

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

LARISSA RIBEIRO RODRIGUES

**OLIGOMERIZAÇÃO DE ETENO CATALISADA PELO COMPLEXO
Ni[MeCN]₆[BF₄]₂ IMOBILIZADO NOS SUPORTES [Al]-MCM-41 E SiO₂**

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

Prof^a. Dr^a. Michèle Oberson de Souza
Orientador

Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza
Co-orientador

Porto Alegre, julho de 2006.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre (maio de 2004) e (junho de 2006), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Michèle Oberson de Souza e Co-orientação do Professor Doutor Roberto Fernando de Souza. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos Prof^ª. Dr^ª. Sibeles Berenice Castella Pergher

Prof. Dr. Ricardo Gomes da Rosa

Prof^ª. Dr^ª. Michèle Oberson de Souza
Orientadora

Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza
Co-orientador

Mestranda Larissa Ribeiro Rodrigues

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre (maio de 2004) e (junho de 2006), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação da Professora doutora Michèle Oberson de Souza e Co- Orientação do Professor Doutor Roberto Fernando de Souza. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos Prof^a. Dr^a. Sibeles Berenice Castella Pergher

Prof. Dr. Ricardo Gomes da Rosa

Prof^a. Michèle Oberson de Souza

Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza

Mestranda Larissa Ribeiro Rodrigues

Um livro aberto é um ente que fala; fechado um amigo que espera; esquecido uma alma que perdoa destruído um coração que chora.

A minha família e aquele que foi capaz de acreditar em mim mesmo no momento mais difícil, lhes dedico essa dissertação.

AGRADECIMENTOS

- Primeiramente a Deus por tornar possível que eu realizasse esse trabalho.
- Meu pai e avó que sempre me apoiaram enquanto eu tive o prazer de com eles conviver, aonde quer que ambos estejam.
- Minha família mãe e tia, por todo carinho, amor, ajuda e compreensão mesmo nos momentos mais críticos.
- Aos meus tios por sempre me apoiarem com palavras de estímulo e por todo amparo.
- À Prof^a Michele Oberson de Souza, por ter me dado a oportunidade de fazer parte de seu grupo de pesquisa, pela amizade e pela orientação: Críticas construtivas quando essas, inúmeras vezes, foram necessárias e incentivos quando os mesmos foram merecidos.
- Ao Prof. Roberto Fernando de Souza que sempre me instigou a questionar, perguntar e formar opinião acerca das dúvidas que iam surgindo no decorrer da caminhada.
- À colega Denise do Santos Martini, que desde o primeiro dia que eu entrei no Laboratório de Reatividade e Catálise foi mais que uma colega tornando-se rapidamente uma amiga.
- À colega Gracélie Serpa Schulz, pelos inúmeros conselhos, idéias e opiniões.
- Aos demais colegas do grupo de Reatividade e Catálise, que sempre contribuíram com suas sugestões e pontos de vista, bem como nos momentos de descontração, quando tornavam meu trabalho ainda mais prazeroso.
- Aos meus amigos, que não apenas cruzaram meu caminho, mas acabaram fazendo parte da minha vida deixo mais que um agradecimento, deixo sim um pedido de desculpas pelos incontáveis momentos de afastamento, os quais são sempre necessários para a concretização de um sonho.
- À CAPES pelo apoio financeiro.

LISTA DE ABREVIATURAS

Shell Higher Olefin Process.....	SHOP
Amostra de sílica ativada a 180 °C.....	SiO₂-180
Amostra de sílica ativada a 270 °C.....	SiO₂-270
Amostra de sílica ativada a 750 °C.....	SiO₂-750
Amostra de sílica ativada a 180 °C com o complexo Ni[MeCN] ₆ [BF ₄] ₂ imobilizado.....	Ni- SiO₂-180
Amostra de sílica ativada a 270 °C com o complexo Ni[MeCN] ₆ [BF ₄] ₂ imobilizado.....	Ni- SiO₂-270
Amostra de sílica ativada a 750 °C com o complexo Ni[MeCN] ₆ [BF ₄] ₂ imobilizado.....	Ni- SiO₂-750
Amostra de sílica mesoporosa [Al]-MCM-41 com o complexo Ni[MeCN] ₆ [BF ₄] ₂ imobilizado.....	Ni-[Al]-MCM-41

LISTA DE EQUAÇÕES, FIGURAS E TABELAS

Equação 1: Exemplo da reação de metátese com as olefinas C ₄ e C ₂₀ geradas pelo processo SHOP.....	15
Equação 2: Esquema da reação de síntese do complexo bis- (tetrafluoroborato) de hexaquis (acetonitrila)níquel(II).....	24
Figura 1: Estrutura do complexo bis- (tetrafluoro borato)de hexaquis (acetonitrilo)níquel(II).....	3
Figura 2: Exemplo da utilização de catalisadores Ni-diimina para processos de polimerização.....	7
Figura 3: Exemplo da utilização de catalisadores Ni-diimina para processos de oligomerização.....	8
Figura 4: Esquema de mecanismo de reação de formação de oligômeros.....	9
Figura 5: Esquema do mecanismo da primeira etapa do processo ALFEN.....	11
Figura 6: Esquema do mecanismo da segunda etapa do processo ALFEN.....	12
Figura 7: Reator utilizado para geração de olefinas ramificadas através do processo Dimersol.....	13
Figura 8: Exemplo de distribuição Schulz-Flory.....	14
Figura 9: Reator da Shell utilizado no processo de metátese.....	15
Figura 10: Estrutura de um suporte mesoporoso [Al]-MCM-41.....	22
Figura 11: Esquema da bancada de reação de oligomerização de eteno.....	30
Figura 12: Espectro eletrônico no UV-vis do complexo Ni[MeCN] ₆ [BF ₄] ₂ na forma sólida.....	33
Figura 13: Espectro vibrecional de infravermelho do solvente acetonitrila.....	34
Figura 14: Espectro de DRIFTS do complexo Ni[MeCN] ₆ [BF ₄] ₂	35
Figura 15: Comparação das análises de XRD das amostras e Ni-[Al]-MCM-41.....	36
Figura 16: Imagens de TEM de a)[Al]-MCM-41 e b) Ni-[Al]-MCM-41.....	37
Figura 17: Variação da adsorção do complexo Ni[MeCN] ₆ [BF ₄] ₂ em função da temperatura de ativação de SiO ₂	38

Figura 18: Comparação dos termogramas de a)complexo Ni[MeCN] ₆ [BF ₄] ₂ e b)sistema Ni-[Al]- MCM-41.....	40
Figura 19: Termograma do suporte SiO ₂	41
Figura 20: Termogramas de a) sistema Ni-SiO ₂ -180 e b) NiSiO ₂ -270	42
Figura 21: Termograma do sistema Ni-SiO ₂ -750.....	43
Figura 22: Espectros de DRIFTS integral de a) Ni[MeCN] ₆ [BF ₄] ₂ b) Ni-[Al]-MCM-41	44
Figura 23: Espectros de DRIFTS na região 2300 cm ⁻¹ de a) Ni[MeCN] ₆ [BF ₄] ₂ b) Ni-[Al]-MCM-41.....	44
Figura 24: Espectro no ultravioleta visível de SiO ₂ -180, SiO ₂ -270 e SiO ₂ -750.....	45
Figura 25: Espectro no ultravioleta visível de Ni-SiO ₂ -180, Ni ₂ SiO ₂ -270 e Ni-SiO ₂ -750.....	46
Figura 26: Espectro no ultravioleta visível de Ni[MeCN] ₆ [BF ₄] ₂ , Ni-SiO ₂ -270 e SiO ₂ -270.....	47
Figura 27: Espectro de XPS do nível Ni(2p _{3/2}) do: (a) Complexo Ni[MeCN] ₆ [BF ₄] ₂ e (b) sistema Ni-[Al]-MCM-41.....	49
Figura 28: Gráficos demonstrativos da variação da seletividade em função da frequência de rotação e da proporção (Al)/(Ni).....	53
Figura 29: Comparativo da importância da temperatura de ativação da sílica dos sistemas NiSiO ₂ -180, NiSiO ₂ -270 e NiSiO ₂ -750.....	55
Figura 30: Comparação dos sistemas homogêneos e heterogêneos em termos de frequência de rotação e seletividade em % de buteno-1.....	56
Tabela 1: Comparação dos principais processos industriais de obtenção de olefinas superiores.....	17
Tabela 2: Taxa de impregnação de diferentes complexos em uma zeólita NaY.....	20
Tabela 3: Dados de seletividade dos catalisadores em processos de oligomerização de eteno em função da acidez do composto suportado em zeólita NaY.....	21
Tabela 4: Atribuições das bandas no UV-vis e dos valores experimentais comparáveis às referências [65].....	32

Tabela 5: Concentração mássica de níquel imobilizado sobre os suportes [Al]-MCM-41, SiO ₂ -180, SiO ₂ -270 e SiO ₂ -750 determinada por Absorção Atômica em Chama.....	37
Tabela 6: Resultados das análises de BET para as amostras contendo [Al]-MCM-41....	50
Tabela 7: Resultados das análises de BET para as amostras contendo sílica.....	50
Tabela 8: Resultados de seletividade e frequência de rotação para o sistema de oligomerização de eteno heterogêneo.....	52
Tabela 9: Demonstrativo da seletividade e frequência de rotação para o sistema de oligomerização de eteno heterogêneo.....	54

RESUMO

O presente trabalho trata do estudo da oligomerização de eteno catalisada pelo complexo $\text{Ni}[\text{MeCN}]_6[\text{BF}_4]_2$ imobilizado por adsorção seletiva nos suportes inorgânicos [Al]-MCM41 e SiO_2 associado ao agente alquilante AlEt_3 . O sistema suportado foi avaliado em suspensão empregando diclorometano como solvente, em um reator semi-contínuo com alimentação a pressão constante de eteno. A caracterização por DRIFT e XPS do sistema suportado em [Al]-MCM-41 mostrou que a esfera de coordenação do níquel foi modificada. As análises de TEM e XRD demonstraram que a organização dos poros da [Al]-MCM-41 foi mantida após a etapa de imobilização do complexo. A análise de TEM demonstrou ainda que o diâmetro dos poros é de 3 nm. A análise de adsorção de N_2 demonstrou que a imobilização do complexo de níquel ocorreu dentro dos poros dos suportes [Al]-MCM-41 e SiO_2 , pois as áreas superficiais tiveram uma diminuição média de 25% após o processo de imobilização. Os resultados referentes aos testes catalíticos mostraram que esses novos sistemas são ativos na dimerização e trimerização de eteno, A concentração do agente alquilante (AlEt_3) mostrou-se um parâmetro muito sensível em relação a produção seletiva de buteno-1, pois a medida que era aumentada essa proporção os sistemas que apresentavam o suporte [Al]-MCM-41, aumentavam sua seletividade mas diminuía sua frequência de rotação. Foram relatados para comparação, resultados de experiências realizadas com o mesmo complexo e o mesmo agente alquilante, mas em fase homogênea. Diferenças significativas foram observadas em termo de atividade catalítica, seletividade e sensibilidade em relação à proporção relativa de AlEt_3 com o complexo de níquel. A reação conduzida com o complexo imobilizado, nas nossas condições reacionais, leva à produção em buteno-1 com uma seletividade 84% para o sistema Ni-[Al]-MCM-41 e de 75% para o sistemas Ni- SiO_2 enquanto em condições similares, em meio homogêneo, a seletividade em buteno-1 é de 67%.

ABSTRACT

The present work deals with the study of the oligomerization of ethene catalyzed by the immobilized $\text{Ni}[\text{MeCN}]_6[\text{BF}_4]_2$ complex for selective adsorption in the inorganic supports [Al]-MCM41 and SiO_2 , associated with alkylation agent AlEt_3 . The supported system was evaluated in dichlorometane suspension using as solvent, in a semicontinuous reactor with feeding at constant pressure of ethene. The characterization for DRIFT and XPS of the system supported in [Al]-MCM-41 showed that the sphere of coordination of nickel was modified. The analyses of TEM and XRD had demonstrated that to the organization of the pores of [Al]-MCM-41 was kept after the stage of immobilization of the complex. The analysis of TEM still demonstrated that the diameter of the pores is 3 nm. The analysis of adsorption of N_2 demonstrated that the immobilization of the nickel complex occurred inside of the pores of the supports [Al]-MCM-41 and SiO_2 . because the superficial areas had an medium reduction of 25% after the immobilization process. The results referring to the catalytic tests had shown that these new systems are active in the dimerization and trimerization of ethene, The concentration of the alkylation agent (AlEt_3) revealed to be a very sensible parameter in relation to the selective production of butene-1, Therefore ,as was increased this ratio the systems that presented the support [Al]-MCM-41, as increased its selectivity but they decreased its turnover frequency. They had been told for comparison, resulted of experiences carried through with the same complex and the same alkylation agent, but in homogeneous phase. Significant differences had been observed in term of catalytic activity, selectivity and sensitivity in relation to the relative ratio of AlEt_3 with the nickel complex. The reaction lead with the immobilized complex, in our reactional conditions, leads to the production in butene-1 with selectivity 84% for the Ni-[Al]-MCM-41 system and of 75% for the Ni- SiO_2 systems while in similar conditions, homogeneous way, the selectivity in buteno-1 is of 67%.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 Importância das Reações de Oligomerização de Eteno	5
3.2. Sistemas Catalíticos Homogêneos a base de níquel	6
3.2.1 <i>Catalisadores tipo níquel –diimina</i>	7
3.2.2 <i>Discussões Mecanísticas dos processos de oligomerização</i>	8
3.2.3 <i>Sistema Ziegler-Natta</i>	10
3.3 Principais Processos Industriais de oligomerização de olefinas leves	11
3.3.1 Processo ALFEN.....	11
3.3.2 Processo Dimersol.....	12
3.3.3 Processo SHOP.....	13
3.3.4-Processo Alfabutol.....	16
3.3.5 Comparação dos sistemas utilizados para produção de olefinas.....	16
3.4 Sistemas Catalíticos Heterogêneos a base de níquel	17
3.4.1 Sistemas que utilizam líquidos iônicos	18
3.4.2 Sistemas suportados	19
3.4.2.1 <i>Sistemas catalíticos que utilizam suportes não cristalinos</i>	19
3.4.2.2 <i>Sistemas que utilizam suportes cristalinos</i>	20
a) <i>Microporos</i>	20
b) <i>Mesoporos</i>	22
3.5 O precursor catalítico Ni[MeCN]₆[BF₄]₂	23
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	24
4.1 Síntese do precursor catalítico	24
4.1.1 Síntese do complexo Ni[MeCN] ₆ [BF ₄] ₂	24
4.1.2 Tratamento do suporte [Al]-MCM-41 e SiO ₂	25
4.1.3 Imobilização do complexo Ni[MeCN] ₆ [BF ₄] ₂ nos suportes SiO ₂ e [Al]-MCM-41.....	25

4.2 Equipamentos e condições de análise	26
4.2.1 Absorção Atômica em Chama	26
4.2.2 Espectroscopia do Ultravioleta-Visível.....	27
4.2.3. Espectroscopia vibracional no Infravermelho(DRIFTS).....	27
4.2.4 Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS).....	27
4.2.5 Análise Termogravimétrica (TGA)	28
4.2.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	28
4.2.7 Difração de raios-X (XRD).....	29
4.2.8 Análise via métodos de adsorção de N ₂	29
4.2.9. Cromatografia em fase gasosa (GC).....	29
4.3 Testes de Reações de Oligomerização	30
4.3.1 Reações em meio Homogêneo	31
4.3.2 Reações Heterogêneas do complexo suportado em MCM-41 e SiO ₂	31
5- RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1 Caracterização do complexo dicatiônicoNi[MeCN]₆[BF₄]₂ no estado sólido	32
5.1.1 Análise qualitativa por espectroscopia no Ultravioleta-visível.....	32
5.1.2 Análise qualitativa por espectroscopia vibracional no Infravermelho (DRIFTS)...	33
5.2 Caracterização do sistemas suportados no estado sólido	35
5.2.1 Avaliação da estabilidade do suporte por TEM e XRD.....	35
5.2.2 Determinação da concentração de níquel suportado por Absorção Atômica em Chama.....	37
5.2.3 Caracterização das interações entre o complexo Ni[MeCN] ₆ [BF ₄] ₂ e o suportes [Al]-MCM-41 e SiO ₂	39
5.2.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA) dos sistemas Ni-[Al]-MCM-41 e Ni-SO ₂	39
5.2.3.2 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho do sistema Ni-[Al]-MCM-41.....	43
5.2.3.3 Análise via espectroscopia no Ultravioleta-visível dos sistemas Ni-SiO ₂	45
5.2.3.4 Análise por Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)para o sistema Ni-[Al]-MCM-41.....	48
5.2.3.5 Análise por método de adsorção de N ₂ dos sistemas Ni-[Al]-MCM-41 e Ni-SiO ₂	49

5.3 Avaliação das propriedades catalíticas do sistema Ni[MeCN]₆[BF₄]₂/ AlEt₃ na oligomerização do eteno	51
5.3.1 Experimentos catalíticos em fase Homogênea.....	51
5.3.2 Experimentos catalíticos em fase Heterogênea suportado em [Al]-MCM-41.....	51
5.3.3 Em fase Heterogênea suportado em sílica	53
5.3.4 Comparação das propriedades catalíticas dos sistemas suportados sobre [Al]-MCM-41 e Sílica.....	55
5.4 Mecanismo de Oligomerização	57
6. CONCLUSÕES	59
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

1. INTRODUÇÃO

A necessidade de desenvolver a química para produção de olefinas surgiu nos anos trinta com o desenvolvimento da motorização. Esse fato fez com que as refinarias recorressem ao craqueamento térmico de frações petroquímicas mais pesadas. As olefinas apareceram então como sub-produto e só foram utilizadas para aprimoramento da qualidade dos combustíveis.[1]

Uma olefina pode ser utilizada como monômero em reações de crescimento de cadeia, que, quando o número de carbonos da cadeia é inferior a um valor em torno de 15, leva à formação de oligômeros, e quando esse número de carbonos da cadeia for maior do que 15 o produto da reação é considerado um polímero.

Após a Segunda Guerra Mundial, apareceram novos procedimentos para obtenção de monômeros via processos de oligomerização. Nessa mesma época surgiram aprimoramentos nos métodos de polimerização, sem os quais a química da produção de olefinas não teria se desenvolvido tão rapidamente. Com isso, as pesquisas nessa área da química, movidas pela boa valorização do mercado, descobriram novos sistemas catalíticos para a obtenção e polimerização de monômeros [1].

Atualmente, as reações de oligomerização de olefinas nas faixas C_2 - C_4 são de grande importância para a indústria química, pois permitem a produção de produtos nas faixas entre C_4 e C_{20} . Dentre esses produtos, destacam-se aqueles na faixa $C_4 - C_6$, que são largamente utilizados como monômeros em reações de polimerização e intermediários para a síntese de aditivos e plastificantes [2]. Ainda que existam vários esforços na área da produção de oligômeros na faixa $C_4 - C_6$, muitas dificuldades ainda existem na sua obtenção. Entre essas podemos dar ênfase aos problemas de seletividade, uma vez que somente as olefinas terminais, também chamadas α -olefinas e as olefinas lineares são aproveitáveis economicamente. Assim, ocorre o problema da geração de isômeros não aproveitáveis economicamente, oriundos das reações paralelas de isomerização, o que diminui a seletividade dos produtos de interesse e encarece o processo [3].

