

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

SABRINA MORAES DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS SISTEMAS CATALÍTICOS DE
Cr (III) CONTENDO LIGANTES IMINA-PIRROL
FUNCIONALIZADOS COM GRUPO ÉTER/TIOÉTER SELETIVOS
PARA PRODUÇÃO DE α -OLEFINAS LEVES**

Porto Alegre, 2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

SABRINA MORAES DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS SISTEMAS CATALÍTICOS DE
Cr (III) CONTENDO LIGANTES IMINA-PIRROL
FUNCIONALIZADOS COM GRUPO ÉTER/TIOÉTER SELETIVOS
PARA PRODUÇÃO DE α -OLEFINAS LEVES**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção de grau de Químico Industrial.

Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Júnior (Orientador)

Porto Alegre, novembro de 2015

AGRADECIMENTOS

Ao meu marido, Antonio Carlos, pelo amor, carinho, dedicação, pela força e apoio, pela compreensão e paciência e, especialmente, pelo incentivo no qual me ajudou muito a persistir.

Aos meus queridos pais, Jairo e Márcia, por todo apoio, amor e força que me proporcionam todos os dias.

Ao meu professor orientador, Osvaldo Casagrande, por sua dedicação, paciência, por ter me dado o impulso, sentido e direção neste projeto.

A todos os queridos colegas do laboratório LAMOCA 106, sendo eles iniciação científica, mestrandos, doutorandos e professores, sempre dispostos a ajudar e guiar, em especial a Adriana Pinheiro, pela dedicação, disposição, paciência e instrução, por sua importante ajuda na realização deste projeto.

Aos meus colegas de graduação, que estavam presentes nos momentos de alegria como também deram apoio nos momentos difíceis.

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul por me proporcionar estudos de qualidade em especial ao Instituto de Química.

A todos aqueles que ajudaram de alguma maneira para a realização deste trabalho.

RESUMO

No presente trabalho foram sintetizados e caracterizados complexos de **Cr (III)** utilizando ligantes tridentados imina-pirrol funcionalizado com grupo éter ou tioéter do tipo E^N^N ($E=S, O$) denominados **Cr1** e **Cr2**. Esses precursores catalíticos foram testados em reações de oligomerização do etileno, sendo que quando ativados com metilaluminoxano (MAO) como cocatalisador, mostraram-se ativos na produção de polímeros e oligômeros. O sistema catalítico **Cr1/MAO** obteve produção quase exclusiva de polietileno, enquanto que o sistema catalítico **Cr2/MAO** mostrou-se ativo para a produção de oligômeros com atividades catalíticas chegando a $197,0 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$, obtendo distribuições de olefinas lineares na faixa entre C_4 e C_{12+} , com alta seletividade para α -olefinas, e baixo percentual de polímero. Nas reações de otimização das condições reacionais (razão molar $[Al]/[Cr]$ e tempo de reação), pode-se observar uma forte influência desses parâmetros na seletividade e atividade catalítica. Para **Cr2**, com o aumento da razão molar $[Al]/[Cr]$ de 300 até 1500, pode-se observar um elevado aumento na frequência de rotação (FR) de $25,0 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ para $197,0 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ mantendo-se alta seletividade na produção de α -olefinas. Nas reações de otimização do tempo de reacional, observa-se que com 5 min de reação esse precursor já apresentou alta FR de $85,2 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$. Neste trabalho são apresentados e discutidos os resultados obtidos empregando estes dois precursores catalíticos. Análise destes resultados fundamentam ser possível na oligomerização do etileno desenvolver um processo viável e seletivo para produção de α -olefinas lineares na faixa de C_4 a C_{12+} , empregando um catalisador de Cr^{III} contendo ligante tridentado pirrol-imina do tipo NNO.

Palavras-chave: α -olefinas leves, oligomerização do etileno, ligantes tridentados pirrol-imina funcionalizados, complexos de cromo Cr^{III} .

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura de um catalisador empregado no processo SHOP.....	13
Figura 2: Obtenção de oligômeros no processo alfabutol	14
Figura 3: Síntese dos complexos de Cromo ^{III} {ENN ^R } ²²	16
Figura 4: Complexo de Cr ^{III} contendo ligantes imina-tiofeno do tipo NNS. ²⁶	17
Figura 5: Esquema do mecanismo Cossee ³¹	18
Figura 6: Mecanismo da trimerização e tetramerização do etileno ⁴	18
Figura 7: Síntese do pré-ligante (L ¹ H)	23
Figura 8: Síntese do pré-ligante (L ² H)	24
Figura 9: Síntese do complexo de cromo Cr1	25
Figura 10: Síntese do complexo de cromo Cr2	25
Figura 11: Reator Parr 5500.....	26
Figura 12: Cromatógrafo a gás Agilent 7890.....	27
Figura 13: Espectro de RMN ¹ H (300 MHz, CDCl ₃ , 25 °C) do pré-ligante (L ¹) H.	29
Figura 14: Espectro do RMN { ¹ H} ¹³ C (300 MHz, CDCl ₃ , 25 °C) (L ¹) H.....	29
Figura 15: Espectro de Infravermelho (KBr, cm ⁻¹) do pré-ligante (L ¹) H.....	29
Figura 16: Espectro de RMN ¹ H (300 MHz, CDCl ₃ , 25 °C) do pré-ligante (L ² H).	30
Figura 17: Espectro de RMN { ¹ H} ¹³ C (300 MHz, CDCl ₃ , 25 °C) do pré-ligante (L ² H).	31
Figura 18: Espectro de Infravermelho (KBr, cm ⁻¹) do pré-ligante (L ² H).	31
Figura 19: Prováveis estruturas para o complexo Cr1 e Cr2	33
Figura 20: Susceptibilidade magnética molar vs temperatura para Cr1	34
Figura 21: Inverso da susceptibilidade magnética molar vs temperatura para Cr1	34
Figura 22: Momento magnético efetivo vs temperatura para Cr1	35
Figura 23: Susceptibilidade magnética molar vs temperatura para Cr2	35
Figura 24: Inverso da susceptibilidade magnética molar vs temperatura para Cr2	36
Figura 25: Momento magnético efetivo vs temperatura para Cr2	36
Figura 26: Complexo Cr1	37

Figura 27: Gráfico DSC para os produtos da reação Cr1 /MAO com uma relação [Al]/[Cr] de 1000 equiv.....	40
Figura 28: Complexo Cr2	40
Figura 29: Cromatograma da reação de oligomerização do etileno do complexo Cr2 (80°C, 20 bar de etileno, [Al]/[Cr] = 1500, 15 min).....	42
Figura 30: Relação da frequência de rotação vs variação da razão molar [Al]/[Cr] para o sistema Cr2 /MAO.....	43
Figura 31: Relação da razão molar [Al]/[Cr] vs seletividade o sistema Cr2 /MAO	44
Figura 32: Relação da frequência de rotação vs variação de Tempo para o sistema Cr2 /MAO.....	45
Figura 33: Relação do tempo de reação vs seletividade o sistema Cr2 /MAO .	45
Figura 34: Estruturas dos Complexos Cr1 e Cr2 relacionando o tamanho do ciclo formado	46
Figura 35: Gráfico de DSC para os produtos da reação Cr2 /MAO	47

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Dados da Análise elementar.	32
Tabela 2: μ_{eff} dos complexos Cr1 e Cr2	33
Tabela 3: Oligomerização do etileno empregando condições iniciais para o sistema Cr1/MAO. ^a	38
Tabela 4: Tabela temperatura de fusão (T_m) e cristalinidade (X_c) para Cr1/MAO	39
Tabela 5: Otimização das reações de Oligomerização do etileno para o sistema Cr2 /MAO. ^a	41
Tabela 6: Temperatura de fusão (T_m) e cristalinidade (X_c) para Cr2 /MAO.....	47
Tabela 7: Relação da quantidade e custos de reagentes e solventes necessários para a produção dos complexos Cr1 e Cr2	48

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

[Al]/[Cr] – Razão molar entre o composto alquil alumínio e o complexo de cromo

CG – Cromatografia Gasosa

C_n – Porcentagem de olefina com n átomos de carbono no oligômero

DSC – Calorimetria Diferencial exploratória

EPC – Controle pneumático eletrônico

FID – Detector por ionização de chama

FR – Frequência de rotação

IV – Infravermelho

LAOs – α-olefinas lineares

MAO – Metilaluminoxano

PE – Polietileno

PEAD – Polietileno de alta densidade

PELBD – Polietileno Linear de Baixa Densidade

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

THF – Tetrahydrofurano

T_m – Temperatura de fusão

TMA – Trimetil alumínio

α-C_n – Porcentagem de alceno terminal na fração de C_n

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. ESTADO DA ARTE	12
2.1. Oligomerização do Etileno	12
2.2. Sistemas Catalíticos Industriais de Oligomerização De Etileno	13
2.2.1. <i>Shell Higher Olefins Process (SHOP)</i>	13
2.2.2. <i>Processo Alfabutol</i>	14
2.2.3. <i>Processo Phillips</i>	15
2.2.4. <i>Processo Sasol</i>	15
2.3. Complexos de Cromo	15
2.3.1. <i>Complexos tridentados de cromo (III) contendo ligantes tridentados do tipo NNN, NNO, NNS</i>	15
2.3.2. <i>Mecanismo de reação</i>	17
2.4. Influência das Condições Reacionais	19
2.4.1. <i>Efeito da razão molar [Al]/[Cr]</i>	19
2.4.2. <i>Efeito do tempo</i>	19
3. OBJETIVOS	20
3.1. Objetivo Geral.....	20
3.2. Objetivos Específicos.....	20
4. PROPOSTA TECNOLÓGICA	21
5. METODOLOGIA	22
5.1. Procedimentos Gerais	22
5.2. Síntese dos Pré-Ligantes Pirrol-Imina	23
5.2.1. <i>Síntese do Pré-Ligante (PhSPhNCH)C₄H₃NH – (L¹)H</i>	23
5.2.2. <i>Síntese do Pré-Ligante 2- (PhOCH₃CH₂NCH) C₄H₃NH – (L²) H</i>	24
5.3. Síntese dos Precursores Catalíticos de Cromo	24

5.3.1. $[CrCl_2(L^1)(THF)]$ - Cr1	24
5.3.2. $CrCl_2(L^2) (THF)$ – Cr2	25
5.4. Reações de Oligomerização Do Etileno	26
5.4.1. <i>Identificação dos Produtos de Oligomerização</i>	27
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
6.1. Síntese e Caracterização dos Pré-Ligantes Tridentados Pirrol-Imina Funcionalizados com Grupo Éter ou Tioéter	28
6.2. Síntese e Caracterização de Complexos de Cr (Iii), Contendo Ligantes Tridentados Pirrol-Imina	32
6.3. Reações de Oligomerização do Etileno	37
6.3.1. <i>Reações de polimerização do etileno empregando Cr1</i>	37
6.3.2. <i>Caracterização dos polímeros obtidos</i>	39
6.3.3. <i>Reações de Oligomerização do etileno empregando Cr2</i>	40
6.3.4. <i>Otimização das condições reacionais empregando Cr2/MAO</i>	42
6.3.5. <i>Efeito da razão molar [Al]/[Cr]</i>	42
6.3.6. <i>Efeito do tempo de reação</i>	44
7. ANÁLISE DOS CUSTOS DO PROJETO	42
8. CONCLUSÃO	50
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50

1. INTRODUÇÃO

Vários processos industriais visando a produção de α -olefinas, a partir do etileno, têm sido amplamente empregados, com o objetivo de transformar olefinas de baixo valor comercial em olefinas de alto valor agregado e maior peso molecular. Estas α -olefinas são amplamente utilizadas como intermediários na obtenção de uma gama de produtos como detergentes, lubrificantes sintéticos, plastificantes, como também para produção de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e aditivos para síntese de polietileno de alta densidade (PEAD). Normalmente, em reações de oligomerização, são utilizados catalisadores contendo metais de transição, tais como Ti, Cr, Fe, Ni, já que estes possuem alta densidade eletrônica, favorecendo as reações de eliminação β de hidrogênio, e levando à formação de oligômeros. ^{1,2}

Entre as α -olefinas, hexeno-1 e octeno-1 têm recebido especial destaque considerando seu uso na produção de polietileno linear de baixa densidade. Com melhor desempenho que o tradicional 1-buteno, 1-hexeno se tornou uma das α -olefinas lineares (LAOs) mais necessárias, assim sendo, vários processos catalíticos relacionados à produção destes co-monômeros têm sido relatados na literatura empregando catalisadores de Cr(III) contendo ligantes tridentados. Nos últimos anos, a trimerização seletiva de etileno foi comercializada, com vantagens de alta eficiência atômica e simples procedimento de reação, esse processo tornou-se bastante atrativo para suprir a grande demanda de 1-hexeno no mercado.¹ Devido a versatilidade que os catalisadores de cromo possuem em proporcionar a oligo- e polimerização do etileno, a maioria dos sistemas catalíticos para obtenção de 1-hexeno e 1-octeno são baseadas em complexos desse metal. ²

Portanto, neste trabalho serão analisadas classes de catalisadores de Cr^{III} com ligantes tridentados do tipo pirrol-imina [SNN] e [ONN], sendo apresentadas a síntese, caracterização e aplicação desses novos catalisadores de Cr (III) em reações de oligomerização do etileno.

2. ESTADO DA ARTE

2.1. OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO

Devido a demanda comercial e interesse econômico, as sínteses de catalisadores para oligomerização de etileno que sejam capazes de produzir seletivamente α -olefinas lineares (LAOs), têm mostrado grande interesse nos últimos anos.³ A oligomerização do etileno é a principal fonte dessas α -olefinas, sendo a reação realizada utilizando metais de transição capazes de proporcionar a formação de novas ligações entre carbonos produzindo uma distribuição geométrica de LAOs. A reação constitui-se de adições simultâneas de moléculas de etileno que se coordenam com o centro metálico do complexo, até que se atinja um número esperado de unidades monoméricas para então a transformação do intermediário no produto que se deseja.^{4,5}

Em grande escala industrial, as frações de C₄-C₈ são utilizadas como co-monômeros em reações de polimerização com o intuito de se obter polietileno linear de baixa densidade, os produtos na faixa de C₈ a C₁₂, têm aplicação em plastificantes, produtos na faixa de C₁₂ a C₁₆, são de interesse na produção de detergentes e finalmente, produtos mais pesados na faixa de C₃₀ a C₄₀ são utilizados para produção de óleos lubrificantes.⁶

Para produção de polietileno linear de baixa densidade, os co-monômeros hexeno-1 e octeno-1 têm grande utilidade, portanto, alta demanda, levando a uma enorme procura destes co-monômeros na oligomerização seletiva do etileno (trimerização e tetramerização) por apresentarem maior valor agregado.⁷

Para esse fim, estudos relacionados à síntese de diferentes ligantes utilizados na coordenação com o centro metálico, com o intuito de permitirem modificações estéreas e eletrônicas e estudos sobre as modificações das condições reacionais no processo catalítico vem sendo muito explorados nos últimos anos, assim como, as recentes pesquisas sobre a produção de catalisadores capazes de obter seletivamente 1-octeno pela tetramerização do etileno empregando catalisadores a base de cromo como metais de transição.^{4,35}

2.2. SISTEMAS CATALÍTICOS INDUSTRIAIS DE OLIGOMERIZAÇÃO DE ETILENO

Desde que Karl Ziegler, na década de 50, descobriu por acaso que compostos do tipo $TiCl_4$, associados a compostos do tipo alquil alumínio, poderiam polimerizar o etileno e seguinte a isto, Giulio Natta, demonstrou que esse mesmo catalisador, assim como, $TiCl_3$ também poderia polimerizar α -olefinas baseado no fato de que, $TiCl_3$, atua como suporte para sítios ativos, vários estudos têm sido realizados a fim de obter catalisadores mais ativos e seletivos com a intenção de diminuir os custos utilizando menores etapas de produção.^{8,9} Dentre esses processos, destacam-se os processos SHOP, ALFABUTOL, PHILLIPS e SASOL.

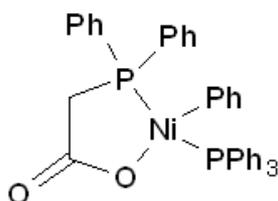
2.2.1. Shell Higher Olefins Process (SHOP)

É um processo químico utilizado para produção de α -olefinas empregando a oligomerização do etileno, isomerização e metátese de olefinas, foi inventado e desenvolvido pela Royal Dutch Shell em 1977 e expandida para a comunidade de Geismar, Louisiana (EUA) em 2002, onde a produção anual mundial de olefinas por esse método, ultrapassa de 1,2 milhões de toneladas.^{10,11}

Tem como objetivo a conversão de olefinas em aldeídos por hidroformilação que são reduzidos a álcoois, precursores de plastificantes e detergentes.^{11,12} Ao contrário do processo, de Ziegler-Natta, que visa a produção de polímeros de cadeia longa, no processo SHOP, o etileno reage por meio da intervenção do catalisador para produzir cadeias mais longas. O crescimento do oligômero cessa, após a adição de uma a vinte unidades de repetição de etileno.

