

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

**Estudo da influência do ambiente químico e textural do suporte
sobre as propriedades catalíticas dos sistemas híbridos
Ni(MeCN)₆(BF₄)₂ / SiO₂, [Si,Al]-MCM-41 ou [Si]-MCM-41 na reação de
oligomerização de eteno e propeno**

**Doutoranda Larissa Ribeiro Rodrigues
Orientadora Prof^a. Dr^a. Michèle Oberson deSouza**

Tese de Doutorado

Julho de 2010

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

LARISSA RIBEIRO RODRIGUES

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO AMBIENTE QUÍMICO E
TEXTURAL DO SUPORTE SOBRE AS PROPRIEDADES
CATALÍTICAS DOS SISTEMAS HÍBRIDOS
Ni(MeCN)₆(BF₄)₂ / SiO₂, [Si,Al]-MCM-41 OU [Si]-MCM-41 NA
REAÇÃO DE OLIGOMERIZAÇÃO DE ETENO E PROPENO**

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

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

Porto Alegre, julho de 2010.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre setembro de 2006 e julho de 2010, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Michèle Oberson de Souza. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Profa. Dra. Sibebe Berenice Castellã Pergher Profa. Dra. Sandra Mara Oliveira Einloft

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos Profa. Dr^a. Kátia Bernardo Gusmão

Profa. Dra. Michèle Oberson de Souza - Orientadora

Doutoranda Larissa Ribeiro Rodrigues

*Conhece-te a ti mesmo e conhecerás a Deus
e ao Universo.*

Frase escrita no oráculo de Delfos

Dedico essa tese a minha
família, mãe, tios e tias.

Ao meu pai e avó, onde quer
que eles estejam.

Aquele que acreditou em mim
no momento mais crítico.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, pois sem ele nada é possível.

À minha família, Clary e Neusa, pois sem seu amparo, eu com certeza teria desistido.

Aos meus tios e tias por nunca duvidarem da minha capacidade.

Ao meu pai e minha avó que sempre me apoiaram e estiveram ao meu lado enquanto Deus permitiu.

A banca examinadora, pois sem seu apoio e dedicação na leitura desse trabalho, o enriquecimento deste estaria comprometido.

Aos meus amigos, pelos momentos difíceis, nos quais eu estive ausente para transformar esse sonho em realidade.

A CAPES e ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Ao Laboratório de Reatividade e Catálise, onde os experimentos foram realizados.

Ao Laboratório de Peneiras Moleculares (IQ-UNICAMP), na pessoa da Prof^a. Dr^a. Heloise Pastore, que forneceu as amostras MCM-41, que me acolheu no seu Laboratório e como colaboradora para a redação dos artigos.

Ao Doutor Régis Gauvin e sua equipe (*Unité de Catalyse et de Chimie du Solide - Université des Sciences et Technologies de Lille 1 – France*) pela realização dos experimentos de XPS e pelas valiosas contribuições para a redação dos artigos.

Ao centro de Microscopia Eletrônica pelas análises de MEV.

RESUMO

Este trabalho trata do estudo das reações de oligomerização de eteno e propeno catalisada pelo complexo $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ imobilizado por adsorção seletiva nos suportes inorgânicos [Si]-MCM-41, [Al]-MCM-41 e SiO_2 associados aos agentes alquilantes AlEt_3 (oligomerização de eteno) e $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ (oligomerização de propeno). Os sistemas suportados são avaliados em suspensão de diclorometano e clorobenzeno em um reator semicontínuo com alimentação à pressão constante de eteno ou propeno.

A caracterização por a DRIFT e XPS dos sistemas suportados em [Si] - MCM-41 e [Si, Al] - MCM-41 demonstra a presença de espécies ativas diferentes e mostra que a esfera da coordenação de níquel é modificada pela natureza do suporte. As análises de TEM e XRD demonstram que a organização dos poros dos sistemas MCM-41 é mantida após a imobilização do complexo. A análise da adsorção do N_2 demonstra que a imobilização do complexo ocorre dentro dos poros dos sistemas suportados em MCM-41 e SiO_2 . Os resultados que referem os testes catalíticos demonstram que estes novos sistemas são ativos na dimerização e na trimerização do eteno e do propeno.

A concentração dos agentes de alquilação revela ser um parâmetro muito sensível em relação à produção seletiva de 1-buteno e à atividade das reações de oligomerização do propeno. São apresentados, para a comparação, resultados das experiências conduzidas em fase homogênea com o mesmo complexo e o mesmo agente de alquilação. Diferenças significativas são observadas em termos de atividade catalítica e de seletividade em relação à variação da proporção relativa agente de alquilação / complexo de níquel (Al/Ni). A reação de oligomerização de eteno com o complexo imobilizado, em nossas condições reacionais, conduz à produção de 1-buteno com a seletividade de 84% para o sistema Ni- [Al] - MCM-41, 75% para os sistemas Ni- SiO_2 , quando em condições similares e em meio homogêneo a seletividade em 1-buteno é 67%. Para as reações com o propeno é observada uma grande variação dos produtos principais obtidos dependendo da natureza da vizinhança do complexo de níquel: para o sistema Ni- SiO_2 -180, Ni- [Si] - MCM-41 e em meio homogêneo, nas mesmas condições, os produtos principais são respectivamente, *trans*-4-metil-2-penteno, *cis*-4-metil-2-penteno e 2 - metil-2-penteno. O sistema homogêneo é o mais ativo e isomerizante e produz preferencialmente dímeros lineares enquanto o sistema Ni- [Si] - MCM-41 é o mais capaz de produzir dímeros ramificados (14% 2.3 dimetil-1-buteno).

ABSTRACT

This manuscript presents the study of oligomerization reaction of ethene and propene catalyzed by the immobilized $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ complex into the inorganic supports [Si]-MCM-41, [Al]-MCM-41 and SiO_2 , associated with the alkylation agents AlEt_3 (ethene oligomerization) and $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ (propene oligomerization). The supported systems were evaluated in slurry using dichloromethane and chlorobenzene as solvents in a semicontinuous reactor kept under constant pressure of ethene or propene.

DRIFT and XPS characterizations of the supported systems using [Si]-MCM-41 and [Si,Al]-MCM-41 provided evidences of the presence of different active species and have shown that the coordination sphere of the nickel is modified by the support nature. TEM e XRD analyses indicated that the organization of the pores of MCM-41 is not modified after the immobilization of the complex. N_2 adsorption analyses demonstrated that the immobilization of the complex takes place within the pores of the supports MCM-41 and SiO_2 . The catalytic tests have shown that these new systems are active in ethene and propene dimerization and trimerization. The concentration of alkylation agents affects the selective production of 1-butene and catalyst activity in propene oligomerization reactions. Experiments carried out with the same complex and the same alkylation agent in a homogeneous system were also investigated. Significant differences are observed in term of catalytic activity, selectivity and sensitivity regarding alkylation agent/ nickel complex (Al/Ni) ratio. The ethene oligomerization reaction performed with the immobilized complex led to the production of 1-butene with the selectivity of 84% for the Ni-[Al]-MCM-41 system and of 75% for the Ni- SiO_2 systems, while in similar conditions, for homogeneous reactions, the selectivity in butene-1 is 67%. For propene reactions, no great variation of the main products are observed when Ni- SiO_2 -180, Ni-[Si]-MCM-41 and homogeneous systems are compared: for same experimental conditions, the main products are respectively, *trans*-4-methyl-2-pentene, *cis*-4-methyl-2-pentene and 2-methyl-2-pentene. The homogeneous system is the most active and isomerizing and presents the trend to produce linear dimers while the system Ni-[Si]-MCM-41 is more able to product branched products (14% 2,3-dimethyl-1-butene).

Sumário

1 - INTRODUÇÃO.....	3
2 - OBJETIVO.....	4
3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 - Importância industrial do eteno e seus derivados.....	5
3.2 - Importância industrial do propeno e seus derivados.....	6
3.3 - Sistemas catalíticos homogêneos de oligomerização de olefinas leves.....	6
3.3.1 - Sistema Ziegler Natta	6
3.3.2 - Processos Industriais.....	7
3.3.2.1 – Processo Alfen.....	7
3.3.2.2 - Processo Alfabutol.....	8
3.3.2.3 - Processo SHOP	9
3.3.2.4 - Processo Dimersol.....	12
3.3.2.5 - Comparativo dos principais processos.....	13
3.3.2.6 - Demais Processos Industriais de Oligomerização de Olefinas em meio homogêneo.....	15
3.3.2 - Processos não industriais	16
3.3.2.1 - Catalisadores homogêneos para oligomerização de eteno.....	16
3.3.2.1.1 - Catalisadores Metalocênicos	17
3.3.2.1.2 - Catalisadores Níquel-Diimina	18
3.3.2.1.3 - Sistemas recentes de oligomerização de eteno em meio homogêneo.....	22
3.3.2.1.4 - Atuais sistemas de oligomerização de eteno em meio homogêneo com complexos de níquel	26
3.3.2.2 - Catalisadores homogêneos para oligomerização de propeno	28
3.3.2.2.1 - Atuais sistemas de oligomerização de propeno em meio homogêneo.....	34

3.3.2.2.2 - <i>Atuais sistemas de oligomerização de eteno em meio homogêneo com complexos de níquel</i>	36
3.4 - Sistemas catalíticos heterogêneos de oligomerização de olefinas leves	37
3.4.1 - Processos Industriais	37
3.4.1.2 - <i>Processo com tecnologia disponível</i>	38
3.4.1.2.1 - <i>Catalisador imobilizado em Líquidos Iônicos</i>	38
3.4.1.2.2 - <i>Processo Difasol</i>	40
3.4.2 - Sistemas heterogêneos clássicos não industriais	43
3.4.2.1 - <i>Outros sistemas de oligomerização com sistemas heterogêneos</i>	44
3.4.2.1.1 - <i>Natureza dos Suportes</i>	44
3.4.2.1.2 - <i>Interface partícula suportada – suporte</i>	50
3.5 - Sistemas catalíticos heterogeneizados: sistemas híbridos	51
3.6 - Sistemas catalíticos estudados	53
3.6.1 - O precursor catalítico $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$	53
3.6.2 - Suportes empregados no presente estudo	55
3.6.2.1 - <i>Sílica pirogênica</i>	56
3.6.2.2 - <i>MCM-41</i>	58
4 - PARTE EXPERIMENTAL	60
4.1 - Síntese do Precursor Catalítico	60
4.1.1 - Síntese do complexo $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$	60
4.1.2 - Tratamento dos suportes MCM-41 e SiO_2	61
4.1.3 - Imobilização do complexo $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ nos suportes SiO_2, [Si,Al]-MCM-41 e [Si]-MCM-41	61
4.2. - Equipamentos e Condições de Análise	62
4.2.1 - Absorção Atômica em Chama	62
4.2.2 - Espectroscopia do Ultravioleta-Visível (DRS)	62
4.2.3 - Espectroscopia vibracional no Infravermelho (DRIFTS)	62
4.2.4 - Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)	63

4.2.5 - <i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	63
4.2.6 - <i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)</i>	63
4.2.7 - <i>Difração de Raios-X (XRD)</i>	64
4.2.8 - <i>Análise via métodos de adsorção de N₂</i>	64
4.2.9 - <i>Cromatografia em fase gasosa (GC)</i>	64
4.3 - <i>Testes das Reações de Oligomerização</i>	65
4.3.1 - <i>Reações em meio Homogêneo</i>	65
4.3.1.1 - <i>Oligomerização de eteno em meio homogêneo</i>	65
4.3.1.2 - <i>Oligomerização de propeno em meio homogêneo</i>	66
4.3.2 - <i>Reações Heterogêneas do complexo suportado em MCM-41 e SiO₂</i>	66
4.3.2.1 - <i>Oligomerização de eteno em meio heterogêneo</i>	66
4.3.2.2 - <i>Oligomerização de propeno em meio heterogêneo</i>	67
4.4 - <i>Cálculos dos parâmetros de p e q</i>	67
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
5.1 - <i>Caracterização do complexo Ni(MeCN)₆(BF₄)₂ no estado sólido</i>	69
5.1.1 - <i>Análise qualitativa por espectroscopia no Ultravioleta-visível</i>	69
5.1.2 - <i>Análise qualitativa por espectroscopia vibracional no Infravermelho (DRIFTS)</i>	70
5.1.3 - <i>Análise qualitativa por análise termogravimétrica (TGA e DTG)</i>	72
5.2 - <i>Caracterização dos sistemas suportados no estado sólido</i>	73
5.2.1 - <i>Determinação da concentração de Ni suportado por Absorção Atômica em Chama</i>	73
5.2.2 - <i>Caracterização textural [TEM e XRD] e Adsorção de N₂</i>	75
5.3 - <i>Caracterização das interações entre o complexo Ni(MeCN)₆(BF₄)₂ e os suportes MCM-41 e SiO₂</i>	78
5.3.1 - <i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	78
5.3.2 - <i>Espectroscopia Vibracional dos sistemas Ni-SiO₂ e Ni-MCM-41</i>	80
5.3.3 - <i>Análise via espectroscopia eletrônica (Ultravioleta-visível) dos sistemas Ni-SiO₂ e Ni-MCM-41</i>	86
5.3.4 - <i>Análise por Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)</i>	89

5.4 - Avaliação das propriedades catalíticas	91
5.4.1 - Reações de oligomerização de eteno.....	91
5.4.1.1 - Reação de oligomerização de eteno com sistemas híbridos	92
5.4.1.1.1 - Experimentos catalíticos de oligomerização de eteno dos sistemas Ni-SiO ₂	92
5.4.1.1.2 - Experimentos catalíticos de oligomerização de eteno empregando os sistemas Ni-MCM-41	94
5.4.1.2 - Comparação dos resultados catalíticos da oligomerização de eteno nos diferentes sistemas híbridos	98
5.4.2 - Experimentos catalíticos de oligomerização de propeno	99
5.4.2.1 - Experimentos catalíticos de oligomerização de propeno em fase homogênea	100
5.4.2.2 - Reação de oligomerização de propeno catalisada por sistemas híbridos	101
5.4.2.2.1 - Reação de oligomerização de propeno catalisada por Ni-SiO ₂ -180... ..	101
5.4.2.2.2 - Reação de oligomerização de propeno catalisada por Ni-[Si]-MCM-41	102
5.4.2.3 - Comparação das propriedades catalíticas dos diversos sistemas para a reação de oligomerização de propeno	103
6 - CONCLUSÃO.....	111
7 - ANEXOS	114
8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	116

Sumário de Ilustrações e tabelas

Figura 1: Esquema do mecanismo da primeira etapa do processo ALFEN	8
Figura 2: Esquema do mecanismo da segunda etapa do processo ALFEN.....	8
Figura 3: Reação do Processo Alfabutol.....	9
Figura 4: Diagrama de fluxos para o processo Alfabutol	9
Figura 5: Produtos obtidos pelo Processo SHOP	10
Figura 6: Exemplo de distribuição Schulz-Flory	10
Figura 7: Bloco esquemático do Processo SHOP	11
Figura 8: Reações de isomerização e metátese do processo SHOP	11
Figura 9: Mecanismo da oligomerização de eteno no processo SHOP	12
Figura 10: Diagrama de fluxos para obtenção de hexenos pelo processo Dimersol.....	13
Figura 11: Catalisador desenvolvido pelo grupo Dupont para oligomerização de eteno.....	15
Figura 12: Catalisadores Amoco para a obtenção de 1-hexeno	15
Figura 13: Mecanismo da trimerização do eteno utilizando um sal de cromo	16
Figura 14: Exemplo de metallocenos	17
Figura 15: Catalisadores titanocênicos com diferentes ligantes	17
Figura 16: Catalisadores desenvolvidos por Brookhart.....	19
Figura 17: Complexos com ligantes fenantrolina.....	19
Figura 18: Complexos 2-imino-1,10-fenantrolina modificados.....	21
Figura 19: Complexos Pd-piridina	22
Figura 20: Catalisadores bidentados de cobalto.....	23
Figura 21: Catalisadores de Ni e Pd usados em reações de oligomerização de eteno.....	24
Figura 22: Catalisadores de Ni e Co usados em reações de oligomerização de eteno	25
Figura 23: Catalisadores de Ni-benzamidina usados em reações de oligomerização de eteno	26
Figura 24: Catalisadores Ni-oxima utilizados em reações de oligomerização de eteno	27
Figura 25: (a) Mecanismo das reações de dimerização e isomerização do propeno; (b) nomenclatura adotada	29
Figura 26: Catalisadores metallocênicos usados em reações de oligomerização de propeno .	30
Figura 27: Complexos níquel-fosfina utilizados em reações de oligomerização de propeno.	32
Figura 28: Complexos de cobalto utilizados em reações de oligomerização de propeno	34
Figura 29: Complexos de cobalto e níquel utilizados em reações de oligomerização de propeno.....	35
Figura 30: Catalisadores de níquel- oxazolina modificados utilizados nas reações de oligomerização de propeno	37

Figura 31: Principais cátions que compõem a estrutura de líquidos iônicos	38
Figura 32: Síntese do líquido iônico utilizado no processo Difasol.....	41
Figura 33: Esquema do processo Difasol	42
Figura 34: Análise de TPD utilizada para avaliar a acidez de sistemas Ni-Y	45
Figura 35: Mecanismo de reação de oligomerização de eteno em meio heterogêneo.	46
Figura 36: Variação da seletividade de 1-buteno em sistemas Ni-Y.....	46
Figura 37: Comparação das análises de adsorção de N ₂ para os sólidos NiMCM-22 e NiMCM-41	47
Figura 38: Conversão de olefinas pelos sistema (a) NiSA-I e (b) NiSA-II	48
Figura 39: Produtos obtidos nos processos de oligomerização catalisados pelo sistema NiSA-II (a) de eteno (b) de propeno	49
Figura 40: Tipos de óxidos formados na estrutura do suporte	51
Figura 41: Complexo imino-piridinium –ferro	52
Figura 42: Distribuição de oligômeros e atividade dos sistemas heterogeneizados formados por complexos bis (imino)(piridino)ferro (II)	53
Figura 43: Estrutura do complexo bis-(tetrafluoroborato) de hexaquis (acetonitrila) níquel(II)	54
Figura 44: Síntese de sílica Aerosil	56
Figura 45: Distribuição do diâmetro de partícula de diferentes sólidos da família Aerosil® .	57
Figura 46: Grupos presentes na superfície das sílicas pirogênicas	57
Figura 47: Estrutura de um suporte mesoporoso MCM-41.	58
Figura 48: Síntese de MCM-41	59
Figura 49: Esquema da bancada de reação de oligomerização de eteno	65
Figura 50: Mecanismo das reações de dimerização e isomerização do propeno.....	67
Figura 51: Espectro eletrônico no UV-vis do complexo Ni(MeCN) ₆ (BF ₄) ₂ na forma sólida	70
Figura 52: Espectro vibracional de infravermelho do solvente acetonitrila	71
Figura 53: Espectro de DRIFTS do complexo Ni(MeCN) ₆ (BF ₄) ₂	72
Figura 54: Análises termogravimétrica e termogravimétrica diferencial do complexo Ni(MeCN) ₆ (BF ₄) ₂	73
Figura 55: Variação da concentração mássica de níquel em função da temperatura de ativação da sílica Aerosil 300®	74
Figura 56: Comparação das análises de XRD das amostras a) Ni-[Si,Al]-MCM-41e b) Ni-[Si]-MCM-41	76
Figura 57: Imagens de TEM de a) Ni-[Si,Al]-MCM-41 e b) Ni-[Si]-MCM-41	77
Figura 58: Comparação dos termogramas de a) Ni-SiO ₂ -180 b) Ni-SiO ₂ -750 e c) Ni-[Si,Al]-MCM-41.....	79
Figura 59: Espectros de infravermelho (DRIFTS) de a) Ni(MeCN) ₆ (BF ₄) ₂ e b) Ni-SiO ₂ -180	81

Figura 60: Ampliação de um espectro de Aerosil desidratada a 473K, na região de estiramento das ligações OH	82
Figura 61: Espectros de infravermelho (DRIFTS) ampliado na região de estiramento da ligação C≡N de: a) Ni(MeCN) ₆ (BF ₄) ₂ ; b) Ni-SiO ₂ -180 ; e c) MeCN- SiO ₂ -180.....	83
Figura 62: Espectros de DRIFTS de (a) Ni(MeCN) ₆ (BF ₄) ₂ , (b) Ni-[Si,Al]-MCM-41 e (c) Ni-[Si]-MCM-41.....	84
Figura 63: Espectro de uma zeólita modernita com alumínio na estrutura	85
Figura 64: Espectros de IV-DRIFTS na região de 2100 cm ⁻¹ a 2600 cm ⁻¹ de (a) Ni(MeCN) ₆ (BF ₄) ₂ , (b) Ni-[Si,Al]-MCM-41 e (c)Ni-[Si]-MCM-41	85
Figura 65: Espectro no ultravioleta visível de SiO ₂ -180, SiO ₂ -270 e SiO ₂ -750.....	86
Figura 66: Espectro no ultravioleta visível de Ni-SiO ₂ -180, Ni-SiO ₂ -270, e Ni-SiO ₂ -750....	87
Figura 67: Espectro no ultravioleta visível de Ni(MeCN) ₆ (BF ₄) ₂ , Ni-SiO ₂ -270 e SiO ₂ -750 .	87
Figura 68: Espectros no ultravioleta visível dos suportes [Si,Al]-MCM-41 e [Si]-MCM-41	88
Figura 69: Espectros no UV-vis dos sistemas Ni(MeCN) ₆ (BF ₄) ₂ , Ni-[Si,Al]-MCM-41 e Ni-[Si]-MCM-41.....	89
Figura 70: Espectros de XPS para a)complexo Ni(MeCN) ₆ (BF ₄) ₂ b) Ni-[Si,Al]-MCM-41 e c)Ni-[Si]-MCM-41.....	90
Figura 71: Efeito da temperatura de ativação da sílica dos sistemas NiSiO ₂ -180, NiSiO ₂ -270 e NiSiO ₂ -750 nas propriedades catalíticas na oligomerização do eteno.....	93
Figura 72: Influência da proporção (Al/Ni) para os sistemas Ni-[Si]-MCM-41 e Ni-[Si,Al]-MCM-41sobre a seletividade em 1-buteno e a frequência de rotação para a reação de oligomerização do eteno	95
Figura 73: Mecanismo de dimerização do eteno e isomerização dos oligômeros.	96
Figura 74: Mecanismo de isomerização das reações de oligomerização de eteno.....	97
Figura 75: Comparação dos diferentes sistemas catalíticos híbridos para oligomerização de eteno.....	98
Figura 76: Comparativo da quantidade de 1-buteno obtida pelos sistemas heterogêneos testados. Condições reacionais: T = 40 °C, P = 9,7 atm, 0,08 mmol do complexo, t = 1h, AlEt ₃ , Al/Ni=15	99
Figura 77: Comparativo dos resultados da oligomerização de propeno por diferentes sistemas catalíticos.....	104
Figura 78: Produtos majoritários obtidos pelos sistemas catalíticos de oligomerização de propeno.....	105
Figura 79: Representação das estruturas moleculares do <i>trans</i> 4 metil-penteno-2 (t4M2P) e <i>cis</i> 4 metil-penteno-2 (c4M2P).....	106
Figura 80: Obtenção de 2,3DM1B e 2M2P em função do sistema catalítico usado na reação de oligomerização de propeno.....	107
Figura 81: Rotas das reações de oligomerização de propeno em meio homogêneo e para os sistemas Ni-SiO ₂ -180 e Ni-[Si]-MCM-41	108
Figura 82: Isotermas de adsorção dos sólidos a) SiO ₂ -180 b)SiO ₂ -270 c)SiO ₂ -750 d)Ni-SiO ₂ -180 e)Ni-SiO ₂ -270 f) Ni-SiO ₂ -750	115

Tabela 1: Produtos obtidos a partir do eteno.....	5
Tabela 2: Características dos principais processos industriais de oligomerização de olefinas	14
Tabela 3: Vantagens e desvantagens dos processos industriais de oligomerização de olefinas	14
Tabela 4: Produtos formados por reações de oligomerização por catalisadores metalocênicos	18
Tabela 5: Resultados para as reações de oligomerização de eteno catalisadas pelos complexos M-fenantrolina, M= Fe, Co, Ni	20
Tabela 6: Resultados catalíticos dos sistemas formados por complexos de ferro com ligantes modificados a base de 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina	21
Tabela 7: Resultados catalíticos dos sistemas formados por complexos Pd-piridina.....	22
Tabela 8: Resultados catalíticos dos sistemas formados por complexos de Co bidentados ...	23
Tabela 9: Resultados catalíticos de oligomerização de eteno dos sistemas formados por complexos de Ni, (1) e Pd (2).....	24
Tabela 10: Resultados catalíticos de oligomerização de eteno dos sistemas formados por complexos de Ni e Co.....	25
Tabela 11: Resultados catalíticos de oligomerização de eteno dos sistemas formados por complexos de Ni-benzamidina	26
Tabela 12: Resultados catalíticos de oligomerização de eteno dos sistemas formados por complexos de Ni-oxima	27
Tabela 13: Influência do co-catalisador nos resultados de reação de dimerização de propeno.	31
Tabela 14: Influência da natureza do co-catalisador e dos ligantes do metal nas propriedades catalíticas de diversos complexos de níquel nas reações de oligomerização do propeno	33
Tabela 15: Resultados dos testes catalíticos de oligomerização de propeno por complexos de cobalto.....	35
Tabela 16: Resultados catalíticos de reações de oligomerização de propeno por complexos de cobalto e níquel.....	36
Tabela 17: Pontos de fusão de líquidos iônicos	39
Tabela 18: Resultados de conversão e seletividade do processo Difasol	43
Tabela 19: Resultados catalíticos para oligomerização de eteno por sistemas Ni-MCM.....	48
Tabela 20: Resultados catalíticos de diferentes sistemas híbridos, Ni(4,4-bipiridina)Cl ₂ imobilizados em processo de oligomerização de eteno	52
Tabela 21: Atribuições das bandas de UV-visível obtidas experimentalmente e valores da literatura	69
Tabela 22: Concentração mássica de níquel imobilizado sobre os suportes MCM-41 e SiO ₂ determinada por Absorção Atômica em Chama.....	73
Tabela 23: Resultados das análises de área específica para as amostras contendo sílica.....	77
Tabela 24: Demonstrativo da decomposição das amostras obtidas pelas análises de TGA ...	80

Tabela 25: Dados de XPS obtidos para o complexo Ni(MeCN) ₆ (BF ₄) ₂ e para os sistemas Ni-MCM-41	91
Tabela 26: Resultados da reação de oligomerização de eteno em meio heterogêneo	92
Tabela 27: Resultados catalíticos dos sistemas Ni-MCM-41 nas reações de oligomerização de eteno ^a	94
Tabela 28: Resultado dos testes de oligomerização de propeno em meio homogêneo	100
Tabela 29: Valores de p e q para as reações de oligomerização de propeno em meio homogêneo	101
Tabela 30: Seletividade dos dímeros obtidos pelas reações de oligomerização de propeno do sistema Ni-SiO ₂ -180 para diferentes relações molares Al/Ni	102
Tabela 31: Desempenho catalítico do sistema Ni-[Si]-MCM-41 na oligomerização do propeno.....	103
Tabela 32: Valores de p e q dos sistemas catalíticos de oligomerização de propeno.....	109

Abreviaturas e símbolos

1H: 1-hexeno

2H: 2-hexeno

2M1P: 2-metil-1-penteno

2M2P: 2-metil-2-penteno

2M2Pa: 2-metil-2-penteno obtido pela rota a

2M2Pb: 2-metil-2-penteno obtido pela rota b

2,3DM1B: 2,3-dimetil-1-buteno

2,3DM2B: 2,3-dimetil-2-buteno

3H: 3 hexeno

4M1P: 4-metil-1-penteno

4M2P: 4-metil-2-penteno

[Si]-MCM-41: Mobil composition of Matter No 41 sem alumínio na estrutura

[Si,Al]-MCM-41: Mobil composition of Matter No 41 com alumínio na estrutura (Si/Al=30)

AAS: Absorção Atômica em chama

AlEt₃: Trietilalumínio

BMI: 1-butil-3-metil-imidazólio

c2H: *cis*-2-hexeno

c4M2P: *cis*-4-metil-2-penteno

DEAC: cloreto de dietilalumínio

DIBAL-H: hidreto de diisobutílicaumínio

DMB: dimetil buteno

DRIFTS: Espectroscopia por Refletância Difusa no Infravermelho

DTG: Termogravimetria Diferencial

EASC: sesquecloreto de etilalumínio

GC: Cromatografia Gasosa

HDPE: polietileno linear de alta densidade

HEX: hexeno

IFP: Instituto Francês do Petróleo

Isom: Reação de isomerização

MAO: Metilalumíniooxano

MCM-41: Mobil composition of Matter No 41

MP: metil penteno

Ni-[Si]-MCM-41: complexo $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ suportado em Mobil composition of Matter No 41 sem alumínio na estrutura

Ni-[Si,Al]-MCM-41: complexo $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ suportado em Mobil composition of Matter No 41 com alumínio na estrutura (Si/Al=30)

Ni-MCM-41: complexo $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ suportado em Mobil composition of Matter No 41

Ni-SiO₂-180: complexo $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ suportado em sílica Aerosil[®]

Ni-SiO₂-180: complexo $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ suportado em sílica Aerosil[®] ativada a 180°C

Ni-SiO₂-270: complexo $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ suportado em sílica Aerosil[®] ativada a 270°C

Ni-SiO₂-750: complexo $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ suportado em sílica Aerosil[®] ativada a 750°C

PVC: cloreto de polivinila

SHOP: Shell Higher Olefin Process

SILC: catalisador suportado em liquido iônico

SILP: fase líquida iônica suportada

SiO₂-180: sílica Aerosil[®] ativada a 180°C

SiO₂-270: sílica Aerosil[®] ativada a 270°C

SiO₂-750: sílica Aerosil[®] ativada a 750°C

SPA: ácido fosfórico sólido

t2H: *trans*-2-hexeno

t4M2P: *trans*-4-metil-2-penteno

TEA: trietilalumínio

TEM: Microscopia Eletrônica de Transmissão

TGA: Análise termogravimétrica

UV-vis: Espectroscopia no Ultravioleta Visível

XPS: Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-x

XRD: Raios-X de Difração

1 - INTRODUÇÃO

A obtenção seletiva de olefinas superiores está limitada, industrialmente, a reações de oligomerização de olefinas leves. Essas reações são largamente empregadas em processos industriais, como será descrito na parte da revisão bibliográfica, sendo que elas envolvem sistemas catalíticos homogêneos.

Em relação a estas reações dois desafios permanecem atuais: obter sistemas catalíticos heterogêneos e minimizar as reações paralelas de isomerização que comprometem a obtenção de α -olefinas.

Em catálise homogênea, tanto a reação de oligomerização quanto a reação de isomerização são afetadas por fatores eletrônicos (densidade eletrônica do metal), e por fatores estéreos (impedimento espacial na esfera de coordenação do metal). Em catálise heterogênea, e em particular no caso dos catalisadores imobilizados em sólidos mesoporosos, este último fator deve ser considerado de maneira ampla: não somente a primeira esfera de coordenação, ou seja, os ligantes ligados ao metal têm um papel importante, mas igualmente a segunda esfera de coordenação, proveniente da estrutura na qual se encontram os complexos formados, exerce uma influência preponderante. Portanto, para um catalisador imobilizado dentro dos canais de um material mesoporoso, como o da família das MCM-41 (Mobil Composition of Matter N^o 41), o tamanho dos poros pode ter um impacto considerável sobre a seletividade do sistema catalítico, devido às interações secundárias entre as espécies ativas e a matriz inorgânica.

A natureza da interação entre o centro metálico e os sítios de ancoramento (interações covalentes eletrostáticas) também podem ter grande influencia. O conjunto dessas caracterizações deverá permitir uma melhor compreensão da relação entre natureza das espécies ativas e seletividade em olefinas particulares.

2 - OBJETIVO

No contexto do estado atual do conhecimento no campo da oligomerização de olefinas o presente trabalho se propõe a:

- (i) sintetizar e caracterizar as espécies catalíticas suportas através do *grafting* do complexo $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ sobre suportes cristalinos ou amorfos, mesoporosos ou microporosos.
- (ii) estudar as aplicações destes materiais como catalisadores, na presença de um co-catalisador adequado, na reação de oligomerização do eteno e do propeno.

