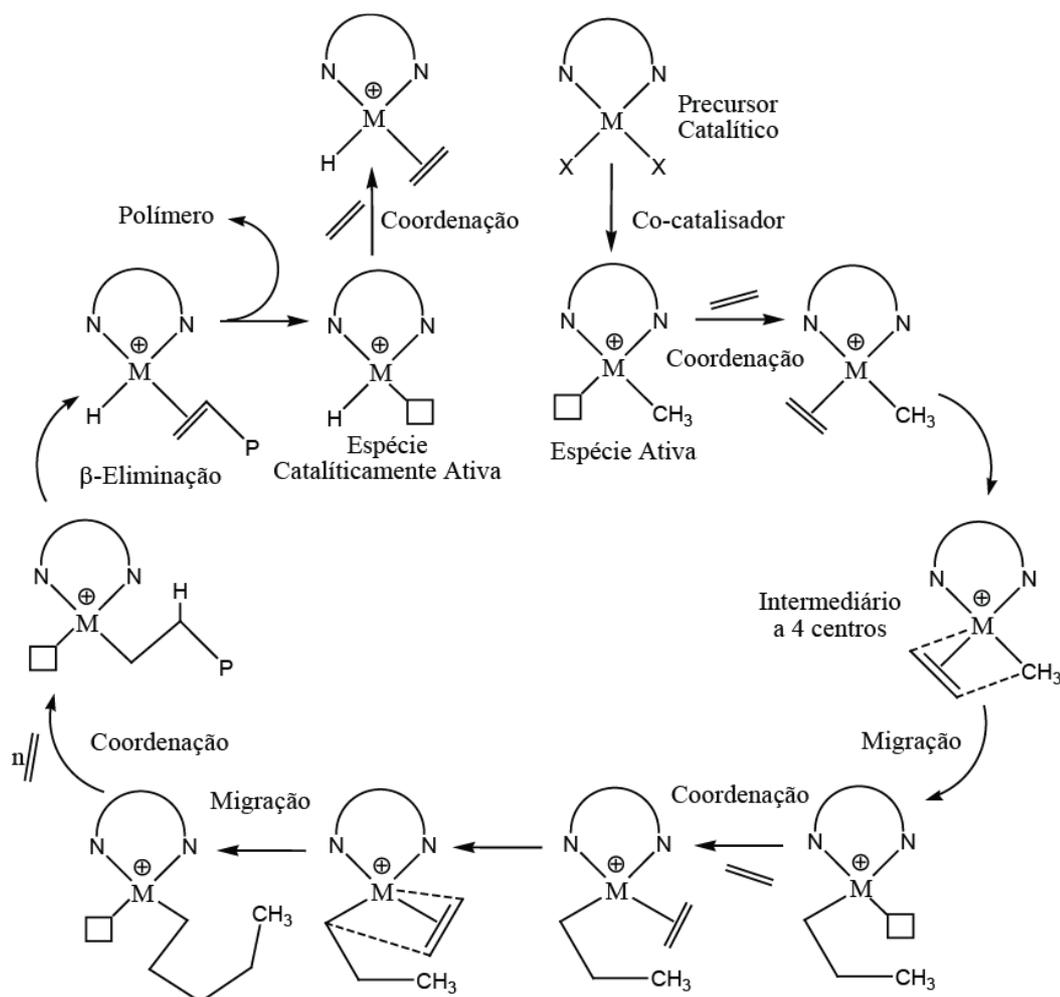


Figura 9: Mecanismo de polimerização do etileno catalisada por metal⁴⁹

Os precursores de níquel e paládio permitem a obtenção de polímeros ramificados devido ao mecanismo de transferência de cadeia exibido por estes precursores. Esta propriedade é muito interessante devido à possibilidade de obtenção de PE de baixa densidade a partir de um único monômero. Além do mais, as características dos polímeros podem ser modeladas a partir da adequada manipulação das condições reacionais, principalmente a pressão e a temperatura. Durante o crescimento da cadeia polimérica pode ocorrer a reação de β -eliminação frente à inserção do monômero o que acaba gerando uma olefina macromolecular, conforme pode ser observado na Figura 10, a qual pode ser isomerizada (produção de uma olefina interna) e com a posterior coordenação de etileno são formadas ramificações de diferentes tamanhos.

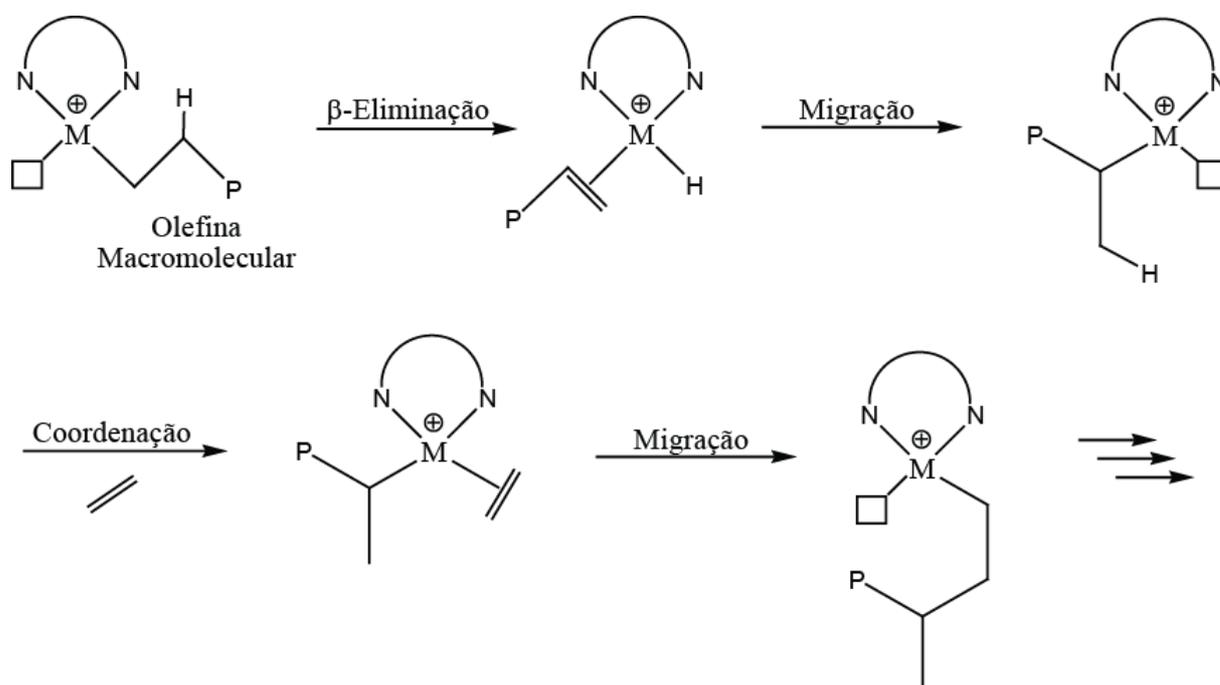


Figura 10: Mecanismo “Chain Walking”-formação de ramificações na cadeia polimérica⁴⁸

2.7 HETEROGENEIZAÇÃO DE PRECURSORES CATALÍTICOS

A heterogeneização de precursores catalíticos é, ao mesmo tempo, um desafio e uma grande vantagem. Desafio no sentido da dificuldade de transformar um precursor de natureza homogênea em um precursor heterogeneizado. Em geral, a mudança de ambiente químico imprime grandes modificações aos precursores. A presença do suporte, por si só, age como uma barreira para a inserção do monômero e a atuação do co-catalisador⁵⁰. Além disso, a interação do centro metálico com o suporte modifica a reatividade do mesmo. Porém, as tecnologias industriais desenvolvidas para as reações de polimerização, em grande parte, são

baseadas em sistemas heterogêneos, como a polimerização em fase gasosa e a polimerização em lama ou “slurry” (a reação de polimerização ocorre na interface sólido/líquido e, desta forma, necessita de catalisadores heterogêneos, principalmente devido ao controle morfológico das partículas em crescimento)⁸. Exemplos de sucesso já foram citados, os quais empregaram precursores catalíticos de Ni heterogeneizados, que exibiram alta atividade catalítica, controle morfológico de partículas e se aproximaram de forma eficaz dos sistemas homogêneos⁵⁰.

Precursos catalíticos de níquel suportados capazes de produzir PEUAPM também já foram descritos e estudados⁵¹. Rieger e colaboradores apresentaram a síntese de precursores catalíticos de níquel heterogeneizados em sílica e sua utilização em polimerização em fase gás, conforme exemplos apresentados na Figura 11. O precursor (a) permitiu a obtenção de PEUAPM ($M_w=2,2-3,6 \times 10^6$ Daltons e atividade de 6827 kg PE/mol Ni x h). O forte impedimento apresentado pelo ligante ao centro metálico favoreceu o crescimento da cadeia polimérica a altos pesos moleculares. Por outro lado, o precursor (b) apresentou menor peso molecular devido ao menor efeito estéreo imposto pelo ligante ($M_w=40-80 \times 10^3$ Daltons e atividade de 4845 kg PE/mol Ni x h). Também se observou que, comparativamente aos testes em meio homogêneo, o peso molecular aumentou após a heterogeneização ainda que a atividade catalítica tenha diminuído. Este fato pode ser atribuído ao efeito do suporte que também causa impedimento estéreo ao centro metálico (promovendo maior peso molecular aos polímeros). A atividade catalítica, para precursores heterogeneizados, em geral é menor quando comparada ao sistema homogêneo, justamente pela presença do suporte que, como comentado anteriormente, pode limitar o acesso dos reatantes ao centro ativo.

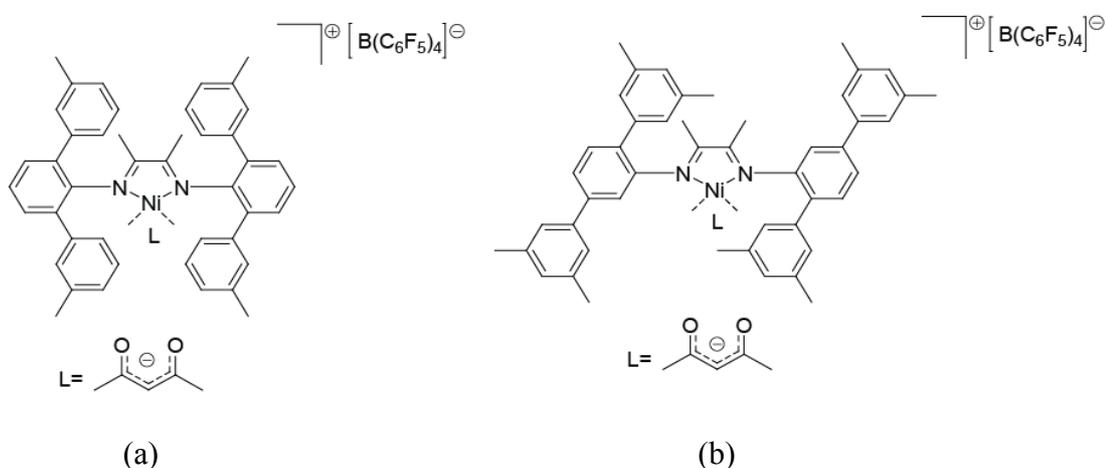


Figura 11: Precursos catalíticos de níquel para polimerização do etileno desenvolvidos por Rieger e colaboradores⁵¹

A heterogeneização dos precursores catalíticos homogêneos deve ser realizada para assegurar o melhor uso possível e aproveitar as características únicas dos polímeros obtidos a partir destes sistemas e para que estes possam ser utilizados nos principais processos industriais, aproveitando as vantagens oferecidas pela catálise heterogênea.

2.8 MÉTODOS DE HETEROGENEIZAÇÃO DE PRECURSORES HOMOGÊNEOS

Inúmeros métodos de imobilização de precursores são citados na literatura. Não existe porém, um método que se adapte perfeitamente a todos precursores homogêneos existentes. Cada qual apresenta suas particularidades e um método adequado deve ser empregado a cada caso. As seguintes sessões apresentam alguns métodos empregados na heterogeneização de precursores catalíticos homogêneos.

2.8.1 Imobilização Direta dos Precursores Homogêneos

Os precursores catalíticos homogêneos, quando submetidos a processos de fixação em suportes catalíticos, experimentam um novo ambiente químico. Muitas vezes a presença de grupos funcionais ou a textura do material (poros, área específica) e a interação suporte-precursor pode afetar a ativação e a estabilização das espécies catalíticas. Entretanto, a imobilização direta, sempre que for praticável, é muito vantajosa, pois dispensa métodos de funcionalização da superfície. Em alguns casos, suportes que apresentam acidez intrínseca podem auxiliar a formação e a estabilização de espécies catalíticas como apresentado por zircônias sulfatadas⁵², aluminas sulfatadas⁵³ ou em sílicas mesoporosas modificadas (MCM-Ga)⁵⁴.

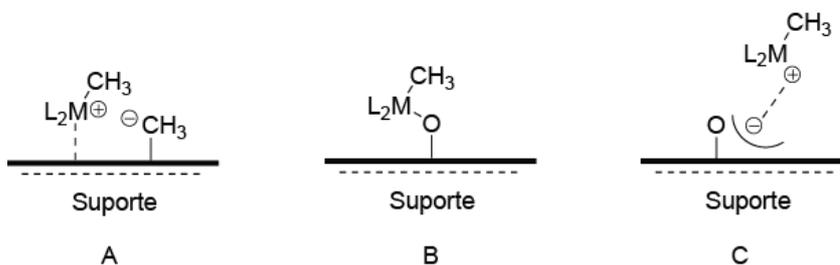


Figura 12: Interação metal-suporte (exemplos de imobilização direta). Adaptado⁵²

Em geral, o precursor é imobilizado a partir dos grupos funcionais presentes na superfície do suporte. A saída de um ligante lábil do complexo promove a ligação do metal com o suporte. Como apresentado na Figura 12 (A), suportes que apresentam acidez de Lewis

intrínseca podem proporcionar um ambiente químico favorável para imobilização de espécies cataliticamente ativas, promovendo a ativação de precursores, estabilização e fixação.

Suportes contendo grupos funcionais que apresentam acidez de Brønsted convencional (como grupos silanóis) (B), resultam em espécies do tipo μ -oxo. A distância interatômica neste tipo de catalisador suportado exerce grande influência nos produtos obtidos. Dos Santos e colaboradores⁵⁵ demonstraram a influência da distância interatômica entre o metal ligado ao oxigênio do suporte no peso molecular dos polímeros obtidos, o qual aumenta conforme ocorre o encurtamento desta ligação. Conforme ocorre o distanciamento do suporte a reação de terminação de cadeias é favorecida, o que acaba por gerar cadeias poliméricas mais curtas.

Suportes que apresentam elevada acidez de Brønsted, após a imobilização, como no exemplo apresentado em C, exibirão em sua superfície ânions pouco coordenantes, como por exemplo o CF_3SO_3^- , os quais podem deslocalizar a carga elétrica negativa no próprio suporte, favorecendo a formação de bases conjugadas fracamente coordenantes responsáveis pela fixação e estabilização da espécie ativa.

Este método de imobilização direta apresenta como vantagem a supressão de etapas como o tratamento prévio da superfície, entretanto em alguns casos, a grande quantidade de grupos funcionais presentes nos suportes pode produzir espécies inativas (O-M-O)³⁸.

2.8.2 Imobilização em Suporte Modificado (Tratamento Químico da Superfície)

Este método de imobilização prioriza a modificação da superfície do suporte a fim de gerar um ambiente químico favorável para melhor estabilização das espécies catalíticas ativas e evitar desativações. Em geral, são utilizados agentes modificadores de superfície, como compostos organometálicos de alumínio (TMA, MAO, TIBA, entre outros). Estes agentes também podem auxiliar o catalisador, afastando-o da superfície, diminuindo assim, a interferência do suporte ao centro ativo⁸. A fraca interação iônica entre o MAO ou dos alquilalumínios suportados e a espécie catalítica deu origem à suposição de que estas podem flutuar na superfície do suporte⁵⁶. Este talvez seja o método conhecido mais utilizado para imobilização de precursores catalíticos, principalmente para os precursores metalocênicos. Suportes como a sílica, por apresentar elevada concentração de grupos silanóis na superfície, preferencialmente são tratados com MAO/alquilalumínio anteriormente à imobilização do catalisador. Todavia, este método pode ser empregado aos mais variados suportes, como os poliméricos apresentados por Hammawa e colaboradores⁵⁷. A grande porosidade permitiu a entrada do MAO e do precursor no interior do suporte e, a partir do processo de fragmentação

deste, foram obtidos polímeros com morfologia diferenciada. A Figura 13 apresenta o tratamento químico de uma superfície com MAO. A reação do MAO com os grupos silanóis no suporte libera metano e promove a fixação deste na superfície. Após a adição de um precursor catalítico qualquer, o próprio MAO presente na superfície gera a espécie catalítica ativa e promove sua estabilização.

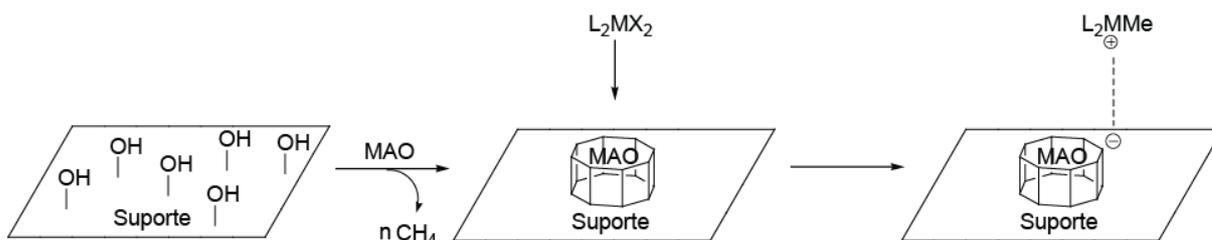


Figura 13: Tratamento de um suporte catalítico genérico com MAO e formação de espécie ativa suportada⁵⁸

Apesar de este ser um dos métodos de imobilização mais empregados, ainda apresenta algumas limitações quanto ao seu uso. A grande quantidade de MAO necessária para o tratamento do suporte e a alta possibilidade de lixiviação das espécies suportadas são fatores que devem ser levados em consideração na escolha deste método⁵⁹.

2.8.3 Precursores Covalentemente Suportados

Este método empregado para imobilização de precursores catalíticos é muito interessante devido à maneira como o precursor é fixado ao suporte. A síntese de ligantes contendo grupos funcionais ($-\text{NH}_2$, $-\text{SO}_4\text{H}$, $-\text{OH}$) passíveis de reagir com grupos presentes no suporte (característicos ou inseridos) possibilita a fixação de precursores catalíticos sem interferência direta ao centro metálico.

Conforme pode ser observado na Figura 14, os grupos funcionais presentes, $-\text{NH}_2$ no ligante do precursor A e $-\text{OtBu}$ no ligante do precursor B, permitiram a imobilização de ambos em sílica previamente modificada com TMA. Este método de imobilização permite maior acesso do monômero e co-catalisadores ao centro metálico, devido ao maior distanciamento do metal e do suporte, promovido pelo próprio ligante, e o menor impedimento espacial imposto pela superfície. A partir desta estratégia Soares e colaboradores¹⁷ imobilizaram, de forma eficiente, dois catalisadores com características próprias, os quais permitiram controlar a microestrutura do polímero produzido apenas ajustando as condições reacionais (temperatura e razão etileno/1-hexeno).

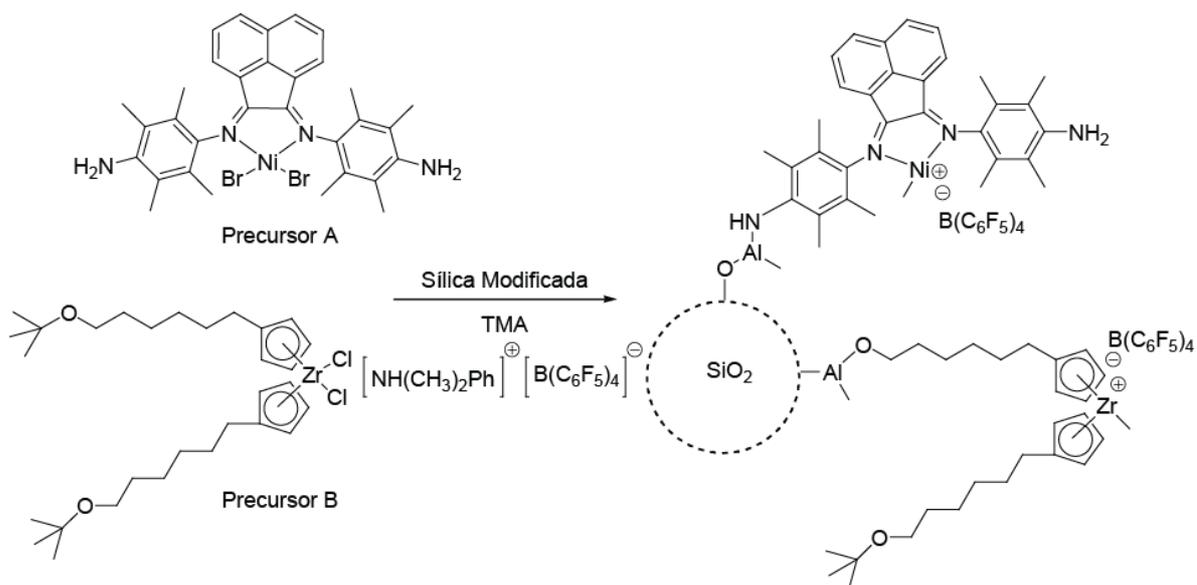


Figura 14: Síntese de catalisador híbrido (metalocênico-níquel diimina) suportado em sílica modificada com TMA¹⁷

A heterogeneização de precursores ao suporte, através dos ligantes, é uma ótima ferramenta na síntese de catalisadores suportados altamente ativos, todavia a obtenção ou a funcionalização de precursores é necessária para que este método de imobilização possa ser utilizado.