A oligomerização do etileno é conduzida a uma temperatura de 80-120°C e a uma pressão de 70-140 bar e é catalisada por um complexo de níquel-fosfina, como mostrado na Figura 1.

Figura 1: Estrutura de um catalisador empregado no processo SHOP.



As frações, contendo olefinas desde C₁₀ a C₁₄ de valor comercial para a produção de detergentes, são separadas, as olefinas mais leves (C₄-C₈) e as mais pesadas (C₁₄-C₄₀) são então direcionadas para um reator de isomerização em fase líquida utilizando catalisador de alumina alcalina, levando à formação de ligações duplas internas, seguido por um reator de metátese fazendo com que essas olefinas internas sejam quebradas e rearranjadas para a fração de interesse comercial.^{12,13,14}

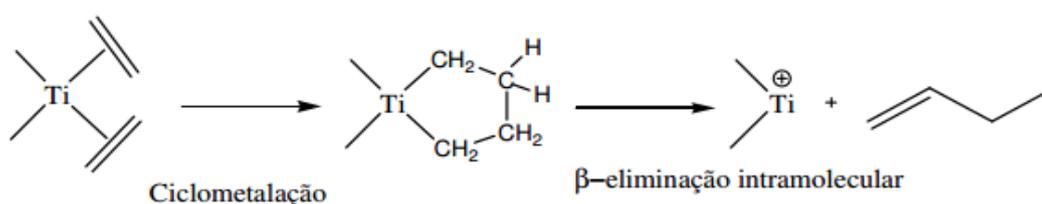
O passo seguinte então é submeter as frações desejadas em um reator de hidroformilação (também conhecido por processo oxo ou oxo síntese) onde reagirá com monóxido de carbono e hidrogênio a 150 °C e 200 atm na presença de Co₂(CO)₈ obtendo os correspondentes aldeídos que são então hidrogenados para obter oxialcoois, os quais são utilizados na produção de detergentes.^{13,14}

2.2.2. Processo Alfabutol

Desenvolvido nos anos 80 pelo Instituto Francês do Petróleo, derivado da tecnologia Dimersol-E, dimeriza seletivamente etileno a buteno-1, empregando um catalisador de titânio operando em baixas temperaturas e pressões sem fazer uso de solvente e sem isomerizar buteno-1 a buteno-2.^{3,15}

Resulta de uma reação entre o precursor catalítico de titânio e um co-catalisador diluído em buteno-1. Estes são injetados de forma separada no sistema para produzir o catalisador. A etapa mais importante é o acoplamento concertado de duas moléculas de etileno resultando na formação de espécies Ti^{IV} ciclopentano, na qual ocorre reações de β-eliminação do hidrogênio liberando buteno-1, como mostra na Figura 2, com seletividade de aproximadamente 93 % devido à ausência de espécies hidreto assegurando a baixa isomerização. Apresenta como subproduto hexeno-1, 5 a 8 % do total convertido. Presentemente, operam cerca de 24 usinas para uma produção em torno de 25 % de buteno-1 consumidos mundialmente.^{3,15,16}

Figura 2: Obtenção de oligômeros no processo alfabutol



2.2.3. Processo Phillips

A Phillips Petroleum desenvolveu o sistema Phillips. Neste, um catalisador de cromo (III), contendo ligante do tipo pirrolil, foi utilizado. A reação produzia 1-hexeno, com uma seletividade acima de 90 % na trimerização do etileno.^{1, 4, 20}

Em 1999, ocorreu a fusão com a Chevron. Assim, o sistema foi melhorado e, como consequência, melhores seletividades para 1-hexeno ocorreram. Neste caso, um catalisador de trietil hexanoato de cromo foi utilizado, em combinação com 2,5-dimetilpirrol, cloreto de dietilalumínio (DEAC) e trietilamina (TEA). Resultou-se em seletividades de 93% para 1-hexeno.^{1, 4, 18}

Em 2003, no Qatar começou a comercialização e a produção de 1-hexeno, sendo pioneiro com o primeiro processo exclusivo de trimerização do etileno com exploração comercial no mundo, com uma capacidade de produção de 47.000 t/a.^{4, 17, 18, 33}

2.2.4. Processo Sasol

No processo Sasol, são utilizados complexos de cromo (III), contendo ligantes do tipo [PNP]¹⁸ e [SNS]^{21,24} na oligomerização do etileno. Estes complexos representam o primeiro exemplo de catalisador de cromo com uma alta atividade na tetramerização do etileno^{18,19}; assim como alta seletividade para 1-octeno, acima de 68% e obtendo como principal subproduto, 1-hexeno.^{4, 19}

2.3. COMPLEXOS DE CROMO

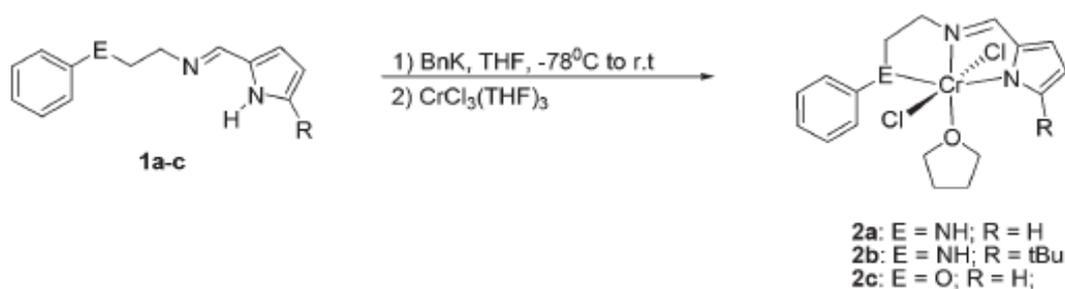
Sendo o objetivo dos processos de oligomerização do etileno empregando complexos de cromo produzir seletivamente hexeno-1 e octeno-1, diversas classes de complexos de cromo^{III} têm sido empregadas e investigadas.^{1, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 33, 34, 35} A maioria baseados em catalisadores de cromo (III), $LCrCl_3$, com ligantes (L) tridentados tais como NNN, NNO, SNS e PNP.^{21, 22, 23, 24, 25}

2.3.1. Complexos tridentados de cromo (III) contendo ligantes tridentados do tipo NNN, NNO, NNS

Casagrande Jr. et al²² publicaram recentemente o estudo de complexos de Cromo^{III} onde o centro metálico é quelado pelo pirrol-imina-amina coordenado na forma tridentada NNN e NNO. Os resultados mostraram que o complexo

denominado “**2a**” (NNN L= {2-(C₄H₃N-2'-CH=N)C₂H₄NHPh}) quando aplicado nas reações de oligomerização do etileno ativado com metilaluminoxano (MAO) como co-catalisador, produziu principalmente oligômeros (95,6 % em peso de produtos totais) e o complexo denominado “**2b**” (NNN L={5-*tert-butyl*-2-(C₄H₂N-2'-CH=N)C₂H₃NHPh}) onde a presença de um substituinte volumoso *tert*-butil na posição 5 do anel aromático do pirrol levou a obtenção de apenas 27,0 % em peso de oligômeros, frente a quantidade total de produto, empregando as mesmas condições reacionais para os dois sistemas ([Al]/[Cr] = 300, T = 80 °C, P = 20 bar, t = 15 min). No entanto, ao se elevar a razão molar de 300 para 500 equivalentes de MAO, observou-se uma mudança no sistema de polimerização, para um sistema de oligomerização no caso do complexo **2b** conduzindo a quase exclusiva produção de oligômeros com 97,6 % em peso do total de produtos. No mesmo estudo o complexo denominado “**2c**” (NNO L={2-(C₄H₃N-2'-CH=N)C₂H₄OPh}), que ao invés de um grupo fenilamina, tem um grupo fenóxi coordenado, obteve atividade mais elevada em comparação com o complexo **2a** (a síntese dos complexos é ilustrada na Figura 3).

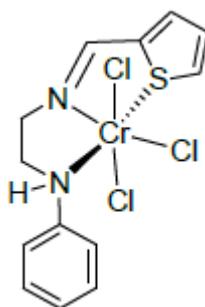
Figura 3: Síntese dos complexos de Cromo^{III} {ENN} ²²



Wang et al.² destacaram em seus estudos, precursores catalíticos do tipo NNO, sendo que nas reações de oligomerização ativadas com MAO, resultaram em elevadas atividades na ordem de $1,28 \times 10^7 \text{ h}^{-1}$ e os produtos apresentaram alta seletividade para α -olefinas (99% em massa) com distribuição de cadeia conforme Schulz-Flory. Neste estudo, concluíram que precursores catalíticos contendo ligantes com grupos doadores de elétrons, exibem maior atividade, como também, favorecem a atividade catalítica a presença de substituintes menos volumosos.

Utilizando catalisadores de Cromo, um estudo²⁶ empregando ligantes imina-tiofeno do tipo NNS, sendo que o complexo (Figura 4) apresentou FR na ordem de $7,6 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ mostrando-se ativo para oligomerização do etileno em presença de metilaluminoxano com 99,4% de oligômeros em relação a massa total de produtos, sendo os melhores resultados aplicando razão molar [Al]/[Cr] de 300 a 80 °C.

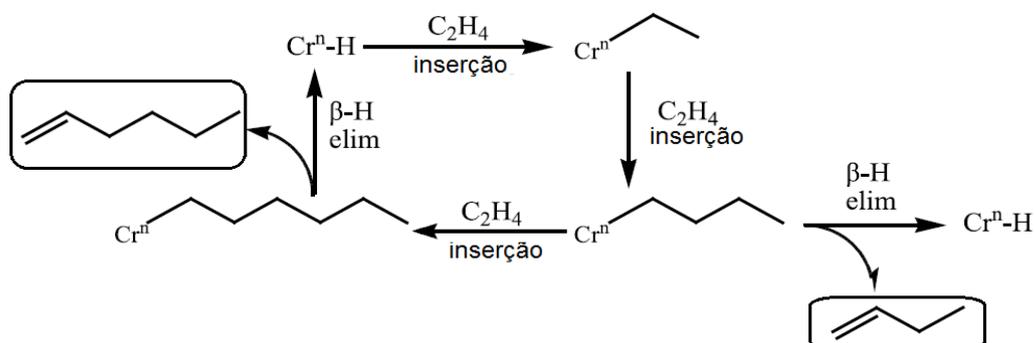
Figura 4: Complexo de Cr^{III} contendo ligantes imina-tiofeno do tipo NNS.²⁶



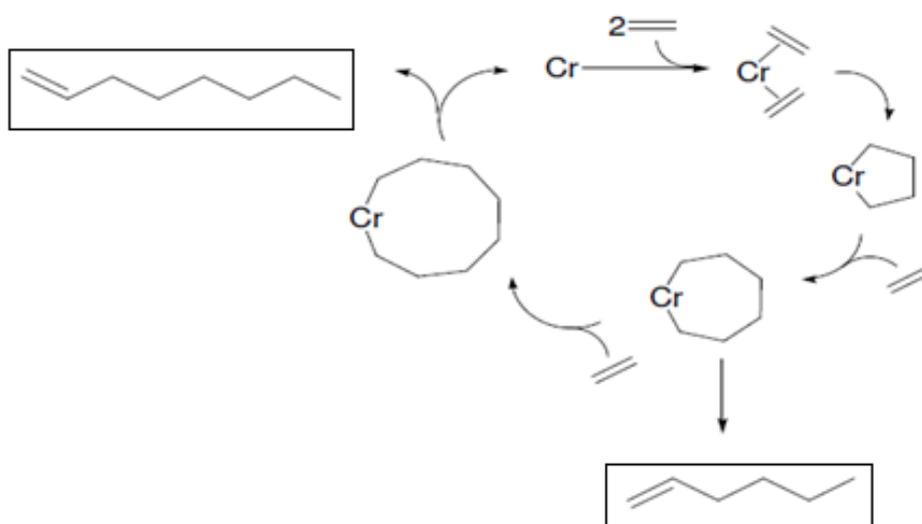
2.3.2. Mecanismo de reação

Dois principais mecanismos devem ser considerados para a oligomerização do etileno catalisada por complexos de metais de transição: o mecanismo Cossee,^{27,28,30} o qual envolve um complexo do tipo metal-hidreto como intermediário e o mecanismo metalaciclo.^{4,29,30,34}

A oligomerização não seletiva de olefinas pode indicar um mecanismo Cossee. Para esse mecanismo (Figura 5), a coordenação de moléculas de etileno ao centro metálico acontece após a ativação do co-catalisador e conseguinte inserção da olefina ao precursor metal-hidreto, coordenando novamente outra molécula de etileno para então ocorrer o deslocamento desta na outra espécie que primeiramente é formada. Finalizando com a β -eliminação de Hidrogênio regenerando a espécie ativa, metal-hidreto e originando como produto a α -olefina.^{4,27,30,31}

Figura 5: Esquema do mecanismo Cossee³¹

O mecanismo metalacilo foi proposto por Manyik²⁹ pela primeira vez, no final da década de 70, mais tarde aperfeiçoado por Briggs³² no final da década de 80, sendo o mecanismo utilizado para obtenção seletiva de hexeno-1 e octeno-1. É caracterizado pela coordenação de 2 moléculas de etileno por adição oxidativa, com formação de um metalacilo, metalacilopentano. O passo seguinte é a expansão do anel com inserção de uma nova unidade de etileno, formando então, um anel de sete membros, para então ocorrer eliminação redutiva produzindo hexeno-1 na trimerização, seguindo com a tetramerização por nova inserção de uma unidade de etileno, nova expansão do anel e formação de octeno-1 e regeneração da espécie catalítica como mostrado na Figura 6.^{4,18,19,30,34}

Figura 6: Mecanismo da trimerização e tetramerização do etileno⁴

2.4. INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES REACIONAIS

A otimização dos estudos catalíticos nas reações de oligomerização do etileno são muito importantes a fim de se alcançar melhores resultados para seletividades e atividades catalíticas, possibilitando o conhecimento sobre os fatores que influenciam as condições reacionais. Alguns parâmetros bastante estudados são as otimizações das razões molares $[Al]/[M]$, temperatura, tempo, co-catalisador e solvente.

2.4.1. Efeito da razão molar $[Al]/[Cr]$

Com o objetivo de melhorar o custo-benefício dos sistemas, estudos têm mostrado, que com o aumento da razão molar ocorre o aumento da atividade catalítica, porém até certo ponto. Este efeito foi estudado por Zhang et al³⁶ em complexos de Cromo, onde a razão foi variada de 300 a 2000 e observou-se o aumento na atividade catalítica até 1500, contudo ao aumentar a razão para 2000, ocorreu uma diminuição da atividade catalítica como também, uma diminuição na seletividade para α -olefinas. Este fato é explicado pela provável desativação das espécies cataliticamente ativas.

2.4.2. Efeito do tempo

Esse efeito é importante de ser estudado pois tem o interesse de se manter o precursor ativo em um período razoável para o propósito industrial. Estudos mostraram que atingindo um período reacional na faixa de 10 a 30 minutos, a atividade catalítica se comportou em geral, de mesma maneira. No entanto, aumentando o tempo de reação para 60 minutos, mostrou redução da frequência de rotação indicando desativação do precursor catalítico em longos períodos de tempo. Este mesmo comportamento é observado novamente, em um outro estudo, onde mostrou a diminuição da atividade em tempos ainda maiores na ordem de 50 para 150 minutos.^{2, 20, 37}

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo principal do projeto é o desenvolvimento de um processo de produção de alfa-olefinas leves (preferencialmente, alfa-olefinas na faixa de C₆ a C₁₀) através do uso de catalisadores de cromo (III) contendo ligantes tridentados para o emprego em reações de oligomerização do etileno.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar novos catalisadores de Cr(III) a partir de ligantes tridentados do tipo pirrol-imina - [N, N, O e N, N, S] ;
- Aplicar esses novos precursores catalíticos nos processos de oligo/polimerização do etileno;
- Analisar o potencial desses precursores de Cr (III) quanto as reações de oligomerização do etileno;
- Otimizar as condições de reação (razão molar [Al]/[Cr] e tempo de reação) quanto a seletividade e atividade para a produção de α -olefinas;
- Avaliar os custos de todo o processo.