Existem sistemas utilizados em larga escala que permitem a obtenção de olefinas terminais, mas que são sistemas catalíticos homogêneos [4], o que dificulta a separação do catalisador dos produtos reacionais. O uso de sistemas catalíticos heterogêneos (espécies

catalíticas suportadas) ou processos bifásicos podem se tornar interessantes para solucionar a questão de separação do catalisador e dos produtos. Outras limitações que podem ser associadas aos sistemas homogêneos é o alto custo correspondente à recuperação das formas ativas dos complexos utilizados para suas reciclagens.

2. OBJETIVOS

O objetivo desse estudo é a obtenção seletiva de olefinas terminais, e em particular o buteno-1, a partir da reação de oligomerização do eteno empregando um sistema catalítico heterogêneo composto por um complexo dicatiônico de níquel **(1)**, bis-(tetrafluoro-borato) de hexaquis(acetonitrilo)níquel(II) imobilizado sobre um suporte mesoporoso [Al]-MCM-41, e sobre sílica.

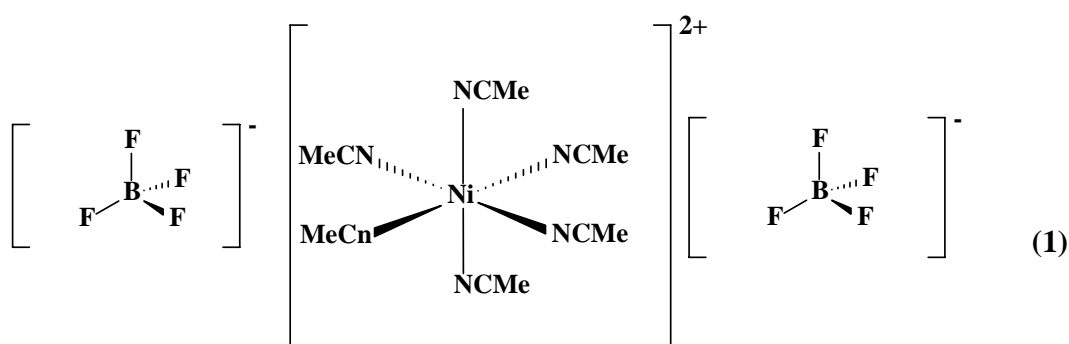


Figura 1: Estrutura do complexo bis- (tetrafluoro borato) de hexaquis (acetonitrilo)níquel(II)

Escolheu-se **(1)** como precursor catalítico desta reação porque ele já foi amplamente estudado em nosso Laboratório e se mostrou ativo na reação de dimerização do eteno em fase homogênea [5]. O fato de ter um caráter iônico e ligantes (MeCN) que podem favorecer sua fixação em suportes inorgânicos e assim permitir sua heterogeneização. É de grande interesse tecnológico a obtenção de sistemas capazes de operar em condições sólido-gás (heterogêneas), condições que evitam etapas de separação dos produtos do catalisador e que facilitam a reciclagem do catalisador.

Para alcançar nosso objetivo, tentaremos numa primeira etapa evidenciar a possibilidade de imobilizar o complexo **(1)** no suporte inorgânico mesoporoso [Al]-MCM-41 e avaliar suas propriedades catalíticas, quando associado a um agente alquilante (Et₃Al), formando assim um sistema do tipo Ziegler-Natta, para a reação de oligomerização do eteno. As condições reacionais serão modificadas no intuito de obter maiores seletividades em buteno-1. As reações, por questões de comodidades serão

desenvolvidas com o sistema suportado em suspensão, tendo diclorometano como solvente, e sob uma pressão de eteno de até 9,7 atm. O reator utilizado é do tipo autoclave com alimentação semi-contínua, e com volume de 100 mL.

Na segunda etapa desse estudo, foram feitas a imobilização e caracterização do complexo em um suporte de sílica amorfa. Foi testada através de métodos comparativos a importância da temperatura de ativação dessa sílica nos parâmetros do sistema catalítico, ou seja, como a temperatura de ativação interfere na seletividade e frequência de rotação nas reações de obtenção de butenos.

Numa terceira etapa foram avaliados, comparativamente, os resultados catalíticos dos sistemas compostos por sílica amorfa e aqueles obtidos pelo sólido mesoporoso [Al]-MCM-41, para avaliar a influência da natureza da sílica amorfa e do sólido [Al]-MCM-41 mesoestruturada, sobre o modo de imobilização do complexo de níquel e sobre as propriedades catalíticas em termos de atividade e seletividade.

3.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Importância das Reações de Oligomerização de Eteno

O eteno é obtido como produto do craqueamento do petróleo, da hidrogenação parcial do acetileno, por desidratação do etanol ou por extração do gás do coque, sendo principalmente utilizado para obtenção de polímeros[1]. Dessa forma, o eteno é de grande utilidade, e gera produtos de alta valorização. Esse “commodity” petroquímico tem grande importância econômica, pois permite a obtenção de hidrocarbonetos de maior valor agregado, tais como as olefinas na faixa C₆-C₈, por meio de reações de oligomerização [6].

É grande o interesse em gerar olefinas C₄, que eram, originalmente, obtidos como sub-produtos da fabricação de combustíveis, e como derivados dos processos de craqueamento de butano, nafta ou diesel [1c] a partir do eteno. Entre as olefinas C₄, a mais desejada é o buteno-1, por se tratar de uma olefina terminal e linear.

O buteno-1 é um produto petroquímico de alto valor agregado e de maior interesse dentre os butenos, pois esse alceno pode ser utilizado como monômero na produção de polímeros [7], enquanto os 2-butenos são desejados para uso em processos de alquilações realizadas para aumentar a octanagem da gasolina. Além de atuar como co-monômero em processos de polimerização [7], as olefinas C₄, com o aprimoramento da técnica de isomerização, podem ser convertidas em isobutileno, um importante intermediário na produção do t-butilmetileter (TBME) [6].

É igualmente importante considerar que os alcenos C₈ e C₁₂ são obtidos por oligomerização de butenos (formados a partir da dimerização de eteno) cujas frações mais ramificadas são utilizadas para aumentar a octanagem da gasolina, enquanto as menos ramificadas são empregadas para a síntese de plastificantes [8].

Não apenas os processos de dimerização, mas também os processos de trimerização têm relativa importância industrial, pois da mesma forma que o buteno-1, o hexeno-1 pode ser utilizado como co-monômero na obtenção de polietileno [9] e na fabricação de plastificantes [10]. Por esse motivo já existem sistemas que conduzem seletivamente à

formação de 1-hexeno a partir de eteno através do uso de catalisadores de cromo, sendo a proporção de polietilenos, butenos e octenos desprezível [11].

3.2 Sistemas Catalíticos Homogêneos a base de níquel:

Catalisadores de níquel vêm sendo usados nos processos de oligomerização de eteno há várias décadas. No início da década de 80, foram realizados estudos para obtenção de oligômeros de eteno via catálise homogênea utilizando catalisadores de níquel. Chauvin *et al.* demonstraram que com a utilização de um sistema homogêneo formado por um catalisador de níquel dicatiônico com ligantes do tipo fosfil-halidos, associados com um co-catalisador do tipo alquil-alumínio, foi possível produzir oligômeros na faixa C₄-C₁₂ por meio da oligomerização de olefinas na faixa de C₂-C₄. Os produtos obtidos apresentaram uma seletividade de 46,4% em termos de olefinas C₄ e conversão variando entre 95-98% [12].

No final da década de 90, foram desenvolvidos trabalhos no intuito de demonstrar os mecanismos de reação para formação de oligômeros desenvolvidos na década de 80. Em um desses trabalhos [13], foram demonstrados os mecanismos de reação em fase homogênea que levam à formação de butenos e propenos a partir de complexos de níquel com ligantes do tipo η^5 -ciclopentadienila. Esse estudo, a partir da técnica de infravermelho, demonstrou que a espécie ativa do sistema era composta por níquel com ligantes hidreto e que esse intermediário era o responsável pela formação dos oligômeros, entre os quais predominava os 2,3 –dimetilbutenos.

Na década atual, novos estudos foram realizados para avaliar a importância dos ligantes nos mecanismos de reação de complexos de níquel (II), utilizados no processo de formação de oligômeros de eteno. Daugulis *et al.* [14], por meio de estudos termodinâmicos, ressaltaram que a grande força da ligação entre os grupos fosfinas e o centro metálico de níquel, aumenta a estabilidade térmica do complexo, abrindo a possibilidade da utilização de temperaturas superiores nos processos de oligomerização, caso necessário.

Na mesma época, Speiser *et al.* [15] também estavam estudando os compostos de níquel com ligantes fosfonados e obtiveram bons resultados em termos de seletividade para complexos de níquel (II) difenilfosfanilbenzilpiridínio que, em meio homogêneo, levou a uma seletividade de 81% para as frações C₄, com frequência de rotação de 58 a 100 mol de butenos por mol de níquel por hora.

3.2.1 Catalisadores tipo níquel –diimina.

Esse tipo de complexo de níquel e paládio foi desenvolvido por Brookhart na década passada e foi utilizado, em um primeiro momento, em processos de polimerização [16-17]. Essa distinção na sua aplicação gerou inicialmente grande surpresa, considerando que em meio reacional, catalisadores de níquel são compostos que favoreciam fortemente a β -eliminação [18]. Essa característica peculiar deve-se ao fato dos catalisadores Ni-diimina permitirem o deslocamento associativo da olefina ao longo da cadeia (chain walking) que é favorecido pelo volume axial dos substituintes *orto* dos anéis arila [18].

Posteriormente, no final da década passada, iniciaram os estudos a respeito da possibilidade da formação de oligômeros e dímeros a partir de catalisadores de níquel com ligantes de diimina. Foi descoberto que, quando os anéis arila eram dotados de ligantes volumosos como as isopropilas, a posição dos ligantes α -diimina, é ortogonal ao plano formado pelo centro metálico e os átomos de nitrogênio ligados a esse centro, gerando impedimento estérico e dificultando a saída da cadeia polimérica [19].(Figura 2)

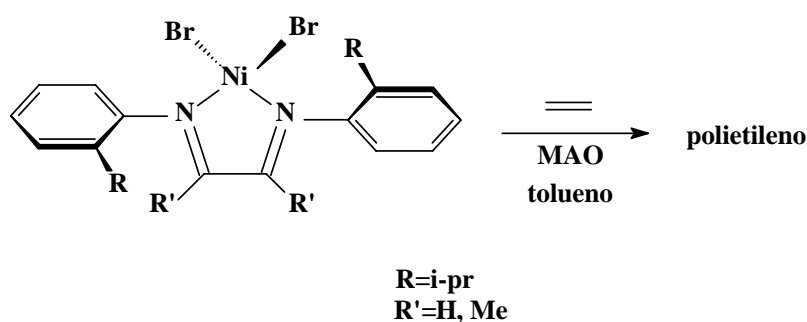


Figura 2: Exemplo da utilização de catalisadores Ni-diimina para processos de polimerização.

Também foi relatado que quando o complexo de níquel não possui ligantes *orto* as , reações de β -eliminação são favorecidas o que resulta em formação de oligômeros [18].

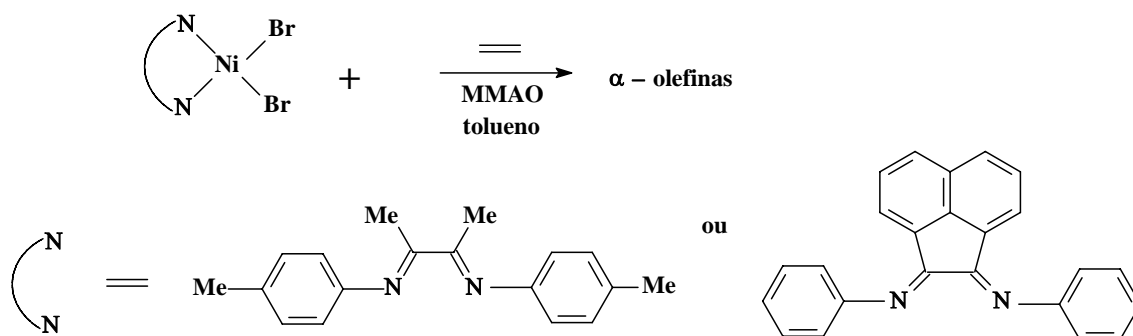


Figura 3: Exemplo da utilização de catalisadores Ni-diimina para processos de oligomerização.

Na década atual, novos estudos foram realizados para avaliar a importância dos ligantes nos mecanismos de reação de complexos de níquel -diimina, utilizados no processo de formação de oligômeros de eteno.

3.2.2 Discussões Mecanísticas dos processos de oligomerização

Considerando a necessidade da produção de α -olefinas e olefinas lineares foram desenvolvidos alguns estudos na tentativa de elucidação dos mecanismos da formação de oligômeros. Considerando que através da compreensão da maneira como a reação ocorria seria possível investigar quais os parâmetros reacionais aumentariam a atividade do sistema ou mesmo sua seletividade, diminuindo reações paralelas tais como a isomerização.

Por essa razão Small *et al* [20] sugeriram que a síntese de olefinas lineares ocorria através da ligação de duas α -olefina. Considerando, que a espécie metal-hidreto, formada após uma β -eliminação ou ativação pela qual passou o precursor catalítico, é ativa, o primeiro passo consistia em uma inserção de uma olefina no metal.

Nesse ponto da proposta, é interessante salientar que a seletividade dos produtos vai depender da maneira como a olefina inicial foi inserida no metal e da taxa de isomerização do sistema catalítico. (Figura 4)

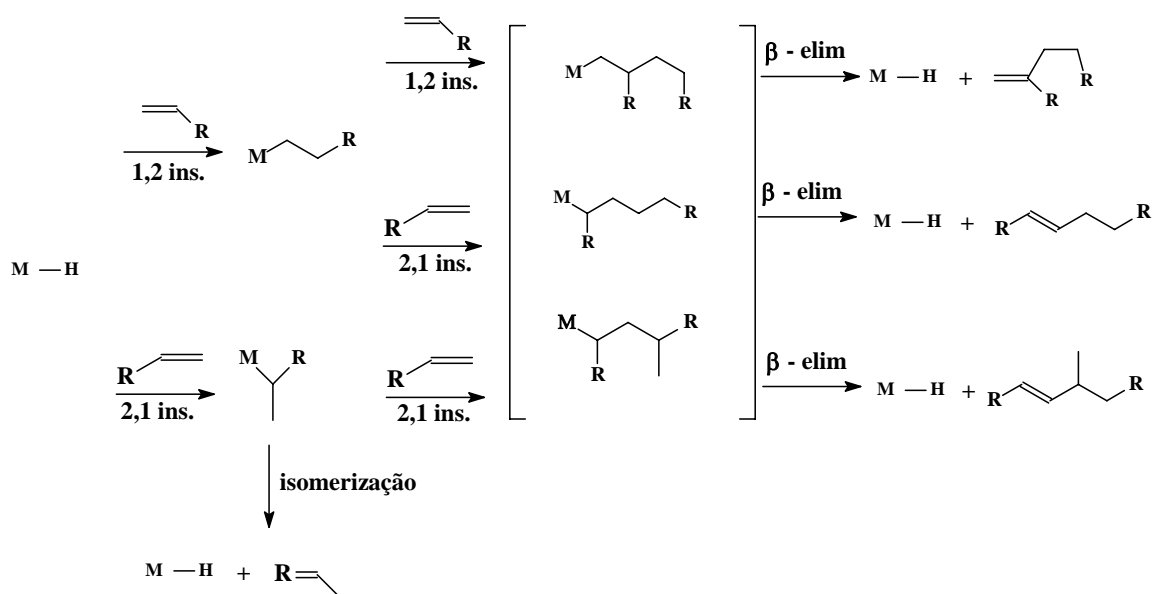


Figura 4: Esquema de mecanismo de reação de formação de oligômeros.

Posteriormente, Jie *et al* [21] desenvolveram um estudo detalhado de como os parâmetros de reação influenciavam nas características dos produtos obtidos. Nesse estudo foi demonstrado que à temperatura de reação de 0°C, um sistema catalítico homogêneo, formado por em catalisador dicatiônico de níquel com ligantes benzilpiridínio, em presença de MAO, numa proporção Al/Ni 1000/1, favorece o crescimento da cadeia, desfavorecendo a β-eliminação e gerando apenas polietileno. Nesse sistema quando a temperatura foi aumentada para 60°C, as reações de β-eliminação foram favorecidas e no meio reacional foram encontrados apenas traços de polímeros. Com o aumento da temperatura ocorreu aumento na atividade do sistema, sendo que a atividade máxima foi a 40°C, temperatura na qual foi obtida uma mistura de polietilenos e olefinas com uma atividade de 42,8 kg/mol(Ni).h. A partir dessa temperatura ocorreu queda na atividade devido a desativação da espécie ativa do complexo.,.

Nesse mesmo sistema foi observada ainda, a importância da proporção Al/Ni para a formação dos produtos, para tanto, essa proporção foi reduzida para Al/Ni =100/1. O autor manteve constante os outros fatores, sendo a temperatura utilizada 0°C e percebeu que o sistema formava exclusivamente butenos, em pequena quantidade.

3.2.3-Sistema Ziegler-Natta [22]

Um dos sistemas mais importantes para as reações de polimerização de eteno é o sistema Ziegler-Natta, descoberto em 1954. Esse sistema era composto por uma mistura de $TiCl_4$ e um alquilalumínio na presença de eteno, e começou a ser utilizado para obtenção de oligômeros e polímeros de eteno logo após a sua descoberta.

Posteriormente, em 1971 o sistema foi aprimorado, surgindo a segunda geração de catalisadores Ziegler-Natta. A principal modificação dos catalisadores desenvolvidos no início da década de 70 foi o aumento da área superficial do $TiCl_3$, que passou a ser co-cristalizado junto com o $AlCl_3$.

No ano de 1981, começou a ser desenvolvida a terceira geração de catalisadores Ziegler-Natta, que era composto por pequenos cristais de $MgCl_2$ suportados em $TiCl_3$ e uma base de Lewis (dimetil ftalato), que são reduzidos pelo trietilalumínio. O complexo suportado $TiCl_3$ - $MgCl_2$ era formado a partir da ligação do $TiCl_3$ com o suporte $MgCl_2$ que ocorria através da ligação entre os íons cloreto e os sítios do titânio, previamente modificados pela adição da base de Lewis.

Além desse sistema estudado ao nível de bancada, foram criadas plantas industriais que possibilitaram a produção de olefinas em grandes quantidades. Da mesma maneira que os sistemas de laboratório, esses processos sofreram aperfeiçoamentos no decorrer de sua utilização.

3.3- Principais Processos Industriais de oligomerização de olefinas leves

Para produção de olefinas em larga escala foram desenvolvidos alguns processos em nível industrial que viabilizaram sua obtenção. Esses processos de produção de alcenos foram sofrendo modificações de otimização ao longo do tempo. Abaixo estão descritos alguns dos principais.

