

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

**Síntese de um Precursor Catalítico Ni- $\beta$ -diimina Heterogeneizado a  
partir do Método Sol-gel e sua Utilização em Reações de  
Polimerização de Eteno**

Dissertação de Mestrado

**Caroline Guterres de Souza**

Porto Alegre, 2008.

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

CAROLINE GUTERRES DE SOUZA

**Síntese de um Precursor Catalítico Ni- $\beta$ -diimina Heterogeneizado a  
partir do Método Sol-gel e sua Utilização em Reações de  
Polimerização de Eteno**

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

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Katia Bernardo Gusmão  
Orientadora

Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza  
Co-orientador

Porto Alegre, Agosto de 2008.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre agosto de 2006 e julho de 2008, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação da Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Katia Bernardo Gusmão e co-orientação do Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Michèle Oberson de Souza  
Instituto de Química - UFRGS

---

Dr.<sup>a</sup> Márcia Silva Lacerda Miranda  
BRASKEM S.A.

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Silvana Inês Wolke  
FURG

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Katia Bernardo Gusmão  
Instituto de Química - UFRGS  
Orientadora

---

Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza  
Instituto de Química - UFRGS  
Co-orientador

---

Mestranda Caroline Guterres de Souza

Ao meu amor,  
Bruno

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, Airton e Maria, pela dedicação e pelo amor incondicional. Pela compreensão nos momentos em que estive distante.

Ao meu amor Bruno, pela paciência, compreensão e pelo incentivo.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Katia Bernardo Gusmão, pela orientação e confiança em mim depositada durante esses dois anos. Pela cumplicidade e amizade.

Ao Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza, pela orientação e incentivo ao aperfeiçoamento profissional e pessoal.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Michèle Oberson de Souza, pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Sibeles Pergher da URI-Campus Erechim, pelas Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio.

Às amigas Aline Dressler e Letícia Ávila, pelos momentos de descontração e companheirismo.

Aos colegas do Laboratório de Reatividade e Catálise, em especial à Silvana Scherer e Daniel Bassanesi, que me auxiliaram na parte experimental deste trabalho.

À Sílvia Delvan, pelo incentivo e pelos momentos de alegria.

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	viii
LISTA DE TABELAS .....	x
RESUMO .....	xi
ABSTRACT .....	xii
LISTA DE ABREVIATURAS .....	xiii
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICO .....	3
2.2. MÉTODO SOL-GEL .....	3
2.2.1. Reação de Hidrólise Catalisada por Ácido.....	5
2.2.2. Reação de Hidrólise Catalisada por Nucleófilos.....	6
2.2.2.1. Reação de Hidrólise Catalisada por OH <sup>-</sup> .....	6
2.2.2.2. Reação de Hidrólise Catalisada por F <sup>-</sup> .....	6
2.2.3. Reações de Condensação Catalisadas por Ácido .....	7
2.2.4. Reações de Condensação Catalisada por Base.....	7
2.3. COMPLEXOS DE Ni-DIIMINA.....	8
2.3.1. Mecanismo de Polimerização para Catalisadores Níquel-Diimina.....	9
2.4. CATALISADORES SUPORTADOS.....	11
3. OBJETIVOS.....	16
3.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	17
4.1. SÍNTESE DO LIGANTE <i>N,N</i> -BIS(2,6-DIISOPROPILFENIL)-2,4-PENTANODIIMINA .....	18
4.2. SÍNTESE DO XEROGEL DIIMINASILPROPILSÍLICA.....	18
4.3. SÍNTESE DO COMPLEXO Ni(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> .....	21
4.4. SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE NÍQUEL-DIIMINA.....	22
4.4.1. Síntese do complexo dibromo( <i>N,N</i> -bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II) .....	22
4.4.2. Síntese do complexo Ni-diimina/sílica .....	23
4.5. TESTES DE POLIMERIZAÇÃO.....	23
4.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	24

4.6.1. Análise Elementar (CHN) .....	24
4.6.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV).....	24
4.6.3. Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível (UV-VIS) .....	24
4.6.4. Análise Termogravimétrica (TGA).....	24
4.6.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	25
4.6.6. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) .....	25
4.6.7. Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS) .....	25
4.6.8. Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio.....	26
4.6.9. Difração de Raios-X.....	26
4.6.10. Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN <sup>1</sup> H).....	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	27
5.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE DIIMINA.....	27
5.2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS XEROGÉIS HÍBRIDOS .....	29
5.3. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE NÍQUEL-DIIMINA .....	46
5.3.1. Síntese e Caracterização do Complexo dibromo( <i>N,N</i> -bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II) .....	46
5.3.2. Síntese e Caracterização do Complexo Ni-diimina/sílica .....	47
5.4. TESTES CATALÍTICOS .....	48
6. CONCLUSÃO .....	52
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	53
8. ANEXO.....	56

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação de Hidrólise .....	4
Figura 2. Reações de Condensação .....	5
Figura 3. Reação de Hidrólise Catalisada por Ácido .....	5
Figura 4. Reação de Hidrólise Catalisada por Hidroxila.....	6
Figura 5. Reação de Hidrólise Catalisada por Fluoreto .....	6
Figura 6. Reação de Condensação Catalisada por Ácido.....	7
Figura 7. Reação de Condensação Catalisada por Base.....	8
Figura 8. Mecanismo de Ativação do Complexo de Níquel .....	9
Figura 9. Mecanismo de Crescimento de Cadeia Polimérica.....	9
Figura 10. Mecanismo de Crescimento da Cadeia Polimérica com Formação de Ramificações Curtas .....	10
Figura 11. Mecanismo de Crescimento da Cadeia Polimérica com Formação de Ramificações Longas .....	10
Figura 12. Estruturas dos Complexos de Ni- $\alpha$ -diimina .....	11
Figura 13. Estruturas dos Complexos de Ni- $\alpha$ -diimina Utilizados por Schrekker e colaboradores .....	12
Figura 14. Estrutura do Complexo de Ni- $\alpha$ -diimina Utilizado por Xue e colaboradores .....	12
Figura 15. Estruturas dos Complexos de Ni- $\alpha$ -diimina Utilizados por Severn e colaboradores ..	13
Figura 16. Estrutura do Ligante <i>N,N</i> -bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiimina .....	16
Figura 17. Rota Sintética Utilizada na Realização deste Trabalho .....	17
Figura 18. Reação de Síntese do Ligante <i>N,N</i> -bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiimina.....	18
Figura 19. Ativação do Ligante <i>N,N</i> -bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiimina com Hidreto de Sódio.....	19
Figura 20. Reação de Síntese do Precursor Orgânico Diiminasil .....	19
Figura 21. Esquema da Síntese do Material Híbrido Diiminasilpropilsílica.....	20
Figura 22. Síntese do Complexo dibromo( <i>N,N</i> -bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II) .....	23
Figura 23. Tautomerismo imino-enamina do Ligante <i>N,N</i> -bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiimina .....	28
Figura 24. Espectro Vibracional no Infravermelho do Ligante <i>N,N</i> -bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiimina .....	28



Figura 25. Espectro Eletrônico no UV-VIS do Ligante Diimina.....	29
Figura 26. Termograma do Ligante Diimina .....	29
Figura 27. Espectro Vibracional no Infravermelho da Amostra <b>B2</b> .....	33
Figura 28. Espectro Vibracional no Infravermelho Típico dos Xerogéis .....	34
Figura 29. Espectro Eletrônico no UV-VIS de um Xerogel .....	35
Figura 30. Termograma do Branco <b>B2</b> .....	36
Figura 31. Termogramas dos Xerogéis Sintetizados com HF.....	36
Figura 32. Termogramas dos Xerogéis Sintetizados com NH <sub>4</sub> OH.....	37
Figura 33. Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio do Xerogel <b>SG2</b> .....	39
Figura 34. Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio do Xerogel <b>SG3</b> .....	39
Figura 35. Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio do Xerogel <b>SG5</b> .....	40
Figura 36. Distribuição de Diâmetro de Poro do Xerogel <b>SG2</b> .....	40
Figura 37. Distribuição de Diâmetro de Poro do Xerogel <b>SG3</b> .....	41
Figura 38. Distribuição de Diâmetro de Poro do Xerogel <b>SG5</b> .....	41
Figura 39. Micrografias da Amostra <b>B1</b> . Ampliações de 2.000x e 10.000x.....	42
Figura 40. Micrografias da Amostra <b>B2</b> . Ampliações de 2.000x e 10.000x.....	42
Figura 41. Micrografias da Amostra <b>SG1</b> . Ampliações de 2.000x e 10.000x .....	42
Figura 42. Micrografias da Amostra <b>SG2</b> . Ampliações de 2.000x e 10.000x .....	43
Figura 43. Micrografias da Amostra <b>SG2A</b> . Ampliações de 2.000x e 10.000x.....	43
Figura 44. Micrografias da Amostra <b>SG3</b> . Ampliações de 2.000x e 10.000x .....	43
Figura 45. Micrografias da Amostra <b>B3</b> . Ampliações de 2.000x e 10.000x.....	44
Figura 46. Micrografias da Amostra <b>B4</b> . Ampliações de 2.000x e 10.000x.....	44
Figura 47. Micrografias da Amostra <b>SG4</b> . Ampliações de 2.000x e 10.000x .....	44
Figura 48. Micrografias da Amostra <b>SG5</b> . Ampliações de 2.000x e 10.000x .....	44
Figura 49. Micrografias da Amostra <b>SG6</b> . Ampliações de 2.000x e 10.000x .....	45
Figura 50. Difratoograma do Xerogel <b>SG3</b> .....	45
Figura 51. Difratoograma do Xerogel <b>SG6</b> .....	46
Figura 52. Estrutura do Complexo <i>bis</i> [N,N-(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiiminabromoníquel(II)] .....	47

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condições de Síntese dos Xerogéis.....	21
Tabela 2. Condições de Síntese das Amostras sem Matéria Orgânica.....	21
Tabela 3. Valores obtidos por Análise Elementar do Ligante Diimina .....	27
Tabela 4. Valores de Deslocamentos Químicos obtidos por RMN <sup>1</sup> H .....	27
Tabela 5. Incorporação do Ligante Calculado por Análise Elementar .....	31
Tabela 6. Valores Médios Obtidos nas Sínteses dos Xerogéis .....	32
Tabela 7. Valores de Perda de Massa Calculado por CHN e Encontrado por TGA.....	37
Tabela 8. Valores de Área Específica e Volume de Poro dos Xerogéis .....	38
Tabela 9. Condições de Síntese dos Complexos Heterogeneizados .....	47
Tabela 10. Desempenho dos Complexos Níquel-diimina na Polimerização de Eteno .....	49

## RESUMO

Este trabalho descreve a utilização do método sol-gel aplicado à produção de precursores catalíticos de níquel- $\beta$ -diimina suportados em materiais híbridos.

Numa primeira etapa foram obtidos materiais híbridos pela incorporação *in-situ* do ligante diimina *N,N-bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiimina* durante a síntese sol-gel da sílica. Inicialmente foram obtidos materiais híbridos contendo o ligante diimina, variando-se as condições experimentais de síntese. As condições variadas foram: quantidade de matéria orgânica adicionada (6 ou 30 mmol), quantidade de TEOS adicionado (45 ou 225 mmol) e tipo de catalisador empregado (HF ou  $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Os materiais híbridos foram caracterizados por Análise Elementar (CHN), Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV), Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis), Análise Termogravimétrica (TGA), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e também foram realizadas as Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio. Pela Análise Elementar, verificou-se que a incorporação do ligante diimina ficou entre 19 e 49,5 % nos xerogéis que utilizaram HF como catalisador e entre 6 e 26 % para os que utilizaram  $\text{NH}_4\text{OH}$ . A decomposição da matéria orgânica se dá entre 150 e 300 °C, de acordo com o TGA. Por MEV, viu-se que os xerogéis obtidos com HF apresentam partículas em forma de placa e os obtidos com  $\text{NH}_4\text{OH}$  se apresentam em partículas menores e esféricas. Os materiais obtidos com catalisador ácido apresentam isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do Tipo IV, característica de materiais mesoporosos, e sua histerese pode ser classificada como sendo do Tipo *H3*. Já os materiais sintetizados via catálise básica, apresentam isotermas do Tipo II, característica de materiais não-porosos. As áreas específicas ficaram entre 9 e 377  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Aos materiais híbridos foi complexado níquel, a partir do complexo  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2$ , formando então os complexos Ni- $\beta$ -diimina heterogeneizados.

Esses complexos heterogeneizados associados ao co-catalisador MAO foram utilizados em reações de polimerização de eteno. A produtividade dos complexos heterogeneizados atingiu 46 kg PE/(mol de Ni x h), quando se utilizou um material com maior quantidade de níquel por grama. Esses valores foram semelhantes às produtividades obtidas em meio homogêneo, que foram de 56 kg PE/(mol de Ni x h). Os polímeros obtidos tanto em meio homogêneo quanto em meio heterogêneo apresentaram propriedades semelhantes, ou seja,  $T_m$  de aproximadamente 123 °C e cristalinidade em torno de 23 %.

## ABSTRACT

This work describes the use of the sol-gel method in the production of Ni-diimine catalysts supported in hybrid materials.

As a first step, hybrid materials were obtained by incorporating *in-situ* of diimine ligand *N, N-bis(2,6-diisopropylphenyl)-2,4-pentanediiimine* during the sol-gel synthesis of silica. Initially, hybrid materials containing a diimine ligand were obtained, varying the experimental synthesis conditions.

The changes in experimental conditions were: amount of organic matter added (6 or 30 mmol), quantity of TEOS added (45 or 225 mmol) and type of catalyst employed (HF or NH<sub>4</sub>OH). The hybrid materials were characterized by Elemental Analysis (CHN), Infrared Espectroscopy (IR), Ultraviolet-visible Spectroscopy (UV-Vis), Thermogravimetric Analysis (TGA), Scanning Electron Microscopy (SEM) it was seen Nitrogen Adsorption-Desorption Isotherms. By Elemental Analysis, it was seen that the incorporation of the diimine ligand in xerogels was between 19 and 49.5 % using HF as a catalyst and between 6 and 26 % using NH<sub>4</sub>OH. The decomposition of organic matter occurred between 150 and 300 °C, according to the TGA. By SEM, it was seen that the xerogels obtained with HF present plate-like particles while those obtained with NH<sub>4</sub>OH present small spherical particles. The materials obtained by acid catalyst present Nitrogen Adsorption-Desorption Isotherms of Type IV, characteristic of mesoporous materials, and its hysteresis can be classified as the type H3. But the materials synthesized by basic catalysis, have isotherms of Type II, characteristic of non-porous materials. The surface areas were between 9 and 377 m<sup>2</sup>/g.

The hybrid materials were nickel complexed, from the complex Ni(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>, then forming heterogenized Ni-β-diimine complexes. These heterogenized complexes, in association with the co-catalyst MAO were used in ethylene polymerization reactions. The productivity of the heterogenized complexes was 46 kg PE/(mol of Ni x h), when a material with a high concentration of nickel was used. These values are similar to the productivity obtained with homogeneous precursors (56 kg PE/(mol of Ni x h)). The polymers obtained in both cases had similar properties, i.e., T<sub>m</sub> approximately 123 °C and crystallinity around 23 %.

## LISTA DE ABREVIATURAS

**AAS:** Espectroscopia de Absorção Atômica

**acac:** acetilacetato

**Al/Ni:** Razão molar entre alumínio e níquel

**BuLi:** Butil-lítio

**B1:** Sílica sintetizada com 45 mmol de Tetraetilortosilicato e HF

**B2:** Sílica sintetizada com 225 mmol de Tetraetilortosilicato e HF

**B3:** Sílica sintetizada com 45 mmol de Tetraetilortosilicato e NH<sub>4</sub>OH

**B4:** Sílica sintetizada com 225 mmol de Tetraetilortosilicato e NH<sub>4</sub>OH

**CHN:** Análise Elementar

**CPTMS:** 3-cloropropiltrimetoxisilano

**DSC:** Análise Calorimétrica Diferencial de Varredura

**FR:** Frequência de Rotação

**IV:** Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

**MAO:** Metilaluminoxano

**MEV:** Microscopia Eletrônica de Varredura

**MMAO:** metilaluminoxano modificado

**Ni-diimina/sílica:** Complexos de níquel sintetizados a partir de xerogéis híbridos

**P1<sub>HOM</sub>** e **P2<sub>HOM</sub>**: Reações de polimerização de eteno com complexos de Ni-diimina em meio homogêneo

**P1<sub>HET</sub>**, **P2<sub>HET</sub>**, **P3<sub>HET</sub>** e **P4<sub>HET</sub>**: Reações de polimerização de eteno com complexos de Ni-diimina/sílica em meio heterogêneo

**PE:** Polietileno

**RMN <sup>1</sup>H:** Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton

**SG1:** Xerogel sintetizado com 6 mmol de ligante, 45 mmol de Tetraetilortosilicato e HF

**SG2:** Xerogel sintetizado com 6 mmol de ligante, 225 mmol de Tetraetilortosilicato e HF

**SG2A:** Xerogel sintetizado com 6 mmol de ligante, 225 mmol de Tetraetilortosilicato, HF e 3,0 h de refluxo

**SG3:** Xerogel sintetizado com 30 mmol de ligante, 225 mmol de Tetraetilortosilicato e HF

**SG4:** Xerogel sintetizado com 6 mmol de ligante, 45 mmol de Tetraetilortosilicato e NH<sub>4</sub>OH

**SG5:** Xerogel sintetizado com 6 mmol de ligante, 225 mmol de Tetraetilortosilicato e NH<sub>4</sub>OH

**SG6:** Xerogel sintetizado com 30 mmol de ligante, 225 mmol de Tetraetilortosilicato e NH<sub>4</sub>OH

**TEA:** Trietilalumínio

**TEOS:** Tetraetilortosilicato

**TGA:** Análise Termogravimétrica

**THF:** Tetrahidrofurano

**TMA:** Trimetilalumínio

**T<sub>m</sub>:** Temperatura de Amolecimento

**UV-Vis:** Espectroscopia Eletrônica na Região do Ultravioleta-Visível

**χ<sub>c</sub>:** Cristalinidade

**ΔH<sub>m</sub>:** Entalpia de Amolecimento do Polímero

## 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos cresceu a demanda por pesquisas no campo da catálise de polimerização de olefinas. A busca por catalisadores mais ativos e que produzam polímeros com características distintas tem sido o propósito da maioria dos trabalhos recentemente divulgados, já que a procura por poliolefinas com propriedades diferenciadas tem crescido significativamente.

Em 1995 houve uma modificação significativa nesse contexto com a introdução dos catalisadores níquel- $\alpha$ -diimina, por Brookhart e colaboradores <sup>1</sup>. Estes complexos têm sido muito estudados em reações de polimerização de olefinas em meio homogêneo e apresentam elevada atividade na produção de poliolefinas de alto peso molecular. Diferentemente dos principais métodos de síntese, empregados industrialmente, estes complexos mostraram a capacidade de polimerizar eteno gerando materiais com alto peso molecular e estruturas ramificadas mesmo sem a adição de co-mônômero <sup>2</sup>. Além da economia em co-mônômero, estes complexos permitem a obtenção de uma grande diversidade de produtos, pois as características do produto obtido são fortemente afetadas pelas condições reacionais escolhidas durante a polimerização ou pela estrutura dos complexos utilizados <sup>3,4</sup>.

Para viabilizar a utilização destes complexos em nível industrial é necessário que estes sejam heterogeneizados, já que um grande número de processos utiliza reatores fase gás, nos quais os catalisadores devem ser suportados. Na obtenção de polietileno linear de alta densidade, empregando-se reatores em fase líquida também é conveniente usar catalisadores suportados devido à possibilidade do fenômeno de réplica, onde o polímero produzido tem a mesma forma do catalisador utilizado.

Existem alguns exemplos de heterogeneização de complexos de níquel- $\alpha$ -diimina em suportes inorgânicos como sílica <sup>5</sup>, materiais mesoporosos <sup>6</sup> e suportes poliméricos <sup>7</sup>. Entretanto, não foram descritos exemplos de imobilização destes complexos empregando-se o método sol-gel.

No método sol-gel ocorre a formação de materiais híbridos orgânico-inorgânico, que consistem em materiais com componentes orgânico e inorgânico combinados em nível molecular <sup>8,9</sup>. Já existem exemplos da síntese deste tipo de material descritos na literatura <sup>10,11</sup>, assim como existem relatos da utilização desse método na formação de catalisadores heterogeneizados <sup>12,13</sup>. Comparando este método às técnicas convencionais de preparação de suportes, existe a possibilidade de fixar uma quantidade maior de níquel na superfície da sílica, pois neste método

não há uma dependência entre o número de hidroxilas livres e a complexação do metal. Nesse método ocorre a formação da ligação Si-C entre o grupo orgânico e a superfície, formando assim catalisadores mais estáveis <sup>14, 15</sup>.

Apesar de o método sol-gel ter grande potencial para a produção de catalisadores suportados, não existem relatos do uso deste método na heterogeneização de complexos de níquel-diimina.