2.8.4 Síntese “in situ” de Precursores Heterogeneizados e Precursores Encapsulados

A síntese “in situ” de precursores catalíticos suportados utiliza o próprio ligante funcionalizado a fim de promover a reação com os grupos funcionais presentes no suporte. A formação de uma ligação covalente com o suporte permite a imobilização, e com a posterior complexação com um sal do metal de interesse, obtém-se o precursor catalítico suportado. Este método de imobilização deixa o metal do complexo mais exposto, o que pode resultar em maior atividade catalítica devido à redução de impedimentos estéreos sobre o metal. Entretanto, a atividade é dependente de uma alta concentração de alquilalumínio, especialmente para catalisadores metalocênicos ($Al/Zr = 1000-5000$), para a ativação do complexo⁵⁹. Li e colaboradores⁶⁰, apresentaram a síntese “in situ” de precursores catalíticos de níquel. Utilizando ligantes funcionalizados com o grupo $(ClMe_2Si-)$, o qual foi utilizado na imobilização do ligante ao suporte, foi possível obter o precursor suportado em sílica e em um suporte polimérico. Obtiveram atividade moderada (na ordem de 10^2 kg PE/mol Ni x h).

A preparação total, tanto do suporte quanto do complexo, pode ser desenvolvida por este processo. Desta forma, sílicas híbridas (sílica-ligantes) podem ser obtidas por processos sol-gel, via hidrólise e condensação entre o tetraetilortossilicato (TEOS) e organossilanos contendo os ligantes⁶¹. Esses sólidos obtidos, após a formação da sílica híbrida, podem ser complexados com sais ou adutos metálicos, gerando os respectivos complexos suportados. A vantagem dessa rota é a maior versatilidade de características texturiais e morfológicas do suporte⁵⁹.

Outra variação da síntese “in situ” é o encapsulamento de precursores catalíticos. Este método não prioriza a formação de uma ligação covalente com o suporte. O precursor catalítico fica imobilizado, por efeito estérico, na rede de óxido formada durante a síntese do suporte. Por se encontrar confinado no interior do suporte, o precursor catalítico fica protegido, melhorando sua estabilidade térmica e apresenta menor suscetibilidade à desativação⁵⁹.

Desta forma, a síntese “in situ” de precursores catalíticos pode ser uma alternativa a outros métodos de imobilização, podendo ser uma poderosa ferramenta para obtenção de precursores catalíticos suportados.

3 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é a heterogeneização de precursores catalíticos do tipo α -diimina e β -diimina de níquel de forma eficiente na zeólita ZSM-5 esférica¹⁴, desenvolvida no Laboratório de Reatividade e Catálise do Instituto de Química (IQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), e a utilização destes precursores heterogeneizados na reação de polimerização do etileno. Serão avaliados os seguintes critérios para verificação da eficiência da heterogeneização:

- (a) Controle morfológico de partículas;
- (b) Atividade catalítica;
- (c) Lixiviação do precursor;
- (d) Características físico-química dos polímeros.

4 EXPERIMENTAL

Todos os experimentos foram realizados em atmosfera inerte (argônio), utilizando a técnica de tubos de Schlenk, exceto nos casos que serão devidamente especificados no texto. Os solventes utilizados foram submetidos a purificações, assim como, alguns dos reagentes utilizados na realização deste trabalho.

Tabela I: Lista de reagentes/solventes/gases utilizados no desenvolvimento deste trabalho

Reagentes	Marca	Purificação	Finalidade
Acenaftoquinona (99 %)	Aldrich	-	Síntese Ligantes
Ácido Clorídrico (36,5-40 %)	Nuclear	-	Síntese BMI.Cl
Ácido p-toluenossulfônico APTS	Vetec	-	Síntese Ligantes
Ácido fórmico (88 %)	Synth	-	Síntese Ligantes
Ácido sulfúrico (99,8 %)	Vetec	-	Síntese Ligantes
Aluminato de sódio (50-55 % Al ₂ O ₃ , 40-45 % Na ₂ O)	Aldrich	-	Síntese zeólita ZSM-5
1-Clorobutano (99 %)	Aldrich	-	Síntese BMI.Cl
1,4-diamino-tetrametilbenzeno (99 %)	Aldrich	-	Síntese Ligantes
2,5-diisopropilfenilnilina (92 %)	Aldrich	-	Síntese Ligantes
Hexano (95 %)	Tedia	Na ^o /Destilação	Lavagens/Cristalização
Metilaluminoxano (7% Wt-tolueno)	Akzo Nobel	-	Reações de polimerização
1-metilimidazol (99 %)	Aldrich	Destilação	Síntese BMI.Cl
NaOH (99 %)	Vetec	-	Síntese zeólita ZSM-5
NiBr ₂ (98 %)	Aldrich	-	Síntese precursor de Ni
Sílica (Aerosil 200)	Degussa	-	Síntese zeólita ZSM-5
Sódio metálico	-	-	Purificação de solventes
P ₂ O ₅ (99 %)	Vetec	-	Purificação de solventes
2,4-pentanodiona (99 %)	Aldrich	-	Síntese Ligantes
Trimetilalumínio (Neat)	Akzo Nobel	-	Reações de polimerização
Solventes			
Acetato de etila (99,8 %)	Tedia	P ₂ O ₅ /Destilação	Solvente/Cristalização
Acetonitrila (99,9 %)	Tedia	P ₂ O ₅ /Destilação	Síntese aduto de Ni/Solvente
Clorofórmio deuterado (99,8 %)	Tedia	-	Análises de RMN
Diclorometano (99,5 %)	Tedia	P ₂ O ₅ /Destilação	Lavagens/Extração/Solvente
Etanol (89-91 %)	Tedia	-	Precipitação e lavagem do PE
Éter etílico (99,9 %)	Tedia	Na ^o /Destilação	Lavagens/Extração
Metanol (99,9 %)	Tedia	-	Síntese de Ligantes
Tolueno (99,8 %)	Tedia	Na ^o /Destilação	Reações de polimerização

Gases

Argônio (5.0)	Withe Martins	Peneira Mol. (3 Å) Catalisador BASF (R3-11G)	Gás inerte
Etileno (2.5)	Withe Martins	-	Reações de polimerização

4.1 SÍNTESE DO LÍQUIDO IÔNICO BMI.Cl

A síntese do cloreto de 1-butil-3-metil-imidazólio (BMI.Cl)⁶², necessário à síntese da zeólita ZSM-5 esférica, ocorre na reação entre o 1-clorobutano (1,54 mol) e o metilimidazol destilado (1,09mol). Foram utilizados 0,5 L de acetonitrila (seca e destilada sob P₂O₅) como solvente reacional. Conforme pode ser observado na Figura 15, a reação ocorre na temperatura de refluxo dos reagentes, durante 48 horas.

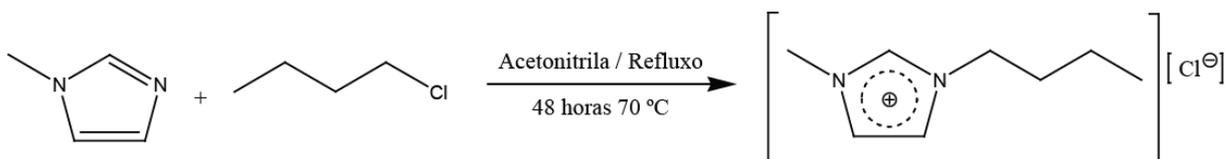


Figura 15: Esquema reacional da síntese do BMI.Cl

Após o término da reação o produto é cristalizado. O líquido reacional é adicionado lentamente em acetato de etila gelado e a mistura permanece sob refrigeração (-20 °C) durante 12 horas. O produto sólido formado é então lavado com acetato de etila gelado, quatro vezes, utilizando a técnica de tubos de Schlenk sob fluxo de argônio, logo após, é seco sob pressão reduzida. Devido à alta higroscopicidade, o produto final foi armazenado em atmosfera inerte em balão de Schlenk.

RMN ¹H (400MHz, CDCl₃): δppm 10,6 (*s*-1H, **2**), 7,61 (*s*-1H, **3**), 7,48 (*s*-1H, **4**), 4,29 (*t*-2H, J₁=7,5Hz, J₁'=7,2Hz, **5**), 4,09 (*s*-3H, **1**), 1,83 (*m*-2H, J₁=7,5Hz, J₂=7,2Hz, **6**), 1,36 (*m*-2H, J₁=7,8Hz, J₂=7,5Hz, J₃=7,2Hz, **7**), 0,90 (*t*-3H, J₁=7,5Hz, J₁'=7,2 Hz, **8**).

4.2 SÍNTESE DA ZEÓLITA ZSM-5 ESFÉRICA

A síntese da zeólita ZSM-5 esférica, seguindo o protocolo¹⁴, utiliza BMI.Cl (47 mmol) como agente direcionador de estrutura. Desta forma, foram utilizados 18,5 g de sílica (fonte de silício) e 0,578 g de aluminato de sódio (fonte de alumínio), o que gera uma razão Si/Al = 50. Hidróxido de sódio (61 mmol) foi utilizado na síntese, a fim de promover a formação das unidades estruturais da zeólita. A adição de 170 mL de água levou a formação de um gel, o qual foi agitado mecanicamente por 30 minutos. O gel formado foi dividido em

três autoclaves metálicas com revestimento interno de Teflon[®]. A reação ocorreu em regime estático a 180 °C durante 72 horas. Após o término da reação, o líquido reacional é removido por filtração e o sólido é lavado com água, a fim de reduzir o pH para a faixa entre 7-8. O sólido também é lavado com etanol a fim de remover resíduos orgânicos e facilitar a secagem.

4.3 SÍNTESE DO ADUTO DE NÍQUEL-ACETONITRILA Ni(MeCN)₂Br₂

A síntese dos precursores utilizados foi realizada fazendo-se uso de um aduto de níquel-acetonitrila⁶³. Este aduto foi preparado pois é um excelente precursor para a síntese dos complexos metálicos. Pesou-se 20 mmol de brometo de níquel (II) o qual foi mantido em refluxo (80 °C) com 220 mL de acetonitrila durante 4 horas sob atmosfera inerte. Formou-se um sólido amarelado e a solução adquiriu tonalidade azulada muito forte. O produto sólido foi separado por filtração sob atmosfera inerte e lavado cinco vezes com 15 mL de acetonitrila. Após, o aduto de níquel foi seco sob pressão reduzida por alguns minutos e, então, a secagem prosseguiu sob fluxo de argônio até a invariabilidade de massa.

4.4 SÍNTESE DOS LIGANTES

A síntese dos ligantes ocorreu entre uma amina e uma dicetona. A partir de duas dicetonas e duas aminas diferentes foi possível obter, através de uma reação de condensação catalisada por ácido, quatro ligantes diferentes (L₁, L₂, L₃ e L₄), para posterior obtenção dos precursores catalíticos de níquel. Estes quatro ligantes estão especificados na Figura 16.

Tabela II: Condições reacionais e dados relativos à síntese e caracterização dos ligantes

Ligante	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄
Dicetona (mmol)	3	15	4	15
Amina (mmol)	10	30,5	9	30,5
Catalisador	1mL-Ác.Sulfúrico	1,6 mL-Ác. fórmico	0.7 g-APTS ^a	1mL-Ác.Clorídrico
Processo	Agitação/Refluxo	Agitação	Destil. azeotrópica	Agitação/Refluxo
Solvente (mL)	Tolueno (20)	Metanol (75)	Tolueno (20)	Etanol (120)
Temperatura (°C)	109	25	109	80
Tempo (h)	3	48	18	24
Purificação	Cristalização, (2/1) Hexano/Ac. de etila	Lavagem com metanol	Cristalização, (2/1) Hexano/Ac. de etila	Lavagem com metanol
Rendimento (%)	69	95	50	65
Ref. síntese	[10]	[6]	[64]	[64]

^a Ácido p-toluenossulfônico

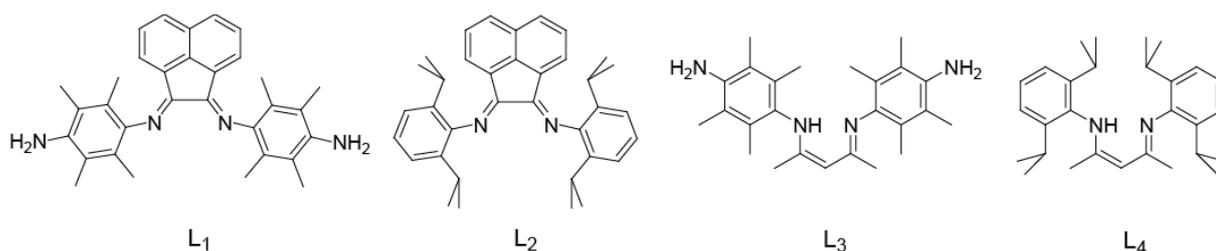


Figura 16: Estrutura dos ligantes sintetizados

Para cada reação de condensação foram utilizados diferentes condições reacionais e diferentes catalisadores. Todas as reações destinadas à obtenção dos quatro ligantes utilizados foram desenvolvidas, levando-se em consideração as diversas condições reacionais, especificadas na Tabela II. Em todos os casos, a dicetona utilizada foi dissolvida no solvente reacional (50% do volume total da reação). A amina ou a diamina foi dissolvida no restante do solvente e mantida em um funil de adição. À solução contendo a dicetona é adicionado o catalisador e a mistura reacional é aquecida até a temperatura de trabalho. A amina é adicionada gota a gota até a sua total adição. A reação permanece sob aquecimento conforme especificado na Tabela II.

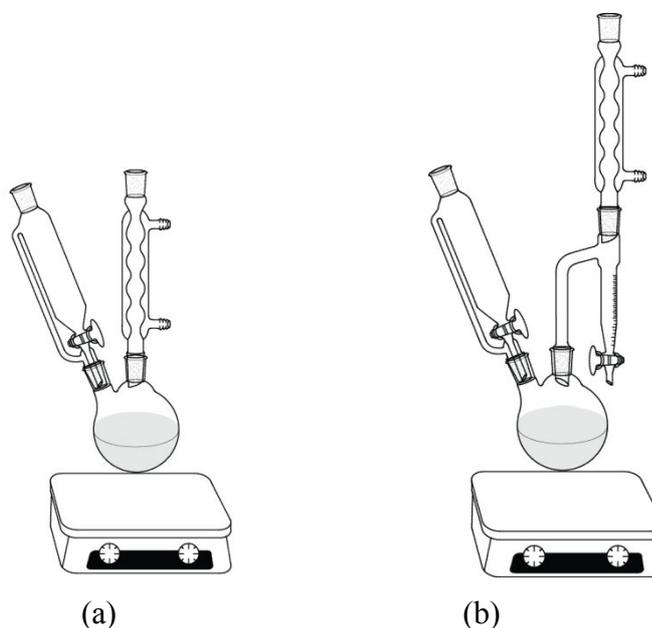


Figura 17: (a) Conjunto utilizado na síntese dos ligantes L_1 , L_2 e L_4 ; (b) Conjunto utilizado na síntese do ligante L_3 acoplado a Dean-Stark.

Os ligantes L_1 , L_2 e L_4 foram sintetizados ao ar em balão de duas bocas acoplado a um condensador e um funil de adição, conforme pode ser observado na Figura 17 (a). Para o

caso do ligante L₃, foi utilizada destilação azeotrópica, conforme a Figura 17 (b) demonstra, a fim de remover a água formada durante a reação e assim deslocar o equilíbrio no sentido da formação do produto desejado. A homogeneização da reação foi promovida por agitador magnético e barra magnética adicionada no interior do balão.

Ligante L₁: RMN ¹H (400MHz, CDCl₃) δppm 7,75 (*d*-2H, J=8,4 Hz, **1**), 7,25 (*t*-2H, J₁=7,6 Hz, J₂=8,0 Hz, **2**), 6,58 (*d*-2H, J=7,2 Hz, **3**), 3,50-3,00 (*s*-4H, **4**), 2,25 (*s*-12H, **5**), 2,10 (*s*-12H, **6**)

Ligante L₂: RMN ¹H (400MHz, CDCl₃) δppm 7,80 (*d*-2H, J=8,1 Hz, **1**), 7,28 (*t*-2H, J=8,1 Hz e J'=7,5 Hz, **2**), 7,19 (*s*-6H, **3**), 6,65 (*d*-2H, J=6,9 Hz, **4**), 2,90 (*m*-4H, J=6,9 Hz e J'=6,6 Hz, **5**), 1,16 (*d*-12H, J=6,9 Hz, **6**), 0,90 (*d*-12H, J=6,6 Hz, **6**)

Ligante L₃: RMN ¹H (400MHz, CDCl₃) δppm 11,74 (*s*-1H, **1**), 5,09 (*s*-1H, **2**), 3,34-3,22 (*s*-4H, **3**), 2,07 (*s*-24H, **4**), 2,03 (*s*-3H, **5**) 1,51 (*s*-3H, **6**)

Ligante L₄: RMN ¹H (400MHz, CDCl₃) δppm 12,04 (*s*-1H, **1**), 7,04 (*s*-6H, **2**), 4,80 (*s*-1H, **3**), 3,04 (*m*-4H, J=6.9Hz, **4**), 1,64 (*s*-6H, **5**), 1,13 (*d*-12H, J=6.9Hz, **6**), 1,04 (*d*-12H, J=6.9Hz, **6**)

4.5 SÍNTESE DOS PRECURSORES CATALÍTICOS HOMOGÊNEOS DE Ni

A síntese de todos os precursores catalíticos homogêneos de níquel utilizou o aduto de níquel-acetonitrila preparado e o ligante desejado conforme os dados especificados na Tabela III.

Tabela III: Dados relativos à síntese dos precursores catalíticos homogêneos de Ni

Precursor	Ligante (mmol)	Aduto Ni(MeCN) ₂ Br ₂ (mmol)	Rendimento (%)	Ref. Síntese
C ₁	L ₁ (1,49)	1,32	68	[10]
C ₂	L ₂ (1,17)	1,4	93	[5]
C ₃	L ₃ (2,1)	1,26	65	[5]
C ₄	L ₄ (1,17)	1,4	60	[64]

A coordenação do ligante é favorecida pela saída do ligante lábil acetonitrila, conforme pode ser observado na Figura 18, a qual apresenta, de forma simplificada, a síntese de todos os complexos utilizados neste trabalho. Tanto o aduto quanto os ligantes, em todos os experimentos foram dissolvidos em 30 mL de diclorometano seco.

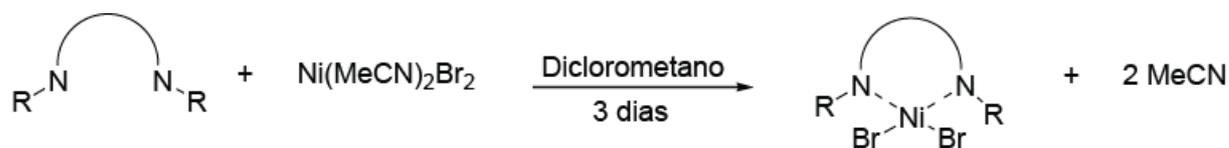


Figura 18: Síntese genérica dos complexos de níquel

Após o término da reação, os resíduos insolúveis remanescentes foram removidos por filtração em atmosfera inerte. O solvente reacional foi removido sob pressão reduzida e o produto sólido foi lavado com éter etílico seco (5 vezes) a fim de remover traços de ligante. Na Figura 19 está representada a estrutura dos quatro diferentes precursores catalíticos obtidos. Os complexos obtidos (C₁, C₂, C₃ e C₄) foram armazenados em tubos de Schlenk em atmosfera inerte. Posteriormente, foram utilizados na reação de polimerização do etileno, tanto em meio homogêneo, quanto em meio heterogêneo.

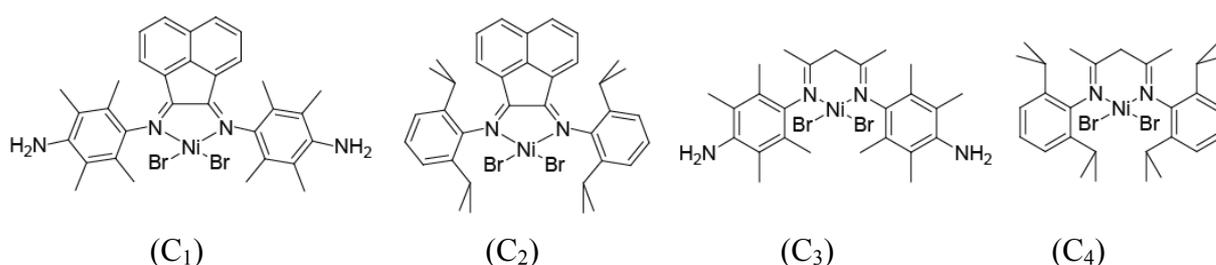


Figura 19: Precursores sintetizados, (C₁) Dibromo-bis(4-amino-2,3,5,6-tetrametilfenilimino)-acenaftenoníquel (II), (C₂) Dibromo-bis(2,6-diisopropilfenilimino)-acenaftenoníquel (II), (C₃) Dibromo-bis(4-amino-2,3,5,6-tetrametilfenil)-2,4-pentanodiiminaníquel (II) e (C₄) Dibromo-bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiiminoníquel (II)

4.6 SÍNTESE DOS PRECURSORES CATALÍTICOS DE Ni SUPORTADOS

4.6.1 Imobilização Direta e Imobilização Sobre Superfície Modificada com MAO

Dois dos precursores homogêneos sintetizados foram imobilizados de formas diferentes ao suporte. Em um primeiro momento, tanto o precursor C₂ quanto o C₄, ambos especificados na Figura 20, foram imobilizados diretamente ao suporte. Preparou-se uma solução a partir de 345 μmol do precursor desejado em 20 mL de diclorometano a qual foi adicionada a uma suspensão contendo 1,5 g de zeólita em 10 mL de diclorometano. A reação ocorreu durante 18 horas a temperatura ambiente. A interação com os grupos silanóis presentes na superfície da zeólita, promove a formação de uma ligação com o metal a partir da

saída de um brometo do precursor (gerando HBr como sub-produto). O sólido suspenso foi filtrado sob atmosfera inerte e lavado com cinco alíquotas de 10 mL de diclorometano.