Os suportes avaliados são a sílica pirogênica Aerosil 300 ativada a 180, 270 e 750 °C e os materiais mesoporosos da família da MCM-41, a base de silício [Si]-MCM-41 e silício e alumínio [Si,Al]-MCM-41 (com a relação Si/Al igual a 30) ativados a 400 °C .

Para os sistemas híbridos assim obtidos, $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2/\text{SiO}_2$; [Si,Al]-MCM-41 ou [Si]-MCM-41, será avaliada a influência do ambiente químico e textural do suporte sobre a natureza dos oligômeros formados em termo de presença de ramificações e localização da dupla ligação.

Os estudos conduzidos com o propeno, molécula dissimétrica, deverão identificar os caminhos reacionais privilegiados para a formação dos dímeros.

Tendo em vista que o complexo $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ catalisa a dimerização, mas igualmente as reações de isomerização de olefinas como reação secundária, estudos mecanísticos deverão identificar os sistemas que permitem diminuir a ocorrência da isomerização.

Dessa forma serão identificados os parâmetros do ambiente químico e textural do suporte favoráveis para a reação de dimerização e de isomerização.

3 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - Importância industrial do eteno e seus derivados

O eteno é a olefina mais utilizada pela indústria química, pois a partir dele é possível a obtenção de uma variada gama de derivados. Essa preferência pelo uso desse alceno está associada a suas propriedades inerentes e também aliada a fatores técnicos e econômicos dentre os quais se pode citar [1]:

- Sua estrutura simples com alta reatividade;
- Relativamente barato em comparação com as outras olefinas;
- Suas reações com outros compostos geram menos subprodutos;
- Produzido facilmente a partir de hidrocarbonetos através de reações de craqueamento catalítico.

A partir do eteno podem ser obtidos produtos com propriedades e aplicações variadas. Os principais estão citados na tabela abaixo [2]:

Tabela 1: Produtos obtidos a partir do eteno.

Nº de C da cadeia	Produto	Aplicação
C ₄	Polibutileno	Polímero
C ₆₋₈	Olefinas	Co-monômeros em polimerização
C ₆₋₁₀	Alcoóis	Síntese de PVC (após hidroformilação)
C ₈₋₁₀	Olefinas	Óleos lubrificantes
C ₁₀₋₁₄	Alcoóis	Detergentes (após hidroformilação)
C ₁₄₋₁₆	Sulfatos e sulfonatos	Detergentes

Dentre as inúmeras aplicações do eteno destacam-se os processos de formação de olefinas a partir de reações catalíticas de oligomerização de eteno. Considerando a aplicabilidade desses produtos formados, inúmeros trabalhos de nível laboratorial vem sendo desenvolvidos na intenção de criar novas formas de obtenção de α -olefinas a partir do eteno de maneira mais barata.

3.2 - Importância industrial do propeno e seus derivados

O propeno é a segunda olefina mais produzida no mundo, perdendo apenas para o eteno. O propeno é obtido através do craqueamento catalítico de frações superiores do petróleo que contenham quantidades negligenciáveis de eteno, mas que em contrapartida são ricas nessa olefina [3].

Esse interesse industrial é relacionado ao uso do propeno na síntese de produtos com importância comercial como o polipropileno, a acrilonitrila, o cumeno, os fenóis, a acetona, alcoóis e butiraldeído [4].

Outros produtos de valor agregado que são gerados a partir do propeno são os hexenos e os nonenos obtidos por meio de reações de oligomerização. Os hexenos são utilizados como aditivos para aumentar a octanagem da gasolina [5]; os nonenos possibilitam a obtenção do nonanol que é utilizado na síntese de plastificantes [3]. A oligomerização do propeno, da mesma forma que a oligomerização do eteno, é de interesse industrial, de maneira que inúmeros trabalhos nos desenvolvimentos desses sistemas vem sendo desenvolvidos.

3.3 - Sistemas catalíticos homogêneos de oligomerização de olefinas leves

3.3.1 - Sistema Ziegler Natta

Em junho de 1953, o grupo de Karl Ziegler sintetizou pela primeira vez polietileno linear de alta densidade (HDPE). O grande avanço nesses processos catalíticos deveu-se ao uso de catalisadores de cromo com pressões moderadas de eteno (100°C 100bar). Meses depois, estudos com catalisadores de titânio geraram quantidades de HDPE ainda maiores, ainda que os experimentos tivessem sido feitos em condições mais brandas de temperatura e pressão [6]. A técnica utilizada por Ziegler para a realização de sua descoberta foi a preparação *in situ* de um catalisador através da redução de um sal de metal de transição (TiCl₄) com um composto alquil-alumínio [7].

Simultaneamente, Giulio Natta utilizou um sistema semelhante em reações catalíticas estereosseletivas de polimerização de propeno, obtendo polipropileno isotático [8].

Os catalisadores utilizados na década de 50 e formados *in situ* pela presença de um sal de metal de transição e um composto alquil-alumínio ficaram conhecidos como catalisadores Ziegler-Natta [9].

Posteriormente, na década de 70 surgiu a segunda geração de catalisadores Ziegler-Natta. O principal aprimoramento foi o aumento da área específica do sistema catalítico, uma vez que o sal $TiCl_3$ passou a ser cristalizado juntamente com o $TiCl_4$ [9].

A terceira geração desses catalisadores surgiu nos anos 80, com a utilização de cristais de $MgCl_2$ suportados em $TiCl_3$, que foram colocados na presença de uma base de Lewis (dimetil ftalato). O sistema assim formado era então colocado na presença de Al_2Et_3 para formar a espécie cataliticamente ativa. O complexo suportado $TiCl_3-MgCl_2$ era formado a partir da ligação do $TiCl_3$ com o suporte $MgCl_2$ que ocorria através da ligação entre os íons cloreto e os sítios do titânio, previamente modificados pela adição da base de Lewis [9].

Além desse sistema estudado ao nível de bancada, foram criadas plantas industriais que possibilitaram a produção de olefinas em grandes quantidades. Da mesma maneira que os sistemas de laboratório, esses processos sofreram aperfeiçoamentos no decorrer de sua utilização [9].

3.3.2 - Processos Industriais

A nível industrial, os principais processos que empregam oligomerização de olefinas são o processo alfen [10], o processo alfabutol [11], o processo SHOP [12], e o processo dimersol [13]. Os três primeiros exemplos compreendem processos de oligomerização de eteno, enquanto que a partir do último é possível oligomerizar propeno.

3.3.2.1 – Processo Alfen

O processo ALFEN [10] foi desenvolvido a partir do sistema Ziegler. A principal diferença entre esse sistema e o processo ALFEN é que no sistema Ziegler o alquil-alumínio era utilizado como co-catalisador, enquanto no ALFEN ele era o precursor catalítico. Nesse processo o crescimento da cadeia era controlado através do controle do fluxo de eteno, que era posto em contato com o catalisador. O processo se desenvolvia em duas etapas.

Na primeira etapa, que era a etapa da construção da cadeia carbônica, as temperaturas variavam de 90°C a 120°C a 100 bar de pressão. O eteno, na presença do trietilalumínio, levava ao crescimento da cadeia, segundo a Figura 1.

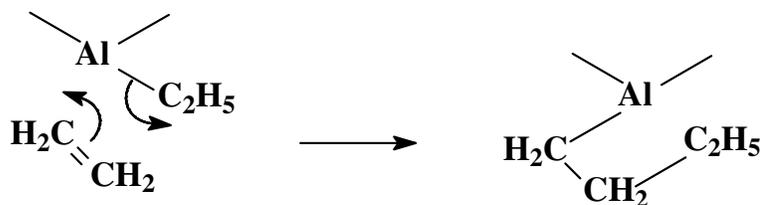


Figura 1: Esquema do mecanismo da primeira etapa do processo ALFEN [10].

A segunda etapa compreende a eliminação da olefina e regeneração da espécie cataliticamente ativa. Apesar da temperatura ter aumentado (200-300°C), as condições não eram muito mais drásticas, pois a pressão caía a metade (50 bar). A segunda etapa do processo ALFEN está representada na Figura 2.

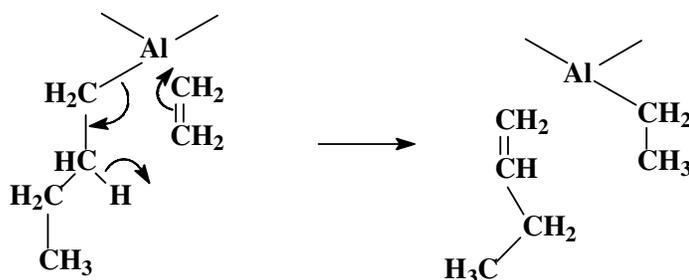


Figura 2: Esquema do mecanismo da segunda etapa do processo ALFEN [10].

Os produtos gerados pelo processo são α -olefinas com número par de átomos de carbono na faixa C₄-C₃₀. Essas olefinas são obtidas com alto grau de pureza, pois não ocorre isomerização no processo [14].

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

3.3.2.2 - Processo Alfabutol

Esse processo desenvolvido pelo Instituto Francês do Petróleo na década de 80 produz 1-buteno a partir da oligomerização de eteno. Esse processo industrial utiliza um sistema formado por complexos de titânio que produzem 1-buteno seletivamente através de um mecanismo concertado [1]. Atualmente, estima-se que 25% de 1-buteno produzido no mundo é consumido por plantas do processo Alfabutol [15]. A Figura 3 demonstra a maneira como o 1-buteno pode ser obtido:

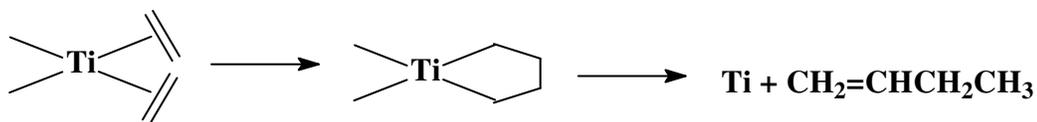


Figura 3: Reação do Processo Alfabutol.

Algumas das vantagens do processo Alfabutol é que o mesmo opera a baixas pressões (22-27 atm) e baixas temperaturas (50-55°C). Através do esquema demonstrado na Figura 4, percebe-se que o processo inclui quatro seções: o reator, a injeção do co-catalisador, a remoção do catalisador e a destilação [16].

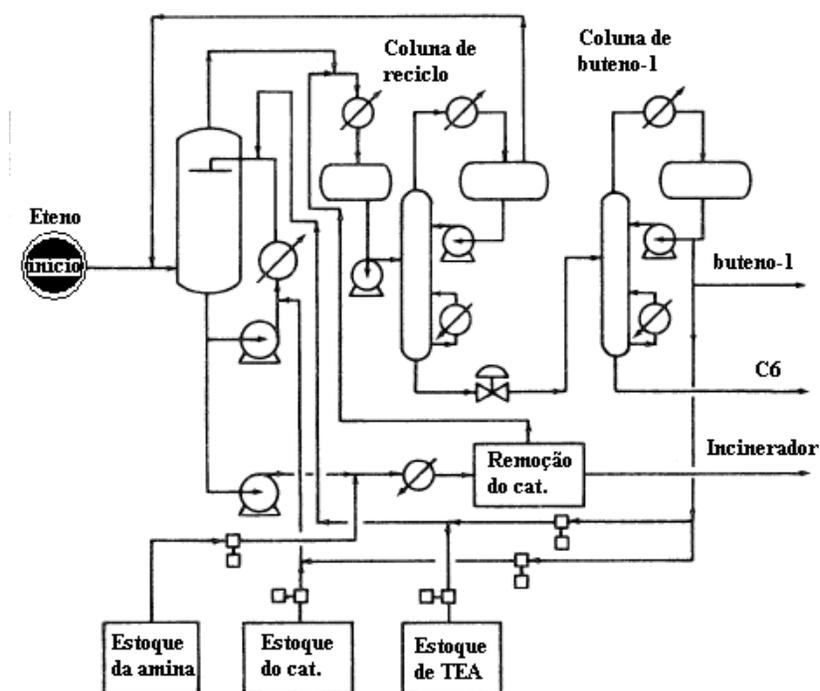


Figura 4: Diagrama de fluxos para o processo Alfabutol [16].

A injeção de amina nesse processo tem por objetivo desativar a espécie ativa, que posteriormente será removida e incinerada.

3.3.2.3 - Processo SHOP

O Shell Higher Olefine Process (SHOP) obtém olefinas de cadeia longa a partir do eteno. Esse processo representou um grande avanço para indústria química considerando que antes da sua introdução as olefinas eram geradas a partir da pirólise de ceras a 500 °C (Processo Chevron) ou por oligomerização de eteno com trietil-alumínio

(Processo Gulf). Em ambos os processos as olefinas obtidas não correspondiam às necessidades do mercado [17].

O Shell Higher Olefine Process (SHOP) utiliza como catalisadores complexos de Co, Ti e Ni para produzir olefinas de cadeia mais longa através de processos de oligomerização.

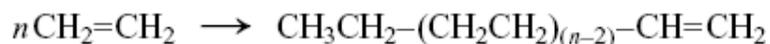


Figura 5: Produtos obtidos pelo Processo SHOP [17].

Nesse processo a distribuição dos produtos de acordo com o número de átomos de carbono da cadeia segue uma distribuição estatística do tipo Schulz-Flory, na qual os oligômeros de menor cadeia são favorecidos [18].

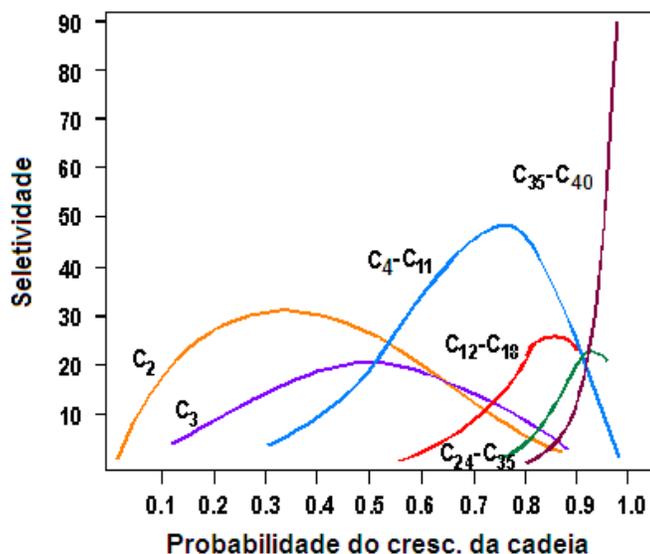


Figura 6: Exemplo de distribuição Schulz-Flory [19]

Considerando que o tamanho da cadeia dos produtos obtidos por esse processo varia de quatro a mais de vinte átomos de carbono, após a obtenção as olefinas são separadas de acordo com a sua faixa. O processo de obtenção está demonstrado no esquema da Figura 7 [20]:

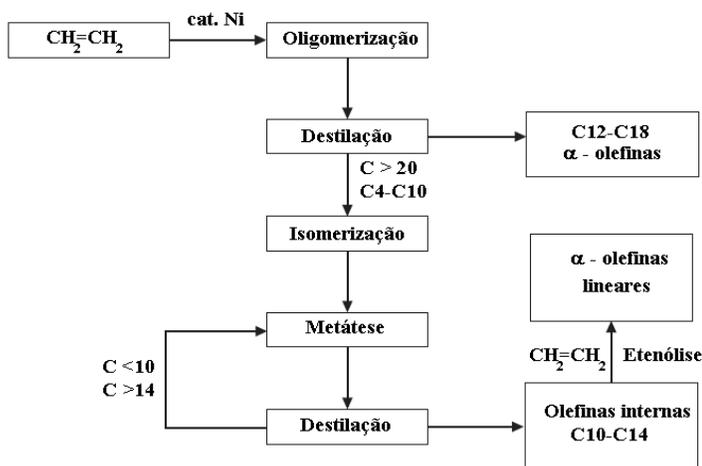


Figura 7: Bloco esquemático do Processo SHOP [20].

Como se pode observar, após a etapa de oligomerização a fração $C_{12}-C_{18}$ é separada por destilação, pois possui um tamanho de cadeia apropriado para ser utilizada pela indústria na fabricação de detergentes. As demais frações sofrem os processos de isomerização e metátese. A etapa de isomerização gera olefinas internas, as quais, através do processo de metátese geram olefinas internas na faixa $C_{10}-C_{14}$ (Figura 8) [20].

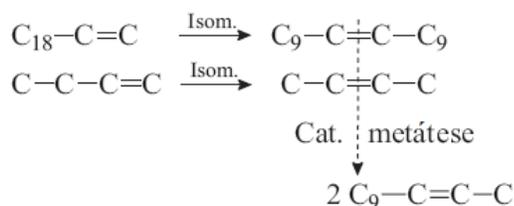


Figura 8: Reações de isomerização e metátese do processo SHOP [20].

As olefinas com número de carbono superior ou inferior a essa faixa seguem para o reciclo. A faixa $C_{10}-C_{14}$ segue para o processo de clivagem por etenólise para gerar α -olefinas lineares. O aproveitamento final do processo é de 94-97% de n - α -olefinas e > 99,5% monoolefinas.

As combinações das etapas desse processo oferecem uma tecnologia única para obtenção de olefinas na faixa desejada [21]. Por essa razão foram realizados estudos mecanísticos para elucidar a maneira como as olefinas são formadas nesse processo. O processo de oligomerização utiliza catalisadores do tipo $Ni^{\wedge}PO$, e os estudos demonstraram que a espécie ativa da etapa de oligomerização era uma espécie formada por hidretos de níquel com uma espécie P-O ligada (Figura 10). Segundo o mecanismo, a espécie metal

hidreto reage com uma molécula de eteno para formar um intermediário alquil-níquel. Uma vez formada essa espécie a cadeia do grupo alquila pode aumentar seu número de átomos de carbono por meio de sucessivas inserções e, posteriormente, sofrer uma reação de β - eliminação e liberar a nova olefina formada [22].

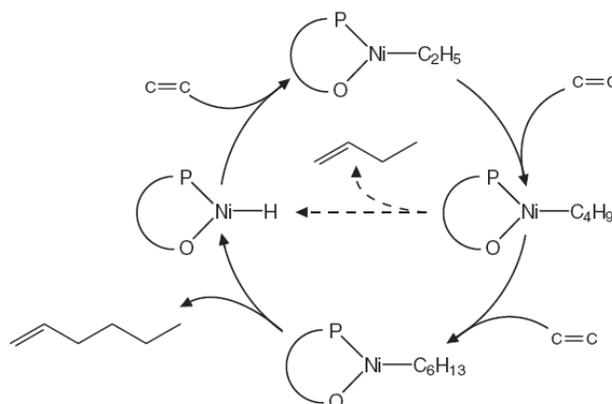


Figura 9: Mecanismo da oligomerização de eteno no processo SHOP [1].

3.3.2.4 - Processo Dimersol

Dentre os processos de oligomerização de olefinas o Processo Dimersol tem uma peculiaridade em relação aos outros, pois é capaz de oligomerizar propeno. Da mesma forma que o processo Alfabutol, o processo Dimersol foi desenvolvido pelo Instituto Francês do Petróleo [11]. Em 1977, a primeira planta foi colocada em operação em Michigan, EUA, tinha uma capacidade de produção de 50.000 t/ano de produtos de dímeros e oligômeros de propeno. Atualmente, há 35 unidades licenciadas, o que corresponde uma capacidade de processamento excedendo 4,5 milhões de toneladas ano [15].

Dentre as vantagens desse processo estão a baixa temperatura de operação e o controle da seleção de produtos que é feito através do controle da vazão de entrada do propeno [13]. O preparo dos catalisadores para esse processo envolve um procedimento Ziegler, isto é, o catalisador é preparado *in situ* pela redução do complexo metálico em presença de um alquil-alumínio, mais especificamente nesse processo é utilizado um sal de níquel na presença de trietil-alumínio, que atua como co-catalisador [2].

O processo Dimersol apresenta três modalidades [23]:

- Dimersol E, no qual o eteno e propeno são convertidos em uma gasolina com alto número de octano.

- Dimersol G, que é específico para completa dimerização do propeno em produtos ramificados usados como aditivos para aumentar a octanagem da gasolina.
- Dimersol X, que é utilizado para oligomerização de frações C₄, nas quais os *iso*-butenos são convertidos em MTBE.

A taxa de conversão para o processo de dimerização de propeno é de 90% [24]. Através do esquema representativo desse processo (Figura 11), observa-se que os produtos são lavados diretamente com água e que o excesso de gás liquefeito de petróleo sai pelo topo da torre de destilação. Os hexenos produzidos ao saírem do processo são adicionados diretamente na gasolina sem qualquer tratamento prévio [14].

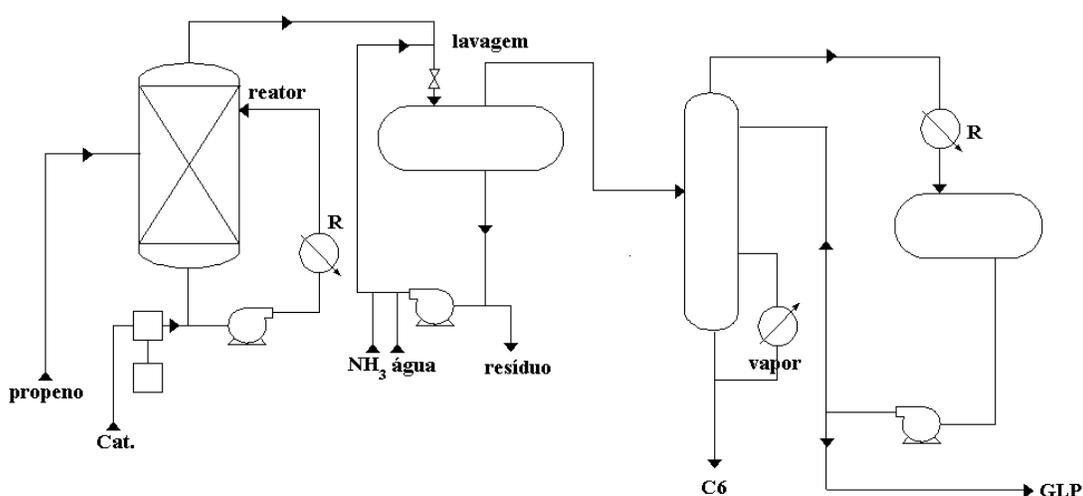


Figura 10: Diagrama de fluxos para obtenção de hexenos pelo processo Dimersol [14]

O processo Dimersol é considerado de baixo custo por operar a temperatura ambiente e precisar de pressão necessária apenas para manter a fase líquida [14].

3.3.2.5 - Comparativo dos principais processos

O variado número de processos industriais de oligomerização de olefinas em meio homogêneo se desenvolveu a partir das limitações apresentadas pelos diversos processos pré-existentes. Para entender melhor esse desenvolvimento, a título de comparação as principais características desses processos estão listadas na Tabela 2.

Tabela 2: Características dos principais processos industriais de oligomerização de olefinas.

Processo	Alfen [10]	Dimersol [13]	SHOP [18]			Alfabutol [11]
			1ª etapa Oligomerização	2ª etapa Isomerização	3ª etapa Metátese	
Olefina convertida	Eteno	Eteno Propeno Buteno	Eteno	C ₄ -C ₁₀ e C ≥ 20 α-olefinas	C ₄ -C ₁₀ e C ≥ 20 Alcenos internos	Eteno
Olefinas produzidas natureza	C ₄ -C ₃₀ α-olefinas	C ₄ a C ₈ Olefinas internas e pouca ramificadas	C ₁₂ -C ₁₈ α-olefinas	C ₄ -C ₁₀ e C ≥ 20 Alcenos internos	C ₁₀ -C ₁₄ Alcenos internos lineares	C ₄ 1-buteno
Catalisador	AlEt ₃	*(Sais de Ni(II) +AlR ₃)	Ni-P [^] O	A base de potássio	Carbenos de W ou Re suportado sobre Alumina	Ti(IV)
T (°C)	90-300	40-45	90-100	125		50-60
P (atm)	50-100	5-10	10			22-27

*R=grupo alquil

Para justificar as diferenças existentes entre os processos, suas vantagens e desvantagens estão listadas na Tabela 3:

Tabela 3: Vantagens e desvantagens dos processos industriais de oligomerização de olefinas.

	Vantagens	Desvantagens
Alfen [3]	<ul style="list-style-type: none"> Utiliza apenas alquil-alumínio como catalisador (sem metais de transição) Controle do processo através da vazão de entrada do eteno. 	<ul style="list-style-type: none"> Condições de operação: altas pressões (50-100 atm) e temperaturas (até 300° C). Larga faixa de olefinas geradas. Apenas a formação de olefinas com número par de átomos de carbono. Grande excesso de eteno utilizado devido à baixa taxa de conversão.
Dimersol [6]	<ul style="list-style-type: none"> Utilizado na oligomerização de olefinas leves (C₂, C₃ e C₄). Condições brandas de temperatura e pressão Controle do processo através da vazão de entrada da olefina. Dispensa o uso de solvente. Catalisador preparado <i>in situ</i>. 	<ul style="list-style-type: none"> Forte refrigeração do reator (circulação externa), pois a reação é exotérmica. [2] Uso da amônia para terminar a reação. A remoção de compostos inorgânicos (catalisador) requer lavagem com água em abundância e soda cáustica.
SHOP [9]	<ul style="list-style-type: none"> Primeiro sistema a oligomerizar eteno de maneira a obter olefinas lineares que atendessem as necessidades do mercado. 	<ul style="list-style-type: none"> Processo caro (envolve 3 etapas). Síntese do catalisador da 1ª etapa (Ni[^]PO) é cara e complexa. Uso de temperaturas relativamente elevadas (100°C).
Alfabutol [10]	<ul style="list-style-type: none"> Produz exclusivamente 1-buteno. Condições de operação moderadas (P=27 atm e T=55°C) [9]. Uso de amina na desativação do complexo 	<ul style="list-style-type: none"> Planta do sistema complexa, pois envolve quatro seções (o reator, a injeção do co-catalisador, a remoção do catalisador e a destilação) [14]. Incineração do catalisador após sua utilização.

3.3.2.6 - Demais Processos Industriais de Oligomerização de Olefinas em meio homogêneo

Nos anos 90 muitos novos sistemas catalíticos de oligomerização de olefinas foram estudados [25]. A sua maioria contém ligantes bidentados carregados negativamente. Um estudo desse tipo de catalisador foi realizado por Brookhart e Gibson e pela Dupont [26-27]. Os valores de frequência de rotação são maiores que milhões/h, quando possíveis de serem medidos. O catalisador consiste em complexos de ferro e cobalto com ligantes piridinadiimina (Figura 13). A distribuição por fração dos produtos formados é similar a do processo SHOP, as etapas de isomerização e de metátese são igualmente necessárias. No entanto, esse sistema catalítico gera uma baixa quantidade de alcenos ramificados.

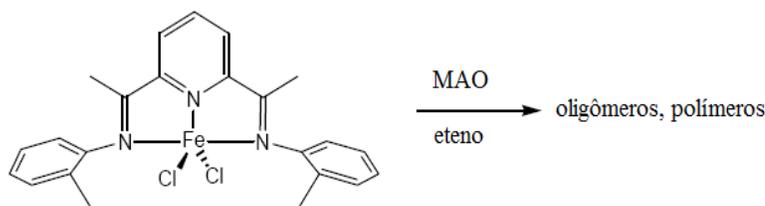


Figura 11: Catalisador desenvolvido pelo grupo Dupont para oligomerização de eteno [25].

O Processo Amoco da Albermale (Ethyl Corp.) representa outro processo de oligomerização de eteno, que é altamente seletivo e que leva à formação majoritária de 1-hexeno [25]. Como se observa na Figura 14, nesse processo, o catalisador utilizado é formado por um centro metálico de cromo com ligantes trifosfina, patentes reportam o complexo $\text{PrP}(\text{C}_2\text{H}_4\text{PEt}_2)_2\text{CrCl}_3$ [28-29] com uma seletividade superior a 99% [25].



Figura 12: Catalisadores Amoco para a obtenção de 1-hexeno [25].

Outro catalisador semelhante ao utilizado pelo processo Amoco e com a mesma finalidade é o catalisador Philips. O sistema catalítico é composto de um sal de cromo na presença de um excesso de 2,5 - dimetilpirrol, e um excesso de um composto alquilalumínio [30]. Foi descoberto acidentalmente, que, em certas condições, 1-hexeno era obtido como

subproduto substancial. A partir dessa observação presume-se que um composto alquilalumínio inicialmente reduza o complexo de cromo e após a coordenação de duas moléculas de eteno ocorre uma reação de ciclometalação, gerando uma espécie cromociclopentano. O mecanismo envolvendo um complexo metalacíclo é coerente com a alta seletividade obtida no processo [31-32] (Figura 15). A Figura 15 apresenta o ciclo catalítico desse processo para a formação de 1-hexeno: a primeira etapa envolve a inserção de duas moléculas de eteno e a cicloadição ao metal seguida da inserção da terceira molécula de eteno que leva a formação de um intermediário mais estável (anel de sete membros), e finalmente a produção de 1-hexeno por β -eliminação.

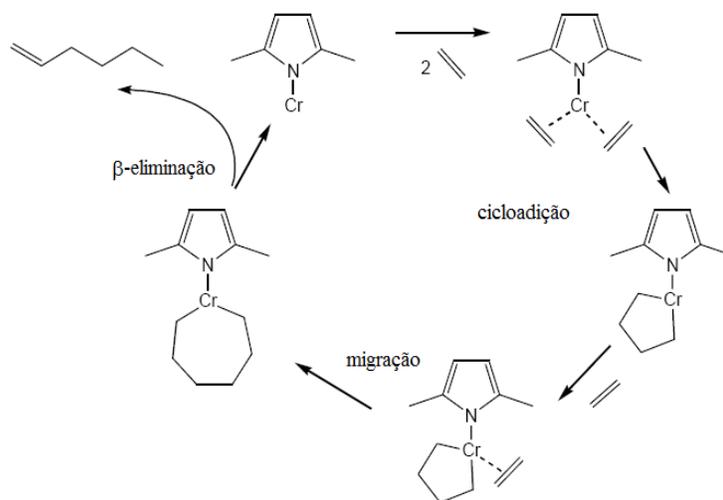


Figura 13: Mecanismo da trimerização do eteno utilizando um sal de cromo [25].

3.3.2 - Processos não industriais

3.3.2.1 - Catalisadores homogêneos para oligomerização de eteno

De maneira a sanar as limitações dos processos catalíticos de oligomerização de olefinas, grande número de estudos em nível de bancada, em meio homogêneo foram desenvolvidos. Entre eles podem-se citar sistemas que utilizam catalisadores metalocênicos [33] e de tipo Ni-diimina [34], entre outros.

3.3.2.1.1 - Catalisadores Metalocênicos

Após a descoberta dos catalisadores Ziegler-Natta nos anos 50, catalisadores de tipo metallocenos inicialmente de titânio [35], seguidos por metallocenos de zircônio [36-37] e háfnio [38] formaram uma nova classe de catalisadores, sendo os de zircônio correspondendo a um maior volume de estudos. Exemplos desses complexos estão apresentados Figura 16. Nos anos 90, Brintzinger introduziu complexos metalocênicos na síntese de polímeros e avaliou a influência da simetria do complexo nos resultados catalíticos obtidos [39].

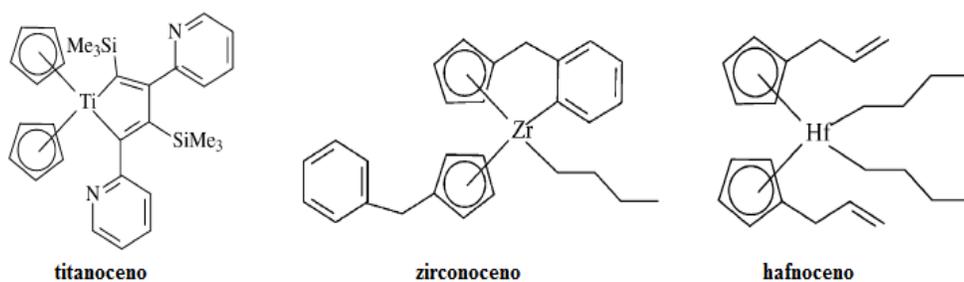


Figura 14: Exemplo de metallocenos.

