

Introdução

Sistemas catalíticos com complexos de Ni-diimina são muito utilizados na conversão de eteno em oligômeros e polímeros, sendo grande parte destes constituídos de Ni- α -diiminas. Precursores Ni- β -diimina não tem grande presença em publicações, mas dentre as que fazem uso destes precursores, destacamos o processo de polimerização de eteno empregando um complexo Ni- β -diimina usando MAO (metilaluminoxano) como co-catalisador, descrito por Feldman. Podem ser feitas variações deste sistema, dentre elas, a utilização de diferentes alquilaluminídeos, diferentes complexos e o processo de co-polimerização *in situ*. Neste projeto, a estratégia empregada é a utilização de dois complexos Ni- β -diimina diferentes, simultaneamente, um ativo para oligomerização e outro para polimerização, com o objetivo de desenvolver um sistema catalítico para reações de co-polimerização *in situ*. A utilização destes sistemas catalíticos em escala industrial é geralmente em um reator de fase gasosa. Desta forma, é de grande interesse heterogeneizar estes precursores, visando viabilizar o processo e a recuperação do catalisador industrialmente.

Metodologia

Os ligantes L1 e L2, mostrados na figura 1, foram sintetizados por reações de condensação sob catálise ácida, conforme as reações também na figura 1.

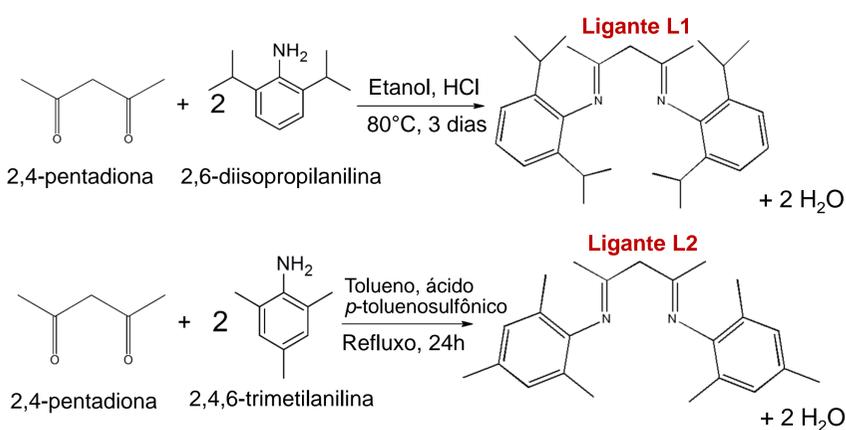


Figura 1. Síntese dos ligantes L1 e L2.

O aduto Ni(CH₃CN)₂Br₂, sintetizado a partir de NiBr₂ e acetonitrila anidra, foi adicionado à L1 e L2 (em solução de diclorometano anidro) para formação dos complexos C1 e C2, que, na presença de MAO ou TMA (tetrametilalumínio), catalisam reações de polimerização e oligomerização, respectivamente.

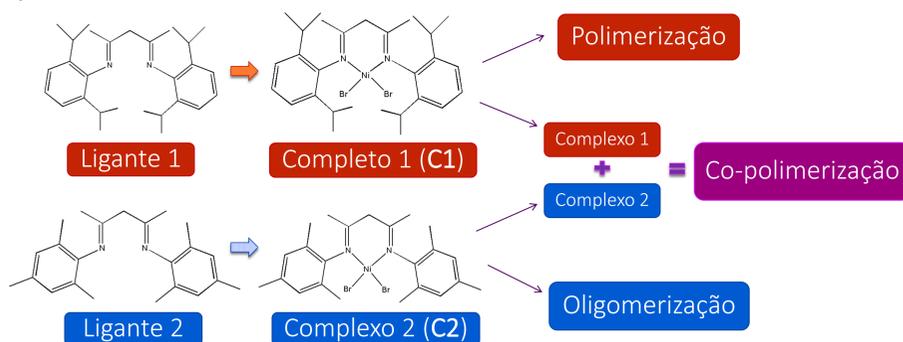


Figura 2. Fluxograma de Co-polimerização.