4. PROPOSTA TECNOLÓGICA

Existe um apelo muito grande em relação a produção de α -olefinas lineares, assim como a grande demanda na produção de polietileno linear de baixa densidade. Ocorre que, no Brasil, essas α -olefinas não são produzidas dependendo fortemente de importação. PELBD é utilizado na indústria de embalagens plásticas flexíveis, na indústria farmacêutica, limpeza doméstica, de higiene, etc. Em uma reação de copolimerização feita industrialmente em um reator alimentado por etileno e α -olefinas, obtém-se ramificações deste polímero. Dentre essas α -olefinas, estão os co-monômeros 1-hexeno e 1-octeno utilizados na produção deste PELBD, sendo obtidos por craqueamento do petróleo ou oligomerização do etileno.³⁹

Assim, vários processos industriais visam sistemas que sejam efetivos para a produção de olefinas leves e que sejam de tempos e custos razoáveis preferencialmente sem ocorrer custos de separação nas frações produzidas.

Portanto, este trabalho tem o interesse de desenvolver e apresentar um sistema catalítico empregando precursores a base de cromo^{III} contendo ligantes pirrol-imina tridentados do tipo E^N^N (E= S, O), que seja efetivo para produzir seletivamente e com alta atividade, α -olefinas na faixa de C_4 - C_{10} otimizando as condições de reação a fim de estudar o sistema mais interessante, industrialmente, para a oligomerização do etileno.

5. METODOLOGIA

5.1. PROCEDIMENTOS GERAIS

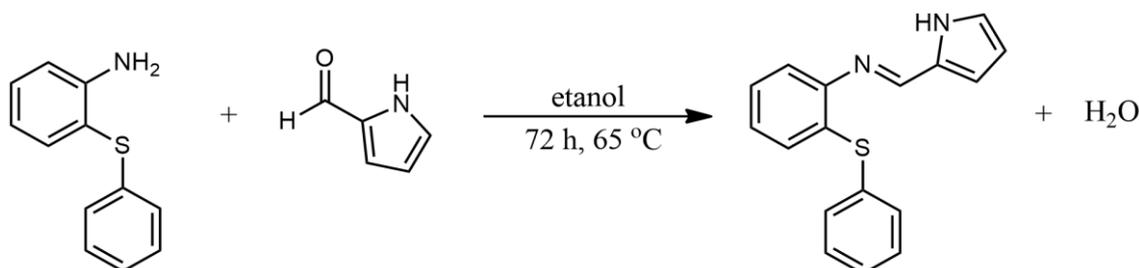
As reações envolvendo a síntese dos catalisadores foram efetuadas empregando técnicas de tubos de Schlenk, sob atmosfera de argônio seco sobre peneira molecular (3Å) e desoxigenado sobre catalisador BASF R3-11. Todas as pesagens foram efetuadas em câmara de luvas MBraun. Os solventes (etér, tolueno, tetrahidrofurano,) foram destilados na presença de sódio e benzofenona. O hidreto de potássio 60% em parafina foi lavado com hexano (3x) e seco sob vácuo antes do uso. A vidraria utilizada foi deixada em uma estufa a 120°C por 12 h e resfriados sob vácuo. Os gases tais como argônio (99,99% de pureza, fornecido pela White Martins) e etileno (grau polímero, White Martins) foram secos e desoxigenados utilizando sistemas adequados. Os pré-ligantes (L¹)H e (L²)H foram sintetizados conforme descrito na literatura.³⁰ A síntese dos precursores catalíticos foi efetuada como descrita na literatura.²² Metilaluminoxano (MAO) (Witco, 5,21 % em peso total de Al em tolueno, com aproximadamente 20% de Trimetilalumínio – TMA) foi utilizado como recebido. CrCl₃(THF)₃ foi adquirido da Aldrich e usado sem purificação. Análises dos pontos de fusão foram realizadas no equipamento Melting Point M-565, Buchi, com taxa de aquecimento de 0,5 °C/ min. As análises elementares (CHN) foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química – UFRGS e são a média de duas determinações independentes. As análises de infravermelho foram realizadas no equipamento Espectrômetro Bruker Alpha-P e Varian 640, intensidade dos picos: F- forte; m – médio, f - fraco. Espectros de RMN ¹H e ¹³C{¹H} foram obtidos em um espectrômetro Varian Inova 300 operando a 25°C. Os deslocamentos químicos são mostrados em ppm vs SiMe₄, foram determinados por referência para os picos de hidrogênio. As medidas magnéticas foram realizadas através de cooperação com o Laboratório *Catalyse et Organométalliques* da *Université de Rennes – France*.

5.2. SÍNTESE DOS PRÉ-LIGANTES PIRROL-IMINA

5.2.1. Síntese do Pré-Ligante (PhSPhNCH)₄H₃NH – (L¹)H

A um balão Schlenk com 2-feniltioanilina (0,500 g, 2,4 mmol) em 30 mL de etanol foi adicionado pirrol-2-carboxaldeído (0,236 g, 2,4 mmol). A mistura reacional foi deixada por 72 h a 65 °C sob refluxo. A evaporação do solvente resultou em um resíduo sólido, o qual foi lavado com pentano (3 × 10 mL) e seco no vácuo para render um sólido marrom claro (0,415 g, 60 %). Esse composto foi seco com sulfato de magnésio (MgSO₄) em solução de CH₂Cl₂ antes de ser usado na síntese dos complexos (Figura 7). Ponto de Fusão: 102,5 °C. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 6,30 (dd, ²J = 2,7 e 3,5 Hz, 1H, H-pirrol), 6,66 (dd, ²J = 1,1 e 3,6 Hz, 1H, H-pirrol), 6,99-7,07 (m, 4H, H-Ar + H-pirrol), 7,16-7,22 (m, 1H, H-Ar), 7,32-7,37 (m, 3H, H-Ar), 7,45-7,47 (m, 2H, H-Ar), 8,16 (s, 1H, CH=N), 9,53 (br s, 1H, NH-pirrol). RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 110,49 (CH, 4-pirrol), 116,87 (CH, 3-pirrol), 118,48 (CH, 5-pirrol), 123,52 (CH, Ar-C), 125,86 (CH, Ar-C), 127,11 (CH, Ar-C), 127,84 (CH, Ar-C), 128,87 (2CH, Ar-C), 129,35 (2CH, Ar-C), 130,82 (CH, Ar-C), 132,43 (C, 2-pirrol), 133,46 (C, Ar-C), 134,07 (C, Ar-C), 149,81 (CH, N=C-H), 149,92 (C, Ar-C). IV (ATR, cm⁻¹): 3211 (m), 3165 (f), 3049 (f), 2976 (f), 2906 (f), 2864 (f), 1614 (F), 1564 (F), 1551 (m), 1463 (m), 1438 (m), 1406 (F), 1338 (m), 1315 (m), 1302 (f), 1263 (m), 1242 (f), 1201 (F), 1130 (F), 1088 (F), 1058 (m), 1035 (F), 966 (f), 935 (f), 912 (f), 879 (F), 848 (m), 833 (m), 785 (m), 742 (F), 718 (m), 688 (F), 679 (m), 601 (F), 582 (m), 522 (m), 495 (m). Anal. Calc. para C₁₇H₁₄N₂S: C, 73,35; H, 5,07; N, 10,06. Encontrada: C, 73,05; H, 5,06; N, 10,02.

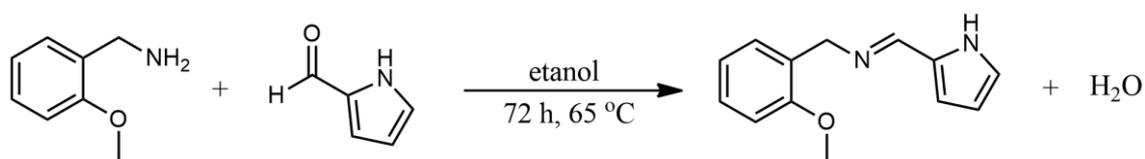
Figura 7: Síntese do pré-ligante (L¹H)



5.2.2. Síntese do Pré-Ligante 2- (PhOCH₃CH₂NCH) C₄H₃NH – (L²) H

O pré-ligante (L²)H foi preparado usando um procedimento similar ao descrito para (L¹)H, iniciando com pirrol-2-carboxaldeído (0,346 g, 3,6 mmol) e metoxibenzilamina (0,5 g, 3,6 mmol). A evaporação do solvente resultou em um resíduo sólido, o qual foi lavado com pentano (3 × 10 mL) e seco no vácuo, (L²)H resultou em um sólido marrom escuro (0,609 g, 78 %). Esse composto foi seco com sulfato de magnésio (MgSO₄) em solução de CH₂Cl₂ antes de ser usado na síntese dos complexos (Figura 8). Ponto de fusão: 62,2 °C. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 3,80 (s, 3H, CH₃), 4,73 (s, 2H, CH₂), 6,19 (t, ³J = 6,0 Hz, 1H, 4-pirrol), 6,47 (d, ²J = 3,0 Hz, 1H, 3-pirrol), 6,74 (s, 1H, 5-pirrol), 6,84-6,92 (m, 2H, Ar-H), 7,21-7,26 (m, 2H, Ar-H), 8,14 (s, 1H, CH=N). RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 55,40 (CH₃), 58,79 (CH₂), 109,58 (CH, 4-pirrol), 110,30 (CH, 3-pirrol), 114,37 (CH, Ar-C), 120,64 (CH, 5-pirrol), 122,00 (CH, Ar-C), 127,90 (C, Ar-C), 128,29 (CH, Ar-C), 129,41 (CH, Ar-C), 130,43 (C, 2-pirrol), 153,04 (CH, N=C-H), 157,22 (C, Ar-C). IV (KBr, cm⁻¹): 3424 (ombro), 3170 (f), 3123 (f), 3064 (f), 2956 (f), 2832 (f), 1639 (F), 1601 (f), 1592 (f), 1490 (m), 1460 (m), 1441 (m), 1421 (m), 1353 (m), 1315 (f), 1293 (m), 1243 (F), 1166 (f), 1139 (m), 1110 (m), 1031 (F), 975 (f), 879 (f), 838 (f), 755 (F), 739 (F), 605 (f), 503 (f). Anal. Calc. para C₁₃H₁₄N₂O: C, 72,87; H, 6,59; N, 13,07. Encontrada: C, 72,81; H, 6,68; N, 13,20.

Figura 8: Síntese do pré-ligante (L²H)



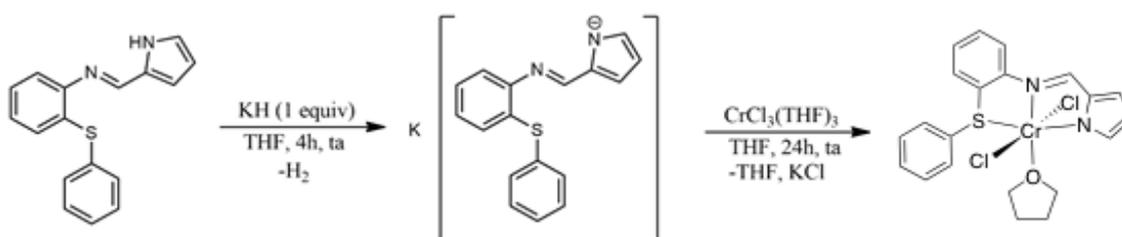
5.3. SÍNTESE DOS PRECURSORES CATALÍTICOS DE CROMO

5.3.1. [CrCl₂(L¹)(THF)]- Cr1

A uma solução do pré-ligante (L¹)H (0,1 g, 0,35 mmol) em THF (5 mL), mantida sob agitação constante e a 0 °C, foi adicionada gota a gota uma solução de KH (0,014 g, 0,35 mmol), em THF (10 mL). A solução resultante foi deixada chegar à temperatura ambiente e mantida sob agitação por 4h, e então filtrada utilizando cânula filtro. Após, a mistura resultante de coloração esverdeada foi adicionada

gota a gota durante um período de 15 minutos a uma solução de $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (0,122g, 0,35 mmol) em THF (10 mL) a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ sob constante agitação. A mistura reacional foi deixada chegar a temperatura ambiente e mantida sob agitação por 24 h. A solução resultante foi filtrada por meio de cânula-filtro, a fim de remover o subproduto, cloreto de potássio (KCl), existente como um sólido fino e, então o solvente removido sob vácuo. O produto resultante, um sólido marrom escuro, foi lavado com éter etílico (3 x 5 mL), e seco por 24 horas no vácuo (0,120 g, 70 %). Anal. Calcd. Para $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{CrN}_2\text{OS}$: C: 53,40; H: 4,48; N: 5,93. Encontrado: C: 54,03; H: 4,77; N: 6,08.

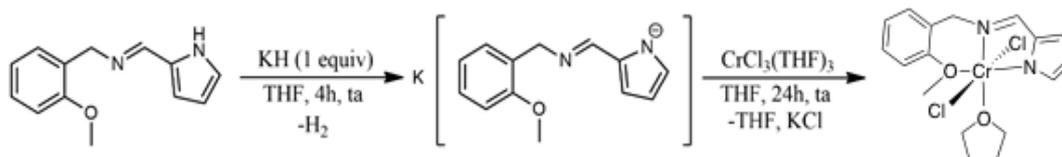
Figura 9: Síntese do complexo de cromo **Cr1**



5.3.2. $\text{CrCl}_2(\text{L}^2)$ (THF) – Cr2

O precursor catalítico $\text{CrCl}_2(\text{L}^2)(\text{THF})$ (Figura 10) foi preparado utilizando uma rota de síntese similar a descrita para o complexo **Cr1** com $\text{K}(\text{L}^2)\text{H}$ (0,235 g, 0,88 mmol) e $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (0,307g, 0,88 mmol). O produto resultante foi isolado como um sólido marrom claro (0,312g, 85 %). Anal. Calcd. para $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{CrN}_2\text{O}_2$: C: 50,01; H: 5,18; N: 6,86. Encontrado: C: 50,40; H: 5,75; N: 6,75.

Figura 10: Síntese do complexo de cromo **Cr2**



5.4. REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO

Os testes catalíticos foram realizados utilizando reator de aço tipo Parr 5500 de camisa dupla de aço inoxidável (Figura 11), equipado com agitador mecânico, controle de temperatura e contínua alimentação de etileno (reações com pressão entre 4-40 atm) com capacidade de 100 mL. O copo do reator é deixado em estufa por pelo menos 5 horas antes de realizar cada reação, para tanto, é resfriado na linha de vácuo por um período de 40 a 50 minutos. O catalisador foi pesado sob atmosfera inerte. Foram adicionadas quantidades apropriadas de co-catalisador metilaluminoxano (MAO) e o tolueno (40 mL) no reator, sendo colocado para aquecer até a temperatura de reação desejada. Com a temperatura estável, adicionou-se o catalisador solubilizado em 10 mL de tolueno no reator. O reator foi pressurizado e a pressão e agitação de 500 rpm foram mantidas constantes. Atingido o tempo de reação, o reator foi resfriado a -70°C , despressurizado, e então, seguido pela adição de 1 mL de etanol acidificado (HCl 1%). Os produtos foram analisados quantitativamente por cromatografia gasosa (GC), utilizando ciclohexano como padrão interno. Todas as reações foram realizadas em duplicata ou triplicata, de modo a minimizar as possibilidades de erro na avaliação das atividades catalíticas, podendo ser este estabelecido em $\pm 15\%$.

Figura 11: Reator Parr 5500.



5.4.1. Identificação dos Produtos de Oligomerização

Os oligômeros formados foram analisados quantitativamente por cromatografia gasosa (CG), no instrumento Agilent (Figura 12) 7890A com uma coluna capilar Petrocol HD (metilsilicone, 100 m de comprimento, 0,25 mm i.d., e espessura do filme de 0,5 μM) operando a 36 $^{\circ}\text{C}$ por 15 min e aquecimento de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 250 $^{\circ}\text{C}$, utilizando detector FID (Flame Ionization Detector) com EPC (Electronic Pneumatics Control); ciclohexano foi usado como padrão interno. As temperaturas do injetor e do detector foram fixadas em 250 $^{\circ}\text{C}$. Os produtos foram quantificados utilizando método de padrão interno, com ciclohexano como padrão. Nos testes analíticos foram identificados os produtos de oligomerização na faixa de $\text{C}_4\text{-C}_{20}$. As atividades apresentadas são expressas em frequência de rotação (mol de etileno convertido/ mol do precursor catalítico x por hora), FR, de reações em duplicata, apresentando um desvio médio de 10%. Para verificar a presença de polímeros foi adicionado à solução do tolueno com os produtos etanol acidificado (HCl 1%), sendo o polímero precipitado lavado 3x com água destilada e então com etanol.

Figura 12: Cromatógrafo a gás Agilent 7890.