Outra tentativa de imobilização destes dois precursores foi empregando tratamento prévio da zeólita. Preparou-se 60 mL de uma solução de MAO 0,6 % m/m (em todos os experimentos foi utilizado PMAO-IP (Polymethylaluminoxane-Improved Performance) 7% em MAO da Akzo Nobel e, neste texto, a critério de simplificação, será denominado MAO) a qual foi adicionado 1,5 g de zeólita esférica. A reação ocorreu a 60° C durante 3 horas. Após o término da reação, o suporte foi separado da solução por filtração em atmosfera inerte e foi lavado com cinco alíquotas de 15 mL de tolueno seco. A reação de imobilização do MAO foi seguida pela fixação do precursor no suporte⁶⁵. Da mesma maneira desenvolvida para a imobilização direta, foi preparada uma solução a partir de 345 μmol do precursor desejado em 20 mL de diclorometano a qual foi adicionada a uma suspensão contendo 1,5 g de zeólita em 10 mL de diclorometano. A reação ocorreu durante 18 horas a temperatura ambiente. O sólido foi filtrado sob atmosfera inerte e lavado com cinco alíquotas de 10 mL de diclorometano.

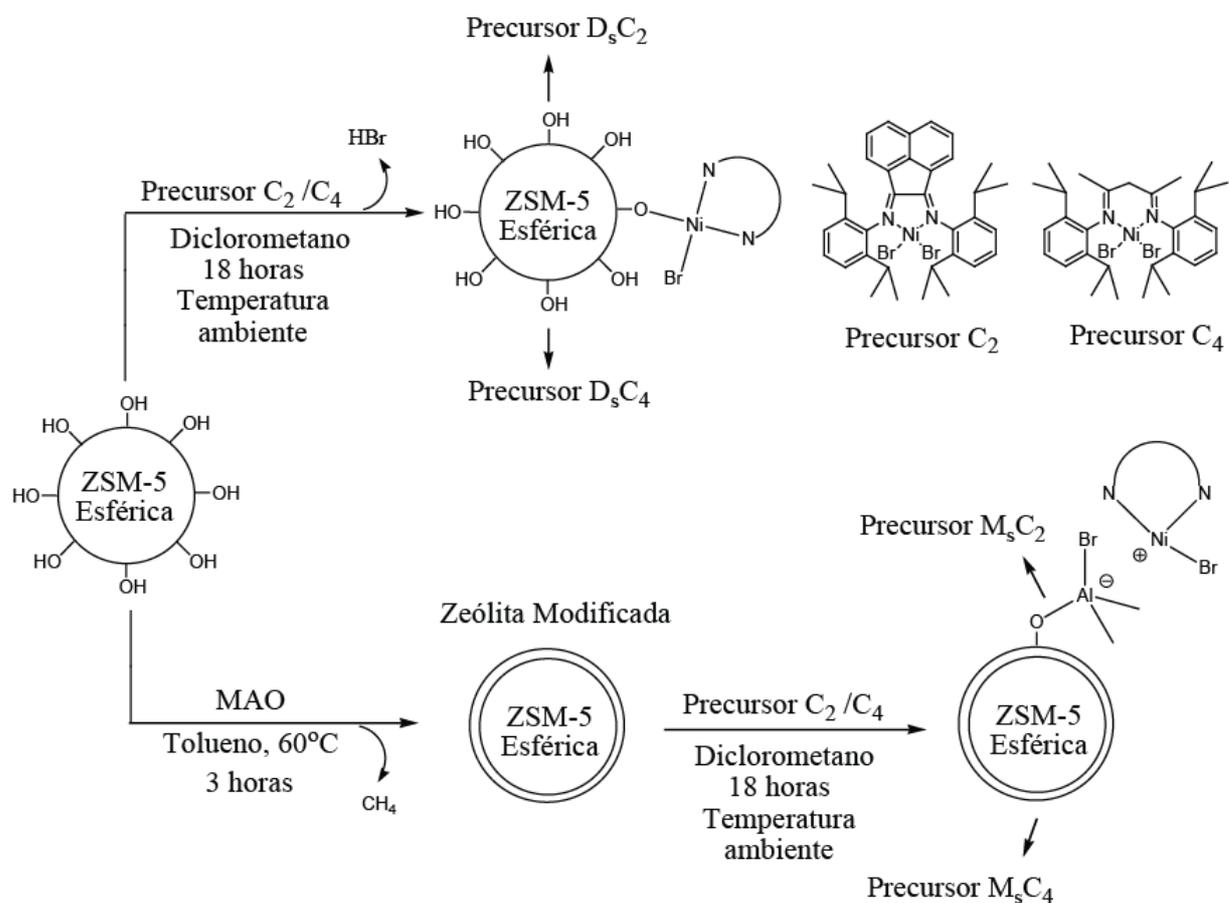


Figura 20: Síntese dos precursores catalíticos heterogeneizados na zeólita ZSM-5 esférica por imobilização direta e imobilização em suporte modificado com MAO

Os quatro precursores suportados foram denominados D_sC_2 e D_sC_4 (para imobilização direta dos precursores homogêneo C_2 e C_4) e M_sC_2 e M_sC_4 (para imobilização dos precursores C_2 e C_4 sobre a zeólita modificada com MAO).

4.6.2 Síntese “in situ” dos Precursores Suportados In_sC_2 e In_sC_4

Dois dos precursores homogêneos, C_2 e C_4 , foram sintetizados “in situ” juntamente a uma suspensão de zeólita conforme especificado na Figura 21. Tanto o precursor α -diimina quanto o β -diimina foram sintetizados a partir de 300 μ mol de $Ni(MeCN)_2Br_2$ e 360 μ mol do ligante L_2 ou L_4 por grama de zeólita. A uma suspensão de zeólita em tolueno (3 g de zeólita em 60 mL de diclorometano) foram adicionados o ligante desejado e o aduto de níquel-acetonitrila.

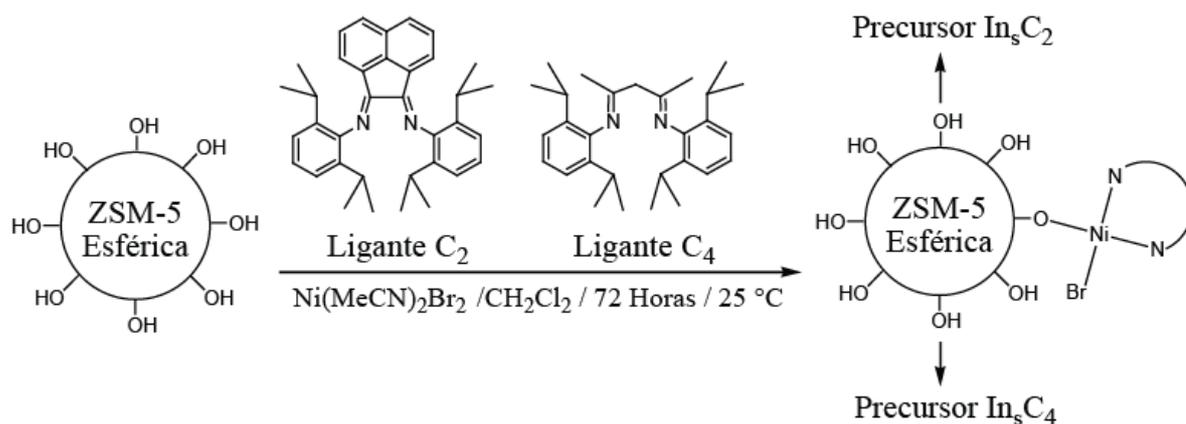


Figura 21: Síntese “in situ” dos precursores suportados In_sC_2 e In_sC_4

A reação de complexação do metal com o ligante, assim como, a reação de imobilização do precursor na zeólita, ocorreram simultaneamente durante 72 horas à temperatura ambiente. Durante a reação de formação/imobilização do complexo, observou-se a mudança de coloração da solução, a qual adquiriu a coloração característica do complexo sintetizado (castanho para o precursor C_2 e róseo para o precursor C_4).

O sólido foi separado da solução contendo o ligante em excesso e o precursor catalítico não imobilizado, após o término da reação, por filtração em atmosfera inerte. O sólido foi lavado com 8 porções de 20 mL de acetonitrila seca (para completa remoção de traços de aduto de níquel-acetonitrila, precursor e ligante), seco sob pressão reduzida e armazenado em atmosfera inerte. Os precursores suportados obtidos foram denominados In_sC_2a e In_sC_2b para as duas sínteses realizadas para o complexo C_2 e In_sC_4 para o complexo C_4 .

4.6.3 Obtenção de Precursores Covalentemente Suportados

A síntese propriamente dita teve início com o tratamento da zeólita ZSM-5 esférica com trimetilalumínio (TMA). A reação dos grupos silanóis da zeólita com o TMA gera metano e forma a ligação oxigênio-alumínio. Conforme pode ser observado na Figura 22, a reação ocorre sob aquecimento. A uma suspensão de zeólita (1,5 g em 10 mL de tolueno) foram adicionados 20 mL de uma solução de TMA (1,5 mmol/mL). A reação prossegue sob aquecimento e agitação magnética por 18 horas. Ao final da reação o sólido é removido por filtração sob atmosfera inerte e é lavado consecutivamente com cinco alíquotas de 15 mL de tolueno. A zeólita tratada é seca sob pressão reduzida e, posteriormente, utilizada para imobilização dos precursores desejados.

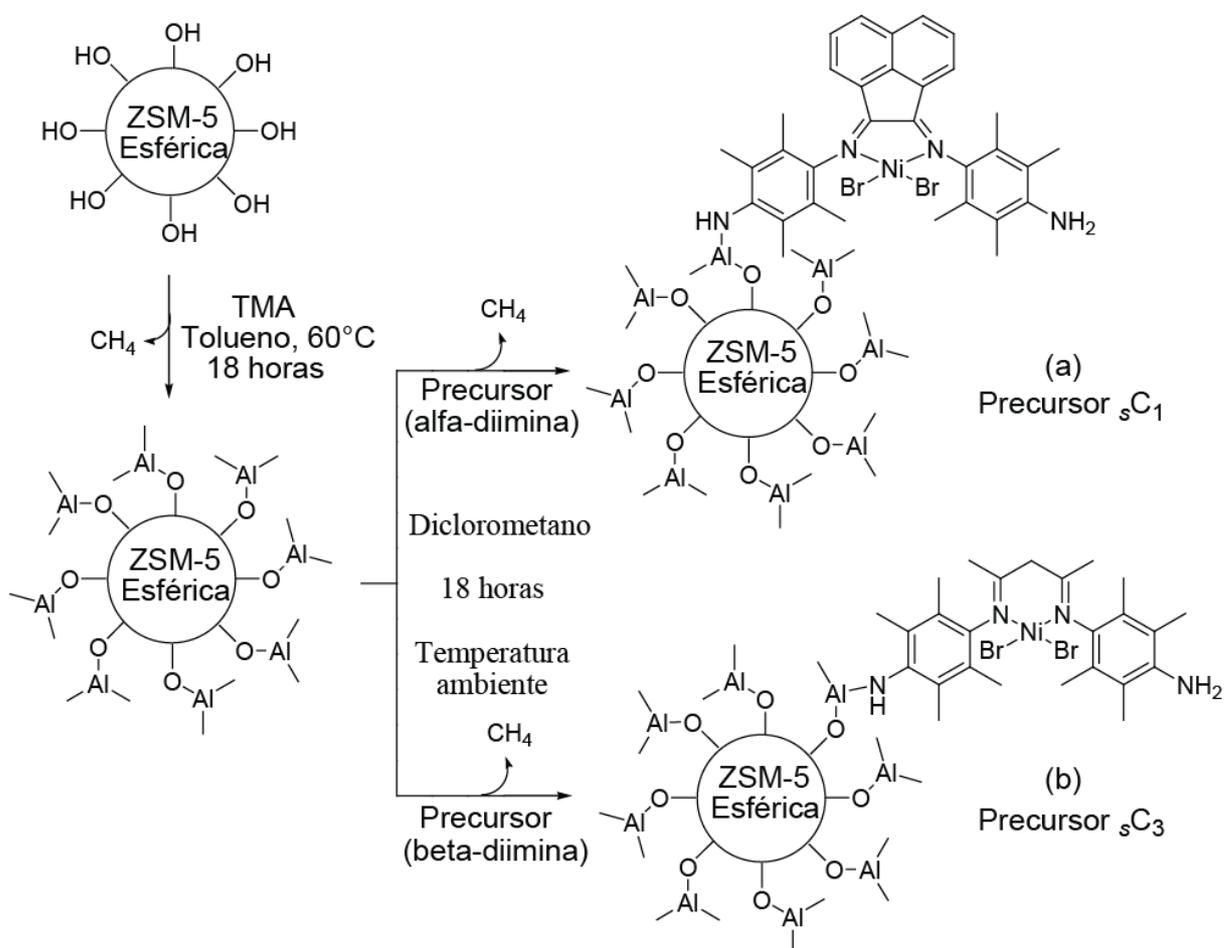


Figura 22: Método de heterogeneização dos precursores na ZSM-5 esférica a partir do grupo-NH₂ livre

A etapa de imobilização dos complexos de níquel ocorreu, conforme demonstrado na Figura 22, entre o substituinte 4-amino presente no anel do complexo e o alquilalumínio

fixado no suporte. Essa reação é extremamente interessante, pois mantém o precursor catalítico imobilizado covalentemente ao suporte. A união com o suporte ocorre em uma região da molécula afastada do centro metálico e acaba afetando muito pouco a reatividade do níquel. Além do mais, o próprio volume do ligante acaba atuando como um espaçador, o que gera menor interação com o suporte e promove maior facilidade de acesso do monômero.

A imobilização do precursor catalítico ocorre quando o grupo amino do ligante reage com o TMA imobilizado no suporte gerando metano como subproduto reacional. O tratamento do suporte evita a formação de água, como ocorreria entre a reação do grupo amino do ligante e dos grupos silanóis do suporte, a qual é indesejável no meio reacional. A reação de imobilização do precursor ocorreu através da adição de 120 µmol do precursor catalítico desejado, solubilizado em 20 mL de diclorometano, a uma suspensão contendo 1,5 gramas da zeólita em 20 mL de diclorometano. Após o término da reação o sólido é removido da suspensão e lavado com cinco alíquotas de diclorometano, seco sob pressão reduzida e armazenado em atmosfera inerte.

4.6.4 Nomenclatura dos Precursores Heterogeneizados Obtidos

A Tabela IV tem por objetivo auxiliar na identificação dos precursores catalíticos heterogêneos obtidos neste trabalho a partir dos precursores C₁, C₂, C₃ e C₄ (estruturas especificadas na seção 4.5) e dos quatro métodos de heterogeneização empregados (descritos nas seções 4.6.1, 4.6.2 e 4.6.3).

Tabela IV: Nomenclatura destinada à identificação dos precursores heterogêneos desenvolvidos

Método de imobilização	Direta	“In Situ”	MAO	Covalente
Sigla	D _s	In _s	M _s	s
Precursores Heterogeneizados	D _s C ₂ , D _s C ₄	In _s C ₂ , In _s C ₄	M _s C ₂ , M _s C ₄	_s C ₁ , _s C ₃

4.7 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

Todas as reações de polimerização foram realizadas em reator de vidro de 200 mL com jaqueta. O líquido de arrefecimento (água ou etanol) flui através da jaqueta do reator

promovendo o controle da temperatura durante o experimento. A homogeneização da reação ocorreu por agitação magnética através de uma barra magnética inserida ao reator e por uma placa magnética externa.

Tolueno foi utilizado como solvente reacional adicionado ao reator sob fluxo de argônio com o auxílio de uma seringa e agulha. O co-catalisador foi adicionado ao conjunto o qual foi mantido sob agitação durante cinco minutos. Após, o sistema foi purgado com etileno (cinco vezes) e saturado durante 5 minutos. Por último, a solução ou a suspensão de precursor heterogeneizado foi adicionada ao sistema após despressurização do mesmo. Com a adição do precursor a reação inicia e permaneceu com alimentação contínua de etileno a 4-7 bar. Após o término da reação, o polímero foi precipitado com etanol acidificado (5% de HCl), lavado com etanol e água, filtrado e seco sob pressão reduzida sem aquecimento.

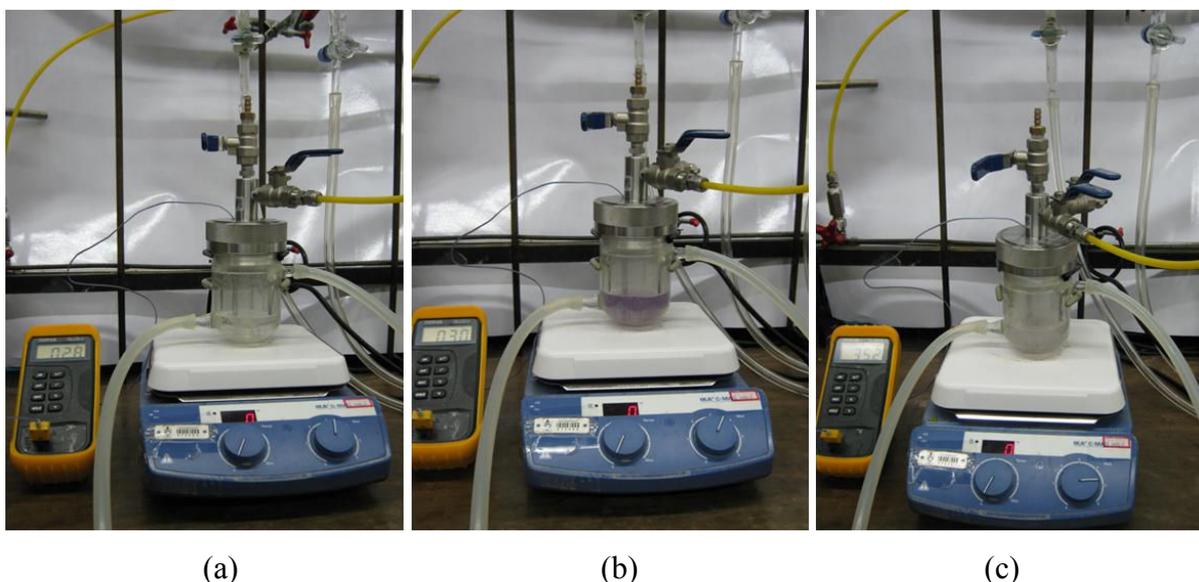


Figura 23: Imagens do reator utilizado nas reações de polimerização do etileno: (a) reator no momento anterior à adição do precursor catalítico, (b) reator momentos após a adição do precursor e (c) 10 minutos após a adição do precursor (final da reação)

A Figura 23 apresenta algumas imagens de um experimento de polimerização realizado. Nestas imagens, pode-se observar o andamento do processo, anteriormente à adição do precursor catalítico (a), momentos após a adição do precursor (b), precursor (preto) adquire intensa coloração púrpura em contato com o co-catalisador (formação da espécie ativa). Em (c), pode ser observado a perda parcial da coloração inicial ao final da reação, devido à suspensão do polímero produzido e à possível desativação do catalisador com a temperatura/tempo.

4.8 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

4.8.1 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ¹H)

Técnica utilizada na caracterização do LI e dos ligantes obtidos neste trabalho. Determinada massa do produto a ser analisado (10-20 mg) foi dissolvido em clorofórmio deuterado (CDCl₃) em um tubo específico utilizado na análise. Os espectros foram obtidos em espectrômetro Bruker (400MHz).

4.8.2 Difração de Raios X (DRX)

A análise de DRX foi utilizada na caracterização da zeólita obtida. Esta análise foi realizada em equipamento DIFRAKTOMETER, modelo D5000 da Siemens, utilizando filtro de Ni e radiação Cu K_α (λ=1,54 Å).

4.8.3 Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA)

As análises de absorção atômica foram realizadas no Laboratório de Análises Inorgânicas da Fundação de Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, seguindo a norma técnica ASTM D3682-01, a fim de determinar o teor de níquel presente no precursores catalíticos suportados. O comprimento de onda utilizado na análise foi de 232 nm. Parte das análises também foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS.

4.8.4 Análise de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

A análise de adsorção e dessorção de nitrogênio foi utilizada na caracterização do suporte. Através do uso desta análise foi possível descobrir a área específica dos materiais, assim como, determinou-se o tipo de poros e sua distribuição. A análise foi realizada a partir de determinada massa do material a ser analisado (150-250 mg) a qual foi previamente tratada sob aquecimento e pressão reduzida (110 °C durante 12 horas). Após o tratamento térmico a amostra foi acoplada ao equipamento e mergulhada em banho de nitrogênio líquido para a realização da análise. Utilizou-se um equipamento Micromeritics TriStar II 3020.

