



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA



# **Copolimerização de eteno e $\alpha$ -olefinas sintetizadas *in situ***

*Autor: Liege Oliveira Biesuz*

*Orientador: Michèle Oberson de Souza*

*Nilson Romeu Marcílio*

Porto Alegre, dezembro de 14

## Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iv
Resumo	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	vii
Lista de Símbolos	viii
Lista de Abreviaturas e Siglas	ix
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Fundamentação teórica	3
2.1.1 Reações de polimerização	3
2.1.2 Cristalinidade	3
2.1.3 Polietileno	4
2.2 Catalisadores utilizados para a obtenção de polietilenos	6
2.3 Sistemas <i>in situ</i> para a produção de PELBD	8
3 Materiais e Métodos	10
3.1 Materiais utilizados	10
3.2 Síntese do ligante e complexo	10
3.2.1 Síntese do aduto (THF) <sub>1,5</sub> CoCl <sub>2</sub>	10
3.2.1.1 Desidratação de hidratos de haletos metálicos	10
3.2.1.2 Síntese do aduto	11
3.2.2 Síntese do ligante	11
3.2.3 Síntese do complexo	12
3.3 Equipamentos e condições de análise	12
3.3.1 Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (IV)	12
3.3.2 Cromatografia em fase gasosa (CG)	13
3.3.3 Ressonância magnética nuclear do <sup>13</sup> C (RMN <sup>13</sup> C)	13
3.3.4 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	13
3.4 Testes Catalíticos	14
3.5 Planejamento de experimentos	15
4 Resultados e Discussão	16
4.1 Caracterização do ligante e complexo	16
4.2 Testes Catalíticos	16
4.2.1 Análise estatística dos resultados de produtividade	19
4.2.2 Análises de cromatografia gasosa	20
4.3 Caracterização das resinas	21
4.3.1 Análises de ressonância magnética nuclear	21
4.3.2 Análises de calorimetria diferencial de varredura	24
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	26
6 Referências	27

---

7	Anexos	30
7.1	Taticidade	30
7.2	Cromatografia de permeabilidade em gel (GPC)	30

## Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à minha orientadora, Professora Michèle Oberson de Souza, pela oportunidade, disponibilidade e paciência, por estar sempre presente e preocupada, não apenas com o andamento do trabalho, mas comigo de uma forma geral. Sua orientação, seus conselhos e sua amizade foram primordiais para minha formação enquanto engenheira e enquanto pessoa.

Aos colegas do Laboratório de Reatividade e Catálise, simplesmente por estarem lá, apoiando, tirando dúvidas, sendo companheiros no sentido mais bonito da palavra. Em especial ao Edson, pelos sábados no Vale, à Fernanda Melo e ao Cristiano pela sempre disposição em ajudar em qualquer coisa que necessário e ao Eduardo, por emprestar vidrarias, reagentes, reator e os olhos, sempre que eu perdia algo dentro do laboratório.

Aos professores Gregório, Alexandre, Kátia e Emilse pelos ensaios e questionamentos, sempre bem vindos em um ambiente de ensino. À professora Elisa pelo bom humor e conselhos, e pelo auxílio em toda parte estatística deste trabalho. Ao professor Nilo pela pronta resposta para todo e qualquer questionamento, sempre com bom humor.

Ao Eduardo Birnfeld, à Fabiana Grosser e à Joyce Martins, pela realização das diversas análises essenciais a este trabalho.

Aos professores e funcionários do DEQUI, obrigada por todo conhecimento transmitido e todo auxílio prestado.

Aos amigos somados ao longo dos últimos seis anos, muito obrigada pelo companheirismo, pelas horas de estudo e de festa. Mais do que colegas ou amigos, vocês são família. Aos meus amigos de longa data, obrigada pela amizade e por entender de ausências, saudades e importância. Ao Ricardo, obrigada por tornar os últimos meses mais leves, por adicionar cor aos meus dias e motivos ao meu sorriso.

Por ultimo, mas não menos importante, agradeço aos meus pais, por incentivarem e me proporcionarem a minha formação, por serem base e sustentação do que sou. A eles e a minha irmã, sou grata pela confiança, pelo entendimento, pela capacidade de amar e o amor em suas mais variadas formas.

Em memória ao Professor Dr. Roberto Fernando de Souza. Um excelente professor, orientador e amigo, que fez muita diferença na minha formação e faz muita falta para todos aqueles que tiveram o prazer de o conhecer.

## Resumo

O polietileno linear de baixa densidade (PELBD) é um polímero de eteno com ramificações curtas, geradas pela copolimerização com olefinas leves como o buteno, hexeno e octeno. Suas propriedades mecânicas, reológicas e ópticas intermediárias entre o polietileno linear de alta e baixa densidade têm tornando o PELBD uma das resinas termoplásticas mais produzidas no mundo. A produção de PELBD ocorre industrialmente através de reações de copolimerização, onde geralmente se utiliza um catalisador e duas olefinas. Este trabalho tem como objetivo propor uma rota alternativa para a produção de PELBD, que consiste em um catalisador que oligomeriza e polimeriza o eteno, simultaneamente.

O sistema utilizado emprega um complexo da família bis(imino)piridina de cobalto, com ligantes arila bissubstituídos por flúor e trifluormetil, combinados com o alquil-alumínio metilaluminoxano (MAO), já reportado na literatura. Foram analisadas a influência da temperatura, pressão e relação co-catalisador/catalisador (Al/Co) na produtividade do sistema e a natureza do polímero obtido. O conjunto de resultados foi analisado através do método estatístico, e um modelo empírico relacionando temperatura, pressão e relação co-catalisador/catalisador foi proposto. Análises do meio reacional indicam a formação de  $\alpha$ -olefinas, identificadas por cromatografia gasosa através da técnica de injeção de padrões cromatográficos. O material polimérico sintetizado foi analisado por Ressonância magnética nuclear do  $^{13}\text{C}$  (RMN  $^{13}\text{C}$ ) e Calorimetria diferencial de varredura (DSC). As análises de RMN  $^{13}\text{C}$  evidenciam a incorporação de buteno-1, e as análises de DSC permitem confirmar a incorporação destas  $\alpha$ -olefinas, através da diminuição da temperatura de fusão cristalina da resina, quando comparadas ao polietileno de alta densidade, ou seja, puramente linear.

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.1:</b> Sistema proposto por Tellmann e Gibson em 2005 para polimerização de eteno.....	2
<b>Figura 2.1:</b> Esquema da reação de copolimerização visando obtenção de PELBD; retirado de (Milani, 2010).....	3
<b>Figura 2.2:</b> Principais tipos de PE classificados quanto ao tipo de ramificações. Adaptado de (Coutinho, 2003)......	4
<b>Figura 2.3:</b> Número de publicações por nome de tópico, adicionadas sequencialmente utilizando o mecanismo de pesquisa SciFinder.....	7
<b>Figura 2.4:</b> Complexo tipo 2-6-bis(imino)piridina,; M representa o metal (Fe ou Co) e $R_i$ podendo ser H ou substituições alquil. Adaptado de (Thiele, 2010). .....	8
<b>Figura 2.5:</b> Complexo proposto por Tellmann e Gibson em 2005 como precursor catalítico de polimerização de eteno. ....	8
<b>Figura 2.6:</b> Esquema geral de um processo dual de obtenção de polietilenos ramificados, retirado de (Komon e Bazan, 2001).....	9
<b>Figura 3.2:</b> Esquema da reação de obtenção do ligante <i>lgt01</i> .....	11
<b>Figura 3.3:</b> Esquema da reação de obtenção do complexo <i>cpx01</i> .....	12
<b>Figura 3.4:</b> Reator Parr utilizado para os testes catalíticos de polimerização .....	14
<b>Figura 4.1:</b> Espectro de IV do complexo e do ligante sintetizados. ....	16
<b>Figura 4.1:</b> Avaliação da influência da temperatura .....	17
<b>Figura 4.2:</b> Avaliação da influência da relação Al/Co .....	18
<b>Figura 4.3:</b> Avaliação da influência da Pressão .....	18
<b>Figura 4.4:</b> Gráfico do modelo empírico, relacionando a produtividade prevista e observada. ....	20
<b>Figura 4.5:</b> Análise do produto antes da precipitação do polímero da entrada 5.....	21
<b>Figura 4.6:</b> Espectro típico de RMN $^{13}C$ obtido neste trabalho .....	22
<b>Figura 4.7:</b> Esquema de nomenclatura das ramificações propila. ....	22
<b>Figura 4.8:</b> Espectro de RMN $^{13}C$ da reação 11 .....	23
<b>Figura 4.9:</b> Espectro de RMN $^{13}C$ da reação 12 .....	24
<b>Figura 4.10:</b> Comparação das análises de DSC das entradas 11 e 12 .....	25
<b>Figura 7.1:</b> Exemplos de cadeias isotáticas (a), sindiotáticas (b) e atáticas (c), retirado de (Rosário <i>et al.</i> , 2011) .....	30

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.1:</b> Projeção de demanda das principais resinas termoplásticas, em ton/ano. Retirado de (Gomes, Dvorsak, & Heil, 2005).....	1
<b>Tabela 2.1:</b> Quadro comparativo entre os principais tipos de PE. Adaptado de (Coutinho, 2003; Milani, 2010).....	4
<b>Tabela 3.1:</b> Reagentes utilizados e procedimento para purificação.....	10
<b>Tabela 3.2:</b> Parâmetros controlados.....	15
<b>Tabela 4.1:</b> Resultados dos testes catalíticos.....	17
<b>Tabela 4.2:</b> Resultados obtidos para estimativa dos parâmetros. Os subíndices 1, 2 e 3 referem-se à temperatura, pressão e relação Al/Co, respectivamente. ....	19
<b>Tabela 4.3:</b> Quantidade de ramificações e distribuição destas ao longo da cadeia de PE. ....	21
<b>Tabela 4.4:</b> Resultados obtidos com as análises de DSC.....	24

## Lista de Símbolos

Å - Prefixo de unidades denotando um fator de  $10^{-10}$

m - Prefixo de unidades denotando um fator de  $10^{-3}$

$\mu$  - Prefixo de unidades denotando um fator de  $10^{-6}$

## **Lista de Abreviaturas e Siglas**

PELBD – Polietileno linear de baixa densidade

MAO – Metilaluminoxano

PE – Polietileno

PEAD – Polietileno de alta densidade

PEBD – Polietileno de baixa densidade

PEUAPM – Polietileno de ultra peso molecular

PEUBD – Polietileno de ultra baixa densidade

ICI – Imperial Chemical Industries

THF – Tetrahidrofurano

IV – Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho

CG - Cromatografia em fase gasosa

RMN <sup>13</sup>C – Ressonância magnética nuclear de carbono

DSC – Calorimetria diferencial de varredura

T<sub>m</sub> – Temperatura de fusão cristalina

C4 – Família de oligômeros com fórmula molecular C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>

C6 – Família de oligômeros com fórmula molecular C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>

GPC – Cromatografia de permeabilidade em gel



## 1 Introdução

O termo polietilenos evidencia a estrutura da macromolécula mais produzida industrialmente nos dias atuais: milhares de etenos ( $C_2H_6$ ) ligados entre si, adquirindo características próprias enquanto macromolécula. Seu baixo custo aliado à alta versatilidade lhe confere aplicação nos mais diversos segmentos, desde aplicações gerais e cotidianas até aquelas altamente específicas e de alto desempenho. Já o termo plástico é originado do grego *plastikos*, que faz referência a sua capacidade de ser moldado, característica que proporciona as mais diversas aplicações. Divide-se em termoplásticos, resinas que, por efeito de temperatura e pressão, podem ser moldadas repetidamente, com baixa perda das suas características iniciais; e também termofixos, aqueles que, no momento de seu processamento ou aplicação final, sofrem uma reação química irreversível.

Desde as primeiras produções em escala industrial, em 1933, a indústria de polietilenos vem crescendo constantemente. Na Tabela 1.1 estão listadas as projeções de demanda das principais resinas termoplásticas, em ton/ano, elaborada em 2005.

**Tabela 1.1:** Projeção de demanda das principais resinas termoplásticas, em ton/ano.  
Retirado de (Gomes, Dvorsak, & Heil, 2005)

ANO	PEAD	PEBD	PEBDL	PP	PET	PVC	PS
2006	847.007	645.100	465.585	1.347.754	581.625	776.261	335.761
2007	959.114	698.571	543.973	1.555.300	676.592	866.895	367.619
2008	1.086.059	756.473	635.560	1.794.806	787.066	968.111	402.500
2009	1.229.806	819.175	742.566	2.071.195	915.577	1.081.145	440.690
2010	1.392.579	887.074	867.589	2.390.146	1.065.072	1.207.376	482.504
2011	1.576.896	960.602	1.013.661	2.758.213	1.238.976	1.348.346	528.285
2012	1.785.609	1.040.223	1.184.327	3.182.960	1.441.275	1.505.775	578.411
2013	2.021.946	1.126.445	1.383.727	3.673.115	1.676.605	1.681.585	633.292

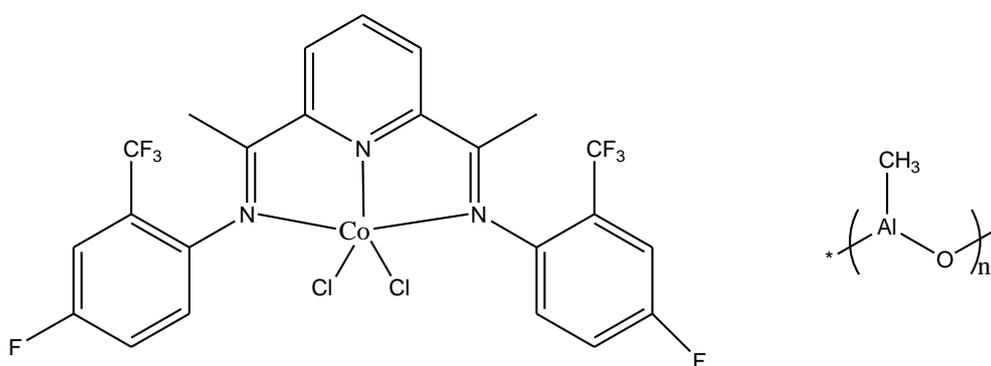
Fonte: Abiquim/Coplast.