Baseado nos estudos dos sistemas catalíticos metalocênicos para a síntese de polímeros, foram desenvolvidos sistemas metalocênicos ativos na reação de oligomerização de olefinas [40].

Um exemplo desses estudos foi desenvolvido por Hagen *et al.* [41] visando à formação de hexenos a partir dos processos de oligomerização de eteno. Para esse fim, foram testados catalisadores titanocênicos com diferentes ligantes (Figura 17).

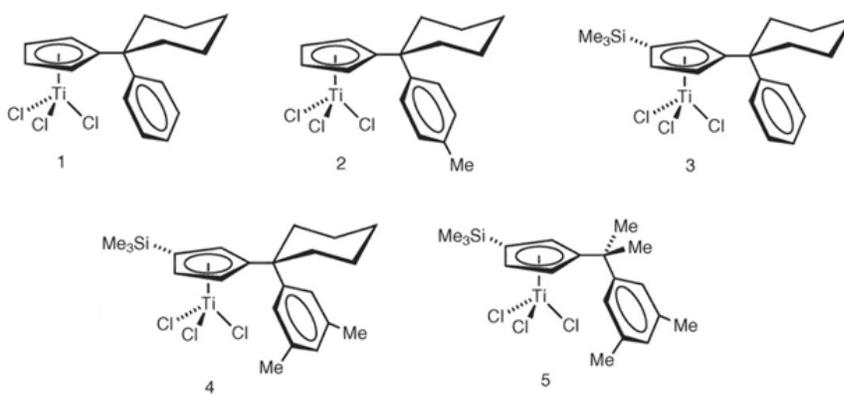
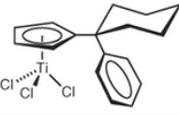
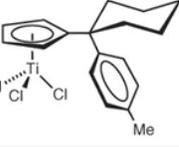
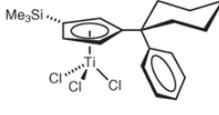
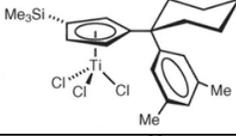
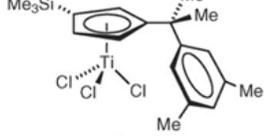


Figura 15: Catalisadores titanocênicos com diferentes ligantes [41].

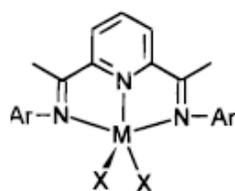
Foi observado que, mesmo variando os ligantes do grupo metalocênico, a produção de polímeros sempre ocorre, ainda que em menor quantidade do que a formação de hexenos e que a presença de grupos volumosos favorece a formação de oligômeros (Tabela 4).

Tabela 4: Produtos formados por reações de oligomerização por catalisadores metalocênicos.[41]

Complexo	C ₆ (g)	PE (g)	FR (h ⁻¹)	C ₆ / PE (g/g)
 (1)	17,6	0,7	8,45 x 10 ⁴	25
 (2)	3,0	0,3	1,43 x 10 ⁴	11
 (3)	19,5	0,3	3,10 x 10 ⁵	65
 (4)	11,8	0,1	1,88 x 10 ⁵	84
 (5)	19,2	0,5	3,04 x 10 ⁵	38

3.3.2.1.2 - Catalisadores Níquel-Diimina

Posteriormente na década de 90, foi desenvolvida uma nova classe de catalisadores introduzida por Brookhart [34]. Esses compostos a base de complexos de níquel, ferro ou cobalto e contendo ligantes α -diimina (ver Figura 18), na presença de compostos alquil-alumínio, geram polietileno em grande quantidade.



M = Ni, Fe, Co

Figura 16: Catalisadores desenvolvidos por Brookhart [23].

Estudos posteriores investigaram as propriedades de complexos tridentados com ligantes fenantrolina baseados nos sistema de Brookhart em experimentos de oligomerização de eteno.

Em um desses estudos, Wang *et al.* [42] sintetizou complexos de Fe, Ni e Co com ligantes 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (Figura 19).

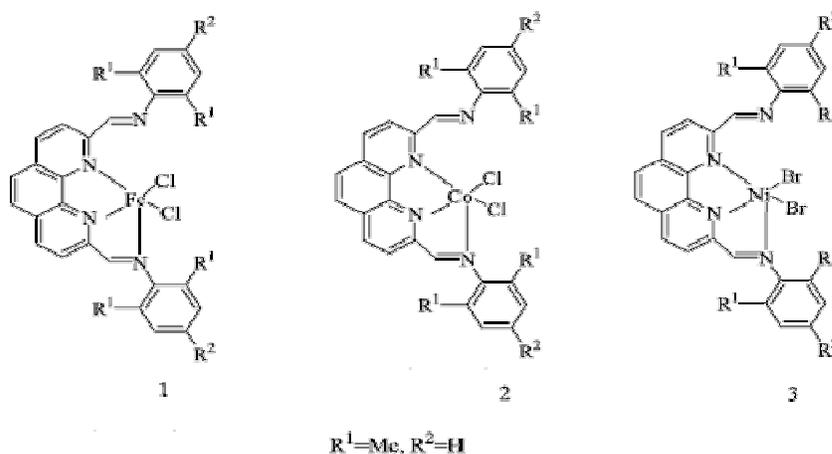
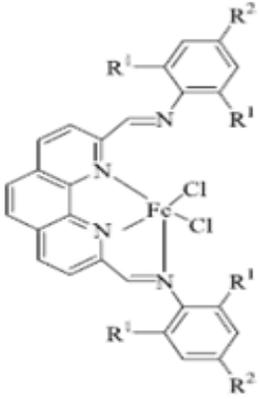
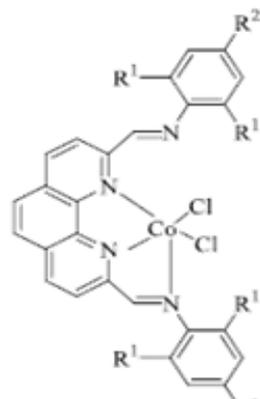
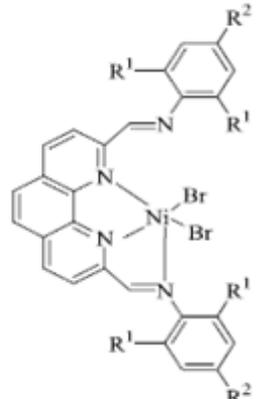


Figura 17: Complexos com ligantes fenantrolina [42].

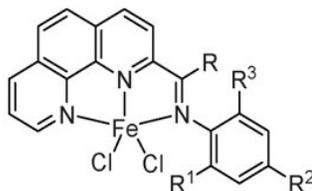
Observou-se que o complexo de ferro não apresentou atividade nas condições testadas para a formação de oligômeros, apenas traços de polietileno foram produzidos. O complexo de cobalto apresentou boa atividade nas reações de oligomerização, todavia a presença de polietileno foi constatada ainda que em pequenas concentrações. O complexo de níquel mostrou ser o mais ativo se comparado aos demais, e o mais seletivo por não apresentar a formação de polímero. Dentre os oligômeros formados, a grande maioria são dímeros. Devido a esse conjunto de propriedades, esse complexo de níquel é considerado o mais satisfatório para a reação de oligomerização. A Tabela 5 apresenta uma comparação das propriedades catalíticas dos complexos de Fe, Co e Ni contendo fenantrolina como ligantes.

Tabela 5: Resultados para as reações de oligomerização de eteno catalisadas pelos complexos M-fenantrolina, M= Fe, Co, Ni [42].

^a Complexo	FR (h ⁻¹) ^b	PE (mg)	Seletividade (%)		
			C ₄	C ₆	C ₈
 LFeCl ₂	-	80	0	0	0
 LCoCl ₂	9,3X 10 ⁵	30	0	71	15
 LNiCl ₂	2,1 X 10 ⁶	0	62	33	5

^aL = ligante fenantrolina T=80°C, t=3h, tolueno(50 mL), 10-17µmol, MAO, Al/M=10, P=20 bar FR apresentada em g/ mol h₋

Estudos posteriores com Sun *et al.* [43-44] avaliaram a importância da natureza desses ligantes na seletividade e atividade dos sistemas catalíticos modificando os ligantes dos complexos sintetizados por Wang *et al.* [42]. O metal utilizado nesse estudo foi o ferro e os complexos sintetizados estão apresentados na figura abaixo.



R= H, Me ou Ph

Figura 18: Complexos 2-imino-1,10-fenantrolina modificados [44].

Foi observado que tanto o grupo R como o anel *N*-arila desempenham um papel importante nos resultados de atividade catalítica, distribuição dos oligômeros e seletividade das α -olefinas formadas devido as suas propriedades eletrônicas e efeitos espaciais.

Os resultados apontaram que i) para os complexos com R=H ou R=Ph, as atividades são menores se comparadas ao sistema com R=Me; ii) grupos que favorecem a doação eletrônica localizados no anel *N*-arila aumentam a seletividade das α -olefinas formadas; e iii) a presença de grupos R menos volumosos (H) favorece a formação de C₄ em detrimento de outros oligômeros.

Tabela 6: Resultados catalíticos dos sistemas formados por complexos de ferro com ligantes modificados a base de 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina [44].

Complexo								
R	R ¹	R ²	R ³	FR(h ⁻¹) ^a	% α	Seletividade (%)		
						C4	C6	C8
Me	Me	H	H	93,4 X 10 ⁴	> 92	32	34	34
H	Me	H	H	86,1 X 10 ⁴	> 94	36	50	14
H	Me	Me	Me	94,7 X 10 ⁴	> 93	24	44	32
Ph	Me	Me	Me	80 X 10 ⁴	> 95	21	30	49

T=20°C, t=0,5h, tolueno, 5 μ mol, MMAO, Al/M=500, P=10 atm ^a FR calculada em termos de g/mol (Fe) h.

3.3.2.1.3 - Sistemas recentes de oligomerização de eteno em meio homogêneo

Inúmeros sistemas diferentes para oligomerizar eteno estão sendo desenvolvidos, a maioria utilizando um centro metálico de paládio, cobalto, cromo, ferro ou níquel.

A título de exemplo, podemos citar os estudos de Zhang *et al.* [45] que avaliam as propriedades catalíticas, nas reações de oligomerização de eteno, de complexos de paládio com ligantes piridina modificados, sendo avaliada paralelamente a indesejável presença de polímeros. A estrutura desses complexos está apresentada na Figura 21.

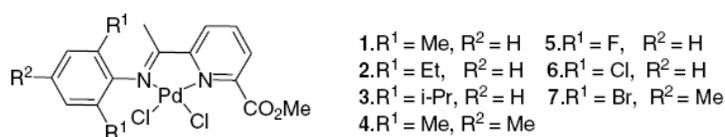
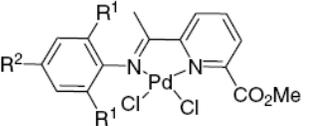


Figura 19: Complexos Pd-piridina [45].

Foi verificada a produção de polietileno para todos os sistemas testados (Tabela 7), que se deve a presença de dois sítios ativos, sendo cada um deles responsável pelas reações de oligomerização e polimerização respectivamente. Também foi observado que os complexos com radicais metila (pouco volumosos) na estrutura apresentaram maior tendência a favorecer as reações de oligomerização (complexos 1 e 4).

Tabela 7: Resultados catalíticos dos sistemas formados por complexos Pd-piridina [45].

Entrada	Complexo 	Dímeros (g)	Polietileno (g)	C ₄ /polímero (g/g)
1	R ¹ = Me, R ² = H	0,42	0,02	21
2	R ¹ = Et, R ² = H	0,27	0,04	6,75
3	R ¹ = i-Pr, R ² = H	0,3	0,04	7,5
4	R ¹ = Me, R ² = Me	0,57	0,05	10
5	R ¹ = F, R ² = H	0,4	0,04	10
6	R ¹ = Cl, R ² = H	0,36	0,03	12
7	R ¹ = Br, R ² = Me	0,15	0,02	7,5

T=20°C, t=1h, tolueno, 5µmol, MAO, Al/M=1000, P=8 atm

Outro estudo recente [46] utiliza catalisadores de cobalto com ligantes bidentados em reações de oligomerização de eteno (Figura 22). Nesse estudo também é avaliada a importância dos ligantes nos resultados catalíticos.

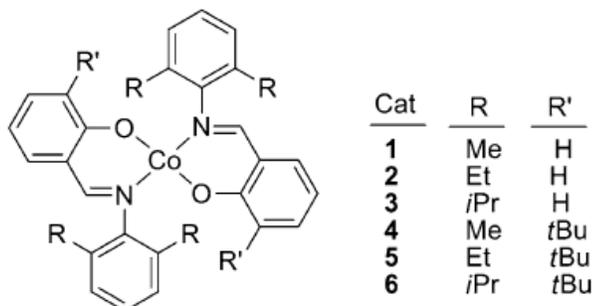
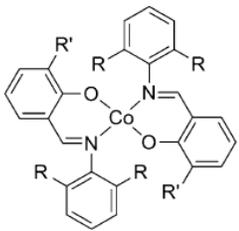


Figura 20: Catalisadores bidentados de cobalto [46].

Da mesma forma que no estudo anterior é observada uma maior tendência dos complexos com ligantes menos volumosos (metila e etila) favorecer a formação de produtos de menor cadeia carbônica (dímeros) e de α -olefinas. Todavia nos resultados de atividade os maiores valores são obtidos por sistemas com ligantes mais volumosos.

Tabela 8: Resultados catalíticos dos sistemas formados por complexos de Co bidentados [46].

Complexo	FR (h ⁻¹)	α -olefinas (%)	Seletividade (%)		
			C ₄	C ₆	C ₈
	8,13	83,2	72,4	18,4	2,3
R = Et R' = H	8,11	89,3	72,5	20,1	0,2
R = <i>i</i> Pr R' = H	9,12	81,7	74,1	18,0	1,8
R = Me R' = <i>t</i> Bu	10,6	79,8	73,5	19,9	3,1
R = Et R' = <i>t</i> Bu	15,3	80,4	69,6	24,3	3,6
R = <i>i</i> Pr R' = <i>t</i> Bu	17,9	81,7	70,3	20,1	0,8

T=30°C, t=1h, tolueno, 13,6 μ mol, EASC, Al/M=200, P=1,3 bar

Além de estudos sobre a influência da natureza dos ligantes sobre as propriedades catalíticas de diversos complexos organometálicos para a reação de oligomerização de eteno, também foram realizados estudos avaliando o efeito da natureza do centro metálico. Assim,

Flapper *et al.* compararam um conjunto de complexos de níquel e paládio (Figura 23) em relação às suas atividades catalíticas e seletividades em C₄ produzidos por oligomerização do eteno [47].

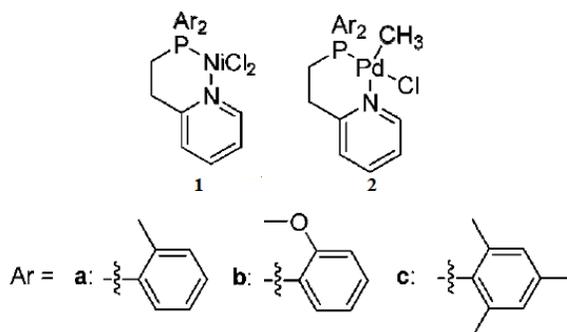
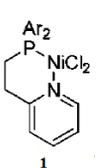
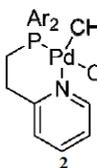
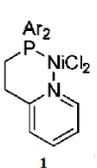
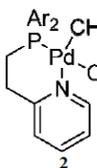
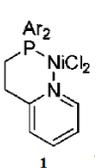
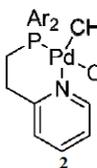


Figura 21: Catalisadores de Ni e Pd usados em reações de oligomerização de eteno [47].

Foi observado que os catalisadores de níquel apresentaram, independentemente dos substituintes, melhores resultados catalíticos em termos de atividade e seletividade se comparados aos sistemas equivalentes de paládio (Tabela 9).

Tabela 9: Resultados catalíticos de oligomerização de eteno dos sistemas formados por complexos de Ni, (1) e Pd (2) [47].

Complexo	Substituinte	FR (h ⁻¹)	C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀	> C ₁₀
		16 x 10 ³	78	7	5	4	6
		6	47	10	8	6	15
		65 x 10 ³	95	4	<1		
		25	41	11	10	9	24
		14 x 10 ³	93	7	<1		
		8	63	6	5	4	6

Complexo 1: T=30°C, t=0,5h, tolueno, 10 μmol, MAO, Al/M=230, P=10 bar, Complexo 2: T=30°C, t=2h, tolueno, 100 μmol, Al/M=0, P=10 bar

Os resultados da Tabela 9 mostram que o ligante (c) que é o mais substituído (2-toluil) ou o ligante (b) que é um ligante a caráter eletronegativo (anisil) atuaram como retiradores de

densidade eletrônica do centro metálico, favorecendo a inserção da molécula de eteno o que é traduzido por um aumento da atividade catalítica dos complexos.

Outro estudo que avaliou a importância do metal em testes catalítico comparou complexos de níquel e cobalto com ligantes imino-piridil (Figura 24) [48].

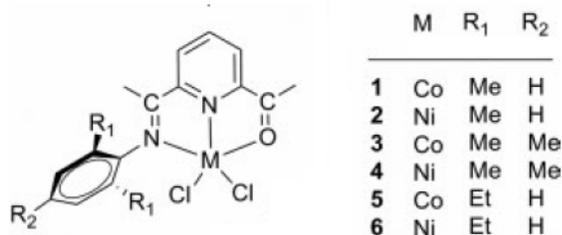


Figura 22: Catalisadores de Ni e Co usados em reações de oligomerização de eteno [48].

Da mesma forma que no estudo anterior, os resultados da Tabela 10 mostram que os complexos de níquel apresentam uma maior tendência a favorecer reações de oligomerização em detrimento da polimerização (complexos 2, 4 e 6). Ao se comparar a influência dos ligantes dos complexos, foi observado que a modificação da natureza dos ligantes não acarreta grande variação dos valores de atividade e seletividade em dímeros para os complexos de níquel. Por outro lado, a modificação da natureza dos ligantes se traduz por variações significativas dos valores de atividade para os complexos de cobalto, sendo que os melhores valores são obtidos quando se utiliza substituintes no anel benzênico (complexos 3 e 5).

Tabela 10: Resultados catalíticos de oligomerização de eteno dos sistemas formados por complexos de Ni e Co [48].

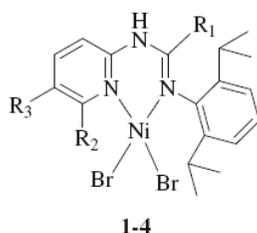
Complexo	FR (h ⁻¹)	C ₄	C ₆	Polímeros
(1) M = Co, R ₁ = Me, R ₂ = H	1,32x10 ⁵	----		0,66
(2) M = Ni, R ₁ = Me, R ₂ = H	5,14x10 ⁴	88		Traços
(3) M = Co, R ₁ = Me, R ₂ = Me	1,58x10 ⁵	---		0,79
(4) M = Ni, R ₁ = Me, R ₂ = Me	1,05x10 ⁵	84	13	Traços
(5) M = Co, R ₁ = Et, R ₂ = H	1,44x10 ⁵	---		0,72
(6) M = Ni, R ₁ = Et, R ₂ = H	5,40x10 ⁴	73	16	Traços

T=30°C, t=0,5h, tolueno, 10µmol, MAO, Al/M=1000, P=1 atm.

3.3.2.1.4 - Atuais sistemas de oligomerização de eteno em meio homogêneo com complexos de níquel

Considerando a tendência dos complexos de níquel desfavorecer reações de polimerização em comparação com complexos de outros metais, muitos estudos em meio homogêneo são atualmente desenvolvidos de maneira a otimizar os parâmetros reacionais para o desenvolvimento da reação de oligomerização de eteno.

Liu *et al.* [49] avaliaram a influência dos ligantes de complexos de níquel com ligantes benzamidina (Figura 25) nos parâmetros atividade e seletividade em dímeros nas reações de oligomerização de eteno.



1: R₁=Ph, R₂=H, R₃=H; 3: R₁=4-CH₃OC₆H₄, R₂=H, R₃=H;
 2: R₁=Ph, R₂=H, R₃=NO₂; 4: R₁=4-CH₃C₆H₄, R₂=Me, R₃=H;

Figura 23: Catalisadores de Ni-benzamidina usados em reações de oligomerização de eteno [49].

Com a comparação desses diferentes complexos é possível avaliar a influência da presença de grupos que modificam a densidade eletrônica (NO₂ e CH₃OC₆H₄) no anel benzênico do complexo.

Tabela 11: Resultados catalíticos de oligomerização de eteno dos sistemas formados por complexos de Ni-benzamidina [49].

Complexo	FR (h ⁻¹)	Seletividade (%)			
		C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀
(1) R ₁ = Ph, R ₂ = H, R ₃ = H	4,5x10 ³	55,7	44,3	---	---
(2) R ₁ = Ph, R ₂ = H, R ₃ = NO ₂	1,1x10 ⁴	31,8	38,7	25,4	4,1
(3) R ₁ = 4-CH ₃ OC ₆ H ₄ , R ₂ = H, R ₃ = H	2,3x10 ³	76,2	23,8	---	---
(4) R ₁ = 4-CH ₃ C ₆ H ₄ , R ₂ = CH ₃ , R ₃ = H	3,6x10 ³	69,6	20,4	---	---

T=20°C, t=0,5h, diclorometano, 5μmol, MAO, Al/M=600, P=0,5 atm [56]

Através da Tabela 11 se verifica que, da mesma maneira do que no estudo citado anteriormente [48], a presença de grupos retiradores no anel benzênico (complexo 2) aumentou a atividade, pois tornou o centro metálico mais deficiente em elétrons, o que facilita a inserção da molécula de eteno no centro metálico. Ao contrário, o grupo doador de densidade eletrônica para o anel benzênico, presente no complexo 3, diminuiu a atividade do sistema, pois torna o centro metálico menos deficiente em elétrons, o que desfavorece a inserção da molécula de eteno no centro metálico. Os valores de seletividade em dímeros são menores para os sistemas que apresentam uma atividade superior.

Em outro estudo recente [50], foi avaliada além da influência da natureza dos ligantes, a influência da natureza do co-catalisador (MAO e DEAC) nos sistemas catalíticos de oligomerização de eteno para dois complexos Ni-oxima (Figura 26).

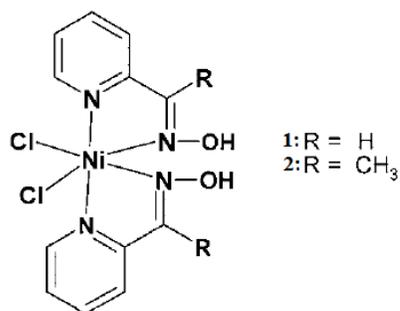
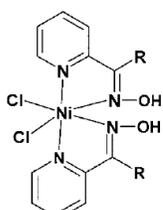


Figura 24: Catalisadores Ni-oxima utilizados em reações de oligomerização de eteno [50].

As propriedades catalíticas estão apresentadas na Tabela 12 a seguir.

Tabela 12: Resultados catalíticos de oligomerização de eteno dos sistemas formados por complexos de Ni-oxima [50].

Entrada	Complexo 	Co-catalisador	FR (h ⁻¹)	Seletividade (%)	
				C ₄	C ₆
1	(1) R = H	MAO	416	91	9
2	(2) R = CH ₃		224	89	11
3	(1) R = H	DEAC	1929	88	12
4	(2) R = CH ₃		5139	64	36

T=45°C, t=0,5h, tolueno, 20µmol, Al/M=150, P=1 bar

No que diz respeito a natureza do ligante do complexo, na presença do co-catalisador MAO, houve pouca influência nos valores de seletividade (entradas 1 e 2), porém na presença do co-catalisador DEAC os dois sistemas apresentaram diferentes seletividades em dímeros (entradas 3 e 4). Esse comportamento pode ser atribuído as espécies Cl^- livres que estão presentes nesse meio reacional que podem interagir com os radicais do anel. No que diz respeito à atividade, novamente os ligantes que possuem os grupos CH_3 retiradores de densidade eletrônica, conferem ao complexo de níquel maiores valores de atividade (entradas 2 e 4). Os valores de atividade foram sensivelmente superiores quando foi utilizado o co-catalisador DEAC (entradas 3 e 4). Em relação aos valores de seletividades, o uso de DEAC modificou sensivelmente as propriedades do complexo com ligante substituído por CH_3 (comparação das entradas 2 e 4).

3.3.2.2 - Catalisadores homogêneos para oligomerização de propeno

Visando compreender os mecanismos responsáveis pelas reações de oligomerização de olefinas, foram desenvolvidos estudos de oligomerização de propeno, uma vez que essa molécula é dissimétrica, o que permite estudar os mecanismos de sua inserção no centro metálico, informações que podem ser relacionadas com os resultados de seletividade dos sistemas catalíticos estudados.

Os catalisadores mais comumente utilizados para oligomerização de propeno em meio homogêneo são complexos de titânio, zircônio e níquel, os quais, na maioria das vezes também se mostraram ativos em reações de oligomerização de eteno [51]. Se forem comparadas as atividades catalíticas desses sistemas para a oligomerização do eteno e do propeno nas mesmas condições experimentais, os valores registrados para a oligomerização do propeno são inferiores aos dos obtidos para a oligomerização do eteno. Uma justificativa para esse comportamento é a maior dificuldade de inserção da molécula de propeno no centro metálico, em comparação com o eteno, devido ao seu impedimento espacial. A molécula de propeno sendo uma molécula dissimétrica, as etapas de coordenação ao centro metálico, de adição e de β -eliminação podem envolver tanto o carbono 1 (C_1 , carbono terminal) quanto o carbono 2 (C_2 , carbono interno) da molécula de propeno.

A Figura 27 ilustra os diversos modos de inserção, reinserção e β -eliminação que levam aos possíveis produtos obtidos nas reações de dimerização de propeno e a nomenclatura adotada para cada molécula apresentada.

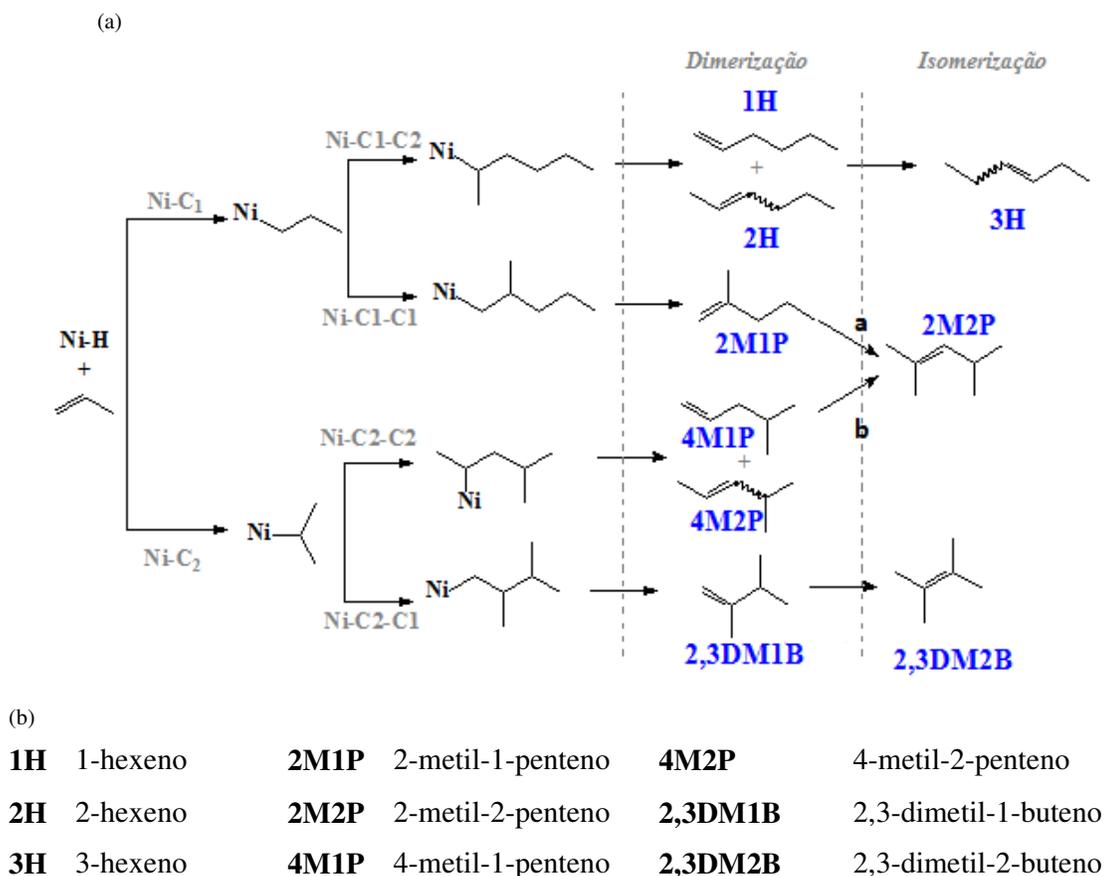


Figura 25: (a) Mecanismo das reações de dimerização e isomerização do propeno; (b) nomenclatura adotada.

Os produtos de dimerização do propeno são numerosos devido às diversas combinações possíveis de inserção no centro metálico e em seguida, à molécula inserida. Adicionalmente pode ocorrer a reinserção dos produtos de dimerização no centro metálico seguida de um deslocamento da posição da dupla ligação na cadeia [26].

No intuito de obter hexenos e nonenos de forma seletiva e em quantidades satisfatórias foram propostos sistemas catalíticos ativos na oligomerização do propeno envolvendo diversos metais e ligantes. Um sistema estudado por Kaminski [52] avaliou a importância dos

ligantes do complexo nos resultados de atividade e seletividade das reações de oligomerização de propeno. Nesse sistema foram utilizados metallocenos em presença de MAO que atuou como co-catalisador [53], para tanto foram sintetizados 12 complexos diferentes variando-se apenas os ligantes do centro metálico, sendo o metal de transição (Zr) e o número de oxidação (nox) do metal mantido constante. O conjunto desses complexos está apresentado na Figura 28.

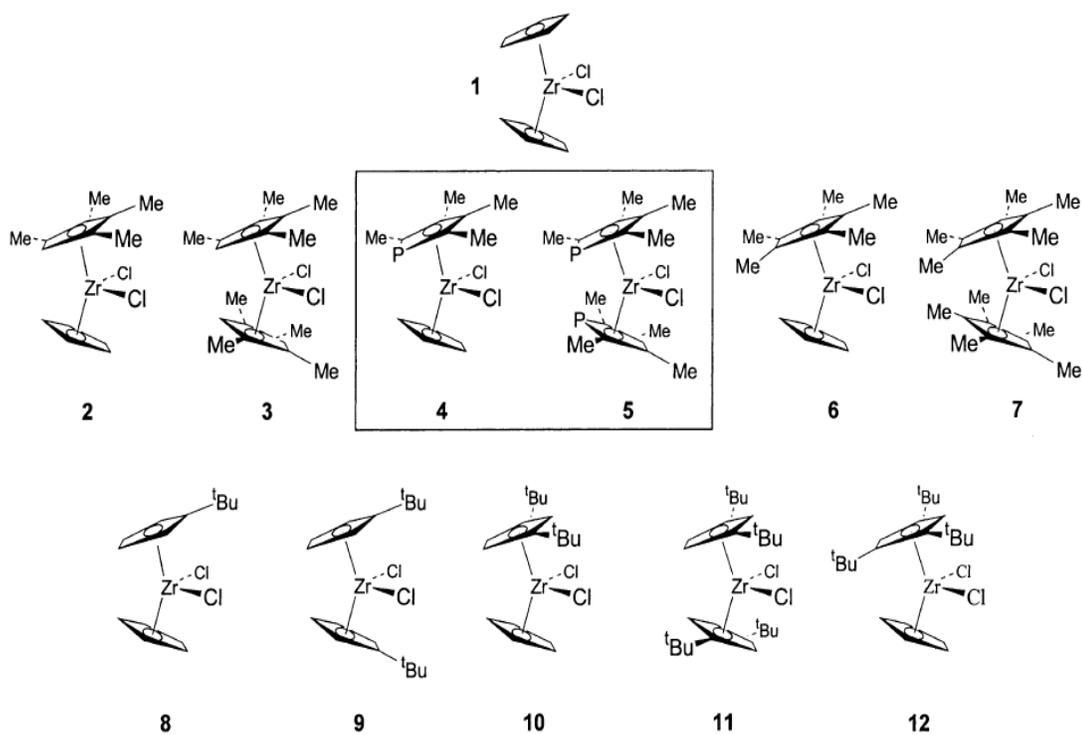


Figura 26: Catalisadores metallocênicos usados em reações de oligomerização de propeno [52].