3.3.1 Processo ALFEN [1d]

O processo ALFEN foi desenvolvido a partir do sistema Ziegler. A principal diferença entre esse sistema e o processo ALFEN é que no sistema Ziegler o alquil-alumínio era utilizado como co-catalisador, enquanto no ALFEN ele era o precursor catalítico. Nesse processo o crescimento da cadeia era controlado através do controle do fluxo de eteno, que era posto em contato com o catalisador. O processo se desenvolvia em duas etapas.

Na primeira etapa, que era a reação de síntese, as temperaturas variavam de 90°C a 120°C a 100 bar de pressão. O eteno, na presença do trietilalumínio, levava ao crescimento da cadeia, segundo a figura a seguir.

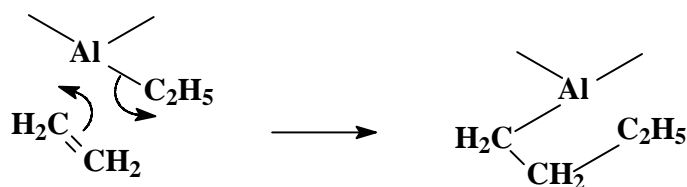


Figura 5: Esquema do mecanismo da primeira etapa do processo ALFEN

A uma temperatura mais elevada, entre 200-300°C, ocorria a segunda etapa do processo. Apesar da temperatura ter aumentado, as condições não eram muito mais drásticas, pois a pressão caía a metade (50 atm). Nesse momento do processo ocorria a liberação da cadeia olefínica formada na etapa anterior. A segunda etapa do processo ALFEN está representada na Figura 6.

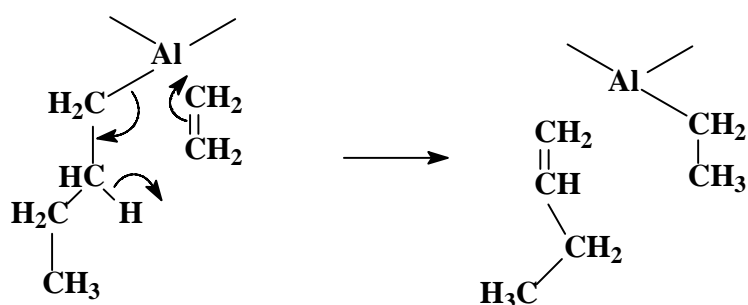


Figura 6: Esquema do mecanismo da segunda etapa do processo ALFEN

Os produtos gerados pelo processo são α -olefinas com número par de átomos de carbono na faixa C₄-C₃₀ [23].

Dentre as desvantagens que tornaram obsoleto esse processo, inicialmente muito usado na década de 70, pode-se destacar o grande excesso de eteno utilizado sem que ocorra uma boa conversão e as condições elevadas em termos de temperatura e pressão.

3.3.2 Processo Dimersol [24]:

O sistema catalítico deste processo industrial é do tipo Ziegler-Natta constituído de sais de níquel (II) e de compostos de alquil-alumínio, e é empregado em meio homogêneo.

Através do processo Dimersol, desenvolvido pelo IFP (Instituto Francês do Petróleo), tornou-se possível a dimerização e co-dimerização de propeno e buteno, gerando uma mistura de olefinas internas ramificadas com números de carbono variando entre C₆-C₈

por molécula. A grande vantagem desse processo é que as temperaturas utilizadas eram bastante brandas (40-45°C) [25]. Esse processo desenvolvido na década de 70, conta, atualmente, com mais de 30 plantas em funcionamento no mundo, sendo a capacidade de produção de cada planta equivalente a 90 t/ano [26].



Figura 7: Reator utilizado para geração de olefinas ramificadas através do processo Dimersol

3.3.3 Processo SHOP [27]:

Um dos processos industriais de larga-escala é o Shell Higher Olefins Process (SHOP), o qual foi desenvolvido em 1977 pela Shell [1e], e teve sua utilidade voltada para produção de olefinas lineares superiores via metátese. O processo é composto de três estágios. No primeiro estágio, o eteno é oligomerizado em presença de um catalisador homogêneo do tipo níquel-fosfina, numa faixa de temperatura que varia de 90-100°C e pressões na ordem de 100-110 bar. O solvente utilizado é de natureza polar, usualmente o 1,4-butanediol, gerando uma mistura de olefinas lineares na faixa C₄-C₄₀, variando segundo a distribuição do tipo Schulz-Flory, apresentada na Figura 8.

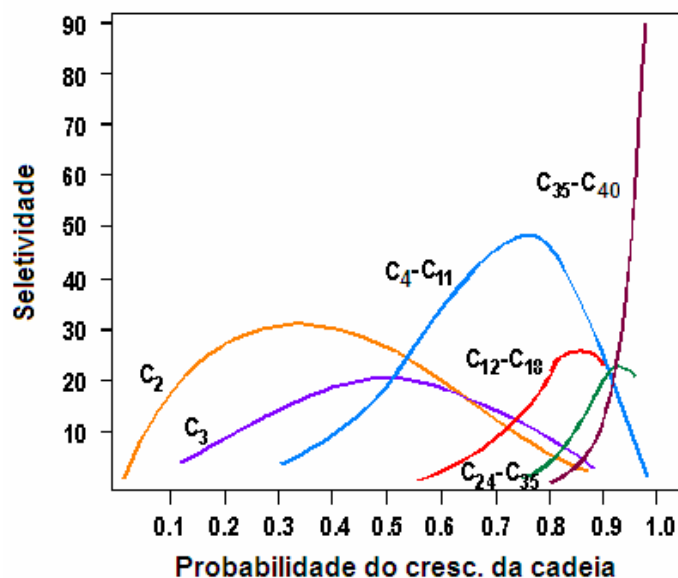
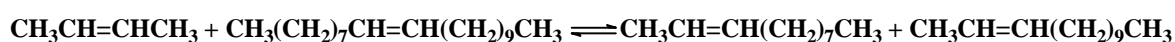


Figura 8: Exemplo de distribuição Schulz-Flory

As olefinas formadas são imiscíveis com o solvente polar, fase que contém o catalisador, que é assim facilmente separado o que possibilita o seu reaproveitamento repetidas vezes, ou seja, sua reciclagem. As frações C₆-C₁₈ de 1-alcenos são separadas da mistura de produtos por destilação. Essa fração pode ser posteriormente fracionada em compostos individuais, os quais podem ser empregados como co-monômeros na produção de polietileno ou convertidos em produtos como lubrificantes sintéticos, plastificantes, detergentes, ácidos graxos sintéticos, etc. As frações restantes de alcenos, inferiores a C₆ e superiores a C₁₈ seguem para os leitos de purificação, nos quais os resíduos de catalisador e solvente são removidos, pois do contrário os mesmos poderiam desativar o catalisador de isomerização da etapa seguinte do processo.

Na segunda etapa do processo, ocorre isomerização da dupla ligação das frações inferiores a C₆ e superiores a C₁₈, com o uso de um catalisador de potássio, gerando uma mistura em equilíbrio de alcenos internos.

Na última etapa, a mistura é passada sobre um catalisador de molibdato suportado em alumina, responsável pela metátese das olefinas internas obtidas na etapa anterior. O esquema 1 exemplifica a reação de metátese, que a partir de uma olefina em C₄ e uma olefina em C₂₀, leva a formação de olefinas com número de carbonos intermediário, ou seja, C₁₁ e C₁₃.



Equação 1: Exemplo da reação de metátese com as olefinas C₄ e C₂₀ geradas pelo processo SHOP

Essa reação, aplicada ao conjunto de olefinas internas obtidas pela etapa de isomerização, permite aumentar a seletividade do processo de formação de olefinas na faixa C₁₀-C₂₀.

A descoberta do mecanismo da reação de metátese por Yves Cahuvin em 1970, lhe valeu a atribuição do prêmio Nobel de Química em 2005, juntamente com Robert Grubbs e Richard Schrock que mostraram largas aplicações dessa reação em suas áreas.



Figura 9: Reator da Shell utilizado no processo de metátese

As principais plantas com esse processo são em Geismar (EUA) e Stanlow (UK), sendo que uma planta desse processo é capaz de produzir 928.000t/ano [28].

3.3.4 Proceso Alfabutol

_____ Um processo de grande importância a nível industrial, que utiliza líquidos iônicos é o processo Alfabutol [29], pois foi desenvolvido para produzir exclusivamente buteno-1. Para tanto foi utilizado um sistema composto por catalisadores do tipo Ziegler, da mesma forma que o processo dimersol, mas em vez de empregar sais de níquel (II) esse processo emprega sais de titânio (IV) em associação com compostos de alquil-alumínio. Existem, na atualidade 19 licenças para produzir buteno-1 a partir desse processo e calcula-se que a capacidade de uma planta com essa finalidade seja 312.000 t/ano [30].

3.3.5 Comparação dos sistemas utilizados para produção de olefinas

Considerando os principais processos utilizados para a geração de olefinas. Pode-se confeccionar uma tabela, que permite comparar as condições correspondentes aos principais processos industriais de modo a facilitar a compreensão do desenvolvimento desses processos a medida que foram surgindo novas necessidades, no que diz respeito as características das olefinas formadas.

Tabela 1: Comparação dos três principais processos industriais de obtenção de olefinas superiores

<u>Processo</u>	<u>ALFEN</u>	<u>Dimersol</u>	<u>SHOP</u>			<u>Alfabutol</u>
			<u>1ª etapa</u>	<u>2ª etapa</u>	<u>3ª etapa</u>	
<u>Faixa das olefinas produzidas</u>	<u>C₄-C₃₀</u>	<u>C₆-C₈</u>	<u>C₄-C₄₀</u>	<u>>C₆ e <C₁₈</u>	<u>C₁₁-C₁₄</u>	<u>C₂</u>
<u>Cat.</u>	<u>AlEt₃</u>	<u>* (Sais de Ni(II) +AlR₃)</u>	<u>Ni-fosfina</u>	<u>Cat. de potássio</u>	<u>Molibdato suportado em alumina</u>	<u>Ti(IV)</u>
<u>Classe das olefinas</u>	<u>α-olefinas</u>	<u>Olefinas internas e ramificadas</u>	<u>α-olefinas</u>	<u>Alcenos internos</u>	<u>Alcenos internos lineares</u>	<u>1-buteno</u>
<u>Temperatura</u>	<u>90-300°C</u>	<u>40-45oC</u>	<u>90-100°C</u>	<u>125°C</u>		<u>50-60°C</u>
<u>Pressão</u>	<u>50-100 atm</u>	<u>5-10 atm</u>	<u>10 atm</u>			
<u>Produtividade</u>	<u>205.000 t/ano (1979)</u>	<u>90.000 t/ano (2006)</u>	<u>928.000 t/ano (2006)</u>			<u>312.000 t/ano</u>

3.4 Sistemas Catalíticos Heterogêneos a base de níquel

Na indústria petroquímica é comum encontrar problemas quando se trata da recuperação seletiva dos produtos das reações de oligomerização de olefinas. Em especial, é necessário garantir que os processos de purificação não degradem os produtos fazendo com que os mesmos percam seu valor de mercado.

No caso do oligomerização do eteno, os produtos procurados industrialmente são geralmente olefinas lineares das quais a dupla ligação carbono - carbono é terminal (olefinas- α). Quando o processo industrial é desenvolvido em fase homogênea, dificuldades aparecem referentes à separação e ao isolamento dos produtos procurados a

partir da mistura bruta de reação. No caso da reação de oligomerização do eteno, qualquer que seja o método utilizado para isolar os produtos ocorriam dificuldades, pois o contacto prolongado entre os oligômeros e o catalisador provoca reações secundárias como as de isomerização das olefinas, produzindo olefinas internas, as quais não possuem um valor de mercado tão interessante [31].

Dessa forma, muitos trabalhos vêm buscando como alternativas sistemas heterogêneos, os quais são mais aplicáveis em nível industrial, pois facilitam a separação da mistura reacional após o término da reação o que permite uma reciclagem do catalisador, evita o desperdício de solventes e etapas de separação.

Com base nesses fatos, foram apresentadas duas propostas para solucionar os problemas de separação que ocorrem nos sistemas de oligomerização homogênea de eteno. Uma delas corresponde ao desenvolvimento da reação de oligomerização em sistemas bifásicos líquidos usando um líquido iônico, no qual a espécie ativa é solúvel, mas as olefinas produzidas não, e um solvente apolar no qual as olefinas produzidas são solúveis, mas as espécies ativas não, sendo que o líquido iônico e o solvente apolar são dois líquidos imiscíveis. A outra solução tecnológica, para facilitar a separação das espécies catalítica dos produtos reacionais consiste no emprego de sistemas catalíticos suportados. São esses últimos que são de nosso interesse, e que farão objeto desse estudo.

Nessa revisão, os sistemas bifásicos serão levemente abordados enquanto uma maior atenção será dada aos sistemas suportados, tendo em vista que esse tipo de sistema será objetivo desse estudo.

3.4.1 Sistemas que utilizam líquidos iônicos

Os líquidos iônicos são sais orgânicos que possuem pontos de fusão inferiores a 100°C e, em muitos casos, inferiores à temperatura ambiental são empregados cada vez mais como substitutos dos solventes orgânicos tradicionais nas reações químicas. Na sua grande maioria, são formados por cátions imidazólio ou piridínio, mas podem ser

constituídos, igualmente, de cátions fosfônio ou tetralquilamônio [32], sendo dotados de baixa constante dielétrica [33].

A grande utilização desses líquidos em catálise, advém do fato que eles são imiscíveis em certos solventes apolares e, portanto, permitam a obtenção de sistemas heterogêneos bifásicos. Para tais sistemas os complexos utilizados como catalisadores homogêneos são solúveis em apenas uma das fases e os substratos e produtos reacionais formados permanecendo na outra. Dessa forma, a reação pode ocorrer em uma ou em ambas as fases, sendo que na maioria dos casos, após decantação, a fase do catalisador pode ser reciclada, os produtos e substratos sendo localizados numa outra fase [34]. Além disso, nestes sistemas bifásicos é possível extrair os produtos durante a reação, na medida em que eles são formados, o que permite, assim, impedir reações de isomerização e interferir na seletividade dos produtos obtidos [35].

3.4.2 Sistemas suportados

3.4.2.1 Sistemas catalíticos que utilizam suportes não cristalinos

Para resolver os problemas de separação dos sistemas homogêneos foram desenvolvidos sistemas que empregam suportes nos quais são imobilizadas espécies ativas, que na sua grande maioria são complexos de metais de transição, dentre os quais se destacam complexos de níquel.

Existe um grande número de trabalhos publicados dentre os quais, podemos citar a impregnação de óxido de níquel em sílica ou sílica-alumina, criando um catalisador utilizado na dimerização e isomerização de *n*-butenos [32, 36 - 42]. Esse fato sugere que o sítio ativo para impregnação é formado por interações de uma espécie iônica de níquel de baixa valência com um sítio ácido [43]. Com base nessas informações Sohn *et al* [44] utilizaram um sistema heterogêneo para reações de dimerização de eteno, utilizando sulfato

de níquel, posteriormente reduzido a óxido, via impregnação a seco em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, fazendo um estudo demonstrativo e provando que o buteno-1 é formado inicialmente e no decorrer da reação, ocorrem reações de isomerização levando a formação dos butenos internos.

3.4.2.2 Sistemas que utilizam suportes cristalinos

a) Microporos:

De acordo com a definição da IUPAC [45], materiais microporosos possuem poros de diâmetros inferior a 2 nm. As zeólitas, que são sólidos representativos dos suportes microporosos, foram largamente empregadas como suportes no desenvolvimento de catalisadores para as reações de oligomerização.

Os autores introduziram catalisadores de níquel não só na superfície como também no interior das cavidades das zeólitas. Nkosi *et al* [46] realizaram um interessante trabalho sobre a variação das interações entre o suporte, uma zeólita NaY, e o metal, no caso o níquel, à medida que são modificados os ligantes do centro metálico, observando variações na taxa de impregnação dos sais na zeólita. (Tabela 2)

Tabela 2: Taxa de impregnação de diferentes complexos em uma zeólita NaY

Catalisador	Ni (% em massa)
NiCl ₂ /NaY	4,85
Ni(NH ₃)Cl ₂ /NaY	4,25
NiSO ₄ /NaY	5,2
Ni(NO ₃) ₂ /NaY	5,95
Ni(acet) ₂ /NaY	5,45

A adsorção de bases tais como a amônia e a piridina em sólidos porosos é utilizada para determinar a força ácida dos sítios através de dessorção a temperatura programada e de infravermelho com transformada de Fourier [47 - 53], tornando possível distinguir com estes métodos se a acidez em determinada região da estrutura é do tipo Brønsted ou Lewis e reconhecer os locais de acidez mais forte ou mais moderada, que são formados dependendo da relação de Si/Al [54].

Além de analisar as taxas de impregnação, Nkosi *et al* também avaliaram as propriedades catalíticas destes sistemas suportados nas reações de oligomerização de eteno. Foi evidenciado que a acidez do sistema suportado varia de acordo com a acidez dos ligantes do sal de níquel. Também, através desse estudo foi possível evidenciar que a acidez do suporte influencia sensivelmente a seletividade das reações (Tabela 3), pois se observou que à medida que aumenta a acidez diminui a seletividade em termos de % da fração C₈.

Tabela 3: Dados de seletividade dos catalisadores em processos de oligomerização de eteno em função da acidez do composto suportado em zeólita NaY

Catalisador [*]	Frações		Conc. Ácida (mmol/g) ^{**}
	C ₈	C ₁₂ -C ₁₆	
Ni(Acet) ₂	76,83	23,17	2,0
NiSO ₄	73,26	26,74	2,1
Ni(NO ₃) ₂	62,08	37,20	2,3
NiCl ₂	66,84	30,15	2,6
Ni(NH ₃)Cl ₂	61,29	38,72	3,5

^{*}Catalisador formado pelos compostos quando suportados em uma zeólita do tipo NaY

^{**}Acidez determinada via adsorção de NH₃/TPD

b) Mesoporosos

O uso de sólidos mesoporosos como suporte apresentou novas perspectivas, pois os poros de diâmetro entre 2 e 50 nm permitiram a introdução de compostos de maior impedimento estérico nas cavidades.

O sólido MCM-41 (Mobil Composition of Matter 41), foi o primeiro sólido mesoporoso sintetizado mostrando uma regularidade no ordenamento dos poros e uma distribuição no tamanho dos poros estreita [55]. Além disso, esses sólidos possuem grande estabilidade térmica, que é uma das mais importantes propriedades físicas para investigar as aplicações da MCM-41.

Com base nessas informações foram desenvolvidos estudos de suas propriedades físicas e catalíticas a fim de melhor aproveitá-las. Chen et al [56] reportaram que a MCM-41 pode ser aquecida a 850 °C em ar seco ou 800 °C sob ar com 0,01 atm de vapor d'água antes de o colapso estrutural ter início. A estrutura de [Al]-MCM-41 devido à presença do alumínio em sua estrutura é mais estável, porque o colapso da estrutura ocorre, preferivelmente, como um resultado da quebra das ligações Si-O-Si do que das ligações Si-O-Al [57].