4.8.5 Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (CED)

A análise de CED foi utilizada na caracterização dos polímeros obtidos. A partir desta análise foram avaliadas a cristalinidade (χ_c) e a temperatura de amolecimento (T_m) dos polímeros obtidos com os precursores homogêneos e os suportados. A análise térmica foi realizada a partir de uma pequena amostra do polímero (5-10 mg), que foi aquecida de 30 °C a 180 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, seguida de resfriamento sob a mesma

taxa. Foram realizados dois ciclos de aquecimento e somente os dados obtidos para o segundo ciclo foram considerados. O equipamento de CED utilizado foi o modelo Q20-5345 da TA Instruments.

4.8.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

Esta análise térmica consiste na observação do comportamento do material frente a degradação térmica. Conforme se incrementa a temperatura, observa-se a perda de massa do material. Esta análise permitiu descobrir a resistência térmica dos polímeros, assim como, a faixa onde o material sofre completa degradação. Quanto mais resistente o material, maior a temperatura de degradação e mais larga é a faixa onde ocorre a degradação. A análise foi realizada a partir de uma massa conhecida de polímero (massa de amostra calculada pela balança do próprio aparelho, 5-20 mg) a qual foi aquecida de 30 °C a 700 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/minuto. O equipamento utilizado na análise foi o modelo Q50 da TA Instruments.

4.8.7 Espectroscopia Vibracional de Infravermelho (IV)

Esta técnica também foi utilizada na caracterização dos polímeros obtidos. O equipamento utilizado na análise foi um espectrômetro Varian 640-IR. Através dos espectros de IV na região de 1400-500 cm^{-1} em modo de absorbância, espera-se avaliar a cristalinidade dos polímeros sintetizados em diferentes temperaturas (30 °C e 60 °C) e observar a presença/ausência de ramificações pela observação adequada dos dados obtidos.

A análise de IV também foi empregada na caracterização dos ligantes e precursores sintetizados, com o objetivo de avaliar a presença de grupos funcionais característicos de cada molécula.

4.8.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de MEV foi realizada em equipamento EVO-50 da Karl Zeiss operando à tensões de aceleração na faixa 4-10 kV. Esta análise foi de fundamental importância na observação dos materiais obtidos (morfologia dos polímeros), assim como, na caracterização do suporte catalítico.

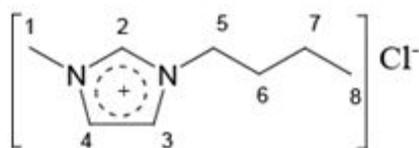
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho se iniciam com a caracterização da zeólita obtida, bem como do LI necessário a sua síntese. Segue com a caracterização dos ligantes e complexos e a obtenção dos precursores catalíticos e sua aplicação nas reações de polimerização do etileno. Por fim, serão abordados a eficácia dos sistemas aplicados, bem como a análise dos resultados das polimerizações e a avaliação da morfologia e microestrutura dos polímeros obtidos.

5.1 CARACTERIZAÇÃO

5.1.1 Líquido Iônico BMI.Cl

A análise de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H) indicou a formação do líquido iônico desejado. Na Figura 24 pode ser observado a estrutura do LI BMI.Cl, utilizado na síntese da zeólita ZSM-5 esférica.



(a)

Figura 24: (a) Estrutura do LI sintetizado

5.1.2 Zeólita ZSM-5 Esférica

A caracterização da zeólita ZSM-5 esférica foi realizada através das análises de Difração de raios X (DRX), adsorção e dessorção de nitrogênio, utilizando o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET)⁶⁶ para área superficial e *t*-Plot para volume de poros. A morfologia das partículas foi observada por MEV.

Como pode ser observado na Figura 25 (a), isoterma da zeólita ZSM-5 preenchida com BMI.Cl e (b) zeólita ZSM-5 calcinada, o volume de gás adsorvido é muito maior para o caso (b), justamente devido à ausência de LI nos canais da zeólita. O sólido não calcinado, apresentou área específica de 1,22 m²/g, utilizando o método BET para absorção/dessorção de nitrogênio. O método *t*-plot permitiu descobrir que 0,94 m²/g são respectivos à área externa das partículas de zeólita e 0,28 m²/g representam a área de microporos.

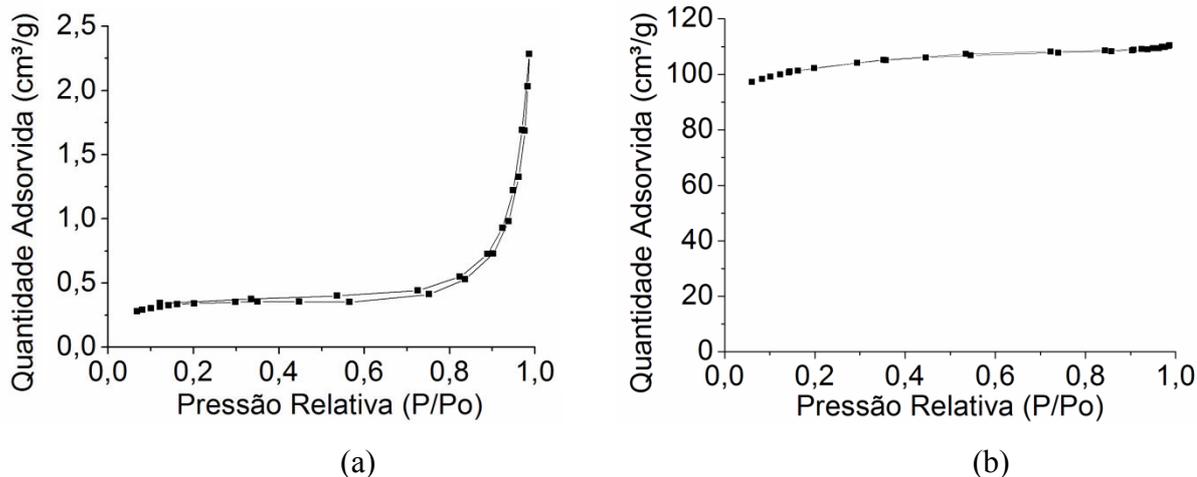


Figura 25: (a) Isotherma absorção/dessorção de nitrogênio para uma amostra de zeólita ZSM-5+LI, (b) Isotherma absorção/dessorção de nitrogênio para uma amostra de zeólita ZSM-5 calcinada

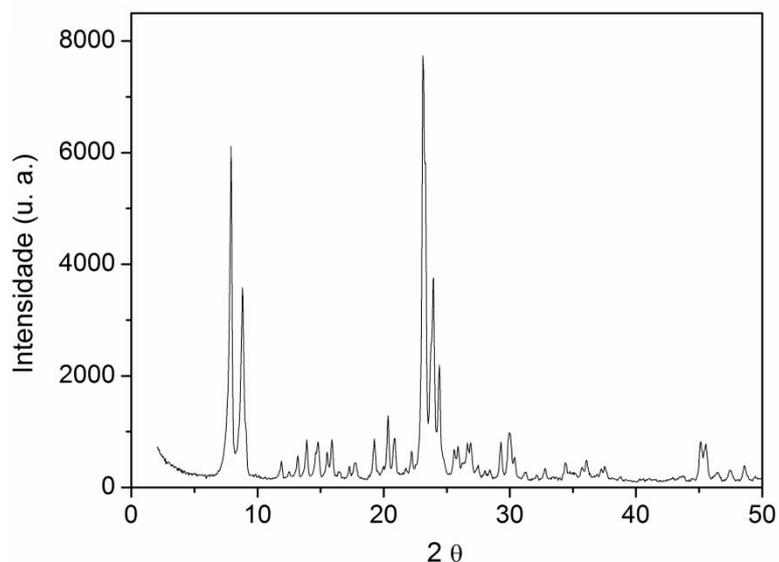


Figura 26: Difratoograma da zeólita sintetizada correspondente a zeólita do tipo ZSM-5

Pode-se interpretar com estes dados que a quantidade de gás adsorvido é devido, em grande parte, à área externa das partículas e que o interior dos canais da zeólita estão quase totalmente preenchidos com LI. Já para o caso da zeólita calcinada a área encontrada utilizando o método BET foi de 346 m²/g, sendo que, 283,17 m²/g é devido à área de microporos e 63 m²/g devido à área externa das partículas. O volume de microporos encontrado utilizando método *t*-plot para a ZSM-5 calcinada foi de 0,13 cm³/g.

A análise de difração de raios X (DRX) permitiu, através da análise do espectro de difração do pó obtido apresentado na Figura 26, descobrir que o material foi sintetizado com sucesso e se trata de uma zeólita do tipo ZSM-5⁶⁷.

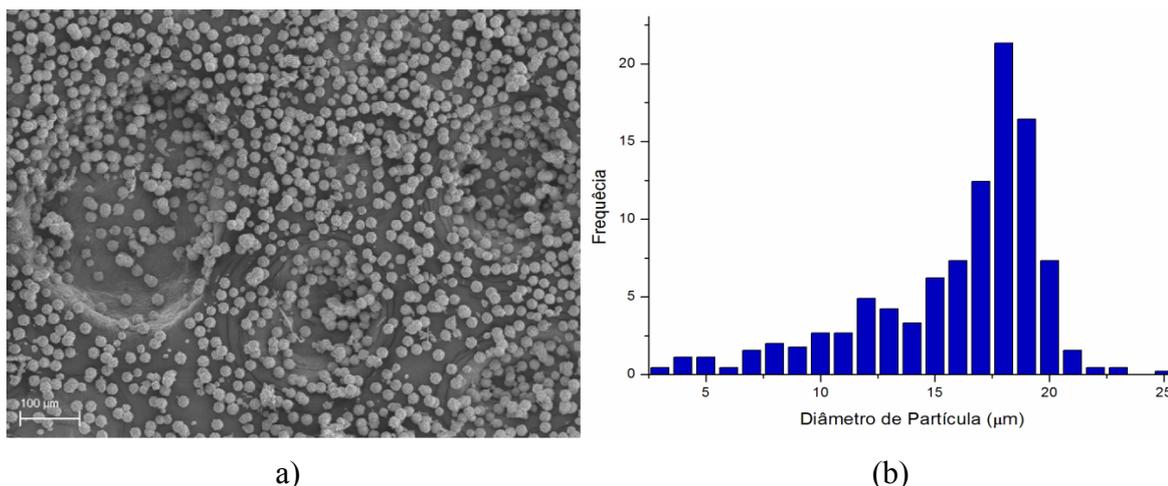


Figura 27: (a) Imagem de MEV da zeólita (b) distribuição de tamanho de partículas da zeólita ZSM-5 esférica sintetizada

A distribuição de tamanho de partículas foi realizada a partir da imagem de MEV apresentada na Figura 27 (a), utilizando o software SigmaScan Pro 5, através da leitura do diâmetro de 450 partículas. O gráfico de distribuição de tamanhos é apresentado na Figura 27 (b). As leituras dos diâmetros foram realizadas a partir da ZSM-5 sintetizada e apresentou partículas uniformes de zeólitas na forma de esferas com diâmetro médio de $15,96 \pm 0,18 \mu\text{m}$.

5.1.3 Ligantes

As análises de RMN ^1H dos ligantes obtidos a partir da reação de condensação entre as diferentes dicetonas e as aminas utilizadas, especificados na Figura 28, confirmaram o sucesso na obtenção dos mesmos.

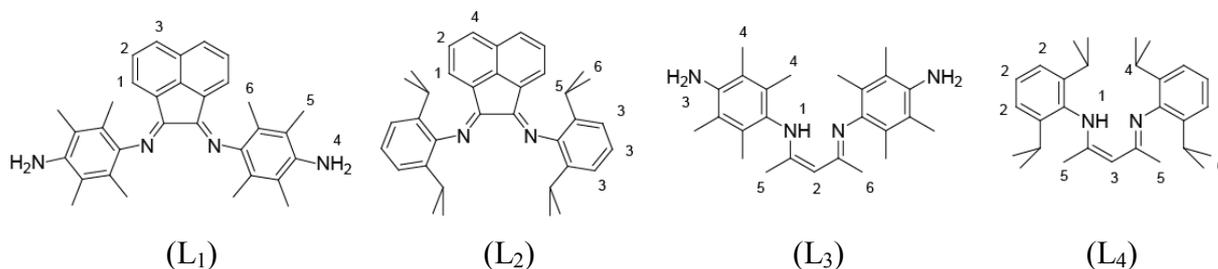


Figura 28: Ligantes sintetizados: (L₁) bis(4-amino-2,3,5,6-tetrametilfenilimino)-acenafteno, (L₂) bis(2,6-diisopropilfenilimino)-acenafteno, (L₃) N,N'(4-amino-2,3,5,6-tetrametilfenilimino)2-amino-4-imino-2-penteno e (L₄) N,N'(2,6-diisopropilfenil)2-amino-4-imino-2-penteno

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES CATALÍTICOS DE NI SUPORTADOS

5.2.1 Caracterização dos precursores diretamente suportados e suportados sobre MAO

A quantidade de metal imobilizada no suporte foi determinada por EAA de níquel. Os resultados obtidos para a porcentagem mássica de níquel imobilizada no suporte para os dois precursores $\text{In}_5\text{C}_2\text{a}$ e $\text{In}_5\text{C}_2\text{b}$ foram de 0,31 % e 0,17 % respectivamente. O resultado para o precursor In_5C_4 foi de 1,40 % de níquel. A análise de EAA para os precursores M_5C_2 , M_5C_4 não foi realizada.

A Figura 29 apresenta os espectros vibracionais de infravermelho para a zeólita ZSM-5 esférica calcinada, zeólita ZSM-5 contendo LI e para o precursor In_5C_4 . Graças à maior quantidade de níquel suportado (1,40 %), para este precursor em particular, foi possível a visualização de bandas características do ligante no precursor heterogêneo.

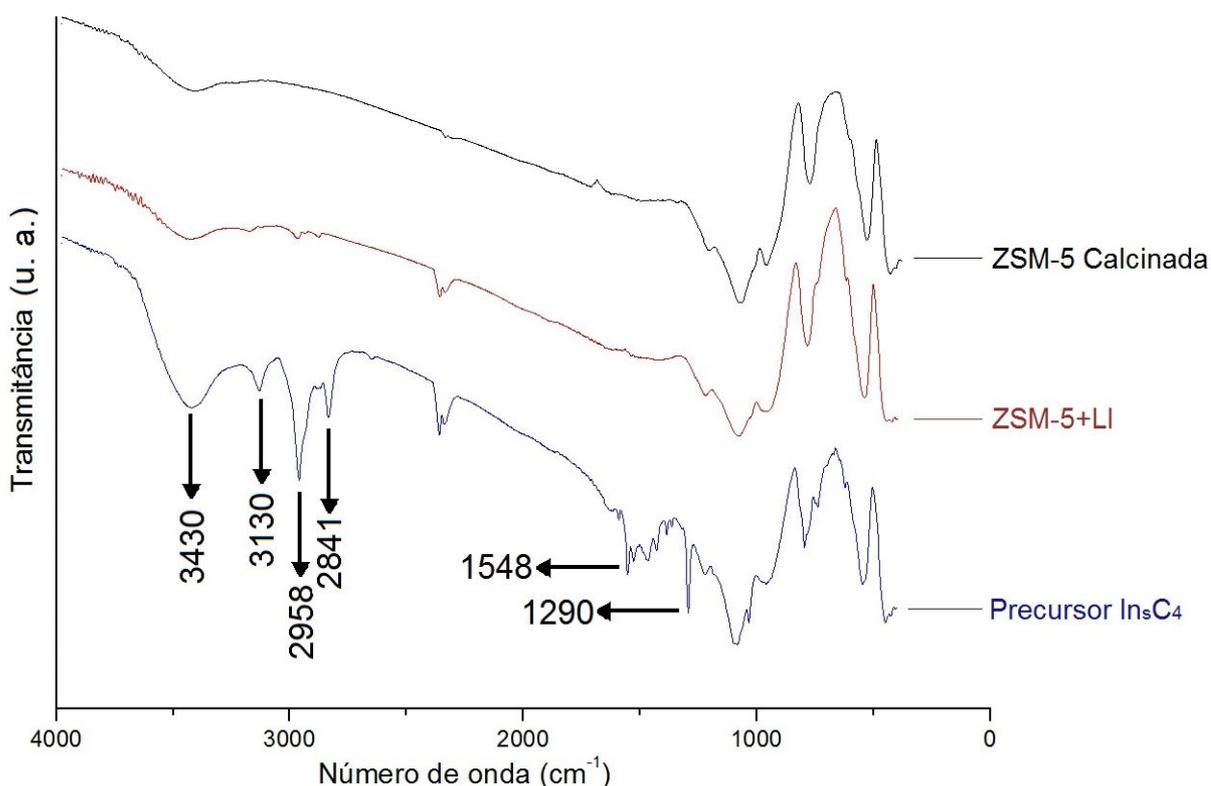


Figura 29: Espectros de IV para a zeólita ZSM-5 esférica, para a zeólita ZSM-5 esférica contendo LI e para o precursor In_5C_4

A presença da banda referente à deformação angular no plano em 1548 cm^{-1} atesta a presença da ligação N-H⁶⁸. Isso indica que, provavelmente, o níquel suportado na zeólita sofreu descoordenação total ou parcial durante a análise de IV e as bandas existentes no

precursor, as quais são inexistentes nas zeólitas (zeólita calcinada e zeólita contendo LI), são relativas ao ligante original. Contudo, como será apresentado a seguir, este precursor apresentou atividade catalítica, ainda que baixa.

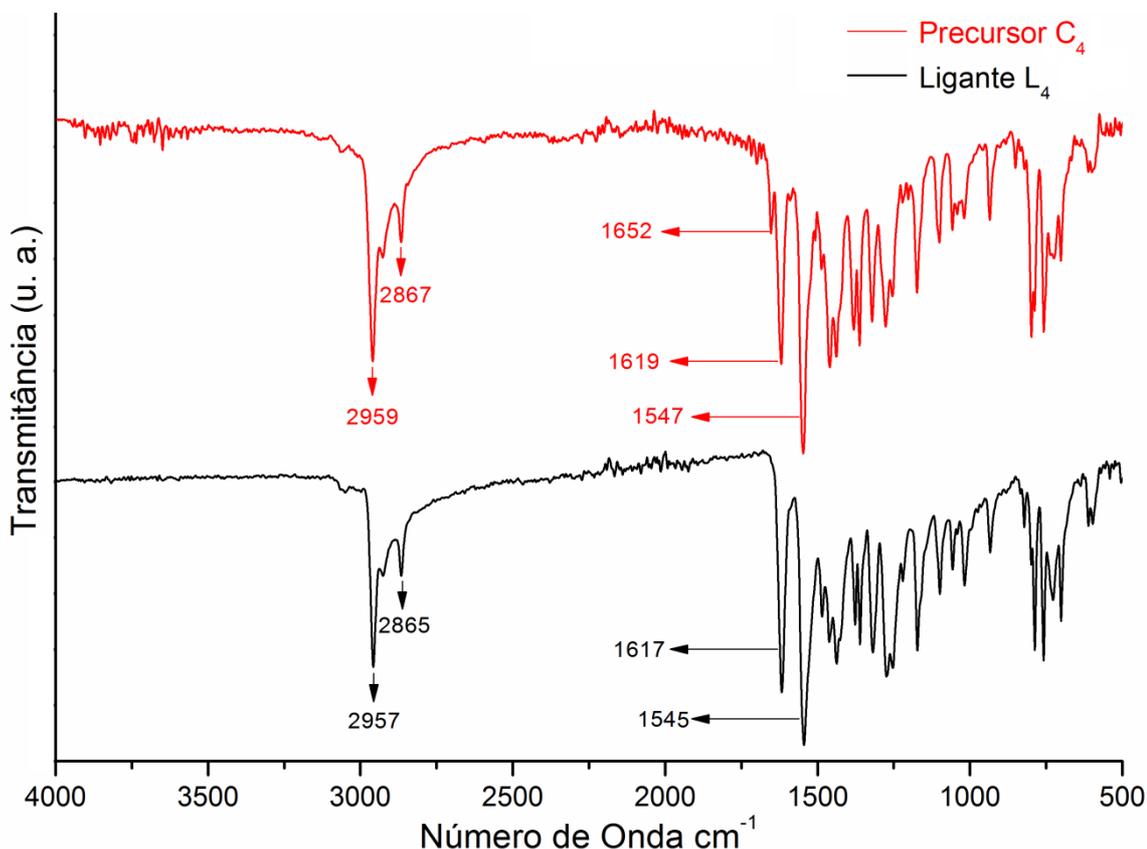


Figura 30: Espectros de IV para o ligante L₄ e para o precursor C₄

A Figura 30 apresenta os espectro de IV para o ligante L₄ e para o precursor C₄. Como pode ser observado, os espectros vibracionais praticamente não exibiram modificações significativas, com exceção do aparecimento de uma banda em 1652 cm⁻¹ para o complexo C₄. Novamente pode ser observada a presença do estiramento axial C=N em 1619 cm⁻¹ e 1617 cm⁻¹ para o precursor catalítico C₄ e para o ligante L₄ respectivamente. Também pode ser observada a presença da banda referente à deformação angular no plano da ligação N-H em 1547 cm⁻¹ para o precursor e em 1545 cm⁻¹ para o ligante. O aparecimento da banda referente à ligação N-H não era esperada para o precursor C₄ o que sugere que ocorreu a descoordenação do ligante gerando espécies catalíticas inativas. Também pode ser observado os estiramentos axiais de C-H aromáticos em 2959 cm⁻¹ e 2957 cm⁻¹ e estiramento axiais C-H das metilas em 2867 cm⁻¹ e 2865 cm⁻¹ para o precursor C₄ e o ligante L₄ respectivamente.