Nesse sistema a atividade do sistema foi maior quando foram utilizados os complexos com ligantes com menor impedimento estérico. Quando foram comparados os valores de atividade dos complexos 2 e 12, por exemplo, percebe-se que na presença de ligantes com metilas (complexo 2) a atividade foi duas ordens de grandeza superior (1300 kg de olefinas/mol de cat. h) à atividade do sistema que utilizou o complexo 12 com tert-butilas (84 kg de olefinas/mol de cat. h). Essa característica está de acordo com a literatura que relata que o aumento no efeito estérico do ligante dificulta a aproximação do monômero ou o crescimento da cadeia, diminuindo a taxa de inserção. Em ambos os casos, uso do complexo 2

ou **12**, as olefinas produzidas foram predominantemente di-substituídas, em detrimento de produtos lineares. Surpreendentemente, os catalisadores com ligantes mais volumosos levaram a formação de oligômeros de menor massa molar.

Na intenção de elucidar o comportamento de um sistema catalítico de níquel utilizado para dimerizar propeno, Carlini *et al.* estudaram o sistema formado pelo catalisador bis(α -nitroacetofenonato) níquel(II) em meio homogêneo. Esse trabalho foi focado principalmente na avaliação da influência da natureza do co-catalisador (alquil alumínio) nos resultados catalíticos em termos de atividade e seletividade [54]. Para tanto, foram testados três co-catalisadores: Me_3Al , Et_2AlCl e MAO. Os resultados e condições reacionais estão apresentados na tabela abaixo:

Tabela 13: Influência do co-catalisador nos resultados de reação de dimerização de propeno [54].

Co-cat.	Dímeros (%)			C_6 (%)	C_9 (%)	C_{12} (%)	FR(h^{-1})
	DMB	MP	HEX				
Me_3Al	0	0	0	0	0	0	0
Et_2AlCl	42	49	9	98	2	0	320
MAO	89	10	1	53	30	17	2000

T=25°C, t= 1h, 20 g de propeno, 0,15 mmol de cat., Al/Ni =10

Os resultados demonstraram que, quando trimetil-alumínio foi utilizado como co-catalisador, o sistema não apresentou atividade. Essa característica está em acordo com a literatura que já havia demonstrado que co-catalisadores triálquil-alumínio, nos sistemas de oligomerização de propeno, não são capazes de ativar catalisadores de níquel devido a sua baixa acidez de Lewis [55-56].

O co-catalisador cloreto de dietil-alumínio, devido a sua maior acidez já permitiu a formação de um sistema catalítico que apresenta valores de atividade superiores (320 h^{-1}) muito seletivo para a formação de dímeros (98 %). Entretanto, entre os hexenos formados compostos mono-substituídos e di-substituídos foram formados em proporções praticamente iguais. O sistema mais eficiente em termos de atividade foi o que empregou o metil-aluminoxano como co-catalisador. Paralelamente ao aumento em uma ordem de grandeza na atividade, esse sistema catalítico se mostrou ativo para a reação de tri e tetramerização,

desfavorecendo assim a formação de dímeros. Em contrapartida a seletividade entre os hexenos formados foi alta no que diz respeito a geração de espécies di-substituídas entre os hexenos formados (89 %) [55].

Um estudo mais completo que avalia a importância tanto dos ligantes quanto do co-catalisador utilizado frente às reações de oligomerização do propeno foi desenvolvido por Zhao *et al.* [57]. Nesse trabalho foram utilizados seis complexos de níquel contendo fosfinas substituídas (Figura 29).

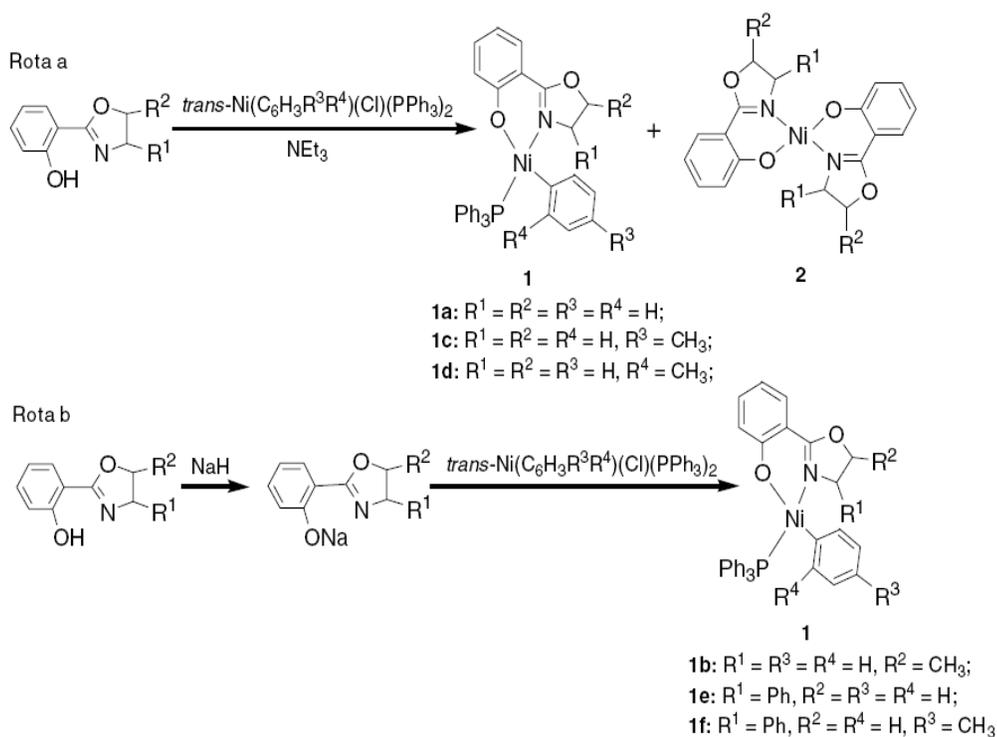
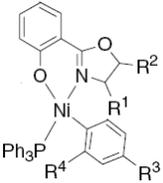


Figura 27: Complexos níquel-fosfina utilizados em reações de oligomerização de propeno [57].

Todos os complexos sintetizados foram testados em reações de oligomerização de propeno na presença de três co-catalisadores diferentes. Em todos os casos apenas dímeros foram detectados. Os dados completos dos experimentos estão demonstrados na tabela a seguir.

Tabela 14: Influência da natureza do co-catalisador e dos ligantes do metal nas propriedades catalíticas de diversos complexos de níquel nas reações de oligomerização do propeno [57]

Complexo 	Co-cat.	Dímeros (%)			Atividade (X·10 ⁴ g/mol Ni.h ⁻¹)
		DMB	2MP	HEX	
R ¹ =R ² =R ³ =R ⁴ = H	MAO	-	48,0	52,0	13,2
R ¹ =R ³ =R ⁴ = H, R ² =CH ₃		11,9	27,7	60,4	9,8
R ¹ =R ² =R ⁴ = H, R ³ = CH ₃		-	39,1	60,9	8,1
R ¹ =R ² =R ³ = H, R ⁴ = CH ₃		-	43,8	56,2	2,4
R ¹ =Ph, R ² =R ³ =R ⁴ = H		9,3	41,5	49,2	6,4
R ¹ =Ph, R ² = R ⁴ = H, R ³ = CH ₃		-	34,0	66,0	2,8
R ¹ =R ² =R ³ =R ⁴ = H	DIBAL-H	-	19,9	80,1	8,7
R ¹ =R ³ =R ⁴ = H, R ² =CH ₃		-	19,1	80,9	9,3
R ¹ =R ² =R ⁴ = H, R ³ = CH ₃		-	15,3	84,7	6,3
R ¹ =R ² =R ³ = H, R ⁴ = CH ₃		-	16,3	83,7	8,4
R ¹ =Ph, R ² =R ³ =R ⁴ = H		-	18,5	81,5	11,1
R ¹ =Ph, R ² = R ⁴ = H, R ³ = CH ₃		-	16,9	83,1	9,8
R ¹ =R ² =R ³ =R ⁴ = H	AlEt ₃	73,5	-	26,5	3,8
R ¹ =R ³ =R ⁴ = H, R ² =CH ₃		56,6	15,5	39,3	3,3
R ¹ =R ² =R ⁴ = H, R ³ = CH ₃		45,8	16,2	38,7	1,8
R ¹ =R ² =R ³ = H, R ⁴ = CH ₃		39,1	18,4	44,7	1,6
R ¹ =Ph, R ² =R ³ =R ⁴ = H		38,6	15,7	43,0	3,1
R ¹ =Ph, R ² = R ⁴ = H, R ³ = CH ₃		44,9	76,0	39,4	1,4

Como se pode observar através dos resultados da tabela acima, da mesma forma que o sistema pesquisado por Carlini [54] o sistema menos ativo foi aquele que utilizou a espécie triálquil-alumínio. Nesse estudo, os sistemas que utilizaram metil-alumínio apresentaram os valores de atividade superiores para a maioria dos complexos [11]. Em termos de seletividade a influência do co-catalisador também se fez presente. No sistema menos ativo houve um equilíbrio na proporção das espécies formadas. Já para os dois sistemas que empregaram MAO e DIBAL-H (hidreto de diisobutilalumínio) como co-catalisador, houve pouca formação de hexenos di-substituídos, na maioria dos casos esses compostos tiveram concentrações abaixo do limite de detecção.

No que diz respeito à influência da natureza dos substituintes dos ligantes percebe-se que ela exerce um papel secundário se comparado com o papel do co-catalisador. Para a

maioria dos sistemas catalíticos, foram produzidos majoritariamente compostos lineares. Nos resultados em termos de atividade a influência foi ainda menos sensível.

3.3.2.2.1 - Atuais sistemas de oligomerização de propeno em meio homogêneo

Um estudo desenvolvido recentemente por Bianchini *et al.* [58] avaliou a influência da natureza dos ligantes de complexos de cobalto (Figura 30) e da pressão de propeno utilizada nos experimentos sobre os resultados catalíticos de oligomerização de propeno.

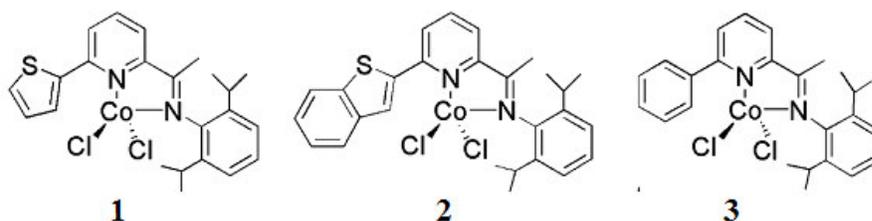
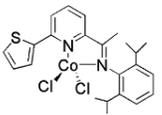
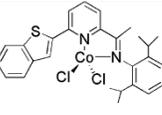
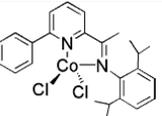


Figura 28: Complexos de cobalto utilizados em reações de oligomerização de propeno [58].

Os resultados catalíticos desse sistema estão apresentados na Tabela 15. Avaliando-se inicialmente o efeito da pressão do sistema percebe-se que o valor da atividade do catalisador **1** dobra quando a pressão sofre um acréscimo. Os valores de seletividade em dímeros ($C_6(\%)$) e seletividade em 1-hexeno ($1H(\%)$) também sofrem acréscimo. Esse fato é explicado pela maior concentração de propeno que desfavorece as competições com reações paralelas, como isomerização e trimerização.

Ao se comparar os resultados de experimentos realizados na mesma pressão, observa-se grande influência da natureza dos ligantes nos resultados catalíticos ainda que não ocorram grandes modificações nos valores de seletividade em C_6 . A atividade dos sistemas com enxofre na estrutura foi uma ordem de grandeza superior ao sistema **3**, no qual o enxofre está ausente. Nos resultados de seletividade dos dímeros formados as diferenças estruturais dos complexos também se fazem notar, uma vez que para os complexos **1** e **2** com enxofre na estrutura o produto majoritário é um composto linear (2H) enquanto no sistema que utiliza o complexo **3** sem enxofre, o produto majoritário é um espécie monossustituída (MP).

Tabela 15: Resultados dos testes catalíticos de oligomerização de propeno por complexos de cobalto [58].

Complexo	P (bar)	C ₆ (%)	C ₉ (%)	C ₁₂ (%)	Seletividade (%)					FR (h ⁻¹)
					H1	H2	H3	MP	2,3DMB	
	1	82,7	15,6	86,9	9,9	75,0	2	13	0,1	2415
	10	93,3	6,1	86,8	27,8	58,6	0,1	13,5		4512
	1	89,7	9,5	88,4	17,5	70,0	0,9	11,5	0,1	1289
	1	96,4	3,5	52,3	19,2	31,2	1,9	47,2	0,5	225

T=ambiente, t= 0,5h, MAO, Al/M =200

De maneira a favorecer a reação de oligomerização em relação à reação de polimerização, Axenov *et al.* [59] desenvolveram uma série de sistemas catalíticos ativos em processo homogêneo a base de cobalto e níquel contendo diferentes ligantes (Figura 31). O foco desse trabalho foi semelhante ao do trabalho de Kaminski desenvolvido anteriormente [52], ou seja, avaliar a influência da natureza dos ligantes nos resultados catalíticos de oligomerização de propeno em termos de seletividade e atividade e, além disso, avaliar a influência direta do centro metálico nesses resultados catalíticos.

- 1 R - Me₃Si, M - Co, X - Cl
- 2 R - Me₃Si, M - Ni, X - Br
- 3 R - 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃, M - Co, X - Cl
- 4 R - 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃, M - Ni, X - Br

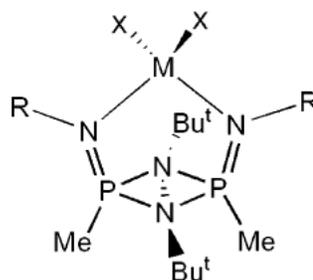


Figura 29: Complexos de cobalto e níquel utilizados em reações de oligomerização de propeno [59].

Para todos os sistemas, no que diz respeito a natureza do centro metálico, os complexos de cobalto apresentaram melhores resultados em termos de seletividade em 1-hexeno (α -H), todavia os resultados de seletividade em dímeros (C₆%) foram inferiores se comparados aos sistemas com níquel (comparar complexos **1** e **2** ou **3** e **4**), uma vez que esses não apresentaram produtos de trimerização e tetramerização (C₉ e C₁₂). Além disso, a

atividade dos sistemas com níquel presente na estrutura foi no mínimo quatro vezes superior aos resultados de atividade dos sistemas equivalentes com cobalto como centro metálico. A avaliação da importância dos ligantes nos resultados catalíticos, demonstra que os resultados dos sistemas com mesmos ligantes (complexos **2** e **4** ou **1** e **3**) são equivalentes e que a espécie ativa responsável pela formação dos oligômeros é a mesma, sendo que a mudança nos resultados de atividade é devida a mudança da abundância dessa espécie que sofre influência direta da natureza do ligante. Uma única desvantagem de tais sistemas catalíticos reside na obtenção desses complexos, cuja síntese necessita três etapas.

Tabela 16: Resultados catalíticos de reações de oligomerização de propeno por complexos de cobalto e níquel [59].

<p style="text-align: center;">Complexo</p>	C ₆ (%)	C ₉ (%)	C ₁₂ (%)	Seletividade (%)				FR (h ⁻¹)
				α-H	H-internos	M41P	2,3DM1B 4M2P	
(1) R=Me ₃ Si, M=Co, X=Cl	71	21	8	16	65	5	14	38
(2) R=Me ₃ Si, M=Ni, X=Br	~100	<1	<1	8	39	13	40	327
(3) R=2,6-i-Pr ₂ C ₆ H ₃ , M=Co, X=Cl	75	14	11	22	62	5	11	149
(4) R=2,6-i-Pr ₂ C ₆ H ₃ , M=Co, X=Cl	~100	<1	<1	8	41	12	39	572

T=40°C, 7 bar, MAO, Al/M =1000

Com base na Tabela 16 pode-se afirmar que os sistemas a base de níquel possuem um desempenho catalítico superior aos sistemas equivalentes a base de cobalto.

3.3.2.2.2 - Atuais sistemas de oligomerização de eteno em meio homogêneo com complexos de níquel

Considerando as propriedades catalíticas satisfatórias apresentadas pelos sistemas catalíticos a base de níquel, como por exemplo, as citadas no estudo realizado por Axenov *et al.* [59], o uso de complexos de níquel continua no centro de numerosas investigações.

Um desses estudos [60] faz uso de complexos de níquel com diversos ligantes oxazolina modificados (Figura 32). Nesse estudo é avaliada a influência da presença de átomos eletronegativos na estrutura do complexo nos resultados catalíticos para a oligomerização de propeno.

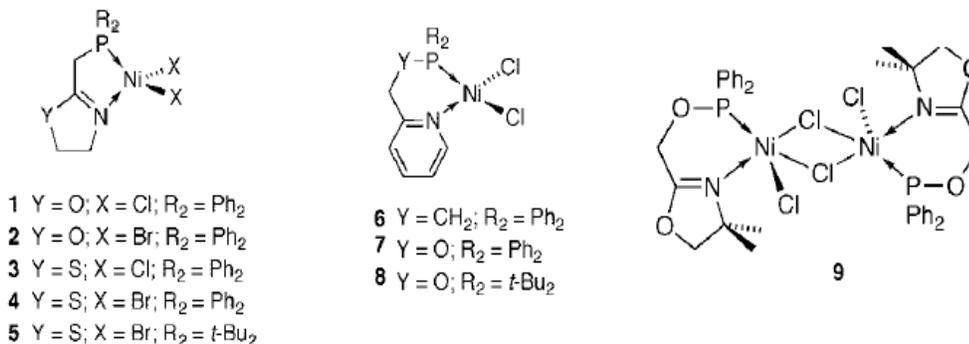


Figura 30: Catalisadores de níquel- oxazolina modificados utilizados nas reações de oligomerização de propeno [60].

Os resultados desse estudo que foram conduzidos a temperatura ambiente, com 10 μmol de complexo, MAO como cocatalisador ($\text{Al/Ni} = 600$) mostraram que nas mesmas condições experimentais, o complexo **7** foi o que apresentou melhor valor de atividade (3200 h^{-1}), enquanto que a seletividade em hexenos foi similar a dos outros complexos (cerca de 10 %). Substituintes alquila nas fosfinas diminuíram o desempenho catalítico, enquanto que a influência da natureza do co-ligante haleto não foi significativa.

Considerando as dificuldades que acompanham os processos de oligomerização de olefinas em meio homogêneo [61] (reações paralelas de isomerização, alto custo, dificuldades de separação) foram desenvolvidos diferentes sistemas catalíticos heterogêneos e heterogeneizados. Alguns exemplos são apresentados a seguir.

3.4 - Sistemas catalíticos heterogêneos de oligomerização de olefinas leves

3.4.1 - Processos Industriais

Para evitar ou minimizar as etapas de separação dos produtos do catalisador, e permitir a reciclagem do catalisador, sistemas heterogêneos apresentam vantagens. Existe um único processo heterogêneo que emprega um catalisador sólido a base de ácido fosfórico (Solid phosphoric acid – SPA – catalyst) [62]. Esse catalisador é obtido misturando ácido fosfórico com sílica, a mistura é em seguida submetida a um processo de extrusão e calcinação. O material se assemelha a um material vítreo lamelar contendo diversas espécies de ácido fosfórico suportadas sobre sílica ou fosfato de silício. Esse catalisador pode ser igualmente descrito como “fase líquida suportada” [63,64]. A influência da taxa de hidratação do catalisador, a natureza e a distribuição das espécies ácidas sobre a distribuição dos produtos

de oligomerização de olefinas leves foi largamente estudada [65,66]. Esse processo que opera em numerosas unidades industriais permite a obtenção de oligômeros ramificados, o que corresponde ao objetivo de aumentar a fração da gasolina produzida pelo refino do petróleo ou por processo Fischer-Tropsh, e no mesmo tempo aumentar seu número de octano [67].

3.4.1.2 - *Processo com tecnologia disponível*

3.4.1.2.1 - *Catalisador imobilizado em Líquidos Iônicos*

Os líquidos iônicos são sais orgânicos praticamente não voláteis que possuem pontos de fusão em muitos casos inferiores à temperatura ambiente. Eles são empregados cada vez mais como substitutos dos solventes orgânicos tradicionais nas reações químicas. Na sua grande maioria, são formados por cátions imidazólio ou piridínio, mas podem ser constituídos, igualmente, de cátions fosfônio ou tetraquilamônio [68] entre outros (Figura 33), sendo dotados de baixa constante dielétrica [69]. Os líquidos iônicos são compostos por cátions orgânicos e ânions orgânicos ou inorgânicos [70]. A figura seguinte apresenta os principais cátions que compõem a estrutura de líquidos iônicos.

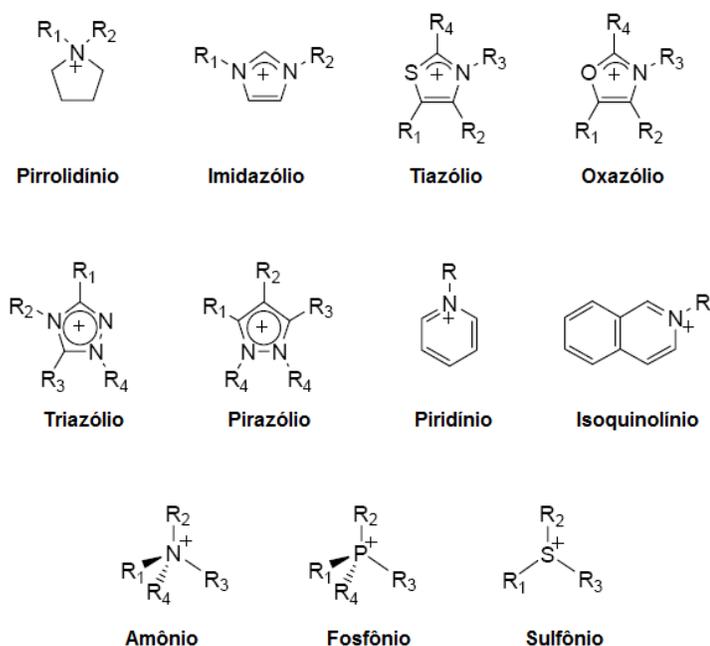


Figura 31: Principais cátions que compõem a estrutura de líquidos iônicos [26]

Entre os ânions mais utilizados pode-se citar $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{Al}_3\text{Cl}_{10}]^-$, $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, $[\text{OTf}]^-$, entre outros [70]. Considerando essa grande variedade de cátions e ânions que podem ser utilizados, estima-se que em torno de 10^{18} líquidos iônicos podem ser sintetizados [71-72]. Suas propriedades, tais como ponto de ebulição e miscibilidade são altamente influenciadas pelo cátion e o ânion que compõem sua estrutura conforme dados apresentados na Tabela 17.

Tabela 17: Pontos de fusão de líquidos iônicos [26].

Líquido Iônico	PF (°C)	Líquido Iônico	PF (°C)
$[\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$	10	$[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$	41
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$	6	$[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$	-64
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$	-81	$[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$	-81
$[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$	-82	$[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{Tf}_2\text{N}]$	-4
$[\text{C}_8\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$	-78	$[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$	16

A grande utilização desses líquidos em catálise advém do fato que eles são imiscíveis em certos solventes apolares e, portanto, permitam a obtenção de sistemas heterogêneos bifásicos. Para tais sistemas os complexos utilizados como catalisadores homogêneos são solúveis em apenas uma das fases e os substratos e produtos reacionais formados permanecendo na outra. Dessa forma, a reação pode ocorrer em uma ou em ambas as fases, sendo que na maioria dos casos, após decantação, a fase do catalisador pode ser reciclada, os produtos e substratos sendo localizados numa outra fase [73]. Além disso, nestes sistemas bifásicos é possível extrair os produtos durante a reação, à medida que eles são formados, o que permite, assim, impedir reações de isomerização e interferir na seletividade dos produtos obtidos [74]. Os líquidos iônicos mais usados são formados por cátions imidazólio, piridínio [68], fosfônio ou tetralquilamônio [73]. Esses compostos são dotados de baixa constante dielétrica.

Considerando as restrições do uso de sais fundidos, como a exigência de operação em altas temperaturas ($>200^\circ\text{C}$), a partir da década passada, pesquisas que utilizavam líquidos iônicos em processos catalíticos começaram a se desenvolver [26]. Nessa época, líquidos iônicos com o íon imidazólio foram utilizados para preparar sistemas suportados com aplicações catalíticas. Dependendo da maneira como o líquido iônico era utilizado os termos SILC (catalisador suportado em líquido iônico) e SILP (fase líquida iônica suportada) foram adotados. O primeiro conceito diz respeito à atividade catalítica do próprio líquido iônico, enquanto o segundo conceito é aplicado a sistemas nos quais o líquido iônico atua como um

filme líquido (não volátil, inerte) que atua como suporte para o componente catalítico (usualmente um metal de transição) [26].

O grupo de Mehnert [75] da Exxon Mobil estudou um sistema SILP, formado por líquidos iônicos e Rh, que foram utilizados em reações de hidrogenação e hidroformilação. Posteriormente sistemas SILP também foram utilizados para reações de hidrogenação (catalisadores de Rh) [76], reações de Heck (catalisadores de Pd) [77], hidroaminações (catalisadores de Rh, Pd e Zn) [78] e reações de oligomerização de propeno (catalisadores de Ni) [79].

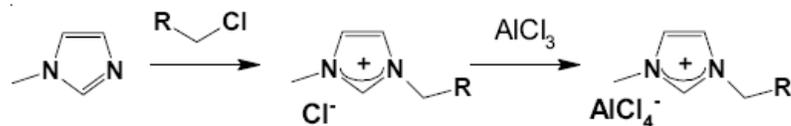
Dentre as desvantagens do uso de sistemas SILP, foi observada que a evaporação do líquido iônico era inevitável no caso de processos industriais que empregam um reator aberto [80].

Sistemas SILC que utilizavam líquidos iônicos de cloroaluminato imobilizados em suportes foram patenteados pelo IFP e pelo grupo de Olivier Borbigou e Chauvin em 1993. Os autores aplicaram esses sistemas na alquilação de olefinas para geração de hidrocarbonetos combustíveis. O processo industrial que se desenvolveu a partir dessa idéia inicial é um processo SILP que ficou conhecido como Difasol [81-82].

3.4.1.2.2 - Processo Difasol

Foi mostrado que a catálise em líquidos iônicos é altamente atrativa para resolver o problema de separação do catalisador ao término da reação [83]. Por essa razão, na década de 90, o IFP desenvolveu o sistema Difasol, baseado no processo Dimersol, mas que não apresentava o problema da separação do catalisador do meio reacional. Nesse novo processo o catalisador é imobilizado em líquido iônico enquanto produtos e reagentes não consumidos permanecem na outra fase, combinando assim as vantagens dos sistemas catalíticos homogêneos e heterogêneos [84].

O líquido iônico empregado no processo Difasol é sintetizado a partir de alquil-cloroaluminatos e *N,N*-dialquilimidazólio conforme Chauvin *et al.* [85]. Ele é fabricado em Lyon em uma planta piloto seguindo duas etapas. Na primeira etapa, ocorre a reação de um cloreto de alquila com a espécie *N,N*-dialquilimidazólio e na segunda etapa ocorre a reação do cloreto de dialquilimidazólio formado com cloreto de alumínio (Figura 34).



R= H ou grupo alquila

Figura 32: Síntese do líquido iônico utilizado no processo Difasol [85].

Esse líquido iônico mostra-se pouco miscível com os octenos e olefinas superiores (produtos da reação de oligomerização), mas em contrapartida apresenta suficiente solubilidade com os butenos (reagentes) e boa capacidade para estabilizar as espécies de níquel. Paralelamente, as altas atividades catalíticas registradas permitem supor que os íons cloroaluminatos presentes no líquido iônico são fracamente coordenados á espécie de níquel, fazendo com que a mesma permaneça na forma iônica no meio reacional [85].

O precursor catalítico do processo Difasol é idêntico ao do processo Dimersol, sendo que líquidos iônicos de tipo alquil-cloroaluminatos de *N,N*-dialquilimidazólio são nesse caso empregados como solvente. Quando EtAlCl_2 é adicionado como ativador do complexo de níquel ocorre paralelamente uma reação com o líquido iônico. O líquido iônico torna-se assim o solvente e o co-catalisador. Esse processo que permite oligomerizar o eteno, propeno e buteno, apresenta as mesmas propriedades catalíticas de seu análogo homogêneo, ou seja, leva a produção de oligômeros pouco ramificados. Os melhores resultados foram obtidos com a mistura $[\text{BMI}][\text{Cl}]/\text{AlCl}_3/\text{EtAlCl}_2$ (1:1,2:0,11), sendo BMI o 1-butil-3-metilimidazólio. Adicionalmente, o sistema catalítico permanece muito ativo, mesmo quando a olefina a ser convertida se encontra muito diluída na carga de alimentação o que não ocorre com o processo Dimersol [86]. As condições reacionais permitem um grande controle da exotermicidade. Impurezas e excesso de materiais de partida voláteis são removidos durante a reação.

As principais vantagens desse processo em comparação a um processo Dimersol X, são a maior eficiência no uso dos catalisadores e a redução da quantidade de resíduos assim como o custo de operação. A seletividade em dímeros (90-95%) também é superior as seletividades obtidas pelo processo Dimersol X [15]. As principais desvantagens do processo Difasol são a qualidade dos produtos obtidos e o alto custo de produção do líquido iônico [85]. O esquema do processo (Figura 35) envolve um reator de agitação mecânica e tanques de decantação. A injeção do catalisador fresco é definida de maneira a compensar os efeitos

da presença de impurezas acidentais presentes na alimentação que são arrastados junto com o catalisador. Foi observado que um dos parâmetros determinantes para o controle das propriedades catalíticas é uma agitação eficiente (mecânica) entre as duas fases. Todavia uma agitação vigorosa acompanhada de uma grande quantidade de líquido iônico presente demanda um maior período de decantação. Para minimizar essa limitação, foi proposto que a fase de separação dos produtos ocorresse em dois tanques [87].

Um dos tanques de decantação utiliza um período moderado de tempo de residência, sendo que após esse período a fase iônica é retornada ao reator e a fase orgânica é injetada para um trocador de calor. O outro tanque de decantação utiliza um período menor e a partir dele os produtos seguem para a neutralização.

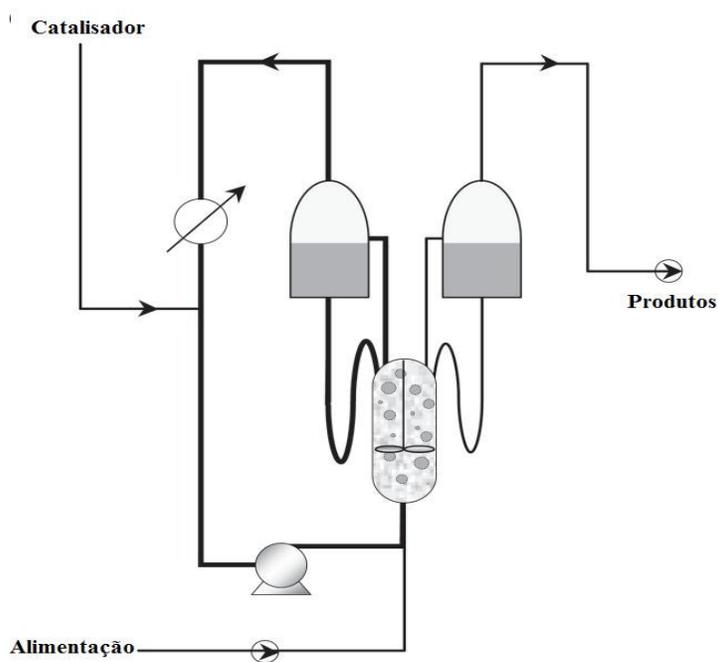


Figura 33: Esquema do processo Difasol [26].