O objetivo deste trabalho é a utilização do método sol-gel na produção de catalisadores de Ni- $\beta$ -diimina suportados. Num primeiro momento foram sintetizados os materiais híbridos contendo um ligante  $\beta$ -diimina. Em seguida houve a complexação de níquel, com a utilização do complexo  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2$ , formando então um complexo Ni- $\beta$ -diimina heterogeneizado. Por fim, esses complexos foram utilizados em reações de polimerização de eteno. Reações de polimerização também foram realizadas em meio homogêneo. A partir dos resultados obtidos, pode-se avaliar se as espécies catalíticas heterogeneizadas são análogas às espécies catalíticas formadas em meio homogêneo.



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICO

O termo “híbrido orgânico-inorgânico” começou a ser amplamente utilizado em 1993, a partir do desenvolvimento de ORMOSILS, que são silicatos organicamente modificados<sup>16</sup>.

Materiais híbridos são constituídos pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos em nível molecular<sup>8, 9</sup>. Estes materiais apresentam grande versatilidade e alta potencialidade na aplicação em diferentes áreas tecnológicas, como sensores<sup>17, 18</sup>, adsorventes<sup>19, 20</sup> e catalisadores<sup>21, 22</sup>. Embora estes materiais sejam macroscopicamente homogêneos, suas propriedades refletem a natureza química dos blocos pelos quais são formados.

Uma das principais rotas de obtenção de materiais híbridos é o método sol-gel<sup>23</sup>. Com a utilização desse método, a hibridização é feita *in situ*, isto é, a formação da fase inorgânica ocorre na presença da fase orgânica. Isto faz com que o emprego do método sol-gel seja muito conveniente, uma vez que as condições de síntese são brandas, fazendo com que a matéria orgânica não sofra decomposição. Além disso, a ligação Si-C formada neste método é muito resistente à hidrólise, fazendo com que os grupos orgânicos fiquem ligados à rede inorgânica.

### 2.2. MÉTODO SOL-GEL<sup>25</sup>

O método sol-gel é um processo catalítico onde ocorre uma transição do sistema sol para o sistema gel. O termo sol é utilizado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensões entre 1 e 100 nm) em um líquido. Já o termo gel define uma estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobilizam a fase líquida em seus interstícios<sup>24, 25</sup>. O gel resultante pode ser seco sob condições supercríticas ou por evaporação, gerando sólidos denominados, respectivamente, aerogéis e xerogéis<sup>25, 26</sup>.

Este método é muito versátil e tem sido muito utilizado na produção de materiais híbridos, uma vez que uma pequena modificação nas condições de síntese pode acarretar mudanças nas características morfológicas do produto obtido. Os principais parâmetros que podem ser modificados são: a razão molar H<sub>2</sub>O/Si, o pH do meio reacional, temperatura de gelificação, o tipo<sup>27</sup> e concentração de catalisador, etc. As características mais afetadas por estas mudanças são: a porosidade, a área específica, o tamanho médio dos poros e a quantidade de ligantes orgânicos incorporados à rede inorgânica.

A influência da razão  $H_2O/TEOS$  foi discutida por Azolin e colaboradores <sup>28</sup>. Neste trabalho, foram sintetizados vários grupos de xerogéis utilizando como precursor orgânico  $\alpha$ -aminonaftaleno com diferentes razões  $H_2O/TEOS$ . A partir dos resultados obtidos pode-se dizer que essa razão molar tem grande influência sobre as características morfológicas do material, principalmente sobre a área específica, volume de poros e quantidade de matéria orgânica incorporada. Os melhores resultados foram obtidos com razão molar  $H_2O/TEOS$  igual a 4, onde obteve-se a maior área específica ( $450 \text{ m}^2/\text{g}$ ), o maior volume de poros ( $0,90 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) e a maior quantidade de matéria orgânica.

A temperatura de gelificação foi estudada por Pavan e colaboradores <sup>29</sup>. As principais propriedades afetadas também foram a área específica, a porosidade e a quantidade de matéria orgânica incorporada. Porém, neste trabalho também foi observado uma mudança no tempo de gelificação do material. Quando a temperatura é aumentada, ocorre uma queda no tempo de gelificação e na área específica, mas há um aumento na quantidade de matéria orgânica. Neste caso, ocorre a formação de partículas esféricas. Gay e colaboradores <sup>30</sup> também estudaram a influência da temperatura de gelificação nas propriedades morfológicas do xerogel e encontraram as mesmas tendências.

Pavan e colaboradores <sup>31</sup> também descrevem a influência na quantidade de catalisador adicionado. Quando há um aumento na quantidade de catalisador empregado, ocorre uma queda no tamanho de partículas e uma drástica redução no tempo de gelificação. Em contraste, ocorre um aumento na área específica, no volume de poros e na quantidade de matéria orgânica. Neste caso também ocorre a formação de partículas esféricas.

O processo sol-gel é caracterizado pelas reações de hidrólise e condensação de um precursor inorgânico. Os precursores mais utilizados são óxidos e alcóxidos metálicos. Entre estes últimos, os alcóxidos de silício são amplamente empregados.

Na reação de hidrólise ocorre formação dos grupos reativos do tipo silanol ( $Si-OH$ ) a partir de grupos alcóxido ( $Si-OR$ ), conforme a Figura 1.

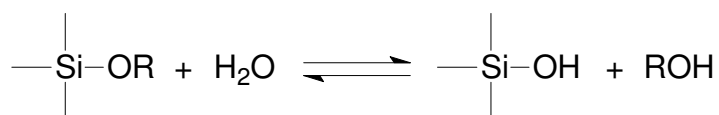


Figura 1. Reação de Hidrólise

Já nas reações de condensação, mostradas na Figura 2, ocorre a formação de grupos siloxanos (Si-O-Si), formando inicialmente o sol e posteriormente o gel, produzindo álcool ou água.

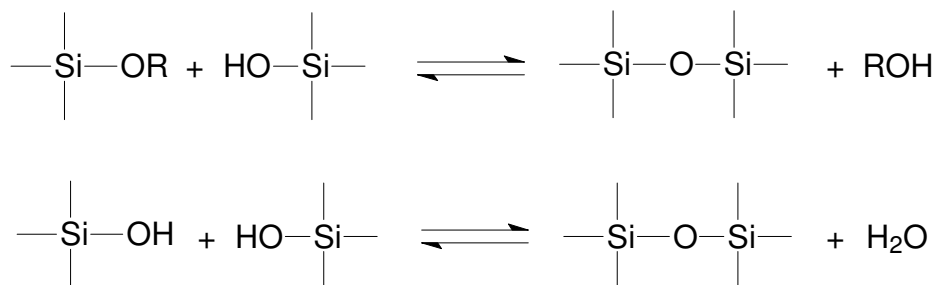


Figura 2. Reações de Condensação

Dentre as reações acima citadas, a mais conhecida é a de hidrólise. Isto porque as reações de condensação começam antes do término da hidrólise, tornando o mecanismo muito complexo.

Os alcóxidos de silício apresentam baixa reatividade e por isso se faz necessário o uso de catalisadores para promover o aumento da velocidade das reações de hidrólise e condensação. Os catalisadores utilizados nestas reações são do tipo ácido ou nucleofílico. Na categoria nucleofílico, estão os catalisadores do tipo fluoreto (F) e do tipo hidroxila (OH).

### 2.2.1. Reação de Hidrólise Catalisada por Ácido <sup>25</sup>

A reação de hidrólise ocorre em várias etapas. Primeiramente ocorre a protonação do grupo alcóxido, tornando-o um melhor grupo de saída. Com esta protonação, ocorre um ataque nucleofílico da água no átomo de silício, formando um intermediário penta-coordenado. Por último ocorre a eliminação de um álcool e de um H<sup>+</sup>. Estas reações estão descritas na Figura 3 .

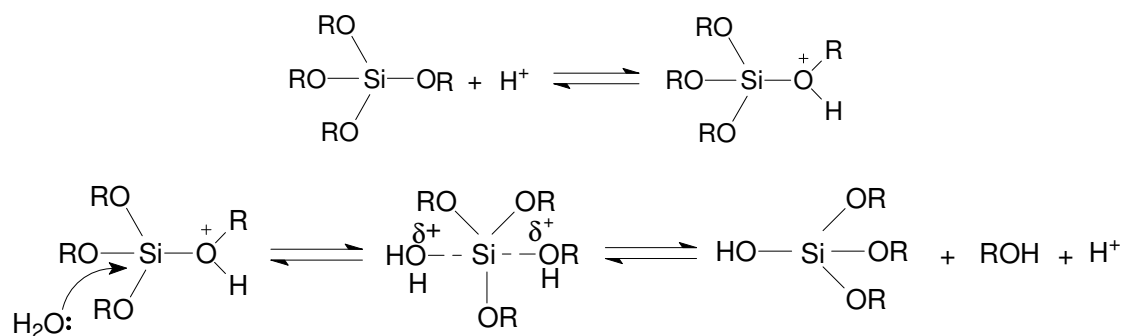


Figura 3. Reação de Hidrólise Catalisada por Ácido

### 2.2.2. Reação de Hidrólise Catalisada por Nucleófilos

As reações de hidrólise catalisadas por nucleófilo podem ser divididas em dois tipos: as que utilizam como catalisador o íon hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) e as que utilizam o íon fluoreto ( $\text{F}^-$ ).

#### 2.2.2.1. Reação de Hidrólise Catalisada por $\text{OH}^-$ <sup>25</sup>

Quando se utiliza o íon  $\text{OH}^-$ , o átomo de silício sofre um ataque nucleofílico da hidroxila, formando assim um intermediário penta-coordenado com carga negativa. A hidrólise, mostrada na Figura 4, ocorre com a saída do ânion alcóxido.

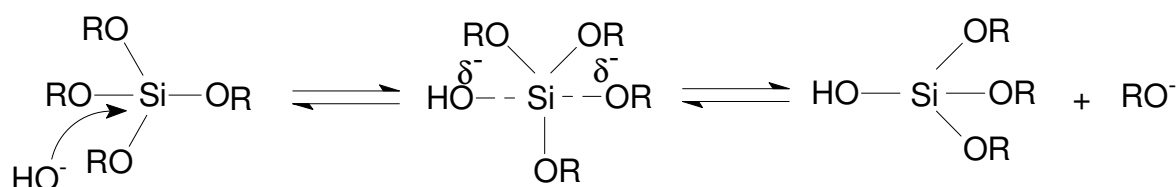


Figura 4. Reação de Hidrólise Catalisada por Hidroxila

#### 2.2.2.2. Reação de Hidrólise Catalisada por $\text{F}^-$ <sup>25</sup>

Ao utilizar-se o íon  $\text{F}^-$  como catalisador nas reações de hidrólise, primeiramente ocorre a coordenação do fluoreto ao alcoxissilano, gerando um intermediário penta-coordenado. A seguir ocorre o ataque nucleofílico da água, formando assim um intermediário hexa-coordenado. Por fim, ocorre a transferência de um próton para um dos grupos alcóxidos e eliminação de um álcool e do fluoreto.

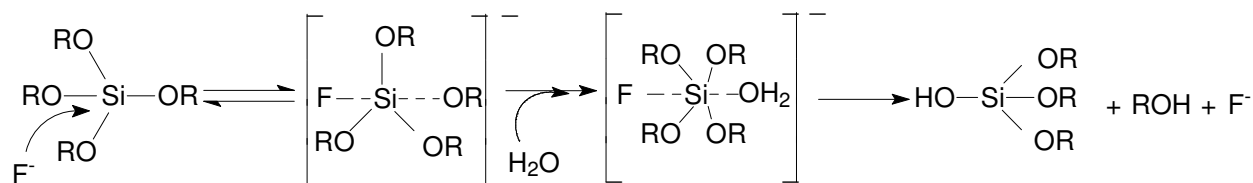


Figura 5. Reação de Hidrólise Catalisada por Fluoreto

### 2.2.3. Reações de Condensação Catalisadas por Ácido <sup>25</sup>

A reação de condensação catalisada por ácido ocorre preferencialmente nas extremidades do monômero ou no final de cadeias poliméricas, entre grupos silanóis, conforme mostrado na Figura 6. Isso leva à formação de géis compostos por cadeias poliméricas lineares entrelaçadas, as quais, após secagem, formam uma matriz de baixo volume de poro, que resultam em sólidos compactos <sup>32</sup>.

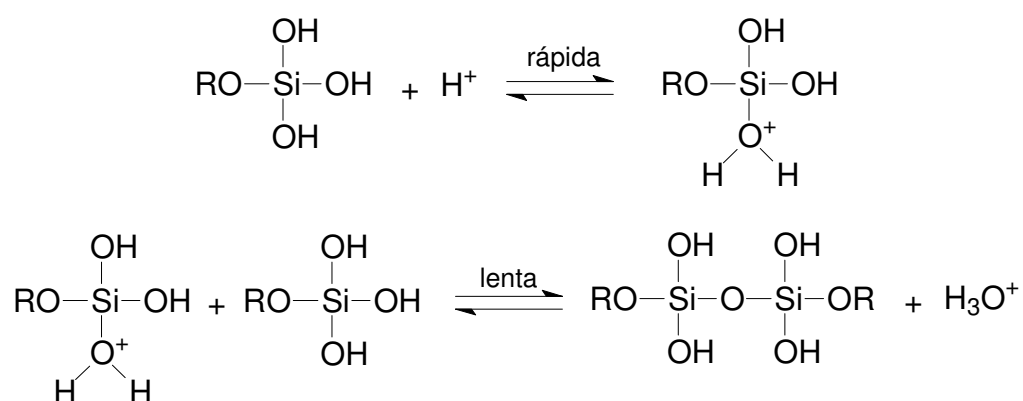


Figura 6. Reação de Condensação Catalisada por Ácido

### 2.2.4. Reações de Condensação Catalisada por Base <sup>25</sup>

De um modo geral, a reação de condensação catalisada por base ocorre mais lentamente que a catalisada por ácido. A reação ocorre preferencialmente no centro dos oligômeros altamente ramificados, levando à formação de géis particulados. Após secagem, produz xerogéis com alta porosidade, com estrutura ramificada e com partículas esféricas <sup>25</sup>.

O mecanismo mais aceito para a condensação envolve o ataque de um silanol desprotonado e uma espécie neutra de silício, conforme a Figura 7.

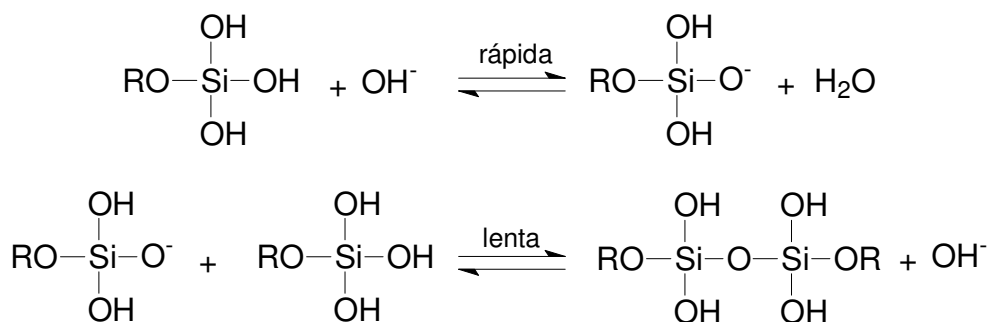


Figura 7. Reação de Condensação Catalisada por Base

### 2.3. COMPLEXOS DE Ni-DIIMINA

Em 1995, Brookhart e colaboradores mostraram que complexos contendo ligantes diimina com substituintes volumosos eram capazes de converter eteno e  $\alpha$ -olefinas em polímeros de peso molecular elevado, com microestruturas únicas<sup>1</sup>. Os polietilenos produzidos com estes catalisadores apresentam estruturas de considerável linearidade até elevadas ramificações, dependendo da natureza do ligante e das condições reacionais da polimerização.

Em 1996, a *University of North Carolina* e a empresa E. I. Du Pont De Nemours<sup>33</sup> depositaram uma extensa patente cobrindo a classe de catalisadores Ni( $\alpha$ -diimina), o seu uso para a polimerização de olefinas, e os materiais obtidos.

A partir de então, muitas pesquisas têm sido realizadas utilizando esse tipo de complexos. Sabe-se que mudanças na estrutura do ligante e/ou das condições reacionais produzem polímeros com propriedades diferenciadas<sup>34, 35, 36</sup>. Sabe-se também que, dependendo da estrutura do ligante empregado, podem-se produzir oligômeros juntamente com polímero<sup>37, 38, 39</sup>.

Complexos contendo ligantes substituídos assimetricamente são capazes de produzir polietileno com distribuição de peso molecular bimodal, sob condições de polimerização apropriadas<sup>40</sup>.

Uma mudança significativa na estrutura dos complexos de níquel foi a introdução de ligantes do tipo  $\beta$ -diimina. Estes complexos foram pouco estudados, mas, segundo Feldman e colaboradores<sup>41</sup>, os complexos de Ni- $\beta$ -diimina são menos ativos do que os introduzidos por Brookhart. Porém, os polímeros produzidos são menos ramificados e as ramificações encontradas são menores do que os produtos obtidos com complexos contendo ligantes  $\alpha$ -diimina.

### 2.3.1. Mecanismo de Polimerização para Catalisadores Níquel-Diimina <sup>1</sup>

O mecanismo proposto para a polimerização de eteno com complexos de Ni(II) foi muito estudado e será descrito a seguir.

Inicialmente ocorre a ativação do complexo de Ni(diimina) pelo composto alquilalumínio, deixando um sítio vago para que ocorra a coordenação do monômero, conforme mostrado na Figura 8.

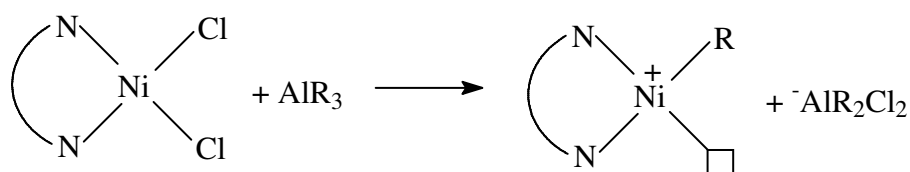


Figura 8. Mecanismo de Ativação do Complexo de Níquel

Uma vez ocorrida a ativação do complexo, tem-se a etapa de iniciação de cadeia, através da associação da olefina no sítio ativo, seguida da inserção da olefina na ligação metal-carbono. A cadeia cresce através de sucessivas associações e inserções de eteno entre o metal e a cadeia em crescimento, produzindo desta maneira um polietileno linear, como mostra a Figura 9.

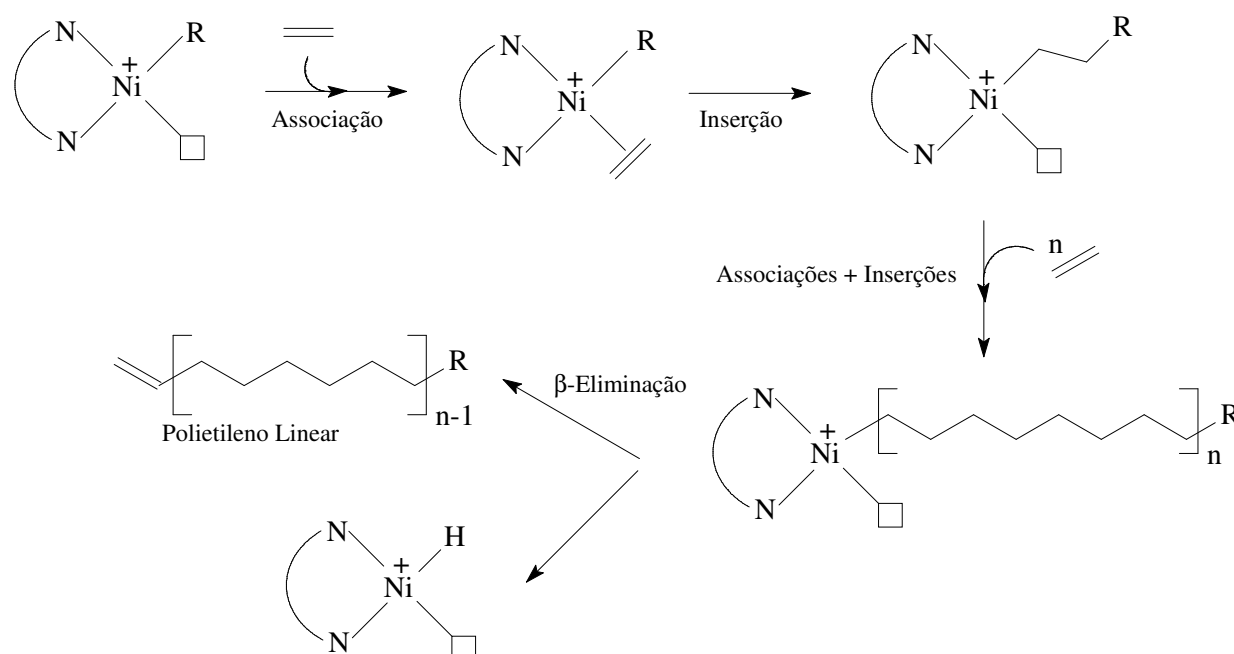


Figura 9. Mecanismo de Crescimento de Cadeia Polimérica

A ramificação curta de cadeia ocorre através da isomerização da cadeia, que pode ser descrita por uma eliminação do hidrogênio  $\beta$  da cadeia em crescimento seguida de inserção, como mostrado na Figura 10.