As MCM-41 podem ser facilmente preparadas usando-se sílicas livres de metais e agregados de surfactante usados como template [58]. Esses sólidos do tipo MCM-41 apresentam um arranjo de poros hexagonal, com canais lineares, construídos com uma matriz de sílica como uma colméia. [59].

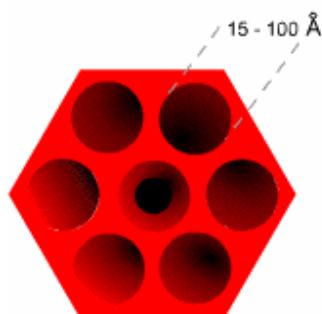


Figura 10: Estrutura de um suporte mesoporoso [Al]-MCM-41

Ainda nas famílias das MCM foi possível encontrar outros sólidos mesoporosos com características um pouco semelhantes no que diz respeito à estrutura de seus poros. Entre esses sólidos são destacáveis as MCM-48 e MCM-50, dotadas respectivamente, de estrutura de poros cúbica e lamelar [60], bem como os sólidos MCM-22 e MCM-56 caracterizados por sua estrutura lamelar [61].

Ainda dentro do grupo das MCM-41 era comum haver pequenas diferenças entre os sólidos devido a incorporação de metais, como o alumínio, na estrutura do sólido. A incorporação do alumínio é do interesse especial, pois, como nas zeólitas, sua adição resulta na formação de sítios ácidos do tipo Brønsted e da presença de cátions compensadores de carga que permitem troca iônica [54], elas são representadas por [Al]-MCM-41.

3.5 O precursor catalítico $\text{Ni}[\text{MeCN}]_6[\text{BF}_4]_2$

O complexo octaédrico bis-(tetrafluoroborato) de hexaquis (acetonitrilo)níquel(II), $\text{Ni}[\text{MeCN}]_6[\text{BF}_4]_2$ tem como característica a grande labilidade de seus ligantes, sua síntese que é simples e que permite alcançar um alto rendimento, em torno de 90% [62].

O complexo $\text{Ni}[\text{MeCN}]_6[\text{BF}_4]_2$ foi testado em meio homogêneo e heterogêneo suportado e em sistema bifásico nas reações de oligomerização de olefinas leves. No sistema homogêneo, obteve-se seletividade de 66% em buteno-1, e atividade de 1274 FR (h^{-1}) para reações de dimerização do eteno [5].

Em meio heterogêneo, $\text{Ni}[\text{MeCN}]_6[\text{BF}_4]_2$ foi testado imobilizado na resina trocadora de íons Amberlyst-15, utilizando uma pressão de eteno de 9,8 Mpa e uma temperatura de 50°C, levando para a obtenção de buteno-1 com uma seletividade de 80%, todavia com baixa frequência de rotação (51 h^{-1}) [63].

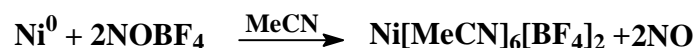
Em sistema bifásico, com o uso do líquido iônico cloreto de metil-1-butil-3-imidazolium em associação com AlEtCl_2 foram obtidos bons resultados para produção de buteno-1, cuja seletividade foi de 80-83% em termos de buteno-1 uma frequência de rotação de uma atividade de 1735 mol de butenos/mol cat.h.[64].

4-PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 SÍNTESE DO PRECURSOR CATALÍTICO

4.1.1 Síntese do complexo Ni[MeCN]₆[BF₄]₂ [62]

A reação utilizada na obtenção do complexo bis-(tetrafluoroborato) de hexaquisacetonitrila níquel(II) foi efetuada tendo acetonitrila como solvente e como agente coordenante, além de níquel metálico e tetrafluorborato de nitrosila como reagentes.



Equação 2: Esquema da reação de síntese do complexo bis- (tetrafluoroborato) de hexaquis (acetonitrila)níquel(II)

A síntese do complexo Ni[MeCN]₆[BF₄]₂ foi efetuada inteiramente sob atmosfera de argônio e capela (desprendimento de monóxido de nitrogênio).

Em um tubo de Schlenk sob argônio pesou-se 1,099g (58,66 mmols) de níquel metálico previamente tratado (agitado na presença de uma solução de HCl 10% durante 24h e posteriormente lavado com água destilada até pH neutro), adicionou-se 2,66g (116,81mols) de NOBF₄ e por fim 20 mL de acetonitrila. Deixou-se reagir por 24h, a temperatura ambiente e sob agitação constante. De acordo com a reação observou-se desprendimento de gás NO (castanho), durante o período inicial de reação. O produto formado apresenta uma coloração azulada quando dissolvido em acetonitrila.

Após a reação de síntese, procedeu-se a precipitação do material obtido. Extraiu-se o níquel metálico excedente com uma barra magnética e eliminou-se o solvente por meio de destilação. O produto seco foi dissolvido em acetonitrila aquecida a 60°C e após, filtrado em funil de vidro sinterizado, sob argônio para eliminar as eventuais partículas de níquel que não teriam sido removidas pela barra magnética.

Para cristalizar o complexo adicionou-se acetato de etila previamente seco e destilado sob argônio. Colocou-se o sistema sob banho frio por 24h para completa cristalização, que é acompanhada pelo desaparecimento da cor do sobrenadante. Decantou-se, sob argônio, para retirar o agente de precipitação e procedeu-se à secagem do produto sob vácuo por no mínimo 10h, obtendo-se um rendimento de 90% de um produto sólido de cor azul claro, que em solução de acetonitrila adquire cor azul intensa.

4.1.2 Tratamento dos suportes [Al]-MCM-41 e SiO₂

O suporte [Al]-MCM-41, fornecido pelo Laboratório de Peneiras Moleculares do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas foi, calcinado ao ar a 550 °C e após resfriamento introduzido num sistema de vácuo (10^{-5} atm) onde foi aquecido da temperatura ambiente a 400°C, em uma rampa de 5°C/min. Quando atingiu a temperatura máxima, o sistema foi mantido a essa temperatura durante 6h para obter a completa desidratação do material.

O suporte SiO₂, do tipo Aerosil 300 da marca Degussa foi, submetido a um sistema de vácuo de (10^{-5} atm) e simultaneamente aquecido a partir de 30° C, utilizando uma taxa de aquecimento de 1°C por minuto, até atingir a temperatura máxima programada para cada amostra. Foram utilizadas três temperaturas como ponto de máximo da rampa de aquecimento, são elas 180 °C, 270 °C e 750 °C. As amostras ativadas nessas três temperaturas foram chamadas respectivamente de SiO₂-180, SiO₂-270 e SiO₂-750.

4.1.3 Imobilização do complexo Ni[MeCN]₆[BF₄]₂ nos suportes SiO₂ e [Al]-MCM-41:

Os precursores catalíticos Ni[MeCN]₆[BF₄]₂/[Al]-MCM-41, Ni[MeCN]₆[BF₄]₂/ SiO₂-180, Ni[MeCN]₆[BF₄]₂/ SiO₂-270, Ni[MeCN]₆[BF₄]₂/ SiO₂-750 foram obtidos por adsorção seletiva de aproximadamente 380 mg do suporte e de 55 mL de uma solução 4,7 mmol/L de Ni[MeCN]₆[BF₄]₂ em acetonitrila sob refluxo e agitação por 24h. Após filtração, o sistema foi seco sobre vácuo até que não se observassem variações

de massa. Os sistemas formados após a adsorção seletiva foram denominados, a fim de simplificação, Ni-[Al]-MCM-41, Ni-SiO₂-180, Ni-SiO₂-270 e Ni-SiO₂-750, respectivamente.

Esse processo não representa um exemplo de impregnação, mas sim de adsorção seletiva. Em processos de impregnação o mesmo número de espécies, (precursor metálico) que são introduzidas no suporte na forma de solução, ficam retidas no mesmo. Já em processos de adsorção seletiva, um volume mais elevado de solução do precursor metálico é colocado em contato com o suporte durante algumas horas, posteriormente ocorre o processo de filtração e apenas parte do precursor adicionada inicialmente fica retida no suporte [65].

4. 2. EQUIPAMENTOS E CONDIÇÕES DE ANÁLISE

4.2.1 Absorção Atômica em Chama

Foram realizadas análises de AAS visando a determinação do níquel adsorvido nos suportes. A etapa da digestão tornou-se necessária uma vez que a técnica detecta apenas o níquel dissolvido, fazendo com que o níquel adsorvido nos suportes precisasse ser extraído.

As amostras (50-100 mg da forma imobilizada do complexo) foram tratadas utilizando-se 5mL de água régia, posteriormente, as mesmas digeridas utilizando-se um digestor durante 10h a 150°C.

Após o resfriamento das amostras, procedeu-se a diluição a 100-250 mL. As amostras de Ni-[Al]-MCM-41 foram diluídas a 100 mL sofreram um segundo processo de diluição na ordem de 1:4. Para as amostras contendo sílica o processo foi otimizado e as mesmas já foram diluídas a 250 mL.

As análises de quantificação do níquel imobilizado no sólido mesoporoso foram feitas utilizando-se um equipamento AAS Vario 6 da marca Analytic Jena AG. Utilizou-se uma linha de 232 nm, uma lâmpada do tipo M-HCL multielementar, com corrente de 6mA.

Para a determinação das concentrações foi utilizado um padrão de NiCl_2 nas concentrações de 5, 10, 15, 20 ppm

A chama utilizada foi de acetileno e ar, com vazão de combustível de 55NL/h. Com queimador de 100 mm e altura da chama de 6mm. A taxa de nebulização empregada foi de 5.0 mL/min.

4.2.2 Espectroscopia do Ultravioleta-Visível.

Foram efetuadas análises por espectroscopia no Ultravioleta –Visível para as amostras sólidas de sílica, [Al]-MCM-41 e amostras do complexo imobilizado. As análises foram realizadas utilizando um Espectrofotômetro da marca Varian modelo Cary 100, com detector fotomultiplicador. As amostras foram analisadas na forma sólida e manipuladas em atmosfera inerte.

4. 2. 3. Espectroscopia vibracional no Infravermelho (DRIFTS)

A caracterização por espectroscopia vibracional no infravermelho por refletância difusa (DRIFTS) do precursor catalítico $\text{Ni}[\text{MeCN}]_6[\text{BF}_4]_2$ e desse mesmo complexo suportado foi realizada no “Laboratoire de Catalyse de Lille”-França utilizando um espectrômetro Nicolet Protégé 460 equipado de um detector MCT (resolução 4cm^{-1}) e uma célula de medida Harrick. As amostras foram preparadas em câmara seca.

4. 2. 4. Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)

As análises por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X foram realizada no “Laboratoire de Catalyse de Lille”-França com o auxílio de um espectrometro VG ESCALAB 220XL, em uma pressão inferior a 10^{-6} atm usando uma linha monocromática de $\text{Al}_{K\alpha}$ como fonte de excitação ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$). O analisador foi operado em um modo

constante da energia da passagem ($E_{\text{pass}} = 40 \text{ eV}$). As energias de ligação utilizaram como referência o nível fundamental do Si_{2p} ($103,7 \text{ eV}$) do SiO_2 do suporte [Al]-MCM-41, que era consistente com o nível fundamental de C_{1s} em 285 eV que foi usado como a referência para a calibração da energia de ligação dos outros elementos. O background do nível fundamental do espectro foi corrigido usando o software Eclipse fornecido por Thermo VG Scientific aplicando a subtração de back-ground do tipo Shirley.

4. 2.5. Análise Termogravimétrica (TGA)

Estudou-se o processo de decomposição do complexo $\text{Ni}[\text{MeCN}]_6[\text{BF}_4]_2$ e do sistema suportado Ni-[Al]-MCM-41 por análise termogravimétrica. As análises efetuadas utilizando-se termogravimetria permitem registrar as curvas de perda de peso e suas derivadas em função da temperatura de aquecimento da amostra. O equipamento empregado é um aparelho TGA Q-50, usando-se N_2 como gás de purga a uma vazão de 60 mL/min para o forno e 40 mL/min para a balança. A rampa de aquecimento utilizada foi de 5°C/min até 900°C .

4.2.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Foram efetuadas imagens de microscopia eletrônica de transmissão tanto do suporte mesoporoso [Al]-MCM-41 quanto do complexo suportado Ni-[Al]-MCM-41. As mesmas foram adquiridas fazendo-se uso de um equipamento (Jeol 1200 EX II) com um aumento de 40×10^3 vezes. As amostras de 70 nm espessura foram preparadas via corte por ultra-microtomia (Leicas Ultracut UCT, navalha de diamante) de um bloco de resina Araldit Durcopan no qual o material previamente moído foi disperso.

4.2.7 Difração de Raios-X (XRD)

A difratometria de raios-X foi realizada em um equipamento Siemens, goniômetro D500, radiação $\text{CuK}\alpha$, entre 1 e $10^\circ 2\theta$ para verificar os planos de difração característicos do suporte mesoporoso.

4.2.8 Análise via métodos de adsorção de N_2

A área específica dos sólidos foi determinada através da adsorção física de N_2 a 77 K (Gemine) e a aplicação do método BET no intervalo de pressões de $0,03$ a 1 P/P_0 . Antes de proceder à análise o suporte [Al]-MCM-41 foi desgaseificado a 350°C , a amostra Ni-SiO₂-180 foi desgaseificada a 180°C , a amostra Ni-SiO₂-270 foi desgaseificada a 270°C e a amostra Ni-SiO₂-750 foi desgaseificada a 450°C . As amostras contendo níquel suportado foram desgaseificadas a 80°C . O tempo durante o qual todas as amostras foram desgaseificadas foi de 6h .

4.2.9. Cromatografia em fase gasosa (GC)

Através dessa técnica de cromatografia gasosa tornou-se possível a identificação dos produtos obtidos a partir do sistema catalítico, por meio da separação dos picos referentes aos três butenos formados e aos trímeros.

Esta técnica foi utilizada como método de análise qualitativa por injeção conjunta de padrões cromatográficos dos produtos reacionais e com o método de análise quantitativa, por adição de padrão interno. O cromatógrafo utilizado foi um Varian star 3400CX, com detector de ionização de chama. A coluna utilizada foi uma Petrocol DH com resina de metilsilanocom 100m de comprimento e $0,25\text{mm}$ de diâmetro interno.

Condições operacionais:

- Gás de Arraste: Hidrogênio
- Temperaturas: $T_{\text{inicial}} = 36^{\circ}\text{C}$ $T_{\text{final}} = 250^{\circ}\text{C}$
- Atenuação: 8
- Rampa: $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

4.3 TESTES DE REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO

Os testes catalíticos foram realizados em um reator semicontínuo, com volume de 100 mL e dotado de dupla camisa, com alimentação contínua de eteno. A pressão é controlada por meio de um manômetro, e a temperatura monitorada por um termopar. Esse sistema permite a adição dos reagentes sob atmosfera inerte, pois é dotado de uma válvula de purga que permite controlar o fluxo de eteno.

A agitação utilizada nos sistema foi magnética. A temperatura foi mantida constante (40°C) através de um banho termostático. A pressão do sistema foi controlada pelo manômetro na saída do cilindro de eteno ($9,7 \text{ atm}$), e monitorada pelo manômetro do reator. Nessa etapa a válvula de purga foi aberta ao máximo.

A Figura 11 apresenta um esquema representativo da bancada de reações

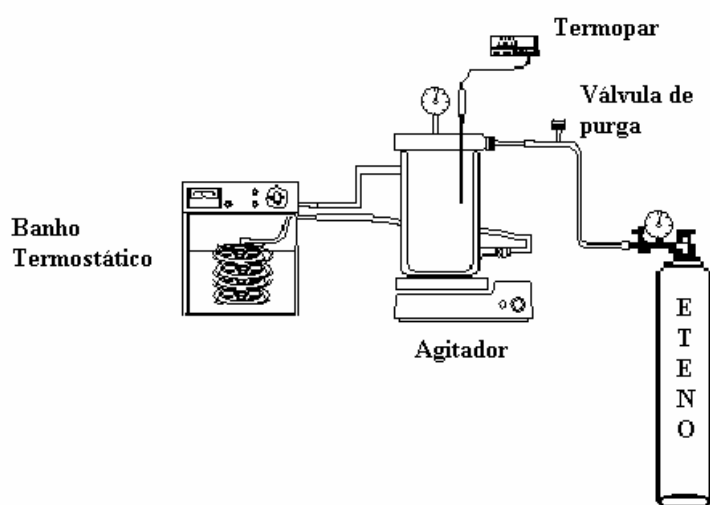


Figura 11: Esquema da bancada de reação de oligomerização de eteno.

4.3.1 Reações em meio Homogêneo

Utilizando o sistema apresentado no item anterior, foram realizados os testes catalíticos em meio homogêneo. Para tanto, uma solução do complexo foi introduzida no reator sob fluxo de argônio, em seguida uma solução de AlEt_3 (razão molar complexo/ AlEt_3 = 15) foi adicionada sob fluxo de eteno. O reator, sob agitação magnética, é colocado a uma pressão de 9,7 atm de eteno com alimentação semicontínua, e foi aquecido a 40 °C durante 1 hora a través da circulação de líquido termostaticado na dupla camisa do reator. Os produtos reacionais, recolhidos a frio (-10 °C), foram analisados por cromatografia gasosa.

4.3.2 Reações Heterogêneas do complexo suportado em MCM-41 e SiO_2

Uma suspensão do precursor catalítico (50mL de diclorometano, 180-220 mg de complexo adsorvido, 1mL de ciclohexano) foi introduzida no reator sob fluxo de argônio. Em seguida, o reator foi colocado sob fluxo de eteno e resfriado a -10°C com auxílio de um banho de nitrogênio líquido e etanol. Após essa etapa, foi adicionada a solução de AlEt_3 (razão molar complexo/ AlEt_3 = 15) O reator, sob agitação magnética, foi colocado a uma pressão de 9,8 MPa de eteno com alimentação semicontínua, e foi aquecido a 40 °C durante 1 hora a través da circulação de líquido termostaticado na dupla camisa do reator. Os produtos reacionais, recolhidos a frio (-10 °C), foram analisados por cromatografia gasosa.

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO DICATIÔNICO Ni[MeCN]₆[BF₄]₂ NO ESTADO SÓLIDO

5.1.1- Análise qualitativa por espectroscopia no Ultravioleta-visível :

As análises de refletância do complexo Ni[MeCN]₆[BF₄]₂ na forma sólida foram feitas em comparação com dados da literatura [65].

Os resultados gerados por essa análise estão descritos na Tabela 4 e comprovam a simetria octaédrica do complexo Ni[MeCN]₆[BF₄]₂.

Tabela 4: Atribuições das bandas e valores experimentais comparáveis às referências [65]

Banda	Atribuições	λ (nm) obtido	λ (nm) literatura
v1	³ A _{2g} - ³ T _{2g}	860	965
v2	³ A _{2g} - ¹ E _g	742	719
v3	³ A _{2g} - ³ T _{1g}	584	588
v4	³ A _{2g} - ³ T _{1g}	360	364
v5	MeCN-Ni ⁺²	245	252

Nos espectros eletrônicos de complexos dessa natureza obtém-se por transferência de carga bandas entre 230 nm e 350 nm e bandas de transição d-d entre 350 e 840 nm [66].