Um aspecto interessante do processo Difasol, se comparado ao processo Dimersol é que o novo sistema apresenta uma independência entre a concentração de reagentes na alimentação (buteno) e o percentual de conversão (Tabela 18).

Tabela 18: Resultados de conversão e seletividade do processo Difasol [26].

Concentração de buteno (%)	Conversão (%)	Seletividade (%)
20	65-70	> 92
40	65-70	> 92
60	65-70	> 92

Para investigar a estabilidade do sistema catalítico Difasol, o processo foi deliberadamente interrompido após 5500h (6 meses) de funcionamento e foi observado que o líquido iônico presente não sofreu decomposição. Se comparado ao processo Dimersol, o consumo de níquel foi dez vezes inferior e a velocidade do processo foi duas vezes mais lenta [88-89].

No processo Difasol a alimentação é composta por 70% de *n*-butenos, 25% de *iso*-buteno e 25% de butanos. A produtividade é de 30 kg de buteno convertidos/g Ni ou 12 kg de butenos convertidos/g LI no período 5500h. O sistema apresentou conversão de butenos em torno de 70% e os resultados em seletividade em octenos chegaram a atingir valores de 95%. Esses resultados de seletividade foram superiores aos encontrados no processo Dimersol (90%), todavia nesse processo atividades superiores as obtidas pelo processo Difasol podem ser facilmente alcançadas apenas aumentando a concentração do catalisador na alimentação [85].

Ainda que sistemas catalíticos em fase líquida ofereçam vantagens na sua utilização, o alto custo inerente a sua síntese faz com que estudos busquem alternativas que empreguem suportes de menor custo. A maioria desses estudos se concentra na utilização de suportes sólidos capazes de imobilizar as espécies cataliticamente ativas.

3.4.2 - Sistemas heterogêneos clássicos não industriais

Sistemas heterogêneos clássicos consistem em ter uma fase ativa suportada. Uma preparação típica de sistemas catalíticos com metais suportados é obtida, utilizando-se um complexo precursor dissolvido em solução e colocado em contato com o suporte [90]. Após a impregnação, o catalisador é seco e subsequentemente ativado (oxidado com O₂ ou ar e/ou reduzido com H₂ ou CO).

Tanto as características físicas como a natureza química do suporte são parâmetros que podem influenciar as propriedades catalíticas da fase ativa. A seguir serão apresentados alguns exemplos desses efeitos.

3.4.2.1 - Outros sistemas de oligomerização com sistemas heterogêneos

3.4.2.1.1 - Natureza dos Suportes

A natureza dos suportes sólidos apresenta importância fundamental nos resultados dos sistemas catalíticos devido aos fenômenos que ocorrem, durante as reações catalíticas, nos sistemas em que estão presentes suportes [26]. Dentre esses se pode citar:

- Difusão dos reagentes para a camada limite que cerca a partícula cataliticamente ativa;
- Difusão intrapartícula de reagentes nos poros do suporte atingindo os sítios ativos;
- Adsorção dos reagentes nos sítios ativos;
- Reações na superfície envolvendo formação ou conversão de espécies intermediárias; adsorvidas, possibilitando inclusive processos de difusão;
- Dessorção de produtos dos sítios catalíticos;
- Difusão intrapartícula de produtos nos poros do suporte;
- Difusão dos produtos para a camada limite que cerca a partícula cataliticamente ativa.

Considerando essas características, estudos vêm sendo desenvolvidos no intuito de comparar as propriedades de sistemas catalíticos de oligomerização de olefinas utilizando diversos suportes.

Em um desses estudos Lallemand *et al.* realizaram estudos que avaliam as propriedades dos suportes (acidez, porosidade, proporção Si/Al na estrutura) nos resultados catalíticos para as reações de oligomerização de eteno.

No primeiro estudo [91] zeólitas NaY com diferentes teores de Al na estrutura (Si/Al = 6, 15, 30) foram submetidas a dois processos sucessivos de troca iônica, o primeiro com uma solução de nitrato de amônia e o segundo com uma solução de nitrato de níquel. O material foi em seguida seco e calcinado a 550° C. Análises por adsorção de N₂ mostraram que as amostras assim obtidas (NiY₁ (Si/Al = 6), NiY₂ (Si/Al = 15) e NiY₃ (Si/Al = 30) apresentaram uma alta microporosidade (maior para as zeólitas mais desaluminadas) e igualmente uma mesoporosidade. A caracterização do suporte via medidas de termodessorção de piridina (Figura 36) mostra que a quantidade total de sítios ácidos acessíveis no material diminui na medida em que a relação Si/Al aumenta de 6 para 30. A Figura 36 permite visualizar a existência de sítios ácidos de duas forças: acidez fraca

(100- 350° C) e acidez forte (350-650° C). Através da Figura 36, observa-se que a acidez dos sistemas diminuiu a medida que a proporção Al/Ni diminuiu.

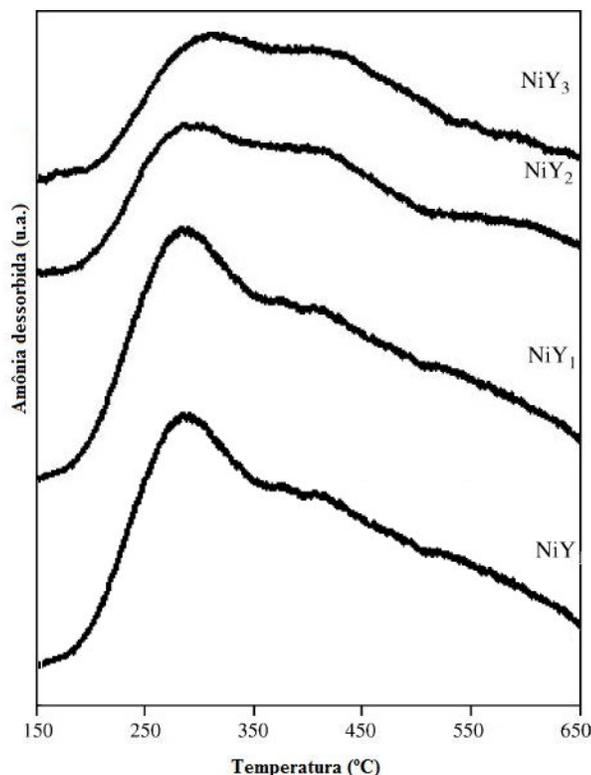


Figura 34: Análise de TPD utilizada para avaliar a acidez de sistemas Ni-Y [91].

Em termos de resultados catalíticos, os sistemas apresentaram produtos reacionais na faixa C₄-C₁₂ seguindo uma distribuição Schulz-Flory, com predominância de produtos de dimerização. Através desse estudo foi possível desenvolver a idéia que há dois tipos de mecanismos que contribuem para o processo de oligomerização:

- A química da coordenação da espécie de Ni
- Os sítios ácidos presentes na estrutura do suporte

A distribuição obtida nesse estudo foi influenciada pela coordenação da olefina na espécie metálica (mecanismo semelhante ao dos processos de catálise homogênea) e pelos sítios ácidos da estrutura (Figura 37).

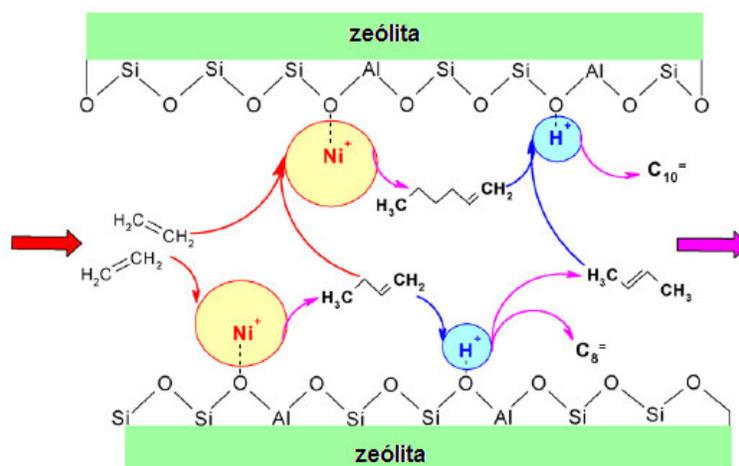


Figura 35: Mecanismo de reação de oligomerização de eteno em meio heterogêneo [91].

Os resultados de seletividade dos produtos obtidos e a atividade dos sistemas estão apresentados na Figura 38.

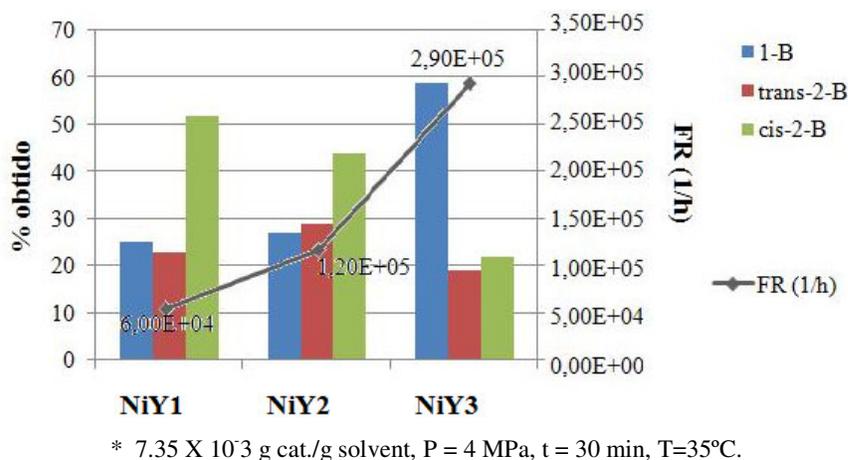


Figura 36: Variação da seletividade de 1-buteno em sistemas Ni-Y.

O grupo observou que à medida que aumentou a acidez a proporção de 1-buteno formado sofreu decréscimo. A atividade também sofreu uma diminuição proporcional a queda de acidez e esse comportamento se deve à diferença nos processos de difusão devido a concentração de Al nas estruturas. Na prática o desempenho catalítico aumentou com o aumento da fração de mesoporos nos suportes que seguiram a seguinte ordem: NiY₁ < NiY₂ < NiY₃.

Talvez por influência desses resultados o mesmo grupo [92] resolveu avaliar também a importância da dimensão dos poros do suporte nos resultados catalíticos de oligomerização de

eteno. Nesse estudo foram testados sistemas formados por suportes MCM-36 e MCM-22, nos quais nitrato de níquel foi imobilizado por troca iônica.

O suporte MCM-22 é formado exclusivamente por microporos, com largas bolsas no interior da estrutura “hemicages” localizadas na superfície [93]. O sólido MCM-36 foi sintetizado pela primeira vez em 1995 por Roth *et al.* [94] e se caracteriza pela presença de camadas na estrutura, na qual estão presentes microporos (no interior das camadas) e mesoporos (entre as camadas). O sólido de partida para essa síntese é MCM-22 e utiliza-se uma sílica polimérica como agente de pilarização (template).

As análises de adsorção de N₂ (Figura 39) utilizadas nesse estudo mostram claramente diferenças da estrutura dos suportes as quais foram responsáveis pelas diferenças observadas nos resultados dos testes catalíticos apresentados Tabela 19 [93].

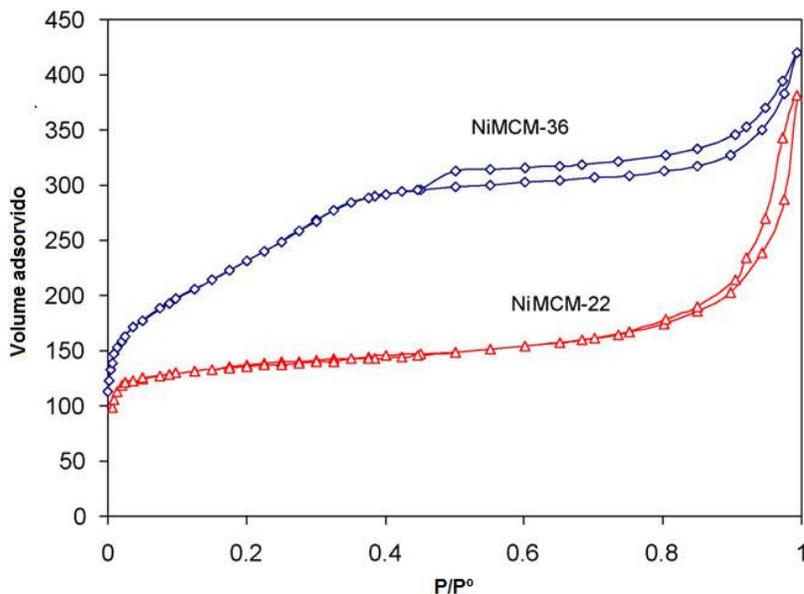


Figura 37: Comparação das análises de adsorção de N₂ para os sólidos NiMCM-22 e NiMCM-41 [93].

Conforme os resultados da Tabela 19, os produtos de oligomerização do eteno são os mesmos obtidos que no estudo anterior [94], ou seja essencialmente butenos. Foi observado que a textura do catalisador influenciou diretamente na atividade dos sistemas. O sistema NiMCM-36 apresenta dois tipos de poros, sendo um deles formado por mesoporos que facilitam a difusão das olefinas superiores obtidas no processo de oligomerização, resultando em uma menor desativação e maior atividade, se comparados ao sistema microporoso NiMCM-22, que apresenta apenas 10% de seus sítios ativos nas “hemicages” da superfície.

Tabela 19: Resultados catalíticos para oligomerização de eteno por sistemas Ni-MCM [94].

Sistema	Área específica (m ² /g)	^(a) FR (h ⁻¹)	Seletividade (%)		
			1-buteno	t-2-buteno	c-2-buteno
NiMCM-22	440	2,5	10	68	32
NiMCM-36	825	39	26	40	33

* 7.35×10^{-3} g cat./g solvent, P = 4 MPa, t = 30 min, T=150°C. (a) (g oligômero/g cat h)

Foi observada também diferença na distribuição dos produtos obtidos: para o sistema NiMCM-22 houve predomínio de formação de dímeros (C₄), tetrâmeros (C₈) e pequena quantidade de trîmeros (C₆), enquanto que para o sistema NiMCM-36 ocorreu uma distribuição próxima a do modelo de Schulz-Flory. Em cada faixa de produtos a proporção entre os isômeros não sofreu maiores alterações.

Outro estudo interessante desenvolvido por Heveling *et al.* [95] também avaliou a importância da proporção de Al no suporte em reações de oligomerização de eteno e propeno. Nesse estudo foram sintetizados suportes a base de sílica-alumina de diferentes formas e com diferentes concentrações de Al.

O primeiro suporte (SA-I) foi preparado por método sol-gel e apresentava Al/Si=72, enquanto o segundo suporte (SA-II) foi obtido por método de co-precipitação e apresentava Al/Si =30 e o níquel foi imobilizado por troca iônica seguido de posterior aquecimento [96]. O foco principal desse estudo foi de investigar de qual maneira as propriedades do suporte influenciam as atividades de sistemas catalíticos de oligomerização de diferentes olefinas.

Foi observado que a temperatura ótima de atividade dos sistemas sofre pouca variação quando se troca as olefinas da alimentação (Figura 40 (a)).

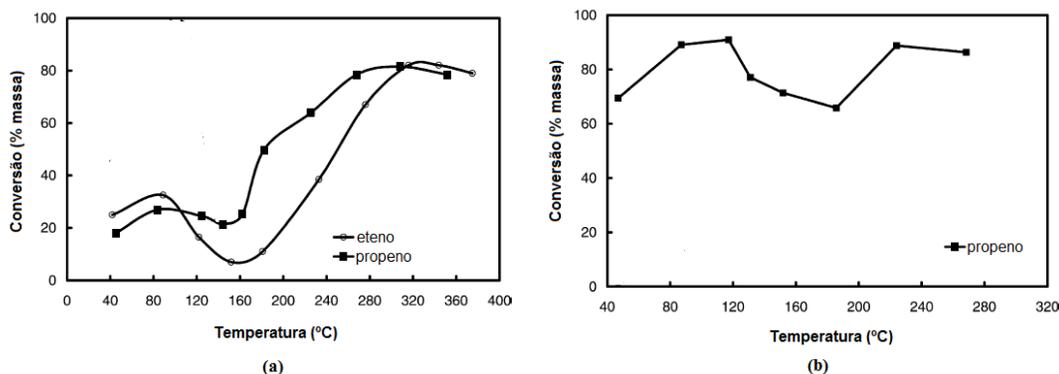


Figura 38: Conversão de olefinas pelos sistema (a) NiSA-I e (b) NiSA-II [97].

Em temperaturas baixas (100°C) o sistema catalítico de oligomerização é mais ativo para o eteno se comparado ao propeno, o que é esperado de acordo com o mecanismo regido

pela química de coordenação do níquel [97,51]. Para temperaturas superiores a 100°C, mecanismos que envolvem a catálise por sítios ácidos passam a exercer maior influência e por isso os experimentos de oligomerização de propeno (para os quais esse mecanismo é mais favorecido) apresentaram maior conversão. A presença de hidrocarbonetos C₅ como sub-produtos evidencia a ocorrência de uma catálise ácida. Para temperaturas superiores a 160°C, observa-se a formação predominantemente de C₅ evidenciando que a partir dessa temperatura os processos de oligomerização de propeno passaram a ser regidos praticamente exclusivamente pelos sítios ácidos do suporte. A modificação do mecanismo reacional permite explicar igualmente o grande aumento no percentual de conversão que ocorreu para as temperaturas de reação superiores a 250°C.

Ao se analisar os processo de oligomerização de propeno pelo sistema NiSA-II o comportamento foi semelhante ao observado anteriormente (Figura 40 (b)).

Nesse sistema que apresentou maiores resultados em termos de conversão devido à maior acidez do suporte (menor concentração de Al na estrutura), observa-se que a partir de 160°C (temperatura a partir da qual os sítios ácidos passam a exercer papel predominante no mecanismo da oligomerização) o aumento da conversão foi maior se comparado ao sistema NiSA-I.

Ao se analisar a faixa de produtos obtidos ao se variar a olefina da alimentação, observa-se uma diferença no comportamento catalítico (Figura 41).

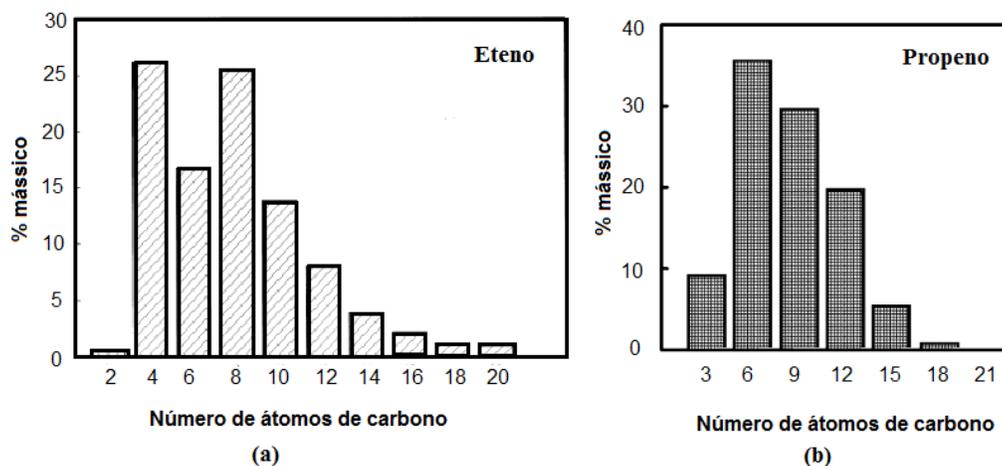


Figura 39: Produtos obtidos nos processos de oligomerização catalisados pelo sistema NiSA-II (a) de eteno (b) de propeno [97].

A reação de oligomerização de eteno catalisada pelo sistema NiSA-II apresentou uma distribuição não padronizada das frações C₄-C₈ seguida de um decaimento exponencial das

frações superiores. Já o sistema de oligomerização de propeno apresentou um comportamento de tipo Schulz-Flory [98], com predominância das frações C₆. O comportamento particular observado para a oligomerização do eteno sugere uma inserção mais provável de uma molécula de buteno previamente formada à molécula de buteno inserida no centro metálico em vez da inserção de uma molécula de eteno.

3.4.2.1.2 - Interface partícula suportada – suporte

Quando as espécies catalíticas suportadas são nanopartículas a atividade e seletividade desses sistemas catalíticos podem ser influenciadas por fenômenos que ocorrem na interface metal-suporte através, por exemplo, da natureza das ligações químicas entre as espécies metálicas e a superfície do suporte, a direção do fluxo de elétrons nessa região [99-100].

Os comportamentos das partículas metálicas quando comparados aos de sistemas não suportados diferem devido à [26]:

- Efeitos eletrônicos: referentes a mudanças na carga do metal;
- Efeitos geométricos: referentes a mudanças na estrutura cristalográfica das nanopartículas;
- Aparecimento de novos sítios cataliticamente ativos devido à ligação nanopartícula.

Outro parâmetro importante para a obtenção de partículas de tamanho controlado é a concentração de metal imobilizado empregado durante a síntese desses catalisadores suportados. A Figura 42 apresenta um exemplo de formação de partículas de óxido metálico. Quando são utilizadas baixas concentrações a desidratação resultará na formação de espécies oxidadas isoladas. Quando essa concentração aumenta os óxidos formados passam a apresentar uma estrutura bidimensional. Em uma situação de concentrações muito elevadas em que a quase totalidade dos grupos silanóis reagem com as espécies correspondendo ao recobrimento importante da superfície ocorre a formação de clusters óxidos tridimensionais e volumosos.

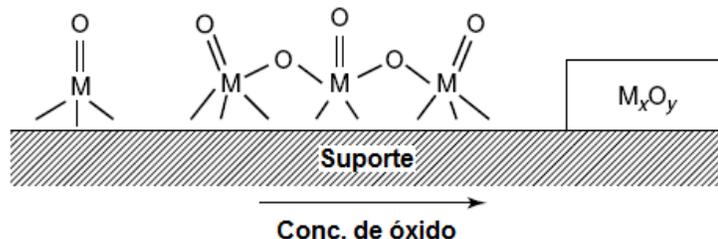


Figura 40: Tipos de óxidos formados na estrutura do suporte [26].

Após sua formação, os óxidos metálicos suportados devem ser manipulados empregando a técnica de Schlenk, para evitar que, na presença de umidade da atmosfera ambiente ocorra uma reidratação instantaneamente levando à quebra das ligações óxido-suporte [22].

3.5 - Sistemas catalíticos heterogeneizados: sistemas híbridos

São chamados sistemas híbridos, os sistemas formados por um complexo organometálico suportado por *grafting* sobre um suporte inorgânico. Esses sistemas apresentam propriedades catalíticas características de complexos organometálicos ativos em fase homogênea e por serem sistemas suportados ou imobilizados, apresentam as vantagens de sistemas heterogêneos, permitindo a separação imediata da fase ativa dos produtos reacionais.

Em um estudo para avaliar a importância do suporte na etapa de imobilização de complexos, Gauvin *et al.* [101] descreveram a relação entre a taxa de imobilização e o processo de desidroxilação da sílica devido à temperatura de aquecimento prévia à qual o suporte é submetido. Foi observado que nas amostras em que a sílica foi aquecida até uma temperatura de 270°C, há um predomínio de grupos silanóis vicinais, enquanto nas amostras aquecidas a uma temperatura superior a 270°C, passam a predominar os grupos silanóis isolados e a taxa de imobilização de complexos metálicos diminui, demonstrando que as interações entre o suporte e o complexo ocorrem preferencialmente com os grupos silanóis vicinais.

Em um estudo com esses sistemas Angelescu [102] *et al.* imobilizaram o complexo Ni(4,4-bipiridina)Cl₂ em diferentes suportes e avaliaram suas propriedades catalíticas em reações de oligomerização de eteno. Os resultados obtidos nesse estudo estão apresentados na tabela abaixo.

Tabela 20: Resultados catalíticos de diferentes sistemas híbridos, Ni(4,4-bipiridina)Cl₂ imobilizados em processo de oligomerização de eteno [102].

Suporte	Atividade (h ⁻¹)	Seletividade em dímeros (%)
Zeólita L	32	91
Zeólita Y	73	86
Modernita	110	93
MCM-41	305	84

*Co-cat: AlCl(C₂H₅)₂, Al/Ni = 5, T = 298 K, P = 12 atm, t = 30 min

Observou-se que os sistemas apresentaram valores próximos em termos de seletividade em dímeros. Todavia em termos de atividade a porosidade do sistema MCM-41 foi apontada para explicar o maior valor obtido com esse suporte comparado com os demais.

Outro estudo interessante realizado com sistemas híbridos foi desenvolvido por Guo [103] *et al.*, também para a reação de oligomerização de eteno, utilizando o complexo bis-imino-piridinium –ferro (Figura 43).

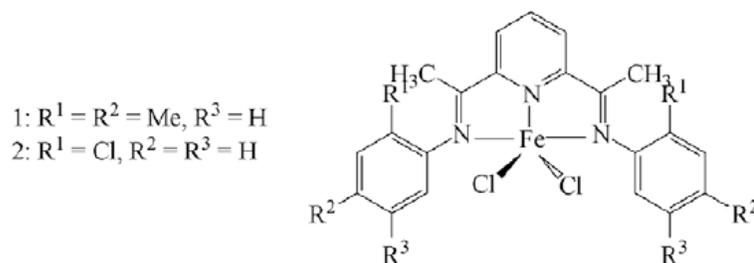


Figura 41: Complexo imino-piridinium –ferro [103].

Nesse estudo os suportes escolhidos foram:

- O suporte SBA-15, descoberto na Universidade de Santa Bárbara, que apresenta mesoporos hexagonais em duas dimensões, com paredes com espessura entre 3 e 7 nm e com poros variando entre 6 e 15 nm.
- O suporte MCM-41, descoberto pela Mobil Co., que apresenta poros cilíndricos unidimensionais e com paredes amorfas. [26].

Nesses sistemas catalíticos foram avaliados a temperatura reacional e a estrutura dos complexos bis imino(piridino)ferro II (Figura 44). Os resultados de seletividade em dímeros e atividade estão apresentados na figura a seguir.

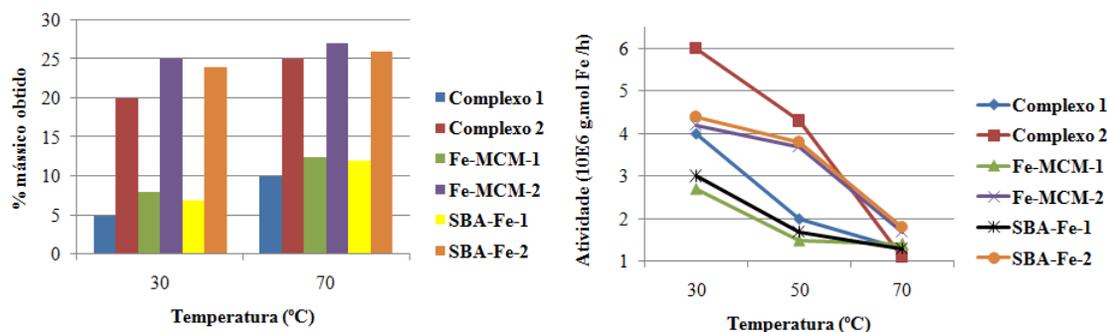


Figura 42: Distribuição de oligômeros e atividade dos sistemas heterogeneizados formados por complexos bis (imino)(piridino)ferro (II).

Nesse exemplo os resultados mostraram, portanto, diferenças de comportamento do complexo quando ele é ou não imobilizado.

De uma maneira geral, a estrutura dos suportes sólidos apresenta importância fundamental nos resultados dos sistemas catalíticos heterogêneos devido aos fenômenos de difusão dos reagentes e produtos que ocorrem, durante as reações catalíticas [26], nesse exemplo, percebe-se que a estrutura organizada unidimensional dos suportes MCM-41 apresentou melhores resultados de seletividade para ambos complexos testados. No que diz respeito à atividade, o sistema que utiliza o sólido SBA-15 apresenta valores pouco superiores de atividade se comparado ao sistema MCM-41 testado (apenas o sistema que utiliza o complexo 2 apresentou valores de atividade equivalentes para os dois sistemas) independente da natureza do complexo. No que diz respeito à temperatura, seu aumento provocou um aumento pouco significativamente a seletividade, todavia a atividade sofreu grande decréscimo, fazendo com que esse aumento de temperatura não seja compensatório.

3.6 - Sistemas catalíticos estudados

3.6.1 - O precursor catalítico $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$

O complexo octaédrico bis-(tetrafluoroborato) de hexaquis (acetonitrila)níquel(II), $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$, devido à grande labilidade de seus ligantes é um complexo ativo na reação de oligomerização do eteno e do propeno, quando empregado com um co-catalisador de tipo alquil-alumínio em sistema catalítico homogêneo [104]. Pelo fato de ser um composto catiônico, possuir ligantes lábeis, ser ativo em sistemas homogêneos, ele se torna atrativo para a obtenção de sistemas híbridos.

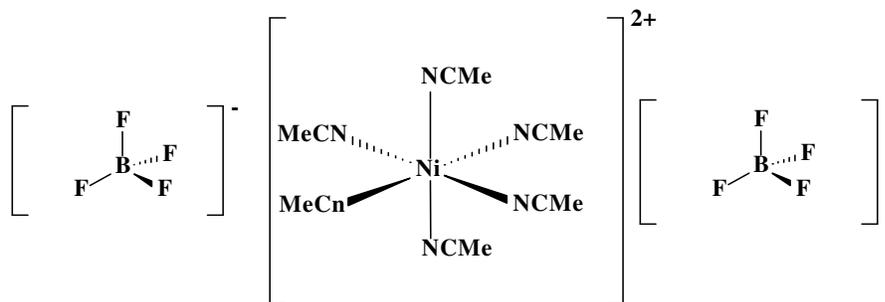


Figura 43: Estrutura do complexo bis-(tetrafluoroborato) de hexaquis (acetonitrila) níquel(II).

Comparando com os sistemas catalíticos a base de níquel estudados anteriormente, o fato de esse complexo ser sintetizado em uma única etapa representa uma importante vantagem [48,59]. Outra vantagem associada com o complexo acetonitrila – níquel é o fato de seu contra-íon BF_4^- apresentar uma elevada basicidade, que é um parâmetro que favorece a seletividade em 1-buteno em sistemas já avaliados.

Devido às características do complexo $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$, anteriormente citadas, e com o objetivo de obter sistemas de oligomerização de olefinas leves seletivos em oligômeros lineares e terminais, esse foi avaliado na presença de um co-catalisador do tipo alquil-alumínio, na reação de oligomerização do eteno e propeno em meio homogêneo, imobilizado sobre suportes inorgânicos e em sistema bifásico.

Para a reação de oligomerização do eteno em fase homogênea o melhor resultado corresponde à obtenção de 1-buteno com uma seletividade de 66% para uma atividade de 1274 h^{-1} [105]. Foi mostrado que os sistemas catalíticos de tipo $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ /alquilaluminio levam apenas à formação de dímeros e trímeros, sendo que nenhum material polimérico ou olefinas com mais de seis átomos de carbono na cadeia foram detectados nos produtos reacionais, o que representa uma vantagem se comparamos esses sistemas com complexos metallocenos [30], complexos Ni-diimina [31] e outros sistemas [49] utilizados para oligomerizar eteno.

Para a reação similar desenvolvida em meio homogêneo com propeno, [105] foi evidenciado que a natureza do co-catalisador e a relação molar co-catalisador / $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ influenciam tanto os valores de atividades quanto as seletividades, principalmente no modo de inserção da segunda molécula de propeno para formar o dímero. O modo de inserção pode ser traduzido pelo valores dos parâmetros p e q, sendo que p representa a seletividade na formação de produtos oriundos de inserções do tipo Ni-C₁ (na formação da espécie Ni-propeno), enquanto o parâmetro q representa proporção de inserção de propeno pelo carbono terminal na segunda inserção (formação da espécie Ni-propeno-

propeno). Para esse estudo os valores dos fatores p e q variam de 20 a 38% e de 3 a 18% respectivamente. As maiores atividades obtidas se situam na ordem de 40.000 h⁻¹, quando o co-catalisador empregado é Al₂Et₃Cl₃, enquanto uma seletividade em *n*-hexeno da ordem de 30% é obtida quando Al₂Et₂Cl₄ foi empregado.