Neste trabalho, será destacado o polietileno linear de baixa densidade (PELBD). O interesse por essa resina específica é baseado nas suas características ímpares devido a presença de ramificações curtas na cadeia principal. Devido a essas ramificações, a resina apresenta propriedades mecânicas e reológicas mais interessantes para seu processamento, sem comprometer as suas características óticas, gerando um produto de maior valor agregado.

A obtenção de PELBD consiste na reação de copolimerização de eteno e  $\alpha$ -olefinas levando à formação de cadeias poliméricas ramificadas. As  $\alpha$ -olefinas são geralmente provenientes do processo de craqueamento de petróleo ou até mesmo importadas, o que, nesse caso pode significar um processo mais oneroso.

Dentre os avanços nos processos de produção do PELBD, uma alternativa tecnológica que vem ganhando espaço em grupos de pesquisas é a copolimerização *in-situ*, isto é, reações de oligomerização antes ou paralelas à reação de polimerização, que produzem  $\alpha$ -olefinas a partir do eteno para ser incorporadas na reação de copolimerização com o eteno.

Este trabalho tem como objetivo avaliar o sistema dicloreto de 2,6-bis[1-(2-trifluorometil-4-fluorfenilimina)etil]piridina de cobalto em conjunto com metilaluminoxano (MAO), representado na Figura 1.1 na copolimerização *in-situ* de eteno, visando obter polietileno linear de baixa densidade. A principal motivação para o estudo do sistema catalítico apresentado neste trabalho corresponde à combinação do trabalho de Tellmann (Tellmann *et al.*, 2004) e resultados obtidos no laboratório de Reatividade e Catálise do departamento de Físico Química da UFRGS (Thiele, 2010), que mostra que complexos de tipo 2-6-bis(imino)piridina ativados com metilaluminoxano (MAO) produzem majoritariamente  $\alpha$ -olefinas, quando empregados em sistemas bifásicos (uso de líquidos iônicos) para oligomerização de eteno e em sistemas homogêneos para oligomerização de propeno.



**Figura 1.1:** Sistema proposto por Tellmann e Gibson em 2005 para polimerização de eteno.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Fundamentação teórica

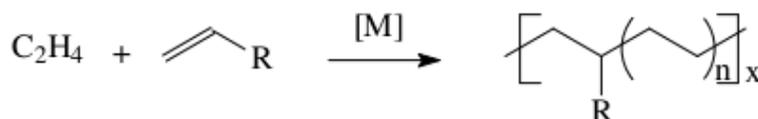
As informações contidas neste tópico utilizaram como principais fontes bibliográficas (Canevarolo, 2002), (Malpass, 2010) e (Coutinho, 2003).

#### 2.1.1 Reações de polimerização

“A palavra polímero origina-se do grego poli (muitos) e mero (unidade de repetição). Assim, um polímero é uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) unidades de repetição denominadas meros, ligadas por ligação covalente. A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma única (mono) unidade de repetição.” (Canevarolo, 2002) Quando a macromolécula possuir mais de uma unidade de repetição, ela é dita copolímero.

Polímeros são obtidos via reações de polimerização. Estas podem ser classificadas quanto ao tipo de monômero utilizado (obtenção de um homopolímero ou de um copolímero), ao tipo de reação química (adição, condensação, esterificação, etc), à cinética de polimerização (polimerização em etapas, em cadeia ou com abertura de anel) e ao tipo de arranjo físico (reações homogêneas ou heterogêneas).

Neste trabalho, será abordada a copolimerização de eteno, visando obter polietileno linear de baixa densidade. Na Figura 2.1 está esquematizado a reação de copolimerização do eteno ( $C_2H_4$ ) com uma  $\alpha$ -olefina utilizando um complexo metálico como catalisador visando obter PELBD.



**Figura 2.1:** Esquema da reação de copolimerização visando obtenção de PELBD; retirado de (Milani, 2010)

#### 2.1.2 Cristalinidade

Como polímeros são longas cadeias poliméricas, dificilmente se cristalizam da mesma forma em sua totalidade. É muito difícil toda a cadeia adotar a conformação necessária, então geralmente o polímero na forma cristalizada possui domínios cristalinos – os “cristalitos” – intercalados com regiões amorfas, sem uma fronteira definida entre estes.

A proporção volumétrica entre regiões amorfas e os cristalitos constitui o grau de cristalinidade do polímero. Este parâmetro é função da estrutura química da cadeia, presença de impurezas no polímero fundido e condições de cristalização do polímero. Quanto menor o teor de ramificações da cadeia mais cristalina ela será, pois mais fácil é o empacotamento das mesmas e a consequente conformação necessária para a formação de cristalitos. Em casos de cadeias ramificadas, quanto mais heterogêneas forem as ramificações, menor será o teor de cristalinidade das mesmas.

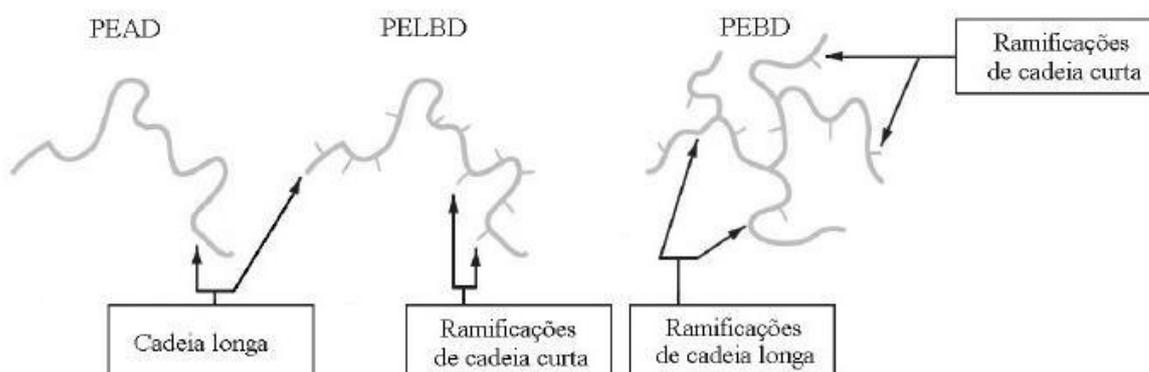
O grau de cristalinidade dos polímeros influencia diretamente nas suas propriedades mecânicas. Assim, quanto mais cristalino a resina, mais elevadas as propriedades de

densidade, rigidez, resistência química, resistência à abrasão, temperaturas de fusão e transição vítrea, entre outras. Por outro lado, propriedades como resistência ao impacto, alongação na ruptura e claridade óptica diminuem com o aumento da cristalinidade.

### 2.1.3 Polietileno

O polietileno (PE) é a resina termoplástica mais produzida no mundo (ver Tabela 1.1). É a cadeia polimérica mais simples, cujas características influenciam diretamente nas propriedades mecânicas da resina. Por ser um produto com baixo custo de produção, semicristalino e inerte frente à maior parte dos produtos químicos comuns, sua aplicabilidade abrange desde embalagens para alimentos, remédios e cosméticos até tanques de combustível, revestimento de fiações dentre outras funções.

Dentre as diversas classificações em que podemos listar os tipos de polietilenos, aquelas referentes aos tipos de ramificações serão as abordadas neste documento. Neste contexto, as condições reacionais bem como o tipo de catalisador utilizado são os principais fatores que influenciam os tipos e quantidades de ramificações presentes na cadeia principal. Na Figura 2.2 estão apresentados os principais tipos de PE classificados quanto ao tipo de ramificações e na Tabela 2.1 um quadro resumo com suas principais características.



**Figura 2.2:** Principais tipos de PE classificados quanto ao tipo de ramificações. Adaptado de (Coutinho, 2003).

**Tabela 2.1:** Quadro comparativo entre os principais tipos de PE. Adaptado de (Coutinho, 2003; Milani, 2010)

	PEBD		PEAD		PELBD	
Tipo de Polimerização	Radicais livres		Coordenação		Coordenação	
Pressão de polimerização [atm]	Alta	1.000 - 3.000	Baixa	de 1 a 30	Baixa	de 1 a 30
Temperatura reacional [°C]	Alta	100 - 300	Baixa	50 - 100	Baixa	15 - 80
Tipo de cadeia	altamente ramificada		Linear		Ramificações curtas	
Densidade [g/cm <sup>3</sup> ]	0,91 - 0,94		0,94 - 0,97		0,92 - 0,94	
Cristalinidade [%]	50-70		70-95		variável	
T <sub>m</sub> [°C]	110-125		130 - 135		120 - 130	

❖ Polietileno de alta densidade (PEAD)

O PEAD é uma resina majoritariamente linear, que apresenta maior densidade (entre  $0,95 \text{ g/cm}^3$  e  $0,97 \text{ g/cm}^3$ ), pois a não existência de ramificações permite um maior empacotamento das cadeias e, assim, um maior grau de cristalinidade. Entre as principais características mecânicas, destacam-se a rigidez e resistência. Suas principais aplicações são para a fabricação de frascos, tanques, bombonas, potes com tampa de rosca, revestimento de tubulações metálicas, dutos, tubos, brinquedos, sacos de lixo e sacolas de supermercado, entre outras.

É produzido industrialmente pelos processos Standart Oil of Indiana – óxido de Ni suportado em carvão – ou Phillips – catalisador a base de óxido de Cr suportado em  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em baixas pressões (em torno de 50 atm) e temperaturas brandas (inferiores a  $100^\circ\text{C}$ ) – ou ainda com o auxílio de catalisadores tipo Ziegler-Natta, complexos de metais de transição combinados com um composto alquil-alumínio – neste caso, utilizando pressões e temperaturas ainda mais baixas que os processos anteriores.

❖ Polietileno de baixa densidade (PEBD)

Resina caracterizada pelo grande teor de ramificações longas, geralmente incluindo ramificações em ramificações, levando a uma resina com menor densidade (aproximadamente  $0,92 \text{ g/cm}^3$ ), menor teor de cristalinidade, alta flexibilidade e resistência ao impacto, boa processabilidade e tenacidade. Pelas suas características, é amplamente aplicado na fabricação de filmes para embalagens dos mais diversos segmentos, revestimento de fios e cabos, tubos e mangueiras.

É produzido industrialmente em processos envolvendo reações radiculares, em alta pressão – entre 1000 e 3000 atmosferas – e temperatura – entre  $100^\circ\text{C}$  e  $300^\circ\text{C}$ , sendo que acima dessa última a resina tende a degradar.

❖ Polietileno linear de baixa densidade (PELBD)

O polietileno linear de baixa densidade é o produto da copolimerização de eteno com  $\alpha$ -olefinas (propeno, 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno, principalmente). Uma Resina que apresenta ramificações mais curtas, tem características físicas e mecânicas geralmente intermediárias daquelas do PEAD e PEBD, sendo sua densidade normalmente de  $0,92 \text{ g/cm}^3$  a  $0,94 \text{ g/cm}^3$ . Apresenta processamento mais difícil que o PEBD, mas filmes produzidos com PELBD possuem propriedades mecânicas mais interessantes do ponto de vista industrial, como resistência à tração e ao rasgamento, tensão de ruptura e alongamento na ruptura mais elevados sem comprometer as propriedades óticas dos mesmos. Assim sua gama de aplicações e interesse industrial cresceu consideravelmente nos últimos anos. Dentre os principais produtos que utilizam o PELBD como matéria prima, podemos citar filmes para uso industrial, fraldas descartáveis, lonas em geral, brinquedos, artigos farmacêuticos e hospitalares, revestimento de fios e cabos, tampas sem rosca, recipientes, artigos flexíveis e peças de uso geral.

Para sua fabricação, uma variedade de catalisadores de metal de transição tem sido utilizada, com pressões e temperaturas moderadas. É a classe de resinas

que mais sofre influência do tipo de catalisador e do tipo de comonômero utilizados assim como das condições de reação. Em função desses parâmetros, o polímero pode apresentar as mais diversas distribuições de ramificações que, por sua vez, influenciam as propriedades das resinas obtidas, pois atuam diretamente no grau de cristalinidade do polímero.

❖ Polietileno de ultra peso molecular (PEUAPM)

O polietileno de ultra peso molecular (PEUAPM), por possuir maior peso molecular e viscosidade que o PEAD possui maior resistência mecânica e química. É uma resina branca e opaca, quase totalmente inerte, sendo indicado para uso em praticamente qualquer ambiente agressivo ou corrosível em temperaturas moderadas. Em temperaturas elevadas, só é atacado por solventes aromáticos ou halogenados e por oxidantes fortes. Devido a suas características físicas, não é processável por injeção, sopro ou extrusão, sendo a moldagem por compressão o tipo de processamento mais utilizado. Entre suas aplicações, destacam-se revestimentos, misturadores, transportadores, régua, perfis, etc. É produzido através de reações catalisadas com Ziegler-Natta, com pressão entre 1 e 30 kgf/cm<sup>2</sup> e temperaturas até 200°C

❖ Polietileno de Ultra Baixa Densidade (PEUBD)

Esse polietileno é um copolímero de eteno e  $\alpha$ -olefinas assim como o PELBD, mas com uma taxa de incorporação de 1-octeno mais elevada, com teores superiores a 20% em massa de comonômero. Essa característica torna a densidade do material muito baixa (em torno de 0,865 g/cm<sup>3</sup>), o que confere às resinas melhor processamento, maior resistência e flexibilidade e ainda melhores propriedades ópticas que o PELBD. A principal aplicação do PEUBD é como resina modificadora, principalmente para PEAD, PEBD e polipropileno (PP); sua adição confere as resinas melhor resistência ao impacto e ao rasgamento e maior flexibilidade.