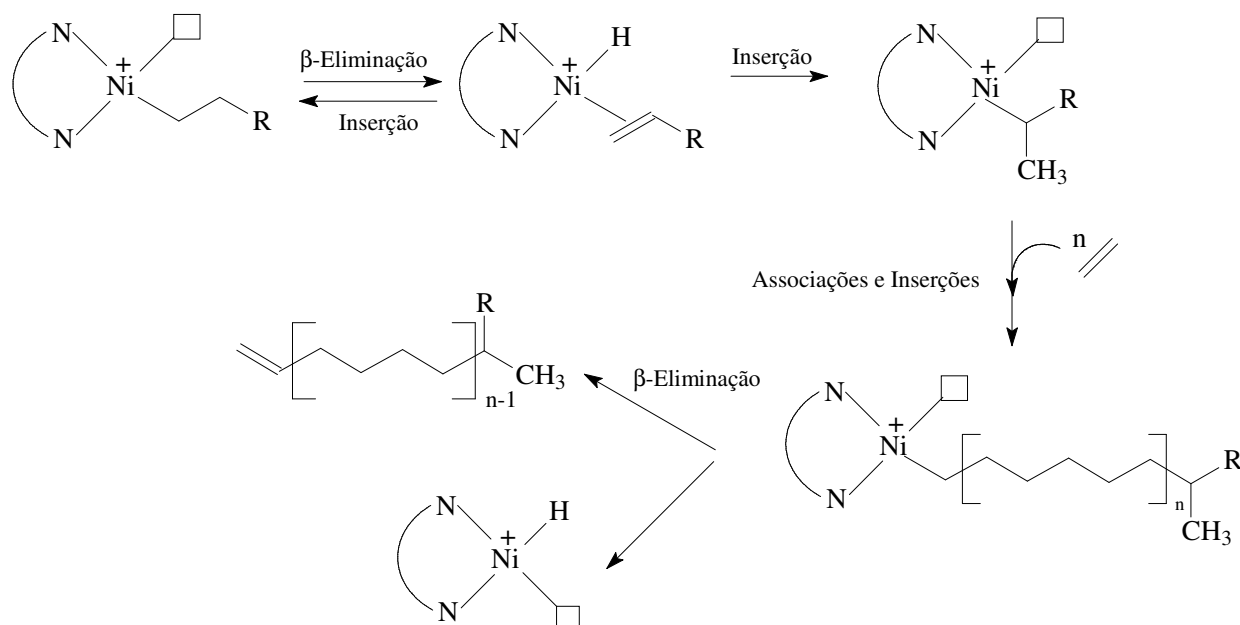


Figura 10. Mecanismo de Crescimento da Cadeia Polimérica com Formação de Ramificações Curtas

Uma seqüência de  $\beta$ -eliminações e inserções conduz à migração do centro metálico ao longo da cadeia principal, processo denominado "chain walking", gerando ramificações longas de cadeia, Figura 11.

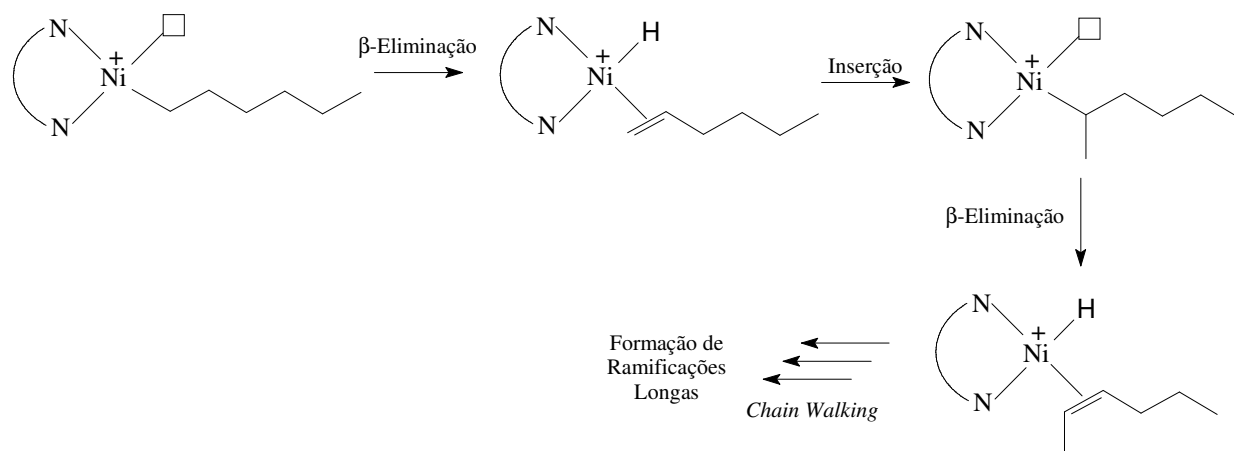


Figura 11. Mecanismo de Crescimento da Cadeia Polimérica com Formação de Ramificações Longas



## 2.4. CATALISADORES SUPORTADOS

Para a utilização de catalisadores em escala industrial é preciso que os mesmos estejam suportados. Isso porque a maioria dos reatores utilizados emprega o processo em fase gás.

Os sistemas heterogêneos podem ter o catalisador, o co-catalisador, ou ambos, imobilizados sobre uma superfície inerte. Um dos objetivos da heterogeneização é que a partícula tenha uma uniformidade de forma. Em muitos sistemas a partícula de polímero produzida apresenta a mesma forma da partícula utilizada para a imobilização do sistema catalítico, o que é chamado fenômeno de réplica de morfologia. Em sistemas homogêneos, o polímero produzido não apresenta morfologia controlada.

O suporte utilizado pode ser orgânico ou inorgânico. A sílica tem sido um dos suportes mais investigados na polimerização de olefinas, mas outros suportes também podem ser empregados, como por exemplo, o cloreto de magnésio <sup>42</sup>, as zeólitas e as argilas <sup>43</sup>. A técnica de suportar geralmente inclui o uso de metilaluminoxano (MAO) ou outro alquilalumínio para promover a alquilação e a formação da espécie ativa <sup>44, 45</sup>.

Os catalisadores Ni-diimina podem ser suportados sobre óxidos inorgânicos <sup>46</sup>, sendo que a sílica é o suporte mais utilizado <sup>47</sup>.

Preishuber-Pflugl e Brookhart <sup>7</sup> descreveram uma nova técnica para suportar complexos Ni- $\alpha$ -diimina. Eles utilizaram complexos amino- e hidróxi-funcionalizados na posição 3 dos grupos aril (Figura 12) e esses foram reagidos com sílica ativada com trimetilalumínio (TMA). Esses complexos apresentaram alta atividade na polimerização de eteno, produzindo até 750 kg de PE/g de níquel. Os polímeros obtidos apresentaram temperatura de amolecimento ( $T_m$ ) de aproximadamente 123 °C.

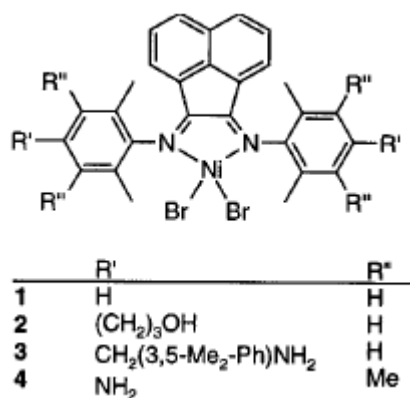


Figura 12. Estruturas dos Complexos de Ni- $\alpha$ -diimina <sup>7</sup>

Schrekker e colaboradores<sup>5</sup> empregaram essa mesma técnica, utilizando várias sílicas comerciais e diferentes ativadores de sílica, como  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{BCl}_3$  ou TMA. Além de grupos funcionalizados na posição 3 dos grupos aril, eles também utilizaram funcionalização na estrutura principal do complexo, conforme representado na Figura 13. Os complexos sintetizados apresentaram alta atividade, principalmente os que tiveram a funcionalização amino na posição 3 dos grupos aril e sílica ativada com TMA, onde obteve-se 450 kg de PE/g de níquel. Os polímeros obtidos apresentaram  $T_m$  de aproximadamente 126 °C.

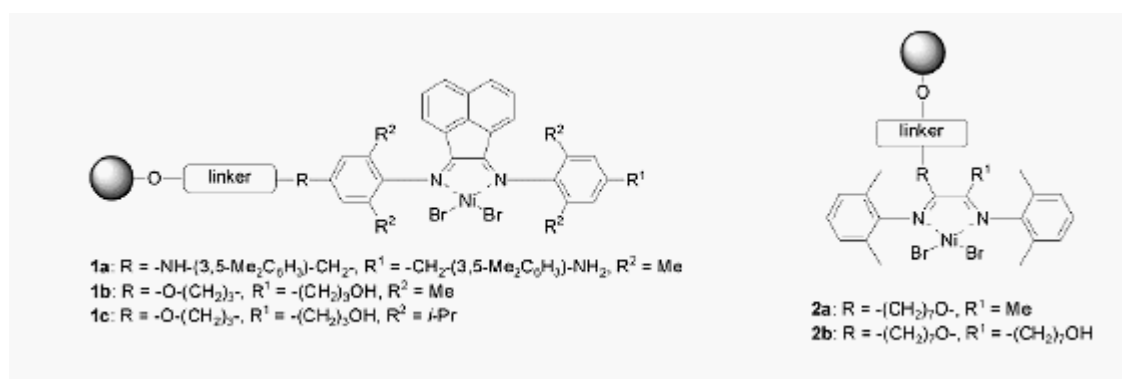


Figura 13. Estruturas dos Complexos de Ni- $\alpha$ -diimina Utilizados por Schrekker e colaboradores<sup>5</sup>

A utilização da sílica como suporte também foi estudada por Xue e colaboradores<sup>48</sup>. Eles utilizaram  $\text{SiO}_2$  modificada com trietilalumínio (TEA) ou calcinada, seguida de impregnação do complexo Ni- $\alpha$ -diimina, mostrado na Figura 14. Com a utilização da sílica calcinada, obteve-se uma produtividade de  $2,5 \times 10^5$  kg de PE/(mol de Ni x h) e os polímeros obtidos apresentaram  $T_m$  de 122 °C e cristalinidade de 35 %.

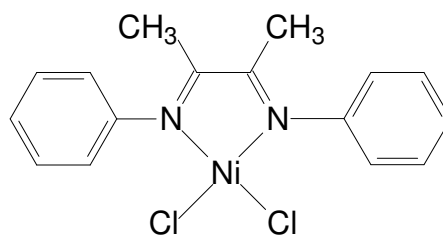


Figura 14. Estrutura do Complexo de Ni- $\alpha$ -diimina Utilizado por Xue e colaboradores<sup>48</sup>.

Outros suportes podem ser utilizados na heterogeneização dos complexos Ni-diimina. Estes catalisadores também podem ser imobilizados em suportes poliméricos. Alguns suportes,

tal como as argilas do tipo montmorilonita, não necessitam ser ativados com MAO, provavelmente porque a natureza ácida do suporte é suficiente para ativar o complexo metálico <sup>2</sup>.

Severn e colaboradores <sup>49</sup> utilizaram suportes esféricos do tipo  $MgCl_2 \cdot 2,1(CH_3CH_2OH)$  modificado com TEA, seguido de impregnação de quatro complexos diferentes, ilustrados na Figura 15. As reações de polimerização de eteno apresentaram altas atividades, que chegaram a 11.416 kg de PE/(mol de Ni x bar x h). Obtiveram-se polímeros com  $T_m$  de até 127 °C. Observou-se a replicação da morfologia esférica original do suporte durante a imobilização e após a polimerização, onde os polímeros apresentaram essa mesma forma.

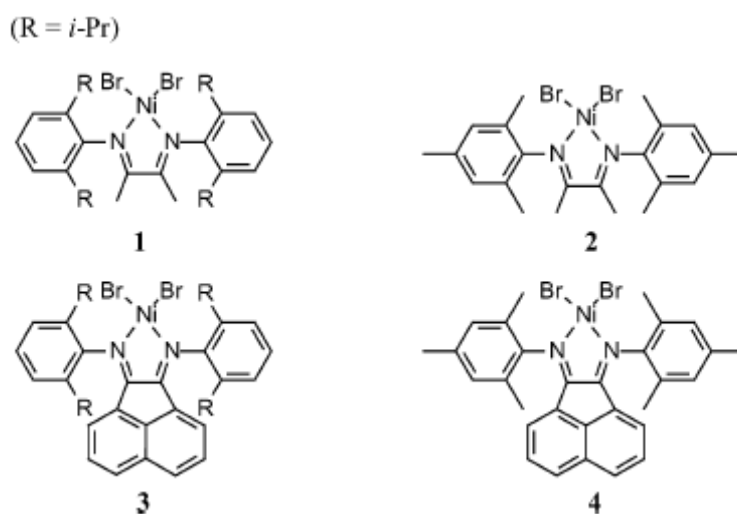


Figura 15. Estruturas dos Complexos de Ni- $\alpha$ -diimina Utilizados por Severn e colaboradores <sup>49</sup>

Outro tipo de suporte estudado são os materiais mesoporosos. Ye e colaboradores <sup>6</sup> utilizaram os materiais MCM-41 e MSF para a imobilização do complexo dicloro-1,4-*bis*(2,6-diisopropilfenil)acenaftenodiiminaníquel(II). Eles utilizaram duas rotas sintéticas: na primeira, os materiais foram calcinados e os complexos foram impregnados; na segunda rota, após a calcinação, os materiais foram modificados com metilaluminoxano modificado (MMAO), seguido de impregnação dos complexos. Houve uma queda significativa na produtividade dos complexos suportados com relação ao complexo utilizado em meio homogêneo. Quando a polimerização foi conduzida em meio heterogêneo, a produtividade máxima alcançada foi de  $8,0 \times 10^3$  kg de PE/(mol de Ni x h), enquanto que em meio homogêneo, a produtividade foi de  $59,3 \times 10^3$  kg de PE/(mol de Ni x h). Os autores atribuíram essa queda ao fato de, nos complexos suportados, haver uma dificuldade de incorporação do monômero por efeitos estéricos. Neste caso também houve o fenômeno de réplica.

Recentemente, o método sol-gel tem sido utilizado como técnica para preparar catalisadores heterogêneos, principalmente para reações de epoxidação.

Brasil e colaboradores<sup>11</sup> utilizaram o método sol-gel na síntese de materiais híbridos com o ligante acetilacetato (acac) ancorado à sílica. Em seguida, houve a complexação de ferro. Os complexos foram utilizados na epoxidação de *cis*-cicloocteno. Neste trabalho, o *cis*-cicloocteno foi parcialmente (39 %) transformado em óxido de *cis*-cicloocteno, com uma seletividade de 100 %.

Outro trabalho que utilizou o processo sol-gel na preparação de catalisadores para epoxidação de *cis*-cicloocteno foi o de Teixeira e colaboradores<sup>50</sup>. Neste caso, porém, o complexo  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  foi diretamente ligado à sílica. Observou-se que o catalisador suportado apresentou uma pequena queda na produtividade com relação ao complexo homogêneo. Porém, a vantagem observada frente ao catalisador homogêneo, foi a possibilidade de reciclo do complexo suportado. Os autores reutilizaram o catalisador heterogeneizado por 4 vezes, sem que houvesse uma queda significativa na atividade.

Nesses dois casos, a sílica foi sintetizada pelo método sol-gel. Porém outros suportes podem ser preparados por este método. Kaneko e colaboradores<sup>22</sup> prepararam material híbrido a base de titânio e alumina com um ligante acetilacetato (acac) ancorado, seguido de adsorção de molibdênio. Este catalisador foi utilizado na hidrodessulfurização de tiofeno. A atividade deste catalisador foi menor do que a apresentada pelo sistema  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , pois apresenta microporos que dificultam o processo.

Alguns trabalhos utilizam catalisadores preparados pelo método sol-gel na polimerização de eteno.

dos Santos e colaboradores<sup>12</sup> preparam um xerogel híbrido com um ligante indenil ancorado à sílica. O material híbrido foi ativado com butil-lítio (BuLi) seguido da complexação de zircônio. Com este método, o suporte apresenta sete vezes mais metal que os preparados por *grafting*. O catalisador foi utilizado em reações de polimerização de eteno, apresentando atividade de até  $40 \times 10^3$  kg de PE/(mol de Zr x h). Os polímeros obtidos têm  $T_m$  de 140 °C.

Esse mesmo autor publicou outro trabalho com a utilização do método sol-gel na síntese de catalisadores suportados, onde os materiais híbridos contendo um ligante indenil foram tratados de formas diferentes<sup>51</sup>. Os xerogéis foram tratados de três formas distintas: no primeiro caso o xerogel foi tratado com TEA seguido de tratamento com BuLi e complexação de Zr; no segundo caso, seguiu-se os mesmos passos do anterior, seguido de tratamento com MAO; no terceiro caso, apenas BuLi foi utilizado. As reações de polimerização apresentaram elevadas atividades, com um máximo de  $180 \times 10^3$  kg de PE/(mol de Zr x h), quando o catalisador foi

sintetizado a partir do tratamento do xerogel com TEA, BuLi e MAO. Os produtos obtidos apresentaram as mesmas características do trabalho anterior, isto é,  $T_m$  de aproximadamente 140 °C.

Apesar do uso do método sol-gel na preparação de catalisadores heterogeneizados já ser conhecido, o uso desta técnica na síntese de catalisadores de Ni-diimina ainda não é relatada.

### 3. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é investigar a potencialidade do desenvolvimento de materiais híbridos visando a obtenção de catalisadores níquel- $\beta$ -diimina ativos para polimerização de eteno com potencial para aplicação em nível industrial.

#### 3.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Em um primeiro momento foram produzidos pelo Método Sol-Gel vários grupos de materiais híbridos para que se pudesse avaliar em que condições a incorporação do ligante diimina foi maior. O ligante utilizado foi o *N,N*-bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiimina, representado na Figura 16.

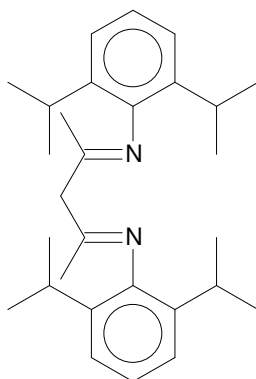


Figura 16. Estrutura do Ligante *N,N*-bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiimina

Em seguida foram sintetizados os complexos de Ni- $\beta$ -diimina, a partir da ativação dos materiais obtidos seguida pela complexação de níquel.

Os complexos heterogeneizados foram utilizados como precursores catalíticos em reações de polimerização de eteno, utilizando metilaluminoxano como co-catalisador. Também foram realizadas reações de polimerização em meio homogêneo para que a atividade pudesse ser comparada.

Os polímeros foram caracterizados e suas propriedades comparadas com as dos polímeros obtidos em meio homogêneo.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

A rota sintética utilizada na realização deste trabalho se encontra representada na Figura 17.