Na forma de catalisador híbrido, Ni(MeCN)₆(BF₄)₂ foi imobilizado numa resina trocadora de íons Amberlyst-15, utilizando uma pressão de eteno de 9,8 atm e uma temperatura de 50°C, levando para a obtenção de 1-buteno com uma seletividade de 80%, mas em condições de baixa atividade (51 h⁻¹) [106].

Em sistema bifásico, com o uso do líquido iônico cloreto de metil-1-butil-3-imidazólio em associação com AlEtCl₂ foram atingidas seletividades em 1-buteno na ordem de 80 % enquanto a atividade era de 1735 h⁻¹[107].

No caso da oligomerização do propeno catalisada pelo sistema [Ni(MeCN)₆][BF₄]₂/BMIC/AlCl₃/AlEtCl₂, estudo realizado no nosso Laboratório [79] mostrou atividades da ordem de 10³ h⁻¹. Foi mostrado nesse mesmo estudo que a reação de isomerização pode ser reduzida a 13% com o ajuste da temperatura da reação (-20° C). De maneira geral, independentemente das condições reacionais, exceto para a temperatura de -20° C, os valores dos fatores p e q são, respectivamente, 26% e 15%.

3.6.2 - Suportes empregados no presente estudo

Considerando que o uso de sólidos mesoporosos como suportes para complexos organometálicos permitiu melhorar as propriedades catalíticas dos mesmos complexos testados em meio homogêneo [106] escolheu-se, para o presente estudo de imobilizar o complexo Ni(MeCN)₆(BF₄)₂ em sólidos da família MCM-41. A possibilidade de empregar sólidos de tipo MCM-41 contendo ou não Al na sua estrutura, Ni-[Si,Al]-MCM-41 e Ni-[Si]-MCM-41 respectivamente, permitiu avaliar as propriedades catalíticas de suportes de mesmas estruturas porosas, mas de acidez diferentes [76].

O complexo Ni(MeCN)₆(BF₄)₂ foi igualmente suportado na sílica Amorfa Aerosil 300, o que permitiu estudos com os sistemas suportados em materiais cristalinos mesoporosos (MCM-41) de maneira a comparar sólidos com uma porosidade diferente em testes catalíticos de oligomerização de olefinas [90]. As principais características dos sólidos empregados nesse estudo estão apresentados a seguir.

3.6.2.1 - Sílica pirogênica

A sílica Aerosil® 300 é uma sílica pirogênica, comercialmente disponível. Sílicas dessa família foram descobertas em 1924 por Kieffer [108]. Para sua síntese SiCl_4 que é utilizado como fonte de silício é vaporizado e misturado com ar seco em um reator de combustão. Durante o processo, hidrogênio e oxigênio formam água em abundância que hidrolisa quantitativamente o tetracloreto de silício e forma as primeiras partículas de sílica em nanoescala. O tamanho das partículas pode ser ajustado pelos parâmetros da combustão de maneira a tornar possível a síntese de sílicas pirogênicas com diferentes propriedades [26].

O mecanismo geral de formação e crescimento de sílicas Aerosil é dominado por três processos [109, 110]:

- Reação de hidrólise do SiCl_4 com água e formação de partículas de nucleação.
- Crescimento dessas partículas e reação do SiCl_4 restante na superfície das partículas já geradas.
- Coagulação e coalescência levando às primeiras partículas que formam estruturas agregadas.

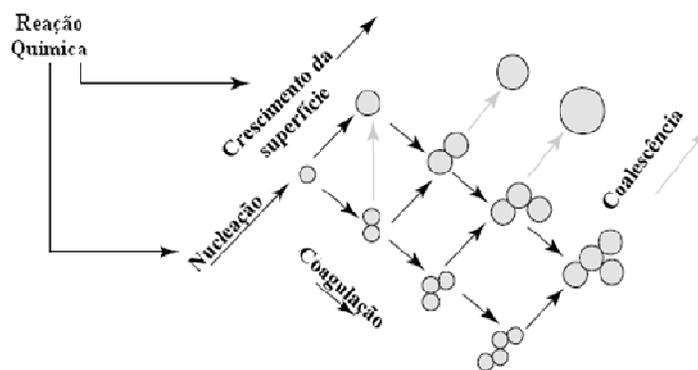


Figura 44: Síntese de sílica Aerosil [26].

Sílicas pirogênicas são os óxidos pirogênicos mais produzidos no mundo [111]. A capacidade de produção anual de sílica pirogênica está estimada em 120.000 toneladas [26]. As principais companhias que produzem esses sólidos são a Degussa (Aerosil®), Cabot (Cab-O-Sil®), Wacker (HDK®) e Tokuyama (Reolosilv®).

As sílicas Aerosil® são sólidos de alta pureza, formados por partículas esféricas e amorfas com grande área específica variando entre 50 e 300 m²/g. Elas são um pó extremamente leve (densidade de 150g/L) o que torna difícil seu manuseio [26]. Apresentam um diâmetro médio de partículas que variam entre 10 e 40 nm (Figura 47).

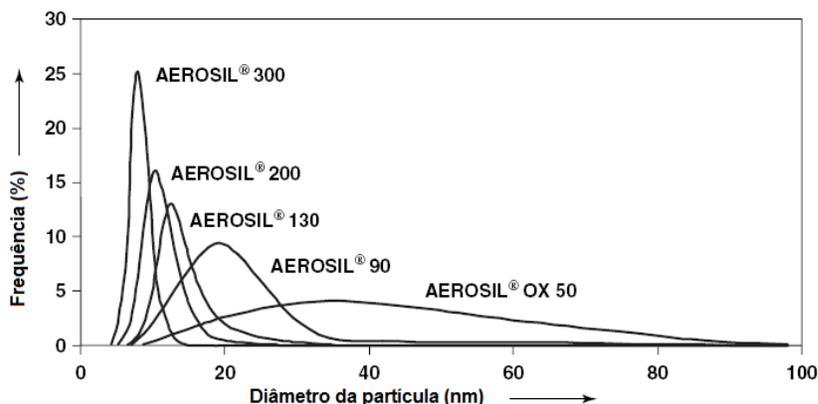


Figura 45: Distribuição do diâmetro de partícula de diferentes sólidos da família Aerosil® [26].

Outro fator que faz com que as sílicas Aerosil tenham aplicação em catálise é a reatividade de suas superfícies devido à presença de grupos silanóis (Si-OH) e siloxano (Si-O-Si) (Figura 48). Um efeito hidrofóbico pode ser atribuído aos grupos siloxano enquanto os grupos silanóis (predominantes) apresentam caráter hidrofílico, o que confere a esses sólidos um caráter higroscópico [26].

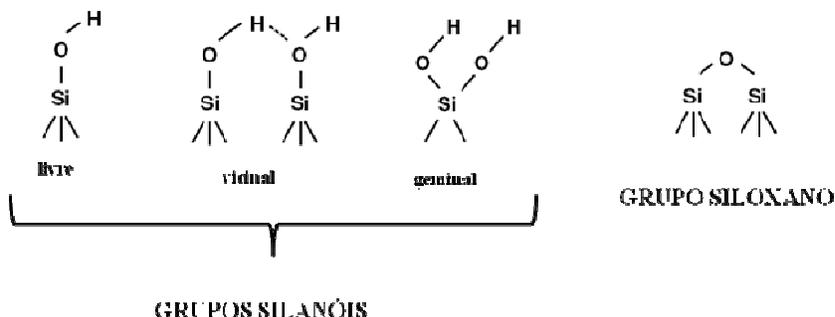


Figura 46: Grupos presentes na superfície das sílicas pirogênicas [26].

3.6.2.2. - MCM-41

Originalmente um sólido mesoporoso com ordenamento de poros foi sintetizado e patenteado em 1969 [112], mas devido às limitações das técnicas analíticas disponíveis na época apenas recentemente com o desenvolvimento de tecnologia tornou-se possível para os cientistas, estudarem e caracterizar as estruturas sintetizadas.

Em 1992, um material similar foi obtido pelos cientistas da Mobil Corporation [113,-114]. Esse sólido que foi denominado MCM-41 (Mobil Composition of Matter No 41), exibiu um arranjo de poros hexagonal altamente ordenado, unidimensional e cilíndrico com uma distribuição uniforme de poros, ainda que com paredes amorfas [26] (Figura 49). Além disso, esse sólido possui grande estabilidade térmica, que é uma das mais importantes propriedades físicas para investigar as aplicações da MCM-41.

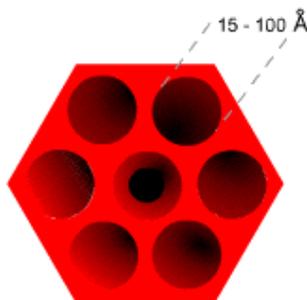


Figura 47: Estrutura de um suporte mesoporoso MCM-41.

Chen *et al.* [115] reportaram que a MCM-41 pode ser aquecida a 850 °C em ar seco ou 800 °C sob ar com 0,01 atm de vapor d'água antes de o colapso estrutural ter início.

Os sólidos de tipo MCM podem ser preparados a partir de surfactantes iônicos (íons alquilamônio quaternários) que atuam como “templates” e uma fonte de silício (sílicas livres de metais) (Figura 50). Durante a síntese ocorre a formação de uma mesofase orgânica-inorgânica, baseada em interações eletrostáticas entre as moléculas do surfactante (positivamente carregadas) e as moléculas dos silicatos (carregados negativamente) [116].

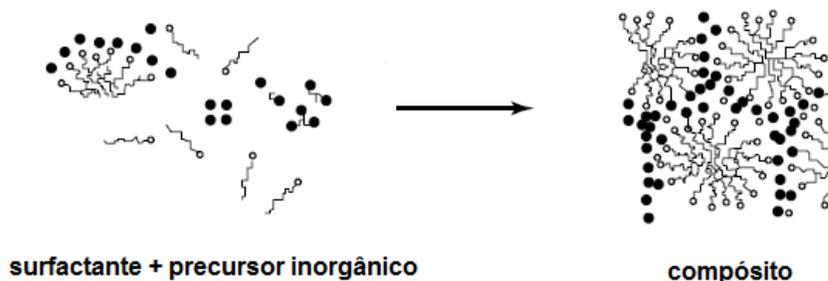


Figura 48: Síntese de MCM-41 [26].

Estudos levaram a incorporação de alumínio, na estrutura de sólidos MCM-41 representando um interesse particular, pois, como nas zeólitas, sua adição resulta na formação de sítios ácidos do tipo Brønsted e da presença de cátions compensadores de carga que permitem uma posterior troca iônica [26].

Foram desenvolvidas duas maneiras para incorporar Al nos materiais mesoporos [26]:

- a incorporação de sítios ativos nas paredes da estrutura.
- a deposição de espécies Al na superfície interna dos mesoporos.

Considerando as desvantagens da utilização do método de deposição (risco de lixiviação e necessidade de etapas subsequentes após a formação do sólido) o método da incorporação do metal durante a síntese tem sido o método mais utilizado, pois posiciona o componente inorgânico preferencialmente na superfície do poro.

Durante a síntese da estrutura, são introduzidas espécies na forma de sal de alumínio que causam modificações na estrutura pela substituição de átomos de silício da cadeia por átomos de alumínio [117]. A estrutura de [Si,Al]-MCM-41 assim formada é mais estável devido à presença do alumínio, porque o colapso da estrutura ocorre, preferivelmente, como um resultado da quebra das ligações Si-O-Si do que das ligações Si-O-Al [118].

Mais recentemente, foram sintetizados novos sólidos mesoporosos como por exemplo os materiais MCM-48 e MCM-50, dotadas respectivamente, de estrutura de poros cúbica e lamelar [119], bem como os sólidos MCM-22 e MCM-56 caracterizados por sua estrutura lamelar [120].

4 - PARTE EXPERIMENTAL

4.1 - Síntese do Precursor Catalítico

4.1.1 - Síntese do complexo $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ [121]

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



A síntese do complexo $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ foi efetuada inteiramente sob atmosfera de argônio e capela (desprendimento de monóxido de nitrogênio).

Em um tubo de Schlenk sob argônio pesou-se 1,099g (18,7 mmol) de níquel metálico previamente tratado (agitado na presença de uma solução de HCl 10% durante 24h e posteriormente lavado com água destilada até pH neutro), adicionou-se 2,66g (22,8 mol) de $NOBF_4$ e por fim 20 mL de acetonitrila. Deixou-se reagir por 24h, à temperatura ambiente e sob agitação constante. De acordo com a reação observou-se desprendimento de gás NO (castanho), durante o período inicial de reação. O produto formado apresenta uma coloração azulada quando dissolvido em acetonitrila.

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

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

4.1.2 - Tratamento dos suportes MCM-41 e SiO₂

Os suportes [Si,Al]-MCM-41 e [Si]-MCM-41, fornecidos pelo Laboratório de Peneiras Moleculares do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas foram, calcinados ao ar a 550 °C e após resfriamento introduzidos num sistema de vácuo (10⁻⁵atm) onde foram aquecidos da temperatura ambiente a 400°C, em uma rampa de 5°C/min. Quando atingiram a temperatura máxima, os sistemas foram mantidos a essa temperatura durante 6h para obter a completa desidratação dos materiais.

O suporte SiO₂, do tipo Aerosil 300 da marca Degussa foi, submetido a um sistema de vácuo de (10⁻⁵atm) e simultaneamente aquecido a partir de 30° C, utilizando uma taxa de aquecimento de 1°C por minuto, até atingir a temperatura máxima programada para cada amostra. Considerando que a temperatura de ativação foi o parâmetro escolhido para avaliar a sua influência nos resultados catalíticos, foram utilizadas três temperaturas diferentes como ponto de máximo da rampa de aquecimento: 180 °C, 270 °C e 750 °C. As amostras ativadas nessas três temperaturas foram chamadas respectivamente de SiO₂-180, SiO₂-270, e SiO₂-750.

4.1.3 - Imobilização do complexo Ni(MeCN)₆(BF₄)₂ nos suportes SiO₂, [Si,Al]-MCM-41 e [Si]-MCM-41

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

Esse processo não representa um exemplo de impregnação, mas sim de adsorção seletiva. Em processos de impregnação o mesmo número de espécies, (precursor metálico) que são introduzidas no suporte na forma de solução, ficam retidas no mesmo. Já em processos de adsorção seletiva, um volume mais elevado de solução do precursor metálico é colocado em contato com o suporte durante algumas horas, posteriormente ocorre o processo de filtração e apenas parte do precursor adicionada inicialmente fica retida no suporte [122].

4.2. - Equipamentos e Condições de Análise

4.2.1 - Absorção Atômica em Chama

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

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

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

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

Para a determinação das concentrações foi utilizado um padrão de NiCl₂ nas concentrações de 5, 10, 15 e 20 ppm.

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

4.2.2 - Espectroscopia do Ultravioleta-Visível (DRS).

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

4.2.3 - Espectroscopia vibracional no Infravermelho (DRIFTS)

A caracterização por espectroscopia vibracional no infravermelho por refletância difusa (DRIFTS) do precursor catalítico Ni(MeCN)₆(BF₄)₂ e desse mesmo complexo

suportado foi realizada no “Laboratoire de Catalyse de Lille” - França utilizando um espectrômetro Nicolet Protégé 460 equipado de um detector MCT (resolução 4 cm^{-1}) e uma célula de medida Harrick. As amostras foram preparadas em câmara seca.

4.2.4 - Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS)

As análises por espectroscopia fotoeletrônica de raios-X foram realizadas no “Laboratoire de Catalyse de Lille” - França com o auxílio de um espectrometro VG ESCALAB 220XL, em uma pressão inferior a 10^{-6} atm usando uma linha monocromática de $\text{Al}_{K\alpha}$ como fonte de excitação ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$). O analisador foi operado em um modo constante da energia da passo ($E_{\text{pass}} = 40 \text{ eV}$). As energias de ligação utilizaram como referência o nível fundamental do Si_{2p} ($103,7 \text{ eV}$) do SiO_2 do suporte [Si,Al]-MCM-41, que era consistente com o nível fundamental de C_{1s} em 285 eV que foi usado como a referência para a calibração da energia de ligação dos outros elementos. O background do nível fundamental do espectro foi corrigido usando o software Eclipse fornecido por Thermo VG Scientific aplicando a subtração de back-ground do tipo Shirley.

4.2.5 - Análise Termogravimétrica (TGA)

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

4.2.6 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

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

4.2.7 - Difração de Raios-X (XRD)

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

4.2.8 - Análise via métodos de adsorção de N_2

A área específica dos sólidos foi determinada através da adsorção física de N_2 a 77 K (Gemine) e a aplicação do método BET no intervalo de pressões de 0,03 a 1 P/P₀. Antes de proceder à análise os suportes MCM-41 foram degaseificados a 350°C, a amostra Ni-SiO₂-180 foi degaseificada a 180 °C, a amostra Ni-SiO₂-270 foi degaseificada a 270 °C e a amostra Ni-SiO₂-750 foi degaseificada a 450 °C (limite do equipamento). As amostras contendo níquel suportado foram degaseificada a 80°C. Todas as amostras foram degaseificadas por um período de 6h.

4.2.9. - Cromatografia em fase gasosa (GC)

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

Esta técnica foi utilizada como método de análise qualitativa por injeção conjunta de padrões cromatográficos dos produtos reacionais e com o método de análise quantitativa, por adição de padrão interno (ciclohexano para as reações de oligomerização de eteno e *n*-decano para as reações de oligomerização de propeno). O cromatógrafo utilizado foi um Varian star 3400CX, com detector de ionização de chama. A coluna utilizada foi uma Petrocol DH com resina de metilsilano com 100 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno.

Condições operacionais:

- Gás de Arraste: Hidrogênio
- Temperaturas: T_{inicial}= 36°C T_{final}= 250°C
- Atenuação: 8
- Rampa: 5°C/min.

4.3 - Testes das Reações de Oligomerização

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

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

A Figura 49 apresenta um esquema representativo da bancada de reações

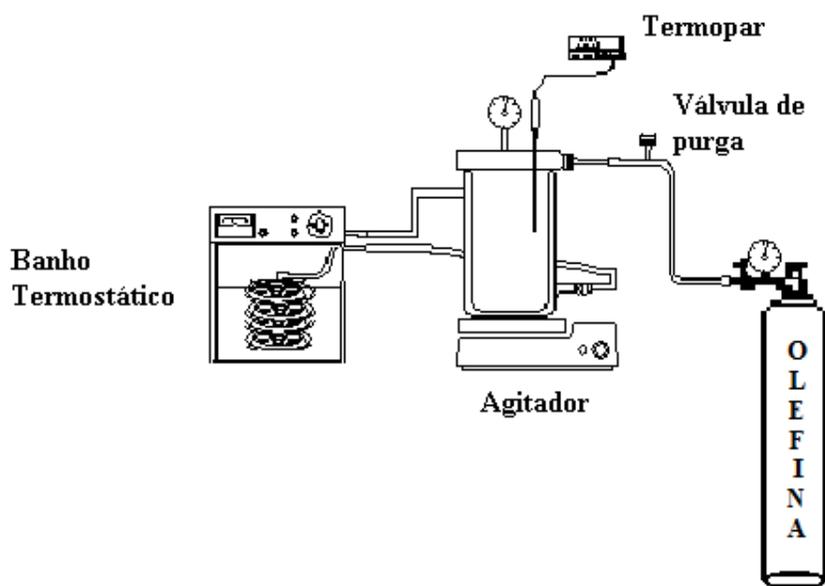


Figura 49: Esquema da bancada de reação de oligomerização de eteno.

4.3.1 - Reações em meio Homogêneo

4.3.1.1 - Oligomerização de eteno em meio homogêneo

Utilizando o sistema apresentado no item anterior, foram realizados os testes catalíticos em meio homogêneo. Para tanto, uma solução do complexo (20 mL de

diclorometano, 60 mg de complexo, 1 mL de ciclohexano) foi introduzida no reator sob fluxo de argônio. Em seguida colocou-se o reator sobre fluxo de eteno, baixou-se a temperatura do sistema para -10°C e adicionou-se uma solução de AlEt_3 (razão $\text{AlEt}_3/\text{molar complexo} = 15$). O reator, sob agitação magnética, foi colocado a uma pressão de 9,7 atm de eteno com alimentação semicontínua, e foi aquecido a 50°C durante 1 hora através da circulação de líquido termostatizado na dupla camisa do reator. Os produtos reacionais, recolhidos a frio (-10°C), foram analisados por cromatografia gasosa.

4.3.1.2 - Oligomerização de propeno em meio homogêneo

Utilizando o sistema semelhante ao utilizado nos sistemas de oligomerização de eteno foram realizados os testes catalíticos em meio homogêneo. Para tanto, uma solução do complexo em 20 mL de clorobenzeno, 80 mg de complexo, 3 mL de ciclohexano) foi introduzida no reator sob fluxo de argônio. Em seguida colocou-se o reator sobre fluxo de eteno, baixou-se a temperatura do sistema para -10°C e adicionou-se uma solução de $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ (razão molar $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3/\text{complexo} = 30$). O reator, sob agitação magnética, foi colocado a uma pressão de 8 atm de propeno com alimentação semicontínua, e foi aquecido a 50°C durante 1 hora através da circulação de líquido termostatizado na dupla camisa do reator. Os produtos reacionais, recolhidos a frio (-10°C), foram analisados por cromatografia gasosa.

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

4.3.2.1 - Oligomerização de eteno em meio heterogêneo

Uma suspensão do precursor catalítico (20 mL de diclorometano, 180-220 mg de complexo adsorvido, 1 mL de ciclohexano) foi introduzida no reator sob fluxo de argônio. Em seguida, o reator foi colocado sob fluxo de eteno e resfriado a -10°C com auxílio de um banho de nitrogênio líquido e etanol. Após essa etapa, foi adicionada a solução de AlEt_3 (razão molar $\text{AlEt}_3/\text{complexo} = 1, 5, 6$ e 15) O reator, sob agitação magnética, foi colocado a uma pressão de 9,8 MPa de eteno com alimentação semicontínua, e foi aquecido a 50°C durante 1 hora através da circulação de líquido termostatizado na dupla camisa do reator. Os produtos reacionais, recolhidos a frio (-10°C), foram analisados por cromatografia gasosa.

4.3.2.2 - Oligomerização de propeno em meio heterogêneo

Uma suspensão do precursor catalítico (20 mL de clorobenzeno, 180-220 mg de complexo adsorvido, 3 mL de ciclohexano) foi introduzida no reator sob fluxo de argônio. Em seguida, o reator foi colocado sob fluxo de eteno e resfriado a -10°C com auxílio de um banho de nitrogênio líquido e etanol. Após essa etapa, foi adicionada a solução de AlEt_3 (razão molar complexo/ AlEt_3 = 5, 15, 30) O reator, sob agitação magnética, foi colocado a uma pressão de 8 MPa de propeno com alimentação semicontínua, e foi aquecido a 50°C durante 1 hora a través da circulação de líquido termostatzado na dupla camisa do reator. Os produtos reacionais, recolhidos a frio (-10°C), foram analisados por cromatografia gasosa.

4.4 - Cálculos dos parâmetros de p e q

A molécula de propeno, sendo uma molécula dissimétrica, apresenta etapas de coordenação ao centro metálico, de adição e de β -eliminação que podem envolver tanto o carbono 1 (C_1 , carbono terminal) quanto o carbono 2 (C_2 , carbono interno) da molécula de propeno. Devido ao grande número de produtos obtidos nas reações de oligomerização de propeno, tornou-se costume nesta área do conhecimento o uso dos valores de p e q, parâmetros utilizados para quantificar o modo de inserção da molécula ao centro metálico [123]. A definição destes parâmetros advém do mecanismo de oligomerização. A Figura 50 mostra o mecanismo da reação de dimerização do propeno, o qual pode ser descrito por duas inserções consecutivas da olefina na espécie catalítica. O mecanismo abaixo apresenta igualmente as reações de isomerização.

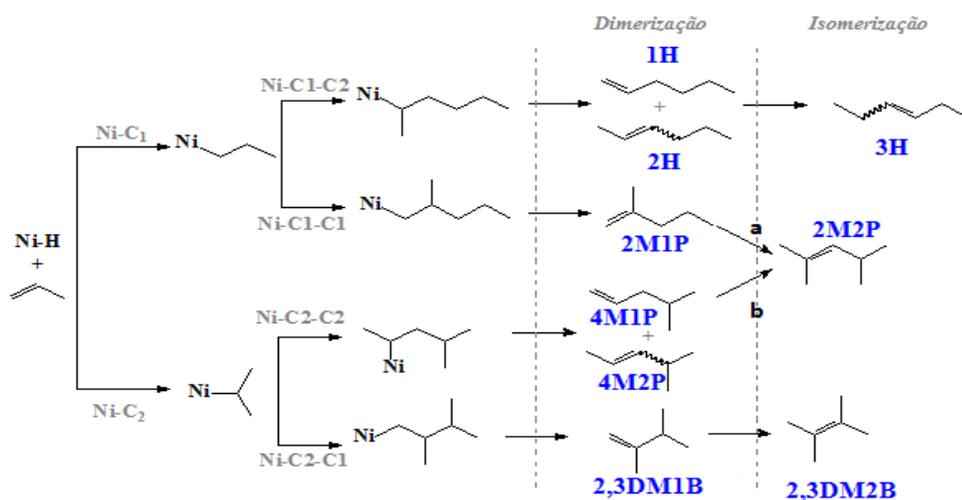


Figura 50: Mecanismo das reações de dimerização e isomerização do propeno.

O parâmetro p representa a seletividade na formação de produtos oriundos de inserções do tipo Ni-C₁, isto é, a **fração de inserção de propeno pelo carbono terminal na primeira inserção**, enquanto o parâmetro q representa a seletividade de produtos provenientes de inserções Ni-C₁-C₁ e Ni-C₂-C₁, ou seja, indica a **fração de inserção de propeno pelo carbono terminal na segunda inserção**.

As equações (1) e (2) que descrevem esses processos estão escritas abaixo:

$$p = \frac{1H \square 2H \square 3H \square 2M1P \square 2M2 Pa}{2,3 DM 1B \square 2,3 DM 2B \square 4M1P \square 4M2P \square 2M2 Pb} \quad (1)$$

$$q = \frac{2M1P \square 2M2 Pa \square 2,3 DM 1B \square 2,3 DM 2B}{1H \square 2H \square 3H \square 4M1P \square 4M2P \square 2M2 Pb} \quad (2)$$

Considerando que a espécie 2M2P é um produto da isomerização de espécies obtidas por inserções Ni-C₁-C₁ (2M1P) e Ni-C₂-C₂ (4M1P e 4M2P) torna-se necessário o cálculo do valor de 2M2P formado pelo caminho reacional que passa pela isomerização de 2M1P (2M2P_a) em oposição ao 2M2P formado pelo caminho reacional de isomerização do 4M1P e 4M2P (2M2P_b), como segue.

$$\% 2M2P = \% 2M2P_a + \% 2M2P_b \quad (3)$$

$$\frac{2M2P_a}{2M2P_b} = \frac{2M1P}{4M2P \square 4M1P} \quad (4)$$

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. - Caracterização do complexo Ni(MeCN)₆(BF₄)₂ no estado sólido

5.1.1 - Análise qualitativa por espectroscopia no Ultravioleta-visível

As análises de refletância do complexo Ni(MeCN)₆(BF₄)₂ na forma sólida foram feitas em comparação com dados da literatura [124]. Os resultados obtidos se mostraram muito próximos aos valores descritos na literatura (Figura 21).

Os resultados gerados por essa análise estão descritos na Tabela 24 e comprovam a simetria octaédrica do complexo Ni(MeCN)₆(BF₄)₂.

Tabela 21: Atribuições das bandas de UV-visível obtidas experimentalmente e valores da literatura [95].

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

^aA análise do complexo foi realizada durante o estudo de mestrado e estão descritas novamente de maneira a facilitar o estudo comparativo de todos os sistemas

Nos espectros eletrônicos de complexos dessa natureza obtém-se por transferência de carga bandas entre 230 nm e 350 nm e bandas de transição d-d entre 350 e 840 nm [124].

O espectro do complexo dicatiônico Ni(MeCN)₆(BF₄)₂, Figura 51, no UV-visível, mostra quatro bandas de absorção como é esperado para complexos de geometria octaédrica. As bandas são resultados de transições d-d entre as quais somente três são permitidas por multiplicidade. O gráfico, na região de 200 nm, permite a visualização de uma quinta banda de transferência de carga entre os ligantes (MeCN) e o centro metálico (Ni⁺²) característica deste tipo de complexo, estando em acordo com a literatura [124].

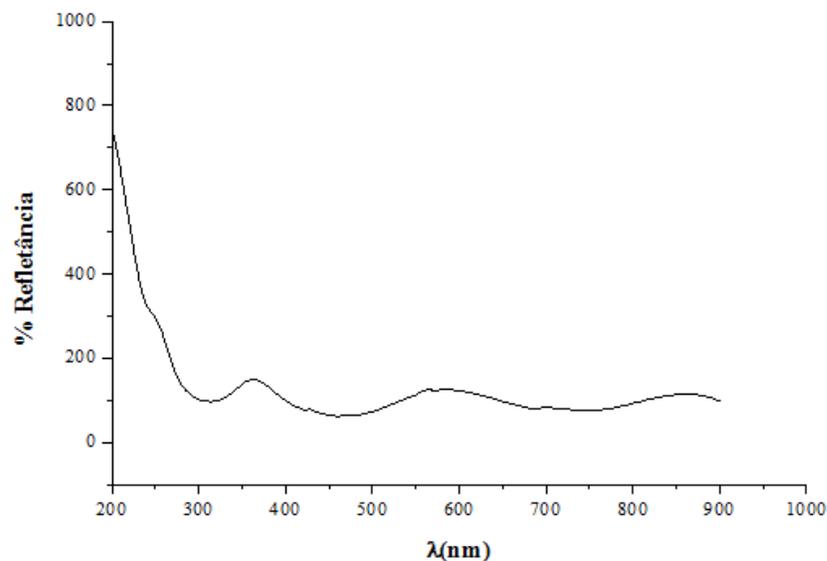


Figura 51: Espectro eletrônico no UV-vis do complexo $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ na forma sólida.

5.1.2 - Análise qualitativa por espectroscopia vibracional no Infravermelho (DRIFTS)

As atribuições das bandas de DRIFTS do complexo $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ foram feitas a partir dos dados da literatura [125] e em comparação com o espectro de acetonitrila previamente tratada, da mesma maneira que a utilizada como solvente na síntese do complexo.

A Figura (52) mostra o espectro vibracional no infravermelho da acetonitrila, solvente utilizado na síntese de $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$, no qual podemos observar as bandas de fraca intensidade referentes às frequências de estiramento das ligações C-H (3003cm^{-1} e 2944cm^{-1}); as bandas fortes características das frequências de estiramento da ligação C-N (2293cm^{-1} e 2254cm^{-1}); e os sinais referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos (1445cm^{-1}).

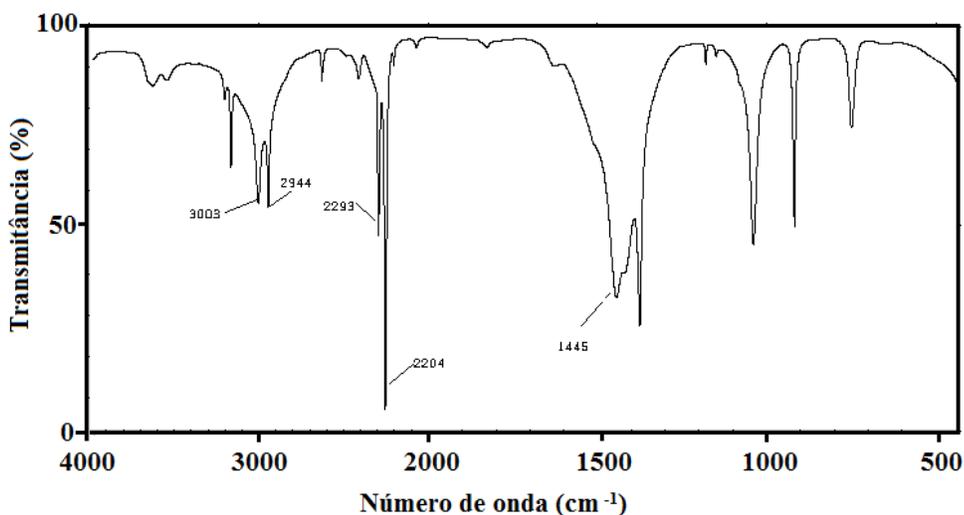


Figura 52: Espectro vibracional de infravermelho do solvente acetonitrila.