## 2.2 Catalisadores utilizados para a obtenção de polietilenos

Os primeiros processos industriais para a obtenção de polietileno foram desenvolvidos pela Imperial Chemical Industries (ICI) a partir de 1935. Inicialmente produzidos em processo sob alta pressão e temperatura, a primeira resina comercial foi o PEAD em 1939. Esta resina era um polímero altamente ramificado e, devido às condições agressivas de obtenção, caro, o que lhe conferia uma baixa fatia do mercado. (Malpass, 2010)

Do ponto de vista catalítico, a história dos polietilenos começou na década de 1950, quando Karl Ziegler desenvolveu catalisadores organometálicos que foram posteriormente utilizados por Giulio Natta para a produção dos primeiros polímeros com forma controlada. As condições mais brandas de processo e a isotaticidade<sup>1</sup> da resina concederam ao produto uma maior aplicabilidade industrial e comercial. (Natta, 1955; Ziegler *et al.*, 1955) Por seus trabalhos, eles dividiram o Prêmio Nobel da Química em 1963 e atualmente os catalisadores que combinam um metal de transição com um composto organometálico dos grupos 1,2 ou 13 da tabela periódica são conhecidos como

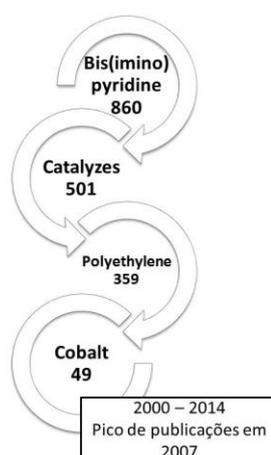
---

1 Conceito em anexo, item 7.1.

catalisadores Ziegler-Natta. Simultaneamente aos processos que utilizam catalisadores Ziegler-Natta também foram desenvolvidos os processos pela Phillips Petroleum e Standar Oil, que utilizavam metais de transição suportados em sílica, alumina, carvão e outros materiais. Estes processos produziam resinas com características finais semelhantes àqueles produzidos com catalisadores Ziegler-Natta, mas em condições ainda mais brandas de reação. (Miles e Briston, 1975)

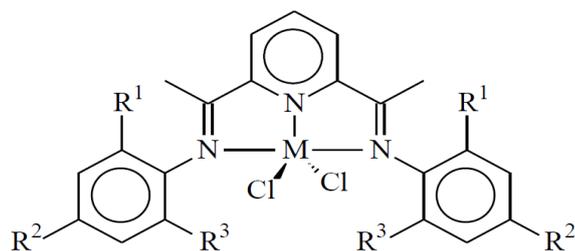
A próxima geração de catalisadores é conhecida como os metalocenos. Os metalocenos são também chamados compostos “sanduiche”, pois o átomo de metal se encontra entre dois anéis aromáticos (Wimmer, 1995). Os metalocenos diferem dos catalisadores Ziegler-Natta principalmente por possuírem uma única espécie ativa com um tipo de coordenação bem definido, o que gera polímeros com características bem definidas e facilmente correlacionadas com as características do catalisador (Forte, Miranda e Dupont, 1996). Eles ganharam destaque em 1976 quando Sinn e Kaminsky observaram altíssima produtividade em polietileno ao associar o catalisador com metilaluminoxano (MAO), além de propiciar um maior controle nas propriedades da resina (Sinn, Kaminsky e West, 1980). Vale ressaltar, no entanto, que até 2010 os catalisadores com um único sítio ativo, embora importantes do ponto de vista tecnológico, respondiam a menos de 5% da produção industrial mundial de polietileno (Malpass, 2010).

No final da década de 1990, Brookhart, Bennet e Gibson reportaram independentemente que compostos 2-6-bis(imino)piridina de ferro e cobalto, ativados por MAO, são ativos para oligo/polimerização de eteno, gerando cadeias estritamente lineares e produção comparáveis aos metalocenos (Small, Brookhart e Bennett, 1998; Britovsek *et al.*, 1999). A principal vantagem destes catalisadores, além do baixo custo, é a imensa variedade de combinações de ligantes possível, viabilizando os mais diversos estudos quanto a sua influência na obtenção do produto final (Thiele, 2010). Assim, nos últimos anos, varias publicações reportam a influencia do tipo de ligante, seus substituintes e a posição dos mesmos para diversos complexos organometálicos nas características do polímero obtido. Na Figura 2.3 está representado a sequencia de número de publicações para cada tópico empregando como ferramenta de pesquisa SciFinder (SciFinder). As publicações que citam o emprego catalisadores de polimerização de eteno do tipo complexos bis(imino)piridina de Cobalto surgiram em 2000 e seguem até os dias atuais, sendo que o ano com mais publicações foi 2007.



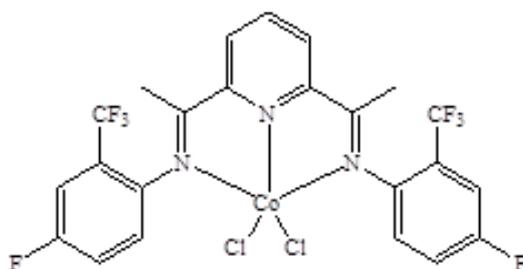
**Figura 2.3:** Número de publicações por nome de tópico, adicionadas sequencialmente utilizando o mecanismo de pesquisa SciFinder

Na Figura 2.4 está representado um esquema geral dos complexos 2-6-bis(imino)piridina, onde M representa o metal (Ferro ou Cobalto, geralmente) e  $R^1$ ,  $R^2$  e  $R^3$  os possível substituintes dos ligantes arila.



**Figura 2.4:** Complexo tipo 2-6-bis(imino)piridina,; M representa o metal (Fe ou Co) e  $R_i$  podendo ser H ou substituições alquil. Adaptado de (Thiele, 2010).

Em 2002, Souane mostrou que ao utilizar substituintes retiradores de densidade eletrônica do metal ocorria um aumento da atividade catalítica do complexo; seu trabalho avaliou a influência dos substituintes  $R^1$ ,  $R^2$  e  $R^3$  e condições reacionais (Souane *et al.*, 2002). Em 2005, o mesmo grupo de pesquisa publicou que apenas um substituinte  $CF_3$  em posição orto ( $R^1$  ou  $R^3$ ) é condição suficiente para que ocorra a polimerização de eteno, contrariando estudos diversos anteriores, que mostravam a necessidade de dois substituintes metilas (Pelascini *et al.*, 2005). Finalmente, Tellmann e Gibson propuseram o complexo da Figura 2.5, que apresenta um ligante tipo trifluormetil, reportado anteriormente como suficiente para que ocorra a polimerização do eteno, e um flúor nas diferentes posições representadas na Figura 2.4. Seu trabalho mostra que, ao combinar estes substituintes as atividades dos catalisadores de cobalto superam aquelas do análogo com ferro.

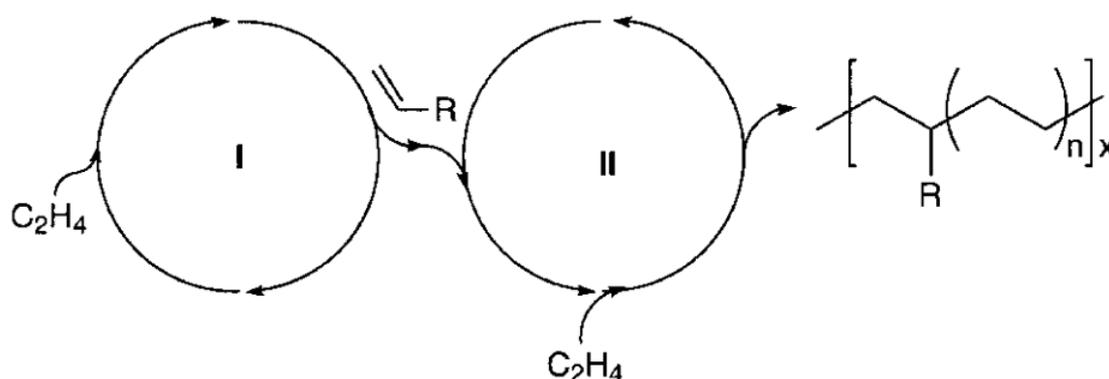


**Figura 2.5:** Complexo proposto por Tellmann e Gibson em 2005 como precursor catalítico de polimerização de eteno.

### 2.3 Sistemas *in situ* para a produção de PELBD

Sistemas que combinam diferentes catalisadores visando obter polímeros de alta desempenho tem se tornado mais populares nos últimos 30 anos (De Souza e Casagrande Jr, 2001), principalmente devido ao alto custo de olefinas superiores, empregadas nos processos de copolimerização destinados à produção de polímeros especiais, como o PEUBD. Neste cenário, sistemas compostos de dois catalisadores, e uma única olefina como carga, sendo denominados “tandem”, “dual” ou “binário” tem ganhado destaque na literatura em detrimento do processo clássico *i.e.* « duas olefinas, um catalisador ».

Além da obtenção de PELBD, sistemas duais também tem sido reportados para hidrogenação de olefinas, abertura e fechamento de anel, entre outros. Entre os fatores importantes a serem considerados para a definição das condições deste tipo de sistema no geral, são: i) a compatibilidade entre os catalisadores é primordial para um bom rendimento catalítico; ii) o sítio ativo de um catalisador não deve se sobrepor ao ciclo do outro, isto é, o mecanismo de reação deve ser particular a cada ciclo e estes não devem interagir entre si (Komon e Bazan, 2001). Na Figura 2.6 está representado um esquema geral para a obtenção de polietilenos ramificados, onde no primeiro ciclo (I) ocorre a oligomerização do eteno em  $\alpha$ -olefinas e no segundo ciclo (II) a copolimerização.



**Figura 2.6:** Esquema geral de um processo dual de obtenção de polietilenos ramificados, retirado de (Komon e Bazan, 2001).

Especificamente para o processo de obtenção de PELBD, além dos fatores importantes para se obter um bom rendimento catalítico já citados anteriormente, vale ressaltar a importância da especificidade do ciclo de oligomerização: é fundamental que as olefinas produzidas sejam de tipo  $\alpha$ , isto é, com a dupla ligação nos dois primeiros carbonos da cadeia, pois apenas estas são eficientemente incorporadas à cadeia principal do polietileno (Komon e Bazan, 2001).

Diversos sistemas “dual” envolvendo catalisadores Ziegler-Natta e metallocênicos foram publicados nos últimos anos, utilizando metais de transição como titânio, cromo, cobalto, níquel, entre outros. É possível controlar a distribuição das ramificações controlando a relação entre os dois catalisadores utilizados, além da modificação dos parâmetros de reação (Komon e Bazan, 2001; Bianchini *et al.*, 2006). Catalisadores de tipo bis(imino)piridina de cobalto e ferro com ligantes assimétricos foram reportados como catalisadores de  $\alpha$ -olefinas e polietileno simultaneamente, indicando a possibilidade da utilização destes tipos de catalisadores em sistemas de obtenção de polietilenos ramificados. (Bianchini *et al.*, 2006)

### 3 Materiais e Métodos

#### 3.1 Materiais utilizados

Todos os reagentes utilizados para as sínteses do catalisador e testes catalíticos foram purificados, secos e manuseados utilizando a técnica de tubos de Schlenk, sob atmosfera inerte de argônio.

O Argônio utilizado, fornecido pela White Martins (99,99% de pureza), foi purificado por passagem em uma coluna de remoção de oxigênio (catalisador BASF) e por uma coluna de secagem recheada com peneira molecular (Merck, 3Å). Os solventes utilizados foram secos sobre agentes dessecantes adequados e destilados sob atmosfera inerte de argônio antes de seu uso. O MAO (concentração de 10% em tolueno) foi adquirido da empresa Chemtura Europe e utilizado diretamente como recebido. Na Tabela 3.1 estão listados os reagentes utilizados, bem como sua procedência, pureza e técnica de purificação.

**Tabela 3.1:** Reagentes utilizados e procedimento para purificação

Produto	Fórmula	Origem	Pureza (%)	Método de Purificação
Ácido Clorídrico	HCl	Vetec	PA	<i>a</i>
Argônio	Ar	White Martins	99,9	Peneira molecular 3Å Catalisador BASF
Catalisador sílica/alumina (grade 135)	-	Aldrich	-	<i>a</i>
Aduto Cloreto de Cobalto	(THF) <sub>1,5</sub> CoCl <sub>2</sub>	<i>b</i>	-	-
2,6-diacetilpiridina	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	Aldrich	99,0	<i>a</i>
Diclorometano	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Tedia	HPLC	<i>a</i>
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Vetec	95,0	<i>a</i>
Metilaluminoxano (MAO)	(Al(CH <sub>3</sub> )O) <sub>n</sub>	Chemtura Europe	10,0	<i>a</i>
Metanol	CH <sub>4</sub> O	Tedia	HPLC	<i>a</i>
Tetrahidrofurano (THF)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	Tedia	HPLC	Destilado com Na
2-trifluor-4-fluor anilina	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> F <sub>4</sub> N	Aldrich	99,0	<i>a</i>
Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	Tedia	HPLC	Destilado com Na
Xileno				Destilado

*a* – Utilizado sem purificação ; *b* – item 3.2.1 deste trabalho.