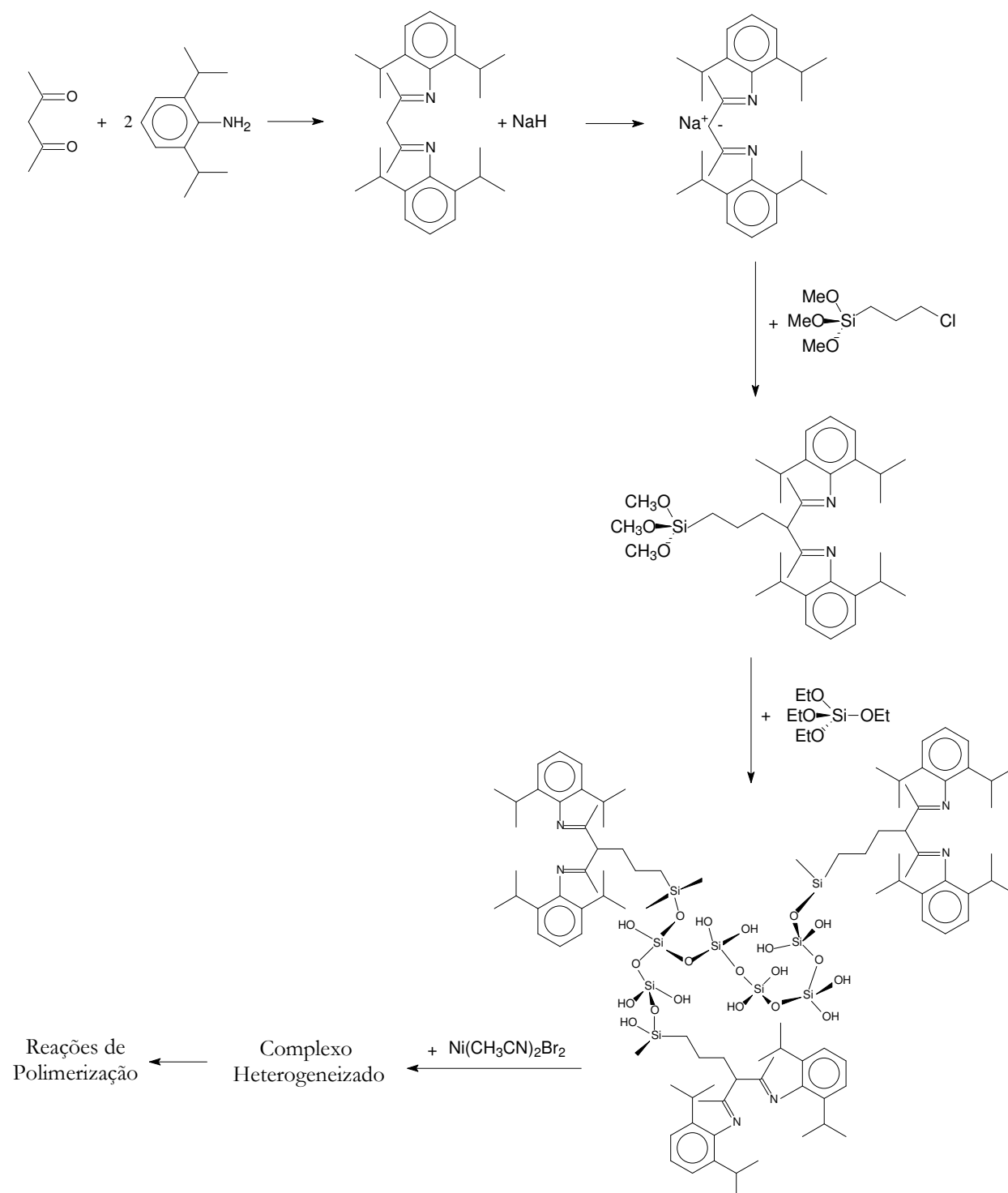


Figura 17. Rota Sintética Utilizada na Realização deste Trabalho

#### 4.1. SÍNTESE DO LIGANTE *N,N*-BIS(2,6-DIISOPROPILFENIL)-2,4-PENTANODIIMINA

Esta síntese foi realizada conforme a literatura <sup>41</sup>. A um balão de 1 L foram adicionados 600 mL de etanol, 70 mL de 2,6-diisopropilanilina (334 mmol), 15 mL de 2,4-pentanodiona (145 mmol) e 12 mL de ácido clorídrico 37 % p/p (Figura 18). A mistura reacional permaneceu sob agitação e em refluxo a 80 °C por 3 dias. O solvente foi retirado sob pressão reduzida. Ao sólido obtido foram adicionados 200 mL de diclorometano e 1000 mL de uma solução aquosa saturada de carbonato de sódio. O ligante foi extraído na fase orgânica, que foi seca com sulfato de sódio anidro. A solução foi filtrada e concentrada sob pressão reduzida. Metanol foi adicionado até a cristalização do ligante, que foi filtrado. Diclorometano foi adicionado em quantidade suficiente para solubilizar o ligante, seguido de metanol para recrystalizá-lo. O ligante foi filtrado e lavado com três alíquotas de metanol, e em seguida foi seco sob pressão reduzida.

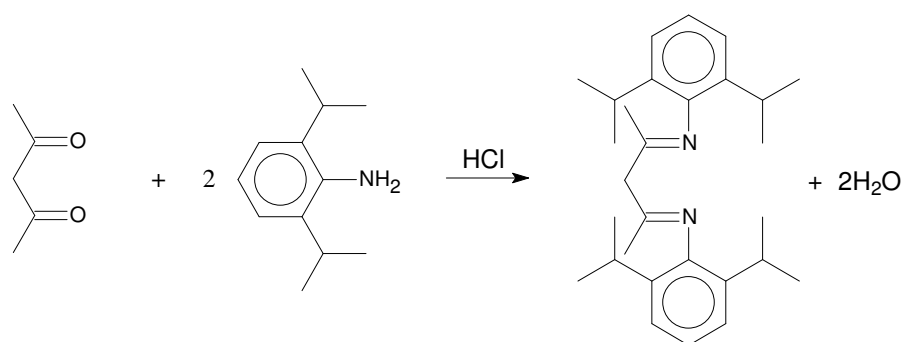


Figura 18. Reação de Síntese do Ligante *N,N*-bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiimina

#### 4.2. SÍNTESE DO XEROGEL DIIMINASILPROPILSÍLICA

O ligante *N,N*-bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiimina foi ativado com NaH usando diclorometano como solvente, conforme a reação da Figura 19. Esta reação foi monitorada pela liberação de H<sub>2</sub>. A mistura foi deixada sob agitação por 30 minutos, sob atmosfera inerte a temperatura ambiente. Após esse tempo, o solvente foi retirado sob pressão reduzida.



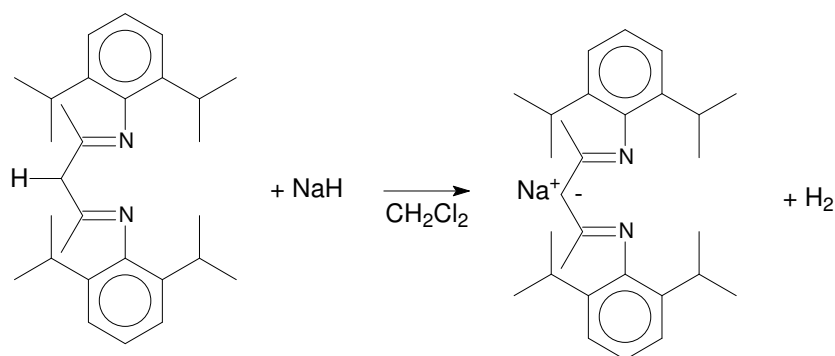


Figura 19. Ativação do Ligante *N,N*-bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiimina com Hidreto de Sódio

As quantidades de ligante e diclorometano utilizadas nesta etapa foram 2,5 g (6 mmol) e 20 mL ou 12,5 g (30 mmol) e 70 mL, respectivamente. NaH foi utilizado em quantidades quatro vezes maiores que a estequiométrica, após lavagem com diclorometano.

Uma mistura de solventes tolueno:tetrahidrofurano (1:1) e 3-cloropropiltrimetoxissilano (CPTMS) foi adicionada ao sal sódico (Figura 20). A mistura foi mantida sob agitação e em refluxo a 80 °C por 1,5 h, 3,0 h ou 4,5 h. A solução resultante foi centrifugada para separar o NaCl produzido e o excesso de NaH do sobrenadante que contém o produto de interesse da reação, que será utilizado como precursor orgânico na síntese do xerogel híbrido. Este precursor é um silano contendo um substituinte diimina, o qual será chamado genericamente de diiminasil.

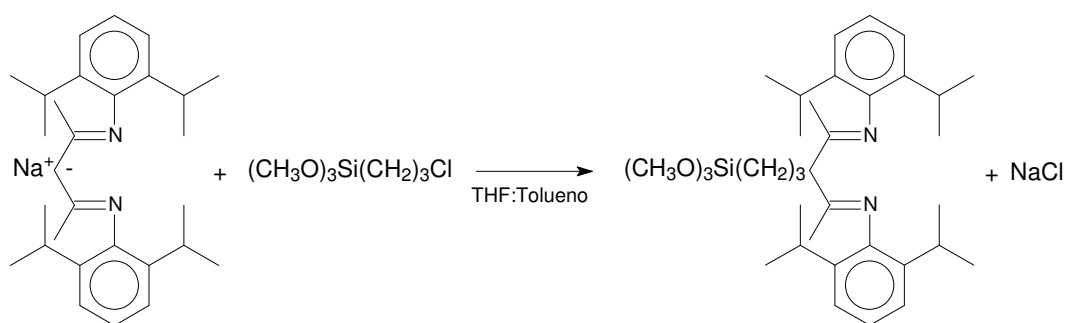


Figura 20. Reação de Síntese do Precursor Orgânico Diiminasil

As quantidades de solvente e de CPTMS utilizadas foram proporcionais à quantidade de sal sódico. Para os sais sintetizados a partir de 6 mmol de ligante, foram utilizados 5 mL de cada solvente e 1,2 mL de CPTMS (6,4 mmol). Já para os sais sintetizados a partir de 30 mmol de ligante, foram utilizados 25 mL de cada solvente e 5,7 mL de CPTMS (30,3 mmol).

A próxima etapa foi realizada em um balão com saída lateral. Ao precursor orgânico foram adicionados etanol, tetraetilortosilicato (TEOS), ácido fluorídrico ou hidróxido de amônio

e água em quantidade suficiente para que a razão  $H_2O/TEOS$  fosse igual a 4. Após essa adição, o pH foi medido. As misturas foram mantidas em balão tampado, sob agitação suave e com borbulhador na saída lateral, por uma semana, para a evaporação dos solventes. O sólido resultante foi lavado com tolueno, tetrahidrofurano, diclorometano, etanol, água e éter etílico, sendo centrifugado após cada lavagem. Em seguida, o xerogel foi seco em estufa a 60 °C. Antes das análises, o material híbrido foi seco sob pressão reduzida a 80 °C por 2,5 h. Um esquema da reação de condensação está representado na Figura 21.

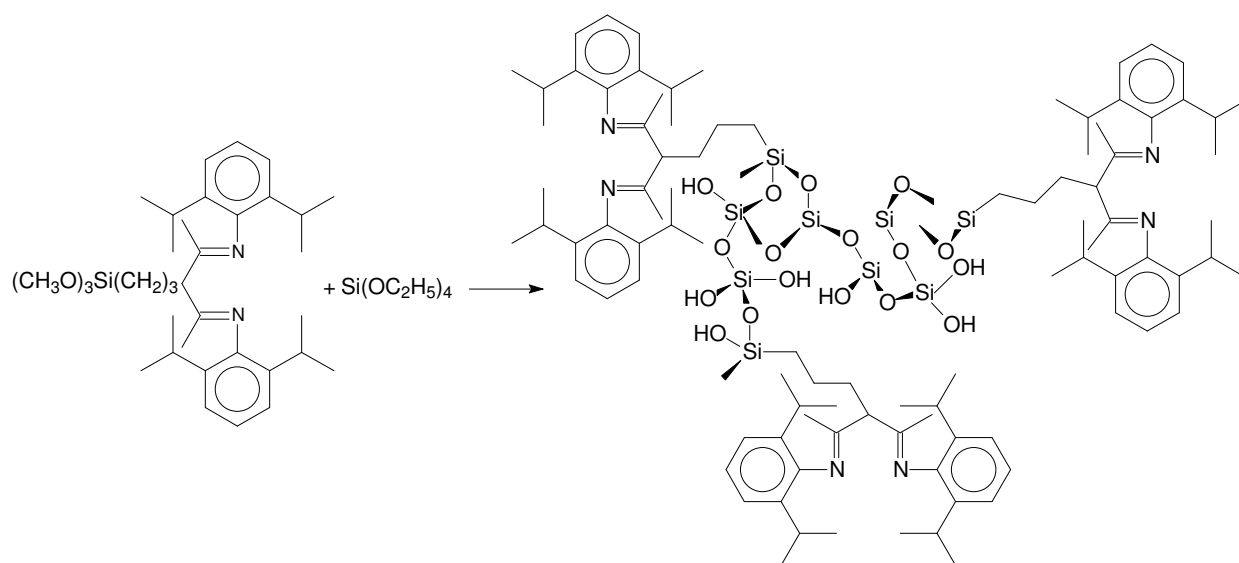


Figura 21. Esquema da Síntese do Material Híbrido Diiminasilpropilsílica

Foram sintetizados grupos de xerogéis, conforme a Tabela 1. Estes grupos foram preparados a fim de fazer a comparação entre os seguintes parâmetros de síntese:

- i) tipo de catálise empregada. Foram preparados xerogéis utilizando-se HF ou  $NH_4OH$  como catalisador;
- ii) quantidade de matéria orgânica adicionada. Foram utilizados 6 e 30 mmol de ligante diimina para cada 225 mmol de TEOS;
- iii) quantidade de xerogel produzido. Foram sintetizados dois xerogéis com a mesma razão matéria orgânica/TEOS, porém a escala foi aumentada em 5 vezes.
- iv) tempo de refluxo durante a síntese do precursor orgânico. Foram utilizados 1,5h, 3,0h e 4,5h para as amostras do tipo **SG2**.

Tabela 1. Condições de Síntese dos Xerogéis

Amostra	Catalisador Empregado	Tempo de Refluxo (h)	Ligante (mmol)	TEOS (mmol)	Etanol (mL)	Água (mL)
<b>SG1</b>	HF <sup>a</sup>	1,5	6	45	10	3,2
<b>SG2</b>	HF <sup>a</sup>	1,5	6	225	50	16
<b>SG2A</b>	HF <sup>a</sup>	3,0	6	225	50	16
<b>SG3</b>	HF <sup>a</sup>	1,5	30	225	50	16
<b>SG4</b>	NH <sub>4</sub> OH <sup>b</sup>	1,5	6	45	10	2,7
<b>SG5</b>	NH <sub>4</sub> OH <sup>b</sup>	1,5	6	225	50	13,3
<b>SG6</b>	NH <sub>4</sub> OH <sup>b</sup>	1,5	30	225	50	13,3

<sup>a</sup> Ácido Fluorídrico 40 %<sup>b</sup> Hidróxido de Amônio 25 %

Tendo em vista que as soluções originais de HF e NH<sub>4</sub>OH têm concentrações diferentes, a quantidade de água adicionada nas sínteses é diferente visando manter a relação H<sub>2</sub>O/TEOS. A quantidade de etanol também foi variada, para manter a relação 1:1 (v/v) com o TEOS.

Também foram produzidas amostras de sílica sem matéria orgânica que serviram como branco (Tabela 2).

Tabela 2. Condições de Síntese das Amostras sem Matéria Orgânica

Amostra	Catalisador Empregado	TEOS (mmol)	Etanol (mL)	Água (mL)
<b>B1</b>	HF <sup>a</sup>	45	10	3,2
<b>B2</b>	HF <sup>a</sup>	225	50	16
<b>B3</b>	NH <sub>4</sub> OH <sup>b</sup>	45	50	2,7
<b>B4</b>	NH <sub>4</sub> OH <sup>b</sup>	225	50	13,3

<sup>a</sup> Ácido Fluorídrico 40 %<sup>b</sup> Hidróxido de Amônio 25 %

### 4.3. SÍNTESE DO COMPLEXO Ni(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>

Esta reação foi realizada sob atmosfera inerte, empregando-se as técnicas de Schlenk, de acordo com a literatura<sup>52</sup>. Acetonitrila foi seca com P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e destilada antes do uso.

A um balão Schlenk foram adicionados 2 g (9,1 mmol) de  $\text{NiBr}_2$  e 200 mL de acetonitrila. A mistura reacional permaneceu sob agitação e em refluxo por 3,0 h a 80 °C, formando uma solução azul. A mistura foi concentrada a 20 mL. Obteve-se um sólido amarelo que foi filtrado, lavado com acetonitrila e seco sob fluxo de argônio. Obteve-se 2,4 g de produto, com um rendimento de 85%.  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2$  foi utilizado na síntese dos complexos de Ni-diimina.

#### 4.4. SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE NÍQUEL-DIIMINA

Todas as reações foram realizadas sob atmosfera inerte de argônio, empregando-se as técnicas de Schlenk. Os solventes foram tratados com agentes dessecantes e destilados antes do uso.

Foram sintetizados dois tipos de complexos de Ni-diimina: o primeiro foi empregado como precursor catalítico em reações de polimerização em meio homogêneo e o outro como precursor catalítico em meio heterogêneo.

##### 4.4.1. Síntese do complexo dibromo(*N,N*-bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II)

Este complexo foi sintetizado adaptando o método da literatura <sup>41</sup> e foi usado como precursor catalítico em reações de polimerização de eteno em meio homogêneo.

A um tubo Schlenk, foram adicionados 2,35 g (5,62 mmol) do ligante *N,N*-bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiimina e 2,89 g (9,6 mmol) de  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2$ , com 120 mL de diclorometano como solvente. A mistura foi mantida sob agitação por 3 dias, a temperatura ambiente. A suspensão foi filtrada e a solução resultante, de cor púrpura, foi seca a vácuo. O complexo foi solubilizado em diclorometano e hexano foi adicionado a frio para promover a sua recristalização. A reação está demonstrada na Figura 22.

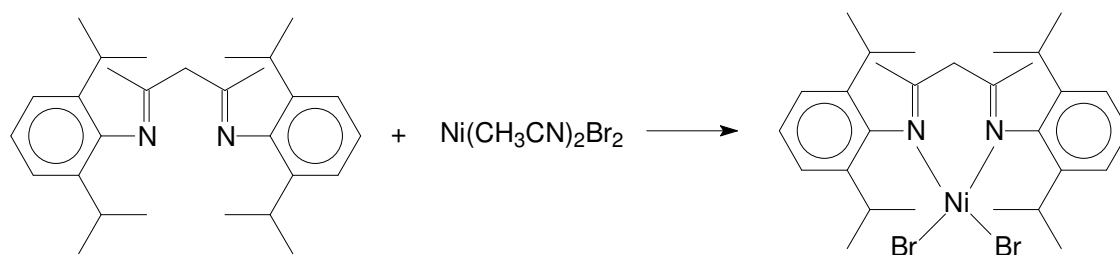


Figura 22. Síntese do Complexo dibromo(*N,N*-bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II)

#### 4.4.2. Síntese do complexo Ni-diimina/sílica

Este complexo será usado como precursor catalítico em reações de polimerização de eteno em meio heterogêneo e tem como base os xerogéis sintetizados anteriormente.

Os xerogéis utilizados na síntese dos complexos de Ni-diimina/sílica foram ativados em um forno marca Sanchis sob alto vácuo. Durante a ativação, o xerogel foi deixado sob vácuo de aproximadamente  $10^{-2}$  mbar e a uma temperatura de 80 °C por 24 horas. Este procedimento foi utilizado para a retirada de umidade residual da sílica híbrida.

Uma suspensão contendo um equivalente de  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2$ , com relação à quantidade de ligante calculada por Análise Elementar, foi preparada em diclorometano e adicionada ao material híbrido ativado, que permaneceu sob agitação por 5 dias a temperatura ambiente. O complexo obtido foi filtrado, lavado com acetonitrila até que o solvente saísse límpido. Quando isso ocorreu, foram feitas análises por espectroscopia na região do ultravioleta-visível, a fim de verificar a ausência de  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2$  no solvente. Por fim, o complexo foi lavado três vezes com 20 mL de diclorometano e 20 mL de ciclo-hexano e seco sob pressão reduzida.

#### 4.5. TESTES DE POLIMERIZAÇÃO

As polimerizações de eteno foram realizadas em meio homogêneo e em meio heterogêneo a fim de que fossem feitas comparações em termos de atividade e propriedades dos polímeros obtidos.

As reações de polimerização foram realizadas em reator de aço inoxidável, com alimentação contínua de eteno, fabricado pela Parr, com 450 mL de volume interno e agitação mecânica acionada magneticamente, acoplado a um banho de circulação e controlador de temperatura, mantendo-a em 27 °C. Utilizou-se 30  $\mu\text{mol}$  de complexo, metilaluminoxano

(MAO) como co-catalisador, 100 mL de tolueno como solvente de reação, pressão de eteno de 20 atm e razão Al/Ni = 170. Após 1,5 h de reação, o reator foi despressurizado e o polímero foi precipitado em etanol acidificado, filtrado, lavado com água e etanol e seco em estufa por 48 horas a 60 °C.

## **4.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO**

### **4.6.1. Análise Elementar (CHN)**

As análises foram realizadas usando-se um analisador elementar CHN Perkin Elmer M CHNS/O Modelo 2400. A quantidade de grupos orgânicos presentes no xerogel foi determinada com base na porcentagem mássica de átomos de nitrogênio detectados por essa técnica.

### **4.6.2. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)**

Os espectros de infravermelho foram realizados em um espectrofotômetro FTLA 2000-100, fabricado pela ABB.

As amostras dos xerogéis foram analisadas em forma de pastilhas auto-suportadas. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente. Os espectros foram obtidos com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , com acumulação de 32 varreduras.

Foi utilizado um padrão de poliestireno, para calibrar os números de onda.

### **4.6.3. Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível (UV-VIS)**

Foram efetuadas análises por espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível dos materiais híbridos e do ligante diimina. As análises das amostras de xerogel foram realizadas em forma de pastilhas auto-suportadas, enquanto a análise do ligante foi realizada empregando um amostrador de sólidos. Utilizou-se um Espectrofotômetro da marca Varian modelo Cary 100, com detector fotomultiplicador e acessório para Refletância Difusa.