5.2.2 Caracterização dos Precursores Covalentemente Suportados

A síntese dos precursores heterogêneos covalentemente ligados ao suporte foi realizada com a finalidade de contornar a inatividade dos precursores heterogeneizados pelos métodos de imobilização direta, “in situ” e imobilização sobre MAO.

Estes métodos alteram significativamente a reatividade do metal, principalmente devido ao fato da heterogeneização ocorrer através do centro metálico. Alternativamente, o método de imobilização que prioriza a formação de uma ligação química entre o precursor e o suporte, exerce menor efeito ao centro metálico e auxilia no afastamento do mesmo, tornando-o mais disponível para a realização da reação de polimerização.

A partir da realização dos testes de polimerização foi possível verificar que o precursor sC_1 foi muito ativo na reação de polimerização, ao passo que o precursor sC_3 obtido pelo mesmo método de imobilização não apresentou atividade significativa. O precursor sC_1 utilizado, foi caracterizado por EAA e os resultados para as duas sínteses realizadas foram, em percentual mássico de Ni incorporado na zeólita, de 0,19% para o precursor sC_1a e 0,31% para o precursor sC_1b .

5.2.3 Reações de Polimerização com Precursores Suportados In_sC_2 , In_sC_4 , D_sC_2 , D_sC_4 , M_sC_2 , M_sC_4 e sC_3

Os precursores heterogeneizados obtidos foram testados em reações de polimerização do etileno. A Tabela V apresenta os dados relativos aos experimentos de polimerização em lama em três diferentes condições, às quais, todos os precursores catalíticos foram testados (teste de 1-3). Como pode ser observado, para os precursores apresentados na Tabela V, a produtividade foi desprezível. Apenas traços de polímero foram obtidos. Os métodos de imobilização “In situ” e direta, os quais promoveram a fixação do precursor homogêneo a partir do níquel, podem ter alterado significativamente a reatividade dos catalisadores, provavelmente devido a forte interação do suporte e do centro metálico, ao efeito de blindagem do suporte ao centro ativo, o que poderia dificultar a difusão do monômero e do co-catalisador.

O precursor In_sC_4 também foi testado em condições de maior pressão ($P_T = 20$ bar), a fim de avaliar o comportamento deste em condições mais apropriadas para precursores do tipo β -diimina de níquel. Todavia a atividade catalítica apresentada foi muito baixa. Apenas 190 mg de material foi obtido ao final da reação e, descontando-se a parcela de zeólita no material (100 mg), apenas 90 mg de PE foi isolado.

Tabela V: Resultados obtidos para diversos precursores nas reações de polimerização do etileno em meio heterogêneo

Entrada	Precursor	Co-catalisador/Volume	m PE (g)	P. (kg PE/mol Ni.h)
1	In_sC_2 , In_sC_4 , D_sC_2 , D_sC_4 , M_sC_2 , M_sC_4 e ${}_s\text{C}_3$	(1 mL TMA 10 % em tolueno)	Traços	-
2	In_sC_2 , In_sC_4 , D_sC_2 , D_sC_4 , M_sC_2 , M_sC_4 e ${}_s\text{C}_3$	(2 mL TMA 10 % em tolueno)	Traços	-
3	In_sC_2 , In_sC_4 , D_sC_2 , D_sC_4 , M_sC_2 , M_sC_4 e ${}_s\text{C}_3$	(1 mL MAO 7 % em tolueno)	Traços	-
4	In_sC_4	(2 mL TMA 10 % em tolueno)	0,09	7,56

Condições reacionais:

Entradas 1-3: Reator de 200 mL com controle de temperatura e agitação magnética, 30 °C, pressão constante de etileno a 3 bar ($P_T = 4$ bar), volume reacional = 30 mL (tolueno), 100 mg de precursor suportado, tempo reacional de 10 minutos

Experimento 4: Reator de 450 mL com controle de temperatura e agitação mecânica, 30 °C, pressão constante de etileno a 19 bar ($P_T = 20$ bar), volume reacional = 60 mL (tolueno), 100 mg de precursor suportado In_sC_4 (238 μmol de Ni/g ZSM-5), tempo reacional de 30 minutos

*As entradas 1-3 foram realizados com os dois precursores In_sC_2 obtidos (In_sC_{2a} e In_sC_{2b})

O precursor ${}_s\text{C}_1$, cujos dados serão apresentados nas seções seguintes, quando testado nas condições reacionais do teste 1, apresentou alta atividade catalítica. Desta forma, em virtude dos bons resultados apresentados por este precursor especificamente, foram avaliados diversos parâmetros reacionais utilizando este precursor heterogêneo.

5.2.4 Reações de Polimerização com Precursor C_1 em Meio Homogêneo

Os resultados obtidos para o uso do precursor C_1 , apresentados na Tabela VI, serviram para observar o comportamento do sistema na reação de polimerização em meio homogêneo, assim como, para observar as características térmicas e estruturais do polímero para posterior comparação com o sistema heterogeneizado. Os dados de produtividade, cristalinidade e T_m apresentados nas tabelas de polimerização, foram calculados a partir dos dados em duplicatas ou triplicata dos experimentos. As entradas 1-2 e 6-9 foram realizadas em duplicata e os demais testes, 3-5, foram realizados em triplicata. A análise de CED foi

realizada para todas as amostras de PE obtidas e na Tabela VI são apresentados os valores médios acompanhados do desvio padrão obtido, tanto para produtividade, quanto para a cristalinidade e a T_m .

O que se observa, avaliando-se os dados obtidos, é que o aumento da temperatura levou à diminuição da produtividade. O aumento excessivo da temperatura favorece a perda de atividade para este precursor. Quando comparados os experimento 2 e 3, observa-se que a produtividade cai de 4510 ± 79 kg PE/mol Ni.h para 960 ± 797 kg PE/mol Ni.h. O aumento na temperatura reacional de 10°C para 30°C , entretanto, promoveu pequena melhora na produtividade (4408 ± 21 kg PE/mol Ni.h - 4510 ± 79 kg PE/mol Ni.h).

Tabela VI: Resultados obtidos para o precursor C_1 nas reações de polimerização do etileno em meio homogêneo

Teste	T ($^\circ\text{C}$)	Al/Ni	m PE (g)	Precursor n C_1 (μmol)	Produtividade (kg PE/mol Ni.h)	χ_c (%)	T_m ($^\circ\text{C}$)
1	10	326	$2,25 \pm 0,01$	3,1	4408 ± 21	$23 \pm 5,6$	$126,5 \pm 2,1$
2	30	326	$2,30 \pm 0,04$	3,1	4510 ± 79	$18,5 \pm 13,4$	$124,5 \pm 4,8$
3	60	326	$0,49 \pm 0,41$	3,1	960 ± 797	$6 \pm 2,8$	$120 \pm 2,1$
4 ^a	10	326	$1,70 \pm 0,46$	3,1	3326 ± 907	$41 \pm 4,0$	$134,3 \pm 1,5$
5	10	108	$1,58 \pm 0,39$	3,1	3097 ± 762	$36,5 \pm 4,9$	$131 \pm 0,7$
6	30	190	$1,979 \pm 0,04$	5,3	2249 ± 47	$11,0 \pm 2,8$	$124,5 \pm 0,7$
7	30	950	$0,19 \pm 0,03$	1,1	1079 ± 160	34,0	$130,5 \pm 0,7$
8 ^b	30	190	$2,148 \pm 0,05$	5,3	2441 ± 61	11,0	124,0
9 ^c	30	950	$2,566 \pm 0,11$	1,1	14582 ± 607	$14,0 \pm 1,4$	$125,5 \pm 0,7$

Condições reacionais: Reator de 200 mL com controle de temperatura e agitação magnética, pressão constante de etileno a 3 bar ($P_T = 4$ bar), 1 mL de solução de TMA (1 mmol/mL), volume reacional de 30 mL, tempo reacional de 10 minutos.

^aVolume reacional = 60 mL; ^bPressão total = 7 bar; ^c Co-catalisador = MAO

A cristalinidade ou relação entre a fase cristalina e a fase amorfa do polímero é dependente, entre outros fatores, da presença de ramificações. Sabe-se que a produção de cadeias laterais, para catalisadores do tipo α -diimina de níquel, ocorre através do mecanismo “Chain Walking” e que o incremento na temperatura reacional favorece este mecanismo⁵. Isso pode ser visualizado quando se aumenta a temperatura reacional de 30°C para 60°C , o valor

médio da cristalinidade cai de 18,5% para 6% . A formação de cadeias laterais é favorecida com o aumento da temperatura, o que dificulta o empacotamento das cadeias poliméricas, gerando maior parcela de polímero amorfo.

O teste 4, desenvolvido com o dobro de solvente comparativamente aos demais experimentos, apresentou polímero com maior cristalinidade e maior T_m . Quando comparados os experimentos 1 e 4, pode-se observar que até mesmo o volume de solvente influencia na produtividade, na cristalinidade e na T_m . O maior volume reacional auxiliou na estabilização da temperatura, favorecendo que o polímero obtido fosse mais cristalino e com T_m significativamente maior do que a do experimento 1. Para o teste 5, avaliou-se a influência do razão Al/Ni e, mesmo a razões consideradas baixas (1/3 da razão utilizada nos experimentos de 1 a 4), apresentou alta produtividade (valor médio acima de 3000 kgPE/mol Ni.h). É interessante notar que a razão Al/Ni também influenciou na cristalinidade e na T_m do polímero obtido no experimento 5 as quais foram maiores do que as do experimento análogo (teste 1).

Os experimentos 6-9, foram realizados utilizando-se maior concentração de precursor homogêneo C_1 , para, posteriormente, promover melhor comparação com o sistema heterogêneo análogo. A comparação entre os experimentos 6 e 2, realizados nas mesmas condições reacionais (a razão Al/Ni mudou em virtude da diferente quantidade de precursor utilizada em cada experimento), permitiu observar uma queda na produtividade do experimento 2 para o experimento 6 (4510 ± 79 kg PE/mol Ni.h para 2249 ± 47 kg PE/mol Ni.h). Isso se deve principalmente ao fato de que a quantidade de polímero produzida aumenta a viscosidade do sistema e atrapalha a difusão do monômero ao centro ativo, principalmente nos momentos iniciais da reação para o experimento 2 (alta produtividade inicial). Desta forma, a quantidade de polímero em suspensão limita a produtividade e, a partir do momento que o meio reacional estiver saturado com polímero, a atividade do catalisador será menor.

O experimento 7 foi realizado com menor quantidade de precursor C_1 , pois como observado no experimento 6, o polímero aumenta demasiadamente a viscosidade do meio, desta forma, este experimento utilizou a quinta parte do precursor utilizado no experimento 6, justamente para diminuir a quantidade de produto formado e assim obter um dado de produtividade mais coerente. Entretanto, o aumento da razão Al/Ni de 190 para 950 (a quantidade de alquilalumínio utilizada no experimento foi mantida constante), possivelmente,

foi desfavorável para este sistema. O grande excesso deste co-catalisador pode desfavorecer o desempenho do precursor heterogeneizado.

O experimento 8, utilizando maior pressão de etileno ($P_T = 7$ bar), quando comparado ao experimento 6 ($P_T = 4$ bar), onde a única variável foi a pressão, aponta discreto aumento na produtividade. Curiosamente a cristalinidade e a T_m dos polímeros obtidos a maior pressão foram iguais aos polímeros obtidos no teste 6. Sabe-se que para precursores do tipo α -diimina, maiores pressões favorecem a produção de polímeros lineares conforme discutido anteriormente. Porém o acréscimo na pressão reacional não foi suficiente para visualizar esse efeito.

O experimento 9, o qual foi desenvolvido sob as mesmas condições reacionais do experimento 7, utilizou MAO como co-catalisador. A produtividade apresentada foi muito superior ao seu análogo. O MAO promoveu aumento na produtividade, aproximadamente treze vezes maior do que quando o TMA foi utilizado nas mesmas condições. Apesar de o TMA ser um co-catalisador menos custoso quando comparado com o MAO, seu desempenho foi muito inferior. A cristalinidade foi fortemente afetada provavelmente pela grande produção de calor inicial, mesmo para este experimento que utilizou aproximadamente 1 μmol de níquel, a produção de calor nos momentos iniciais foi elevada o que acabou por gerar polímeros menos cristalinos.

Os dados obtidos em meio homogêneo, além de auxiliar no entendimento do sistema foram fundamentais para posterior comparação com o sistema heterogêneo utilizando o precursor C_1 heterogeneizado.

5.2.5 Reações de Polimerização com Precursor C_1 Heterogeneizado

Os experimentos utilizando o precursor C_1 heterogeneizado, apresentados na Tabela VII, foram realizados nas mesmas condições dos experimentos em meio homogêneo e, da mesma forma, foram feitos em duplicata ou triplicata. As entradas 1, 3-6 e 8 foram realizadas em duplicata. O experimento 9 foi realizado uma única vez. Os demais experimentos (2 e 7) foram realizados em triplicata.

A análise dos dados permite avaliar o comportamento deste sistema. O que pode ser observado, a respeito da produtividade, é que esta decresce conforme o incremento de temperatura (testes 1, 2 e 3), ou seja, o precursor é desativado conforme a temperatura reacional aumenta. Essa desativação, possivelmente, pode ser explicada pela menor estabilização da espécie catiônica ativa pelo ânion formado durante a ativação do mesmo. Os resultados obtidos por Soares e colaboradores, utilizando o mesmo precursor heterogeneizado

em sílica, foram melhores para a temperatura de 60°C em termos de produtividade. O uso de um sal de boro $[\text{NH}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}].[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, como ativador do precursor catalítico, levou à formação de um par iônico mais estável¹⁷. Isso demonstra a importância do ativador empregado na reação.

Tabela VII: Resultados obtidos para o precursor suportado ($s\text{C}_1$) na polimerização do etileno

Teste	T (°C)	Al/Ni	m PE (g)	Precursor m (g) / n $s\text{C}_1$ (μmol)	Produtividade (kg PE/ mol Ni.h)	χ_c (%)	Tm (°C)
1	10	326	1,92 ± 0,20	0,1 / 3,1	3764 ± 394	34,5 ± 2,1	130,5 ± 2,1
2	30	326	1,16 ± 0,39	0,1 / 3,1	2269 ± 775	32,0 ± 7,2	129,0 ± 3,5
3	60	326	0,50 ± 0,06	0,1 / 3,1	983 ± 108	8,5 ± 2,1	124 ± 1,4
4 ^a	10	326	2,28 ± 0,04	0,1 / 3,1	4460 ± 83	37,0 ± 2,8	133,0
5	10	108	2,18 ± 0,30	0,1 / 3,1	4277 ± 583	37,0 ± 4,2	132 ± 2,8
6	30	190	2,28 ± 0,47	0,1 / 5,3	2606 ± 552	20,5±14,8	126,5 ± 2,1
7	30	950	0,84 ± 0,17	0,02 / 1,1	4785 ± 974	34,0 ± 2,0	129,0 ± 1,7
8 ^b	30	190	2,46 ± 0,05	0,1 / 5,3	2792 ± 55	10,5 ± 0,7	120,5 ± 0,7
9 ^c	30	950	2,530	0,02 / 1,1	14375	19	126

Condições reacionais: Reator de 200 mL com controle de temperatura e agitação magnética, pressão constante de etileno a 3 bar ($P_T = 4$ bar), 1 mL de solução de TMA (1 mmol/mL), volume reacional de 30 mL, tempo reacional de 10 minutos

^aVolume reacional = 60 mL; ^bPressão total = 7 bar; ^cCo-catalisador = MAO

Os resultados obtidos utilizando a zeólita ZSM-5 esférica foram excelentes, o TMA foi responsável pela ativação e estabilização da espécie catalítica formada sem que necessitasse de outros ativadores, porém o par iônico foi mais suscetível à desativação com a temperatura. A cristalinidade e a Tm também exibiram a tendência de diminuição com o acréscimo da temperatura, principalmente a 60 °C (ver teste 3).

Os dados obtidos para os testes 4 e 5 apresentaram, até mesmo, produtividade superior aos análogos homogêneos. Mesmo a mais baixa razão Al/Ni (108 para o teste 5) o catalisador foi altamente ativo (produtividade igual a 4277±583 kg PE/mol Ni.h). Os testes 6-9 foram realizados utilizando nova síntese do precursor suportado. A diferença entre os dois catalisadores suportados reside na carga de precursor heterogeneizado, que para os cinco primeiros experimentos foi de 30,66 μmol de Ni/g e para os quatro últimos experimentos foi

de 52,80 $\mu\text{mol/g}$. A diferença na quantidade de metal imobilizada entre as duas sínteses (0,19% de níquel para o primeiro catalisador suportado e 0,31% de níquel para o segundo catalisador suportado) não permitiu a comparação direta como nos experimento 1-5 (mudança de apenas uma variável). A maior carga de metal utilizada acarretou em menor razão Al/Ni pra uma mesma concentração de co-catalisador. Porém, avaliando-se o experimento 6 com seu análogo, experimento 2, pode-se observar que a produtividade, independentemente da pequena diferença na razão Al/Ni, foi a mesma (2269 ± 775 kg PE/mol Ni.h para o experimento 6 e 2606 ± 552 kg PE/ mol Ni.h para o experimento 2).

A comparação entre os experimentos 2 e 6, sob as mesmas condições, permite avaliar que os dados obtidos foram coerentes entre si, a produtividade foi praticamente a mesma, apesar da diferença na carga de metal suportado dos dois catalisadores utilizados. A cristalinidade e a T_m obtidas no teste 6 sofreram maior influência do meio, devido à maior produção de polímero para o mesmo volume reacional, o que acabou por gerar maior produção de calor e maior instabilidade na temperatura reacional (aumento demasiado na temperatura).

O teste 7, no qual foi utilizado menor quantidade de precursor heterogeneizado, da mesma forma, apresentou alta produtividade. A razão Al/Ni aumentou em virtude do uso de menor quantidade de precursor (20 mg). Quando comparado com o experimento 6, observa-se aumento na produtividade de 2606 ± 552 kg PE/Ni.h para 4785 ± 974 kg PE/ mol Ni.h. Novamente, a menor quantidade de polímero para o mesmo volume reacional, tornou o meio menos viscoso, permitindo maior produção de polímero. O mesmo comportamento foi observado no experimento 4, no qual a variável pesquisada foi o volume reacional. De modo análogo ao experimento 7 (menor quantidade de precursor), utilizando o dobro de solvente, a produtividade aumentou, principalmente pela diminuição da viscosidade e pela menor variação de temperatura do sistema. É interessante notar que para os testes 4 e 7, a cristalinidade e a T_m dos polímeros foram altas, justamente devido ao fato de que a menor oscilação da temperatura nestes experimentos favoreceu a melhor cristalização das cadeias poliméricas.

O experimento 8, desenvolvido à maior pressão (pressão total = 7 bar), manteve a mesma produtividade que o experimento 6 (ver Tabela VII). Este experimento foi desenvolvido a fim de averiguar a influência da pressão nos polímeros obtidos. Sabe-se que a pressão, para precursores catalíticos de Ni e Pd influencia nas características do PE e em sua microestrutura⁴⁸. Pressões mais elevadas favorecem a coordenação e a inserção de olefinas,

gerando polímeros pouco ramificados, cristalinos e de maior peso molecular, ao passo que, menor pressão, favorece a reação de terminação de cadeias e, conseqüentemente, a reação de deslocamento sobre a cadeia, fornecendo polímeros ramificados e de baixa cristalinidade. Como pode ser observado, essa tendência não foi obedecida quando comparados os testes 6 e 8. O experimento desenvolvido a 7 bar apresentou menor cristalinidade e menor Tm. Isso pode ser atribuído ao aumento na velocidade da reação de inserção de olefina o que acaba por gerar maior despreendimento de calor que eleva a temperatura drasticamente nos momentos iniciais da reação, visto que a reação de polimerização é exotérmica. Outro fator que pode ter influenciado nas características dos polímeros obtidos pode ser atribuída ao leve acréscimo na pressão reacional a qual pode não ter efeito significativo a ponto de imprimir modificações significativas no sistema.

O experimento 9 foi desenvolvido utilizando MAO como co-catalisador. O resultado obtido, novamente, comprova que o MAO foi mais ativo para este sistema. Quando comparados os experimentos 7 e 9 (mesmas condições reacionais), é possível visualizar que o uso de MAO como co-catalisador mais que triplicou o valor médio obtido para a produtividade (4785 kg PE/mol Ni.h para 14375 kg PE/mol Ni.h). Assim como para o caso homogêneo, o MAO mostrou-se melhor co-catalisador para o sistema empregando o precursor C₁.

5.2.6 Comparação Entre Sistema Homogêneo e Sistema Heterogêneo

5.2.6.1 Temperatura

A temperatura para reação de polimerização, empregando precursores catalíticos do tipo α -diimina, exerce grande influência na produtividade do sistema, assim como, nas características dos polímeros obtidos. A análise do gráfico apresentado na Figura 31, permite avaliar o comportamento do precursor homogêneo (C₁) e do precursor heterogeneizado (_sC₁). Ambos os sistemas foram desenvolvidos conforme as condições reacionais especificadas nas seções 5.2.4 e 5.2.5 utilizando 3,066 μ mol do precursor por experimento.