A Figura (53) mostra o espectro DRIFTS do complexo $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$, no qual se pode observar a presença de bandas referentes às frequências de estiramento das ligações C-H (3014cm^{-1}), as bandas fortes demonstrativas das frequências de estiramento da ligação C-N (2298 cm^{-1} e 2328 cm^{-1}); e as bandas referentes à vibração simétrica e assimétrica (1421 cm^{-1} e 1372 cm^{-1}). As bandas correspondentes à frequência de estiramento da ligação B-F também são visíveis (1044 cm^{-1} e 1081 cm^{-1}). A característica higroscópica deste complexo é evidenciada pela observação da presença de bandas fortes correspondentes à ligação O-H (3454 cm^{-1}).

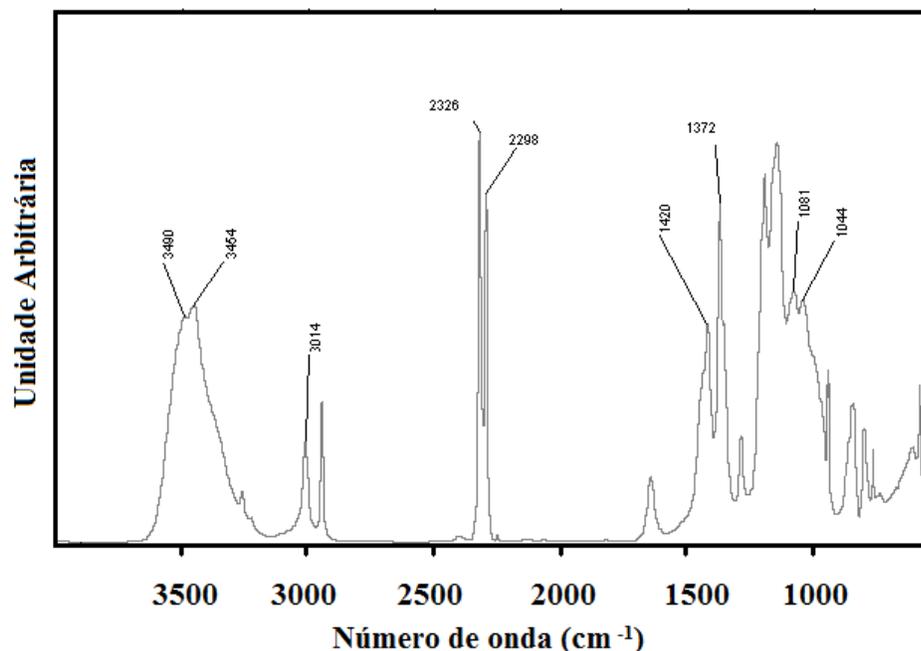


Figura 53: Espectro de DRIFTS do complexo $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$.

A análise do complexo foi realizada durante o estudo de mestrado e estão descritas novamente de maneira a facilitar o estudo comparativo de todos os sistemas.

5.1.3 - Análise qualitativa por análise termogravimétrica (TGA e DTG)

As análises de termogravimetria (TGA) e termogravimetria diferencial (DTG) do complexo $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ reportadas na Figura 54 apresentam dois picos de perda de massa. O primeiro pico ($\sim 50^\circ\text{C}$) é característico da perda de água devido à natureza higroscópica do complexo e a impossibilidade de realizar essa análise em atmosfera inerte, e/ou perda do solvente acetonitrila remanescente da síntese do complexo e que poderia estar ainda presente no sólido. O segundo pico presente na análise a 488°C é o pico de maior amplitude (visualização a partir da técnica de termogravimetria diferencial), a ele é atribuído a decomposição do complexo $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$.

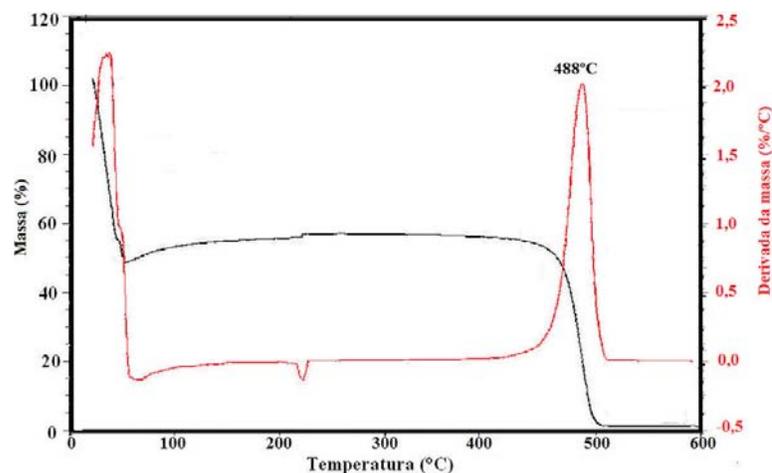


Figura 54: Análises termogravimétrica e termogravimétrica diferencial do complexo $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$.

5.2 - Caracterização dos sistemas suportados no estado sólido

5.2.1 - Determinação da concentração de Ni suportado por Absorção Atômica em Chama

Através das análises de Absorção Atômica em chama foi possível determinar a concentração mássica do complexo de níquel que foi imobilizado nos suportes MCM-41 e SiO_2 . As análises foram efetuadas em triplicata e os valores obtidos encontram-se na Tabela 22.

Tabela 22: Concentração mássica de níquel imobilizado sobre os suportes MCM-41 e SiO_2 determinada por Absorção Atômica em Chama.

Composto	Concentração de Ni (% mássico)	^a mol Ni /nm ²
Ni-SiO ₂ -180	3,83	$1,8 \times 10^{-4}$
^b Ni-SiO ₂ -270	2,51	$1,5 \times 10^{-4}$
Ni-SiO ₂ -750	2,63	$1,6 \times 10^{-4}$
Ni-[Si,Al]MCM-41	1,44	$6,5 \times 10^{-5}$
Ni-[Si]-MCM-41	1,32	$3,2 \times 10^{-5}$

^aA quantidade de Ni/nm² foi calculada a partir das análises de adsorção de N₂ e Absorção Atômica em Chama.

^bAs análises dos sistemas suportados com sílica e do sistema Ni-[Si,Al]-MCM-41 foram realizadas durante o estudo de mestrado e estão descritas novamente de maneira a facilitar o estudo comparativo de todos os sistemas

Os dados correspondendo aos sistemas com sílica podem ser apresentados através de um gráfico (Figura 55) onde é relacionado à concentração de níquel imobilizado e a temperatura de tratamento térmico do suporte. Essa representação está de acordo com

resultados recentemente publicados por Gauvin *et al.* para os quais sílica ativada em diversas temperaturas foram empregadas para suportar complexos de lantanídeos [101].

Nesse estudo os autores mostraram que à medida que a temperatura de ativação do suporte é aumentada o número de grupos silanóis vicinais, inicialmente predominantes, diminui consideravelmente e o número de grupos silanóis isolados torna-se majoritário. Os autores descrevem a existência de uma relação entre a taxa de imobilização dos complexos de lantanídeos e o processo de deidroxilação da sílica que depende da temperatura de ativação.

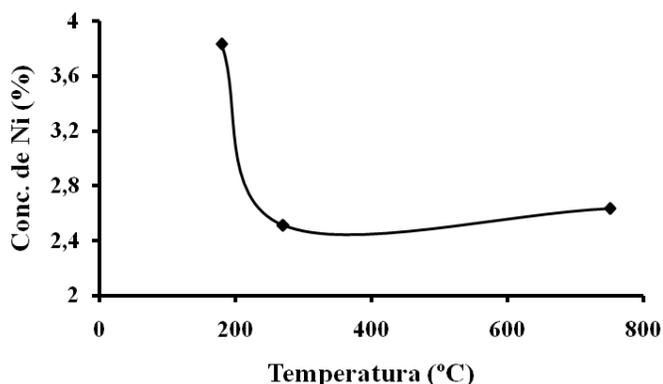


Figura 55: Variação da concentração mássica de níquel em função da temperatura de ativação da sílica Aerosil 300®.

Os resultados obtidos para o sistema aqui estudado (Figura 57), para a variação da concentração de níquel em função da temperatura de ativação da sílica mostram que a variação da temperatura quando essa for inferior a 270° C provoca modificações da concentração de níquel muito mais importantes que variações de temperaturas para uma temperatura superior a 270° C. Esse resultado poderia ser relacionado às modificações da natureza da superfície da sílica em função da temperatura de ativação. Zhuravlev mostrou que a concentração de grupos silanóis (α_{OH}) na superfície de uma sílica diminui sensivelmente à medida que é aumentada a temperatura de ativação do suporte [126]. Adicionalmente, distinguindo silanóis vicinais e isolados, foi identificado que, entre a temperatura de 180°C e 270°C a quantidade dos grupamentos silanóis vicinais diminui, mas, muito menos que para temperaturas superiores a 270° C, para as quais esses grupamentos são quase totalmente eliminados. Dessa forma a maioria dos grupamentos presentes na superfície da sílica são silanóis isolados. Tendo em vista que, no nosso caso (sílica Aerosil 300®), para amostras ativadas em temperaturas superiores a 270°C, ocorreram variações pouco sensíveis na concentração de níquel ($\pm 0,5\%$ de Ni) podemos considerar que a quantidade de grupos

silanóis vicinais, que são grupamentos favoráveis para a imobilização do complexo de Ni, chegou a seu mínimo, e que o aumento da temperatura de ativação que afeta a quantidade de grupamentos silanóis isolados, não provoca grandes modificações na taxa de imobilização do complexo de níquel na superfície da sílica.

No que diz respeito à quantidade de níquel imobilizada por área de suporte, foi observado um decréscimo quando a temperatura de ativação aumentou de 180°C para 270°C, resultado que pode ser atribuído a diminuição da quantidade de grupos silanóis vicinais presentes na superfície da sílica ativada na temperatura de 270°C que são os grupamentos responsáveis pelo ancoramento do complexo em suportes ativados a baixas temperaturas (até 270°C). Quanto ao sistema Ni-SiO₂-750, observa-se uma quantidade de níquel imobilizada por área do suporte equivalente ao sistema NiSiO₂-180, e superior ao sistema Ni-SiO₂-270. Essa diferença pode ser atribuída aos grupos silanóis isolados presentes majoritariamente nesse sistema, grupamentos que são os principais responsáveis pelo ancoramento de complexos em sílicas ativadas em altas temperaturas (acima de 270°C).

Os sistemas Ni-MCM-41 apresentaram uma menor quantidade de níquel imobilizado por área de suporte se comparados às amostras Ni-SiO₂. Essa característica pode ser atribuída a uma maior dificuldade de difusão do complexo para o interior dos canais mesoporosos, dificultando a imobilização e fazendo com que uma menor quantidade de níquel possa ser imobilizada na superfície desses sólidos. Ao se comparar os dois sistemas mesoporosos entre si, a influência da presença do alumínio da estrutura influenciou de forma favorável a imobilização do complexo de níquel na superfície do suporte, considerando a maior concentração de níquel (percentual), e principalmente a quantidade de mol de níquel por área, que é o dobro do valor encontrado para o sistema mesoporoso sem alumínio na estrutura. O sistema Ni-[Si,Al]-MCM-41, com alumínio na estrutura apresenta essa maior capacidade de imobilização do complexo de níquel devido a presença de espécies mais eletronegativas permitem estabilizar centros metálicos carentes em elétrons.

5.2.2.- Caracterização textural [TEM e XRD] e Adsorção de N₂

Visando avaliar a estabilidade do suporte após o tratamento térmico para a sua ativação e impregnação, a cristalinidade dos sólidos de tipo MCM-41 foi avaliada através de análises por difração de raios-X (XRD), conforme mostra a Figura 56, e através de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), conforme mostra a Figura 57.

Os difratogramas apresentados na Figura 56 mostram que os materiais impregnados e seus suportes (não impregnados) apresentam difratogramas considerados similares, fato que se repete com os dois sistemas mesoporosos. A análise dos difratogramas mostra que os materiais de partida, após o tratamento térmico apresentam as bandas de difração características da organização hexagonal de mesoporos, referentes aos planos (100), (110) e (200) e que essa organização da rede não é modificada pela etapa de impregnação do complexo de níquel.

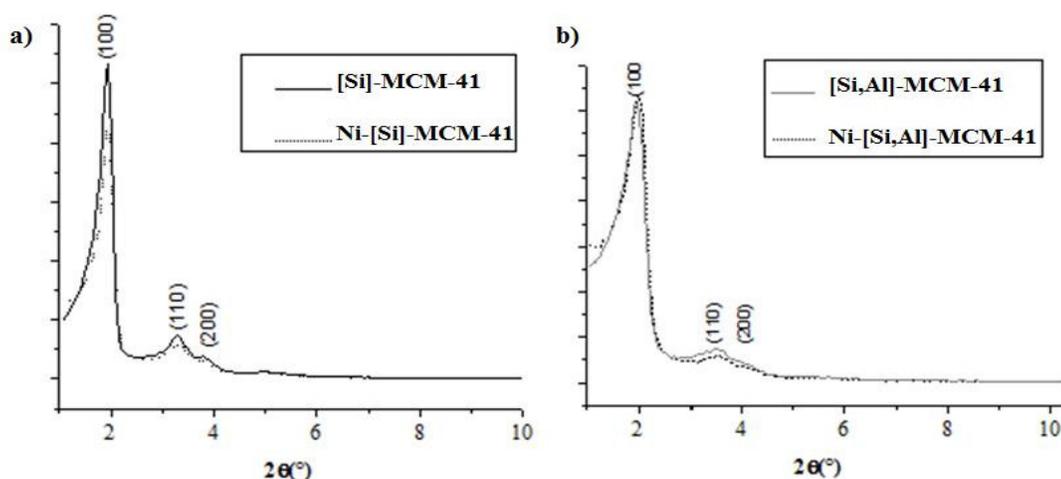


Figura 56: Comparação das análises de XRD das amostras a) Ni-[Si,Al]-MCM-41 e b) Ni-[Si]-MCM-41.

Imagens dos materiais [Si,Al]-MCM-41 e [Si,Al]-MCM-41 após a etapa de impregnação do complexo $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ foram obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão conforme mostra a Figura 57. Essas imagens permitem visualizar a regularidade da porosidade em ambos os casos (diâmetro dos poros $\sim 3\text{nm}$) e evidenciar que a etapa de impregnação não danifica a estrutura mesoporosa do suporte. Os resultados obtidos pela análise de TEM confirmaram as informações obtidas por XRD, pois ambas as análises demonstraram que a estrutura do suporte foi preservada após a etapa de ativação do suporte e a etapa de impregnação do complexo de níquel.

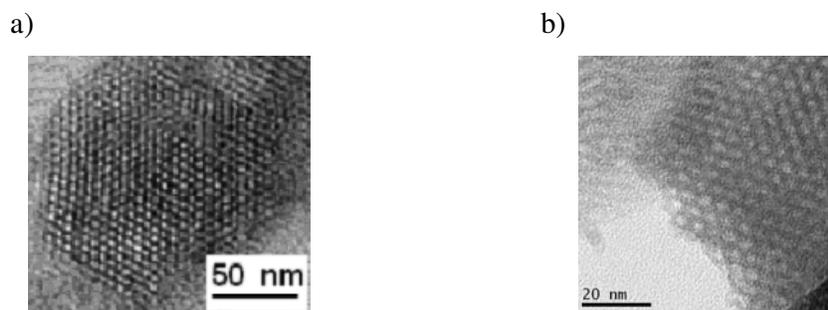


Figura 57: Imagens de TEM de a) Ni-[Si,Al]-MCM-41 e b) Ni-[Si]-MCM-41.

A determinação da área específica dos vários suportes, após seus respectivos tratamentos térmicos e após a etapa de impregnação do complexo de níquel, foi efetuada através de dados de adsorção de N_2 tratados pelo modelo matemático BET.

Para as amostras imobilizadas, a Tabela 23 apresenta resultados referentes aos suportes tratados em várias temperaturas e aos sistemas híbridos equivalentes (complexo imobilizado).

Tabela 23: Resultados das análises de área específica para as amostras contendo sílica.

^a Amostra	^b Área específica (m^2/g)	^c Volume Poros (ml/g)
SiO ₂ -180	257	0,021 ^d
Ni-SiO ₂ -180	189	0,009 ^{d,c}
SiO ₂ -270	256	0,025 ^d
Ni-SiO ₂ -270	187	0,012 ^d
SiO ₂ -750	249	0,017 ^d
Ni-SiO ₂ -750	179	0,008 ^d
[Si]-MCM-41	930	0,54
Ni-[Si]-MCM-41	220	0,48
[Si,Al]-MCM-41	934	0,74
Ni-[Si,Al]-MCM-41	410	0,38

^aAs amostras foram mantidas sob vácuo de 10^{-2} atm por 4h. ^bCalculada pelo método de BET. ^cCalculado pelo método t. ^dVolume microporoso

A comparação dos dados de área específica da sílica tratada a diversas temperaturas mostra que as áreas específicas são similares para os sólidos tratados a 180 °C e 270 °C, $257 m^2 g^{-1}$ e $256 m^2 g^{-1}$ respectivamente. Para a amostra tratada a 750 °C, a diminuição da área específica ($249 m^2 g^{-1}$) indica uma leve modificação do sólido. Após o processo de impregnação de $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ nos sólidos de sílica, observa-se uma diminuição na área específica que pode ser relacionada com o aumento da dificuldade da adsorção de N_2 .

Os dados da Tabela 23 relativos às amostras Ni-MCM-41 também apresentaram diminuição na área específica dos sólidos após terem sofrido o processo de impregnação de

$\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ evidenciando a presença do complexo de níquel nas cavidades dos suportes o que diminui o espaço livre nos canais dos suportes e conseqüentemente dificulta a adsorção de N_2 . Os resultados da Tabela 23 mostram que a variação relativa da área específica é maior para o suporte MCM-41 do que para a sílica. Sendo o teor de níquel menor para as amostras de tipo Ni-MCM-41 (*cf.* Tabela 22), esse resultado mostra que o complexo de níquel é localizado principalmente nos mesoporos do material MCM-41 e nos microporos e na superfície da sílica. No caso dos sistemas mesoporosos, pode-se atribuir a maior queda na quantidade de N_2 adsorvida pelos sistemas após a etapa de imobilização do complexo à presença do complexo na entrada dos canais.

Ainda avaliando os dados da Tabela 23 observa-se que o volume de poros dos sistemas apresenta comportamento semelhante à área específica, ou seja, após a etapa de imobilização do complexo todos os sistemas suportados apresentam redução no volume de poros. As amostras de sílica ativadas a baixa temperatura apresentam um volume de poros equivalente antes e após a imobilização o que novamente sugere que a temperatura de ativação não é um fator preponderante no que diz respeito às propriedades texturais do suporte.

Também ao se avaliar a diminuição no volume de poros após a etapa de imobilização do complexo, observa-se uma diminuição mais acentuada para o sistema suportado Ni-[Si,Al]-MCM-41. Esse resultado corrobora os resultados da Tabela 23 que mostra que a quantidade de complexo imobilizado por área no suporte [Si,Al]-MCM-41 é maior que no suporte [Si]-MCM-41, o que influencia a quantidade de N_2 adsorvido.

5.3 - Caracterização das interações entre o complexo $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ e os suportes MCM-41 e SiO_2

5.3.1 - Análise Termogravimétrica (TGA)

A interação entre o suporte e o complexo de níquel foi investigada através de análise termogravimétrica (TGA). O monitoramento da perda de massa das amostras em função da temperatura de aquecimento permite determinar a faixa de temperatura (ou a temperatura) correspondente à desidratação do suporte e à decomposição do complexo impregnado.

Abaixo estão representadas as análises termogravimétricas e termogravimétricas diferenciais dos sistemas Ni- SiO_2 -180, Ni- SiO_2 750 e Ni-[Si,Al]-MCM-41 (Figura 58).

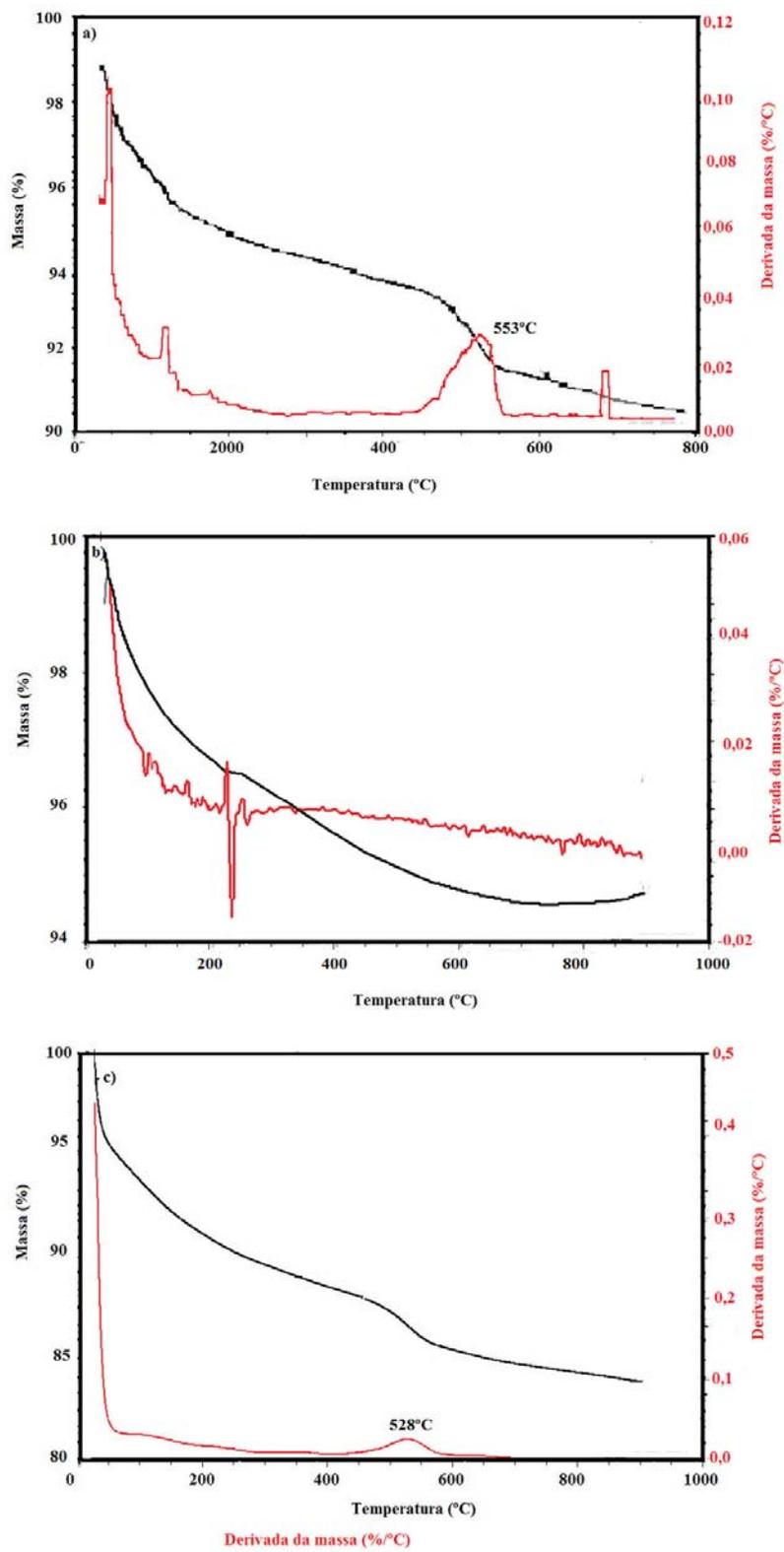


Figura 58: Comparação dos termogramas de a) Ni-SiO₂-180 b) Ni-SiO₂-750 e c) Ni-[Si,Al]-MCM-41.

Os resultados das análises de todos os sistemas suportados encontram-se na Tabela 24. A título de comparação foi adicionado nessa tabela a temperatura de decomposição do complexo $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ puro, obtida igualmente por análise termogravimetria.

Tabela 24: Demonstrativo da decomposição das amostras obtidas pelas análises de TGA.

Sistema	Temperatura de decomposição (°C)
$\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$	488
Ni-SiO ₂ -180	553
Ni-SiO ₂ -270	555
Ni-SiO ₂ -750	*---
Ni-[Si]-MCM-41	530
Ni-[Si,Al]-MCM-41	528

*Devido ao aparecimento de um pico mal definido, a perda de massa não foi determinada.

O aumento nas temperaturas de decomposição das amostras com o complexo suportado é um indicativo de que as interações entre o complexo e o suporte permitem estabilizar o complexo, evitando sua decomposição na temperatura de 487° C e mostra que para os sistemas suportados o complexo está adsorvido quimicamente na sílica. Comparando-se os valores obtidos para as mostras Ni-SiO₂, observou-se que as temperaturas de decomposição dos sistemas Ni-SiO₂-180 e Ni-SiO₂-270 foram semelhantes (553°C e 555°C) demonstrando que a maneira com a qual o complexo interagiu com o suporte é semelhante nos dois casos, devido à presença majoritária de grupos silanol vicinais na superfície. Para o sistema NiSiO₂-750, uma análise térmica equivalente foi realizada, a perda de massa foi registrada, mas o termograma não apresentou um pico definido que permita a determinação da temperatura de decomposição. Pode-se concluir para essa amostra que a espécie de níquel suportada tem uma natureza muito diferente das dos demais materiais híbridos. Essa observação deverá ser correlacionada com as análises espectroscópicas dessas espécies.

Para as amostras Ni-MCM-41 obteve-se as temperaturas de decomposição semelhantes entre si, demonstrando que a natureza das espécies imobilizadas é semelhante.

5.3.2 - Espectroscopia Vibracional dos sistemas Ni-SiO₂ e Ni-MCM-41

A Figura 59 (a) e (b) apresenta respectivamente o espectro IV do complexo puro e do sistema suportado Ni-SiO₂-180 obtidos por análises DRIFT.

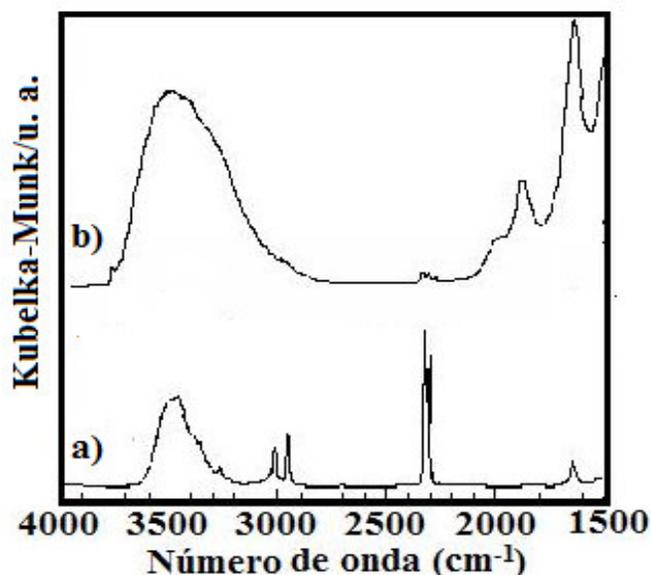


Figura 59: Espectros de infravermelho (DRIFTS) de a) $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ e b) $\text{Ni-SiO}_2\text{-180}$.

A identificação dos grupos silanóis característicos das amostras contendo sílica por espectroscopia vibracional na região do Infravermelho não é uma tarefa fácil, considerando que a água adsorvida a nível molecular nesses sistemas apresenta frequência de estiramento das ligações OH na mesma região da frequência de estiramento dos grupos silanóis da superfície do suporte. A influência desses dois tipos de estiramento está representada na Figura 61b, pela larga e intensa banda na região entre 3200 e 3700cm^{-1} [26]. Estiramentos simétricos das ligações Si-O aparecem nos espectros dos sistemas suportados em regiões inferiores a 1500 cm^{-1} (1100cm^{-1}). Em frequências ainda menores apareceriam os picos característicos dos estiramentos assimétricos das ligações Si-O (807 cm^{-1}). A banda na região de 1640cm^{-1} corresponde a deformações angulares da ligação H-O-H das moléculas de água de cristalização [127].

Torna-se mais fácil entender a influência dos grupos silanóis da superfície da sílica ao se comparar o espectro obtido experimentalmente de uma sílica Aerosil obtida a uma temperatura (200°C), na qual os estiramentos dos grupos OH das moléculas de água estão ausentes [128] (Figura 60).

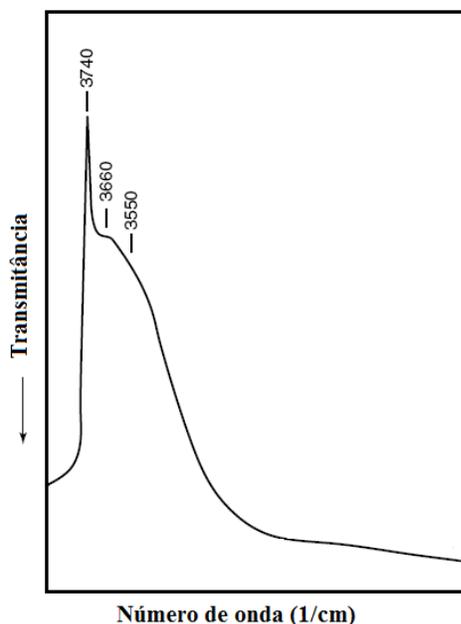


Figura 60: Ampliação de um espectro de Aerosil desidratada a 473K, na região de estiramento das ligações OH [129].

Nesse espectro dessa região, há uma banda fina na região de 3740 cm^{-1} , atribuída aos estiramentos dos grupos OH da superfície da sílica; um pequeno máximo atribuído aos grupos OH internos ou inacessíveis (3660 cm^{-1}) [130] e um pequeno ombro em 3550 que é atribuído às interações mútuas dos grupos silanóis da superfície [130,128]. Se compararmos o espectro do sistema Aerosil analisado em alta temperatura (Figura 60) com o espectro do sistema suportado (figura 59b) na região de 3700 cm^{-1} , observa-se que no espectro do sistema suportado está presente um pequeno ombro nessa região, que pode ser atribuída a frequência de estiramento dos grupos OH livres da superfície da sílica.

Considerando ainda os espectros da Figura 59, observa-se que na região de 2300 cm^{-1} aparecem nos dois espectros as bandas características da ligação CN. De maneira a discutir com mais precisão esses espectros, a Figura 61 apresenta i) uma ampliação da região característica da ligação CN para $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ e $\text{Ni-SiO}_2\text{-180}$, e ii) para essa mesma região o espectro obtido para a sílica Aerosil 300® ativada a 180° C após ter sofrido adição do solvente acetonitrila e ter sido seca por evaporação do solvente. É importante lembrar que acetonitrila é o solvente empregado durante as etapas de impregnação do complexo de níquel sobre os suportes.

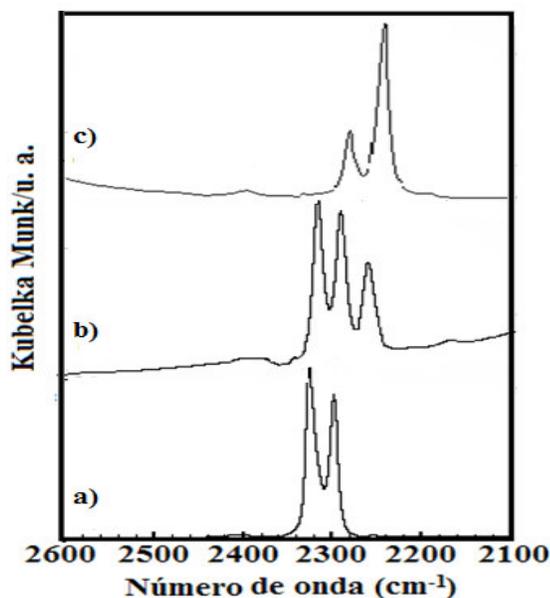


Figura 61: Espectros de infravermelho (DRIFTS) ampliado na região de estiramento da ligação C≡N de: a) Ni(MeCN)₆(BF₄)₂; b) Ni-SiO₂-180 ; e c) MeCN- SiO₂-180.