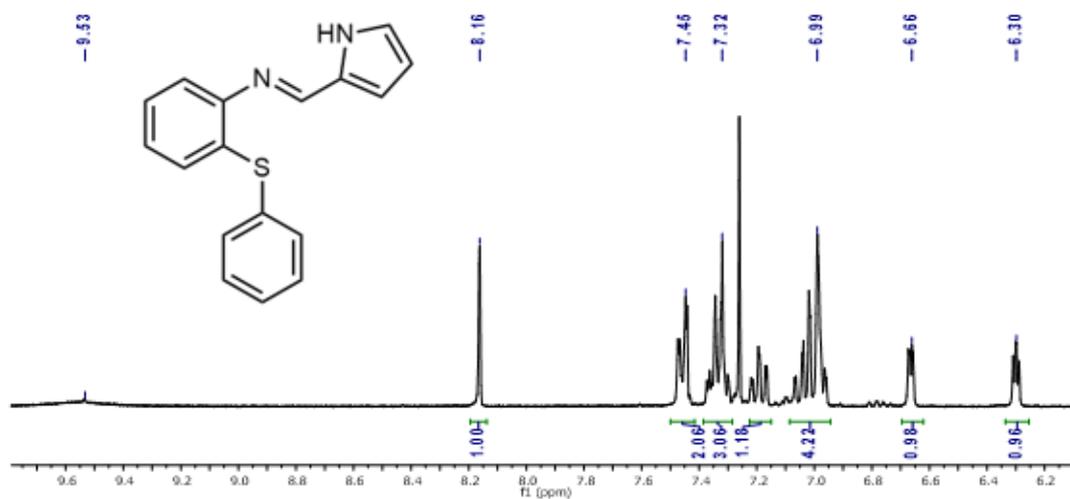
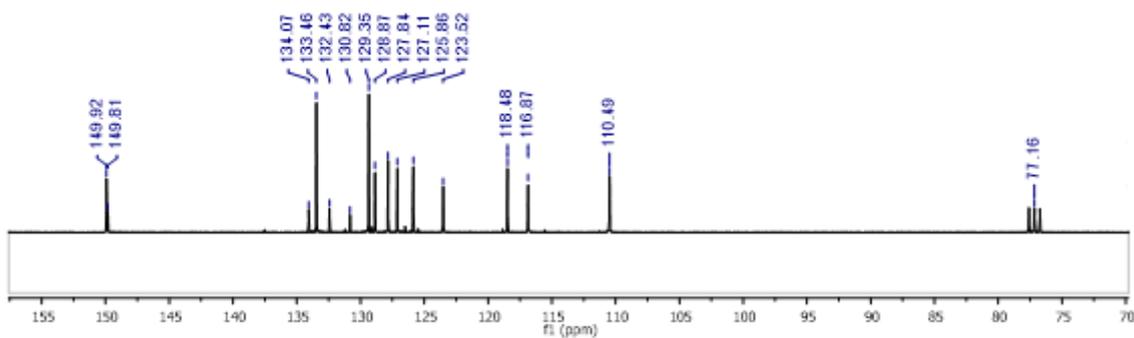
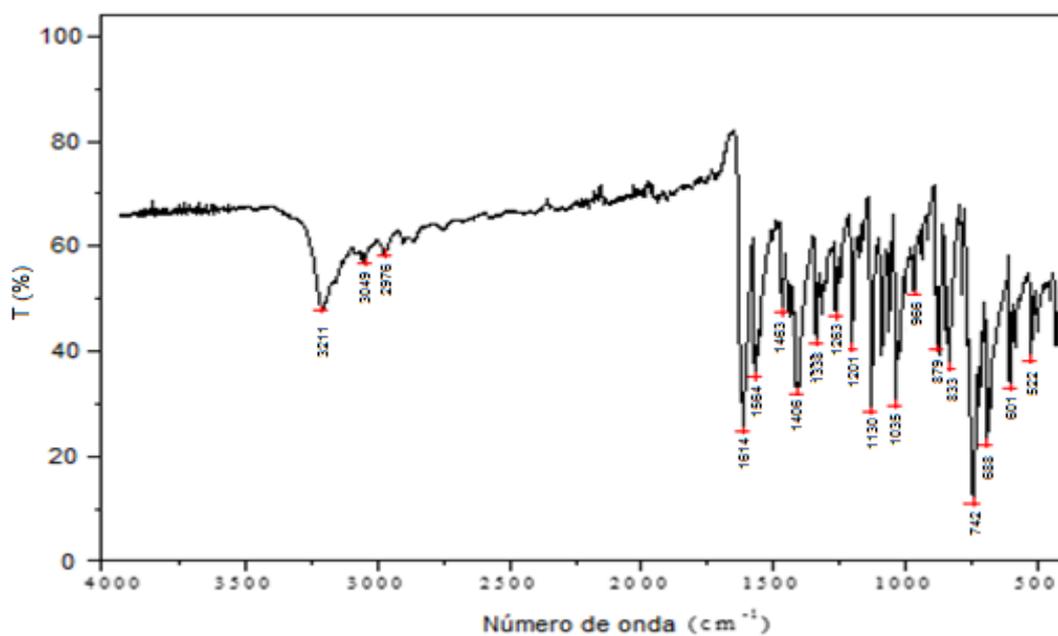
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS PRÉ-LIGANTES TRIDENTADOS PIRROL-IMINA FUNCIONALIZADOS COM GRUPO ÉTER OU TIOÉTER

A síntese dos pré-ligantes L1 e L2, foi realizada através de uma reação de condensação entre uma amina primária e um aldeído, sendo que desta reação se origina as iminas que são bases de Schiff que se caracterizam pela dupla ligação entre o carbono e o nitrogênio entre um grupamento aromático em uma extremidade e outro grupo qualquer na outra extremidade da molécula. No processo de síntese, os pré-ligantes são obtidos em uma reação utilizando etanol como solvente, na presença de calor (65°C) durante 72 horas, obtendo bons rendimentos de 60 e 78 % respectivamente.

Os pré-ligantes foram caracterizados por meio de espectroscopia de RMN ^1H , RMN $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$, espectroscopia na região do infravermelho, ponto de fusão e análise elementar.

Os resultados da análise elementar dos pré-ligantes condizem com os esperados teoricamente. Para (L¹)H, a análise dos espectros de RMN de ^1H mostraram a formação da nova ligação devido ao surgimento de um sinal em 8,16 ppm, referente ao H do grupo C=N formado, assim como é possível observar um sinal referente a presença do hidrogênio da ligação N-H, do pirrol em 9,53 ppm e os sinais de 6,30; 6,66; 6,99 ppm referentes a presença dos outros hidrogênios do pirrol e os sinais de 7,07 a 7,45 referentes a presença dos H- arilas (Figura 13). No RMN de ^{13}C é possível observar o pico decorrente da formação da nova ligação C=N em 149,92 ppm, assim como os sinais dos carbonos do pirrol em 110,49; 116,87; 118,48 e 132,43 ppm (Figura 14). A caracterização por infravermelho possibilitou a visualização dos principais grupamentos funcionais das moléculas dos pré-ligantes, em destaque os estiramentos referentes ao N-H do pirrol em 3211 cm^{-1} e à ligação C=N da imina em 1614 cm^{-1} (Figura 15).

Figura 13: Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) do pré-ligante (L^1) H.Figura 14: Espectro do RMN $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C) (L^1) H.Figura 15: Espectro de Infravermelho (KBr, cm^{-1}) do pré-ligante (L^1) H.

Para (L²)H, a análise dos espectros de RMN de ¹H mostraram a formação da nova ligação devido ao surgimento de um sinal em 8,14 ppm, referente ao H do grupo C=N formado, pode-se observar os sinais em 6,19; 6,47; 6,74 ppm referentes aos hidrogênios do pirrol, o sinal em 3,80 referente aos hidrogênios do grupamento CH₃ ligado ao oxigênio e ao sinal 4,73 ppm referente aos hidrogênios CH₂ entre o anel aromático e o nitrogênio (Figura 16). O RMN de ¹³C apresentou o sinal decorrente da formação da nova ligação C=N em 153,04 ppm indicando formação do ligante, assim como mostra os sinais referentes aos carbonos do pirrol em 109,58; 110,30; 120,64 e 130,43 ppm, o sinal do carbono do CH₂ entre o anel aromático e o nitrogênio pode ser observado em 58,79 ppm e o sinal do CH₃ ligado ao oxigênio pode ser visualizado em 55,40 ppm (Figura 17). A análise do IV possibilitou a visualização dos principais grupamentos funcionais das moléculas dos pré-ligantes em destaque o surgimento de estiramentos referentes aos grupamentos pirrol (N-H) e imino (C=N), sendo esses os mais importantes e informativos, onde para o pré-ligante (L²) H, o estiramento do N-H do pirrol pode ser observado em 3170 cm⁻¹ e um estiramento em 1639 cm⁻¹ resultante da ligação C=N (Figura 18).

Figura 16: Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, 25 °C) do pré-ligante (L²H).

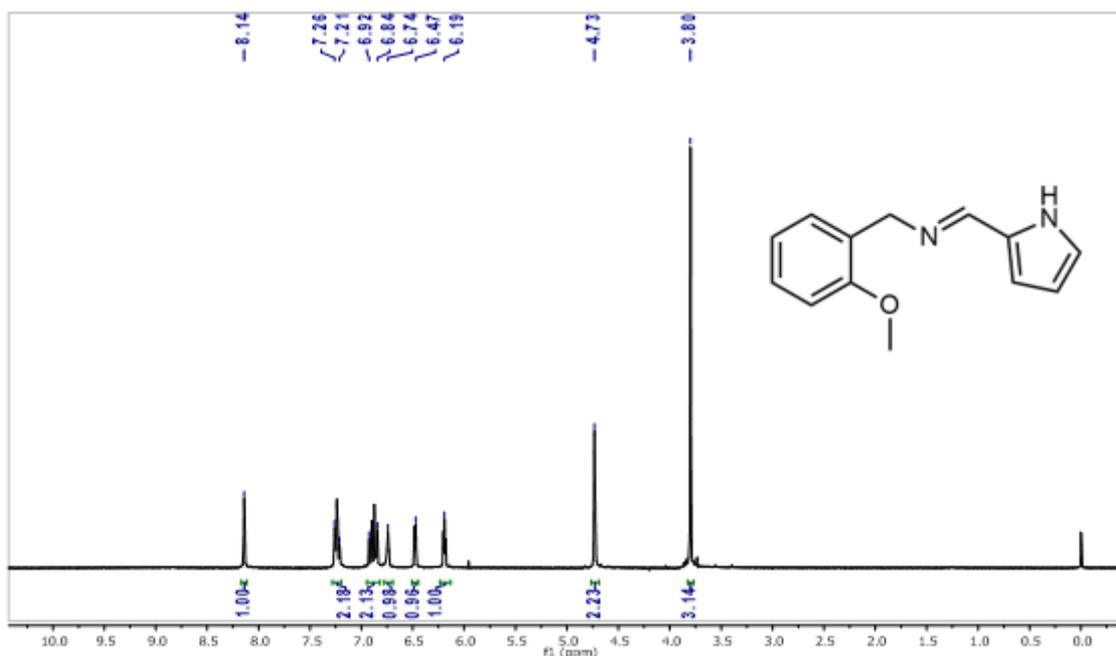


Figura 17: Espectro de RMN $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C) do pré-ligante (L^2H).

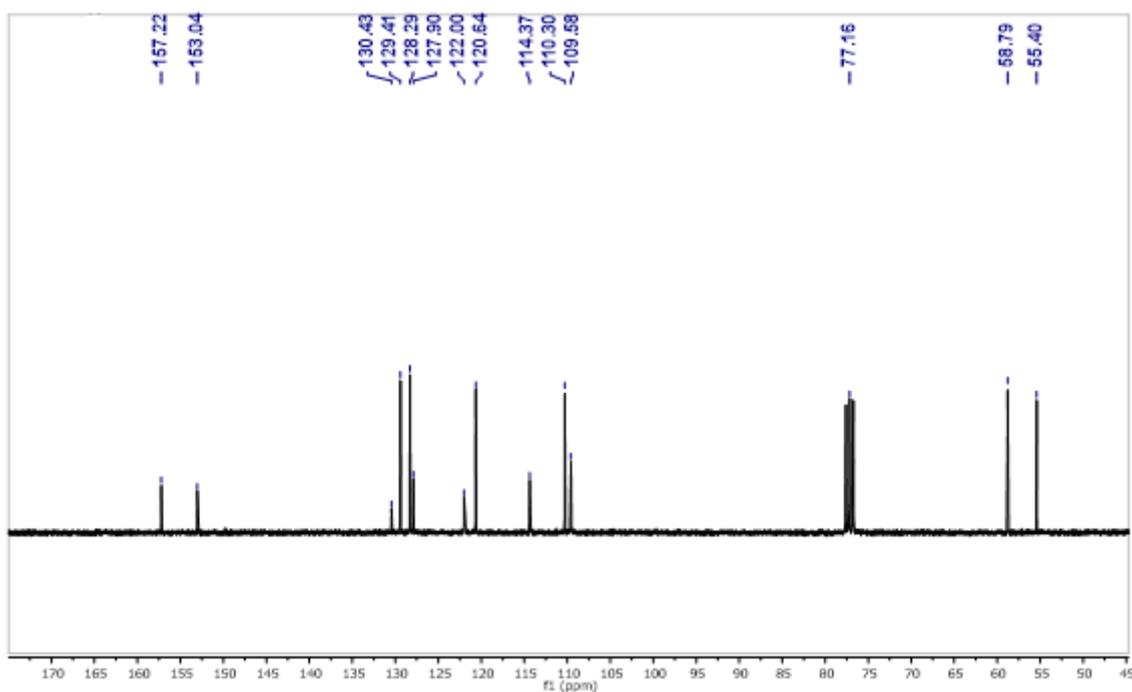
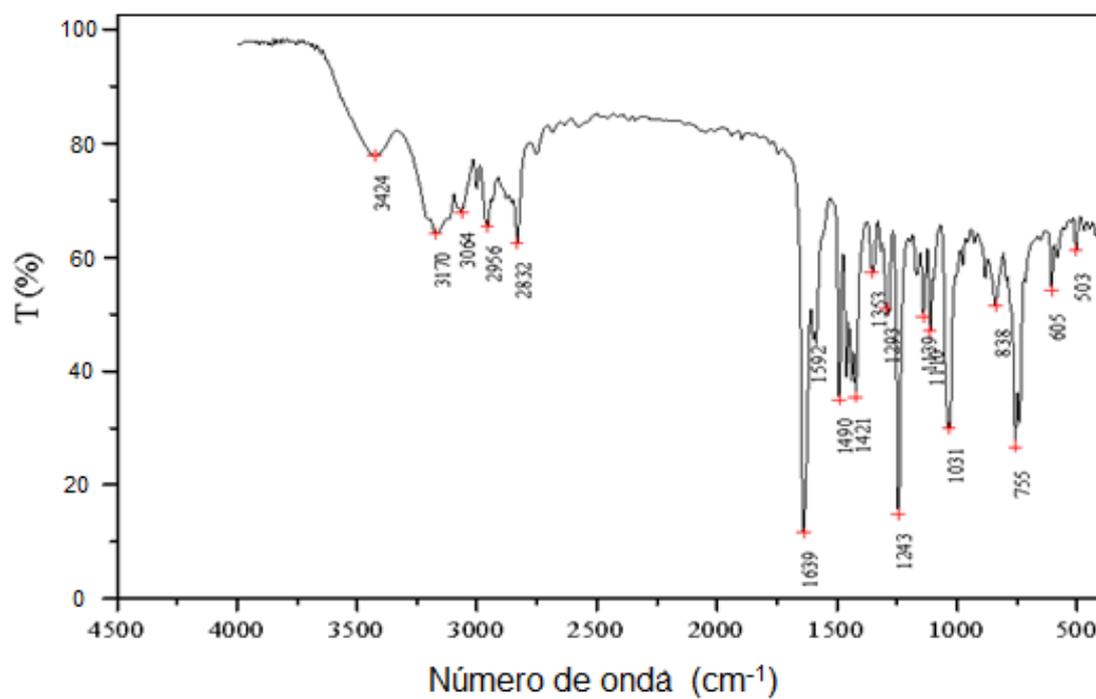


Figura 18: Espectro de Infravermelho (KBr, cm^{-1}) do pré-ligante (L^2H).