### **4.6.4. Análise Termogravimétrica (TGA)**

As análises termogravimétricas dos xerogéis e do ligante diimina foram realizadas num equipamento TGA Q50 V6.4 Build 193, fabricado pela TA Instruments. Essa análise foi

realizada sob atmosfera de nitrogênio. As amostras foram submetidas a uma faixa de temperatura entre 25 °C e 800 °C com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

#### **4.6.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Os xerogéis foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com 10kV e ampliações de 2.000 e 10.000 vezes, utilizando um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM 6060. Cada amostra foi fixada numa fita dupla face presente na base superior de um cilindro de alumínio, chamado *stub*. Como o material analisado não é condutor, ele foi recoberto por uma fina camada de ouro por eletro-vaporização.

#### **4.6.6. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)**

Para as determinações da temperatura de amolecimento ( $T_m$ ) e da cristilidade ( $\chi_c$ ) dos polímeros utilizou-se um calorímetro diferencial de varredura Thermal Analysis 2100, fabricado pela TA Instruments.

As amostras de polietileno foram submetidas a uma faixa de temperatura que variou de -20 °C até 180 °C, a taxa de aquecimento e resfriamento foi de 10 °C/min. Realizou-se dois ciclos de aquecimento/resfriamento, sendo que o primeiro ciclo tem como objetivo apagar toda a história térmica da amostra. Utilizou-se para determinar a temperatura de amolecimento ( $T_m$ ) e a cristalinidade ( $\chi_c$ ) apenas a segunda corrida. As determinações foram realizadas em atmosfera de nitrogênio.

A temperatura de amolecimento e a cristalinidade foram calculadas diretamente dos termogramas obtidos.

#### **4.6.7. Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS)**

A determinação quantitativa de níquel nos complexos heterogeneizados foi realizada por espectroscopia de absorção atômica com atomização por chama, conforme a norma técnica ASTM D3682-01. As análises foram realizadas no Laboratório de Análises Inorgânicas da Fundação de Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (CIENTEC).

#### 4.6.8. Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

A determinação experimental das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram obtidas na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido, após prévia degaseificação das amostras de xerogel por 3 horas a 80 °C sob vácuo. Foi utilizado um aparelho NOVA 8.04 A. As análises foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões – Campus Erechim.

A área específica foi calculada pelo método BET<sup>53</sup> e o volume de poros, o diâmetro de poros e a distribuição de diâmetro de poros foram calculados pelo método BJH<sup>54</sup>.

#### 4.6.9. Difração de Raios-X

Os xerogéis foram submetidos à análise de Difração de Raios-X. O equipamento utilizado foi um DIFFRAKTOMETER modelo D5000 (Siemens) utilizando filtro de Ni e radiação Cu –  $\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ). As análises foram realizadas no Laboratório de Difractometria de Raios-X do Centro de Estudos em Petrologia e Geoquímica da UFRGS.

#### 4.6.10. Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN <sup>1</sup>H)

Uma amostra do ligante diimina foi colocada em um tubo para RMN de 5 mm de diâmetro e solubilizada em Clorofórmio Deuterado (CDCl<sub>3</sub>). Os espectros foram obtidos em um espectrômetro de RMN Varian Inova operando na faixa de 400MHz.



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE DIIMINA

O ligante *N,N*-bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiimina foi sintetizado conforme o item 4.1. Obteve-se 42 g de produto, com rendimento de 70 %.

O ligante foi analisado por Análise Elementar. Os valores obtidos e os calculados teoricamente estão na Tabela 3. Comparando os valores teóricos com os obtidos, vê-se que a síntese do ligante foi satisfatória.

Tabela 3. Valores obtidos por Análise Elementar do Ligante Diimina

	% C	% H	% N
Valores Teóricos	83,20	10,08	6,70
Valores Experimentais	83,37	10,08	6,66

O ligante foi analisado por RMN  $^1\text{H}$  e os valores obtidos estão na Tabela 4, onde também se encontram os valores descritos na literatura <sup>41</sup>.

Tabela 4. Valores de Deslocamentos Químicos obtidos por RMN  $^1\text{H}$

Atribuições	Deslocamentos Químicos (ppm)	
	Valores Experimentais	Valores da Literatura <sup>41</sup>
1H, NH	12,14	12,12
6H, H <sub>aril</sub>	7,12	7,12
1H, H <sub><math>\beta</math></sub>	4,87	4,84
4H, CHMe <sub>2</sub>	3,11	3,10
6H, $\alpha$ -Me	1,70	1,72
12H, CHMeMe'	1,21	1,22
12H, CHMeMe'	1,13	1,12

A partir dos resultados de RMN  $^1\text{H}$  conclui-se que o ligante se apresenta na forma isomérica conformacional enamina gerada por tautomerismo imino-enamina, conforme a Figura 23.

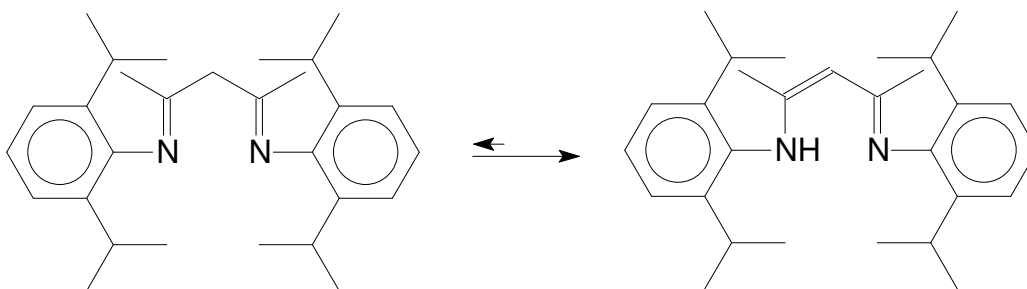


Figura 23. Tautomerismo imino-enamina do Ligante *N,N*-bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentandiimina

O ligante foi analisado por Espectroscopia Vibracional no Infravermelho, utilizando-se KBr como suporte e o espectro obtido se encontra na Figura 24. A presença do grupo N-H é identificada pela banda em  $1553\text{ cm}^{-1}$ , referente à deformação, e pela banda em  $3410\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento. Já o estiramento da ligação C=N é indicado pela banda em  $1622\text{ cm}^{-1}$ .

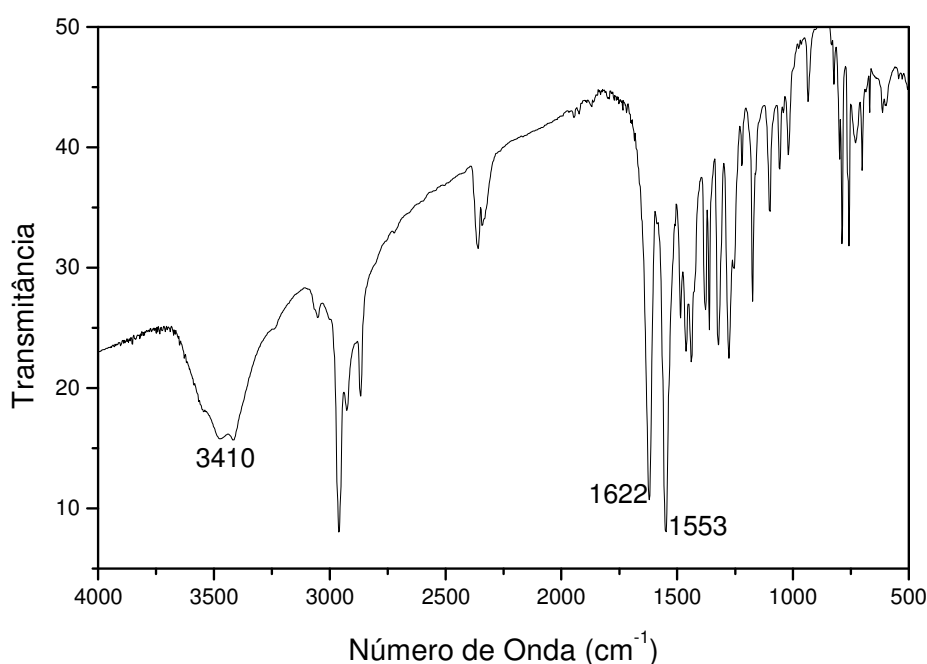


Figura 24. Espectro Vibracional no Infravermelho do Ligante *N,N*-bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentandiimina

O espectro na região do Ultravioleta-Visível (UV-VIS) do ligante diimina, está representado na Figura 25. A banda característica em 315 nm é atribuída à transição intramolecular ( $\pi-\pi^*$ ) do ligante.

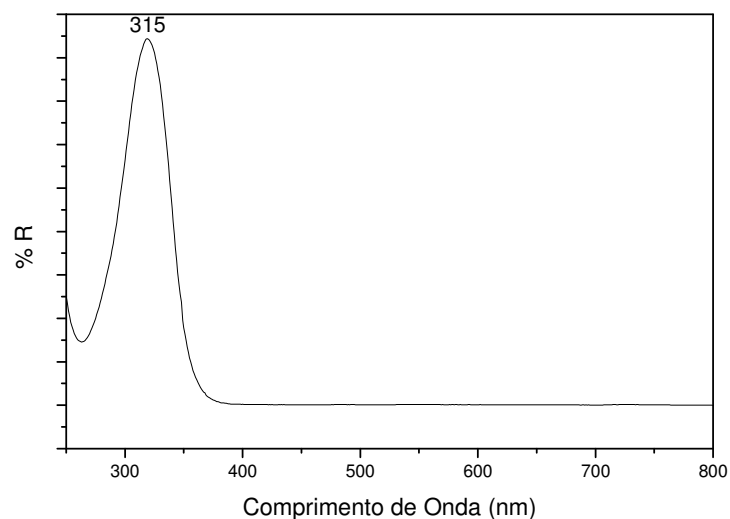


Figura 25. Espectro Eletrônico no UV-VIS do Ligante Diimina

O termograma obtido por Análise Termogravimétrica do ligante diimina se encontra na Figura 26. A grande perda de massa entre 150 e 300 °C é devido à decomposição do ligante.

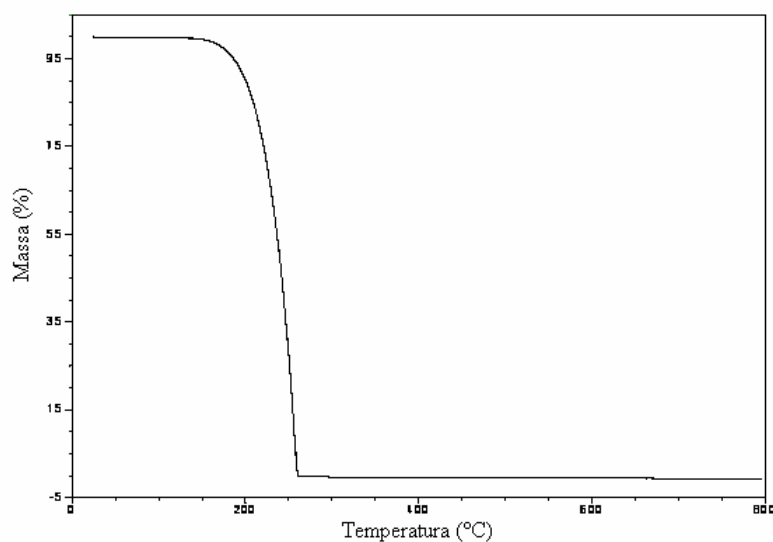


Figura 26. Termograma do Ligante Diimina

## 5.2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS XEROGÉIS HÍBRIDOS

A primeira etapa da síntese dos xerogéis híbridos, é a ativação do ligante diimina com NaH. O uso de NaH como ativador resulta em uma diminuição do tempo de reação.

Adicionalmente, o subproduto insolúvel pode ser facilmente separado<sup>23</sup>. Quando não se utiliza NaH, ocorre a formação de HCl, que dificulta a separação do produto de interesse da reação<sup>55</sup>. O sal sódico obtido reage com o CPTMS sob refluxo, formando o precursor orgânico diiminasil. Os tempos de refluxo utilizados foram 1,5 h, 3,0 h e 4,5 h para as amostras do tipo **SG2**. Os xerogéis híbridos foram obtidos pela reação de condensação entre o precursor orgânico e o TEOS. As amostras foram mantidas em um balão tampado com borbulhador na saída lateral por uma semana para que houvesse a evaporação dos solventes.

O pH da solução resultante entre a mistura do TEOS com o precursor orgânico foi medido. Quando HF foi utilizado como catalisador o pH foi igual a 1 e quando NH<sub>4</sub>OH foi empregado, o pH ficou entre 10 e 12.

Os xerogéis que utilizaram HF gelificaram em pouco tempo (aproximadamente 10 minutos em todos os casos). Já as amostras sintetizadas com NH<sub>4</sub>OH não gelificaram totalmente mesmo após uma semana de reação.

Na Tabela 5 estão as massas dos materiais obtidos e o resultado da Análise Elementar que foi utilizado para o cálculo da incorporação do ligante. Todas as sínteses foram realizadas em duplicata.

Tabela 5. Incorporação do Ligante Calculado por Análise Elementar <sup>a</sup>

Amostra	Massa (g)	C (%)	H (%)	N (%)	Conteúdo Orgânico (mmol/g)	% de ligante no xerogel	Incorporação (%)
<b>B1</b>	2,6	0,63	0,34	0,01	-	-	-
<b>B2</b>	14,0	0,41	1,3	0,03	-	-	-
<b>B3</b>	1,8	0,18	0,11	0,02	-	-	-
<b>B4</b>	12,8	0,28	0,16	0,06	-	-	-
<b>(SG1)<sub>1</sub></b>	4,0	14,29	2,42	0,68	0,24	11,1	18
<b>(SG1)<sub>2</sub></b>	3,9	13,48	2,67	0,79	0,28	12,9	20
<b>(SG2)<sub>1</sub></b>	14,5	9,85	1,65	0,53	0,19	8,6	49
<b>(SG2)<sub>2</sub></b>	12,5	6,87	1,44	0,62	0,22	10,1	50
<b>(SG2A)<sub>1</sub></b>	16,1	8,07	1,68	0,32	0,11	5,2	32
<b>(SG2A)<sub>2</sub></b>	15,5	5,66	1,56	0,32	0,11	5,2	31
<b>(SG3)<sub>1</sub></b>	21,3	20,96	3,03	1,18	0,42	19,3	32
<b>(SG3)<sub>2</sub></b>	24,0	19,08	3,65	1,13	0,40	18,5	35
<b>(SG4)<sub>1</sub></b>	3,8	10,81	2,09	0,35	0,12	5,8	8
<b>(SG4)<sub>2</sub></b>	4,6	10,64	2,71	0,32	0,11	5,3	9
<b>(SG5)<sub>1</sub></b>	13,8	2,17	1,52	0,32	0,11	5,2	26
<b>(SG5)<sub>2</sub></b>	15,7	1,59	1,33	0,28	0,10	4,6	28
<b>(SG6)<sub>1</sub></b>	18,0	9,39	1,83	0,25	0,09	4,1	6
<b>(SG6)<sub>2</sub></b>	18,0	5,68	1,84	0,26	0,09	4,3	6

<sup>a</sup> **B1**: 45 mmol de TEOS e HF; **B2**: 225 mmol de TEOS e HF; **B3**: 45 mmol de TEOS e NH<sub>4</sub>OH; **B4**: 225 mmol de TEOS e NH<sub>4</sub>OH; **SG1**: 6 mmol de ligante, 45 mmol de TEOS e HF; **SG2**: 6 mmol de ligante, 225 mmol de TEOS e HF; **SG2A**: 6 mmol de ligante, 225 mmol de TEOS, HF e 3,0 h de refluxo; **SG3**: 30 mmol de ligante, 225 mmol de TEOS e HF; **SG4**: 6 mmol de ligante, 45 mmol de TEOS e NH<sub>4</sub>OH; **SG5**: 6 mmol de ligante, 225 mmol de TEOS e NH<sub>4</sub>OH; **SG6**: 30 mmol de ligante, 225 mmol de TEOS e NH<sub>4</sub>OH.

Para facilitar as discussões, serão utilizados os valores médios dos resultados obtidos. Estes valores encontram-se na Tabela 6. Esta tabela, bem como as condições de síntese empregadas, encontram-se em anexo, para facilitar o acompanhamento do texto.

Tabela 6. Valores Médios Obtidos nas Sínteses dos Xerogéis <sup>a</sup>

Amostra	Conteúdo Orgânico (mmol/g)	% de ligante no xerogel	Incorporação (%)
<b>SG1</b>	0,26	12,0	19,0
<b>SG2</b>	0,21	9,4	49,5
<b>SG2A</b>	0,11	5,2	31,5
<b>SG3</b>	0,41	18,9	33,5
<b>SG4</b>	0,12	5,6	7,0
<b>SG5</b>	0,11	4,9	27,0
<b>SG6</b>	0,09	4,2	6,0

<sup>a</sup> **SG1**: 6 mmol de ligante, 45 mmol de TEOS e HF; **SG2**: 6 mmol de ligante, 225 mmol de TEOS e HF; **SG2A**: 6 mmol de ligante, 225 mmol de TEOS, HF e 3,0 h de refluxo; **SG3**: 30 mmol de ligante, 225 mmol de TEOS e HF; **SG4**: 6 mmol de ligante, 45 mmol de TEOS e NH<sub>4</sub>OH; **SG5**: 6 mmol de ligante, 225 mmol de TEOS e NH<sub>4</sub>OH; **SG6**: 30 mmol de ligante, 225 mmol de TEOS e NH<sub>4</sub>OH.

Comparando as amostras **SG1** e **SG3**, para as quais a razão matéria orgânica/TEOS é a mesma mas a escala foi aumentada em 5 vezes, nota-se um aumento na incorporação do ligante de 19,0 % para 33,5 %.

Quando se compara as amostras **SG1** e **SG2**, onde a quantidade de matéria orgânica é a mesma e a quantidade de TEOS adicionada na segunda é 5 vezes maior, também é observado um aumento na quantidade de matéria orgânica incorporada (de 19,0 % para 49,5 %).

Visando obter uma maior incorporação de ligante nas amostras do tipo **SG2**, o tempo de refluxo durante a síntese do precursor orgânico foi modificado de 1,5 h para 3,0 h e 4,5 h. Porém a expectativa não foi alcançada, já que a incorporação no primeiro caso caiu de 49,5 % para 31,5 % . Quando o tempo de refluxo utilizado foi de 4,5 h, as amostras não foram reprodutivas. Estes dois fatos podem ser atribuídos à formação de oligômeros insolúveis no meio reacional, que foram removidos durante a centrifugação.

Os xerogéis que utilizaram NH<sub>4</sub>OH como catalisador apresentaram menor incorporação que os sintetizados com HF. Essa menor incorporação pode ser explicada pelo fato de os xerogéis não terem gelificado totalmente. Sendo assim, a parte orgânica poder ter sido removida durante a centrifugação. Nota-se também que nesse grupo de materiais híbridos a quantidade de matéria orgânica foi aproximadamente constante (0,11 e 0,09 mmol/g).

Um espectro no Infravermelho da sílica pura (**B2**) está representado na Figura 27 e o espectro típico dos xerogéis híbridos está representado na Figura 28. No espectro da sílica estão

presentes suas bandas típicas, como os overtone, em  $1877\text{ cm}^{-1}$ , além do estiramento O-H dos grupos silanóis e da água acima de  $3000\text{ cm}^{-1}$ . Já no espectro do xerogel, pode-se observar a presença dos dois componentes, inorgânico e orgânico, no material. O componente orgânico pode ser identificado pelas bandas de deformação do grupo N-H em  $1535\text{ cm}^{-1}$ . A banda referente ao estiramento do grupo C=N está sobreposta à banda de deformação H-O-H apresentada em  $1623\text{ cm}^{-1}$ , originária da água adsorvida na sílica.