#### 3.2 Síntese do ligante e complexo

##### 3.2.1 Síntese do aduto (THF)<sub>1,5</sub>CoCl<sub>2</sub>

Para este trabalho, foi utilizado o aduto preparado por outro membro do grupo de pesquisa. Portanto, sua síntese será citada neste tópico exatamente como foi descrita pelo seu executante.

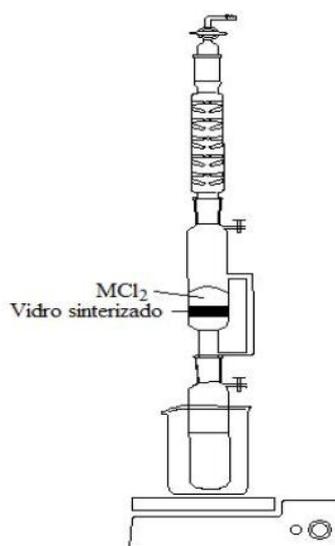
##### 3.2.1.1 Desidratação de hidratos de haletos metálicos

“Pesou-se aproximadamente 20 g do haleto metálico hidratado, transferindo-o para um balão de 3 bocas com capacidade de 250 mL e mantendo-o sob vácuo por 30 minutos. Seguiu-se da adição sob agitação, gota a gota, de 50 mL de cloreto de tionila, destilado imediatamente antes de sua utilização. Manteve-se a suspensão sob agitação na temperatura ambiente até que cessou a evolução de ácido clorídrico e dióxido de

enxofre. Gradualmente aumentou-se a temperatura até a suspensão entrar em refluxo, mantendo-se nesta temperatura por duas horas. O cloreto de tionila residual foi evaporado a pressão reduzida e o sólido seco por 12 horas sob vácuo com purga de argônio.” (Thiele, 2010)

### 3.2.1.2 Síntese do aduto

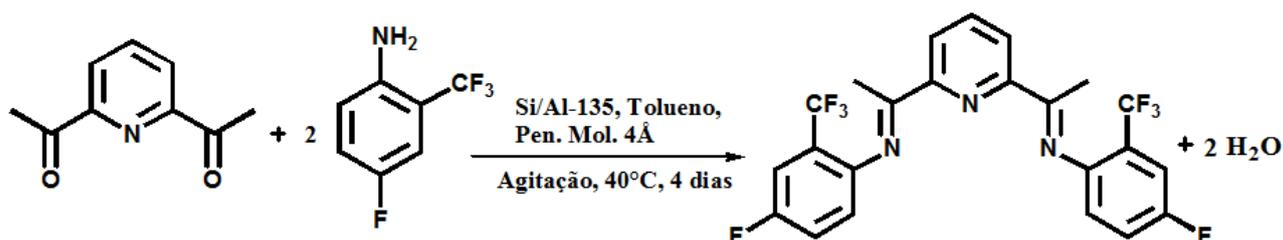
“Adicionaram-se 50 mL de THF, previamente destilado, a um balão de duas bocas sob argônio. Conectou-se ao balão um funil do tipo Schlenk de vidro sinterizado G3 com um conector lateral e, acima deste, um condensador conforme Figura 3.1. Adicionou-se 1 g do cloreto metálico anidro sobre o vidro sinterizado e iniciou-se o refluxo brando do THF. Conforme ocorreu a formação do aduto, solúvel em THF, este foi arrastado para o balão contendo o solvente. Após 8 horas de refluxo, obteve-se quantitativamente o aduto metálico.” (Thiele, 2010)



**Figura 3.1:** Esquema da montagem de vidrarias para a síntese do aduto; retirado de (Thiele, 2010)

### 3.2.2 Síntese do ligante

A síntese do ligante 2,6-bis[1-(2-trifluormetil-4-fluorfenilimina)etil]piridina (**lgt01**) é a reação de condensação entre a 2,6-diacetilpiridina e a 4-trifluormetil-4-fluoranilina, esquematizada na Figura 3.2. A rota utilizada foi descrita na literatura por Qian e colaboradores. (Qian *et al.*, 2003)

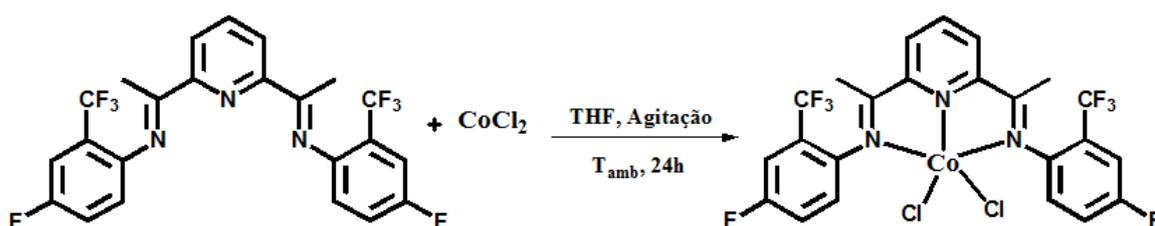


**Figura 3.2:** Esquema da reação de obtenção do ligante **lgt01**

Em um balão foi colocado 0,9265g de catalisador Sílica-Alumina, 2,4894g de peneira molecular 4Å previamente ativada (ativação sob vácuo e 200°C, overnight), 0,9530g de 2,6-diacetilpiridina (5,8 mmol) e 1,5mL de 2-trifluorometil-4-fluoranilina (6,07 mmol) em 27 ml de tolueno. A mistura foi colocada sob agitação e temperatura de 40°C por 4 dias. Após esse período, a solução foi filtrada em schlenk de vidro sinterizado e o sólido lavado com 4 alíquotas de 5 ml de tolueno. O sólido é descartado e o solvente do filtrado é removido sob vácuo. Este sólido resultante é lavado com etanol gelado e o posteriormente cristalizado para sua purificação. Para cristalizar o ligante, solubiliza-se o mesmo em 20 mL de diclorometano e adiciona-se gota-a-gota 40 mL de metanol. A solução é colocada sob refrigeração por 24h, os cristais resultantes são filtrados, secos sob vácuo e armazenados sob atmosfera de argônio. Foi obtido 1,2g do ligante lgt01, com rendimento de 40%.

### 3.2.3 Síntese do complexo

A síntese do catalisador utilizado neste estudo, o complexo dicloreto de 2,6-bis[1-(2-trifluorometil-4-fluorfenilimina)etil]piridina de cobalto (**cpx01**) é a adição do ligante **lgt01** com o aduto preparado na seção 3.1 deste trabalho, conforme esquema da Figura 3.3. A rota utilizada foi descrita na literatura por Small e colaboradores (Small, Brookhart e Bennett, 1998).



**Figura 3.3:** Esquema da reação de obtenção do complexo **cpx01**

Em um schlenk foi colocado 0,3775g do ligante **lgt01** (0,78 mmol) e 10 mL de THF. Em outro schlenk foi colocado 0,1221g do aduto cloreto de cobalto (0,93 mmol) e 15 ml de THF. A solução de ligante foi transferida para o schlenk contendo a solução de cloreto. A mistura foi mantida sob agitação por 24h a 25°C. O produto resultante foi filtrado em schlenk de vidro sinterizado sob atmosfera de Ar e lavado com quatro alíquotas de 5 mL de THF. O produto final foi transferido para um schlenk e seco sob vácuo. Obteve-se 0,3553g (0,57  $\mu$ mol), com rendimento de 75%.

## 3.3 Equipamentos e condições de análise

### 3.3.1 Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (IV)

A Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho consiste em atravessar pela amostra radiação infravermelha (comprimento de onda entre 0,001 mm e 1 mm) e medir a fração absorvida dessa radiação, característica apenas de amostras cuja vibração pela incidência da radiação provoca uma mudança do momento de dipolo. A caracterização de amostras é possível, pois cada grupo funcional absorve uma frequência característica. (Atkins e De Paula, 2009)

As caracterizações do ligante e do complexo foram realizadas em um Espectrofotômetro no Infravermelho (FTIR) Shimadzu Prestige-21, com 32 scans e resolução de 4 cm.

### 3.3.2 *Cromatografia em fase gasosa (CG)*

A técnica da cromatografia por fase gasosa consiste em separar os componentes de uma amostra ao fazer a mesma passar por uma coluna de retenção. Colunas polares retêm frações da amostra injetada com base na afinidade de polaridade destes com a coluna; já colunas apolares separam a amostra baseado no tamanho de seus componentes. Utilizando a técnica de injeção de padrões cromatográficos, foi possível identificar os produtos separados.

O cromatógrafo utilizado foi um GC2010 Shimadzu, equipado com um detector de ionização por chama e uma coluna petrocol de comprimento 100m e 0,25 mm de diâmetro interno. As condições operacionais foram: gás de arraste: hidrogênio; temperatura do injetor – 250°C; temperatura inicial e final do forno: 36°C e 250°C, respectivamente, com uma rampa de aquecimento de 5 °C.min<sup>-1</sup>.

Conforme as condições dos testes catalíticos variaram, as amostras injetadas no CG mostraram-se pesadas em demasia, levando a saturação da coluna. Para não inviabilizar as análises dos demais membros do grupo de pesquisa, optou-se por não realizar mais esta análise neste trabalho. No entanto, os primeiros testes catalíticos foram analisados e, portanto, seus resultados estão contidos neste trabalho.

### 3.3.3 *Ressonância magnética nuclear do <sup>13</sup>C (RMN <sup>13</sup>C)*

O efeito da ressonância magnética nuclear é o consequente alinhamento dos spins do núcleo das moléculas quando submetidas a um forte campo eletromagnético e, nessa situação, serem capazes de absorverem radiação na região da radiofrequência. Esta técnica é comumente utilizada para a determinação de aspectos estruturais e dinâmico das moléculas. (Atkins e De Paula, 2009) Atualmente, é possível utilizar a técnica de RMN <sup>13</sup>C para estudos de polímeros tanto em solução, como no estado sólido ou em gel. No que tange os copolímeros, o RMN <sup>13</sup>C é utilizado para a determinação da microestrutura das cadeias poliméricas, sendo possível a presença de ramificações e determinar como elas se apresentam ao longo da cadeia polimérica. (Escher, 2004)

As análises de RMN <sup>13</sup>C foram realizadas em um espectrômetro de ressonância magnética nuclear RMN Varian VNMRS 300MHz, operando a 75MHz. As amostras para análises foram dissolvidas em diclorobenzeno (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) juntamente com benzeno deuterado (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>). Os espectros foram realizados conforme a literatura: temperatura de 60°C, com um ângulo de pulso de 70°, tempo de aquisição de 1,5 s e tempo de relaxação de 4s (Galland *et al.*, 1999)

### 3.3.4 *Calorimetria diferencial de varredura (DSC)*

Consiste na comparação dos fluxos de calor necessários para manter a amostra e uma referência na mesma temperatura, quando ambas são submetidas ao aquecimento ou ao resfriamento controlado. Esta técnica permite conhecer a temperatura de fusão cristalina (T<sub>m</sub>), de transição vítrea (T<sub>g</sub>) e de cristalização (T<sub>c</sub>) da resina, bom como o grau de cristalinidade entre outras características térmicas do material. (Canevarolo, 2002)

As análises de DSC foram realizadas no equipamento para análise térmica SDT-Q600 (TA Instruments). O ciclo térmico utilizado consiste em dois ciclos de aquecimento da temperatura ambiente até 180°C a uma taxa de 10°C/min seguida de resfriamento natural, sob um fluxo de nitrogênio de 70 mL.min<sup>-1</sup>. A função do primeiro ciclo de aquecimento-resfriamento é apagar a memória térmica da amostra. Com o segundo ciclo foram determinados a temperatura de fusão e o grau de cristalinidade, a partir do valor do pico de fusão e da sua área (que representa o calor de fusão do material) respectivamente. O grau de cristalinidade foi calculado com relação ao padrão de PE considerado 100% cristalino, 290 J/g.

### 3.4 Testes Catalíticos

Os testes catalíticos de polimerização de eteno foram realizados em um reator de aço inoxidável de 400 mL da marca Parr. O reator possui um agitador mecânico, barômetro para o controle de pressão, termostato para o controle de temperatura, é dotado de uma manta externa para aquecimento e serpentina interna para banho termostático. O reator possui, ainda, entrada para o eteno, válvula de purga e entrada com septo, conjunto que permite a adição dos reagentes sob atmosfera inerte. Na Figura 3.4, da esquerda para direita encontram-se: painel para controle do reator (termostato, agitação e controle da manta de aquecimento), o reator e os detalhes das entradas.



**Figura 3.4:** Reator Parr utilizado para os testes catalíticos de polimerização

O sistema reacional para os estudos realizados neste trabalho é composto de 20  $\mu$ mol de catalisador *cpx01*, tolueno, eteno gasoso e MAO, adicionado de forma a se obter as razões alumínio/cobalto desejadas. Adiciona-se o MAO e o tolueno no reator e equilibra-se o sistema nas diferentes temperaturas e pressões de eteno analisadas. Assim que se atinge a estabilidade, a alimentação de eteno é fechada, despressuriza-se o reator para que seja possível adicionar o catalisador em solução de tolueno. Aciona-se a agitação e conta-se o tempo de reação, 30 minutos.