Os dados apresentados na Figura 31 permitem observar como a produtividade se comporta frente ao aumento de temperatura. Para o precursor suportado, o decréscimo da produtividade é praticamente linear com o aumento da temperatura e os dados obtidos apresentam maior variabilidade, principalmente para os experimentos 1 e 2, comparativamente com os mesmos experimentos em meio homogêneo, os quais apresentaram leve acréscimo na produtividade de 10 °C para 30 °C. O experimento 3, em meio homogêneo,

experimentou decréscimo de aproximadamente 78% do valor médio obtido a 30 °C e apresentou grande variabilidade nos dados obtidos a 60 °C, ao passo que o experimento com o precursor heterogeneizado apresentou menor desvio padrão nessa temperatura.

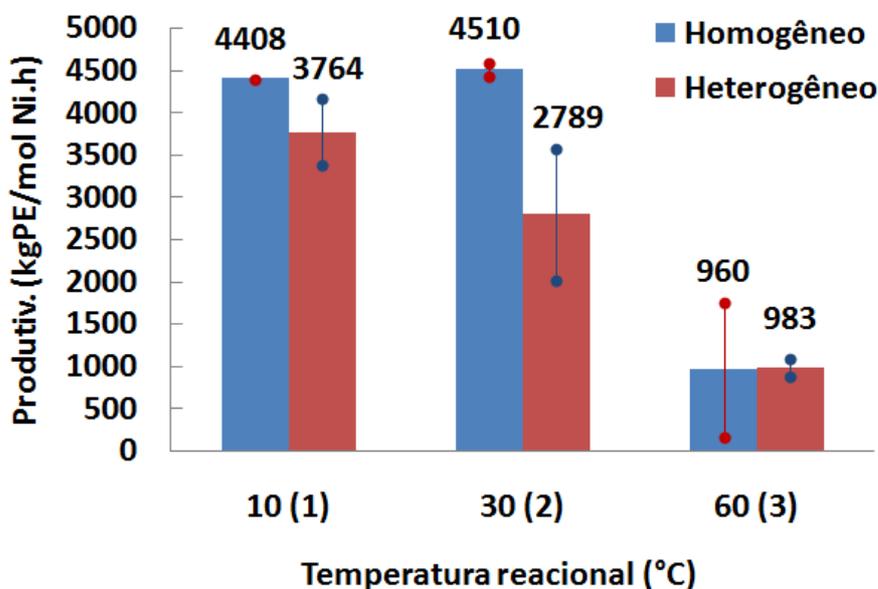


Figura 31: Resultados comparativos entre os sistemas homogêneo e heterogêneo para os experimentos 1, 2 e 3 respectivamente

5.2.6.2 Solvente

A quantidade de solvente utilizada nos experimentos, surpreendentemente, exibiu influência no desempenho dos sistemas catalíticos empregando o precursor C₁, tanto em meio homogêneo quanto em meio heterogêneo, conforme apresentado na Figura 32. A maior quantidade de solvente facilitou a reação de polimerização para o caso heterogêneo. Mesmo à menor concentração de co-catalisador (ainda que a razão Al/Ni permanecesse igual) a reação apresentou produtividade comparável ao caso homogêneo utilizando 30 mL de solvente e superior ao mesmo sistema utilizando 60 mL de solvente. Para o caso homogêneo, entretanto, a produtividade foi menor utilizando maior quantidade de solvente. A razão para esse comportamento anômalo é desconhecida. Era esperado que ambos os casos se comportassem de maneira análoga, ou aumentando a produtividade devido ao maior volume reacional, o qual suporta maior quantidade de polímero ou diminuindo a atividade devido à diluição do co-catalisador.

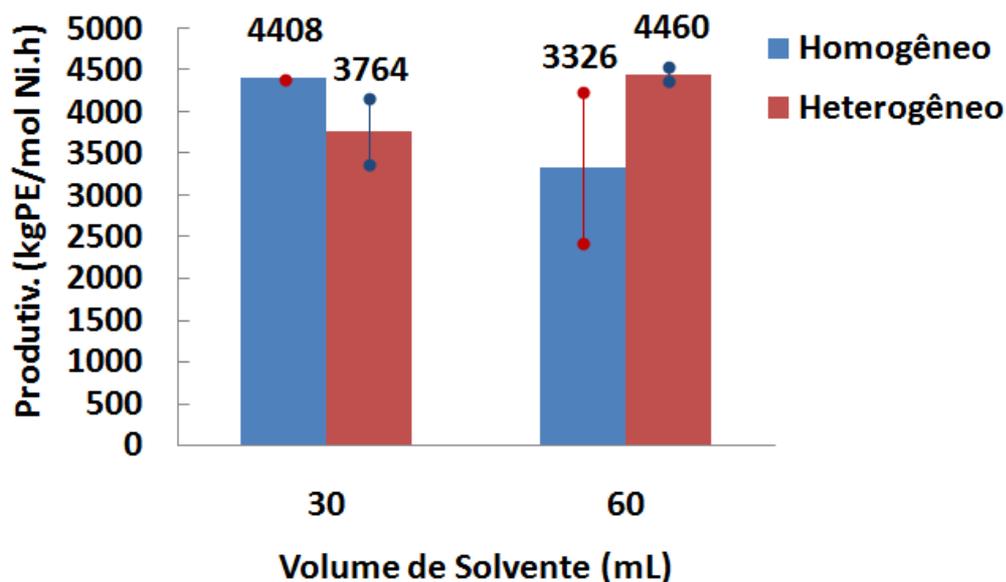


Figura 32: Resultados comparativos entre os sistemas homogêneo e heterogêneo utilizando diferentes quantidades de solvente (comparação entre os sistemas 1 e 4 respectivamente)

Possivelmente, para o caso heterogêneo, onde as espécies catalíticas estão reunidas pontualmente no suporte, a concentração tenha menor influência do que para o caso homogêneo. Como será apresentado na seção seguinte, para o caso heterogêneo, menores razões Al/Ni promoveram maior produtividade. Este resultado apresentado pelo precursor heterogêneo é muito interessante, pois quanto menor a quantidade de co-catalisador utilizada em cada experimento, menor será o custo e menor será a geração de resíduos.

5.2.6.3 Razão Al/Ni

Os sistemas catalíticos de metais de transição, de maneira geral, necessitam de elevadas razões co-catalisador/metálico para promover a formação da espécie cataliticamente ativa. Desta forma, o estudo de uma razão adequada é necessário para promover maior produção de polímero com o menor desperdício de co-catalisador. Razões Al/M baixas podem dificultar a formação da espécie ativa e do contra-íon responsável pela sua estabilização. Razões Al/M elevadas, por sua vez, podem dificultar a difusão do monômero ao centro ativo devido à formação de contra-íons aglomerados⁴⁹.

Os resultados comparativos entre os sistemas homogêneo e heterogêneo apresentados na Figura 33, apontam que o sistema heterogêneo apresentou maior produtividade a baixas razões Al/Ni (108) do que a maiores razões Al/Ni (326). O resultado médio de produtividade para o experimento 5, com o precursor heterogêneo, foi em média melhor do que o análogo

homogêneo, porém o desvio padrão indica invariabilidade entre os dois resultados obtidos. Para o precursor heterogêneo, o acréscimo da razão Al/Ni tende a diminuir a produtividade do sistema nessas condições reacionais. O caso homogêneo, entretanto, apresenta maior produtividade na razão Al/Ni de 326. Talvez o efeito do contra-íon aglomerado seja melhor percebido pelo sistema heterogêneo, pois este é naturalmente mais impedido espacialmente justamente devido ao volume ocupado pelo suporte próximo ao centro ativo.

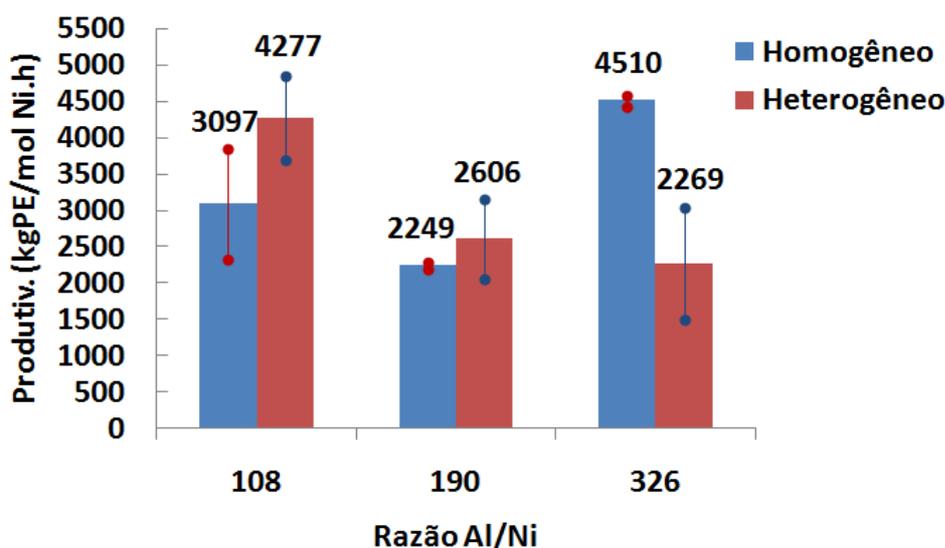


Figura 33: Resultados comparativos entre os sistemas homogêneo e heterogêneo utilizando diferentes razões Al/Ni (comparação entre os sistema 5, 6 e 2 respectivamente)

O experimento 6 (precursor heterogêneo com maior carga de níquel) apresentou invariabilidade entre os resultados, tanto o precursor homogêneo quanto o heterogêneo, apresentaram produtividade iguais.

5.2.6.4 Comparação Entre as Sínteses para o Precursor Suportado sC_1

O gráfico representado na Figura 34 apresenta os dados de produtividade exibidos pelos dois precursores sC_1 sintetizados. O teor de metal em cada precursor foi diferente, deste modo a eficiência dos dois precursores pode ser atribuída a diversos parâmetros, como os reacionais (oscilações de temperatura, volume de polímero produzido, aumento de viscosidade do sistema e diferenças na razão Al/Ni) e aos parâmetros práticos (devidos cuidados durante a síntese do material, suscetibilidade do precursor à contaminantes, etc.).

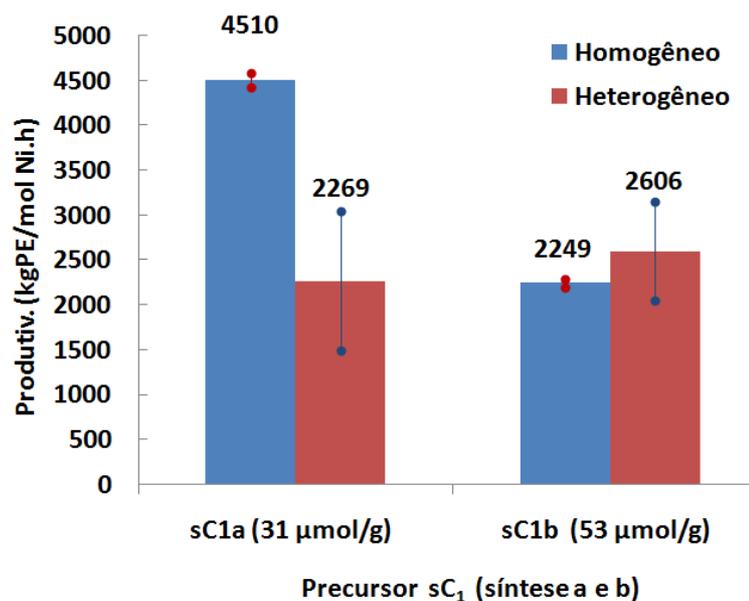


Figura 34: Resultados comparativos entre os experimentos 2 e 6 respectivamente obtidos a partir da utilização dos dois precursores heterogêneos sC_1 sintetizados

O que pode ser observado para os precursores heterogêneos é que a produtividade se manteve constante, ou seja, os fatores descritos anteriormente não promoveram diferenças significativas no desempenho dos dois precursores sintetizados. Mesmo para o experimento 6, onde a massa de polímero obtida ao final da reação foi aproximadamente 50 % maior do que no experimento 2, a maior viscosidade do meio para o teste 6 teve pouca influência no desempenho deste comparativamente ao teste 2. O teste 2, em meio homogêneo, apresentou maior produtividade perante o análogo heterogêneo. Resultados de produtividade em meio homogêneo, em geral, são maiores, devido ao livre acesso do monômero e o co-catalisador ao centro ativo isolado. Já os testes nas condições do experimento 6 apresentaram invariabilidade nos dados encontrados para a produtividade, ou seja, o sistema heterogêneo é tão eficiente quanto o sistema homogêneo.

5.2.6.5 Pressão e Co-catalisador

Os resultados obtidos para duas variáveis investigadas (pressão e co-catalisador) são apresentados nos gráficos da Figura 35. Como pode ser observado, o MAO se mostrou melhor co-catalisador para a reação de polimerização empregando, tanto o precursor em meio homogêneo quanto o precursor suportado, e permitiu atingir altíssima atividade catalítica para ambos os casos sem diferenças significativas entre os dois sistemas.

Outro aspecto a ser levado em consideração na análise da Figura 35 (a) é a maior produtividade apresentada pelo sistema heterogêneo utilizando TMA como co-catalisador,

quando comparado ao sistema homogêneo. Como já discutido anteriormente os sistemas heterogêneos, em geral, apresentam menor produtividade, porém nesta comparação, este sistema foi, levando-se em consideração os valores médios, aproximadamente quatro vezes mais produtivo.

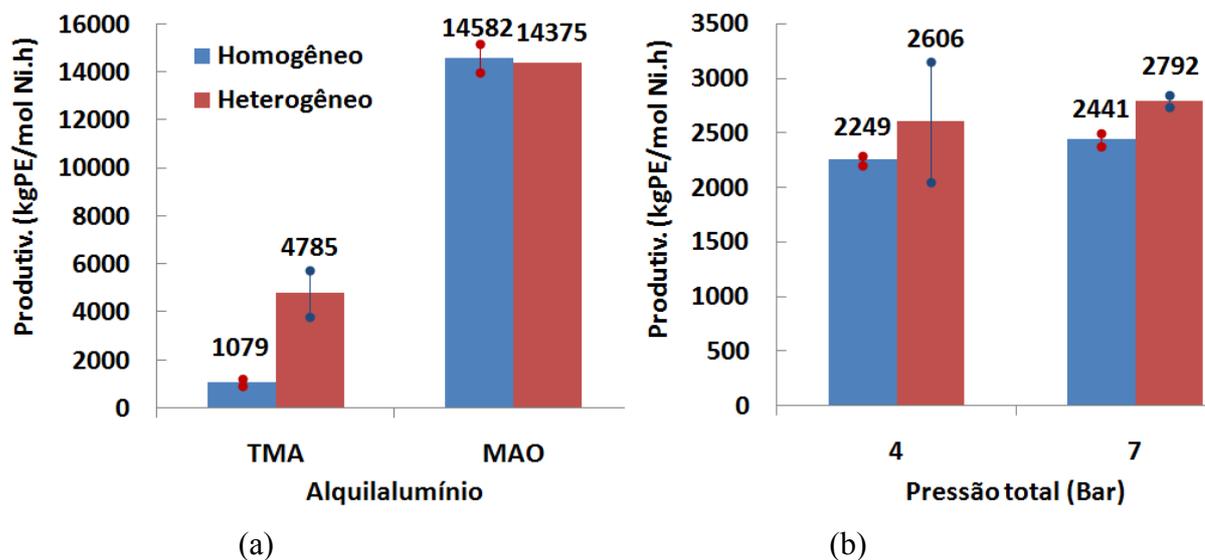


Figura 35: Dados obtidos para a utilização de: (a) diferentes co-catalisadores (testes 7 e 9) e (b) diferentes pressões (testes 6 e 8)

A pressão total em cada experimento não apresentou diferenças para o sistema heterogêneo e aumentou discretamente a produtividade para o caso homogêneo. Os testes realizados a 4 bar não apresentaram valores significativamente diferentes para ambos os sistemas, porém quando a pressão utilizada foi de 7 bar, a produtividade para o sistema heterogêneo foi maior comparativamente ao sistema homogêneo.

Os dados apresentados na Figura 35 comprovam a eficácia do sistema heterogeneizado que apresenta produtividade, ou igual, ou superior ao sistema homogêneo análogo.

5.2.6.6 Cristalinidade

A cristalinidade dos polímeros obtidos a partir do emprego do precursor homogêneo C_1 e do precursor heterogêneo ${}_sC_1$ será avaliada com base nos dados comparativos apresentados na Figura 37. Deste modo, a Figura 37 apresenta o comportamento da cristalinidade frente a variação da temperatura reacional.

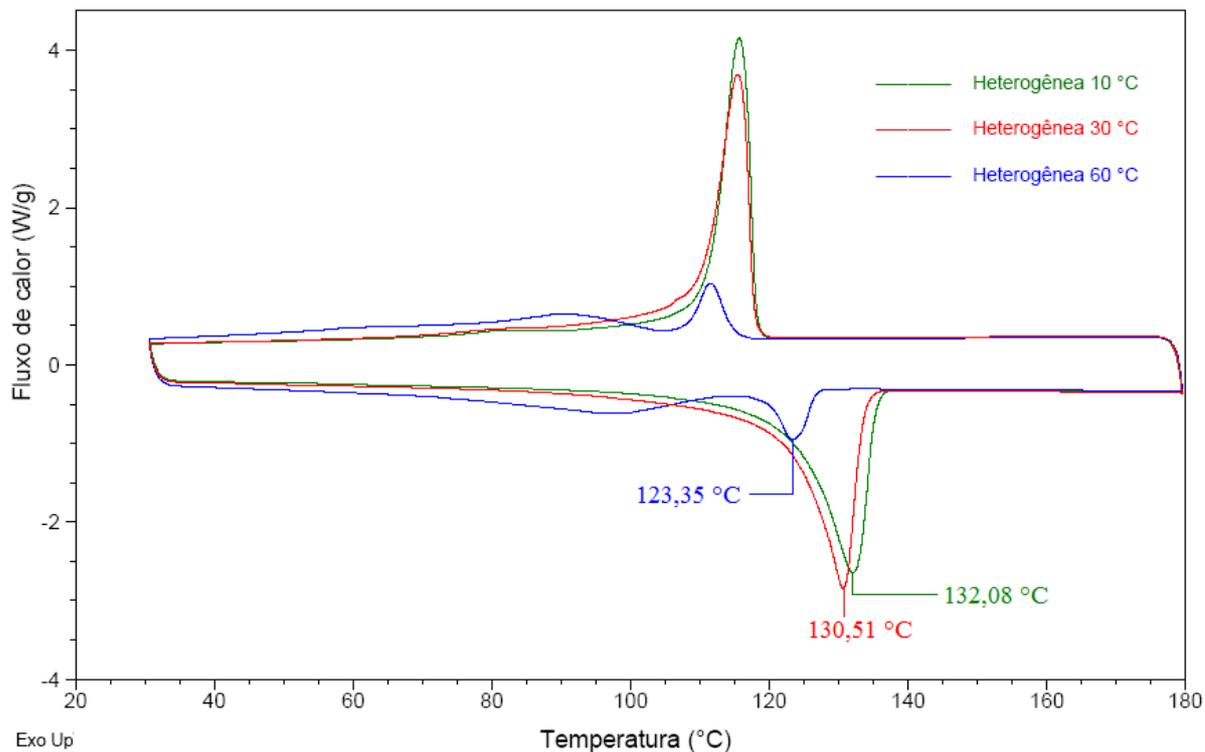


Figura 36: Análise de CED aplicada a três amostras de polímero a diferentes temperaturas

Como pode ser observado, o aumento da temperatura tende a diminuir a cristalinidade dos polímeros obtidos. Isso se deve, principalmente ao mecanismo de deslocamento sobre a cadeia, que favorece a produção de ramificações e, conseqüentemente, diminuiu a cristalinidade dos polímeros. A Figura 36 apresenta o segundo ciclo aquecimento/arrefecimento para três amostras de PE obtidas com o precursor suportado S_1 em diferentes temperaturas iniciais de polimerização (10 °C, 30 °C e 60 °C). Como pode ser observado na Figura 36 a T_m dos polímeros decresce conforme o acréscimo da temperatura reacional. A área relativa à absorção de calor para quebra do retículo cristalino do polímero (os vales presentes na Figura 36), para a amostra de PE obtida a 60 °C, é muito pequena, indicando a baixa cristalinidade desta amostra de polímero. O cálculo de cristalinidade, para todas as amostras obtidas, foi realizado a partir da integração da área do vale referente ao fluxo de calor necessário para a quebra do retículo cristalino do polímero com base no valor teórico para o PE 100% cristalino igual a 294 J/g.

A comparação entre os experimentos 2 e 4, cuja variável investigada foi o volume reacional, conforme pode ser visualizado na Figura 37, permite avaliar que, para ambos os casos, o valor médio de cristalinidade foi maior. A grande dispersão dos dados apresentados em alguns testes pode dificultar a comparação entre os dados. Desta forma, o valor médio obtido pode ser utilizado para avaliar o comportamento do sistema.