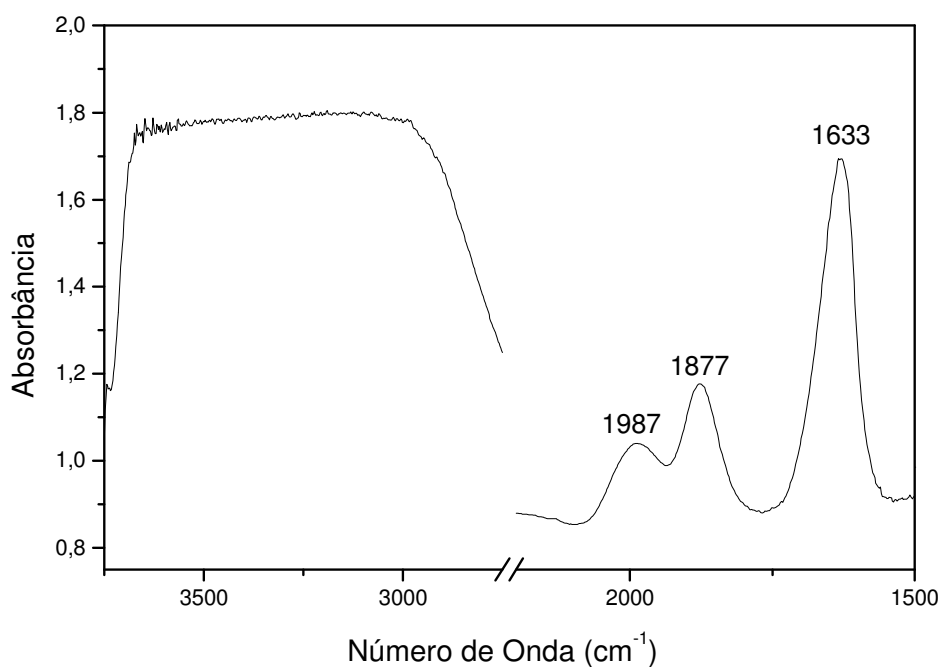


Figura 27. Espectro Vibracional no Infravermelho da Amostra **B2**

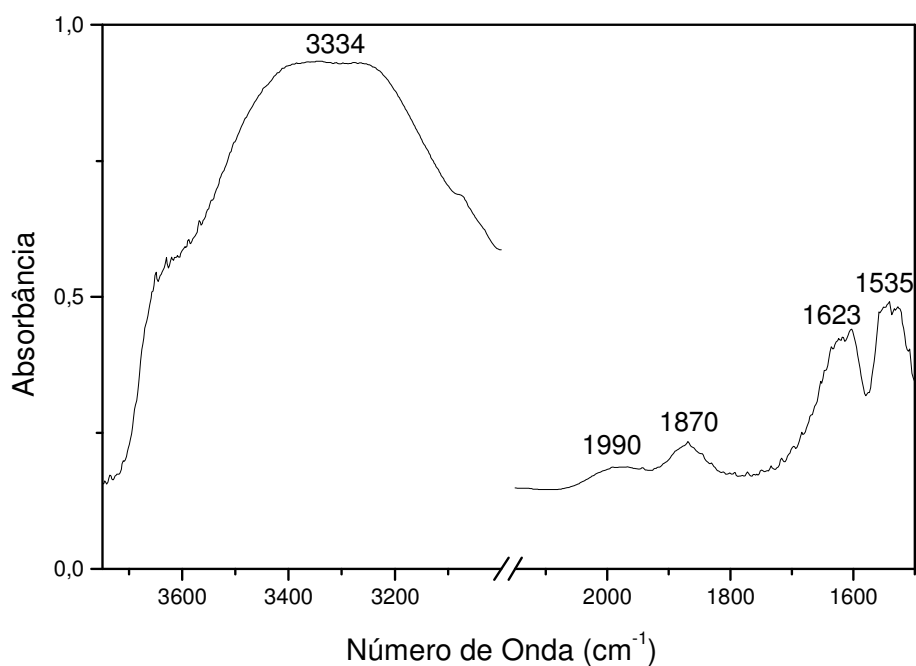


Figura 28. Espectro Vibracional no Infravermelho Típico dos Xerogéis

O espectro eletrônico de uma amostra de material híbrido está representado na Figura 29. Nele há uma banda em 322 nm. Observa-se um pequeno deslocamento em relação ao ligante livre, onde a banda aparece em 315 nm (Figura 25). Isto pode ser atribuído ao fato de que, no material híbrido, o ligante está preso à sílica e com isso as transições são menos energéticas.



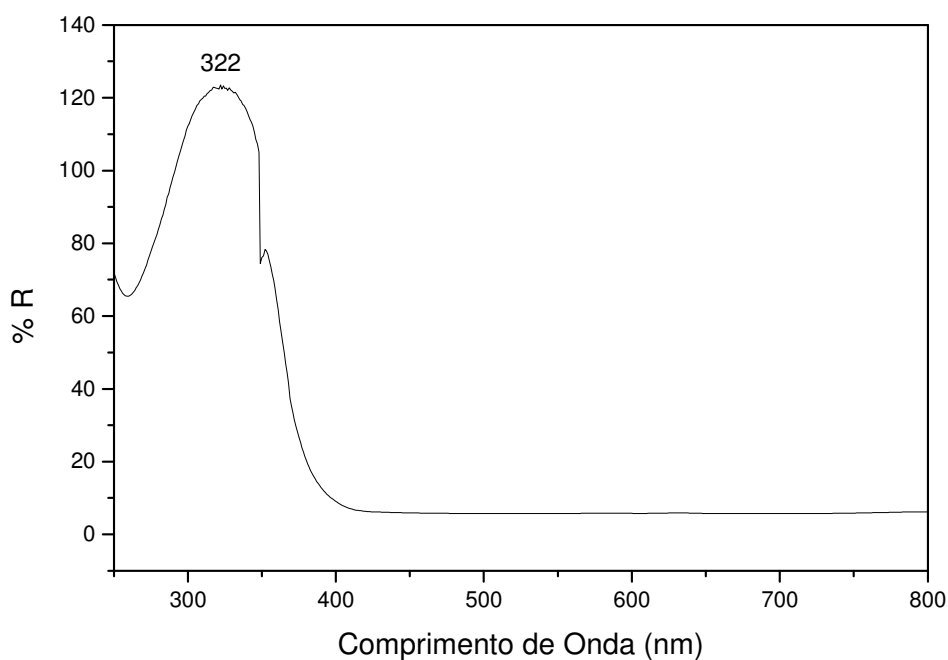
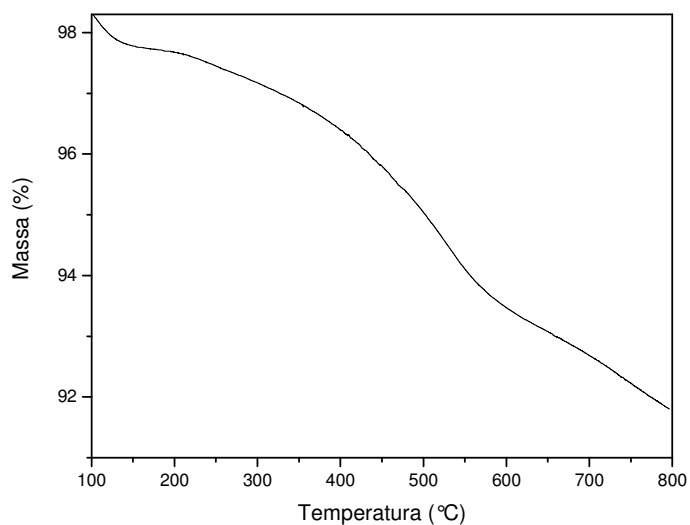


Figura 29. Espectro Eletrônico no UV-VIS de um Xerogel

Os materiais híbridos e os brancos foram submetidos à Análise Termogravimétrica. O termograma do branco **B2** está representado na Figura 30 e os termogramas dos xerogéis estão representados nas Figuras 31 e 32.

A perda de massa dos brancos (Figura 30) é atribuída apenas a desidroxilação da superfície, isto é, conversão dos grupos silanóis em siloxanos com liberação de água. Esta perda de massa é de aproximadamente 4 % em todos os casos. Entre 150 °C e 300 °C a perda de massa é de aproximadamente 0,5 % em todos os casos.

Figura 30. Termograma do Branco **B2**

Para os materiais híbridos (Figuras 31 e 32), abaixo de 150 °C ocorre uma perda de massa causada pela evaporação de água e solventes adsorvidos na superfície do material. Entre 150 °C e 300°C há uma grande perda de massa atribuída à decomposição da matéria orgânica presente no xerogel, juntamente com as reações de desidroxilação, que continuam durante todo o tratamento térmico. Nos xerogéis, a quantidade de matéria orgânica perdida durante esta análise, nessa faixa de temperatura, é aproximadamente igual à calculada por Análise Elementar (Tabela 7), desde que a perda de massa referente à desidroxilação da superfície, calculada a partir do branco, seja descontada.

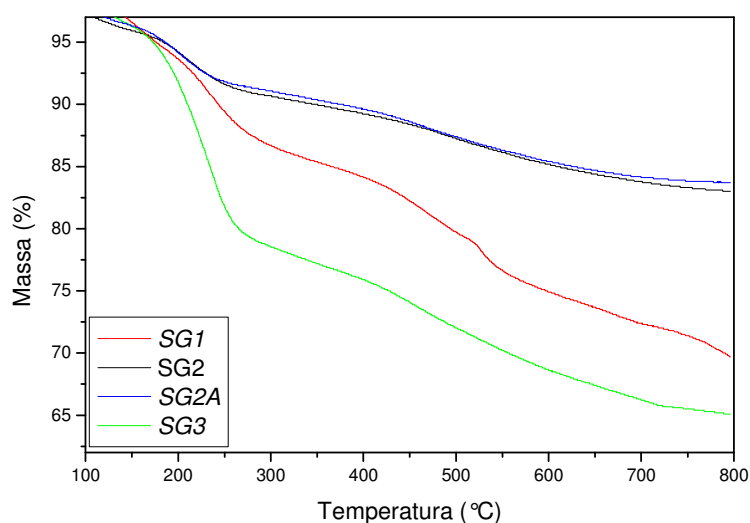


Figura 31. Termogramas dos Xerogéis Sintetizados com HF

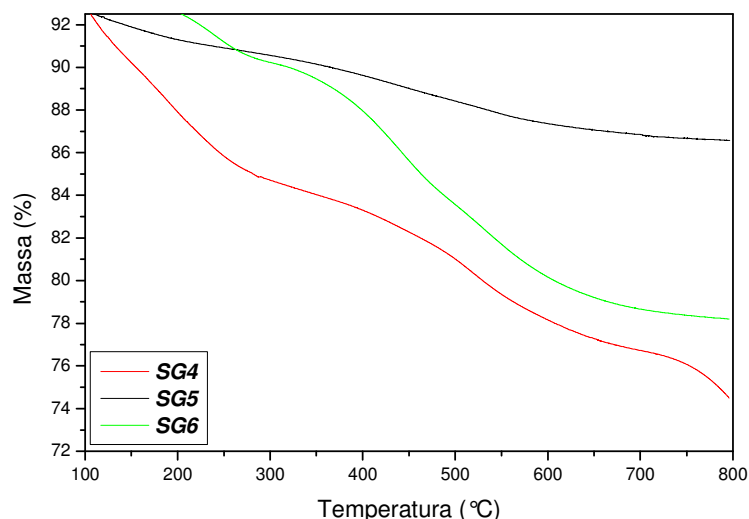


Figura 32. Termogramas dos Xerogéis Sintetizados com  $\text{NH}_4\text{OH}$

Tabela 7. Valores de Perda de Massa Calculado por CHN e Encontrado por TGA

Amostras <sup>a</sup>	Perda de Massa	
	CHN <sup>b</sup>	TGA <sup>c</sup>
(SG1) <sub>1</sub>	11,1	9,9
(SG2) <sub>1</sub>	8,6	5,5
(SG2A) <sub>1</sub>	5,3	5,2
(SG3) <sub>2</sub>	18,5	17,8
(SG4) <sub>2</sub>	5,3	5,5
(SG5) <sub>2</sub>	4,6	1,3
(SG6) <sub>1</sub>	4,1	3,7

<sup>a</sup> **SG1**: 6 mmol de ligante, 45 mmol de TEOS e HF; **SG2**: 6 mmol de ligante, 225 mmol de TEOS e HF; **SG2A**: 6 mmol de ligante, 225 mmol de TEOS, HF e 3,0 h de refluxo; **SG3**: 30 mmol de ligante, 225 mmol de TEOS e HF; **SG4**: 6 mmol de ligante, 45 mmol de TEOS e  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; **SG5**: 6 mmol de ligante, 225 mmol de TEOS e  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; **SG6**: 30 mmol de ligante, 225 mmol de TEOS e  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

<sup>b</sup> Calculado pela porcentagem de Nitrogênio.

<sup>c</sup> Perda de massa com a desidroxilação descontada.

A determinação da área específica, do volume de poro e do diâmetro de poro foi realizada através de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio. Os valores obtidos encontram-se na Tabela 8. A área específica foi calculada pelo método BET e o volume de poro e o diâmetro de poro foram calculados pelo método BJH.

Tabela 8. Valores de Área Específica e Volume de Poro dos Xerogéis <sup>a</sup>

Amostras	Área Específica <sup>b</sup> (m <sup>2</sup> /g)	Volume de Poro <sup>c</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	Diâmetro de Poro <sup>c</sup> (nm)
(SG2) <sub>1</sub>	148	0,30	13,8
(SG2) <sub>2</sub>	377	0,65	14,1
(SG3) <sub>1</sub>	58	0,20	8,8
(SG3) <sub>2</sub>	74	0,23	13,8
(SG5) <sub>1</sub>	9	0,01	3,2
(SG5) <sub>2</sub>	23	0,03	3,0

<sup>a</sup> **SG2**: 6 mmol de ligante, 225 mmol de TEOS e HF; **SG3**: 30 mmol de ligante, 225 mmol de TEOS e HF; **SG5**: 6 mmol de ligante, 225 mmol de TEOS e NH<sub>4</sub>OH.

<sup>b</sup> Calculado pelo método BET.

<sup>c</sup> Calculado pelo método BJH.

Ao compararmos as amostras do primeiro grupo (que utilizaram HF como catalisador), nota-se que há uma queda da área específica quando a concentração de matéria orgânica aumenta, fato que está de acordo com o descrito na literatura <sup>28</sup>. Esta queda pode ser explicada pela cinética do processo de gelatinização. Sabe-se que o grupo R-Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> e o TEOS apresentam tempos de gelatinização diferentes. A reação do TEOS é mais rápida do que a reação do CPTMS. Sendo assim, quanto maior a razão CPTMS/TEOS, mais lento será o processo de gelatinização. Com isso, os materiais híbridos obtidos apresentam uma diminuição da área específica <sup>56,57</sup>.

A área específica dos materiais obtidos com NH<sub>4</sub>OH é muito menor que a área dos materiais obtidos com HF. Isso porque quando o pH é básico, ocorre a formação de géis coloidais, onde as partículas são menores e menos compactadas <sup>58</sup>.

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos xerogéis estão representadas nas Figuras 33, 34 e 35. Os materiais híbridos apresentam isotermas do Tipo IV, que são características de materiais mesoporosos (diâmetro entre 2 e 50 nm). O diâmetro de poro das amostras varia entre 3 e 13,8 nm, confirmando que os xerogéis são mesoporosos.

As isotermas dos materiais **SG2** e **SG3** (Figuras 33 e 34, respectivamente) apresentam histerese, isto é, a curva de adsorção não coincide com a curva de dessorção, mostrando que o processo não é reversível. Esta histerese pode ser classificada como sendo do Tipo *H3*, pois apresenta dois ramos assintóticos à vertical  $P/P^0 = 1$ . Este tipo de histerese está associado a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em forma de fenda <sup>59</sup>.

Observa-se que o material **SG3** apresenta maior histerese do que o material **SG2**, o que pode ser justificado pelo maior volume de poro do primeiro material.

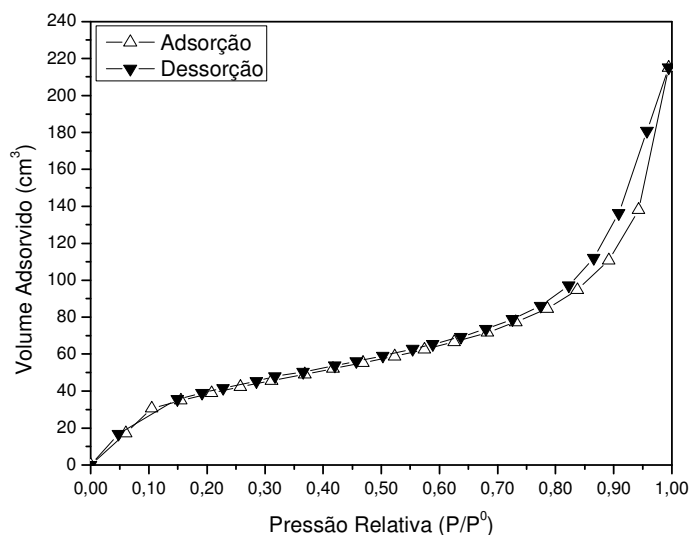


Figura 33. Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio do Xerogel **SG2**

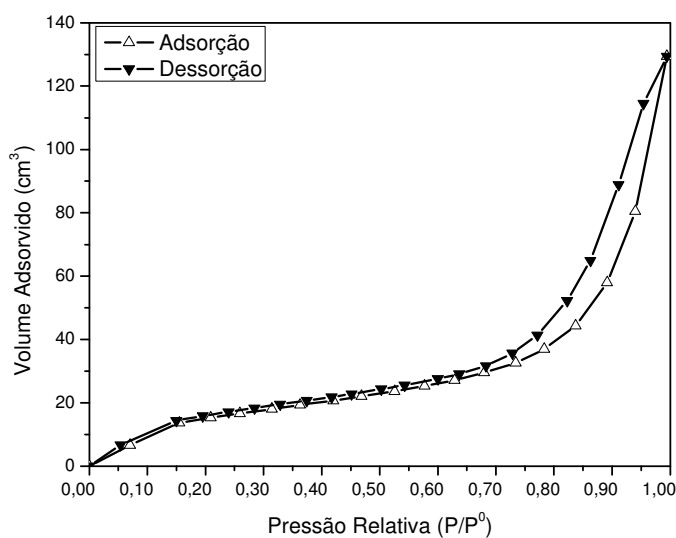


Figura 34. Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio do Xerogel **SG3**

A Figura 35 mostra a isoterma do xerogel **SG5**. Nesse caso não há histerese, o que indica que o processo de adsorção e dessorção foi reversível. Sendo assim, a isoterma pode ser classificada como sendo do Tipo II, característica de materiais não porosos.

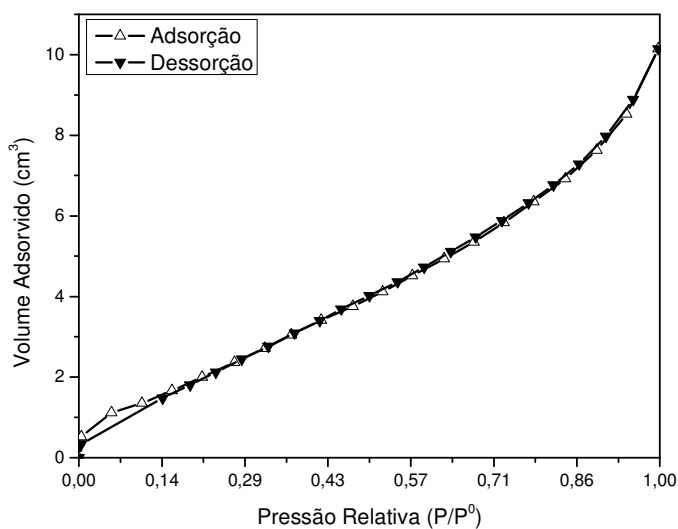


Figura 35. Isothermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio do Xerogel **SG5**

As distribuições de diâmetro de poro dos materiais híbridos estão nas Figuras 36, 37 e 38.

Nas Figuras 36 e 37 observa-se que os materiais obtidos com HF como catalisador (**SG2** e **SG3**, respectivamente) apresentaram larga distribuição do diâmetro dos poros, majoritariamente, entre 5 e 15 nm, com diâmetro médio ponderal de 13,8 nm.

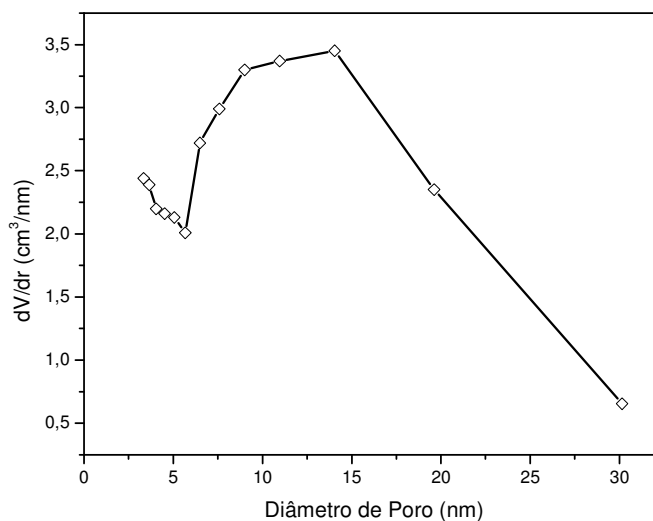


Figura 36. Distribuição de Diâmetro de Poro do Xerogel **SG2**

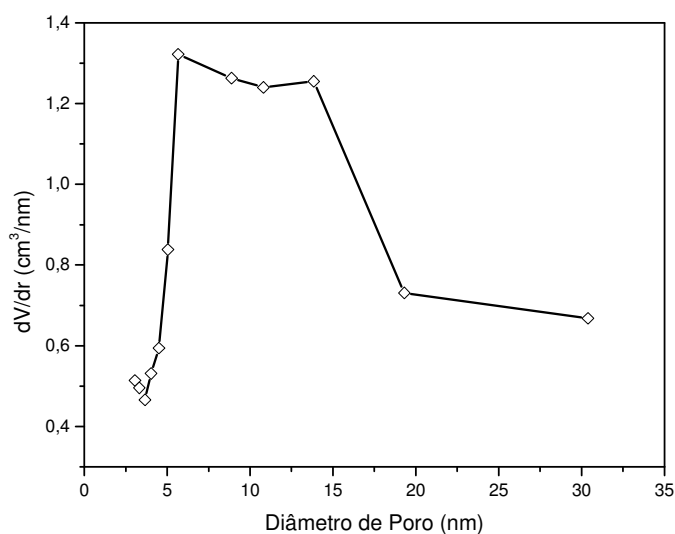


Figura 37. Distribuição de Diâmetro de Poro do Xerogel *SG3*

No entanto, na Figura 38 observa-se que os materiais obtidos com catálise básica apresentam menores diâmetros de poros e em quantidades muito pequenas. Sendo assim, o material híbrido é considerado não-poroso.