Ao término deste tempo, fecha-se a alimentação de eteno, retira-se o reator e resfria-se o mesmo com auxílio de um banho de etanol e nitrogênio líquido. Quando o manômetro indicar que a pressão no interior do reator é igual à pressão atmosférica, abre-se o reator e adiciona-se 5 ml de etanol acidificado (HCl, 5% v/v). Em caso de haver solução livre no interior do reator, retira-se uma alíquota para análise de cromatografia gasosa. Caso contrário/após retirar a alíquota verta-se etanol acidificado no reator para

precipitar o polímero, que é filtrado e seco. O produto obtido é pesado e o rendimento da reação é indicada em termos de produtividade, segundo a equação 3.1.

$$Produtividade = \frac{massa_{polímero\ obtido}}{massa_{catalisador\ utilizado} \times t} = [h^{-1}] \quad (3.1)$$

### 3.5 Planejamento de experimentos

Os parâmetros avaliados foram atividade catalítica e características das resinas obtidas. Para tanto, os fatores controláveis escolhidos foram: pressão, temperatura e relação molar alumínio/cobalto. Foi realizado um planejamento de experimentos em dois níveis (-1 e +1) com três parâmetros a serem estudados, já citados anteriormente. Ainda, foi realizado triplicata do ponto médio (nível zero) para que fosse possível calcular o erro experimental, totalizando 11 experimentos ( $2^3+3$ ). A Tabela 3.2 mostra os níveis de cada parâmetro analisado.

**Tabela 3.2:** Parâmetros controlados

Variáveis	Níveis		
	-1	0	1
Temperatura (°C)	10	17,5	25
Pressão (bar)	1	3	5
Al/Co	300	450	600

Os resultados obtidos foram analisados no software *Statistica*, onde os parâmetros avaliados foram correlacionados segundo a equação abaixo, onde  $a_n$  é uma constante ( $n = 0,1,2,3$ ) e  $x_i$  um dos parâmetro analisados. Nela, temos o termo independente, o somatório da contribuição individual de cada parâmetro, o somatório das contribuições da interação dos parâmetros dois a dois e um termo referente ao somatório da interação entre os três parâmetros.

$$Prod = a_0 + \sum(a_i \times x_i) + \sum\sum(a_{i,j} \times x_i \times x_j) + a_{i,j,k} \times x_i \times x_j \times x_k \quad (3.2)$$

Vale ressaltar que os parâmetros serão avaliados em sua forma normalizada, segundo a equação abaixo, onde  $Z_i$  é o valor real do parâmetro,  $Z_{max}$  e  $Z_{min}$  correspondem ao nível máximo (+1) e mínimo (-1), respectivamente e  $x_i$  é o valor normalizado.

$$x_i = \frac{2 \times Z_i - (Z_{max} + Z_{min})}{Z_{max} - Z_{min}} \quad (3.3)$$

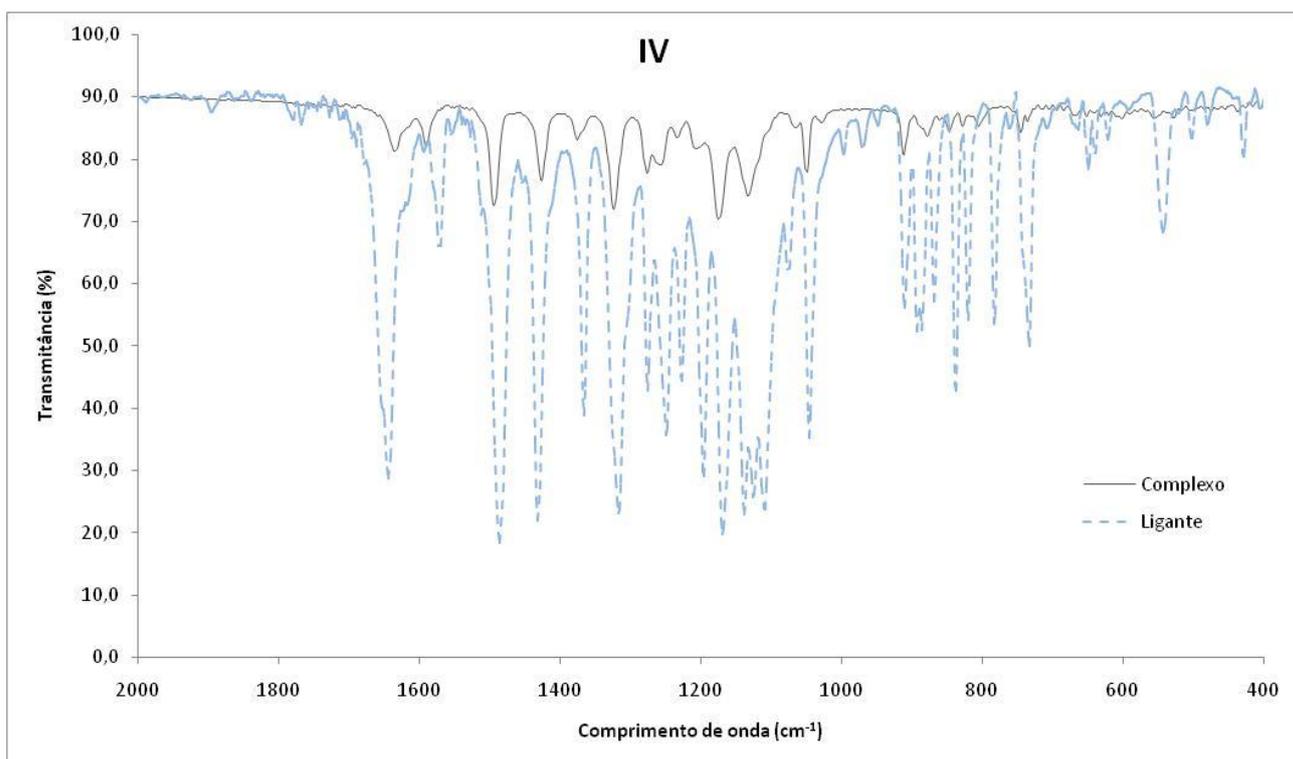
Os parâmetros da equação 3.2 serão ajustados de modo que a função erro (também denominada resíduo), descrita na equação abaixo, seja minimizada. O método de estimação é o Quase-Newton e o fator ou a interação entre os fatores será considerado relevante se o valor  $p$  ( $p$ -level) for menor que 5%.

$$Resíduo = (EXPERIMENTAL - PREDITO)^2 \quad (3.4)$$

## 4 Resultados e Discussão

### 4.1 Caracterização do ligante e complexo

Os compostos sintetizados neste trabalho, *lgt01* e *cpx01*, foram caracterizados por espectroscopia vibracional de infravermelho. O *lgt01* apresentou o pico da ligação C=N em  $1644\text{ cm}^{-1}$  e o *cpx01* em  $1590\text{ cm}^{-1}$ . O deslocamento da banda permite confirmar a correta obtenção dos compostos sintetizados. Os espectros obtidos encontram-se sobrepostos na Figura 4.1.



**Figura 4.1:** Espectro de IV do complexo e do ligante sintetizados.

### 4.2 Testes Catalíticos

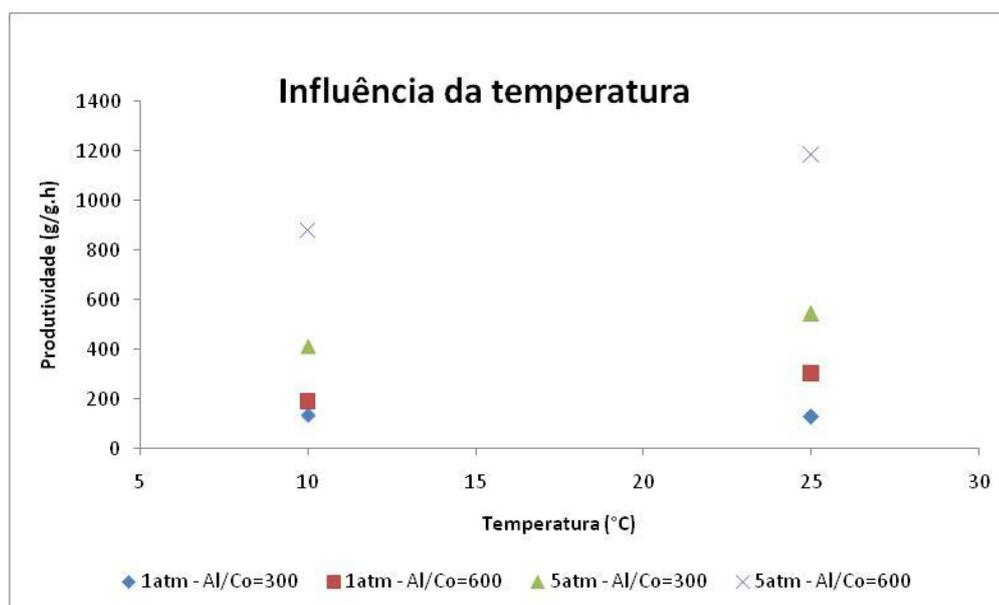
Baseado em estudos anteriores descritos na literatura (Tellmann *et al.*, 2004) e semelhantes aos já desenvolvidos no grupo de pesquisa, estudou-se a influência das condições de reação para a produtividade de PE, calculada através da equação 3.1. Os resultados obtidos nos testes catalíticos encontram-se na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1:** Resultados dos testes catalíticos

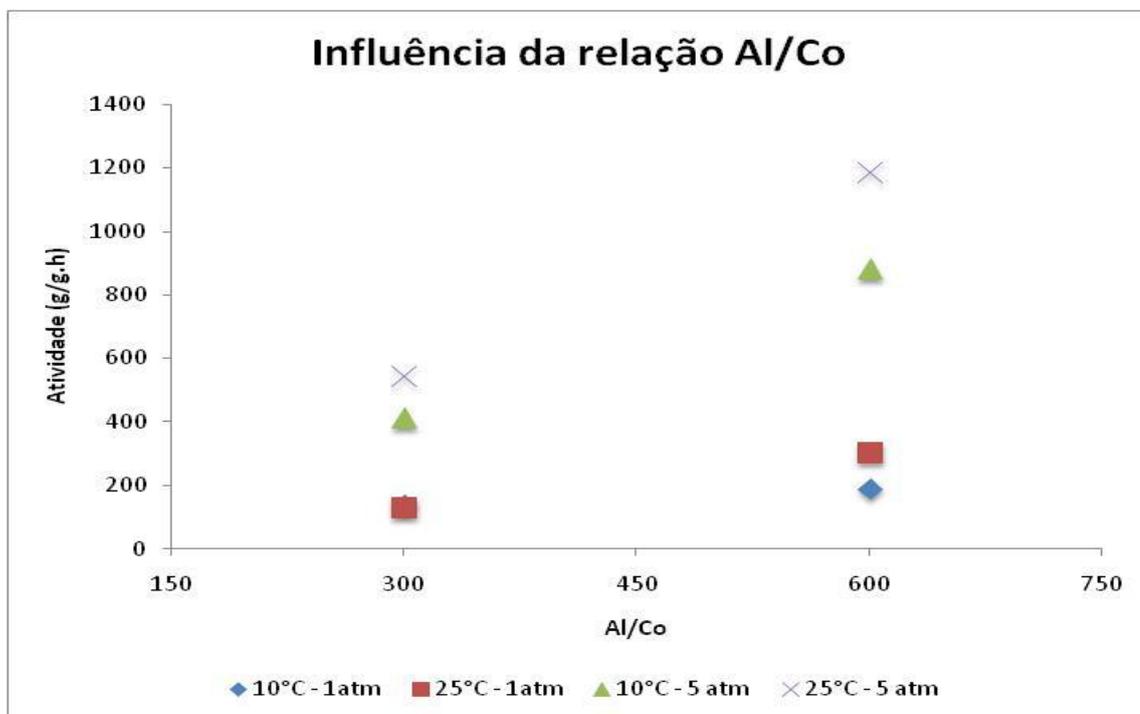
Entrada	Temperatura [°C]	Pressão [bar (man)]	Al/Co	Massa polímero [g]	Produtividade [ $g_{pol}/(g_{cat} \times h)$ ]
1	10	5	300	2.7292	413.5
2	10	1	300	-	-
3 <sup>A</sup>	10	1	100	0,5785	101,5
4	10	1	300	0.1455	20.8
5	10	1	600	1.2197	189.1
6	25	1	300	0.7347	127.8
7	25	5	300	2.9611	543.3
8	17.5	3	450	0.5617	91.3
9	10	5	600	4.4847	879.4
10	17.5	3	450	4.2209	456.3
11	25	1	600	2.3048	303.3
12	25	5	600	6.2269	1186.1
13	17.5	3	450	5.9575	916.5

<sup>A</sup> – Reação realizada antes do planejamento de experimentos.

A influência da temperatura está representada na Figura 4.2. Nota-se que o aumento da temperatura acarreta em um aumento da atividade do catalisador para todas as combinações de pressão e relação Al/Co estudadas. Este resultado já era esperado, pois a influencia da temperatura em um complexo similar já foi estudada por Souane em 2002. Sua publicação mostrou que produtividade aumenta com a temperatura até um máximo próximo aos 30°C (Souane *et al.*, 2002).