O espectro do complexo dicatiônico Ni[MeCN]₆[BF₄]₂, Figura 12, no Uv-visível, mostra quatro bandas de absorção como é esperado para complexos de geometria octaédrica. As bandas são resultados de transições d-d entre as quais somente três são permitidas por multiplicidade [66]. O gráfico, na região de 200nm, permite a visualização

de uma quinta banda de transferência de carga entre os ligantes (MeCN) e o centro metálico (Ni^{+2}) característica deste tipo de complexo, estando em acordo com a literatura [65].

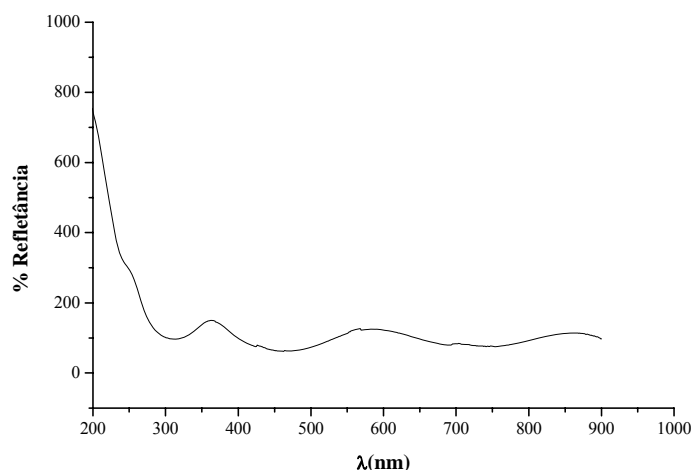


Figura 12: Espectro eletrônico no UV-vis do complexo $\text{Ni}[\text{MeCN}]_6[\text{BF}_4]_2$ na forma sólida

5.1.2 Análise qualitativa por espectroscopia vibracional no Infravermelho (DRIFTS)

As atribuições das bandas de DRIFTS do complexo $\text{Ni}[\text{MeCN}]_6[\text{BF}_4]_2$ foram feitas a partir dos dados da literatura [67] e em comparação com o espectro de acetonitrila previamente tratada, da mesma maneira que a utilizada como solvente na síntese do complexo.

A Figura 13 mostra o espectro vibracional no infravermelho da acetonitrila, solvente utilizado na síntese de $\text{Ni}[\text{MeCN}]_6[\text{BF}_4]_2$, no qual podemos observar as bandas de fraca intensidade referentes às frequências de estiramento das ligações C-H (3003cm^{-1} e 2944cm^{-1}); as bandas fortes características das frequências de estiramento da ligação C-N (2293cm^{-1} e 2254cm^{-1}); e os sinais referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos (1445cm^{-1}).

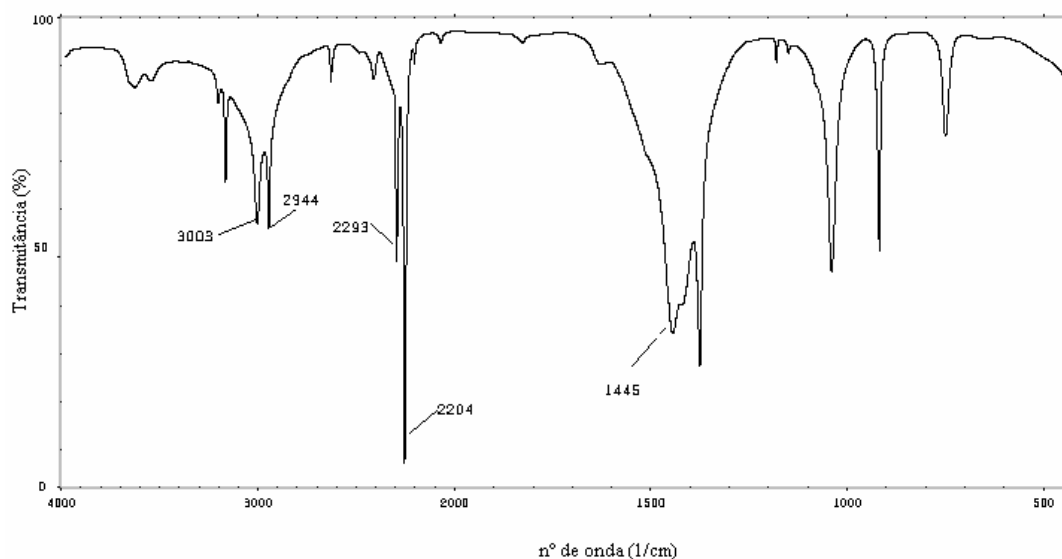


Figura 13: Espectro vibrecional de infravermelho do solvente acetonitrila

A Figura 14 mostra o espectro DRIFTS do complexo $\text{Ni}[\text{MeCN}]_6[\text{BF}_4]_2$, no qual se pode observar a presença de bandas referentes às frequências de estiramento das ligações C-H (2949cm^{-1} e 3014cm^{-1}), as bandas fortes demonstrativas das frequências de estiramento da ligação C-N (2298 cm^{-1} e 2328 cm^{-1}); e as bandas referentes à vibração simétrica e assimétrica (1421 cm^{-1} e 1372 cm^{-1}). As bandas correspondentes à frequência de estiramento da ligação B-F também são visíveis (1044 cm^{-1} e 1081 cm^{-1}) [65]. A característica higroscópica deste complexo é evidenciada pela observação da presença de bandas fortes correspondentes a ligação O-H (3454 cm^{-1}).

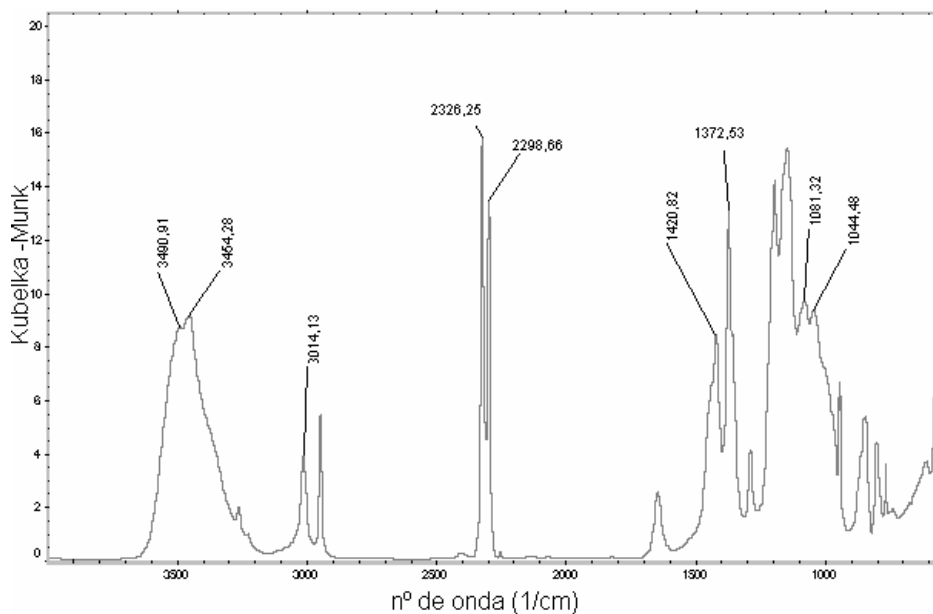


Figura 14: Espectro de DRIFTS do complexo $\text{Ni}[\text{MeCN}]_6[\text{BF}_4]_2$

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS SISTEMAS SUPORTADOS NO ESTADO SÓLIDO

5.2.1 Avaliação da Estabilidade do suporte [Al]-MCM-41 por TEM e XRD

Uma das maneiras de avaliar a estabilidade do suporte após seus tratamentos térmicos e da etapa de adsorção seletiva do complexo de níquel pode ser feita através da técnica de XRD. (Figura 15).

Considerando que ambos os difratogramas coincidiram e ficaram sobrepostos. A análise desses gráficos mostra que o material base (após tratamento térmico) apresenta os sinais característicos da organização hexagonal de mesoporos, (100), (110) e (200) e que essa organização da rede não é modificada pela etapa de adsorção, ou seja, ela não é perturbada pela impregnação do complexo nos canais.

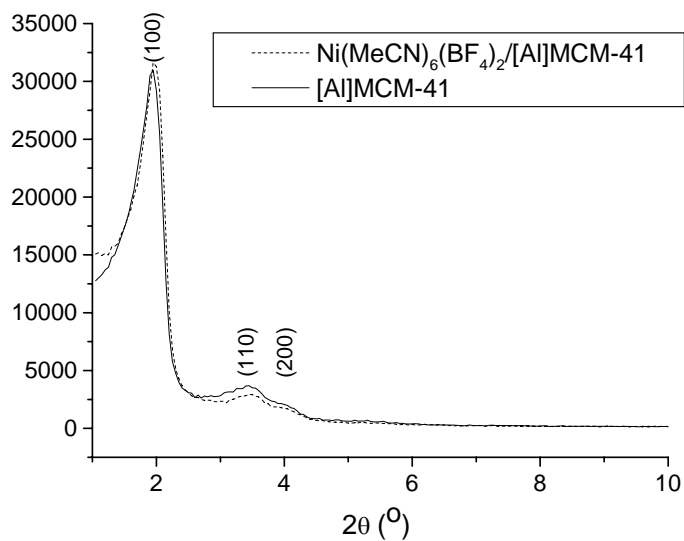


Figura 15: Comparação das análises de XRD das amostras e Ni-[Al]-MCM-41.

Imagens do suporte de partida [Al]-MCM-41 e do sistema após a etapa de adsorção seletiva do complexo $\text{Ni}[\text{MeCN}]_6[\text{BF}_4]_2$ foram obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão conforme mostra a Figura 16. Estas imagens, que são representativas das respectivas amostras, permitem visualizar a regularidade da porosidade em ambos os casos e evidenciar que a etapa de impregnação não danifica a estrutura mesoporosa do suporte. A partir dessas imagens também é possível determinar o diâmetro dos poros, cujo valor encontrado foi de 3 nm, caracterizando a faixa de diâmetro abrangida pelos compostos mesoporosos.

Os resultados obtidos pela análise de TEM confirmaram as informações obtidas por XRD, pois ambas análises demonstraram que a estrutura do suporte foi preservada após a etapa de imobilização.

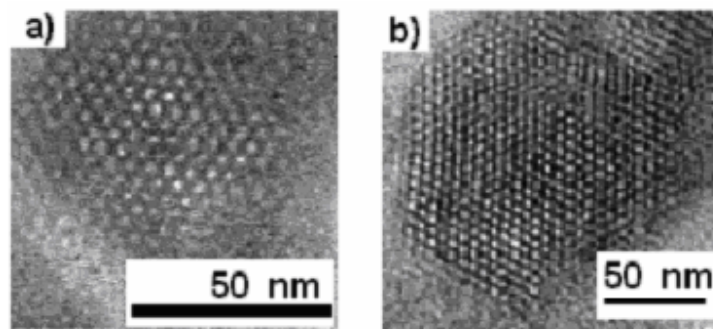


Figura 16: Imagens de TEM de a) [Al]-MCM-41 e b) Ni-[Al]-MCM-41.

5.2.2 Determinação da concentração de níquel suportado por Absorção Atômica em Chama

Através das análises de Absorção Atômica em chama foi possível determinar a concentração mássica do complexo de níquel que foi imobilizado nos suportes [Al]-MCM-41 e SiO₂. As análises foram feitas em triplicata e os valores obtidos encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5: Concentração mássica de níquel imobilizado sobre os suportes [Al]MCM-41, SiO₂-180, SiO₂-270 e SiO₂-750 determinada por Absorção Atômica em Chama.

Sistema Composto	Concentração de Ni (% mássico)
Ni-[Al]MCM-41	1,44
Ni-SiO ₂ -180	3,83
Ni-SiO ₂ -270	2,51
Ni-SiO ₂ -750	2,63

Os dados correspondendo aos sistemas com sílica podem ser apresentados através de um gráfico (Figura 17) onde é relacionado a concentração de níquel imobilizado e a temperatura de tratamento térmico do suporte. Esta representação está de acordo com resultados recentemente publicados por Gauvin *et al* sobre a imobilização de complexos de lantanídeos sobre sílica tratada termicamente [68]. Os autores descrevem a relação entre a taxa de imobilização e o processo de deidroxilação da sílica devido à temperatura de aquecimento. No nosso caso entre a temperatura de 180 °C e 270 °C a quantidade dos grupamentos silanóis vicinais diminuem sem drasticamente afetados, para temperaturas superiores esses grupamentos são quase totalmente eliminados sendo que a maioria dos grupamentos presentes na superfície da sílica são silanóis isolados. Como a taxa de níquel imobilizado diminui sensivelmente quando a temperatura varia de 180 °C para 270 °C, e que para temperaturas superiores essa taxa é praticamente constante, podemos propor que o complexo de níquel $\text{Ni}[\text{MeCN}]_6[\text{BF}_4]_2$ se fixa na sílica através do grupamentos silanóis vicinais.

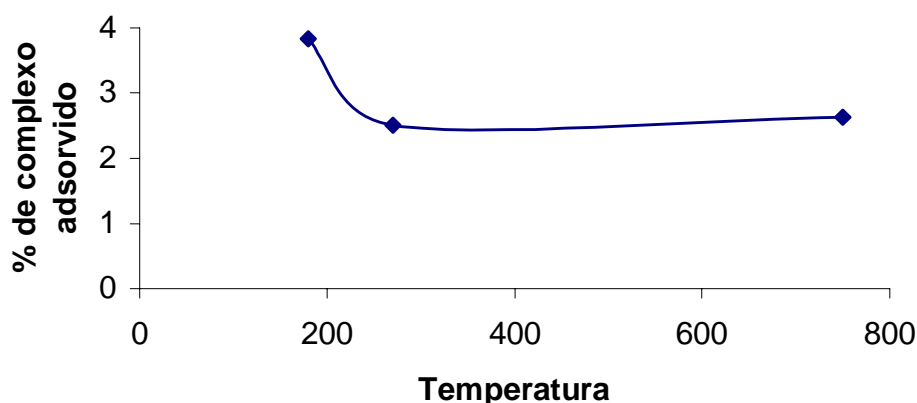


Figura 17: Variação da adsorção do complexo $\text{Ni}[\text{MeCN}]_6[\text{BF}_4]_2$ em função da temperatura de ativação de SiO_2

5.2.3 Caracterização das interações entre o complexo $\text{Ni}[\text{MeCN}]_6[\text{BF}_4]_2$ e os suportes [Al]-MCM-41 e SiO_2

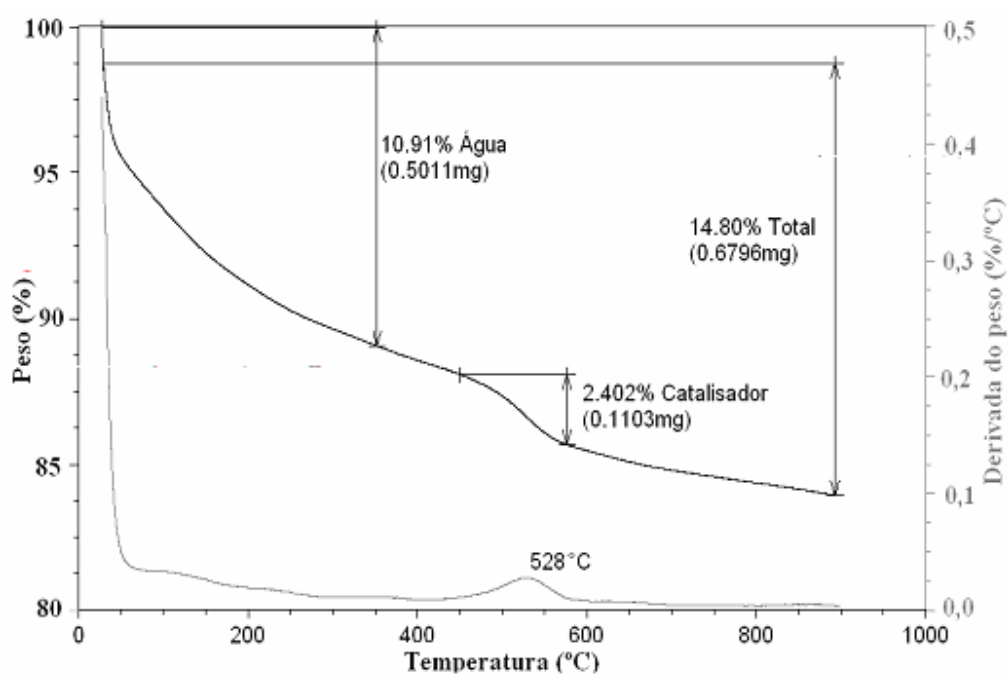
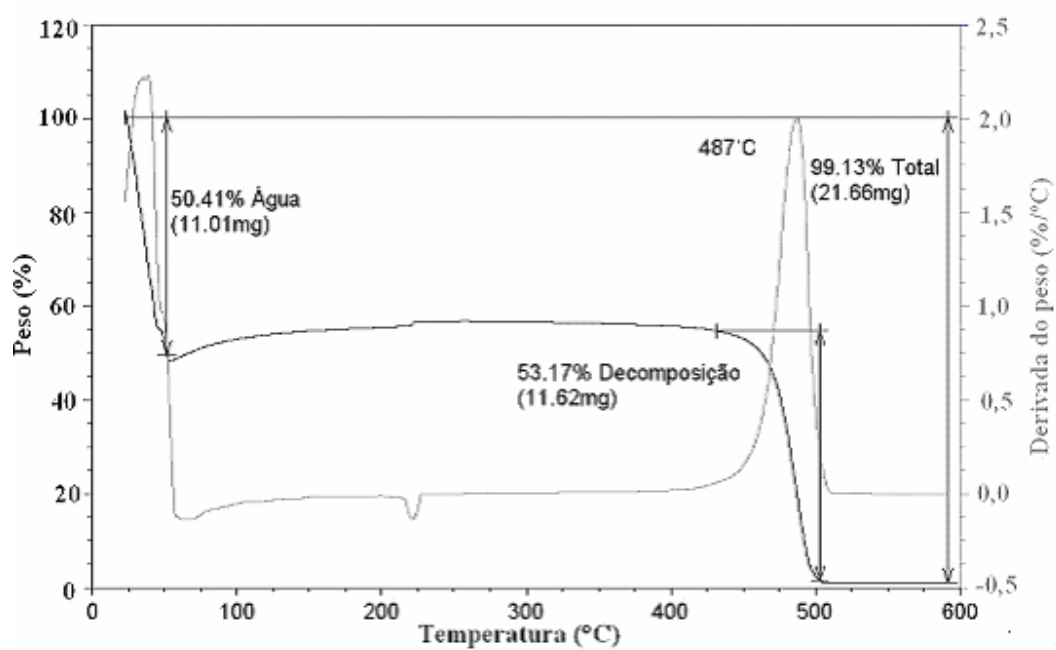
5.2.3.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

A interação entre o suporte e o complexo de níquel foi investigada pela análise termogravimétrica TGA. A Figura 18a mostra o termograma de $\text{Ni}[\text{MeCN}]_6[\text{BF}_4]_2$ puro e a Figura 18b a análise térmica do composto $\text{Ni}[\text{MeCN}]_6[\text{BF}_4]_2$ imobilizado sobre [Al]-MCM-41 nos termos da derivada da perda de massa, em função do aumento da temperatura.