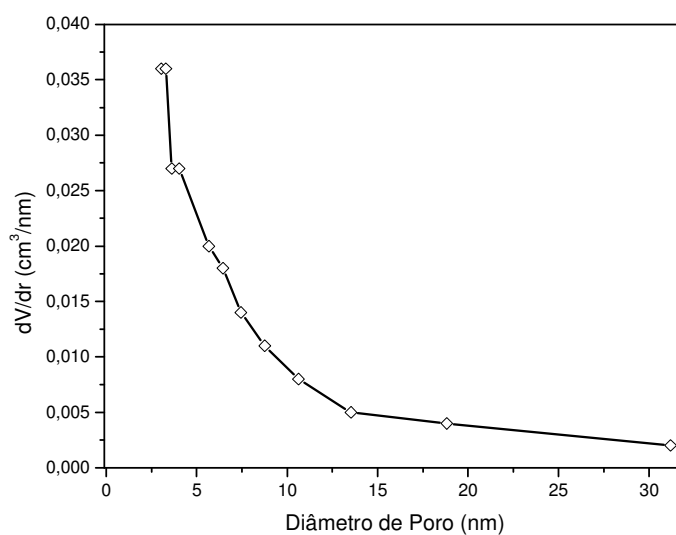


Figura 38. Distribuição de Diâmetro de Poro do Xerogel *SG5*

Os xerogéis híbridos foram analisados por Microscopia Eletrônica de Varredura a fim de conhecer a sua morfologia. As micrografias obtidas estão representadas nas Figuras 39 a 49.

As micrografias das amostras obtidas com HF como catalisador estão representadas nas Figuras 39 a 44.

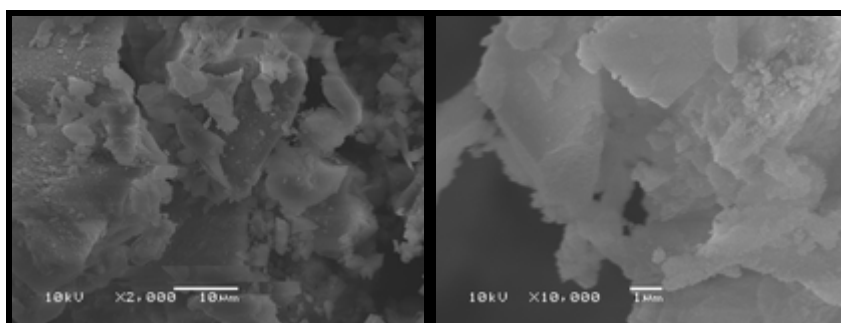


Figura 39. Micrografias da Amostra **B1**. Ampliações de 2.000x e 10.000x

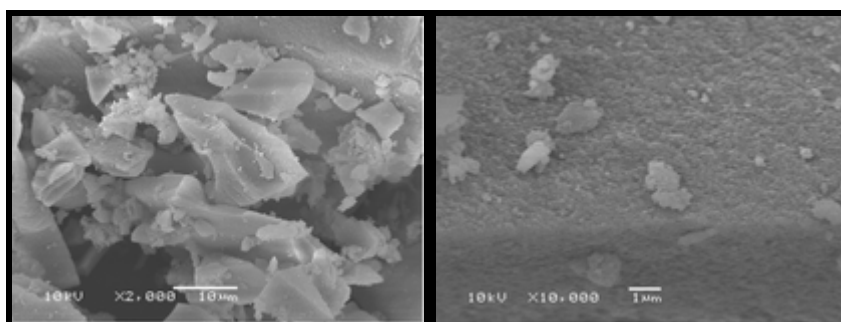


Figura 40. Micrografias da Amostra **B2**. Ampliações de 2.000x e 10.000x

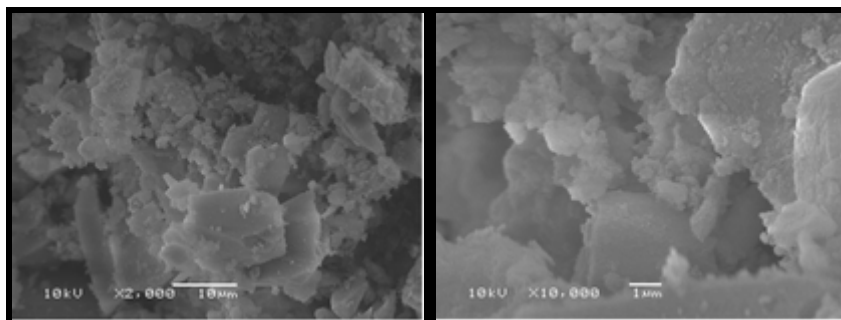


Figura 41. Micrografias da Amostra **SGI**. Ampliações de 2.000x e 10.000x



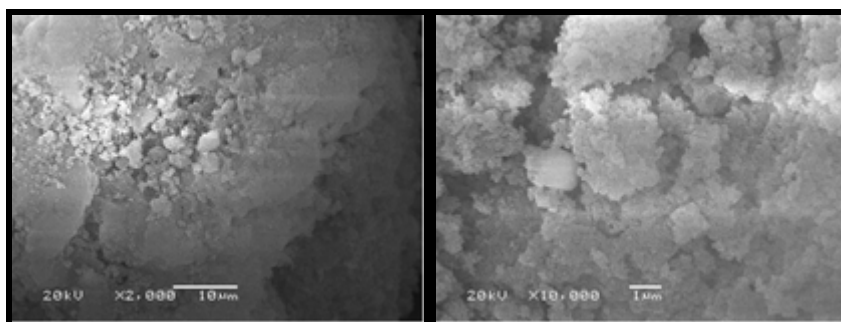


Figura 42. Micrografias da Amostra **SG2**. Ampliações de 2.000x e 10.000x

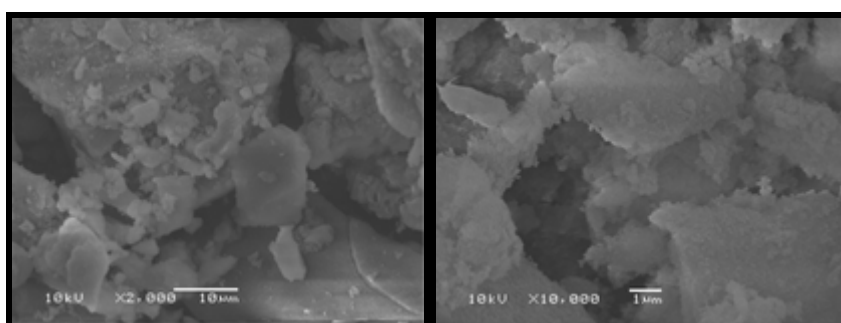


Figura 43. Micrografias da Amostra **SG2A**. Ampliações de 2.000x e 10.000x

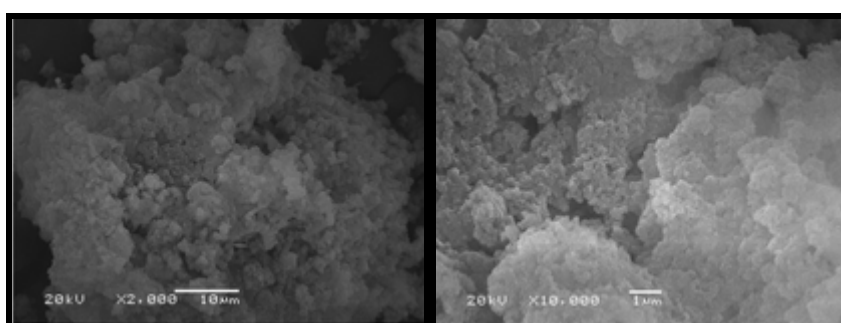


Figura 44. Micrografias da Amostra **SG3**. Ampliações de 2.000x e 10.000x

As micrografias das Figuras 39 e 40 são dos brancos e as Figuras 41 a 44 são de xerogéis, todos obtidos com a utilização de HF como catalisador. A partir delas vê-se que as partículas apresentam grande diferença de tamanho. Porém sua morfologia é bem definida e se apresenta na forma de placas. Este resultado já era esperado, pois de acordo com os dados obtidos pelas isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio (Figuras 33 e 34), as partículas deveriam apresentar poros em forma de fenda e partículas em forma de placas. Também é possível notar que o tempo de refluxo não modificou a forma das partículas (Figuras 42 e 43).

As micrografias das amostras obtidas com  $\text{NH}_4\text{OH}$  como catalisador estão representadas nas Figuras 45 a 49.

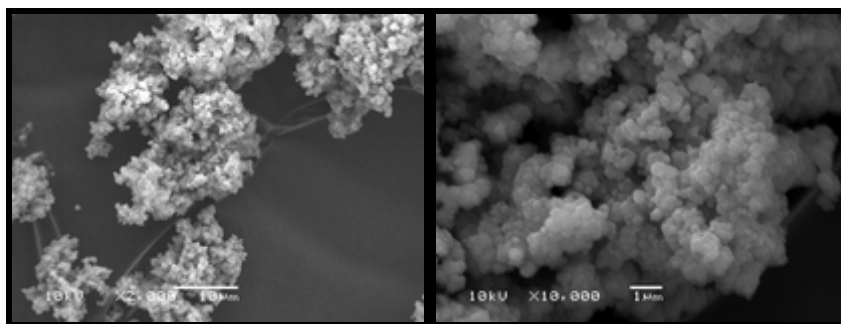


Figura 45. Micrografias da Amostra **B3**. Ampliações de 2.000x e 10.000x

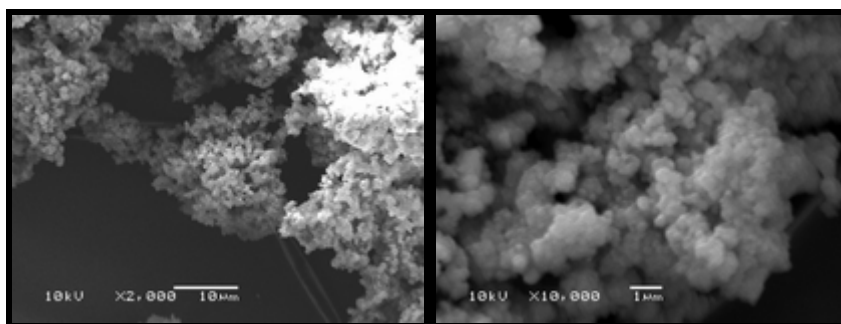


Figura 46. Micrografias da Amostra **B4**. Ampliações de 2.000x e 10.000x

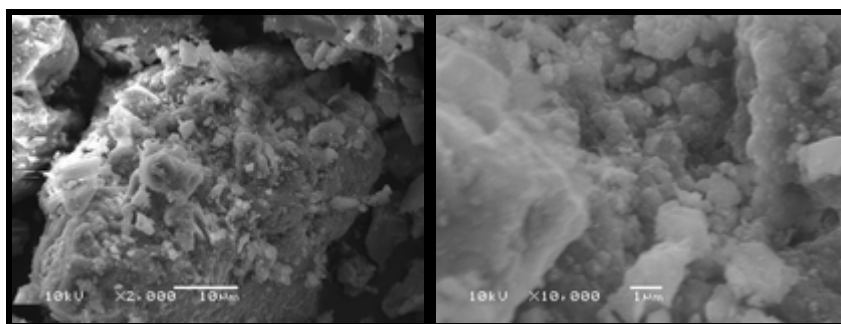


Figura 47. Micrografias da Amostra **SG4**. Ampliações de 2.000x e 10.000x

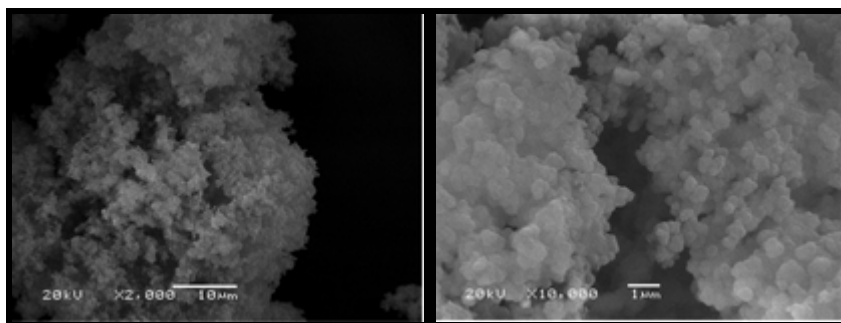


Figura 48. Micrografias da Amostra **SG5**. Ampliações de 2.000x e 10.000x

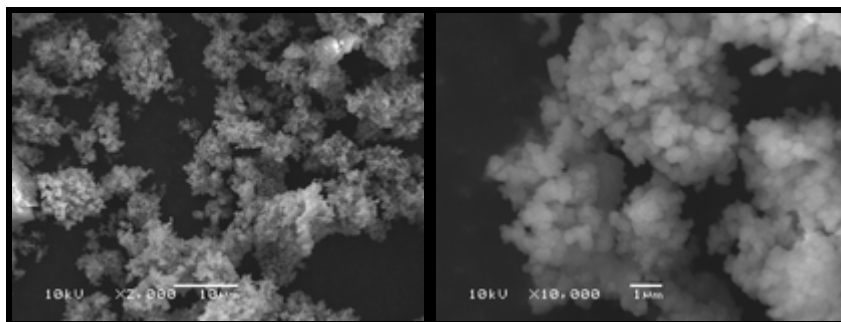


Figura 49. Micrografias da Amostra **SG6**. Ampliações de 2.000x e 10.000x

Esses materiais híbridos apresentam partículas esféricas com tamanhos regulares e inferiores às partículas dos xerogéis obtidos com HF. Isso pode ser atribuído ao fato de o pH do meio reacional ser básico, pois assim são formados géis coloidais<sup>28</sup>. A forma esférica também era esperada pelo mesmo motivo.

Os xerogéis foram analisados por Difração de Raios-X e os difratogramas se encontram nas Figuras 50 e 51.

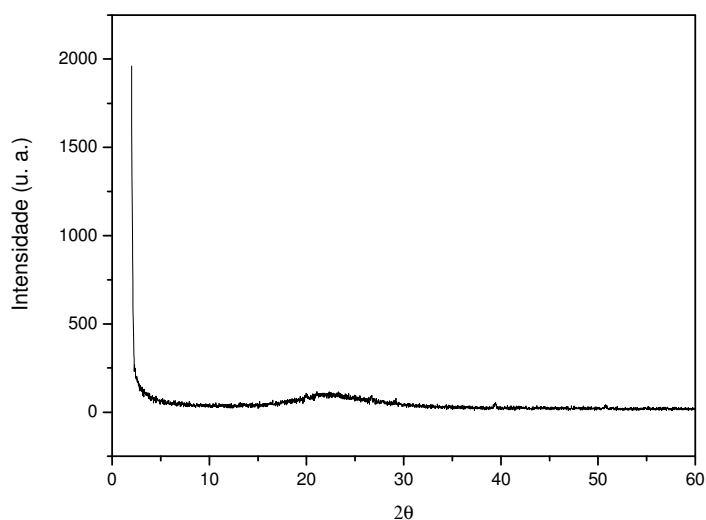


Figura 50. Difratograma do Xerogel **SG3**

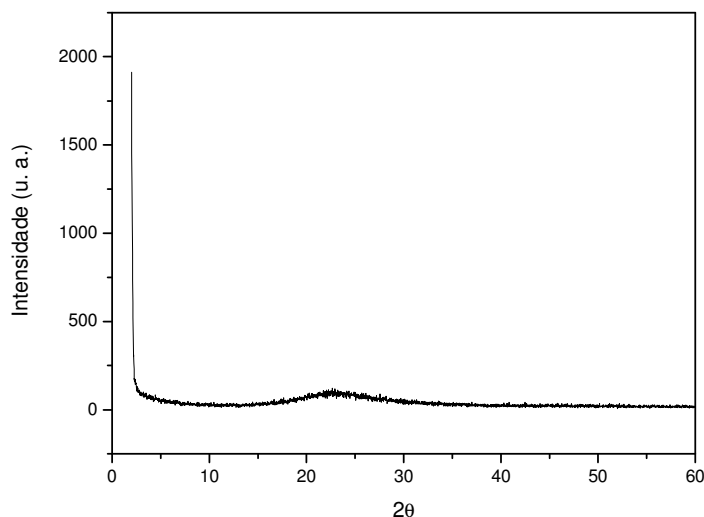


Figura 51. Difratograma do Xerogel *SG6*

Nos difratogramas, observa-se que não há nenhum pico, indicando que os materiais sintetizados são totalmente amorfos.

### 5.3. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE NÍQUEL-DIIMINA

Foram sintetizados dois tipos de complexos níquel-diimina: o primeiro foi empregado como precursor catalítico em reações de polimerização em meio homogêneo e o outro como precursor catalítico em meio heterogêneo.

#### 5.3.1. Síntese e Caracterização do Complexo dibromo(*N,N*-bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II)

O complexo utilizado em reações de polimerização em meio homogêneo foi sintetizado de acordo com o item 4.4.1. Obteve-se 1 g de complexo, com um rendimento de 28%.

O complexo foi submetido à Análise Elementar e os valores obtidos foram: 62,51 % de C, 7,43 % de H e 4,99 % de N. Esses resultados não são compatíveis aos calculados teoricamente para o complexo dibromo(*N,N*-bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II) (55,25 % de C, 6,95 % de H e 4,30% de N), de modo que uma nova estrutura foi sugerida, onde o complexo se encontra na forma apresentada na Figura 52. A partir da estrutura proposta foram calculados novos valores teóricos, que são: 62,6 % de C, 7,4 % de H e 5,0 % de N e esses valores são muito semelhantes aos encontrados experimentalmente. Então, conclui-se que o

complexo se apresenta nesta forma e seu nome passa a ser *bis*[*N,N*-(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiiminabromoníquel(II)].

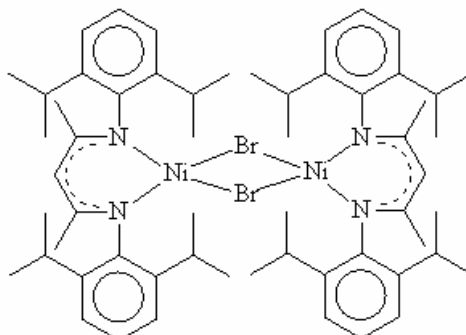


Figura 52. Estrutura do Complexo *bis*[*N,N*-(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiiminabromoníquel(II)]

### 5.3.2. Síntese e Caracterização do Complexo Ni-diimina/sílica

Para a síntese dos complexos heterogeneizados, foram utilizados os xerogéis (*SG2*)<sub>1</sub> e (*SG3*)<sub>1</sub>.

As quantidades de xerogel e de Ni(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> utilizados em cada síntese e a quantidade de níquel obtido por Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS), encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9. Condições de Síntese dos Complexos Heterogeneizados

Complexo	Xerogel	Material Híbrido		Ni(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>		Níquel <sup>a</sup>
		(g)	(mmol) <sup>b</sup>	(mg)	(mmol)	(mmol/g)
<b>C1</b>	( <i>SG2</i> ) <sub>1</sub>	1,8	0,34	107	0,35	0,03
<b>C2</b>	( <i>SG3</i> ) <sub>1</sub>	1,3	0,55	170	0,57	0,16

<sup>a</sup> Níquel quantificado por Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS).

<sup>b</sup> Quantidade de ligante ancorado.

A partir dos resultados de Espectroscopia de Absorção Atômica, nota-se que a quantidade de níquel complexada é inferior à quantidade de ligante ancorada no material híbrido. No complexo **C1**, onde o material (*SG2*)<sub>1</sub> apresentava 0,19 mmol de ligante ancorado por grama de material, apenas 0,03 mmol de níquel foi complexado por grama de material. Já no complexo **C2**, a diferença foi menor, pois o material (*SG3*)<sub>1</sub> apresentava 0,42 mmol de ligante ancorado por grama de material e o complexo apresentava 0,16 mmol de níquel por grama de material. A

menor complexação de níquel nos materiais, quando comparado com a quantidade de ligante ancorado deve estar relacionada com a presença de matéria orgânica inacessível.

O rendimento da reação de síntese do complexo suportado **C1** foi de 15 % e do complexo **C2** foi de 38 %.