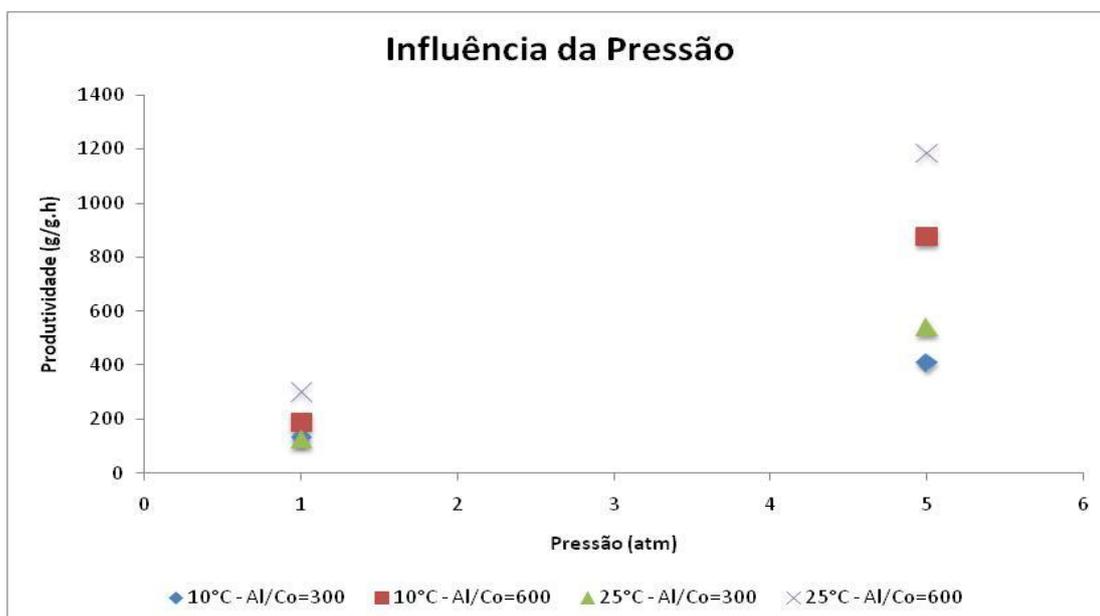
**Figura 4.2:** Avaliação da influência da temperatura

A influência da relação Al/Co está representada na **Figura 4.3**. É visível que o aumento da relação co-catalisador/catalisador tem maior efeito que o aumento da temperatura, ainda que a tendência seja a mesma: quanto maior a relação Al/Co, maior a produtividade do catalisador. Para os níveis baixos de pressão e relação Al/Co (1 atm e 300, respectivamente) não se observa grande influência da temperatura nos resultados obtidos.



**Figura 4.3:** Avaliação da influência da relação Al/Co

Por ultimo, na **Figura 4.4**, avalia-se a influencia da pressão na produtividade do catalisador. Novamente, conforme o esperado, a produtividade aumenta com o aumento da pressão, principalmente porque o aumento da pressão significa o aumento da concentração de eteno solúvel disponível para reagir.



**Figura 4.4:** Avaliação da influência da Pressão

#### 4.2.1 Análise estatística dos resultados de produtividade

Visando validar a relevância da interação entre os fatores avaliados e elaborar um modelo empírico para a produtividade do sistema, foi realizada uma análise estatística dos resultados obtidos.

Para a primeira estimativa o resíduo total foi 67410,99 e  $R^2$  da reta observado x predito obtida foi 0,9394. Para a segunda estimativa, foram excluídos os parâmetros  $a_{123}$  e  $a_{12}$  levando a um resíduo total foi de 69652,16 e o  $R^2$  0,9682. Como o nível p do parâmetro  $a_{13}$  ainda permaneceu elevado, realizou-se uma terceira estimativa excluindo este parâmetro. O resíduo total foi de 70216,68 e o  $R^2$  0,9679. Percebe-se, da segunda estimativa para a terceira, um leve decréscimo da qualidade da estimativa devido ao aumento do resíduo e diminuição do valor de  $R^2$ . No entanto, a estimativa 3 apresenta p-valores inferiores a 0,05 para três dos 5 parâmetros avaliados, indicando ser mais confiável para avaliar a relevância da interação entre fatores. Foi realizada uma quarta estimativa, eliminando o termo  $a_1$ , o que gerou um resíduo total de 89303,50 e  $R^2$  0,95906. Nesta estimativa, obtivemos uma diminuição do resíduo e do valor de  $R^2$  sem uma diminuição na quantidade de parâmetros com p-valor menor que 5%. Ainda, é conhecida a influência da temperatura sobre a produtividade do catalisador de estudos anteriores (Souane *et al.*, 2002), portanto optou-se por não eliminar o termo  $a_1$  do modelo empírico obtido. Os resultados obtidos durante as estimativas de parâmetros realizadas encontram-se na Tabela 4.2.

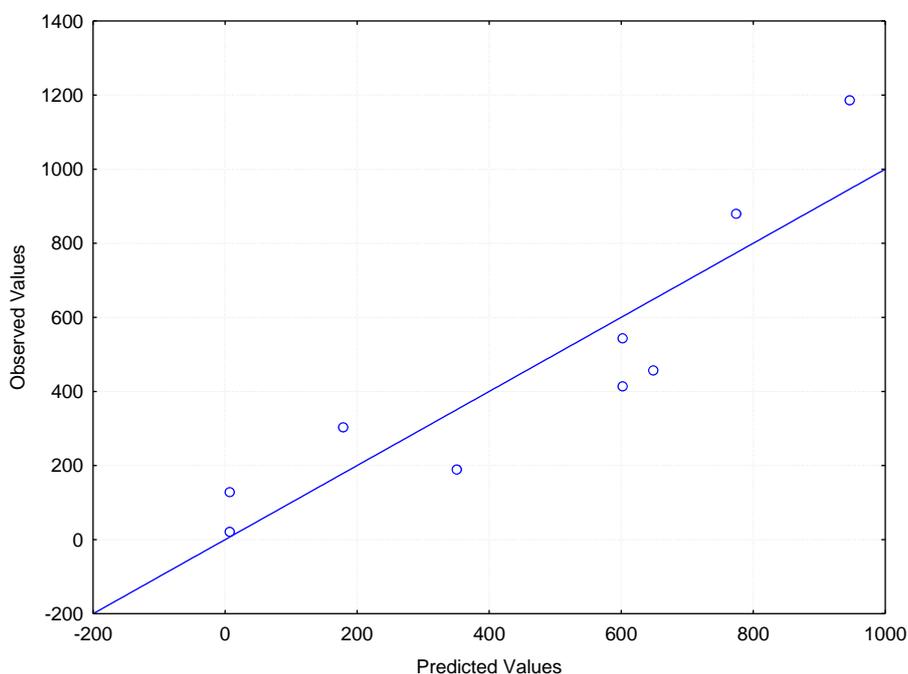
**Tabela 4.2:** Resultados obtidos para estimativa dos parâmetros. Os subíndices 1, 2 e 3 referem-se à temperatura, pressão e relação Al/Co, respectivamente.

<b>ESTIMATIVA 1</b>	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_{12}$	$a_{13}$	$a_{23}$	$a_{123}$
Valor estimado	476,7312	45,9164	333,9613	175,8489	-16,4436	131,8921	-13,2821	2,3853
Erro individual	94,2220	112,4258	112,4258	117,0165	106,2324	145,1411	145,1411	131,5453
Valor p	0,1242	0,7532	0,2067	0,3738	0,9022	0,5304	0,9419	0,9885
<b>ESTIMATIVA 2</b>	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_{23}$	$a_{13}$		
Valor estimado	476,8163	45,91640	333,9613	171,8444	131,8921	-13,2821		
Erro individual	51,1988	65,97924	65,9792	58,0540	85,1788	85,1788		
Valor p	0,0026	0,53655	0,0149	0,0595	0,2193	0,8860		
<b>ESTIMATIVA 3</b>	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_{23}$			
Valor estimado	476,8163	51,22926	328,6484	171,8444	123,9229			
Erro individual	44,5188	49,12941	49,1294	50,4796	59,2523			
Valor p	0,0004	0,35594	0,0026	0,0272	0,1047			
<b>ESTIMATIVA 4</b>	$a_0$	$a_2$	$a_3$	$a_{23}$				
Valor estimado	476,8163	333,3056	171,8444	142,5517				
Erro individual	44,9058	49,3513	50,9184	56,9860				
Valor p	0,0001	0,0011	0,0198	0,0544				

Desta forma, o modelo empírico proposto é a equação 4.1. Os valores das constantes associados mostram que a maior influência na produtividade corresponde à variação da pressão, seguida da relação Al/Co. Ainda, mostra que a única interação que modifica o

resultado é a interação entre pressão e relação Al/co. Na Figura 4.5 está a relação entre produtividade observada e predita pelo modelo.

$$Prod = 476,81 + 51,23 \times T + 328,65 \times P + 171,82 \times \frac{Al}{Co} + 123,92 \times P \times \frac{Al}{Co} \quad (4.1)$$



**Figura 4.5:** Gráfico do modelo empírico, relacionando a produtividade prevista e observada.

#### 4.2.2 Análises de cromatografia gasosa

Como já citado no item 3.3.2 acima, nem todos os testes catalíticos foram analisados por CG devido à saturação da coluna de separação, apenas as primeiras seis entradas. Na Figura 4.6 está representado um cromatograma típico das análises obtidas. Nele, é possível identificar, além dos picos do solvente (30,822 min) e do padrão interno (25,876 min), os picos referentes às olefinas com quatro carbonos (C4) em 12,194 min e às olefinas com 6 carbonos (C6) em 18,662 min (com alta seletividade para 1-hexeno); os conjuntos de picos após 32 min são olefinas mais pesadas.

Normalmente, para a oligomerização de eteno o principal produto obtido são os isômeros com quatro carbonos (1-buteno, 2 buteno cis e trans, isobutileno ou 2 metilpropeno), cuja seletividade está intimamente relacionada às condições reacionais e tipo de catalisador (Thiele e De Souza, 2010). No cromatograma da Figura 4.6 a intensidade do sinal dos C6 é maior que aquela apresentada pelo grupo dos C4, indicando que essa classe de  $\alpha$ -olefinas foi incorporada pela cadeia polimérica. Esta hipótese será avaliada na caracterização das resinas através de RMN  $^{13}C$ .

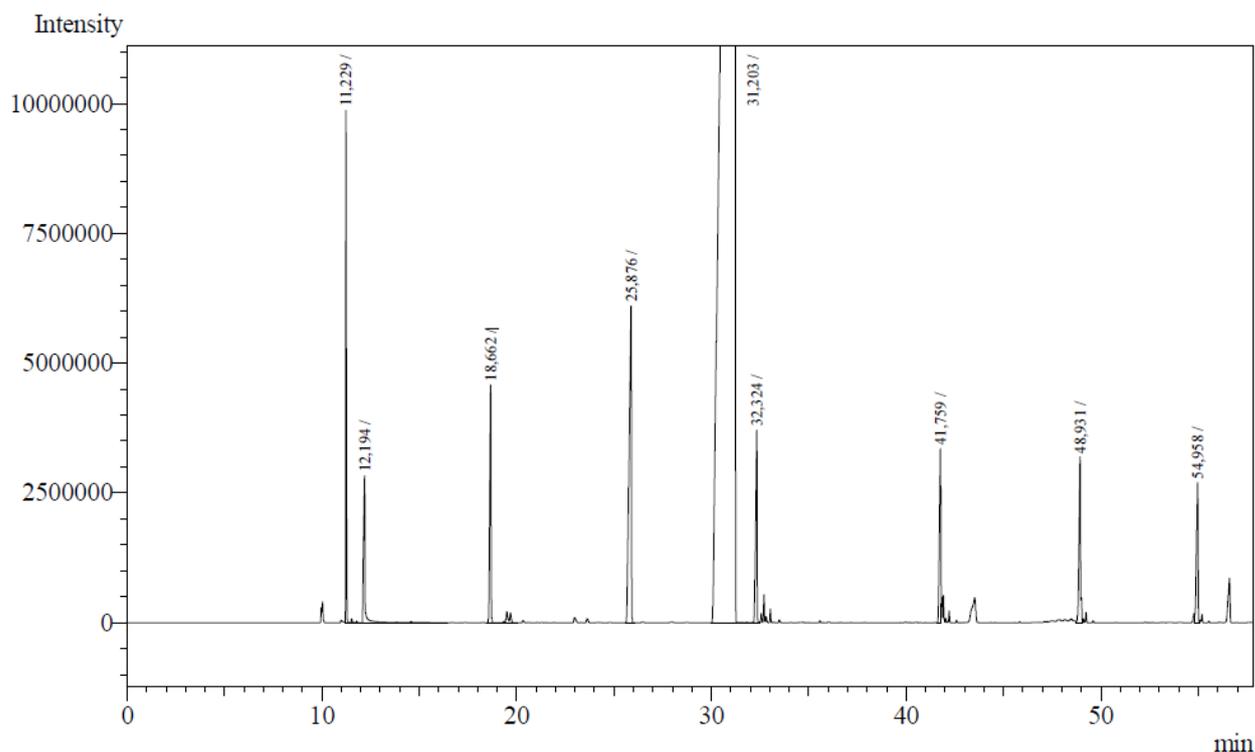


Figura 4.6: Análise do produto antes da precipitação do polímero da entrada 5.