Os testes catalíticos de polimerização, oligomerização e co-polimerização foram feitos nas condições descritas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições para os testes catalíticos.

	Polimerização	Oligomerização	Co-polimerização
Catalisador	C1	C2	C1 + C2
Co-catalisador	TMA	MAO	MAO
η_{Ni}	20 μ mol	40 μ mol	20 μ mol (C1) + 40 μ mol (C2)

Condições: $P_{eteno} = 5$ atm; $V_{tolueno} = 40$ mL; $t = 30$ min; $T = 15^\circ\text{C}$, Al/Ni = 100

A heterogeneização dos catalisadores foi feita através da síntese de sílicas híbridas a partir do ligante utilizando o método Sol-Gel, trabalhando em pH entre 3 e 5.

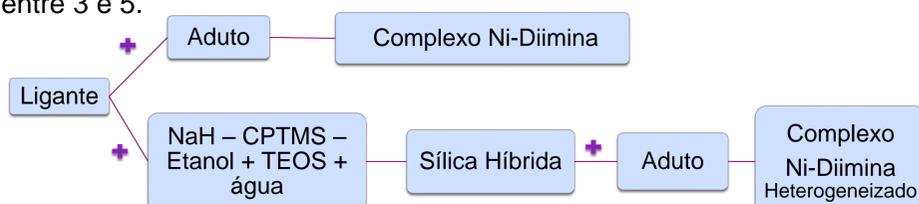


Figura 3. Heterogeneização dos Complexos.

Resultados

Os ligantes foram caracterizados por RMN¹H, Espectroscopia de Infravermelho (IV) e, assim como as sílicas híbridas, por análise elementar (CHN). Esta última foi usada para cálculo de incorporação do ligante à sílica. As análises mostraram sucesso na síntese dos ligantes. Obteve-se um valor médio de 11,8% de ligante incorporado às sílicas híbridas. A amostra que foi feita em pH 5 não obteve a mesma incorporação, nem apresentou as mesmas características físicas das outras. Foi calculada a produtividade para as reações de polimerização e co-polimerização e, até, então, somente os polímeros obtidos nas reações de polimerização foram analisados por calorimetria diferencial de varredura (DSC), com os resultados expressos na tabela 2. Os produtos da oligomerização foram analisados por cromatografia gasosa (tabela 3).

Tabela 2. Resultados para polimerização e co-polimerização

Entrada	Produtividade (h ⁻¹)	$\left[\frac{\text{kg PE}}{\text{mol Ni} \times \text{h}} \right]$	Cristalinidade	T _m (°C)	T _c (°C)
1 ^a	17,3		15,5	122,4	105,7
2 ^a	15,3		12,6	121,8	103,8
3 ^b	5,4		-	-	-
4 ^b	4,6		-	-	-

a = polimerização; b = co-polimerização

Tabela 3. Resultados para Oligomerização.

Entrada	F.R.(h ⁻¹)	Seletividade entre frações		
		$\left[\frac{\text{mol eteno conv}}{\text{mol Ni} \times \text{h}} \right]$	% C4	% C6
5	80,6	8,7	59,6	31,7
6	106,0	7,7	54,7	37,5

Na fração C4 das oligomerizações, o produto majoritário foi Buteno-1. Analisando a fração C6 das oligomerizações, foi possível notar a seletividade dentro da fração para as formas isomerizadas (principalmente Etil-2-Buteno-1).

Conclusão

A síntese de L1 e L2 e dos respectivos complexos C1 e C2 foi realizada com sucesso. Em meio homogêneo, C1 e C2 foram ativos nas reações de polimerização e oligomerização, respectivamente. Ambos também foram ativos na reação de co-polimerização. Os produtos da reação de oligomerização foram preferencialmente C6, dos quais encontra-se majoritariamente Etil-2-Buteno-1. Acredita-se que, nos co-polímeros, o oligômero que se adiciona é preferencialmente o Buteno-1 formado. Percebe-se que, nestas condições reacionais, os produtos estão preferencialmente na sua forma isomerizada. As sílicas híbridas foram reprodutíveis, e nota-se que há influência do pH na formação do sistema sol-gel.

Agradecimentos