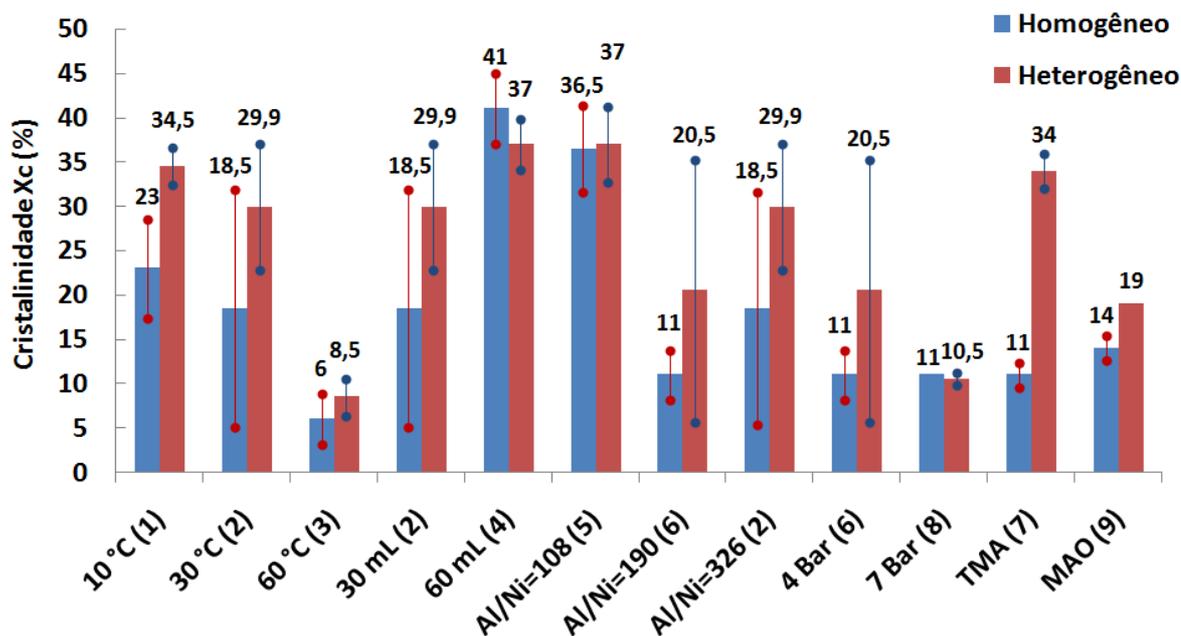


Figura 37: Gráfico da cristalinidade comparativa às diversas variáveis testados nos experimentos de polimerização (o número entre parênteses indica o teste de polimerização)

A cristalinidade pode ser influenciada por diversos fatores que, em geral, após a contribuição ponderada deles, acarreta no valor experimental obtido. A razão Al/Ni também exerceu influência na cristalinidade, conforme pode ser visualizado na Figura 37. A razão Al/Ni = 108 gerou polímeros mais cristalinos (valor médio de cristalinidade).

A pressão total utilizada também foi avaliada para visualizar sua influência na cristalinidade dos polímeros. Entretanto, os valores obtidos foram iguais, com exceção do experimento realizado à menor pressão e em meio heterogêneo que apresentou valor médio maior. Esperava-se que a pressão reacional imprimisse mudanças quanto à cristalinidade, porém o leve acréscimo da pressão total pode ter exercido pouco efeito para este sistema. Quanto a influência do co-catalisador utilizado, para ambos utilizados, a cristalinidade foi maior para os testes em meio heterogêneo.

5.2.6.7 Análise de Infravermelho para o PE

A análise de infravermelho na região de $1400-500\text{ cm}^{-1}$, aplicada aos polímeros obtidos, foi utilizada a fim de observar a presença de ramificações na cadeia polimérica. A banda de absorção na região de $1360-1370\text{ cm}^{-1}$, a qual é atribuída à deformação simétrica dos grupos metílicos perpendiculares as cadeias poliméricas⁶⁹, pode ser visualizada em todas as

amostras de polímeros apresentadas na Figura 38. Todas as amostras avaliadas apresentaram esta banda, a qual é característica de polímeros com menor grau de cristalinidade, justamente devido à presença de ramificações que dificultam a cristalização dos polímeros.

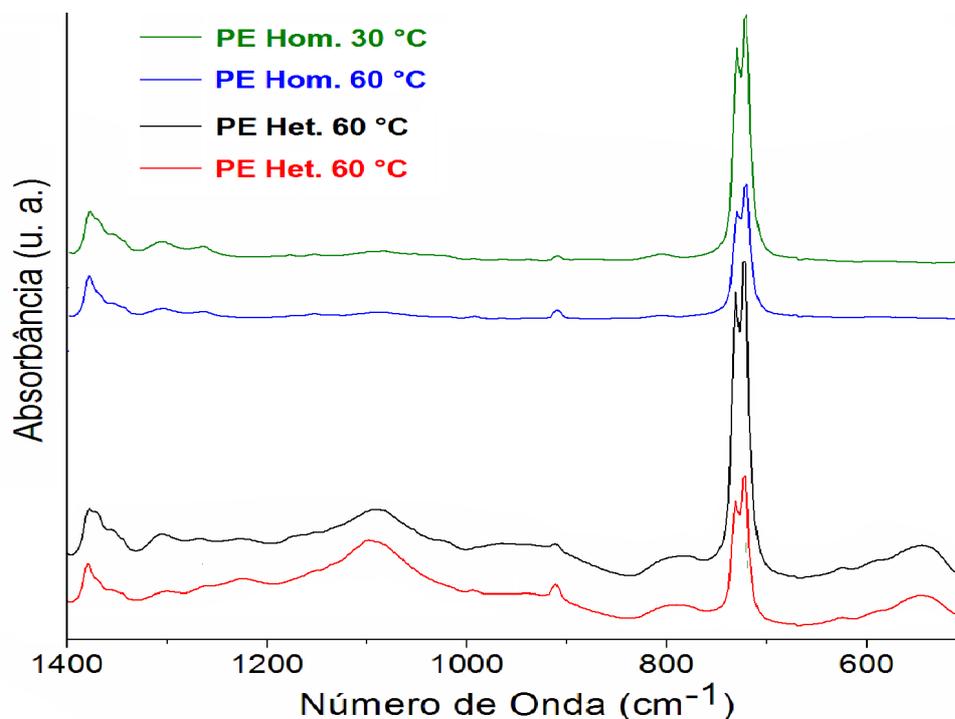


Figura 38: Espectros de infravermelhos adquiridos em modo de absorvância para quatro amostras de polímero, obtidas em meio homogêneo e heterogêneo e a 30 °C e 60 °C

A deformação angular assimétrica dos grupos metilênicos da cadeia principal pode ser observada em 720 cm⁻¹, no entanto, esta banda é desdobrada em duas quando a amostra apresenta grau de cristalinidade considerável, resultando, assim, no aparecimento de outra banda em 730 cm⁻¹. Desta forma, a intensidade da banda em 730 cm⁻¹ é um indicativo de que a amostra apresenta certo grau de cristalinidade⁶⁹, conforme já demonstrado pela análise de CED.

Pode-se notar também que, para os casos heterogêneos, pode ser observada uma banda alargada em aproximadamente 1100 cm⁻¹, a qual é atribuída ao estiramento (Si-O-Si) da zeólita misturada ao polímero.

5.2.6.8 Análise de TGA para o PE

A análise de TGA para os polímeros obtidos foi realizada, conforme especificado na seção 4.8.6, a fim de observar as diferenças quanto às propriedades térmicas dos polímeros obtidos em meio homogêneo e heterogêneo. A Tabela VIII apresenta os valores obtidos para

cinco amostras de PE, tanto para as amostras obtidas com o precursor homogêneo C_1 quanto para as amostras utilizando o precursor sC_1 (obtido na primeira síntese do precursor heterogêneo). As condições reacionais às quais os polímeros foram obtidos estão devidamente especificadas nas seções 5.2.4 e 5.2.5 para os casos homogêneos e heterogêneos respectivamente. Como pode ser observado, para o caso homogêneo, o resíduo após a análise é praticamente desprezível, e este pode ser atribuído, principalmente, devido à formação de óxido de alumínio proveniente do co-catalisador. O resíduo obtido no caso heterogêneo se deve, principalmente, devido à zeólita utilizada como suporte catalítico. O teste 3, cuja produtividade foi baixa comparativamente aos demais experimentos (983 ± 108 kg PE/mol Ni.h), apresentou maior percentual de resíduo.

A análise de TGA permitiu avaliar a faixa de temperatura na qual o material sofre decomposição, assim como, a temperatura específica onde a degradação do material é máxima. Quanto maior a faixa de temperatura que o material suporta e quanto maior a temperatura, maior será sua resistência térmica. A comparação entre o teste 1, em meio homogêneo e em meio heterogêneo, indica leve estreitamento na faixa de decomposição para o PE obtido em meio heterogêneo.

Tabela VIII: Resultados de TGA para PEs obtidos com precursor C_1 (homogêneo) e precursor suportado sC_1 (heterogêneo)

Experimento	Teste	Resíduo final (%)	T máxima de degradação (°C)	T inicial de degradação (T_I) e T final de degradação (T_F) (°C)
Homogêneo	1	0,58	493	393-524 ($T_F - T_I = 131$)
	2	1,05	493	403-519 ($T_F - T_I = 116$)
	3	0,79	488	382-517 ($T_F - T_I = 135$)
	4	0,59	491	394-519 ($T_F - T_I = 125$)
	5	0,46	492	397-521 ($T_F - T_I = 124$)
Heterogêneo	1	5,34	490	397-513 ($T_F - T_I = 116$)
	2	5,54	485	390-511 ($T_F - T_I = 121$)
	3	17,13	486	375-513 ($T_F - T_I = 138$)
	4	3,93	493	400-520 ($T_F - T_I = 120$)
	5	4,52	491	395-514 ($T_F - T_I = 119$)

Os demais dados obtidos para os teste 2-5 apresentaram grande similaridade. A faixa de decomposição dos materiais foram muito próximas em todos os casos (variação de 5 °C). Os testes em meio homogêneo apresentaram leve acréscimo quanto a temperatura inicial, o que pode indicar leve acréscimo nas propriedades térmicas. O teste 3, realizado a 60 °C, para ambos os casos, apresentou T_I de degradação mais baixa. A esta temperatura os precursores catalíticos de níquel exibem a tendência de produzir polímeros de menor peso molecular e com maior índice de ramificações, o que exerce forte influência nas características térmicas dos polímeros. Desta forma, a decomposição de polímeros ramificados e de baixo peso molecular pode iniciar precocemente. Sabe-se, a partir da análise de CED, que os polímeros obtidos a 60 °C exibiram menor cristalinidade, o que pode justificar a T_I de degradação mais baixa comparativamente aos demais experimentos.

As temperaturas máximas de degradação também foram próximas para todos os experimentos. Os dados de TGA foram calculados, conforme exemplificado na Figura 39, a partir da derivada da % mássica pela temperatura, calculada pelo software da TA Universal Analysis.

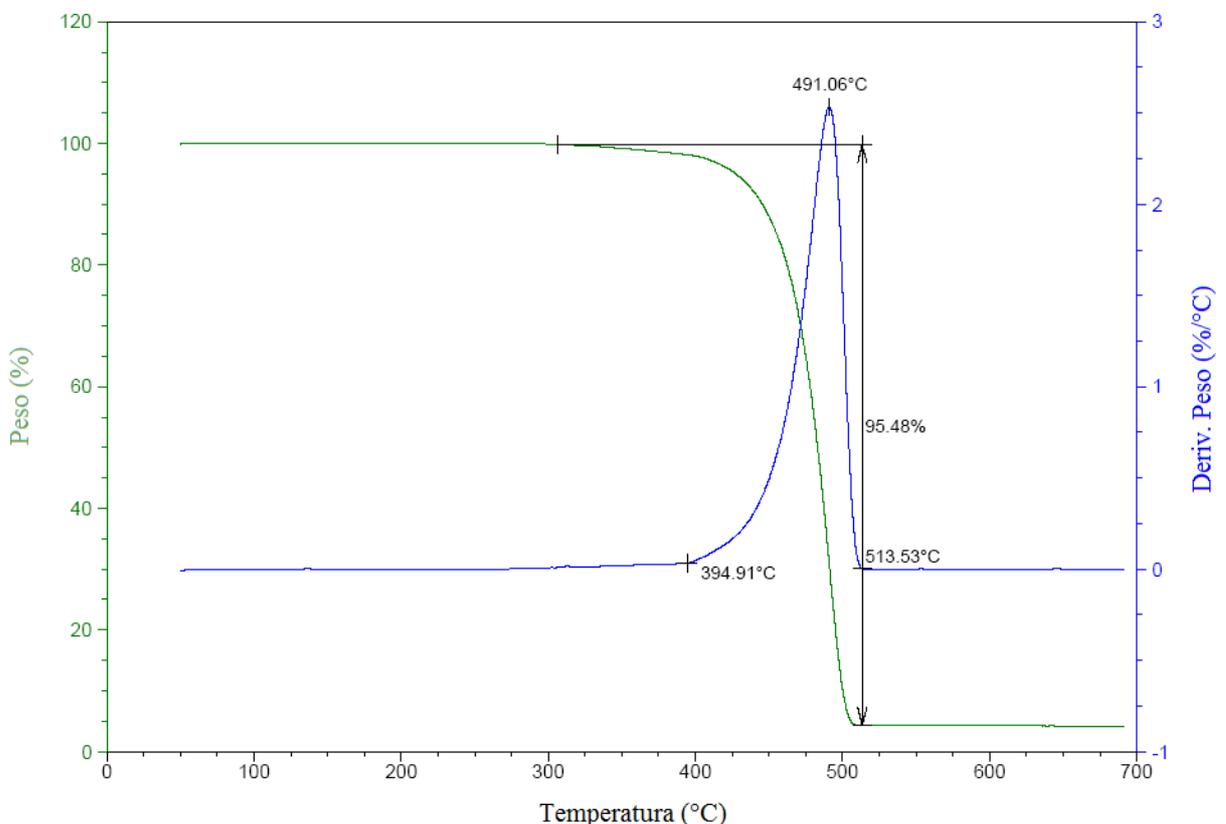


Figura 39: Gráfico de TGA para a amostra de PE obtida no teste 5 em meio heterogêneo

Desta forma, a análise de TGA permitiu avaliar que os polímeros obtidos apresentaram resistência térmica similar e que a zeólita utilizada como suporte catalítico não alterou significativamente as propriedades dos produtos obtidos em meio heterogêneo.

5.2.6.9 Teste de Lixiviação do Precursor

O teste de lixiviação do precursor foi realizado a fim de observar a eficácia da imobilização do precursor C_1 na zeólita.

Ao reator de polimerização foram adicionados 30 mL de tolueno seco e 100 mg do precursor catalítico suportado (sC_1). O teste foi realizado a 30 °C por cinco horas sob agitação magnética. Após este período, onde o a suspensão foi agitada magneticamente a fim de extrair o precursor do suporte, o solvente foi removido e o sólido remanescente foi seco sob pressão reduzida. A Figura 40 apresenta esquematicamente como o teste foi realizado.

Tanto o catalisador suportado quanto o solvente utilizado no teste de lixiviação foram utilizados em testes de polimerização. A análise da

Tabela IX permite observar que os resultados para o teste 2 (apresentado na seção 5.2.5) e para o Sólido-Lixiviação 1 (obtido após o teste de lixiviação do precursor C_1 do suporte), foram iguais, ou seja, a produtividade do sistema se manteve constante, o que indica que a quantidade de precursor removida durante o teste de lixiviação do precursor foi baixa ou inexistente. O teste utilizando o Líquido-Lixiviação 1 (solvente utilizado na formação da suspensão do precursor suportado sC_1) na reação de polimerização do etileno não gerou nem mesmo traços de polímero.

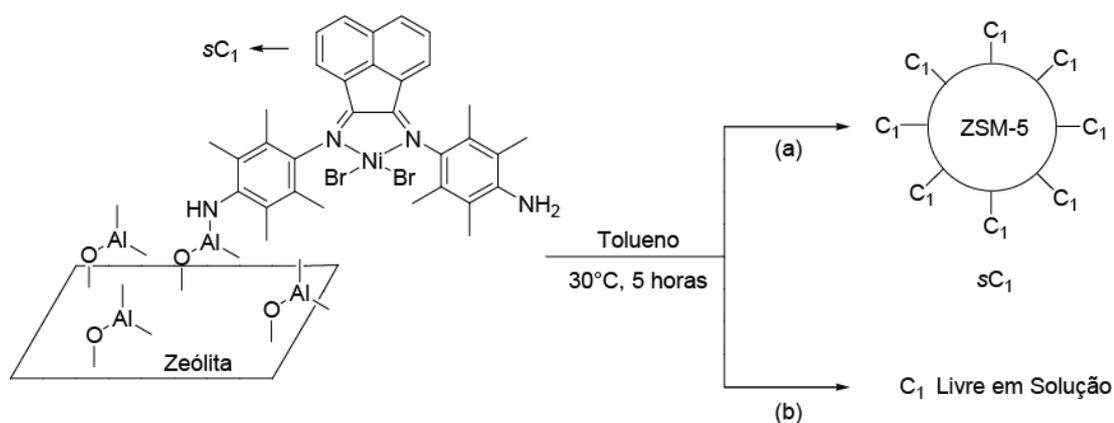


Figura 40: Teste de lixiviação para o precursor sC_1 , (a) Sólido obtido após o teste de lixiviação e (b) solvente contendo precursor catalítico solubilizado

Repetiu-se o procedimento do teste de lixiviação para o precursor suportado sC_{1b} . O sólido obtido (denominado Sólido-Lixiviação 2), da mesma forma, foi testado na reação de polimerização do etileno e apresentou produtividade igual ao sistema análogo (teste 6 descrito na seção 5.2.5), ou melhor, dentro do desvio padrão apresentado para o teste 6. O líquido obtido após o teste de lixiviação foi isolado e foi encaminhado para a análise de EAA a fim de determinar a concentração de níquel presente na solução. A análise apontou, aproximadamente, 2,3 % de níquel lixiviado do suporte para a solução. Este dado indica baixa lixiviação do precursor ou até mesmo pode ser atribuída a espécies adsorvidas no suporte ou até mesmo em decorrência à descoordenação do níquel e do ligante.

Sabe-se que a lixiviação do precursor catalítico leva à formação de espécies catalíticas ativas em solução que são responsáveis por produzirem partículas sem controle morfológico. Este simples teste foi muito importante para o desenvolvimento deste trabalho, pois permitiu concluir que as espécies catalíticas fixadas no suporte foram as responsáveis pela produção do PE e o controle morfológico sofreu pouca influência de outras espécies catalíticas (livres).

Isso permite concluir que a reação de heterogeneização foi efetiva e que mesmo após um período de trinta vezes o tempo da reação de polimerização o precursor C_1 permaneceu ligado ao suporte e manteve a atividade catalítica inalterada.

Tabela IX: Resultados das reações de polimerização em comparação com o precursor sC_1

Teste	Solvente (mL)	PE (g)	Produtividade (kg PE/mol Ni.h)
2	30	1,16±0,39	2269±775
Sólido-Lixiviação 1	30	1,39	2697
Líquido-Lixiviação 1	30	-	-
6	30	2,28±0,47	2606±552
Sólido-Lixiviação 2	30	1,850	2103
Líquido-Lixiviação 2	Amostra utilizada para EAA de Ni (2,3 % de Ni lixiviado)		

Condições reacionais: Reator de 200 mL com controle de temperatura e agitação magnética, pressão constante de etileno a 3 bar ($P_T = 4$ bar), 1 mL de solução de TMA (1 mmol/mL), volume reacional de 30 mL, 100 mg do precursor sC_{1a} (30,66 μ mol/g) experimento 1 e 100 mg de precursor suportado sC_{1b} (52,80 μ mol/g) para o experimento 2, tempo reacional de 10 minutos e temperatura de 30 °C

5.2.6.10 Morfologia dos Polímeros Obtidos

A morfologia dos polímeros obtidos, da zeólita ZSM-5 e das partículas PE-ZSM-5, foi avaliada a partir do uso da técnica de MEV, conforme especificado na seção 4.8.8. A imagem (a), apresentada na Figura 41, permite avaliar a morfologia do suporte que, conforme apresentado, consiste em microesferas de aproximadamente 16 μm de diâmetro.

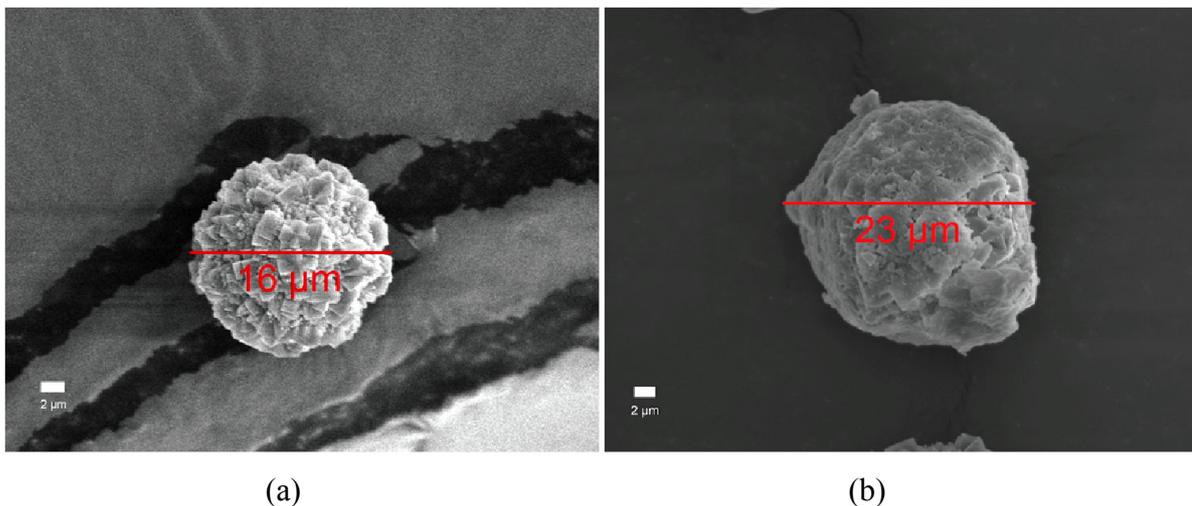


Figura 41: (a) Imagem obtida de uma partícula de zeólita ZSM-5 esférica e (b) partícula de zeólita ZSM-5 recoberta com PE (10 kV e magnificação de 5000x para ambas as partículas)

A imagem (b), apresentada na Figura 41, consiste de uma partícula obtida em condições experimentais similares ao teste 2, especificado na seção 5.2.5, porém utilizando razão Al/Ni = 50. Nesta condição a reação de polimerização foi pouco produtiva, porém, a fim de avaliar o crescimento de partículas, este experimento se mostrou um ótimo método. A reação de polimerização nesta condição promoveu o crescimento de películas de PE semelhantemente à morfologia do suporte. O diâmetro da partícula (a) cresceu de 16 μm adquirindo diâmetro de 23 μm após ser recoberta com PE.