6.2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE Cr (III), CONTENDO LIGANTES TRIDENTADOS PIRROL-IMINA

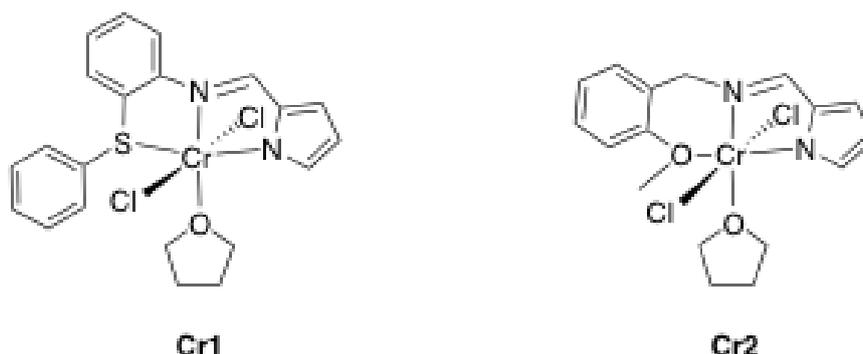
Os complexos de Cr^{III} foram sintetizados seguindo duas etapas de síntese. Na primeira ocorre a desprotonação do nitrogênio do pirrol dos pré-ligantes empregando hidreto de potássio (KH), em THF, durante 4 horas a temperatura ambiente. A mudança de cor foi um primeiro indício de formação de um novo produto. É necessário filtrar por cânula filtro para se eliminar o excesso de KH que está presente e não reagiu. Adição do aduto de cromo [CrCl₃(THF)₃] 1:1 em THF ao filtrado a -78 °C, levou a formação dos complexos **Cr1** e **Cr2** isolados como sólidos marrom avermelhado e marrom claro com rendimentos de 70 e 85 % respectivamente.

Estes complexos foram caracterizados por Análise Elementar e momento magnético. Os complexos **Cr1** e **Cr2** foram caracterizados por análise elementar de CHN, a fim de obter as percentagens mássicas de C, H e N e, assim, comparar com os valores teóricos para cada estrutura esperada. Na Tabela 1 estão apresentados os valores teóricos e experimentais para os dois complexos.

Tabela 1: Dados da Análise elementar.

Complexos	Elemento	Teórico	Experimental
C ₂₁ H ₂₁ Cl ₂ CrN ₂ OS Cr1	C	53,40	54,03
	H	4,48	4,77
	N	5,93	6,08
C ₁₇ H ₂₁ Cl ₂ CrN ₂ O ₂ Cr2	C	50,01	50,40
	H	5,18	5,75
	N	6,86	6,75

Através dos dados descritos na Tabela 1, nos quais os complexos **Cr1** e **Cr2** apresentam uma molécula de THF ocupando o sexto ponto de coordenação do átomo de cromo, é possível propor que estes compostos são monoméricos e apresentam a molécula de THF em posição *trans* com relação ao grupo imino, como apresentado na Figura 19. Nesta configuração, descarta-se a formação de espécies diméricas considerando a disposição dos ligantes cloretos os quais estão em posição *trans* um com relação ao outro.

Figura 19: Prováveis estruturas para o complexo **Cr1** e **Cr2**

Para verificar a natureza paramagnética dos complexos de **Cr1** e **Cr2**, foram realizadas medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura a campo magnético constante, no intervalo de temperatura de 5 a 300 K. O tratamento dos dados foi feito conforme literatura.³⁰

Os complexos de cromo analisados apresentam curvas de susceptibilidade magnética típicas de materiais com comportamento paramagnético, conforme as Figuras 20, 21, relacionando a susceptibilidade magnética vs Temperatura, com dependência linear do inverso da susceptibilidade magnética como função da temperatura.³⁰ Na Tabela 2 são apresentados os valores do momento magnético efetivo (μ_{eff}) a temperatura ambiente para os complexos **Cr1** e **Cr2**. Na Figura 22 a qual relaciona o μ_{eff} em função da temperatura para o complexo **Cr1** é possível observar que o momento magnético calculado é característico para complexos paramagnéticos de cromo. A temperatura ambiente, os valores do μ_{eff} dos complexos estão próximos ao valor "spin only", isto é, consistentes com complexos mononucleares e possuindo configuração eletrônica d^3 .³⁰

Tabela 2: μ_{eff} dos complexos **Cr1** e **Cr2**.

Complexos	μ_{eff}
Cr1	3,78 μ_B
Cr2	2,95 μ_B

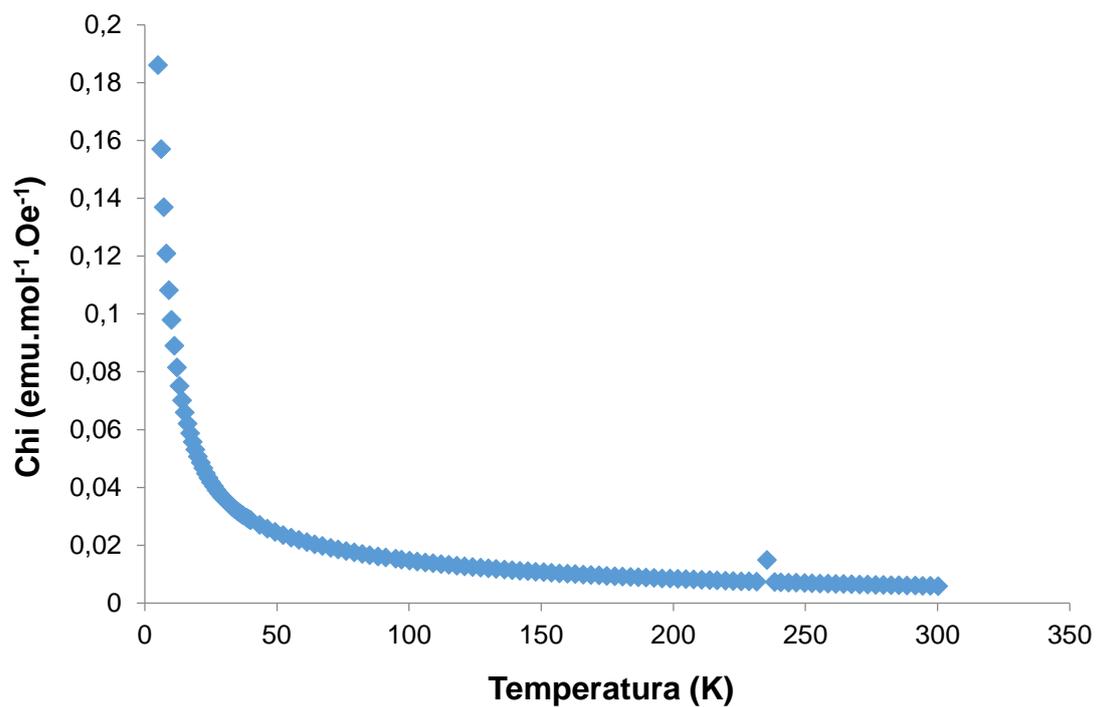
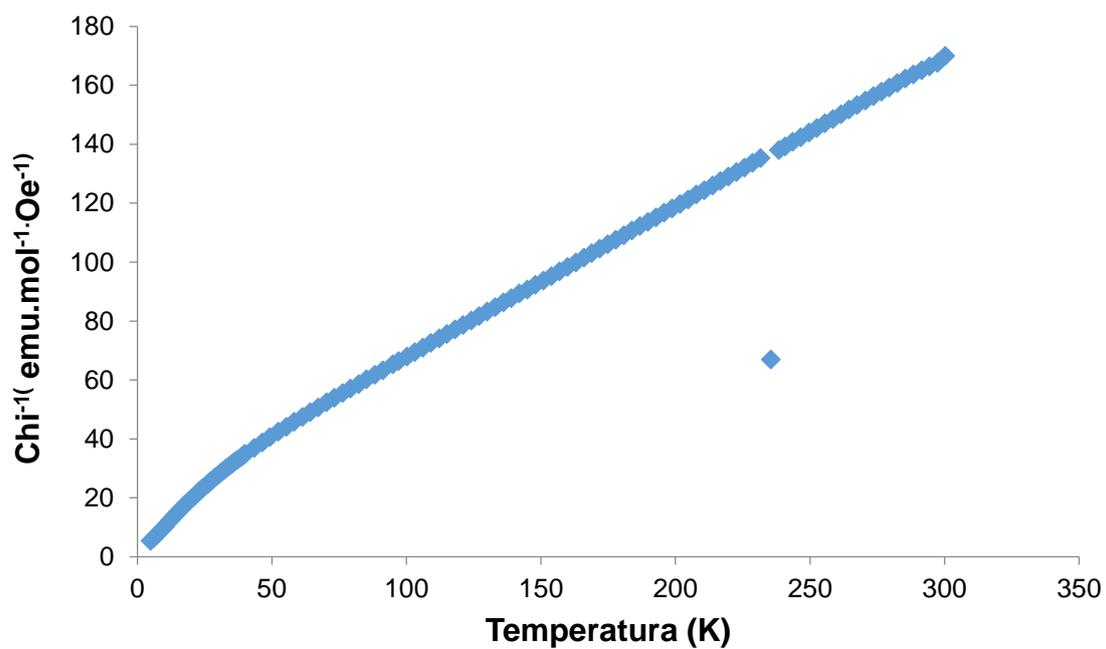
Figura 20: Susceptibilidade magnética molar vs temperatura para **Cr1**.Figura 21: Inverso da susceptibilidade magnética molar vs temperatura para **Cr1**.

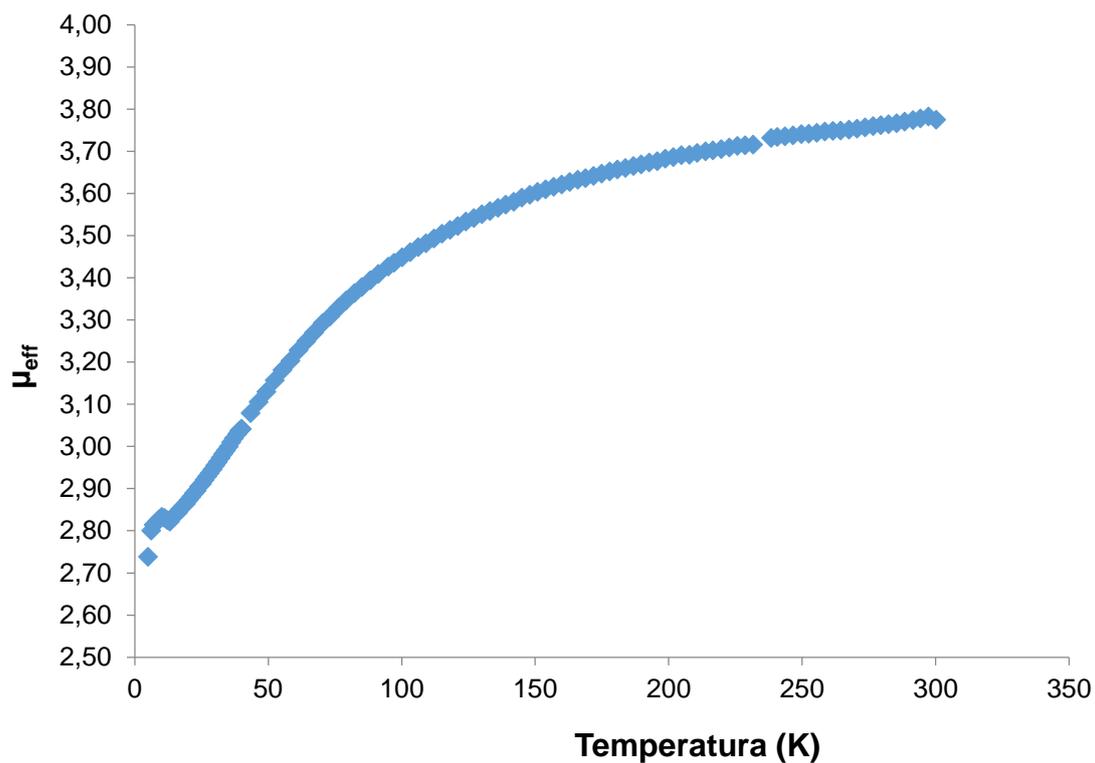
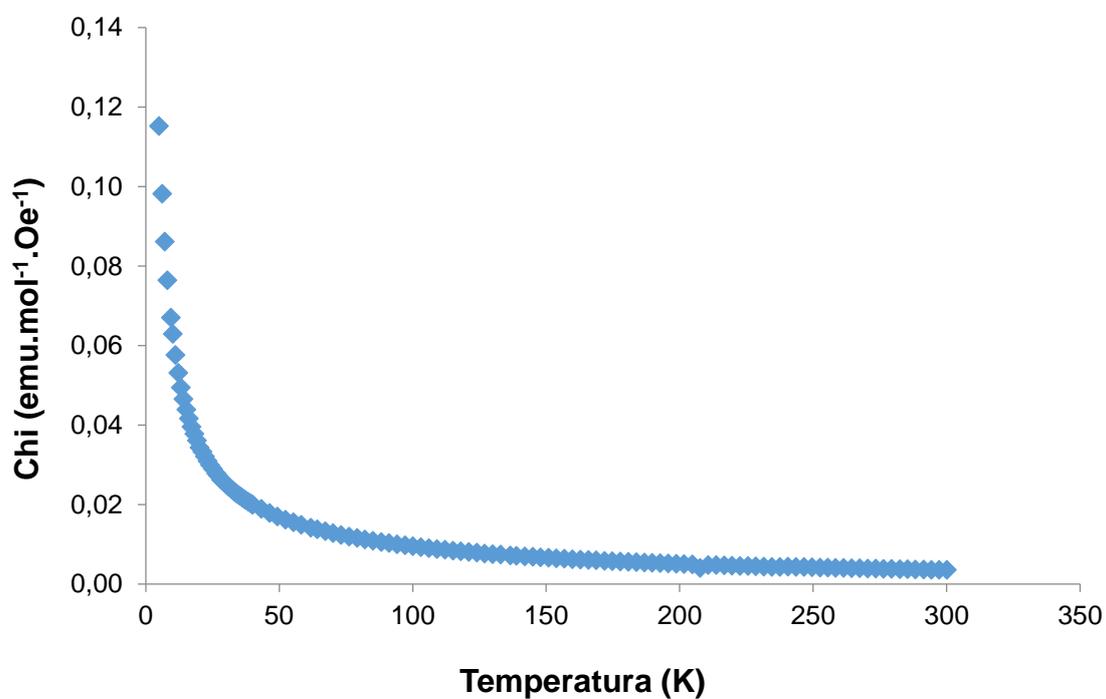
Figura 22: Momento magnético efetivo vs temperatura para **Cr1**.Figura 23: Susceptibilidade magnética molar vs temperatura para **Cr2**.

Figura 24: Inverso da susceptibilidade magnética molar vs temperatura para **Cr2**.