O gráfico obtido da decomposição do complexo dicatiônico $\text{Ni}[\text{MeCN}]_6[\text{BF}_4]_2$, demonstrado na Figura 18a, observa-se inicialmente uma perda de massa que corresponde a perda de água. Após esse evento ocorre a decomposição, ou seja, a perda de grande quantidade da amostra inicial analisada (487°C). O aumento da temperatura de decomposição em aproximadamente 40°C de $\text{Ni}[\text{MeCN}]_6[\text{BF}_4]_2$ suportado (528°C), como e ficou evidenciado através do gráfico 9b, é um indicativo de que as interações entre o complexo e o suporte permitem estabilizar a estrutura do complexo, evitando sua decomposição na temperatura de 487°C .

A determinação com exatidão das temperaturas de decomposição em ambos os gráficos somente foi possível por meio da aplicação da diferencial da técnica (TGD), que nos gráficos foi representada pelo traçado cinza claro. A técnica de TGA foi representada pelo traçado cinza escuro

a)



b)

Figura 18: Comparação dos termogramas de a)complexo $\text{Ni}[\text{MeCN}]_6[\text{BF}_4]_2$ e b) sistema $\text{Ni}[\text{Al}]-\text{MCM-41}$

Para as análises de TGA da sílica, foi realizada uma análise térmica do sólido sem tratamento térmico. O termograma representado na Figura 19 demonstrou que ocorreu apenas uma pequena variação de massa decorrente da água adsorvida pelo suporte.

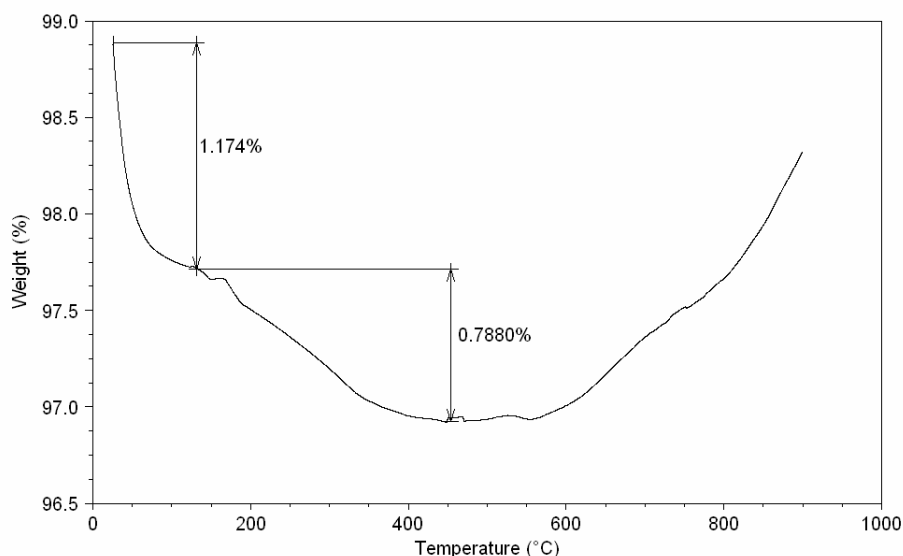
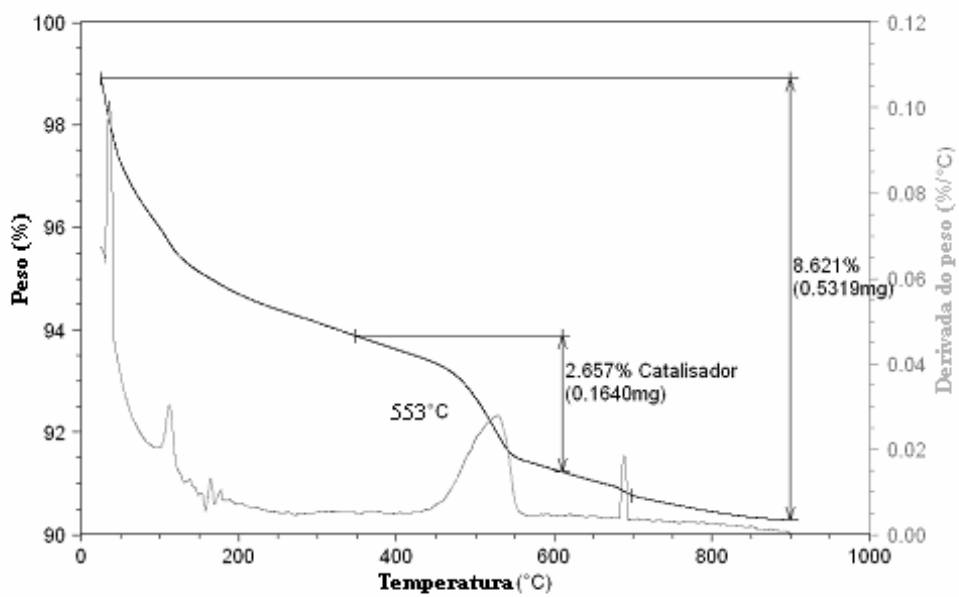
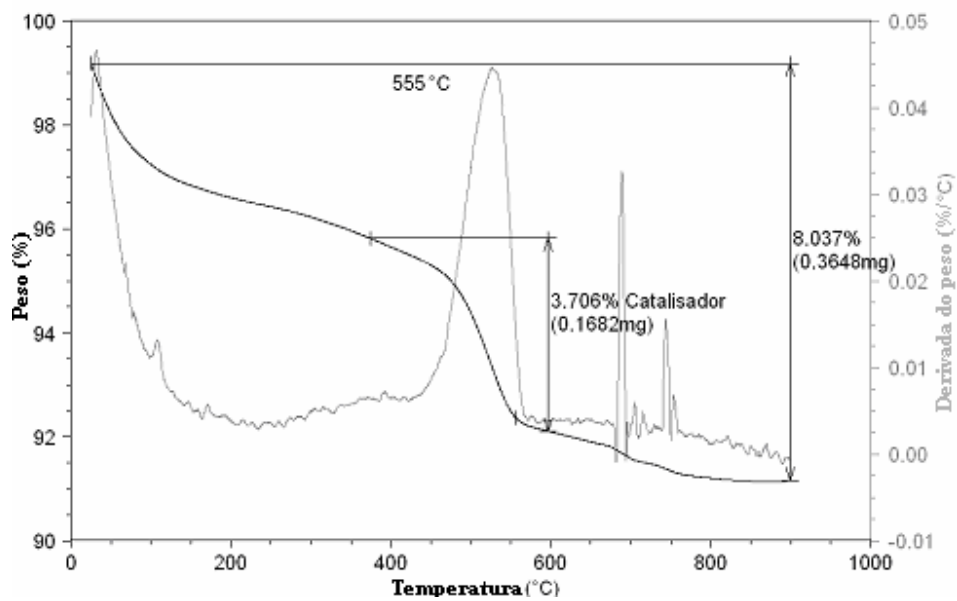


Figura 19: Termograma do suporte SiO₂

Foram efetuadas também análises dos sistemas Ni-SiO₂-180 Ni-SiO₂-270 e Ni-SiO₂-750. Como está demonstrado, na Figura 20, as temperaturas de decomposição para os sistemas Ni-SiO₂-180 e Ni-SiO₂-270 foram respectivamente, 553 e 555 °C, demonstrando que a maneira com a qual o complexo interagiu com o suporte foi semelhante nos dois casos, devido a presença majoritário de grupos silanol vicinais na superfície. Comparando a temperatura de decomposição do complexo de níquel nas amostras Ni-SiO₂-180 e Ni-SiO₂-270, percebe-se que a temperatura de decomposição do complexo não imobilizado (487,5° C), é inferior a temperatura apresentada pelas duas amostras e dessa forma, podemos concluir que o complexo está adsorvido quimicamente na sílica.



a)



b)

Figura 20: Termogramas de a) sistema Ni-SiO₂-180 e b) NiSiO₂-270.

Para o sistema NiSiO₂-750, uma análise térmica equivalente foi realizada, mas não foi possível visualizar a temperatura característica na decomposição do complexo (Figura 21). Maiores investigações, como, por exemplo, executar experimentos empregando suportes ativados à temperaturas entre 270° C e 750 °C deverão ajudar a elucidar este resultado.

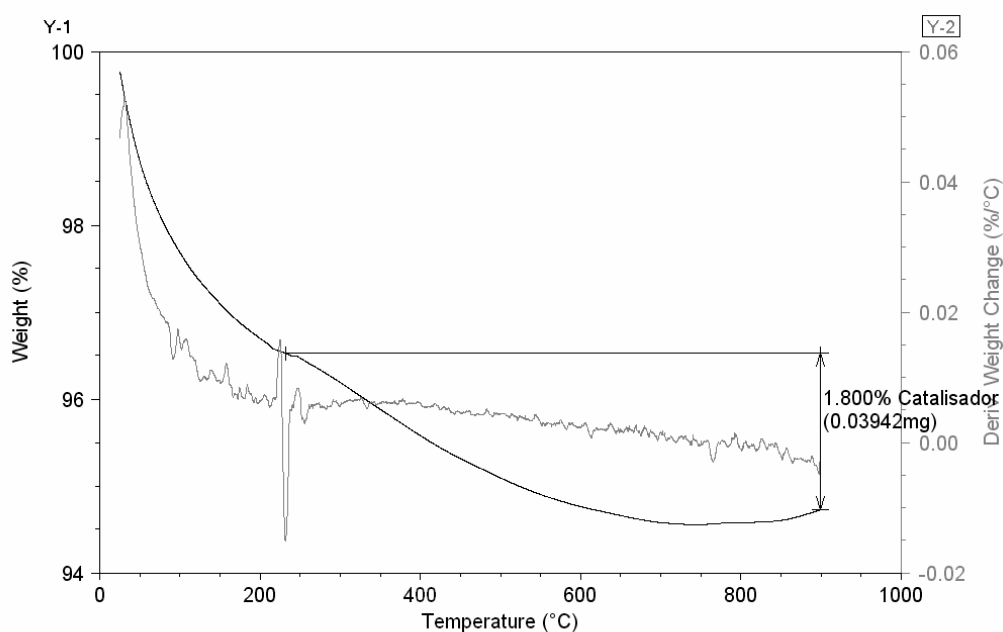


Figura 21: Termograma do sistema Ni-SiO₂-750

5.2.3.2 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho do sistema Ni-[Al]-MCM-41

Tendo por objetivo identificar e caracterizar as interações responsáveis pelo ancoramento do complexo de níquel Ni[MeCN]₆[BF₄]₂ no suporte [Al]-MCM-41, foram realizadas análises espectroscópicas comparativas entre o complexo de níquel e o sistema Ni-[Al]-MCM-41. As figuras 22 e 23 apresentam as análises DRIFTS, a primeira apresenta o espectro completo do complexo suportado no sólido mesoporoso o segundo apresenta o detalhe dos espectros na região de estiramento das ligações C-N, em torno de 2300 cm⁻¹.

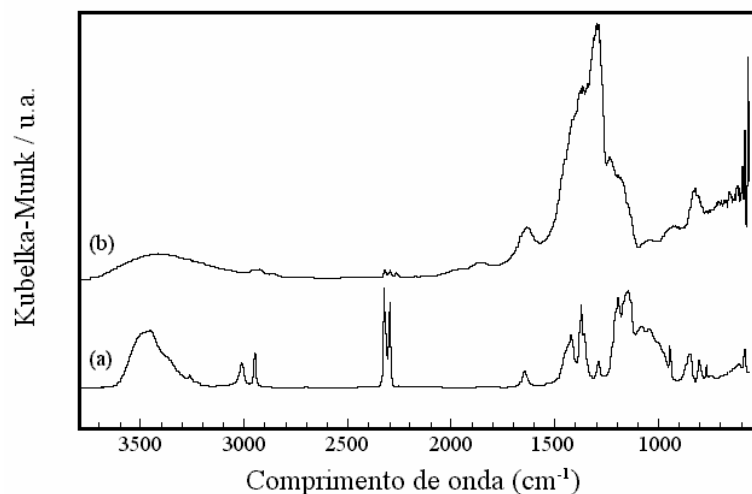


Figura 22: Espectros de DRIFTS integral de a) Ni[MeCN]₆[BF₄]₂ b) Ni-[Al]-MCM-41.

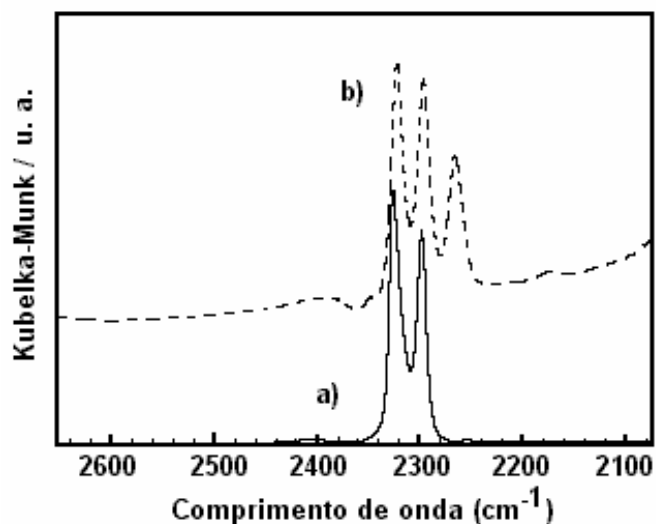


Figura 23: Espectros de DRIFTS na região 2300 cm⁻¹ de a) Ni[MeCN]₆[BF₄]₂ b) Ni-[Al]-MCM-41.

A comparação entre os espectros do complexo puro e suportado da Figura 22 permite visualizar uma modificação das bandas características da função CN situadas na região de 2300 cm⁻¹. A ampliação apresentada na Figura 23 desta região permite comparar com mais precisão as modificações decorrentes do processo de imobilização do complexo sobre o suporte mesoporoso. O surgimento de uma terceira banda a 2260 cm⁻¹ para o sistema suportado mostra que as ligações CN dos grupos MeCN ligados ao níquel são modificadas sugerindo um abaixamento da simetria do complexo. Essa diminuição da

simetria pode ser explicada pela presença de nova(s) ligação(ões) do complexo com o suporte indicando que o mesmo foi imobilizado no suporte..

5.2.3.3 Análise via espectroscopia no Ultravioleta-visível dos sistemas Ni-SiO₂

As amostras do suporte SiO₂ ativadas nas temperaturas de 180 °C, 270 °C e 750 °C e as amostras de sílica ativadas nessas três temperaturas com o complexo Ni[MeCN]₆[BF₄]₂ imobilizado foram analisadas e comparadas entre si por espectroscopia no ultravioleta visível.

A Figura 24 apresenta as análises das sílicas ativadas nas três temperaturas.

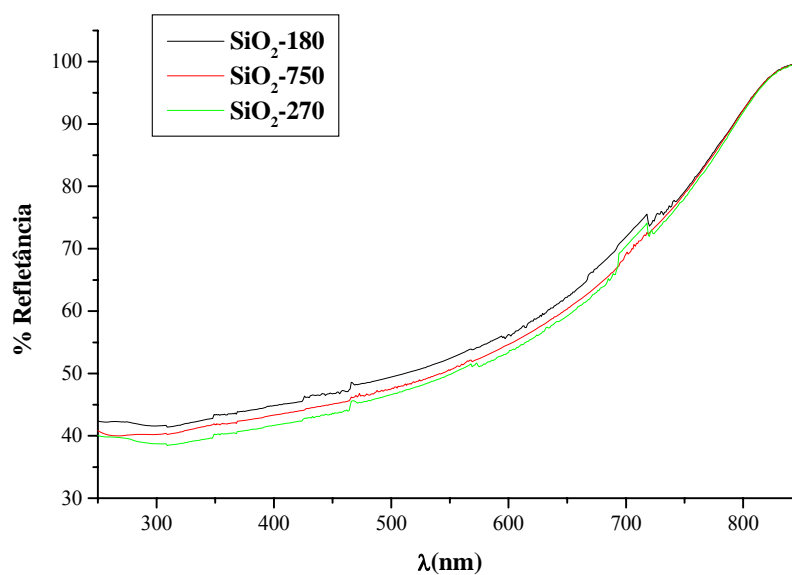


Figura 24: Espectro no ultravioleta visível de SiO₂-180, SiO₂-270 e SiO₂-750

Observa-se que as bandas das três amostras de sílica foram coincidentes independente da temperatura na qual foram submetidas durante o tratamento térmico. Observa-se uma banda muito acentuada de refletância na região do visível (em torno de 800 nm). A medida que o feixe ultravioleta foi incidido na amostra, a refletância foi diminuindo, chegando próximo a 40% a 350 nm.

Da mesma forma que as amostras de sílica foram comparadas as amostras de níquel suportado também foram comparadas entre si e demonstradas em um mesmo gráfico (Figura 25)

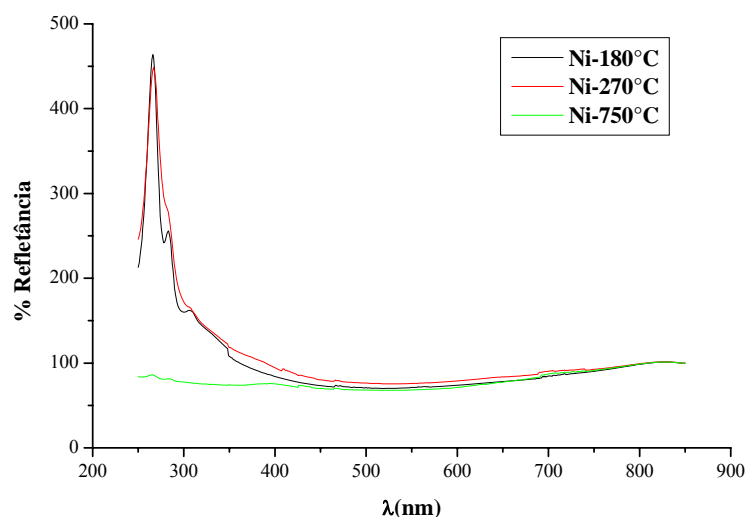


Figura 25: Espectro no ultravioleta visível de Ni-SiO₂-180, Ni-SiO₂-270 e Ni-SiO₂-750

Pode-se observar os espectros dos sistemas Ni-SiO₂-180 e Ni-SiO₂-270 são similares e muito diferentes do espectro obtido pela análise do sistema Ni-SiO₂-750. Podemos atribuir essas diferenças à presença de espécies químicas imobilizadas diferentes. Esse resultado pode ser interpretado considerando que, a temperatura de ativação do suporte está diretamente relacionada com a maneira com a qual o complexo se liga ao suporte. Para a sílica a 270 °C, a maioria dos grupos silanóis são vicinais enquanto que para a sílica ativada a 750 °C os grupos silanóis são quase exclusivamente do tipo isolados [68].