A quantidade de níquel complexado foi menor do que a quantidade de ligante ancorado para todos os materiais preparados. Este fato era esperado, pois sabe-se que parte da matéria orgânica fica inacessível, encapsulada ou em poros muito estreitos. Os xerogéis que foram sintetizados com  $\text{NH}_4\text{OH}$  não foram utilizados para síntese de complexos porque nesse grupo de materiais híbridos, a quantidade de ligante ancorado é muito pequena em relação aos xerogéis que utilizaram HF.

#### 5.4. TESTES CATALÍTICOS

Os complexos sintetizados a partir dos xerogéis foram empregados em reações de polimerização de eteno. Também foram utilizados complexos homogêneos para que a atividade catalítica dos complexos heterogêneos pudesse ser comparada.

Todas as reações de polimerização foram realizadas utilizando as seguintes condições reacionais: 30  $\mu\text{mol}$  de complexo, metilaluminoxano (MAO) como co-catalisador em quantidade suficiente para que a razão Al/Ni fosse igual a 170, 100 mL de tolueno como solvente de reação e pressão de eteno de 20 atm.

A Tabela 10 mostra os resultados obtidos com os dois tipos de complexos.

As amostras **P1<sub>HOM</sub>** e **P2<sub>HOM</sub>** são referentes a polimerizações em meio homogêneo. As amostras **P1<sub>HET</sub>**, **P2<sub>HET</sub>**, **P3<sub>HET</sub>** e **P4<sub>HET</sub>** são referentes a polimerizações em meio heterogêneo, onde **P1<sub>HET</sub>** e **P2<sub>HET</sub>** foram realizadas com o complexo **C1** e **P3<sub>HET</sub>** e **P4<sub>HET</sub>** foram realizadas com o complexo **C2**. Todas as reações de polimerização foram realizadas em duplicata para verificar a reprodutibilidade.

Tabela 10. Desempenho dos Complexos Níquel-diimina na Polimerização de Eteno <sup>a</sup>

	Complexo	Massa de polímero (g) <sup>b</sup>	Produtividade (kg PE/mol de Ni x h)	FR <sup>c</sup> (Hz)	T <sub>m</sub> <sup>d</sup> (°C)	χ <sub>c</sub> <sup>d,e</sup> (%)
<i>P1<sub>HOM</sub></i> <sup>f</sup>	-	2,51	55,9	0,55	123	22
<i>P2<sub>HOM</sub></i> <sup>f</sup>	-	2,57	57,2	0,57	120	25
<i>P1<sub>HET</sub></i> <sup>g</sup>	<i>C1</i>	0,04	0,9	0,01	NA <sup>h</sup>	NA <sup>h</sup>
<i>P2<sub>HET</sub></i> <sup>g,i</sup>	<i>C1</i>	0,23	5,1	0,05	NA <sup>h</sup>	NA <sup>h</sup>
<i>P3<sub>HET</sub></i> <sup>j</sup>	<i>C2</i>	1,98	44,0	0,44	123	23
<i>P4<sub>HET</sub></i> <sup>j</sup>	<i>C2</i>	2,12	47,1	0,47	124	22

<sup>a</sup> Condições reacionais: 20 atm de eteno, 100 mL de tolueno, 27 °C, Al/Ni = 170, 30 μmol de Ni, tempo de reação de 1,5 h.

<sup>b</sup> Massa de polímero descontando a massa de complexo heterogêneo.

<sup>c</sup> FR (Frequência de Rotação) = mols de eteno convertido/(mol de Ni x s).

<sup>d</sup> Determinado por DSC.

<sup>e</sup> Cristalinidade baseada em ΔH<sub>m</sub> = 293 J/g para PE 100 % cristalino.

<sup>f</sup> Reações de polimerização em meio homogêneo.

<sup>g</sup> Reações de polimerização em meio heterogêneo.

<sup>h</sup> Polímero não analisado, pois havia pouco material.

<sup>i</sup> Al/Ni = 500

O complexo utilizado como precursor catalítico em reações de polimerização de eteno em meio homogêneo se mostrou muito ativo, com produtividades entre 55,9 e 57,2 kg de PE/(mol de Ni x h). Os polímeros obtidos com esse tipo de complexo apresentam temperaturas de amolecimento entre 120 e 123 °C e cristalinidades entre 22 e 25 %.

Quando a polimerização é realizada com o precursor catalítico heterogeneizado, a produtividade fica entre 0,9 e 47,1 kg de PE/(mol de Ni x h). As propriedades dos polímeros se mostram semelhantes às daqueles obtidos com o precursor catalítico em meio homogêneo.

Comparando as reações em meio homogêneo e heterogêneo, nota-se que houve uma queda não significativa na produtividade, quando o complexo *C2* é empregado.

Num primeiro momento, pensou-se que com o emprego de um material que apresentasse uma maior concentração de níquel a produtividade seria menor. Isso porque, quando houvesse a ativação e a cadeia polimérica comesse a crescer, esta poderia envolver centros ativos próximos, tornando-os inacessíveis e fazendo com que a quantidade de espécies ativas diminuísse. Entretanto observou-se justamente o contrário. Quando o complexo *C1* (0,03 mmol Ni / g) é empregado na polimerização de eteno, a produtividade é bem menor do que quando o complexo *C2* (0,16 mmol Ni / g) é utilizado. A explicação encontrada para isso foi o fato de a razão Al/Ni utilizada em ambos os casos ser a mesma. O metilaluminoxano serve como ativador do complexo de níquel. Porém, ele reage prioritariamente com grupos -OH. Quando a

concentração de níquel diminui nos complexos heterogeneizados, a quantidade de sílica híbrida adicionada deve ser maior (com intuito de manter o número de mols de níquel) e, conseqüentemente, o número de grupos –OH também é maior. Como o composto alquilalumínio reage primeiramente com esses grupos, a quantidade de co-catalisador disponível para a ativação do complexo diminui, fazendo com que a produtividade caia.

Pensando nisso, foi realizada uma polimerização utilizando o complexo **C1** com razão Al/Ni igual a 500. A produtividade aumentou de 0,9 kg de PE / (mol de Ni x h), quando a razão Al/Ni era de 170, para 5,1 kg de PE / (mol de Ni x h) quando a razão Al/Ni foi de 500. Pode-se notar que a quantidade de polímero obtida foi inferior à quantidade obtida com o complexo **C2** e razão Al/Ni de 170. Isso pode ser atribuído a um dos dois seguintes fatos. O primeiro fato a ser destacado é que a quantidade de alquilalumínio ainda pode não ter sido suficiente para a ativação do complexo. O segundo fato pode ter sido uma quantidade excessiva de co-catalisador, já que este apresenta uma razão ótima e em quantidade maiores ou menores que essa a produtividade diminui.

As produtividades das reações de polimerização com o emprego dos catalisadores Ni- $\beta$ -diimina suportados pelo método sol-gel foram menores que a dos complexos suportados preparados pelos métodos citados anteriormente. Porém um fato importante deve ser levado em consideração quando comparamos as produtividades deste trabalho com as da literatura: Preishuber-Pflugl e Brookhart<sup>7</sup>, Schrekker e colaboradores<sup>5</sup>, Xue e colaboradores<sup>48</sup> e Severn e colaboradores<sup>49</sup> estudaram o comportamento de complexos de Ni- $\alpha$ -diimina que são muito mais ativos do que os complexos de Ni- $\beta$ -diimina até mesmo em meio homogêneo.

O fato dos complexos com ligante do tipo  $\beta$ -diimina serem menos ativos que os que contêm um ligante do tipo  $\alpha$ -diimina pode ser explicado através do mecanismo de polimerização. Quando a espécie ativa é gerada, a partir da reação entre o composto alquilalumínio e o complexo de níquel, o sítio vago é formado por um átomo de níquel com uma carga positiva. Esta carga é estabilizada pelos elétrons do ligante. Quando um ligante do tipo  $\alpha$ -diimina é empregado, ocorre uma maior estabilização deste centro positivo, pois se têm uma maior conjugação entre os elétrons do ligante e a carga positiva.

Se a comparação for feita entre dois complexos de Ni- $\alpha$ -diimina, esta explicação também é válida. de Souza e colaboradores<sup>35</sup>, estudaram a utilização dos complexos dicloro-1,4-*bis*(2,6-diisopropilfenil)acenaftenodiiminaníquel(II) e dicloro-1,4-*bis*(2,6-diisopropilfenil)etanodiimina níquel(II) em reações de polimerização de eteno. Neste trabalho é possível observar que o



primeiro complexo é o mais ativo, pois apresenta maior conjugação e estabilização da carga positiva da espécie ativa.

Outro fato observado é que os polímeros obtidos com complexos de Ni- $\beta$ -diimina são mais lineares e cristalinos. Isso também é explicado pelo mecanismo de polimerização. Quando a conjugação de elétrons é maior, ocorre uma seqüência de inserções e  $\beta$ -eliminações, conhecido por “*chain walking*”, que leva à formação de grandes ramificações. Este fato é muito relatado quando os complexos de Ni- $\alpha$ -diimina são utilizados.

Ye e colaboradores <sup>6</sup> relataram uma queda na produtividade quando o complexo foi imobilizado em materiais mesoporosos, pois os centros ativos poderiam estar nos poros, impedindo assim que a reação de polimerização ocorresse.

Com relação à produtividade, uma importante observação deve ser ressaltada. Quando os catalisadores suportados pelo método sol-gel utilizados neste trabalho foram empregados, a atividade não foi muito diferente da atividade das reações em meio homogêneo. Isso nos mostra que as espécies ativas encontram-se majoritariamente na superfície da sílica.

## 6. CONCLUSÃO

A utilização do método sol-gel na obtenção do precursor catalítico níquel- $\beta$ -diimina suportado mostrou-se um método satisfatório, pois permitiu a obtenção da sílica híbrida contendo o complexo heterogeneizado que foi ativo na polimerização de eteno na presença de MAO.

Observa-se que tanto o aumento da quantidade de precursor inorgânico quanto o aumento da escala de síntese provoca um aumento da incorporação do ligante orgânico.

Pode-se observar que o tipo de catalisador empregado afeta o tempo de gelificação, a incorporação de matéria orgânica e a morfologia do xerogel. O xerogel empregando como catalisador HF gelifica muito mais rapidamente do que empregando  $\text{NH}_4\text{OH}$ . A incorporação do ligante diimina foi maior nos xerogéis que utilizaram HF como catalisador do que os que utilizaram  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Além disso, os xerogéis obtidos com HF apresentam partículas em forma de placa e os obtidos com  $\text{NH}_4\text{OH}$  se apresentam em partículas menores e esféricas.

Comparando-se a produtividade dos complexos heterogeneizados com, os análogos, em fase homogênea observa-se que o fato dos complexos estarem ancorados provocou uma pequena queda na atividade e que os polímeros resultantes em ambos os processos apresentam propriedades semelhantes, ou seja,  $T_m$  de aproximadamente  $123\text{ }^\circ\text{C}$  e cristalinidade em torno de  $23\%$ .

Os resultados apresentados neste trabalho demonstraram que o precursor catalítico heterogeneizado obtido via complexação do níquel a uma sílica híbrida obtida pelo método sol-gel, contendo como componente orgânico um ligante  $\beta$ -diimina, apresenta grande potencial tecnológico na polimerização de olefinas, uma vez que estes complexos suportados podem ser utilizados em reator fase gás.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- <sup>1</sup> Johnson, L.K.; Killian, C.M.; Brookhart, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 6414.
- <sup>2</sup> Ittel, S.D.; Johnson, L.K.; Brookhart, M.; *Chem. Rev.*, **2000**, 100(4), 11.
- <sup>3</sup> Gates, D.P.; Svejda, S.A.; Oñate, E.; Killian, C.M.; Johnson, L.K.; White, P.S.; Brookhart, M.; *Macromol.*, **2000**, 33, 2320.
- <sup>4</sup> AlObaidi, F.; Ye, Z.B; Zhu, S.P; *Polymer*, **2004**, 45, 6823.
- <sup>5</sup> Schrekker, H.S.; Kotov, V.; Preishuber-Flugl, P.; White, P.; Brookhart, M.; *Macromol.*, **2006**, 39, 6341.
- <sup>6</sup> Ye, Z.B; Alsyouri, H.; Zhu, S.P; Lin, Y.S.; *Polymer*, **2003**, 44, 969.
- <sup>7</sup> Preishuber-Flugl, P. Brookhart, M., *Macromol.*, **2002**, 35, 6074.
- <sup>8</sup> Kenneth, G.S.; *Adv. Mater.*, **1998**, 10 (15), 1243.
- <sup>9</sup> Chung, C.M.; Lee, S.J.; Kim, J.G.; Jang, D.O.; *J. Non-Cryst. Solids*, **2002**, 311, 195
- <sup>10</sup> Loy, D.A.; Jamison, G.M.; Baugher, B.M.; Russick, E.M.; Assink, R.A.; Prabakar, S.; Shea, K.J.; *J. Non-Cryst. Solids*, **1995**, 186, 44.
- <sup>11</sup> Brasil, M.C.; Benvenutti, E.V.; Gregório, J.R.; Gerbase, A.E.; *Reactive & Functional Polym.*, **2005**, 63, 135.
- <sup>12</sup> dos Santos, J.H.Z.; Ban, H.T.; Teranishi, T.; Uozumi, T.; Sano, T.; Soga, K.; *Appl. Catal. A: Gen.*, **2001**, 220, 287.
- <sup>13</sup> Amarasekara, A.S.; Oki, A.R.; McNeal, I.; Uzoezie, U.; *Catal. Commun.*, **2007**, 8, 1132.
- <sup>14</sup> Cerveau, G.; Corriu, J.P.; Framery, E.; *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3373.
- <sup>15</sup> Wight, A.P.; Davis, E.; *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3585.
- <sup>16</sup> José, N.M.; Prado, L.A.S.A.; *Quim. Nova*, **2005**, 28 (2), 281.
- <sup>17</sup> Ding, J.J.; Li, B.; Zhang, H.R.; Lei, B.F.; Li, W.L.; *Materials Letters*, **2007**, 61, 3374..
- <sup>18</sup> Alfaya A.A.S.; Kubota, L.T.; *Quím. Nova*, **2002**, 25 (5), 835.
- <sup>19</sup> Airoidi, C.; de Farias, R.F.; *Quím. Nova*, **2000**, 23 (4), 496.
- <sup>20</sup> Pavan, F.A.; Dias, S.L.P.; Lima, E.C.; Benvenutti, E.V.; *Dyes and Pigments*, **2008**, 76, 64.
- <sup>21</sup> dos Santos, J.H.Z.; Ban, H.T.; Teranishi, T.; Uozumi, T.; Sano, T.; Soga, K.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2000**, 158(2), 541.
- <sup>22</sup> Kaneko, E.Y.; Pulcinelli, S.H.; da Silva, V.T.; Santilli, C.V.; *Appl. Catal. A : Gen.*, **2002**, 235,71.
- <sup>23</sup> Pavan, F.A.; Leal, S.; Costa, T.M.H.; Benvenutti, E.V; Gushikem, Y.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2002**, 23, 129.

- <sup>24</sup> Hench, L.L.; West, J.K.; *Chem. Rev.*, **1990**, 90, 33.
- <sup>25</sup> Brinker, C.J.; Scherer, G.W.; *Sol - Gel Science – The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*; Academic Press: San Diego, **1990**.
- <sup>26</sup> Corriu, R.J.P.; Leclercq, D.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 1420.
- <sup>27</sup> Pavan, F.A.; Gushikem, Y.; Moro, C.C.; Costa, T.M.H.; Benvenuti, E.V.; *Colloid Polym. Sci.*, **2003**, 281, 173.
- <sup>28</sup> Azolin, D.R.; Moro, C.C.; Costa, T.M.H.; Benvenuti, E.V.; *J. Non-Cryst. Solids*, **2004**, 337, 201.
- <sup>29</sup> Pavan, F.A.; Hoffmann, H.S.; Gushikem, Y.; Costa, T.M.H.; Benvenuti, E.V.; *Mat. Let.*, **2002**, 55, 378.
- <sup>30</sup> Gay, D.S.F.; Gushikem, Y.; Moro, C.C.; Costa, T.M.H.; Benvenuti, E.V.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2005**, 34, 189.
- <sup>31</sup> Pavan, F.A.; Gobbi, S.A.; Moro, C.C.; Costa, T.M.H.; Benvenuti, E.V.; *J. Por. Mat.*, **2002**, 9, 307.
- <sup>32</sup> Cerveau, G.; Corriu, R.J.P.; Framery, E.; *Chem Mater.*, **2001**, 13, 3373
- <sup>33</sup> Brookhart, M.S.; Johnson, L.K.; Killian, C.M.; Arthur, S.D.; Feldman, J.; McCord, E. F.; McLain, S.J.; Kreutzer, K.A.; Bennett, A. M.A.; Coughlin, E.B.; Ittel, S.D.; Parthasarathy, A.; Tempel, D.J.; University of North Carolina at Chapel Hill and E. I. du Pont de Nemours and Company, WO Patent Application 96/23010 - DuPont, **1996**.
- <sup>34</sup> Simon, L.C.; Mauler, R.S.; de Souza, R.F.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1999**, 37, 4656.
- <sup>35</sup> de Souza, C.G.; de Souza, R.F.; Gusmão, K. B.; *Appl. Catal. A: Gen.*, **2007**, 325, 87.
- <sup>36</sup> dos Santos, D, de Souza, R.F.; *Polym. Bull.*, **2008**, 60, 237.
- <sup>37</sup> Helldörfer, M.; Backhaus, J.; Alt, H.G.; *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 351, 34.
- <sup>38</sup> Helldörfer, M.; Backhaus, J.; Milius, W.; Alt, H.G.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, 193, 59.
- <sup>39</sup> Helldörfer, M.; Milius, W.; Alt, H.G.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2003**, 197, 1.
- <sup>40</sup> Zou, H.; Hu, S.; Huanf, H.H; Zhu, F.M; Wu, Q.; *Eur. Polym. J.*, **2007**, 43, 3882.
- <sup>41</sup> Feldman, J.; McLain, S.J.; Parthasarathy, A.; Marshall, W.J.; Calabrese, J.C.; Arthur, S.D.; *Organometallics*, **1997**, 16, 1514.
- <sup>42</sup> Huang, R.B; Koning, C.E.; Chadwick, J.C.; *Macromol.*, **2007**, 40, 3021.
- <sup>43</sup> He, F.A.; Zhang, L.M.; Jiang, H.L.; Chen, L.S.; Wu, Q.; Wang, H.H.; *Composites Science and Technology*, **2007**, 67, 1727.

- <sup>44</sup> Casagrande, A.C.A.; dos Anjos, P.S.; Gambá, D.; Jr. Casagrande, O.L.; dos Santos, J.H.Z.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, 255, 19.
- <sup>45</sup> dos Santos, J.H.Z.; Gerbase, A.E.; Rodenbusch, K.C.; Pires, G.P.; Martinelli, M.; Bichinho, K.M.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, 184, 167.
- <sup>46</sup> Novokshonova, L.A.; Ushakova, T.M.; Krasheninnikov, V.G.; Kovaleva, N.Y.; Ladygina, T.A.; Lysova, M.V.; Leipunskii, I.O.; Zhigach, A.N.; Kuskov, M.L.; *Kinec. and Catal.*, **2006**, 47(2), 251.
- <sup>47</sup> Li, Y.G.; Pan, L.; Zheng, Z.J.; Li, Y.S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2008**, 287, 57.
- <sup>48</sup> Xue, X.; Yang, X.; Xiao, Y.; Zhang, Q.; Wang, H.; *Polymer*, **2004**, 45, 2877.
- <sup>49</sup> Severn, J.R.; Chadwick, J.C.; Castelli, V.V.A.; *Macromol.*, **2004**, 37, 6258.
- <sup>50</sup> Teixeira, S.; Dallmann, K.; Schuchardt, U.; Buffon, R.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, 182, 167.
- <sup>51</sup> dos Santos, J.H.Z.; Uozumi, T.; Teranishi, T.; Sano, T.; Soga, K.; *Polymer*, **2001**, 42, 4517.
- <sup>52</sup> Hathaway, B.J.; Holah, D.G.; *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2400.
- <sup>53</sup> Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309.
- <sup>54</sup> Barret, E.P.; Joyner, L.G.; Halenda, P.P.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 373.
- <sup>55</sup> Foschiera, J.L.; Pizzolato, T.M.; Benvenutti, E.V.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2001**, 12, 159.
- <sup>56</sup> Hüsing, N.; Schubert, U.; Mezei, R.; Fratzl, P.; Riegel, B.; Kiefer, W.; Kohler, D.; Mader, W.; *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 451.
- <sup>57</sup> Kim, K.; Kang, S.J.; Choi, S.K.; Min, Y.H.; Yoon, C.S.; *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 779.
- <sup>58</sup> Hiratsuka, R.S.; Santilli, C.V.; Pulcinelli, S.H.; *Química Nova*, **1995**, 18(2), 171.
- <sup>59</sup> Figueiredo, J.L.; Ribeiro, F.R.; *Catálise Heterogênea*; Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, **1987**, p 97.