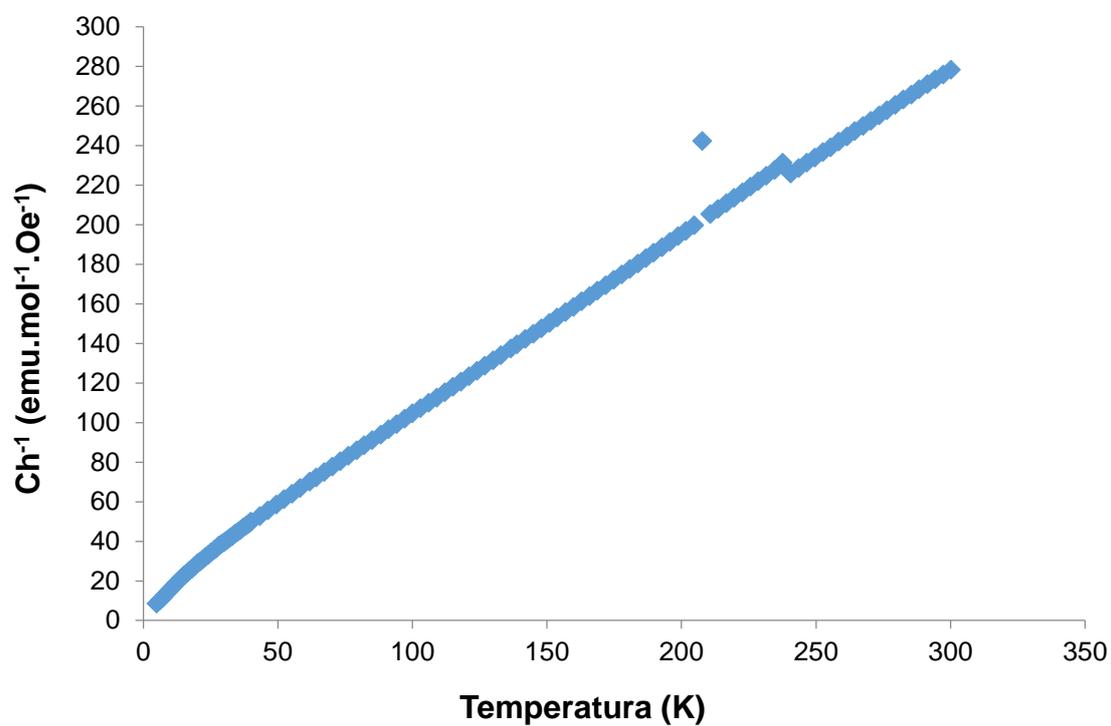
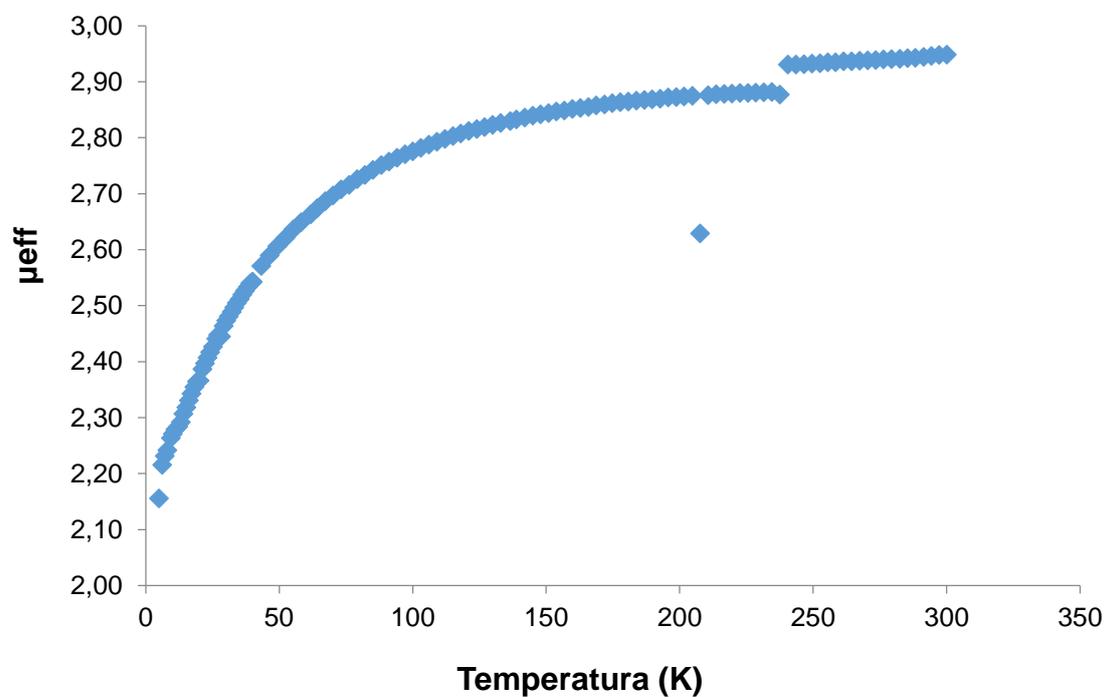


Figura 25: Momento magnético efetivo vs temperatura para **Cr2**.

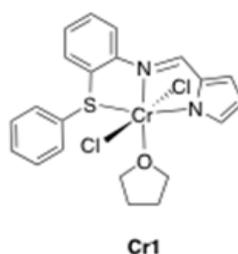


6.3. REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO

As reações foram realizadas empregando tolueno como solvente e metilaluminoxano (MAO) como co-catalisador contendo 20 % em peso de $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ (TMA), a 80 °C e 20 bar de etileno. As Tabelas 3 e 5 apresentam os resultados das reações utilizando 10 μmol de precursor catalítico em 100 mL de tolueno. Todos os experimentos foram realizados em duplicatas apresentando um erro experimental de $\pm 5 \%$.

6.3.1. Reações de polimerização do etileno empregando Cr1

Figura 26: Complexo **Cr1**



O precursor catalítico **Cr1** (Figura 26) quando ativado com metilaluminoxano mostrou produção majoritária de polímeros com 93,7 % em relação a massa total de produtos. Neste caso, **Cr1** pode ser caracterizado como um catalisador específico para produção de polímeros com atividade de 600 kg de PE/mol[Cr]·h. A fração de oligômeros produzida (6,3 %) apresentou um perfil de distribuição Schulz-Flory de C_4 a C_{12+} . Os resultados obtidos nas reações de oli- e polimerização do etileno empregando este precursor catalítico são apresentados na Tabela 3. O aumento da razão molar [Al]/[Cr] de 300 para 1000 equivalentes promove um aumento significativo na atividade catalítica (1360 kg de PE/mol[Cr]·h), entretanto não se observa nenhuma alteração com relação de porcentagem de produtos obtidos entre produção de polímero. Ao mesmo tempo, para a fração líquida, não foi observada nenhuma alteração significativa na distribuição de olefinas e α -olefinas.

Portanto, o comportamento de **Cr1** pode estar relacionado com a proteção estérea do sítio ativo exercido pela inserção de um grupo volumoso, o que dificultaria a β - eliminação de hidrogênio nos mecanismos de reações de oligomerização e, portanto, o conseqüente crescimento de cadeia.

Tabela 3: Oligomerização do etileno empregando condições iniciais para o sistema **Cr1/MAO**.^a

Ent	Cat	[Al]/[Cr]	FR. (10 ³ h ⁻¹) ^b	Distribuição de oligômeros (peso %) ^c					Massa total do produto	Olig. g (%)	PE g (%)
				C ₄ (α-C ₄) %	C ₆ (α-C ₆) %	C ₈ (α-C ₈) %	C ₁₀ (α-C ₁₀) %	C ₁₂₊ %			
1	Cr1	300	1,8	8,5 (85,0)	16,2 (93,0)	18,9 (94,0)	16,5 (95,4)	40,0	1,6	0,1 (6,3)	1,5 (93,7)
2	Cr1	1000	4,8	7,9 (89,8)	11,3 (92,8)	18,4 (72,9)	14,6 (97,9)	47,8	3,7	0,3 (8,1)	3,4 (91,9)

^a condições reacionais: catalisador= 10 μmol, tolueno= 100 mL, tempo= 15 min, temperatura= 80 °C, P (etileno) = 20 bar, ^b Mol de etileno convertido por mol de Cromo (h⁻¹) da fração líquida determinado por cromatografia gasosa. ^cC_n, porcentagem de olefina com n átomos de carbono no oligômero; α-C_n, porcentagem de alceno terminal na fração C_n como determinado por CG.

6.3.2. Caracterização dos polímeros obtidos empregando Cr1

As propriedades térmicas do produto sólido obtido na reação de polimerização do etileno pelo sistema **Cr1**/MAO ([Al]/[Cr] = 1000) foi avaliada através de medida de Calorimetria Diferencial de Exploratória (DSC). Os dados obtidos tais como temperatura de fusão (T_m) e cristalinidade são apresentados na Tabela 4 e na Figura 27. O material polimérico apresenta 4 temperaturas de fusão na faixa de 59 – 117 °C e cristalinidade de 0,70 a 2,89. Essas observações condizem com as encontradas em estudo anterior no nosso laboratório empregando sistemas tridentados pirrol-imina-amina, no qual análises de RMN de ^1H e ^{13}C do polímero revelou o produto obtido ser polietileno de baixo peso molecular.²²

Onde o grau de cristalinidade foi calculado segundo a equação:

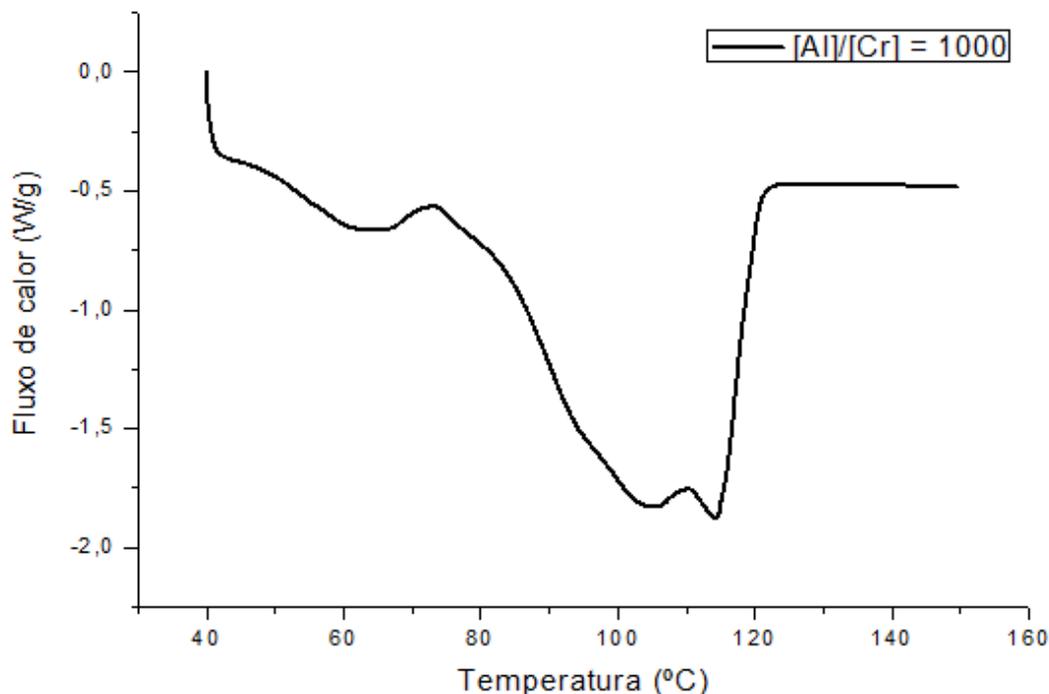
$$X_c = \Delta H_f / \Delta H_f^0 \times 100$$

Onde X_c representa o teor de cristalinidade, ΔH_f o calor de fusão da amostra (área da curva endotérmica) e ΔH_f^0 o calor de fusão de um polietileno completamente cristalino (286,6 J/g).⁴⁰

Tabela 4: Tabela temperatura de fusão (T_m) e cristalinidade (X_c) para **Cr1**/MAO

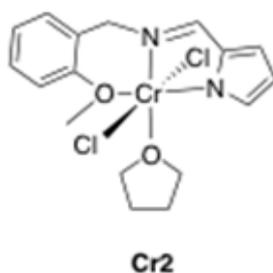
[Al]/[Cr]	T_m (°C)	ΔH (J/g)	X_c (%)
1000	59	2,010	0,70
	102	4,302	1,50
	110	4,302	1,50
	117	8,294	2,89

Figura 27: Gráfico de DSC para os produtos da reação **Cr1**/MAO com uma relação $[Al]/[Cr]$ de 1000 equiv



6.3.3. Reações de Oligomerização do etileno empregando **Cr2**

Figura 28: Complexo **Cr2**



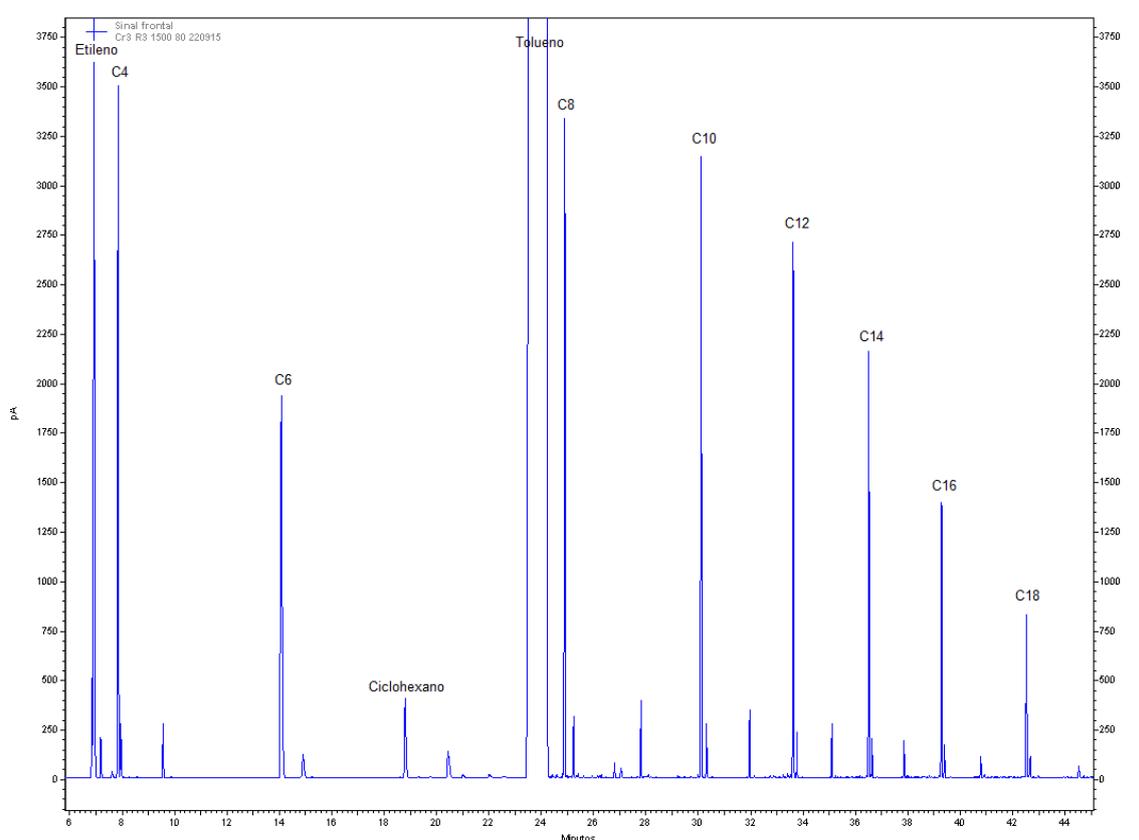
O precursor catalítico **Cr2** quando ativado com metilaluminoxano mostrou-se ativo para produção majoritária de oligômeros com 99,4% em relação a massa total de produtos. A fração de oligômeros produzida apresentou um perfil de distribuição Schulz-Flory de C_4 a C_{12+} . A Figura 29 mostra o cromatograma típico obtido da reação de oligomerização do etileno do complexo **Cr2** onde pode-se observar a distribuição das frações de C_4 a C_{12+} . Os resultados obtidos nas reações de oligomerização do etileno empregando este precursor catalítico são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Otimização das reações de Oligomerização do etileno para o sistema Cr2/MAO.^a

Ent	Cat	[Al]/[Cr]	Tempo	FR. (10 ³ h ⁻¹) ^b	Distribuição de oligômeros (peso %) ^c					Massa total do produto	Olig. g (%)	PE g (%)
					C ₄ (α-C ₄) %	C ₆ (α-C ₆) %	C ₈ (α-C ₈) %	C ₁₀ (α-C ₁₀) %	C ₁₂₊ %			
3	Cr2	300	15	25,0	20,4 (94,0)	20,5 (94,1)	18,8 (88,0)	14,5 (87,1)	25,8	1,82	1,80 (98,9)	0,02 (1,1)
4	Cr2	500	15	29,3	18,5 (93,2)	20,6 (93,9)	19,6 (87,2)	15,5 (85,1)	25,8	2,20	2,10 (95,5)	0,10 (4,5)
5	Cr2	1000	15	51,4	19,1 (94,0)	20,4 (94,5)	18,1 (93,9)	15,3 (87,1)	27,1	3,62	3,60 (99,4)	0,02 (0,6)
6	Cr2	1500	15	197,0	16,3 (92,7)	18,7 (94,6)	16,9 (93,9)	14,2 (94,3)	33,9	13,97	13,82 (98,9)	0,15 (1,1)
7	Cr2	500	5	85,2	20,3 (91,0)	21,1 (92,5)	18,3 (92,9)	14,7 (93,1)	25,6	2,14	2,00 (93,5)	0,14 (6,5)
8	Cr2	500	30	25,0	16,3 (97,2)	23,2 (97,5)	20,3 (97,3)	15,5 (97,0)	24,7	3,54	3,50 (98,8)	0,04 (1,2)
9	Cr2	500	45	20,0	17,2 (96,4)	23,3 (97,2)	20,3 (96,6)	15,7 (96,3)	23,5	4,38	4,20 (95,9)	0,18 (4,1)
10	Cr2	500	90	16,0	19,4 (96,5)	23,5 (96,9)	19,3 (96,6)	14,7 (96,6)	23,1	6,85	6,70 (97,8)	0,15 (2,2)

^a condições reacionais: catalisador= 10μmol, tolueno= 100 mL, tempo= 15 min, temperatura= 80 °C, P (etileno) = 20 bar, ^b Mol de etileno convertido por mol de Cromo (h⁻¹) da fração líquida determinado por cromatografia gasosa. ^cC_n, porcentagem de olefina com n átomos de carbono no oligômero; α-C_n, porcentagem de alceno terminal na fração C_n como determinado por CG.