Dessa forma, pode-se propor a existência de duas formas diferentes do complexo se ligar ao suporte de acordo com a natureza dos grupamentos presentes na superfícies do suporte.

Na Figura 26, para comparação, são apresentados os espectros do complexo não suportado, de SiO₂ e do sistema Ni.SiO₂-270.

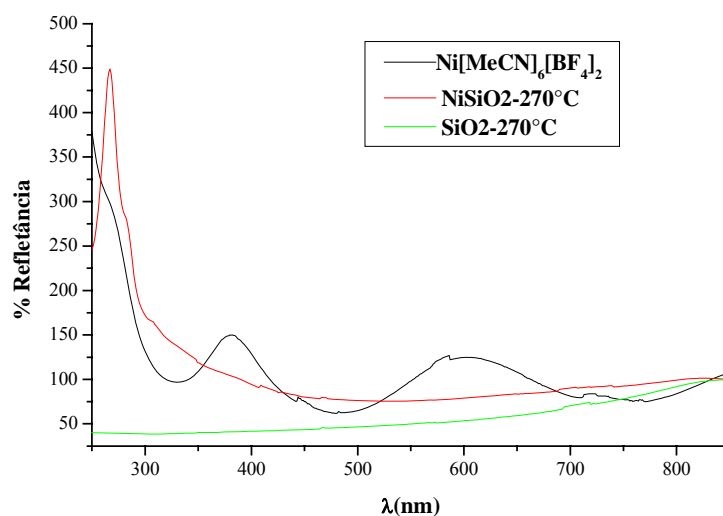


Figura 26: Espectro no ultravioleta visível de Ni[MeCN]₆[BF₄]₂, Ni-SiO₂-270 e SiO₂-270

Observa-se que a banda de transferência de carga (região de 200 nm) presente no espectro do complexo e ausente, inicialmente, no espectro da sílica, está presente no espectro da espécie suportada comprovando sua imobilização no suporte. Como o espectro do sistema Ni-SiO₂-180 é igual ao do sistema Ni-SiO₂-270, esta conclusão é também válida para este sistema.

5.2.3.4 Análise por Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)

Foram realizadas análises do complexo dicatiônico $\text{Ni}[\text{MeCN}]_6[\text{BF}_4]_2$, e do mesmo suportado sobre [Al]-MCM-41 formando o sistema Ni-[Al]-MCM-41. A análise por espectroscopia fotoeletrônica de Raios X (XPS) permite obter informações complementares sobre as interações entre o complexo imobilizado e o suporte. Neste trabalho em particular, é de interesse a energia de ligação dos picos referentes a $\text{Ni}(2p_{3/2})$, em 858,8 eV (Figura 27). Comparando os espectros mostrados na parte a) e na parte b) da Figura 27 é possível perceber que, qualitativamente, o espectro do complexo ancorado mostra dois conjuntos de sinais, um deles em valores menores de energias de ligação (marcado com *). Esta observação indica a existência de duas espécies de níquel enquanto o espectro do complexo não imobilizado apresenta uma única espécie. Essa primeira observação confirma que a etapa de impregnação levou à imobilização do complexo no suporte. O deslocamento da banda $\text{Ni}(2p_{3/2})$ de 858,8 eV (complexo não suportado, Figura 27a) para 857,4 eV com a presença de um ombro a 854,3 eV (complexo suportado, Figura 27b) mostra a modificação dos elementos químicos em volta do níquel. Quando depositado no [Al]-MCM-41, o níquel é certamente circundado de átomos de oxigênio, principalmente para a espécie caracterizada pelo ombro a 854,3 eV o que provoca um aumento da densidade eletrônica em torno do níquel e conseqüentemente um deslocamento das bandas para níveis de energias menores. Ligações do níquel com os átomos de oxigênio do suporte podem corresponder a um arranjo diferente dos grupamentos MeCN em volta do metal o que poderia se traduzir por modificações na simetria do complexo.

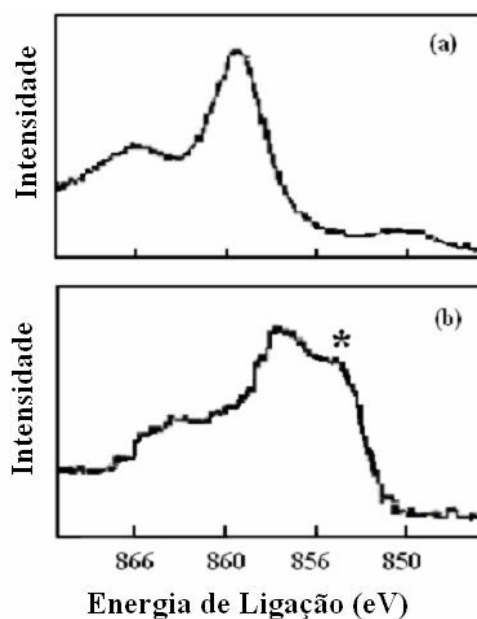


Figura 27: Espectro de XPS do nível Ni(2p_{3/2}) do: (a) Complexo Ni[MeCN]₆[BF₄]₂ e (b) sistema Ni-[Al]-MCM-41

5.2.3.5 Análise via métodos de adsorção de N₂

Foram realizadas análises de adsorção de N₂, e os dados obtidos foram tratados segundo a equação de BET, levando à determinação da área específica dos suportes e dos sistemas com o complexo suportado.

As amostras de Ni-[Al]-MCM-41 foram tratadas a 80°C As amostras de [Al]-MCM-41 forma pré-tratadas a 400°C. Todas as amostras foram mantidas sob um vácuo de 10⁻² atm por 4h.

A Tabela 6 apresenta os dados relativos à [Al]-MCM-41 e Ni-[Al]-MCM-41. A diminuição na área específica do sólido de 20% após imobilização do complexo de níquel indica que a adsorção de N₂ foi dificultada, o que corresponde à diminuição do espaço livre nos canais do sólido mesoporoso evidenciando assim a presença do complexo de níquel nos poros do sólido.

Tabela 6: Resultados das análises de BET para as amostras contendo [Al]-MCM-41

Amostra	Área específica (m²/g)
[Al]-MCM-41	600
Ni-[Al]-MCM-41	470

A Tabela 7 apresenta resultados referentes aos suportes tratados em várias temperaturas e aos sistemas equivalentes com o complexo imobilizado. A comparação dos dados correspondendo à análise da sílica tratada a diversas temperaturas, mostra que ocorreu um aumento da área específica da sílica (ela passa de 280 para 319 m² g⁻¹) quando sua temperatura de ativação foi elevada de 180 °C para 270 °C. Para as amostras a 750 °C, a diminuição da área específica (264 m² g⁻¹) indica uma modificação do sólido correspondendo à uma sílica mais compactada dificultando a adsorção de N₂.

Após o processo de impregnação das amostras de sílica, observa-se uma diminuição na área específica dos sistemas evidenciada o aumento da dificuldade da adsorção de N₂.

Tabela 7: Resultados das análises de BET para as amostras contendo sílica

Amostra**	Temperatura de pré-tratamento (°C)	Área (m²/g)*
SiO ₂ -180°	180	280
Ni-SiO ₂ -180	80	209
SiO ₂ -270	270	319
Ni-SiO ₂ -270	80	210
SiO ₂ -750	450	264
Ni-SiO ₂ -750	80	215

*Calculada pelo método de BET ** As amostras foram mantidas sob um vácuo de 10⁻² atm por 4h.

5.3 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES CATALÍTICAS DO SISTEMA Ni[MeCN]₆[BF₄]₂/ AlEt₃ NA OLIGOMERIZAÇÃO DO ETENO

5.3.1 Experimentos catalíticos em fase Homogênea

Foi realizado um estudo, apenas a título de referência, para estudar a atividade e seletividade do complexo dicatiônico em meio homogêneo, uma vez que esses estudos já foram anteriormente realizados e publicados [63].

O complexo Ni[MeCN]₆[BF₄]₂ em fase homogênea, na presença de AlEt₃, apresenta atividade na dimerização do eteno em torno de 40 h⁻¹ nas condições experimentais utilizadas neste trabalho (temperatura de 313 K, e 9,7 atm de eteno).. Segundo Morais *et al* [63] as melhores condições reacionais foram a temperatura de 313 K e a pressão de 9,7 atm.. Foi igualmente avaliado o parâmetro (Al/Ni), relação molar entre o co-catalisador e o complexo de níquel.

Nessas condições, o sistema reproduzido em laboratório obteve uma seletividade de 67% em relação ao buteno-1 e uma frequência de rotação de 40 FR(h⁻¹), como foi reportado na literatura

5.3.2 Experimentos catalíticos em fase Heterogênea suportado em [Al]-MCM-41

O complexo Ni[MeCN]₆[BF₄]₂ suportado sobre o material mesoporoso [Al]-MCM-41, na presença de AlEt₃, apresenta atividade na dimerização do eteno em torno de 372 h⁻¹(valor médio) nas condições experimentais utilizadas neste trabalho (temperatura de 50°C e 9,7 atm de eteno). Os resultados de seletividade nos diversos butenos obtidos são apresentados de forma semelhante ao sistema homogêneo e estão mostrados na Tabela 8. Também foi avaliado o parâmetro (Al/Ni), relação molar entre o co-catalisador e o complexo de níquel. Como indicam os resultados, esse parâmetro é de fundamental importância sobre a seletividade do sistema

Tabela 8: Resultados de seletividade e frequência de rotação para o sistema de oligomerização de eteno heterogêneo

[Al]/[Ni]	FR(h ⁻¹)	Seletividade (%)		
		buteno-1	butenos internos	trímeros
1.5/1	551	12	71	17
6/1	308	40	45	15
15/1	257	84	11	5

T=50 °C e P=9,7 atm

Segundo a Tabela 8 o sistema heterogêneo se mostrou superior tanto em termos de seletividade quanto em termos de frequência de rotação.

Também se observa que a medida que aumenta a proporção (Al/Ni) aumenta a seletividade em termos de % de buteno-1, todavia ocorre uma diminuição em termos de frequência de rotação.

Esse comportamento pode demonstrar que a medida que aumenta o número de espécies do agente alquilante volta do metal, mais difícil é o acesso da olefina e por consequência mais difícil a coordenação, o que ocasiona uma diminuição na frequência de rotação. Também a partir desse princípio pode-se explicar a seletividade mais elevada a medida que aumenta a proporção de (Al)/(Ni), pois devido a molécula de eteno ser menos impedida que a molécula de buteno, sua aproximação e coordenação é mais fácil, fazendo com que o percentual de trímeros sofra uma diminuição. (Figura 28)

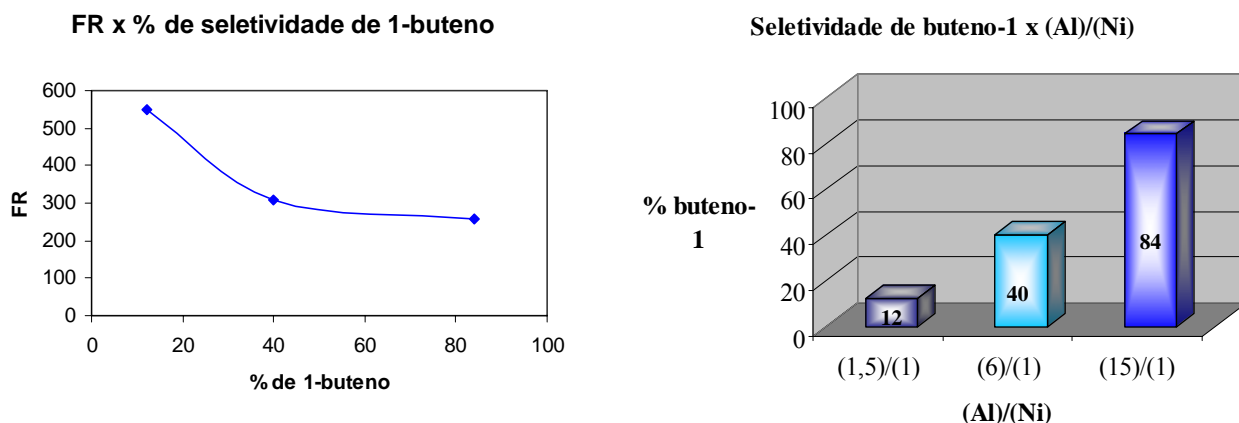


Figura 28: Gráficos demonstrativos da variação da seletividade em função da frequência de rotação e da proporção (Al)/(Ni)

5.3.2 Em fase Heterogênea suportado em sílica :

A Tabela 9 apresenta os resultados dos testes catalíticos empregando o complexo $\text{Ni}[\text{MeCN}]_6[\text{BF}_4]_2$ suportado sobre SiO_2 , na presença de AlEt_3 . As propriedades catalíticas dos sistemas estudados demonstraram a presença de buteno-1, butenos internos e trímeros. As condições experimentais utilizadas neste trabalho são: temperatura de 50°C , e 9,7 atm de eteno, o parâmetro (Al/Ni), relação molar entre o co-catalisador e o complexo de níquel. de (15/1). O valor deste último parâmetro foi escolhido, pois corresponde ao melhor resultado obtido com o sistema [Al]-MCM-41 em termo de seletividade em buteno-1. Como indicam os resultados, esse parâmetro é de fundamental importância sobre a seletividade do sistema. Em um estudo posterior a variação da relação (Al/Ni) será modificada num intervalo maior a fim de otimizar a obtenção de buteno-1 para o sistema com a sílica.

Tabela 9: Demonstrativo da seletividade e frequência de rotação para o sistema de oligomerização de eteno heterogêneo

	FR(h ⁻¹)	Seletividade (%)		
		buteno-1	butenos internos	trímeros
Ni-SiO ₂ -180	202	67	20	13
Ni-SiO ₂ -270	180	69	17	14
Ni-SiO ₂ -750	27	75	25	-----

T=50 °C e P=9,7 atm

Como está apresentado na Tabela 9, os sistemas com temperaturas de ativação da sílica de 180° C e 270 °C, diferiram do sistema ativado a 750 °C tanto em termos de atividade quanto em termo de seletividade. Os dois sistemas de temperatura de ativação inferior apresentaram uma maior atividade (FR em torno de 200 h⁻¹), mas suas seletividades são inferiores em termo de produção de butenos e mais especificamente de buteno-1 e produzem trímeros . Já o sistema, cuja sílica sofreu um processo de ativação a 750 °C, apresenta uma atividade catalítica muito baixa (27 h⁻¹) e uma seletividade em butenos e buteno-1 maiores e não produz trímeros. Esse conjunto de resultado mostra que a seletividade dos sistemas é diretamente relacionada com sua atividade, ou seja, mais ativo é um sistema catalítico, mais butenos internos e trímeros são formados. Pode- se acrescentar que a produção de trímeros envolve o consumo de buteno-1, o que pode explicar as menores seletividades em buteno-1 dos sistemas que produzem trímeros. Essas interpretações podem ser visualizadas a partir da Figura 29.

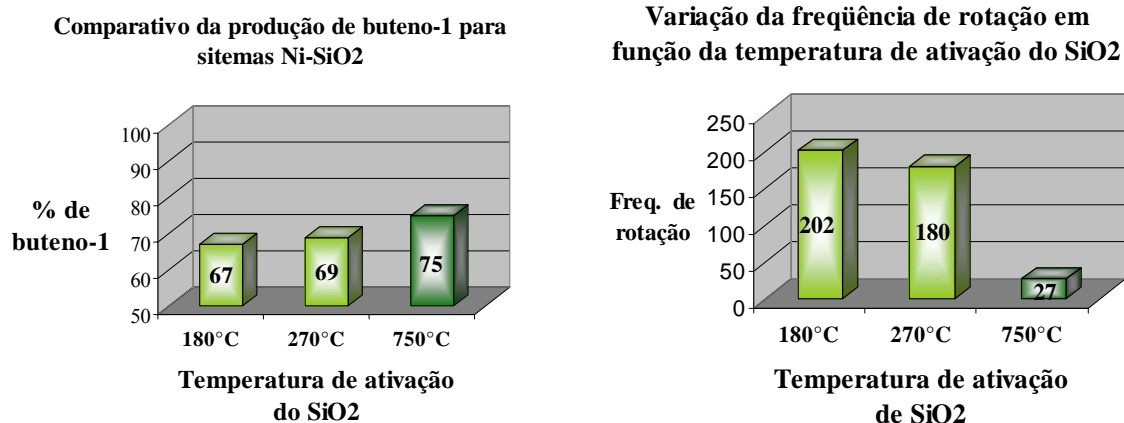


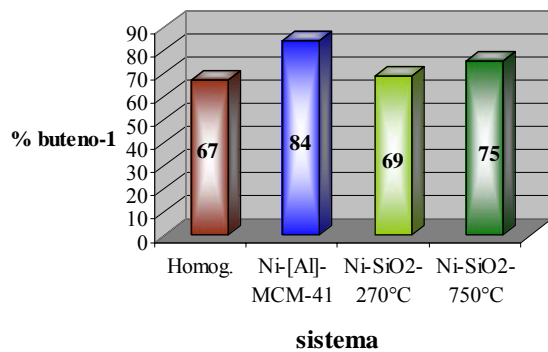
Figura 29: Comparativo da importância da temperatura de ativação da sílica dos sistemas NiSiO₂-180, NiSiO₂-270 e NiSiO₂-750

5.3.4 Comparação das propriedades catalíticas dos sistemas suportados sobre [Al]-MCM-41 e Sílica.

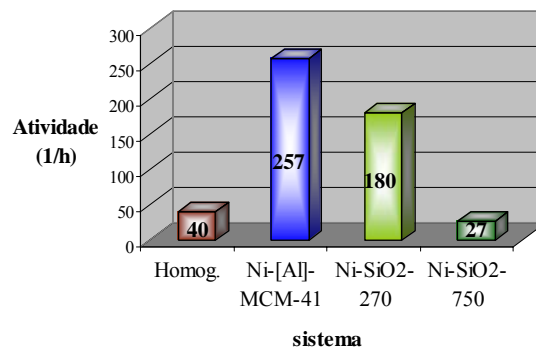
A Figura 30 apresenta uma comparação das propriedades catalíticas, em termo de atividade e seletividade em buteno-1 dos sistemas homogêneo e heterogêneos empregando o complexo Ni[MeCN]₆[BF₄]₂. Observa-se que a atividade do sistema homogêneo é superior à atividade da maioria dos sistemas heterogêneos. Em termos de seletividade em buteno-1 são os sistemas heterogêneos que apresentam uma maior seletividade.

A comparação dos sistemas heterogêneos entre si mostra que o sistema mais ativo é o [Al]-MCM-41 e que ele é igualmente o sistema que apresenta a melhor seletividade em buteno-1.