### 4.3 Caracterização das resinas

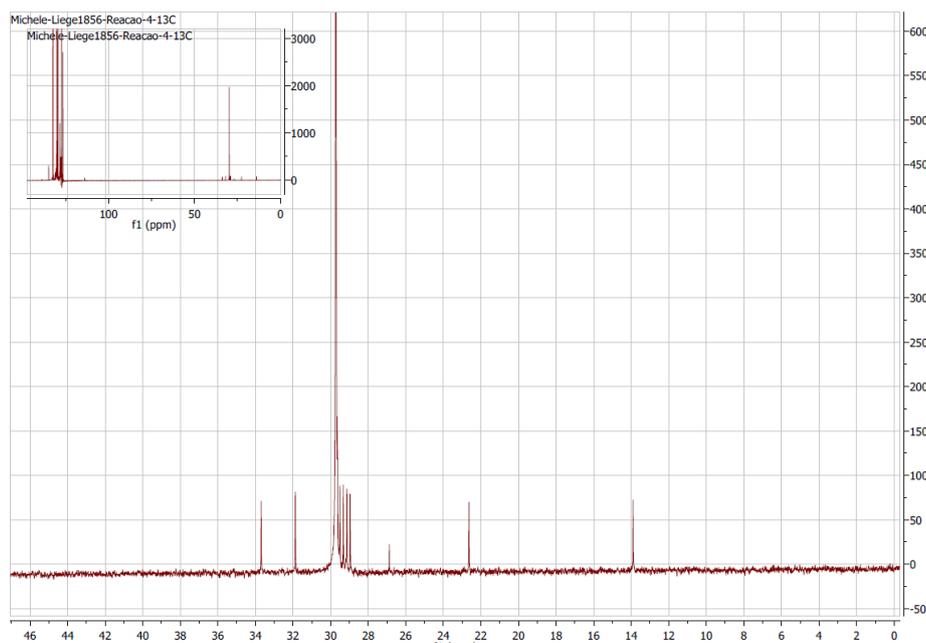
As resinas foram caracterizadas por DSC e RMN  $^{13}\text{C}$ , visando avaliar suas características térmicas e incorporação de monômeros.

#### 4.3.1 Análises de ressonância magnética nuclear

Para as análises de RMN  $^{13}\text{C}$  a identificação dos picos procedeu de forma análoga à literatura (Galland *et al.*, 1999). Os resultados de quantificação das ramificações estão listados na Tabela 4.3. Um espectro típico obtido está representado na Figura 4.7.

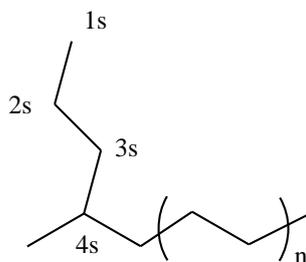
Tabela 4.3: Quantidade de ramificações e distribuição destas ao longo da cadeia de PE

ENTRADA	Temperatura [°C]	Pressão [bar (man)]	TOTAL DE RAMIF/1000C	Metila	Propila	Longas
1	10	5	84		46%	54%
3	10	1	26,6		50%	50%
4	10	1	27,5	7%	40%	53%
5	10	1	67,9	19%	31%	50%
10	17,5	3	30,9		47%	53%
11	25	1	46,5		50%	50%
12	25	5	69,3	14%	43%	43%

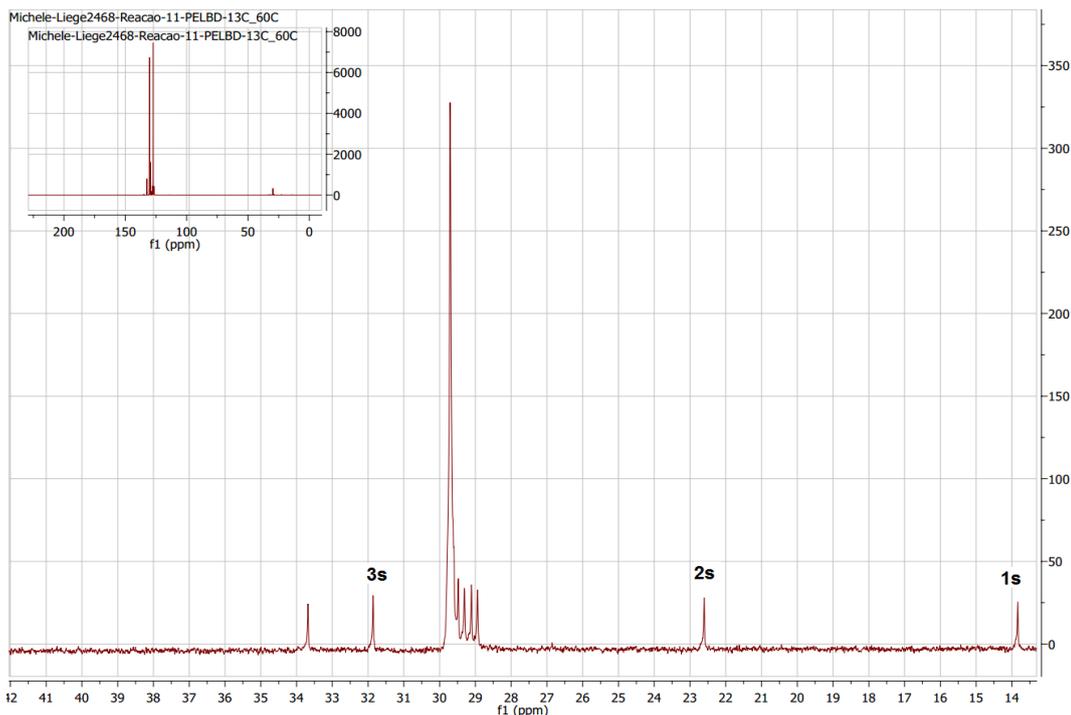


**Figura 4.7:** Espectro típico de RMN  $^{13}\text{C}$  obtido neste trabalho

Os resultados obtidos com os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  das entradas analisadas mostra que cerca de 50% das ramificações correspondem a propilas, isto é, incorporação de 1-buteno na cadeia principal. Este dado explica a menor quantidade de 1-buteno presente no cromatograma da figura Figura 4.6, conforme já foi comentado. Na Figura 4.9 estão identificados os picos correspondentes à ramificação propila, conforme esquema mostrado na Figura 4.8.



**Figura 4.8:** Esquema de nomenclatura das ramificações propila.

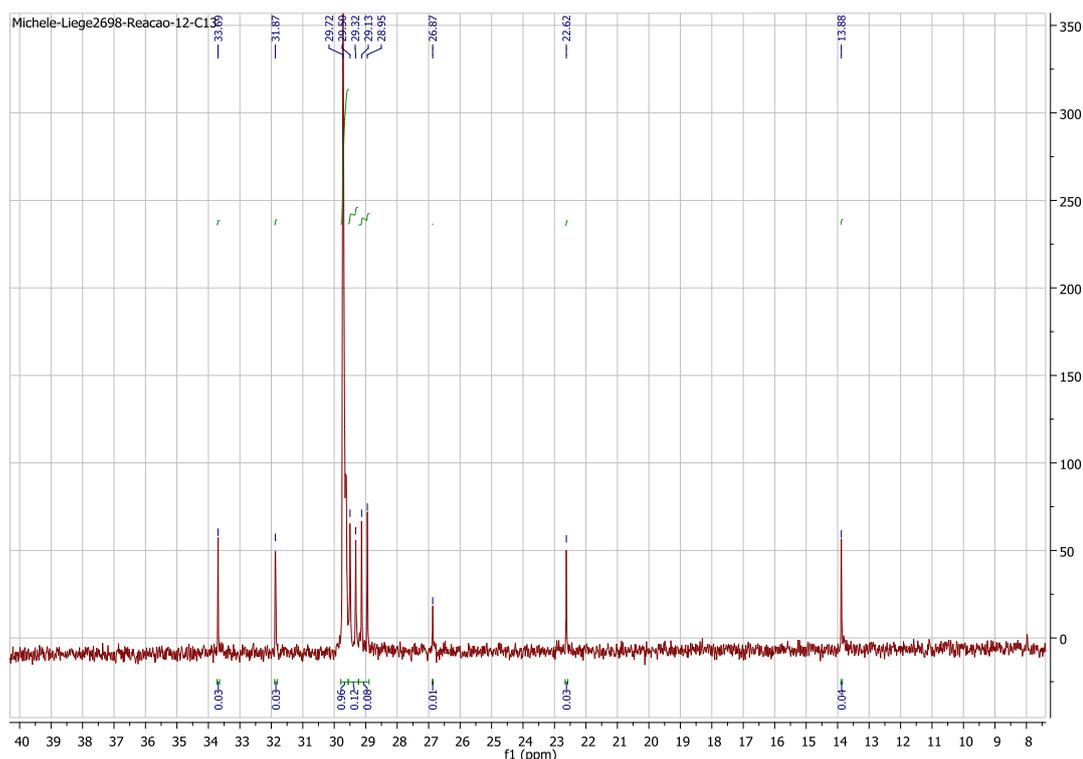


**Figura 4.9:** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  da reação 11

A ausência do sinal correspondente ao carbono ligado à butila (4s), que deveria aparecer em torno de 38,1 ppm, pode levar a crer que o buteno não foi devidamente incorporado à cadeia principal. No entanto, se os sinais identificados correspondessem ao buteno livre, o mesmo deveria ser gasoso e não solubilizados na resina. Levando em conta que o número de ramificações deve ser pequeno, para verificar o sinal deste carbono (4s) deveria ser efetuado uma análise com tempo de relaxação maior (10s). Para melhor identificá-las, análises para determinar a distribuição de massa molar, a cromatografia por permeação em gel<sup>2</sup> (GPC), é uma análise necessária para obter uma caracterização mais elucidativa do polímero, complementar às análises já realizadas.

Nota-se que o aumento da pressão, salvo o caso da entrada 5, gera um aumento na quantidade de ramificações por 1000 carbonos. Isso provavelmente se deve ao fato de que o aumento da pressão significa um aumento de monômero solúveis susceptíveis de reagir e, conseqüentemente, mais oligômeros formados que são posteriormente incorporados às cadeias de polímero em formação. Para analisar mais atentamente o efeito da pressão na quantidade de ramificações, podemos comparar o espectro da entrada 11 da Figura 4.9 (maior nível para as variáveis temperatura e relação Al/Co e menor nível de pressão) com o espectro da entrada 12, Figura 4.10 (maior nível para as variáveis temperatura, relação Al/Co e pressão). Fica claro que a intensidade dos picos aumenta com o aumento da pressão e, ainda, que um novo pico aparece em 26,87 ppm, indicando a presença de um diferente tipo de ramificação.

<sup>2</sup> Conceito em anexo, item 7.3



**Figura 4.10:** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  da reação 12

#### 4.3.2 Análises de calorimetria diferencial de varredura

As análises de DSC fornecem a temperatura de fusão da amostra e o teor de cristalinidade da mesma, com base em um padrão de polietileno considerado 100% cristalino. Os resultados das análises de DSC estão listados na Tabela 4.4 abaixo.

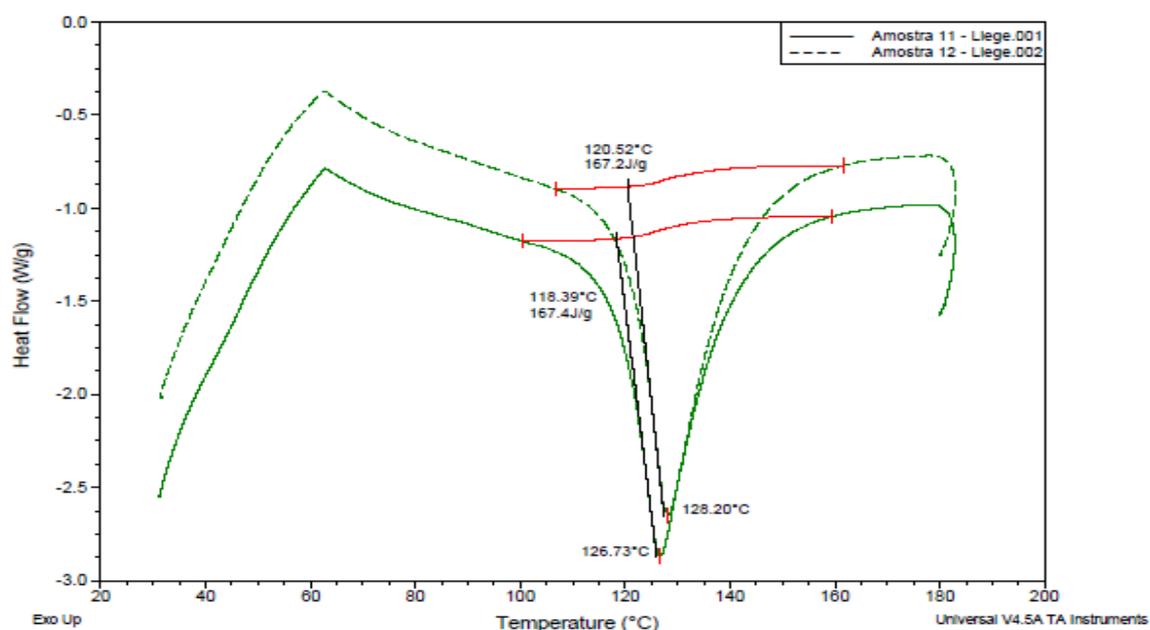
**Tabela 4.4:** Resultados obtidos com as análises de DSC

Entrada	Temperatura [°C]	Pressão [bar (man)]	Tm [°C]	% crist
1	10	5	73,41	15,6
3	10	1	82,32	55,0
4	10	1	87,15	68,9
5	10	1	66,39	18,4
6	25	1	69,06	44,1
7	25	5	68,23	9,3
9	10	5	95,23	8,0
10	17,5	3	121,27	49,4
11	25	1	126,56	40,3
12	25	5	128,20	63,4
13	17,5	3	123,02	48,0

Observa-se que as entradas 10, 11, 12 e 13 apresentam valores de Tm típicos de PELBD, conforme já citado na Tabela 2.1.