Figura 29: Cromatograma da reação de oligomerização do etileno do complexo **Cr2** (80°C, 20 bar de etileno, [Al]/[Cr] = 1500, 15 min)



6.3.4. Otimização das condições reacionais empregando Cr2/MAO

O complexo **Cr2** foi selecionado para otimização das condições reacionais. Neste estudo, investigou-se a influência da razão molar [Al]/[Cr] e tempo de reação sobre a FR e seletividade do sistema. Os resultados das reações de otimização das condições reacionais utilizando **Cr2** são apresentados na Tabela 5.

6.3.5. Efeito da razão molar [Al]/[Cr]

Estudos relacionados à influência da razão molar [Al]/[Cr] foram realizados variando a razão molar [Al]/[Cr] de 300 a 1500 (Tabela 5, entradas 3-6). Como apresentado na Figura 30, os resultados mostram que a FR aumenta com o aumento da razão molar [Al]/[Cr] ($25,0 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ para $197,0 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$), sendo este resultado atribuído principalmente ao aumento do número de espécies catalíticas no reator.

A Figura 31 apresenta a relação entre a seletividade na produção de α -olefinas e a razão molar $[Al]/[Cr]$. Quanto a seletividade para produção de α -olefinas, se observa uma pequena diminuição nas quantidades das frações $C_4 - C_{10}$ obtidas. Por outro lado, a utilização de uma maior razão molar $[Al]/[Cr]$ determina uma maior quantidade de frações mais pesadas, C_{12+} , a qual varia de 25,8 (300 equiv de Al) para 33,9% (1500 equiv de Al), destacando para um aumento destas frações mais pesadas, quando se aumentou a razão molar de 1000 para 1500.

Este efeito é estudado com o objetivo de obter um melhor custo-benefício para os sistemas.

Figura 30: Relação da frequência de rotação vs variação da razão molar $[Al]/[Cr]$ para o sistema **Cr2/MAO**

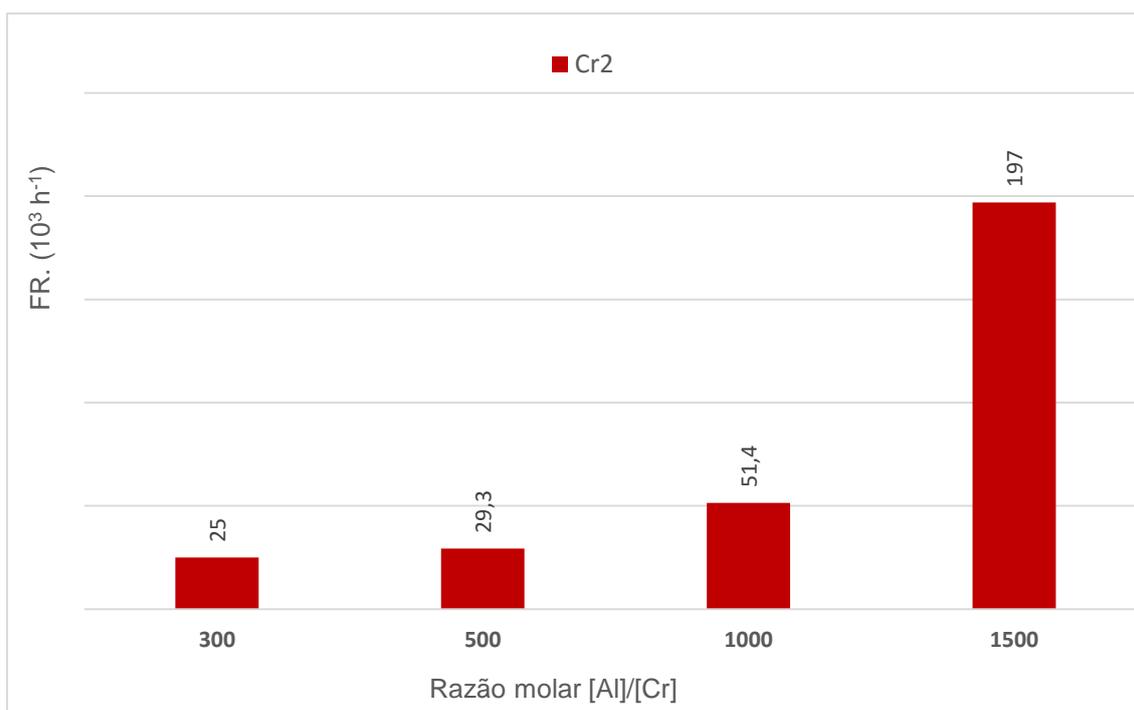
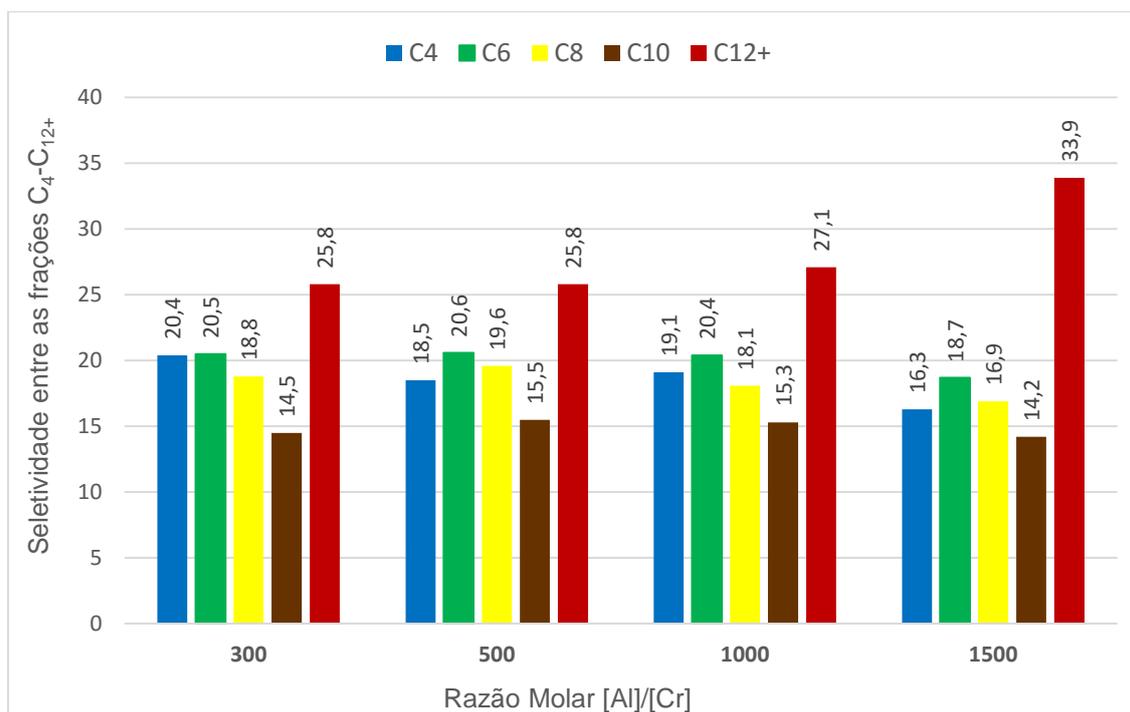


Figura 31: Relação da razão molar [Al]/[Cr] vs seletividade o sistema **Cr2**/MAO

6.3.6. Efeito do tempo de reação

A influência do tempo de reação foi estudada no intervalo de 5, 15, 30, 45 e 90 min. Observa-se que, para **Cr2**, em 5 min de reação esse precursor catalítico, se mostrou bem ativo com alta FR de $85,2 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ e com o aumento do tempo de reação observa-se uma diminuição da FR sendo que este fato pode estar associado à degradação do catalisador (Figura 32). Os estudos variando o tempo de reação mostram que este parâmetro não influencia significativamente a seletividade na produção de α -olefinas. No entanto pode-se observar que produz um pequeno aumento nas quantidades de 1-hexeno a partir de 30 min de reação (Figura 33).

Para tanto, o objetivo é manter o catalisador ativo em um prazo razoável para a sua aplicação industrial, por isso a importância deste efeito ser estudado.

Figura 32: Relação da frequência de rotação vs variação de Tempo para o sistema **Cr2/MAO**

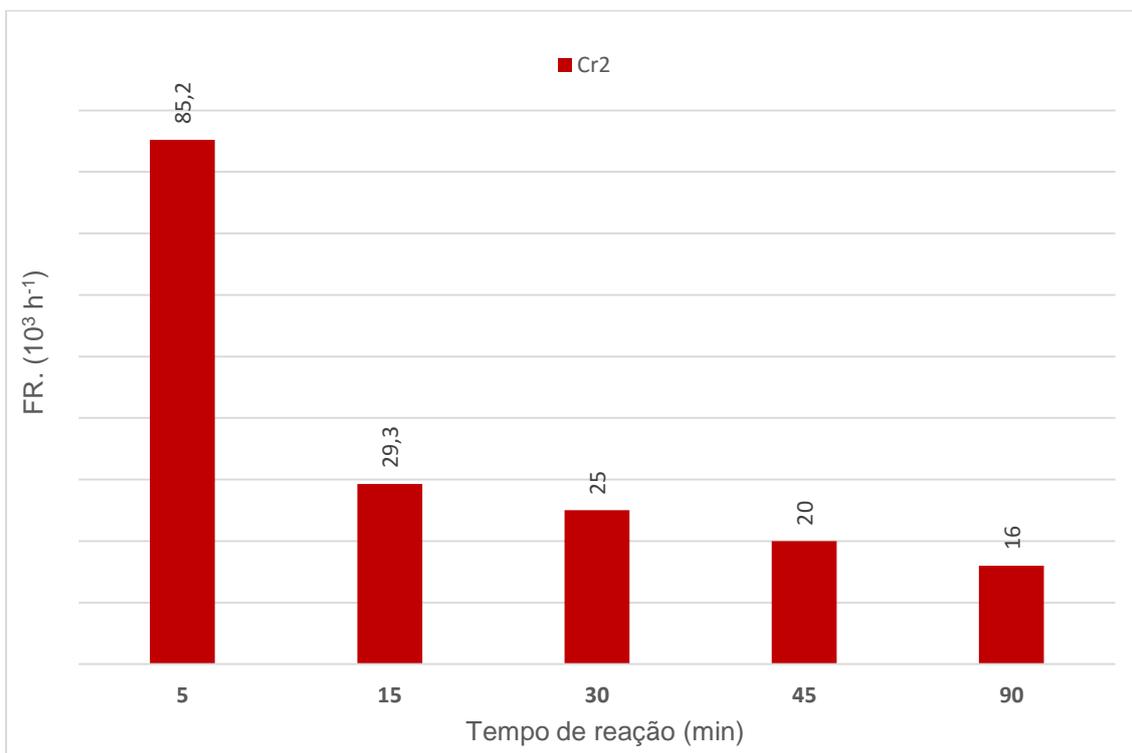
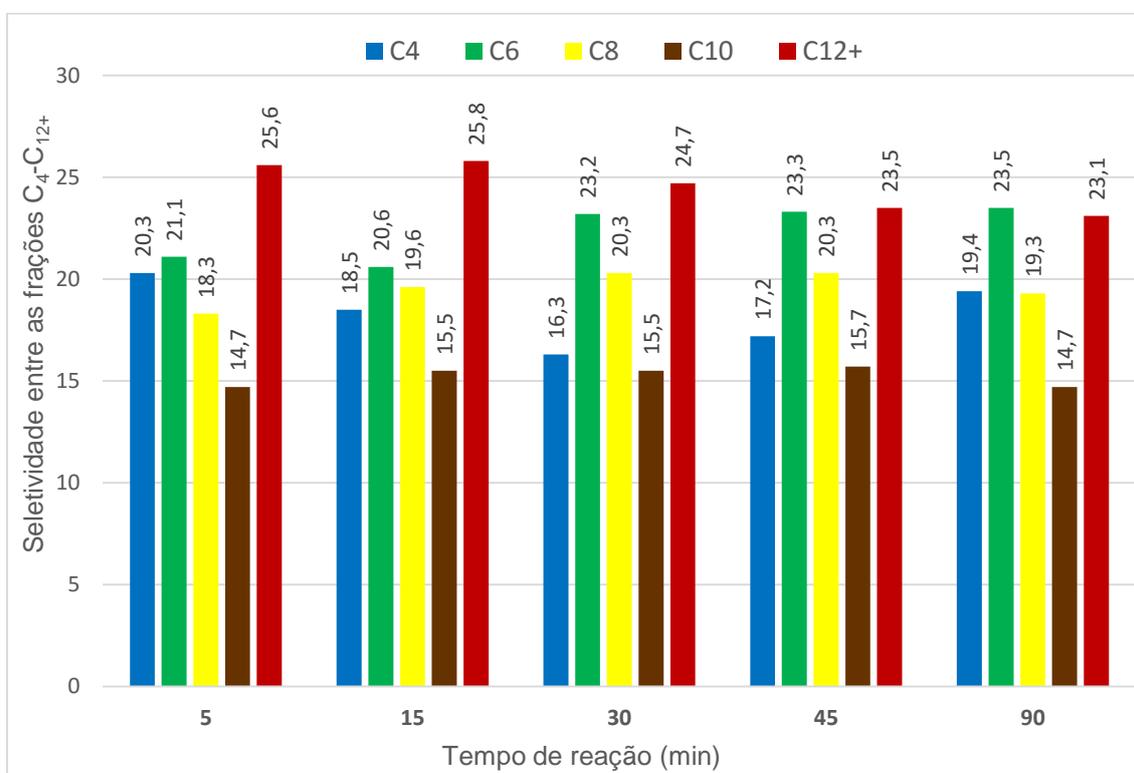
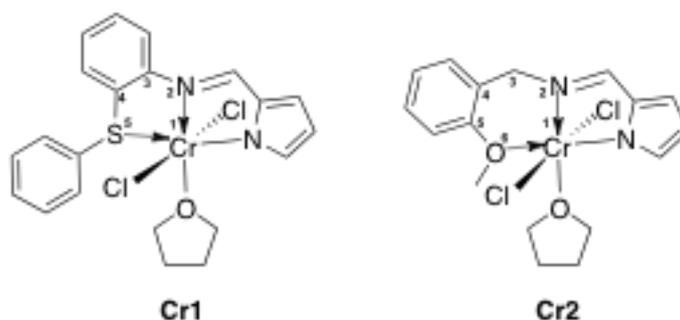


Figura 33: Relação do tempo de reação vs seletividade o sistema **Cr2/MAO**



Os resultados das reações de oligomerização utilizando **Cr1** e **Cr2** mostram que a natureza do ligante tem forte impacto sobre o desempenho catalítico destes complexos. Desta forma, **Cr1** pode ser caracterizado como um catalisador para polimerização enquanto que **Cr2** é um típico catalisador para produção de α -olefinas. A diferença no comportamento destes sistemas catalíticos pode estar associada a efeitos eletrônicos, considerando os heteroátomos S- e O- bem como os efeitos estéreos provenientes dos grupos fenila e metila ligados a estes. No entanto, não se pode descartar o efeito relacionado ao tamanho do ciclo formado. Como mostrado na Figura 34, o ligante L^1H promove a formação de um ciclo de 5 membros enquanto o L^2H gera um complexo com um ciclo de 6 membros que pode estabilizar uma maior quantidade de espécies de Cr^{1+}/Cr^{2+} as quais têm sido atribuídas como responsáveis pela produção de oligômeros.