Seletividade dos sistemas apresentados



Atividade dos sistemas apresentados

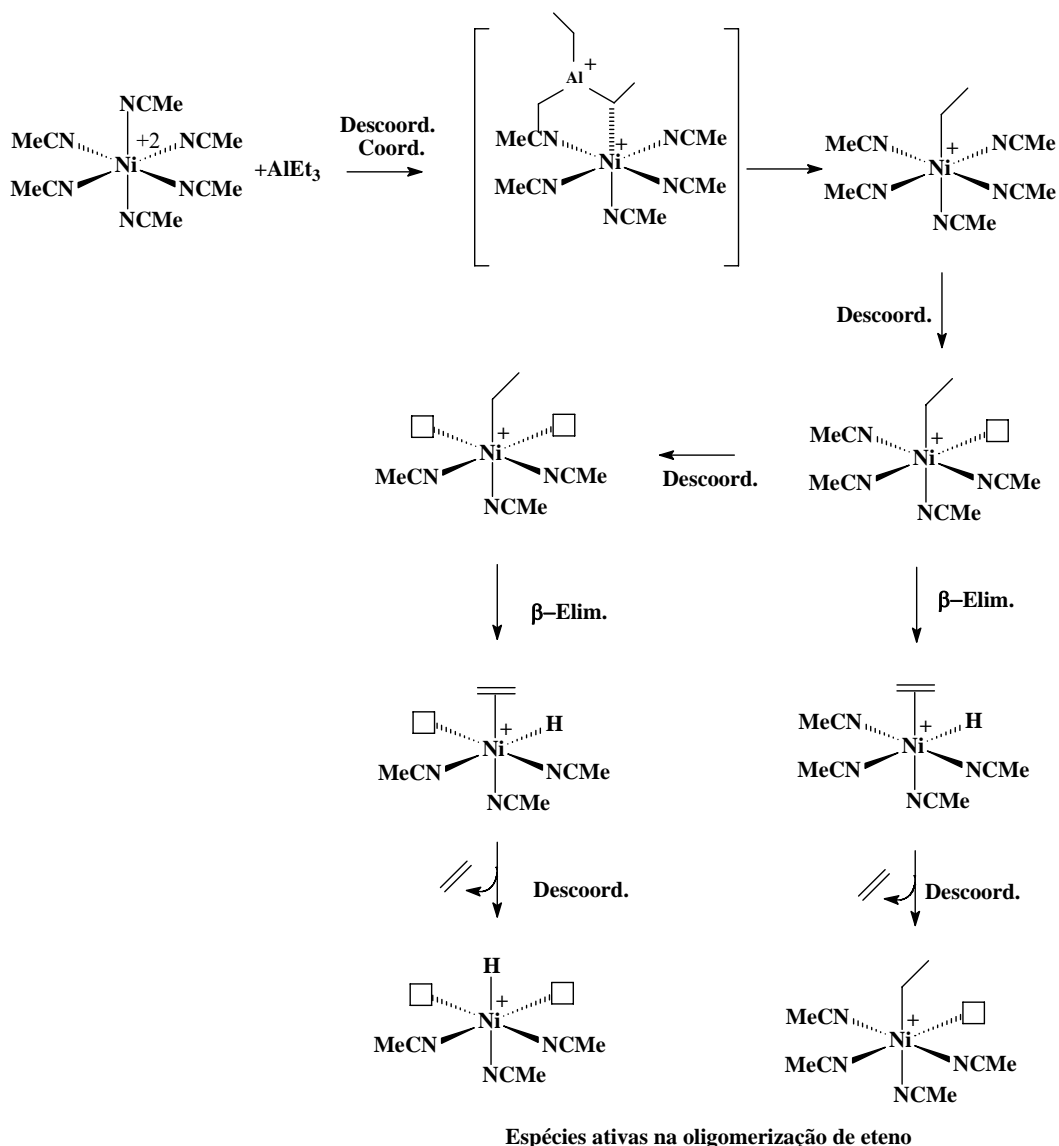


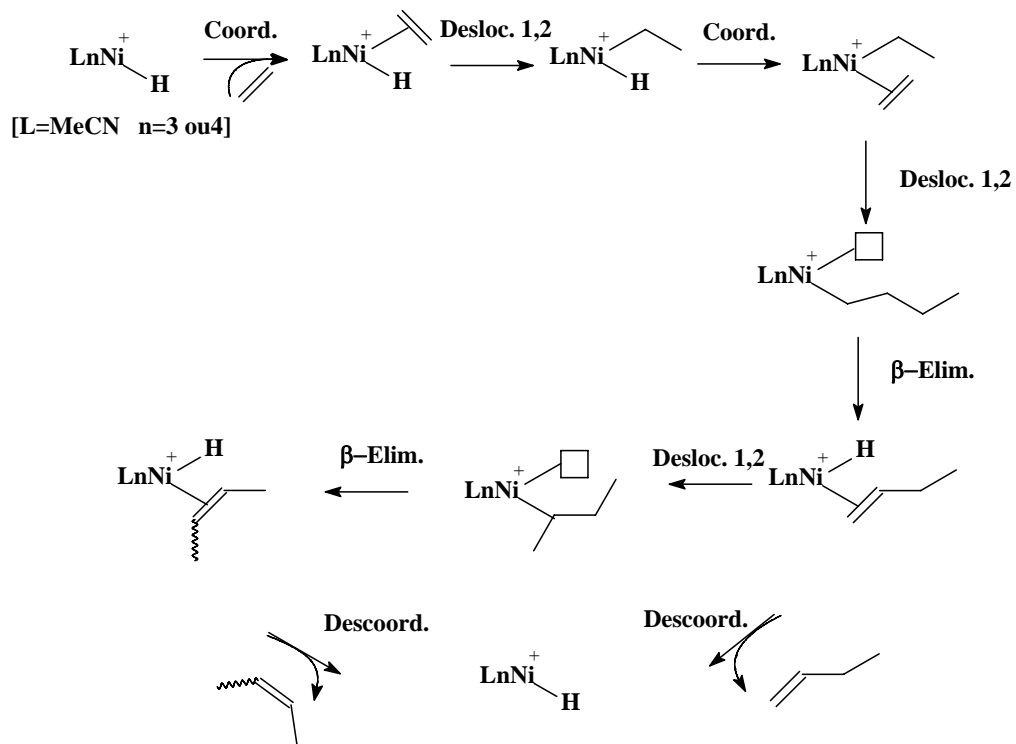
Teste Homogêneo: (Al)/(Ni)=5 Testes Heterogêneo: (Al)/(Ni)=15 . Todos os testes: T=313K, P=9,8Mpa

Figura 30: Comparação dos sistemas homogêneos e heterogêneos em termos de frequência de rotação e seletividade em % de buteno-1

5.4 MECANISMO DE OLIGOMERIZAÇÃO

A partir dos resultados apresentados anteriormente podemos propor o seguinte mecanismo para a formação a partir de eteno de buteno-1 e de butenos internos. Esse mecanismo deve ser seguido, tanto para sistemas homogêneos que quanto para sistemas heterogêneos, sendo que nesses últimos casos alguns ligantes MeCN são substituídos por ligações *suporte*-O-Ni.





6 -CONCLUSÕES

Os estudos apresentados mostram que é possível imobilizar o complexo $\text{Ni}[\text{MeCN}]_6[\text{BF}_4]_2$ no suporte mesoporoso [Al]-MCM-41 (Absorção Atômica, TGA principalmente).

As caracterizações texturais mostram que a organização dos poros do suporte não é modificada após a etapa de impregnação (análise por XRD e TEM) e que o sítio de ancoramento do complexo de níquel deve ser no interior dos mesoporos do suporte (adsorção de N_2). As análises por espectroscopia DRIFTS e XPS evidenciam que as interações que permitem a fixação do complexo de níquel são principalmente interações entre o metal e os átomos de oxigênio da estrutura do suporte.

O novo precursor catalítico sintetizado, Ni-[Al]-MCM-41, mostrou-se ativo na reação de oligomerização do eteno quando associado ao co-catalisador AlEt_3 em condições brandas em termos de temperatura, principalmente. Os resultados mostram que a relação $\text{Ni}[\text{MeCN}]_6[\text{BF}_4]_2/\text{AlEt}_3$, é um parâmetro reacional que direciona sensivelmente a seletividade entre os isômeros dos butenos formados. Tendo em vista o potencial demonstrado por este novo sistema suportado, será desenvolvido posteriormente um estudo sistemático visando a otimização das condições reacionais (temperatura, pressão entre outros) para alcançar seletividades superiores em termo de produção de buteno-1.

Sobre os sistemas imobilizados sobre sílica, pode-se afirmar que o complexo $\text{Ni}[\text{MeCN}]_6[\text{BF}_4]_2$ também foi imobilizado (Absorção Atômica e TGA).

Mostramos que a temperatura de pré-tratamento da sílica é um fator determinante nas interações que ocorrem entre o suporte e o complexo (TGA e UV-vis)

Os novos precursores catalíticos, Ni-/SiO₂-180, Ni-SiO₂-270 e Ni-SiO₂-750 mostraram-se ativos na reação de oligomerização do eteno quando associado ao co-catalisador AlEt_3 nas mesmas condições utilizadas para o sistema Ni-[Al]-MCM-41. Os resultados mostram que a temperatura de ativação do suporte tem grande influência tanto em termos de atividade, quanto em termos de seletividade na formação de buteno-1.

A comparação entre sistemas homogêneos e heterogêneos empregando o complexo $[\text{MeCN}]_6[\text{BF}_4]_2$ indicou que o sistema Ni-[Al]-MCM-41 se mostrou o mais seletivo na

formação de buteno-1. O fato deste sistema apresentar igualmente atividades superiores às dos demais sistemas heterogêneos, indica um efeito favorável da porosidade deste suporte.

Uma parte deste trabalho está em processo de publicação (*).

* Michèle O. de Souza, Larissa R. Rodrigues, Heloise O. Pastore, Juan A.C. Ruiz, Léon Gengembre, Régis M. Gauvin, Roberto F. de Souza
Microporous and Mesoporous Materials (2006) (aceito).
“A nano-organized ethylene oligomerization catalyst: Characterization and reactivity of the Ni(MeCN)₆(BF₄)₂/[Al]-MCM-41/AlEt₃ system”

7-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] K. Weissermel, H.J. Arpe, *Chimie Organique Industrielle – Principaux produits de base et intermédiaires*, Ed. Masson, Paris, **1981**. a) p. 55. b) p. 61. c) p. 63. d) p. 69. e) p. 80.
- [2] L. Fan; A. Krzywicki; A. Somogyvari; T. Ziegler; *Inorganic Chemistry*, **1994**, 33(23), 5287.
- [3] F.T.T. Ng, D.C. Creaser, *Applied Catalysis A: General*, **1994**, 199, 327.
- [4] H.O. Bourbigou, J.A. Chodorge, P. Travers, *Petrochemicals and Gas Processing*, **1999**, 141.
- [5] M.O.de Souza, R.F. de Souza, *Current Topics in Catalysis*, **2002**, 3, 267.
- [6] F.T. Diguisseppi, S. Han, R.H. Heck, U.S.,**1995**, 5 pp. CODEN: USXXAM US 5475181 A 19951212 CAN 124:118264 AN 1996:35054
- [7] L. Fan, A. Krzywicki, A. Somogyvari, T. Ziegler, *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 5287.
- [8] B. Nkosi, F.T.T. Ng, G.L. Rempel, *Applied Catalysis A: General*, **1997**, 161, 153.
- [9] S. Drochon, S. Guibert, L. Saussine, *Fr. Demande*, **2003**, 13 pp. CODEN: FRXXBL FR 2833191 A1 20030613 CAN 139:38258 AN 2003:456219.
- [10] R.G. da Rosa, M.O. de Souza, R.F.de Souza, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1997, 120(1-3), 55.
- [11] R.M. Manyik, W.E. Walker, T.P. Wilson, *Journal of Catalysis*, **1977**, 47(2), 197.

[12] Y. Chauvin, D. Commereuc, J. Gaillard, G. Leger, N.H. Phung, Catalytic composition and its application to the oligomerization of olefins, *Eur. Pat. Appl.*, **1980**, 14 pp.

[13] A.M.R. Galletti, G. Geri, G. Sbrana, M. Marchionna, P. Ferrarini, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **1996**, 111(3), 273.

[14] O. Daugulis, M. Brookhart, *Organometallics*, **2002**, 21, 5926;

[15] F. Speiser, P. Braunstein, L. Saussine, *Organometallics* **2004**, 23, 2625.

[16] L.K. Johnson, C.M. Killian, C.M. Brookhart, *Journal of American Chemical Society*, **1995**, 117, 6414.

[17] M. Brookhart, L.K. Johnson, C.M. Killian, S. Mecking, D.J. Tempel, *Polymer Reprints*, **1996**, 137, 254.

[18] C.M. Killian, D.J. Tempel, L.K. Johnson, M. Brookhart, *Organometallics*, **1997**, 16(10), 2005.

[19] S.A. Svejda, M. Brookhart, *Organometallics*, **1999**, 18, 65.

[20] B.L. Small, A.J. Marcucci, *Organometallics*, **2001**, 20, 5738.

[21] S. Jie, D. Zhang, T. Zhang, W.H. Sun, J. Chen, Q. Ren, D. Liuc, G. Zheng, W. Chen, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2005**, 690, 1739.

[22] J.A. Moulijn, P.W.N.M. van Leeuwen, R.A. van Santen, *Catalysis- studies in surface science and catalysis- An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis*. Ed. Elsevier, Holanda, **1993**. a) p. 38. b) p. 222. c) p. 223.

[23] K. Weissermel, H.J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, **1978**.

[24] R.F de Souza, M.O. de Souza, H.A.L. Borges, A.L. Monteiro, *Braz. Pedido PI*, **1991**, 14 pp. BR 8904571 A 19910305 CAN 115:93182 AN 1991:493182

[25] http://www.merck.de/servlet/PB/show/1465440/ChristopheVallee_HeleneOliver-Bourbigou.pps

[26] http://www.axens.net/html-gb/offer/offer_processes_78.html.php, acessado em 2 de maio de 2006.

[27] J.C. Mol, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2004**, 213 39.

[28] <http://www.shellchemicals.com/neoflo/1,1098,1844,00.html>, acessado em 2 de maio de 2006.

[29] D.Commereuc, Y.Chauvin, J.Gaillard, J. Leonard, J.Andrews, *Hydrocarbon Processing*, International Edition, **1984**, 63(11), 118.

[30] http://www.axens.fr/html-gb/offer/offer_processes_44.html, acessado em 2 de maio de 2006.

[31] F. Favre, A. Forestiere, L. Saussine, *Fr. Demande*, **2005**, 13 pp., CODEN: FRXXBL R 2857964, A1, 20050128, CAN 142:137085, AN 2005:77719, CAPLUS

[32] P. Wasserscheid, C.M. Gordon, C.Hilgers, M.J. Muldoon, I. R.Dunkin, *Chem. Commun*, **2001**, 1186.

[33] P. Bonhôte, A.P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1168.

[34] J.R. Sohn, A. Ozaki, *J. Catal.*, **1979**, 59, 303.

-
- [35] T.Prinz, W. Keim, B. Driessen-Höllscher, *Angew. Chem., Int.Ed. Engl.*, **1996**, 35, 1708.
- [36] J.P. Hogan, R.L. Banks, W.C. Lanning, A. Clark, *Ind. Eng. Chem.*, **1955**, 47, 752.
- [37] T. Shiba, A. Ozaki, *Nippon Kagaku Zasshi*, **1953**, 74, 295.
- [38] H. Uchida, H. Imai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1962**, 989.
- [39] H. Uchida, H. Imai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1965**, 38, 925.
- [40] J.R. Sohn, A. Ozaki, *J. Catal.*, **1979**, 59, 303.
- [41] J.R. Sohn, A. Ozaki, *J. Catal.*, **1980**, 61, 29.
- [42] G. Wendt, E. Fritsch, R. Schodllner, H. Siegel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1980**, 467, 51.
- [43] K. Kimura, A. Ozaki, *J. Catal.*, **1970**, 18, 271.
- [44] J.R. Sohn, W.C. Park, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **1998**, 133, 297.
- [45] U. Ciesla, F. Schüth, *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, 27, 131.
- [46] B.Nkosi, F.T.T. Ng, G.L.Rempel, *Applied Catalysis A: General*, **1997**, 161(1-2), 153.
- [47] C.Y. Chen, H.X. Li, M.E. Davis, *Micropor. Mater.*, **1993**, 2,17.
- [48] A. Corma, V. Fornés, M.T. Navarro, J. Pérez-Pariente, *J. Catal.*, **1994**, 148, 569.

-
- [49] M. Hunger, U. Schenk, M. Breuninger, R. Gläser, J. Weitkamp, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1999**, 27, 261.
- [50] A. Jentys, K. Kleestorfer, H. Vinek, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1999**, 27, 321.
- [51] B. Chakraborty, B. Viswanathan, *Catal. Today*, **1999**, 49 253.
- [52] H. Landmesser, H. Kosslick, U. Kuřschner, R. Fricke, *J. Chem.Soc. Faraday Trans.*, **1998**, 94, 971.
- [53] L.Y. Chen, Z. Ping, G.K. Chuah, S. Jaenicke, G. Simon, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **1999**, 27, 231.
- [54] V. Hulea, F. Fajula, *Journal of Catalysis*, **2004**, 225, 213-222.
- [55] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck; *Nature*, **1992**, 359, 710.
- [56] C.T. Kresge, M.E. Leonovicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* 359, **1992**,710.
- [57] F. Yagi, N. Kanuka, H. Tsuji, H. Kita, H. Hattori, em: H.Hattori, M. Misono, Y. Ono (Eds.), *Acid–Base Catalysis II, Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 90, Elsevier, Amsterdam, **1994**, p. 349
- [58] J.M.Kim, J.H. Kwak, S. Jun, R. Ryoo, *J. Phys. Chem*, **1995**, 99, 16742.
- [59] C.F. Cheng, D.H. Park, J. Klinowski, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1997**, 93(1), 193.
- [60] A. Taguchi, F. Schüth, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2005**, 77, 1.

[61] S.B.C. Pergher, C.Detoni, M.L. Mignoni, *Materiais Laminares Pilarizados, preparação, caracterização, propriedades e aplicações*, Edifapes, **2005**, p 72

[62] B.J. Hathaway, D.G. Holah, A.E. Underhill, *Journal of Chemical Society*, **1962**, 2444.

[63] L.S.M. Morais, Reação de oligomerização de eteno com complexo Ni[MeCN]₆[BF₄]₂ em fase homogênea e imobilizado em resina trocadora de íons Amberlyst 15, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, 1993.

[64] S. Einloft, F.K. Dietrich, R.F. de Souza, J. Dupont, *Polyedron*, Vol.15, nº 19, **1996**, 3257.

[65] J.F. Llambert, M. Che, *Catalysis by Unique Metal Ion Structures in Solid Matrices, from Science to Application*, G. Centi, B. Wichterlová, A.T. Bell, 2000, NATO Science Series, vol.13, Holanda, 1.

[66] D. Sutton, *Espectros Eletrônicos de los Complejos de los Metales de Transición*, **1975**, Ed. Reverté, Barcelona.

[67] M. Keeton, A.B.P. Lever, B.S.Ramaswamy, *Spectrochimica Acta*, **1970**, 26A, 2173

[68] R.M. Gauvin, T. Chenal, R.A.Hassam, A. Addad, A.Mortreux, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Article in press.