É possível proceder à mesma comparação realizada para as análises de RMN  $^{13}\text{C}$  para as análogas de DSC, conforme a Figura 4.11. Comparando os dois termogramas, é claro que a entrada 11 possui uma temperatura de fusão menor que a entrada 12, sendo

menos cristalino. Este resultado está em desacordo com o que foi observado e esperado em relação às análises de RMN  $^{13}\text{C}$ . Para este estudo verificou-se que um aumento de pressão (entrada 12) gerava um aumento no teor de ramificações (conforme mostrado Tabela 4.3), o que deveria ser acompanhado de uma diminuição do teor de cristalinidade, por possuir mais ramificações e ser, portanto, mais difícil de empacotar e cristalizar. Novamente, apenas uma análise mais completa do tamanho das cadeias e distribuição das ramificações por GPC permitiria avaliar de forma mais completa os materiais sintetizados.



**Figura 4.11:** Comparação das análises de DSC das entradas 11 e 12

Para as demais análises as temperaturas encontradas não foram coerentes com o esperado. Os valores encontrados de  $T_m$  das entradas 1 a 9, na faixa de 65°C a 100°C, evidenciam a presença de oligômeros mais pesados juntamente com poucas cadeias de polímeros, e não o PELBD desejado neste trabalho.

Para tornar o trabalho mais completo, um intervalo maior dos fatores deverá ser analisado, análises de distribuição de massa molar e todos os testes catalíticos deverão ser realizadas com replicas, visando aumentar a reprodutibilidade dos resultados.

## 5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Neste trabalho foi avaliado o sistema dicloreto de 2,6-bis[1-(2-trifluormetil-4-fluorfenilimina)etil]piridina de cobalto associado ao alquil-alumínio MAO para copolimerização de eteno e  $\alpha$ -olefinas, sendo estas últimas sintetizadas *in situ*. A efetividade do sistema foi avaliada em termos de produtividade, expressa em  $[\text{g}_{\text{polímero sintetizado}}/(\text{g}_{\text{catalisador}} \times \text{tempo})]$  e a caracterização das resinas obtidas, buscando comprovar a incorporação por ramificações das  $\alpha$ -olefinas foi realizada através de análises de DSC e RMN  $^{13}\text{C}$ .

Em um primeiro momento, testes catalíticos variando os parâmetros temperatura, pressão e relação co-catalisador/catalisador (ou relação Al/Co) foram realizados. Um planejamento de experimentos tipo  $2^k$  foi montado e os resultados foram analisados estatisticamente. Percebeu-se que com o aumento dos parâmetros analisados ocorreu um aumento de produtividade, sendo que a interação entre os parâmetros temperatura e pressão e temperatura e relação Al/Co não foram consideradas significativas pela análise estatística e a maior influência observada para o aumento da produtividade, foi o aumento de pressão. A máxima produtividade observada foi para a entrada 12, com aproximadamente  $1,2 \text{ kg}_{\text{polímero}}/\text{g}_{\text{catalisador}} \cdot \text{h}$  a  $25^\circ\text{C}$ , 5 bar de eteno e Al/Co = 600.

A análise estatística permitiu estabelecer o modelo empírico abaixo, relacionando produtividade com os parâmetros analisados. Este modelo comprovou as análises gráficas, mostrando que o parâmetro que mais influencia a produtividade é a pressão.

$$\text{Prod} = 476,81 + 51,23 \times T + 328,65 \times P + 171,82 \times \text{Al}/\text{Co} + 123,92 \times P \times \text{Al}/\text{Co} \quad (5.1)$$

As análises por cromatografia gasosa mostraram a produção de olefinas leves sintetizadas a partir da oligomerização do eteno, e as análises de RMN  $^{13}\text{C}$  dos polímeros evidenciaram a incorporação de ramificações tipo propila na cadeia principal dos mesmos. As análises de DSC mostraram temperaturas de fusão cristalina em duas diferentes faixas: o primeiro grupo entre  $60^\circ\text{C}$  e  $90^\circ\text{C}$ , que evidenciam a não formação de polímeros e sim de olefinas pesadas e o segundo grupo entre  $120^\circ\text{C}$  e  $130^\circ\text{C}$ , que corresponde à temperatura de fusão cristalina de polietilenos linear de baixa densidade. No entanto, são necessárias análises que investiguem a distribuição de massa molar para que se possa caracterizar com maior precisão a produção de polietileno linear de baixa densidade utilizando o sistema catalítico proposto neste trabalho.

Assim, em trabalhos futuros a investigação de um intervalo maior para temperatura, pressão e relação Al/Co deve ser estudado, bem como análises que investiguem a distribuição de massa molar das resinas obtidas devem ser efetuadas, para verificar a influência dos parâmetros experimentais sobre as características dos polímeros.

## 6 Referências

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Physical Chemistry**. W. H. Freeman, 2009. ISBN 9781429218122. Disponível em: < <http://books.google.com.br/books?id=KAZTPwAACAAJ> >.

BIANCHINI, C. et al. Ethylene oligomerization, homopolymerization and copolymerization by iron and cobalt catalysts with 2,6-(bis-organylimino)pyridyl ligands. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 250, n. 11–12, p. 1391-1418, 2006. ISSN 0010-8545. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854505003140> >.

BRITOVSEK, G. J. P. et al. Iron and Cobalt Ethylene Polymerization Catalysts Bearing 2,6-Bis(Imino)Pyridyl Ligands: Synthesis, Structures, and Polymerization Studies. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, n. 38, p. 8728-8740, 2014/11/04 1999. ISSN 0002-7863. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/ja990449w> >.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber Editora, 2002.

COUTINHO, F. M. B. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p. 1-13, 2003.

DE SOUZA, R. F.; CASAGRANDE JR, O. L. Recent Advances in Olefin Polymerization Using Binary Catalyst Systems. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 22, n. 16, p. 1293-1301, 2001. ISSN 1521-3927. Disponível em: < [http://dx.doi.org/10.1002/1521-3927\(20011101\)22:16<1293::AID-MARC1293>3.0.CO](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3927(20011101)22:16<1293::AID-MARC1293>3.0.CO) >.

ESCHER, F. F. N. **Tese de Doutorado**. Determinação da microestrutura e relação com as propriedades dos terpolímeros de etileno-propileno-alfa-olefinas. Porto Alegre 2004.

FORTE, M. M. D. C.; MIRANDA, M. S. L.; DUPONT, J. **Novas Resinas produzidas com catalisadores metalocenicicos**. Polímeros: Ciência e Tecnologia. São Carlos. 6: 49-60 p. 1996.

GALLAND, G. B. et al. <sup>13</sup>C NMR Determination of the Composition of Linear Low-Density Polyethylene Obtained with [η<sup>3</sup>-Methallyl-nickel-diimine]PF<sub>6</sub> Complex. **Macromolecules**, v. 32, n. 5, p. 1620-1625, 2014/11/12 1999. ISSN 0024-9297. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/ma981669h> >.

KOMON, Z. J. A.; BAZAN, G. C. Synthesis of Branched Polyethylene by Tandem Catalysis. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 22, n. 7, p. 467-478, 2001.

ISSN 1521-3927. Disponível em: < [http://dx.doi.org/10.1002/1521-3927\(20010401\)22:7<467::AID-MARC467>3.0.CO](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3927(20010401)22:7<467::AID-MARC467>3.0.CO) >.

MALPASS, D. B. **Introduction to industrial polyethylene: properties, catalysts, processes**. Salem: Scrivener Publishing LLC, 2010.

MILANI, M. A. **Dissertação de mestrado. Obtenção de PELBD através da Copolimerização de Eteno com alfa-olefinas sintetizadas in situ**. Porto Alegre 2010.

MILES, D. C.; BRISTON, J. H. **Tecnologia dos polímeros**. Polígono/Ed. da, 1975. Disponível em: < <http://books.google.com.br/books?id=vzYqkgEACAAJ> >.

NATTA, G. Une nouvelle classe de polymères d' $\alpha$ -oléfinas ayant une régularité de structure exceptionnelle. **Journal of Polymer Science**, v. 16, n. 82, p. 143-154, 1955. ISSN 1542-6238. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/pol.1955.120168205> >.

PELASCINI, F. et al. Pyridine bis(imino) iron and cobalt complexes for ethylene polymerization: influence of the aryl imino substituents. **European Polymer Journal**, v. 41, n. 6, p. 1288-1295, 2005. ISSN 0014-3057. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305704004690> >.

QIAN, C. et al. Silica-Alumina Catalyst Support, an Efficient Catalyst for Synthesis of Halogen Substituted 2,6-Bis(imino)pyridines. **y**, 2003.

SINN, H.; KAMINSKY, W.; WEST, F. G. A. S. A. R. Ziegler-Natta Catalysis. In: (Ed.). **Advances in Organometallic Chemistry**: Academic Press, v. Volume 18, 1980. p.99-149. ISBN 0065-3055.

SMALL, B. L.; BROOKHART, M.; BENNETT, A. M. A. Highly Active Iron and Cobalt Catalysts for the Polymerization of Ethylene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 16, p. 4049-4050, 2014/11/04 1998. ISSN 0002-7863. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/ja9802100> >.

SOUANE, R. et al. Pyridine bis(imine) cobalt or iron complexes for ethylene and 1-hexene (co)polymerisation. **Comptes Rendus Chimie**, v. 5, n. 1, p. 43-48, 2002. ISSN 1631-0748. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1631074802013292> >.

TELLMANN, K. P. et al. Selective Dimerization/Oligomerization of  $\alpha$ -Olefins by Cobalt Bis(imino)pyridine Catalysts Stabilized by Trifluoromethyl Substituents: Group 9 Metal Catalysts with Productivities Matching Those of Iron Systems. **Organometallics**, v. 24, n. 2, p. 280-286, 2014/11/11 2004. ISSN 0276-7333. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/om049297q> >.

THIELE, D. **Tese de doutorado. OLIGOMERIZAÇÃO DE OLEFINAS EMPREGANDO COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO DISSOLVIDOS EM LÍQUIDOS IÔNICOS ORGANO-ALUMINATOS.** Porto Alegre 2010.

THIELE, D.; DE SOUZA, R. Oligomerization of Ethylene Catalyzed by Iron and Cobalt in Organoaluminate Dialkylimidazolium Ionic Liquids. **Catalysis Letters**, v. 138, n. 1-2, p. 50-55, 2010. ISSN 1011-372X. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s10562-010-0371-7> >.

WIMMER, F. L. Book Review: Inorganic Chemistry. (Second edition). By D. F. Shriver, P. W. Atkins and C. H. Langford. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 34, n. 5, p. 599-600, 1995. ISSN 1521-3773. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/anie.199505992> >.

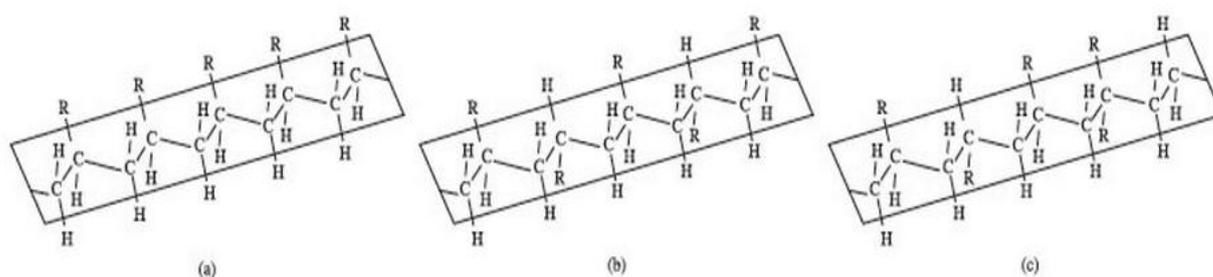
ZIEGLER, K. et al. Polymerisation von Äthylen und anderen Olefinen. **Angewandte Chemie**, v. 67, n. 16, p. 426-426, 1955. ISSN 1521-3757. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/ange.19550671610> >.

## 7 Anexos

### 7.1 Taticidade

“A taticidade é a regularidade espacial com que grupos laterais são alocados na cadeia polimérica”(Canevarolo, 2002), isto é, a forma como hidrogênios e ramificações se organizam no espaço com relação ao plano formado pelos carbonos da cadeia principal. Com base nessa definição, as cadeias poliméricas se dividem em três grandes grupos, esquematizados na Figura 7.1:

- Isotáticos – cadeias cujos grupos laterais estão posicionados no mesmo lado em torno da cadeia principal;
- Sindiotáticos – cadeias cujos grupos laterais estão organizados de forma alternada em torno da cadeia principal;
- Atáticos – cadeias cujos grupos laterais estão organizados de forma aleatória em torno da cadeia principal



**Figura 7.1:** Exemplos de cadeias isotáticas (a), sindiotáticas (b) e atáticas (c), retirado de (Rosário *et al.*, 2011)

### 7.2 Cromatografia de permeabilidade em gel (GPC)

A cromatografia de permeabilidade em gel é uma técnica que permite separar a amostra em frações devido à diferença de tamanhos. Faz-se a amostra, diluída em uma fase móvel, passar por uma coluna preenchida com um gel poroso, geralmente esferas de poliestireno, onde as cadeias grandes contornam os poros e eluem primeiro, e as cadeias pequenas percorrem um caminho maior, passando pelos poros do gel, e acabam por eluir por último. (Canevarolo, 2002)

A distribuição de massa molar para poliolefinas geralmente é determinada através da técnica de cromatografia de permeabilidade em gel de alta temperatura (HT-GPC), já que temperaturas elevadas são necessárias para corretamente diluir a amostra na fase móvel, sem que frações mais pesadas da resina fiquem retidas no filtro anterior a coluna. (Kuan, Keul e Hcker, 2001)

Neste trabalho, o equipamento de GPC disponível para realizar as análises não trabalhava em altas temperaturas, não fornecendo resultados coerentes para a análise das resinas sintetizadas.