Figura 34: Estruturas dos Complexos **Cr1** e **Cr2** indicando o tamanho do ciclo formado



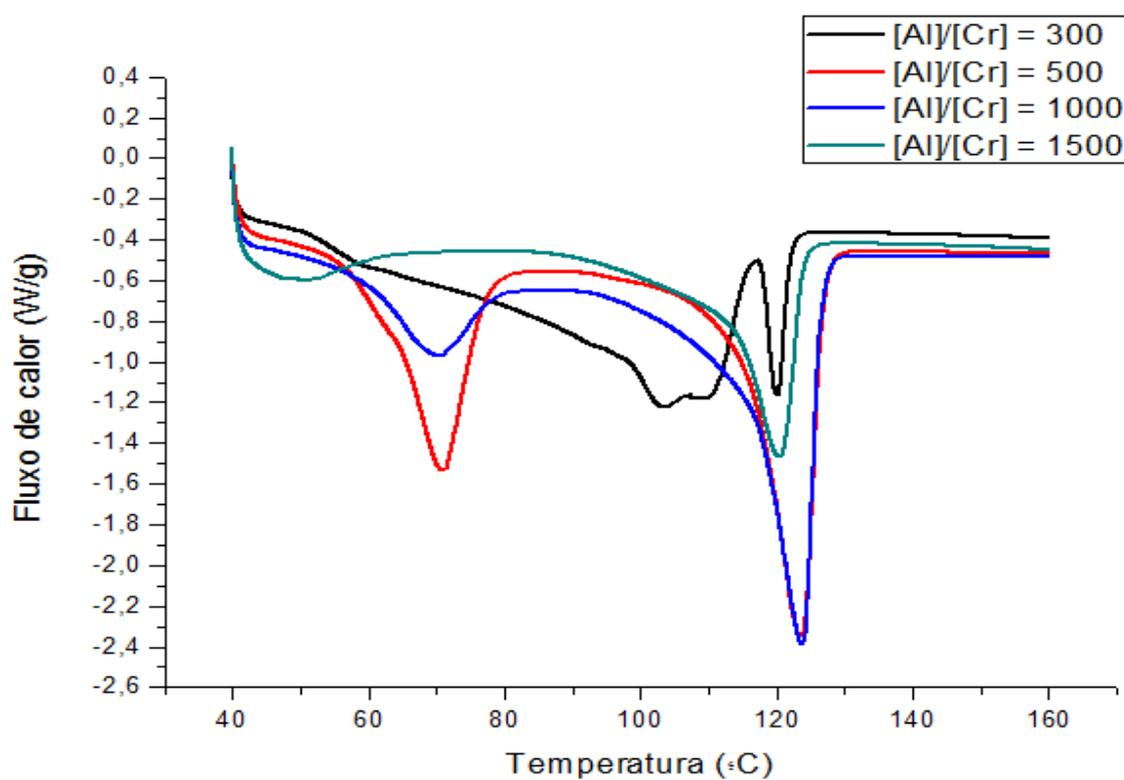
6.3.7. Caracterização dos polímeros obtidos empregando Cr2

As propriedades térmicas do produto sólido obtidas para os sistemas **Cr2/MAO** mostraram que os polímeros obtidos apresentaram, em geral, temperaturas de fusão (T_m) na faixa de 58 – 123 °C, caracterizando a formação de polietileno de baixo peso molecular e cristalinidade variando de 3,71 a 32,58% (tabela 6 e Figura 35).²²

Tabela 6: Temperatura de fusão (T_m) e cristalinidade (X_c) para **Cr2/MAO**

[Al]/[Cr]	T_m (°C)	ΔH (J/g)	X_c (%) ^a
300	120	10,65	3,71
	111	5,55	1,93
	102	3,32	1,15
	58	2,10	0,73
500	70	64,86	22,63
	123	93,10	32,48
1000	64	20,10	7,01
	123	89,88	31,36
1500	120	59,43	20,73

$$^a X_c = \Delta H_f / \Delta H_f^0 \times 100, \Delta H_f^0 = 286,6 \text{ J/g}$$

Figura 35: Gráfico de DSC para os produtos da reação **Cr2/MAO**

7. ANÁLISE DOS CUSTOS DO PROJETO

Na análise dos custos é apresentada uma aproximação dos custos necessários para a síntese de aproximadamente 0,1 g do complexo **Cr1** e aproximadamente 0,3 g do complexo **Cr2** utilizados como precursores catalíticos nas reações de oligomerização do etileno neste trabalho.

Foram avaliados os preços dos reagentes e solventes, sem serem cotados itens básicos de laboratório como Béqueres, tubos de ensaio, pipetas, água deionizada, entre outros. Assim como, não foram cotados custos de construção de linhas de atmosfera inerte (bombas de vácuo e vidrarias, cilindros de argônio, etileno, gases N₂ e H₂ e ar comprimido), reagentes utilizados para secagem de solventes, tubos Schlenk, co-catalisadores e demais materiais.

A tabela abaixo (tabela 7) apresenta os custos para a produção dos complexos de cromo (III) **Cr1** e **Cr2**, para essa análise, foram consideradas as massas obtidas e rendimentos de toda a síntese.

Tabela 7: Relação da quantidade e custos de reagentes e solventes necessários para a produção dos complexos **Cr1** e **Cr2**

Reagentes/ Solventes	Quantidade para a produção de 0,1g de Cr1 e 0,3 g de Cr2	Valores (R\$)
2-Feniltioanilina	0,500g	3,90
Metoxibenzilamina	0,500g	24,90
Hidreto de potássio	0,028g	2,00
Pirrol-2-carboxaldeído	0,500g	25,30
CrCl₃(THF)₃	0,450g	33,12
Etanol	60mL	2,32
Tetrahidrofurano	60mL	3,45
Pentano	60mL	3,84
Éter etílico	30mL	2,48
Diclorometano	20mL	0,78
Sulfato de magnésio	6g	3,88

TOTAL: 105,97

O cálculo a seguir considera a Lei n.º 4.950, de 22 de abril de 1966, que regulamenta a remuneração dos profissionais de química e estabelece a remuneração mínima obrigatória para os profissionais empregados e regidos pela CLT.³⁸

Além do mais, usa-se como base para o cálculo os seguintes:

- Salário para o profissional contratado para 6 horas diárias.
- Salário mínimo: R\$ 788,00 (considerando o ano de 2015)

$$\text{S.M.P.} = 6 \times \text{salário mínimo (nacional)}^{38}$$

$$\text{S.M.P.} = 6 \times 788,00 = 4.730,00$$

Assumindo ideais 3 semanas de trabalho para realizar as sínteses e reações de oligomerização, sabendo que o salário de um químico que trabalha 6 h diárias foi calculado no valor de R\$ 4.730,00 e calculando o custo para produzir 1 g de **Cr1** sendo R\$ 424,85 e 1 g de **Cr2** sendo R\$ 211,62, resultando em um total de R\$ 4.183,97.

Discriminando o valor para cada precursor, o valor para a produção apenas de 1 g de **Cr1** será de R\$ 3.972,35 e para 1 g de **Cr2** R\$ 3.759,12.

8. CONCLUSÃO

No presente trabalho, foram sintetizados em bons rendimentos, dois novos precursores catalíticos de cromo^{III} contendo ligantes imina-pirrol.

Nas reações de oligomerização do etileno, o complexo **Cr1**, em presença de metilaluminoxano, mostrou-se ativo para produção majoritária de polietileno obtendo 93,7% de polímeros em relação a massa total de produtos, se apresentando como um catalisador que polimeriza, fato que pode ser explicado pela inserção de um grupo volumoso dificultando a β -eliminação de hidrogênio seguindo de crescimento de cadeia. **Cr2**, por outro lado, mostrou-se ativo para produção de oligômeros com produção quase exclusiva destes e alta seletividade para α -olefinas leves, sendo **Cr2** utilizado nas reações de otimização.

Para **Cr2** os resultados mostram que a FR aumenta com o aumento da razão molar $[Al]/[Cr]$ ($25,0 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ para $197,0 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$), sendo este resultado atribuído principalmente ao aumento do número de espécies catalíticas no reator. Quanto a seletividade para produção de α -olefinas, se observa uma pequena diminuição nas quantidades das frações C_4 - C_{10} obtidas. Por outro lado, a utilização de uma maior razão molar $[Al]/[Cr]$ determina a de uma maior quantidade de frações mais pesadas C_{12+} . A influência do tempo de reação mostrou que em 5 min esse precursor catalítico, apresentou-se bem ativo com alta FR de $85,2 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ e com o aumento do tempo de reação observa-se uma diminuição da FR indicando que parte das espécies catalíticas estão desativando. Os estudos indicam que variando o tempo de reação este parâmetro não influencia significativamente a seletividade na produção de α -olefinas. No entanto, mostrou um pequeno aumento nas quantidades produzidas de 1-hexeno a partir de 30 min de reação, além da quase inexistente produção de PE quando comparado com a produção de oligômeros, em todas as reações efetuadas.

Enfim, ao se considerar o custeio do processo, **Cr2** é o complexo de maior interesse por sua quase exclusiva produção de oligômeros e maior rendimento obtido, o que diminui os custos de produção para uma escala industrial.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 TANG, S., LIU, Z., YAN, X., LI, N., CHENG, R., HE, X., LIU, B. **Kinetic studies on the pyrrole-Cr-based Chevron-Phillips ethylene trimerization catalyst system.** Applied Catalysis A.: General. V. 481, p. 39-48, jul, 2014.
- 2 WANG, D., LIU, S., ZENG, Y., SUN, W-H., REDSHAW, C. **2-Benzimidazolyl-N-phenylquinoline-8-carboxamide Chromium (III) Trichlorides: Synthesis and Application for Ethylene Oligomerization and Polymerization.** Organometallics, 30, p. 3001-3009, 2011.
- 3 FORESTIÈRE, A., OLIVIER-BOURBIGOU, H., SAUSSINE, L. **Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP**, v. 64, n. 6, p. 649-667, 2009.
- 4 SANTOS, A.H.D.P. **Catalisadores de Cr (III) contendo ligantes com heteroátomo seletivos para produção de alfa-olefinas: Síntese, Caracterização e Atividade Catalítica.** 2008. 77f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- 5 SKUPINSKA, J.; Chem. Ver. 1991, 91, 613.
- 6 MILANI, M.A. **Obtenção de PELBD através da copolimerização de eteno com α -olefinas produzidas in-situ.** 2010. 81f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- 7 McGUINNESS, D. S.; WASSERSCHIED, P.; KEIM, W.; MORGAN, D.; DIXON, J. T.; **Organometallics.** 2005, 24, 552.
- 8 ZIEGLER, K.; HOLZKAMP, E.; BREIL, H.; MARTIN, H.; **Angew. Chem.** 1955, 67, 541.
- 9 NATTA, G.; **J. Polym. Sci.** 1955, 16, 143.
- 10 WEISSERMEL, K.; ARPE, H. J.; WILEY, **J. & Sons; Industrial Organic Chemistry**, 3rd 1997.

- 11 MOL, J. C. **Industrial applications of olefin metathesis.** *Journal of Molecular Catalysis*. 2004. 39–45.
- 12 KEIM, W. **Oligomerization of Ethylene to α -Olefins: Discovery and Development of the Shell Higher Olefin Process (SHOP).** *Angew. Chem.* 2013, 52: 12492–12496.
- 13 BRYAN, R.; HAROLD, W.; **The SHOP process: An example of industrial creativity.** *J. Chem.* 1988. Ed. 65 (7): 605.
- 14 MELLO, A.C.E. **Obtenção de alfa-olefinas em reações de oligomerização do eteno utilizando complexos de níquel em meio homogêneo e bifásico.** 2005. 75 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- 15 LAPPIN, G.R., NEMEC, L.H., SAUER, J.D., WAGNER, J.D. **Higher Olefins.** *Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley & Sons, Inc., 2005.
- 16 ROSSETTO, E., **Oligomerização de olefinas leves catalisada por complexos contendo ligantes beta-diimina heterogeneizados em sílica.** 2011. 96 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, mar, 2011.
- 17 DIXON, J.T., GREEN, M.J., HESS, F.M., MORGAN, D.H. **Advances in selective ethylene trimerization – a critical overview.** *Journal of Organometallic Chemistry*, 689, p. 3641-3668, 2004.
- 18 VAN LEEUWEN, P.W.N.M., CLÉMENT, N.D., TSCHAN, M.J.L. **New processes for the selective production of 1-octene.** *Coordination Chemistry Reviews*, 255, p. 1499-1517, 2011.
- 19 WASS, D.F. **Chromium-catalysed ethene trimerisation and tetramerisation – breaking the rules in olefin oligomerization.** *Dalton Transactions*. P. 816-819, 2007.

- 20 YANG, Y., LIU, Z., CHENG, R., HE, X., LIU, B. **Mechanistic DFT Study on Ethylene Trimerization of Chromium Catalysts Supported by a Versatile Pyrrole Ligand System.** *Organometallics*, 33, p. 2599-2607, 2014.
- 21 ALBAHILY, K., SHAIKH, Y., AHMED, Z., KOROBKOV, I., GAMBAROTTA, S., DUCHATEAU, R. **Isolation of a Self-Activating Ethylene Trimerization Catalyst of a Cr-SNS system.** *Organometallics*, 30, p. 4159-4164, 2011.
- 22 PINHEIRO, A.C.; ROISNEL, T.; KIRILLOV, E.; CARPENTIER, J-F.; CASAGRANDE, O.L.Jr. **Ethylene oligomerization promoted by chromium complexes bearing pyrrolide-imine-amine/ether tridentate ligands.** *Dalton Trans.*, 2015,44, 16073-16080
- 23 ZHANG, W., SUN, W., ZHANG, S., HOU, J., WEDEKING, K., SCHULTZ, S., FRÖHLICH, R., SONG, H. **Synthesis, Characterization, and Ethylene Oligomerization and Polymerization of [2,6-Bis(2-benzimidazolyl)pyridyl] chromium chlorides.** *Organometallics*, 25, p. 1961-1969, 2006.
- 24 ALBAHILY, K., GAMBAROTTA, S., DUCHATEAU, R. **Ethylene oligomerization promoted by a silylated-SNS Chromium System.** *Organometallics*, 30, p. 4655-4664, 2011.
- 25 TOMOV, A. K.; CHIRINOS, J.J.; LONG, R. J.; GIBSON, V. C.; ELSEGOOD, M. R. J.; *J. Am. Chem. Soc.* 2006. 128, 7704.
- 26 FERREIRA Jr, J. **Catalisadores de cromo contendo ligantes do tipo imina-tiofeno aplicados a produção de α -olefinas lineares.** 2014. 96f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.
- 27 COSSEE, P. *J. Catal.* 1964, 3, 80.
- 28 LIU, S., PATTACINI, R., BRAUNSTEIN, P. **Reactions between an Ethylene Oligomerization Chromium (III) Precatalyst and Aluminum-**

- Based Activators: Alkyl and Cationic Complexes with a Tridentate NPN Ligand. *Organometallics*, 30, p. 3549-3558, 2011.**
- 29 MANYIC, R. M.; WALKER, W. E.; WILSON, T. P. J. *Catal.* 1977, 47, 197.
- 30 PINHEIRO, A. C. **Sistemas catalíticos baseados nos grupos IV, VI e X contendo ligantes nitrogenados bi- e tridentados: Aplicação em reações de oligo- e polimerização do etileno.** 2015. 220f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.
- 31 AGAPIE, T., LABINGER, J.A., BERCAW, J.E. **Mechanistic Studies of Olefin and Alkyne Trimerization with Chromium Catalysts: Deuterium Labeling and Studies of Regiochemistry using a model Chromacyclopentane Complex.** *Journal of the American Chemical Society*, 129, p. 14281-14295, 2007.
- 32 BRIGGS, J.R.; *J. Chem. Soc., Chem Commun.* 1989, II, 674.
- 33 JEON, J. Y.; PARK, D. S.; LEE, D. H.; EO, S. C.; PARK, S. Y.; JEONG, M. S.; KANG, Y. Y.; JUNSEONG LEE, J.; LEE, B. Y. **A chromium precursor for the Phillips ethylene trimerization catalyst: (2-ethylhexanoate)₂CrOH.** *Dalton Trans.*, 2015,44, 11004-11012.
- 34 MONILLAS, W. H.; YOUNG, J. F.; YAP, G. P. A.; THEOPOLD, K. H. **A well-defined model system for the chromium-catalyzed selective oligomerization of ethylene.** *Dalton Trans.*, 2013, 42, 9198-9210.
- 35 HÄRZSCHEL, S.; KÜHN, F. E.; WÖHL, A.; MÜLLER, W.; AL-HAZMI, M. H.; ALQAHTANI, A. M.; MÜLLER, B. H.; PEULECKE, N.; ROSENTHAL, U. **Comparative study of new chromium-based catalysts for the selective tri- and tetramerization of ethylene.** *Catal. Sci. Technol.*, 2015, 5, 1678-1682.
- 36 ZHANG, S.; JIE, S.; SHI, Q.; SUN, W.; *J. Mol. Catal.* 2007, 276, 174.

- 37 GAO, R., LIANG, T., WANG, F., SUN, W-H. Chromium (III) complexes bearing 2-benzoxazolyl-6-arylimino-pyridines: Synthesis and their ethylene reactivity. *Journal of Organometallic Chemistry*, 694, p. 3701-3707, 2009.
- 38 <http://www.sinquirs.org.br/salariominimoprofissional.html>/acessado no dia 02/11/2015.
- 39 TORRES, E.M.M. A evolução da indústria petroquímica brasileira. *Química Nova*, v20, 1997.
- 40 G. Bodor. *Structural Investigation of Polymer*, Ellis Horwood Series in Polymer Science and Technology, 1991.