As imagens (c), (d) e (f), apresentadas na Figura 42, também foram obtidas em estágio inicial de crescimento (reação a baixa razão Al/Ni) e estas imagens auxiliam na compreensão do fenômeno de réplica do suporte. Como pode ser observado, o precursor catalítico sC_1 apresentou bom controle morfológico, como evidenciado na imagem (c). Nesta imagem também foi observada a presença de partículas aglomeradas, as quais formam, com o avanço da reação, partículas maiores como apresentado na imagem (d) (PE obtido nas condições reacionais do teste 1, especificado na seção 5.2.5). O polietileno envolve as partículas de zeólita e cresce assumindo sua morfologia. Com o avanço da reação, devido à

proximidade entre as partículas pode ocorrer o crescimento conjunto de partículas, as quais formam aglomerados.

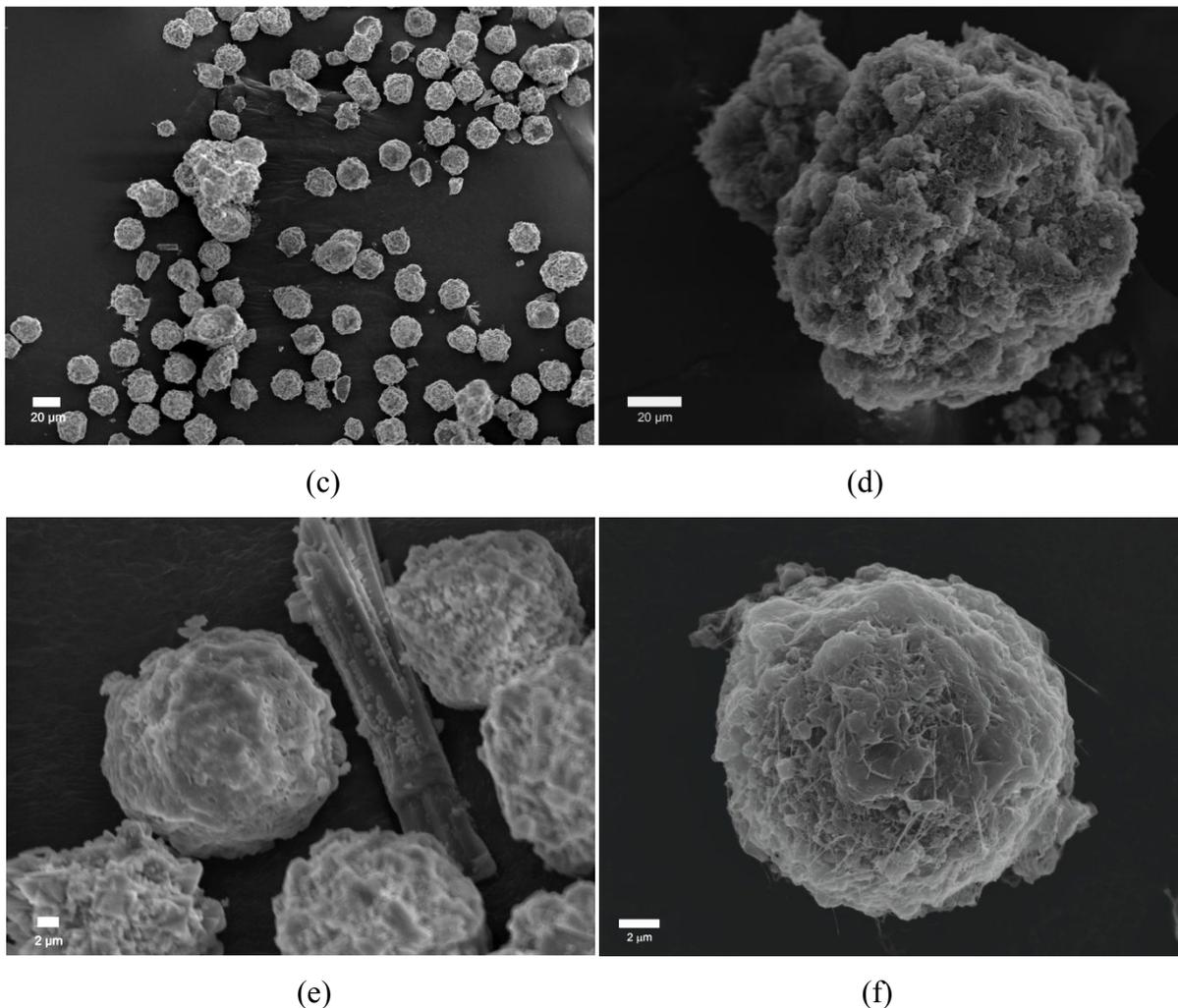


Figura 42: Imagens dos PEs obtidos (c) 10 kV (magnificação de 300x), (d) 4 kV (magnificação de 1000x), (e) 10kV (magnificação de 5000x) e (f) 4 kV (magnificação de 6000x)

As imagens apresentadas na Figura 43, obtidas no teste 2, utilizando precursor suportado sC_1 , apresentam um conjunto de partículas em diferentes magnificações. Nestas imagens, pode-se observar a presença de partículas de tamanhos variados, as quais podem ser formadas entre o suporte e o PE, aglomerados ou placas/partículas esfoliadas da partícula original.

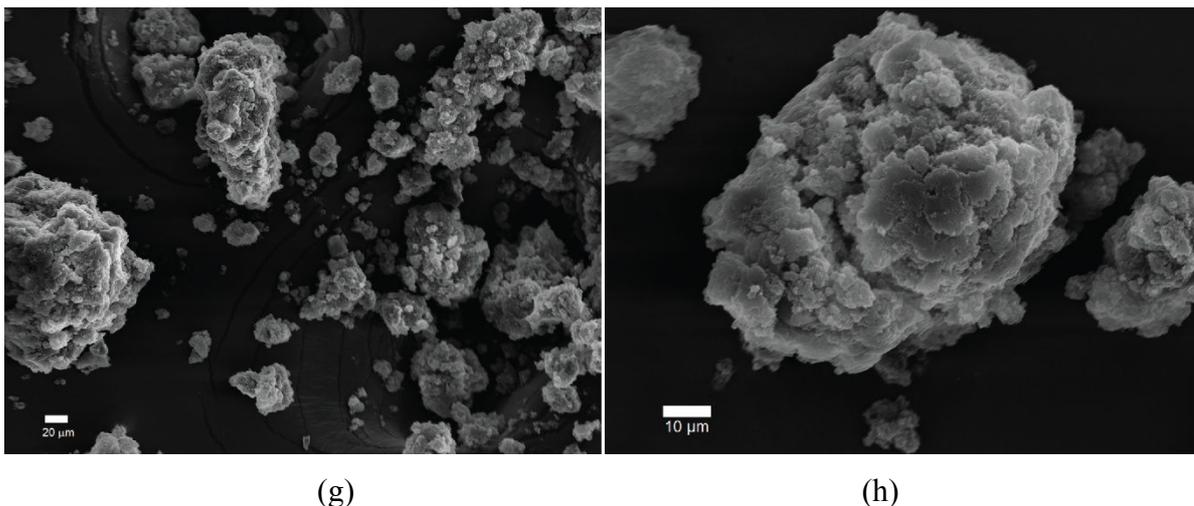


Figura 43: Imagens dos PEs obtidos no teste 2 a 4 kV (g) magnificação de 500x, (h) magnificação de 2000x

A análise dos polímeros obtidos por MEV permitiu concluir que o suporte exerce forte efeito sobre a morfologia das partículas em crescimento, sobretudo nos momentos iniciais da reação. Conforme a reação procede, obtém-se partículas aglomeradas de polímero e do suporte. Devido à grande produtividade do precursor sC_1 a boa visualização do crescimento das partículas de polímero pode ser comprometida, sobretudo devido às condições reacionais (pequeno volume reacional) que pode favorecer a aglomeração de partículas.

6 CONCLUSÃO

A zeólita ZSM-5 foi obtida com sucesso a partir da utilização do líquido iônico BMI.Cl e apresentou morfologia adequada para a utilização como suporte catalítico na reação de polimerização do etileno. O suporte catalítico obtido apresentou estreita distribuição de diâmetro de partículas (microesferas de aproximadamente 16 μm de diâmetro).

Os quatro ligantes e os respectivos complexos de níquel foram sintetizados com sucesso. Oito precursores catalíticos heterogêneos foram obtidos a partir de quatro diferentes métodos de imobilização. Sete dos oito precursores heterogêneos obtidos, com exceção do precursor suportado ${}_s\text{C}_1$, foram pouco eficientes ou ineficientes na reação de polimerização do etileno, provavelmente devido à grande influência da interação iônica entre o centro metálico e o suporte. A proximidade entre a espécie ativa e o suporte pode gerar dificuldades para o acesso e coordenação do monômero, assim como, modificar a reatividade do metal. Desta forma, o estudo de métodos alternativos para contornar estes problemas acarretou no bom desempenho apresentado pelo precursor covalentemente suportado ${}_s\text{C}_1$. O precursor β -diimina covalentemente suportado (${}_s\text{C}_3$), devido à menor reatividade perante os precursores do tipo α -diimina, apresentou baixa atividade catalítica quando suportado, apesar do método de heterogeneização ter apresentado bons resultados para o precursor homogêneo C_1 .

O uso da zeólita ZSM-5 esférica como suporte catalítico foi muito eficiente para o precursor α -diimina de níquel covalentemente suportado (${}_s\text{C}_1$). A alta atividade catalítica deste precursor, aliado ao bom desempenho do método de imobilização, proporcionou a obtenção de um precursor catalítico com desempenho comparável ao análogo homogêneo. A temperatura reacional apresentou forte influência na produtividade e nas características térmicas dos polímeros obtidos. Quanto maior a temperatura reacional, menor foi a produtividade e menor a cristalinidade dos polímeros obtidos. O co-catalisador também exerceu forte influência no desempenho deste sistema catalítico. Quando MAO foi utilizado em substituição ao TMA a produtividade aumentou, aproximadamente 14 vezes para o sistema homogêneo (1079 kg PE/mol Ni.h para 14582 kg PE/mol Ni.h) e triplicou para o sistema heterogêneo (4785 kg PE/mol Ni.h para 14375 kg PE/mol Ni.h). Outras variáveis reacionais também provaram ter influência nas características do sistema como o volume reacional, a razão Al/Ni e até mesmo a duplicata da síntese do precursor suportado ${}_s\text{C}_1$ apresentou modificações no desempenho do sistema catalítico.

O precursor catalítico C_1 permaneceu imobilizado no suporte catalítico durante o teste de lixiviação o que indica que ocorreu baixa lixiviação. O sólido obtido ao final dos

testes apresentou produtividade igual aos testes análogos sob as mesmas condições reacionais, outro indicativo que apontou baixa lixiviação. O líquido obtido após os testes, quando utilizado na reação de polimerização do etileno não produziu nem mesmo traços de polímero devido à baixa concentração do precursor na solução. O líquido reacional também foi utilizado na determinação da concentração de níquel por EAA e o dado obtido apresentou lixiviação do precursor do suporte de, aproximadamente, 2,3 %, o que não alterou significativamente a produtividade do sólido original.

A zeólita ZSM-5 esférica apresentou boa aplicabilidade como suporte catalítico e promoveu bom controle morfológico dos polímeros obtidos. A técnica de MEV permitiu a observação da morfologia das partículas e apontou bom controle morfológico, principalmente nos momentos iniciais da reação. Desta forma, a reação ocorreu na interface sólido-líquido e a proximidade do polímero com o suporte favoreceu o crescimento ordenado das cadeias poliméricas.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Coutinho, F.M.B.; Mello, I.L.; Santa Maria, L.C.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **2003**, janeiro-março, 13, Número: 1, 1-13.
- ² Bochmann, M.; *J. Organom. Chem.*, **2004**, 689, 3982-3998.
- ³ Ziegler, K.; Belg. Patent 53362, **1955**.
- ⁴ Natta, G.; *Ang. Chem.* **1956**, 68, 393.
- ⁵ Brookhart, M.; Johnson, K.L.; Killian, M.C.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 6414-6415.
- ⁶ Martínez-Salazar, J.; Ramos, J.; Muñoz-Escalona, A.; Cruz, V.; *Polymer*, **2003**, 44, 2177-2186.
- ⁷ Brookhart, M.; Johnson, K.L.; Mecking, S.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 267-268.
- ⁸ Severn, R.J.; Chadwick, C.J.; Duchateau, R.; Friederichs, N.; *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 4073-4147.
- ⁹ Ye, Z.; Alsyouri, H.; Zhu, S.; Lin, Y.S.; *Polymer*, **2003**, 44, 969-980.
- ¹⁰ Brookhart, M.; Pflugl-Preishuber, P.; *Macrom.*, **2002**, 35, 6074-6076.
- ¹¹ Luna, J.F.; Schuchardt, U.; *Quim. Nova*, **2001**, 6, 885-892.
- ¹² Gates, B.C.; *Catalytic Chemistry*, John Wiley & Sons: New York, 1992, p 270.
- ¹³ Rieger, B.; Wegner, M.M.; Ott, K.A.; *Macromol.*, **2010**, 43, 3624-3633.
- ¹⁴ Gusmão, K.B.; Mignoni, M.L.; Souza, M.O.; Pergher, S.B.C.; Souza, R.F.; *App. Catal. A: Gen.*, **2010**, 374, 26-30.
- ¹⁵ Smedberg, A.; Hjertberg, T.; Gustafsson, B.; *J. Pol. Sci. Part A Pol. Chem.*, **2003**, 41, 2974-2984.
- ¹⁶ Rieger, B.; Meinhard, D.; Wegner, M.; Kipiani, G.; Hearley, A.; Reuter P.; Fischer, S.; Marti, O.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 9182-9191.
- ¹⁷ Soares J. B. P., Choi Y., *Polym.*, 2010, 51, 4713-4725.
- ¹⁸ Hild, S.; Cobzaru, C.; Boger, A.; Troll, C.; Rieger, B.; *Coordinat. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 189-211.
- ¹⁹ Zhu, S.; AlObaidi, F.; Ye, Z.; *Polym.*, 2004, 45, 6823-6829.
- ²⁰ Dupont, J.; Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z.; *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3667-3692.
- ²¹ D. J. Cole-Hamilton, *Science*, **2003**, 299, 1702-1706.
- ²² Zilkova, N.; Zukal, A.; Cejka, J.; *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2006**, 95, 176-179.
- ²³ Morris, R.E.; *Chem. Commun.*, **2009**, 21, 2990-2998.
- ²⁴ Yang, L.X.; Zhu, Y.J.; Wang, W.W.; Tong, H.; Ruan, M.L.; *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 6609-6614.

- ²⁵ Sayari, A.; Liu, P.; *Microp. Mat.*, **1997**, 12, 149-177.
- ²⁶ Budd, M, P. Jafar J. J., *Microp. Mater.*, **1997**, 12, 305-311.
- ²⁷ Baerlocher C., McCusker L., B., Olson H. D, *Atlas of Zeol. Fram., Elsevier Amsterdam*, **2007**, 6^a ed, 212-213.
- ²⁸ http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_fw.xsl?-db=Atlas_main&-lay=fw&STC=MFI&-find (acessado no dia 29/11/2012).
- ²⁹ Mravec, D.; Hudec, J.; Janotka, I.; *Chem. Pap.*, **2005**, 59, 62-69.
- ³⁰ Covarrubias C.; Quijada R.; Rojas R.; *Appl. catal. A, Gen.*, **2008**, 347, 223-233.
- ³¹ Carrero, A.; van Grieken, R.; Paredes, B.; *Catal. Tod.*, **2012**, 179, 115-122.
- ³² Ciardelli, F.; Michelotti, M.; Altomare, A.; Roland, E.; *J. Mol. Catal. A Chem.*, **1998**, 128, 241–248.
- ³³ Sbrana G.; Braca, G.; Raspolli-Galletti, A. M.; Altomare, A.; Arribas, G.; Michelotti, M.; Ciardelli, F.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1996**, 107, 113-121.
- ³⁴ Xue, X.; Yang, X.; Xiao, Y.; Zhang, Q.; Wang, H.; *Polymer*, **2004**, 45, 2877-2882.
- ³⁵ Rappe', A.K.; Skiff, W.M.; Casewit, C.J.; *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1435-1456.
- ³⁶ Chen, E.Y.-X.; Marks, T.J. *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1391-1434.
- ³⁷ Zurek, E.; Ziegler, T.; *Prog. Polym. Sci.*, **2004**, 29, 107–148.
- ³⁸ Kristen, M. O., *Top.in Catal.*, **1999** , 7, 89–95.
- ³⁹ Marks, T.J., Yang, X., Stern, C.L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 3623-3625.
- ⁴⁰ Hlatky, G. G.; Turner, H. W.; Eckman, R. R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 2728-2729.
- ⁴¹ Tritto, I., Donetti, R., Sacchi, M. C., Locatelli, P., Zannoni, G., *Macromolecules*, **1997**, 30, 1247-1252.
- ⁴² Hlatky, G.G.; *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1347-1376.
- ⁴³ Sinn, H.; Kaminsky, W.; *Adv. Organomet. Chem.*, **1980**, 1899-149.
- ⁴⁴ Ittel S. D. Brookhart M., Johnson L.K., *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1169-1203.
- ⁴⁵ Brookhart M, Svejda S. A., *Organomet.*, **1999**, 18, 65-74.
- ⁴⁶ Zhu F., Zou H., Hu S., Huang H., Wu Q., *Europ. Polym. J.*, **2007**, 43, 3882–3891.
- ⁴⁷ Liu, J.; Li, Y.; Li, Y.; Hu, N.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2008**, 109, 700–707.
- ⁴⁸ Brookhart, M.; Gates, D. P.; Svejda, S. A.; Oñate, E.; Killian, C. M.; Johnson, L. K.; White, P. S.; *Macromol.*, **2000**, 33, 2320-2334.
- ⁴⁹ Souza, R. F.; Simon, L. C.; Mauler, R. S.; *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **1999**, 37, 4656-4663.
- ⁵⁰ Soares, J.B.P.; Choi, Y.; *Macromol. Chem. Phys.*, **2009**, 210, 1979–1988.

- ⁵¹ Rieger B., Ott A. K., Wegner M. M., *Macrom.*, **2010**, 43, 3624-3633.
- ⁵² Marks, T. J.; Ahn, H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 13533-13534.
- ⁵³ Marks, T. J.; Nicholas, C. P.; Ahn, H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 4325-4331.
- ⁵⁴ Ribeiro, M. R.; Campos, J. M.; Lourenço, J. P.; Fernandes, A.; Rego, A. M.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2009**, 310, 1-8.
- ⁵⁵ Santos, J. H. Z.; Silveira, F.; Alves, M. C. M.; Stedile, F. C.; Pergher, S. B.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2010**, 315, 213-220.
- ⁵⁶ Wang, F.; Jiang, H.; Lu, J.; *Polym. Bull.*, **2010**, 65, 767-777.
- ⁵⁷ Hammawa, H.; Wanke, E. S.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2007**, 104, 514-527.
- ⁵⁸ Marks, T. J.; Chen, E. Y. X.; *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1391-1434.
- ⁵⁹ Santos, J. H. Z.; Fisch, A. G.; Cardozo, N. S. M.; Secchi, A. R.; *Quim. Nova*, **2011**, 34, 4, 646-657.
- ⁶⁰ Li, Y. S.; Li, Y.G.; Pan, Li; Zheng, Z.J.; *J. Molec. Catal.A: Chem.*, **2008**, 28, 757-64.
- ⁶¹ Souza, C. G.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade do Rio Grande do Sul, Brasil, **2008**.
- ⁶² Souza R. F.; Monteiro A. L.; Seferin M.; Souza M. O.; Stedile F. C.; Wirvalski C. N.; Baumvol I. J. R.; *J. Coord. Chem*, **1996**, 40, 311.
- ⁶³ Hathaway, B.J.; Holah, D.G.; *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2400-2408.
- ⁶⁴ Feldman, J.; McLain, S. J.; Parthasarathy, A.; Marshall, W.J.; Calabrese, J. C.; Arthur, S. D.; *Organomet.*, **1997**, 16, 1514-1516.
- ⁶⁵ Kaminsky, W.; *Kinet. and Catal.*, **2006**, 47, 2, 221-226.
- ⁶⁶ Brunauer S.; Emmett, P. H.; Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309-319.
- ⁶⁷ http://izasc-mirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC/mat_xrd.xml?db=crystal_data&-lay=web&-recid=98&-find= (acessado no dia 05/08/2012).
- ⁶⁸ http://reocities.com/Vienna/choir/9201/tabela_de_absorcao_no_infravermelho.htm (acessado no dia 17/12/2012).
- ⁶⁹ Souza, C. G.; Souza, R. F.; Gusmão, K. B.; *Appl. Catal. A: Gen.*, **2007**, 325 87-90.