Estudos anteriores [131] demonstraram que na etapa de imobilização, o solvente também é adsorvido na superfície do suporte. Portanto, no espectro ampliado a banda na região de 2350 cm⁻¹ é oriunda da presença do complexo na estrutura. Já a banda na região de 2250 cm⁻¹ é devida à presença de moléculas de acetonitrila que ficaram imobilizadas nos poros do suporte durante a impregnação na presença em excesso do solvente acetonitrila (MeCN-SiO₂). A banda central da Figura 61 é devida à presença do complexo imobilizado e de moléculas de acetonitrila que também ficaram retidas. Por este motivo pode-se afirmar que não houve grandes modificações na esfera de coordenação do complexo após a etapa de imobilização.

Tendo por objetivo identificar e caracterizar as interações responsáveis pelo ancoramento do complexo de níquel Ni(MeCN)₆(BF₄)₂ nos suportes MCM-41, foram realizadas análises espectroscópicas comparativas entre o complexo de níquel e os sistemas Ni-[Si,Al]-MCM-41 e Ni-[Si]-MCM-41. A Figura 62 apresenta os espectros completos do complexo suportado nos sólidos mesoporosos

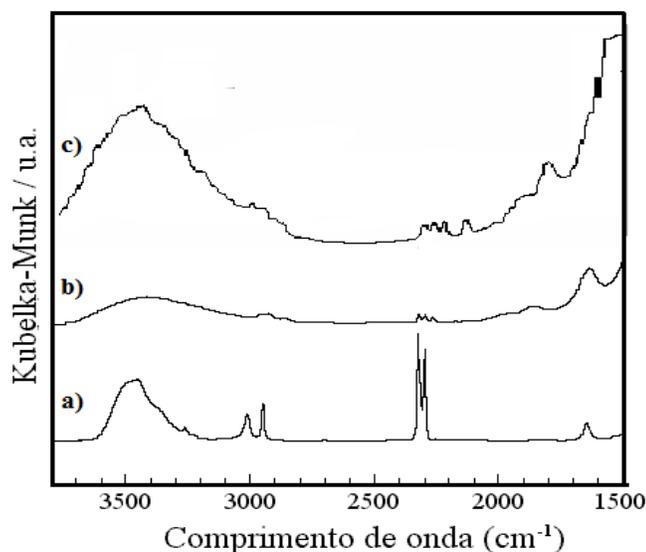


Figura 62: Espectros de DRIFTS de (a) $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$, (b) $\text{Ni}[\text{Si},\text{Al}]\text{-MCM-41}$ e (c) $\text{Ni}[\text{Si}]\text{-MCM-41}$.

Ao se comparar os espectros dos sistemas mesoporosos suportados, não se observa muitas diferenças entre eles. Segundo a literatura [132] da mesma forma que ocorre com os espectros da sílica a região de maior interesse para caracterizar sólidos da família MCM-41, a região de 3750cm^{-1} corresponde as bandas de estiramento das ligações Si-OH dos grupos silanóis terminais. Nessa mesma região também estão presentes as frequências de estiramento dos grupos OH da água adsorvida. Portanto, a banda na região de 3500cm^{-1} são atribuídas à água adsorvida e aos estiramentos da ligação Si-O. As bandas de pequena intensidade na região de 1620 á 1640cm^{-1} são atribuídas à água adsorvida. Por último, as bandas de grande intensidade na região de 1500cm^{-1} são atribuídas as vibrações Si-O-Si [133]

Se fosse possível realizar essas análises em uma atmosfera livre de água além dos estiramentos dos grupos OH da sílica (3500cm^{-1}) seria possível observar diferenças entre os dois sistemas suportados devido a presença de alumínio na estrutura. Como demonstra a Figura 65, que corresponde a uma análise feita para uma sílica com alumínio na estrutura, em altas temperaturas, observa-se que na região de $3600\text{-}3700\text{cm}^{-1}$, estão presentes as bandas características correspondentes aos estiramentos das ligações Al-OH e Al-OH [134]. Na Figura 65 observa-se uma banda fina característica das frequências de estiramento desses grupos, seguida de um pequeno ombro característico da frequência de estiramento dos grupos silanóis. Observa-se também as bandas características dos estiramentos das ligações Si-O-Si nas regiões de 1200cm^{-1} [127].

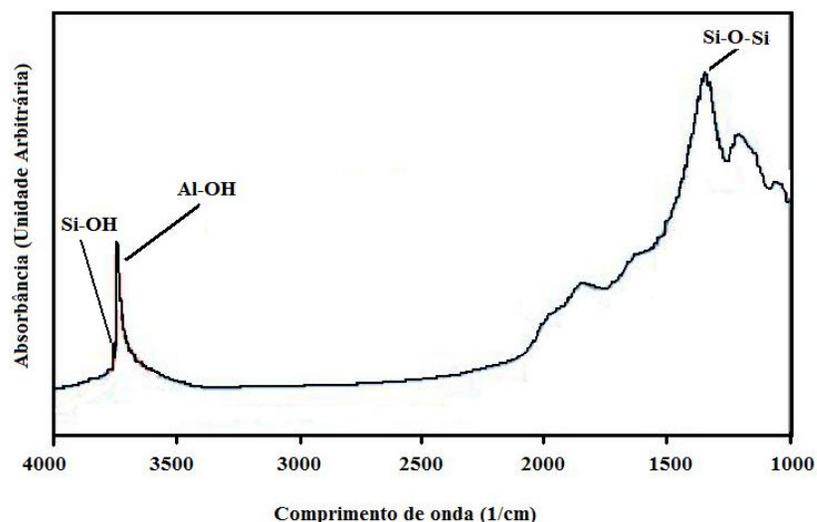


Figura 63: Espectro de uma zeólita modernita com alumínio na estrutura [135].

De forma semelhante ao que foi feito com a sílica a figura abaixo apresenta o detalhe dos espectros na região de estiramento das ligações $C\equiv N$, em torno de 2300 cm^{-1} .

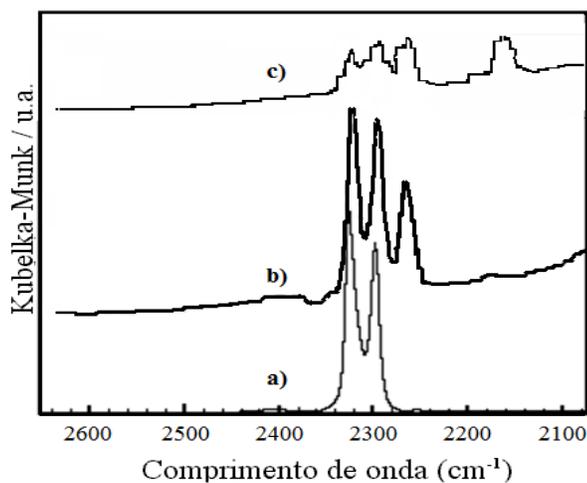


Figura 64: Espectros de IV-DRIFTS na região de 2100 cm^{-1} a 2600 cm^{-1} de (a) $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$, (b) $Ni-[Si,Al]-MCM-41$ e (c) $Ni-[Si]-MCM-41$.

Observa-se, no caso dos sistemas mesoporosos um comportamento semelhante aos sistemas com sílica suportada, ou seja, na etapa de imobilização, o solvente também é adsorvido na superfície do suporte. Portanto, no espectro ampliado a banda na região de 2350 cm^{-1} é oriunda da presença do complexo na estrutura. Já a banda na região de 2250 cm^{-1} é devida à presença de moléculas de acetonitrila que ficaram imobilizadas nos poros do

suporte durante a impregnação via úmida. A banda central da figura é devida à presença do complexo imobilizado e de moléculas de acetonitrila que também ficaram retidas.

5.3.3 - Análise via espectroscopia eletrônica (Ultravioleta-visível) dos sistemas Ni-SiO₂ e Ni-MCM-41

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

A Figura 65 apresenta as análises das sílicas ativadas nas três temperaturas.

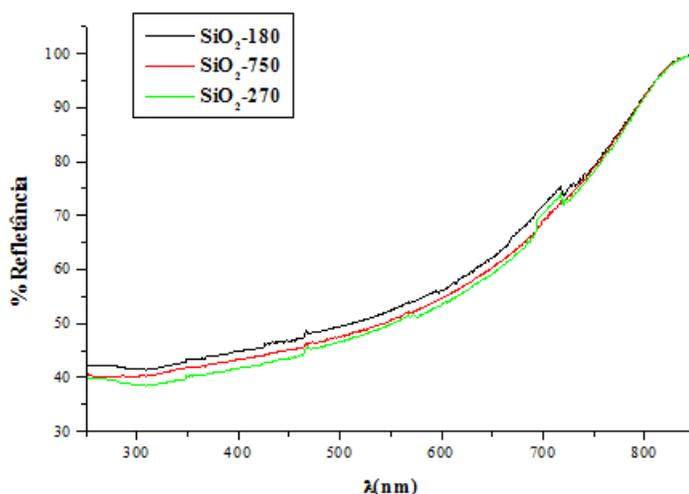


Figura 65: Espectro no ultravioleta visível de SiO₂-180, SiO₂-270 e SiO₂-750.

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

Da mesma forma que as amostras de sílica, as amostras de níquel suportado também foram comparadas entre si e demonstradas em um mesmo gráfico (Figura 66).

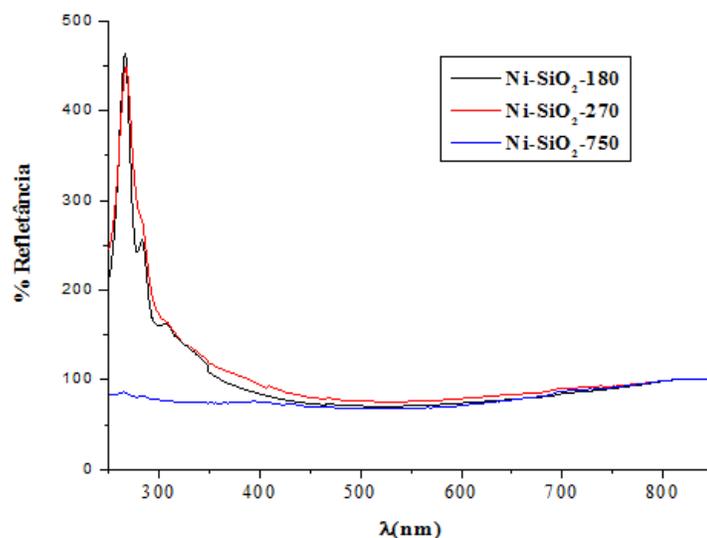


Figura 66: Espectro no ultravioleta visível de Ni-SiO₂-180, Ni-SiO₂-270, e Ni-SiO₂-750.

Conforme apresentado nesse gráfico, para as amostras ativadas nas temperaturas de 180°C e 270°C o espectro obtido foi semelhante. Porém à medida que a temperatura de ativação da sílica sofreu acréscimo o pico na região de 250 nm (que é característico do complexo Ni(MeCN)₆(BF₄)₂ diminuiu de intensidade. Quando a temperatura de ativação da sílica é 750°C o pico não é mais detectado.

Na Figura 67, para comparação, são apresentados os espectros do complexo não suportado, de SiO₂ e do sistema Ni-SiO₂-270.

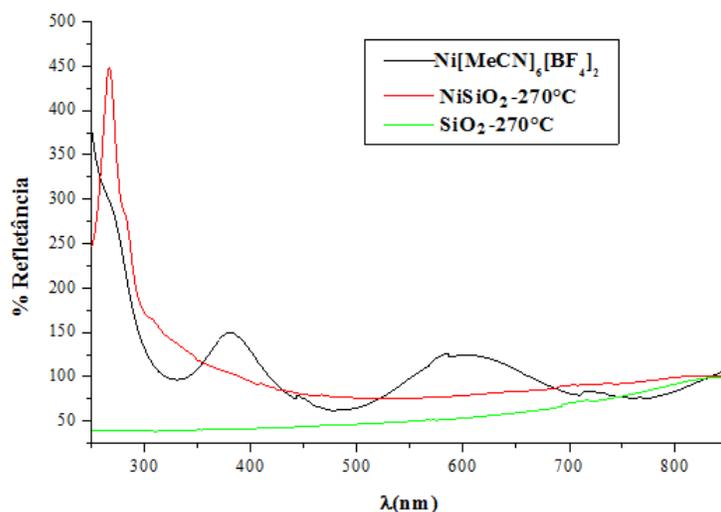


Figura 67: Espectro no ultravioleta visível de Ni(MeCN)₆(BF₄)₂, Ni-SiO₂-270 e SiO₂-750.

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

Análises de UV-vis também foram realizadas para as amostras Ni-MCM-41. A Figura 68 representa o espectro UV-vis das amostras [Si,Al]-MCM-41 e [Si]-MCM-41.

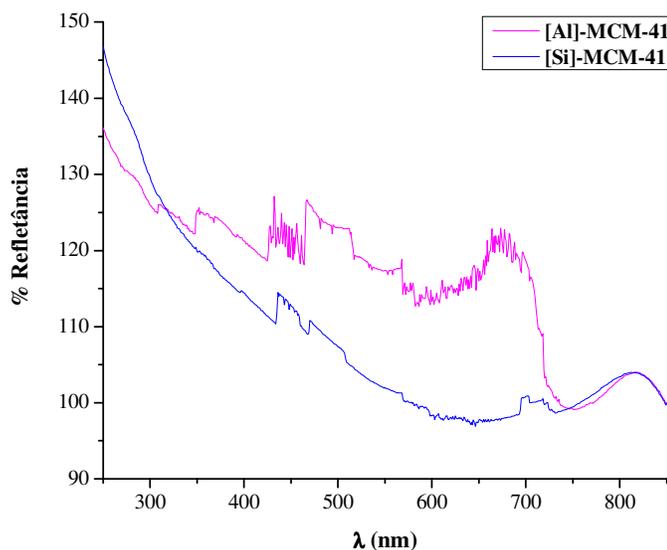


Figura 68: Espectros no ultravioleta visível dos suportes [Si,Al]-MCM-41 e [Si]-MCM-41.

A partir dessa análise verifica-se que existe pequenas diferenças entre os espectros de [Si,Al]-MCM-41 e [Si]-MCM-41. Essas diferenças podem ser atribuídas à presença de Al em uma das duas amostras.

As análises no UV-vis (Figura 69) das amostras Ni-[Si,Al]-MCM-41 e Ni-[Si]-MCM-41 apresentam espectros similares indicando que as espécie de níquel devem ser de natureza parecidas.

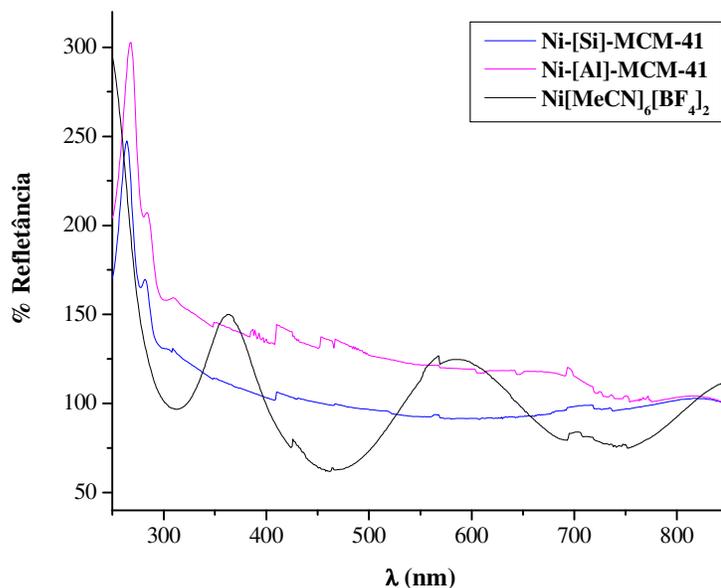


Figura 69: Espectros no UV-vis dos sistemas $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$, $\text{Ni}-[\text{Si,Al}]-\text{MCM-41}$ e $\text{Ni}-[\text{Si}]-\text{MCM-41}$.

A comparação do espectro do complexo suportado com o do complexo $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ permite, como no caso dos sistemas $\text{Ni}-\text{SiO}_2$, identificar a banda de transferência de carga (região de 200 nm) presente no espectro do complexo e ausente, inicialmente, no espectro dos suportes MCM-41 para os sistemas suportados nos materiais mesoporosos, comprovando a imobilização do complexo de níquel nesses materiais.

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

Foram realizadas análises do complexo dicatiônico $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$, e do mesmo suportado sobre os suportes mesoporos MCM-41. A análise por espectroscopia fotoeletrônica de Raios X (XPS) permite obter informações complementares sobre as interações entre o complexo imobilizado e o suporte, principalmente no caso desse estudo sobre a esfera de coordenação do níquel. Foram obtidos dados de análise para os níveis $\text{Ni}(2p_{3/2})$, $\text{F}(1s)$ e $\text{B}(1s)$ que são reportados na Tabela 25.

Os dados de energia do nível $\text{Ni}(2p_{3/2})$ (Figura 70) mostram que, para o sistema $\text{Ni}-[\text{Si}]-\text{MCM-41}$ uma única espécie é detectada, enquanto duas espécies são observadas para o sistema $\text{Ni}-[\text{Si,Al}]-\text{MCM-41}$.

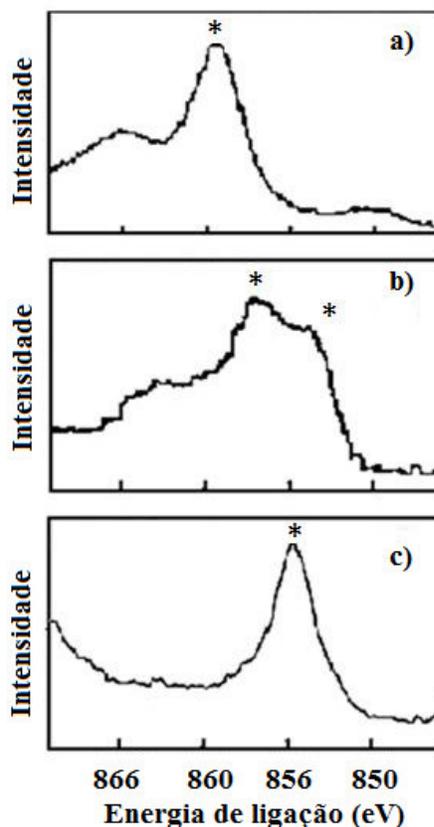


Figura 70: Espectros de XPS para a) complexo $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ b) $\text{Ni}-[\text{Si},\text{Al}]\text{-MCM-41}$ e c) $\text{Ni}-[\text{Si}]\text{-MCM-41}$.

Como as energias de ligações correspondentes às espécies suportadas são inferiores à energia observada para o complexo não suportado, podemos concluir que a densidade eletrônica aumenta em volta do átomo de níquel das espécies suportadas. Adicionalmente, tendo em vista que as energias medidas são superiores à energia de ligação característica de NiO (853,3 eV) [135], é muito provável que os ligantes em volta do níquel não sejam exclusivamente átomos de oxigênio, como já foi mostrado em estudos similares [136]. Podemos, portanto especular que as espécies suportadas possam ter estrutura como: $\{[\text{Ni}(\text{MeCN})_x](\text{BF}_4)\}^+[\text{O}-\text{suporte}]$, considerando que um íon BF_4 foi substituído durante a etapa de imobilização, conforme os resultados de caracterização dos complexos suportados obtidos por UV-vis que evidenciaram as modificações da natureza dos ligantes em torno do centro metálico de níquel.

Examinando os tipos de sítios capazes de proporcionar interações com o complexo de níquel, observa-se que os grupamentos $[\equiv\text{Si}-\text{O}^-]$ são comuns aos dois suportes MCM-41, enquanto que o material $[\text{Si},\text{Al}]\text{-MCM-41}$ contém adicionalmente grupamentos $[\equiv\text{Si}-\text{O}^--\text{Al}\equiv]$. Em relação às análises XPS, podemos propor que os valores similares de

energia de ligação de 855,5 e 854,3 eV observadas para os dois suportes podem ser atribuídos a espécies do tipo $\{[\text{Ni}(\text{MeCN})_x](\text{BF}_4)\}^+[\text{O}^--\text{Si}\equiv]$, enquanto no caso do suporte aluminossilicato, a espécie correspondente à energia de ligação em 857,4 eV (sinal adicional), deve ser do tipo $\{[\text{Ni}(\text{MeCN})_x](\text{BF}_4)\}^+[\equiv\text{Si}-\text{O}^--\text{Al}\equiv]$. As diferenças observadas para as energias de ligação são provavelmente relacionadas com a basicidade de cada tipo de sítio, sendo que os sítios $[\equiv\text{Si}-\text{O}^-]$, do material a base de silício, são mais doadores do que os sítios $[\equiv\text{Si}-\text{O}^--\text{Al}\equiv]$ correspondentes do material sílico-aluminato como é bem conhecido da química das zeólitas. Dessa forma os sítios $[\equiv\text{Si}-\text{O}^--\text{Al}\equiv]$ são menos predispostos para serem doadores eletrônicos em relação ao níquel do que os sítios de tipo $[\equiv\text{Si}-\text{O}^-]$. Os valores das energias de ligação para os níveis B(1s) e F(1s) do ânion BF_4^- são igualmente modificadas para os compostos híbridos (Ni-[Si,Al]-MCM-41 e Ni-[Si]-MCM-41) quando comparados com os dados correspondendo ao complexo não suportado $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$. O aumento nos valores da energia referente ao pico F(1s) e a diminuição dos valores da energia referentes a B(1s) indicam mudanças na densidade eletrônica nas vizinhanças dos átomos B e F. Esses resultados são coerentes com as observações feitas acima, ou seja, maior é a densidade eletrônica em volta do átomo de níquel, menor é a participação do anion BF_4^- para compensar a carga positiva do cátion $\text{Ni}(\text{MeCN})_6^{2+}$.

Tabela 25: Dados de XPS obtidos para o complexo $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ e para os sistemas Ni-MCM-41.

BE (eV)			
Amostra	Ni(2p _{3/2})	F(1s)	B(1s)
$\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$	858,8	686,6	195
Ni-[Si,Al]-MCM-41	857,4	687,4	193,7
	854,3		
Ni/[Si]-MCM-41	855,5	687,9	194,4

5.4 - Avaliação das propriedades catalíticas

5.4.1 - Reações de oligomerização de eteno

Foram realizados estudos das propriedades catalíticas em termos de atividade e seletividade dos sistemas híbridos Ni-SiO₂ e Ni-MCM-41 associados ao co-catalisador AlEt₃ na reação de oligomerização do eteno.

Neste trabalho, as seletividades são expressas em relação à quantidade de dímeros (C₄) 1-buteno na fração C₄ e trímeros (C₆) obtidos, e a atividade em termos de frequência de rotação (h⁻¹).

Para cada estudo, os resultados obtidos com o complexo Ni(MeCN)₆(BF₄)₂ na reação de oligomerização em sistema homogêneo, nas mesmas condições reacionais, foram adicionados para permitir uma devida comparação.

5.4.1.1 - Reação de oligomerização de eteno com sistemas híbridos

5.4.1.1.1 - Experimentos catalíticos de oligomerização de eteno dos sistemas Ni-SiO₂

O valor da relação molar entre alumínio e níquel (Al/Ni) igual a 15 foi escolhido em função de estudos anteriores, nos quais o complexo Ni(MeCN)₆(BF₄)₂ foi estudado quando suportado sobre uma resina trocadora iônica do tipo Amberlyst-15 [75]. Essa relação (15) mostrou ser o valor otimizado para a obtenção de melhores seletividades em 1-buteno.

Tabela 26: Resultados da reação de oligomerização de eteno em meio heterogêneo

^{a,b} Entrada	^c Sistema	^d Seletividade (%)			FR (h ⁻¹)
		C ₄	1-buteno	C ₆	
1	Ni-SiO ₂ -180	87	77	13	209
2	Ni-SiO ₂ -270	88	79	12	185
3	Ni-SiO ₂ -750	^e 100	75	0	31
4	Ni(MeCN) ₆ (BF ₄) ₂	^f 100	68	0	44

^aTestes catalíticos realizados durante o estudo de mestrado [137] que foram reportados nesse estudo de maneira a completar o estudo da influência da natureza do suporte desenvolvido nessa tese de doutorado.

^bCondições reacionais: T = 50 °C, P = 9,7 atm, razão Al/Ni = 15, t=1h, AlEt₃, 0,08 mmol de Ni. ^cDados obtidos com base em dois experimentos reprodutíveis. ^dErro experimental: 4%. ^e Fração contendo 10% em *trans*-buteno-2. ^fFração contendo 20% em *trans*-buteno-2.

A Tabela 26 mostra que os resultados dos sistemas obtidos com sílica ativada nas temperaturas de 180 °C e 270 °C são iguais, mas diferem significativamente dos resultados obtidos com sílica ativada a 750 °C, tanto em termos de atividade quanto em termos de seletividade. A comparação desses sistemas mostra que os dois sistemas nos quais foi

utilizada uma temperatura de ativação inferior apresentaram uma maior atividade (FR em torno de 200 h^{-1}), mas suas seletividades são inferiores em termos de produção de butenos e mais especificamente de 1-buteno e produzem quantidade considerável de trímeros. Já o sistema, cuja sílica sofreu um processo de ativação a 750 °C apresenta uma atividade catalítica mais baixa (31 h^{-1}) e uma seletividade em 1-buteno e butenos internos maior e não produz trímeros (Figura 71).

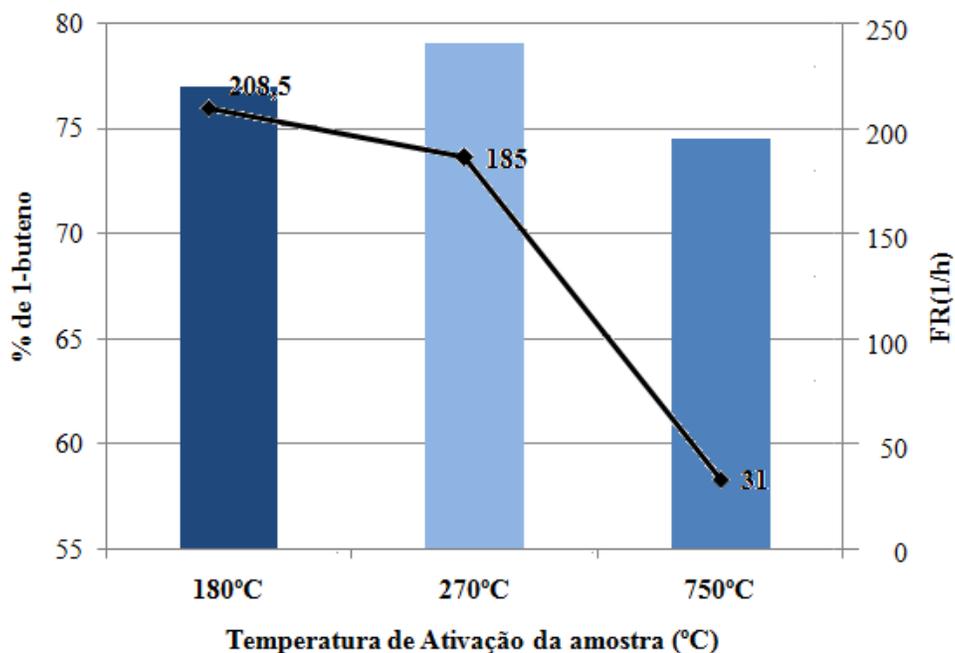


Figura 71: Efeito da temperatura de ativação da sílica dos sistemas $\text{NiSiO}_2\text{-180}$, $\text{NiSiO}_2\text{-270}$ e $\text{NiSiO}_2\text{-750}$ nas propriedades catalíticas na oligomerização do eteno. Condições reacionais: $T = 50 \text{ °C}$, $P = 9,7 \text{ atm}$, razão $\text{Al/Ni} = 15$, $t=1\text{h}$, AlEt_3 .

Esse conjunto de resultados mostra que a seletividade dos sistemas é diretamente relacionada com sua atividade, ou seja, quanto mais ativo é um sistema catalítico, mais butenos internos e trímeros são formados. Pode-se acrescentar que a produção de trímeros envolve o consumo de 1-buteno, o que explica as menores seletividades em 1-buteno dos sistemas que produzem trímeros.

5.4.1.1.2 - Experimentos catalíticos de oligomerização de eteno empregando os sistemas Ni-MCM-41

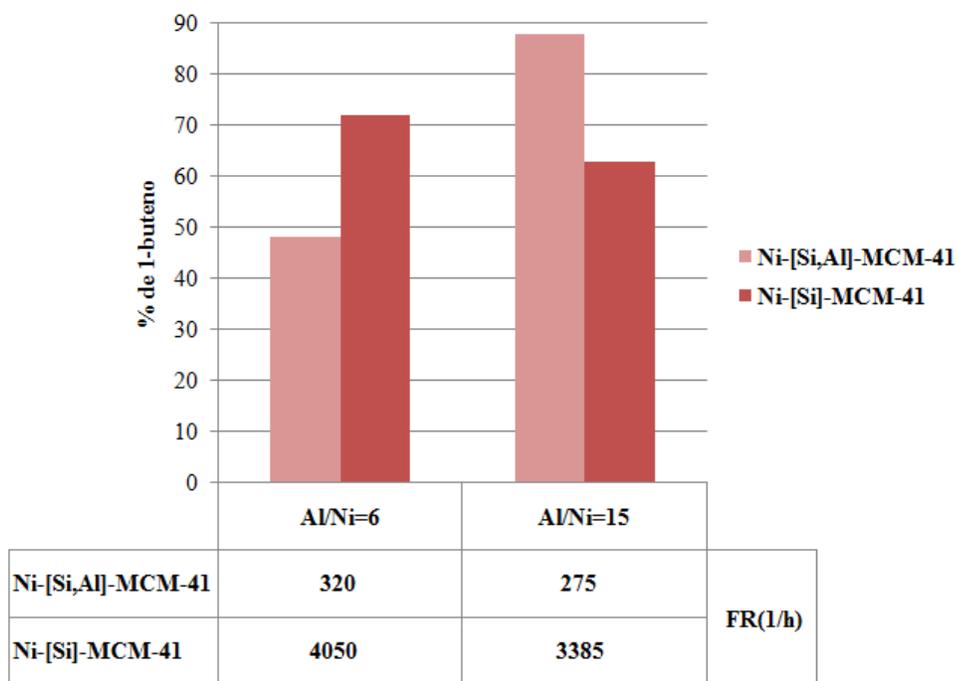
O complexo $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ suportado sobre os materiais mesoporosos [Si,Al]-MCM-41 e [Si]-MCM-41, na presença de AlEt_3 , apresentaram atividade na dimerização do eteno nas condições experimentais utilizadas neste trabalho (temperatura de 40,0 °C, e 9,7 atm de eteno). Os resultados de seletividade nos diversos butenos obtidos são mostrados na Tabela 27 em termos de percentual da fração C_4 . Nesse estudo é avaliado o parâmetro (Al/Ni), relação molar entre o co-catalisador e o complexo de níquel. Como indicam os resultados, esse parâmetro é de fundamental importância sobre a seletividade do sistema.

Tabela 27: Resultados catalíticos dos sistemas Ni-MCM-41 nas reações de oligomerização de eteno^a.

Entrada ^{a,b}	Al/Ni	Sistema	Seletividade (%) ^c			FR (h ⁻¹)
			C ₄	1-buteno	C ₆	
1	1,5	$\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ [75]	97	40	3	600
2	5		95	34	5	1220
3	9		98	78	2	108
4	6	Ni-[Si,Al]-MCM-41	87	49	14	320
5		Ni-[Si]-MCM-41	73	74	27	4050
6	15	Ni-[Si,Al]-MCM-41	94	89	6	275
7		Ni-[Si]-MCM-41	74	64	26	3385

^aAlguns testes catalíticos (Ni-[Si,Al]-MCM-41) foram realizados durante o estudo de mestrado [137] e foram reportados nesse estudo de maneira a completar o estudo da influência do suporte desenvolvido nessa tese de doutorado. ^bCondições reacionais: T = 40 °C, P = 9,7 atm, 0,08 mmol do complexo, t=1h, AlEt_3 ^cErro experimental: 31% sendo que os dados foram obtidos a partir de dois experimentos reprodutíveis.

Os resultados da Tabela 27 mostram que o sistema Ni-[Si]-MCM-41 apresenta altas atividades na presença do co-catalisador AlEt_3 para a reação de oligomerização do eteno (entradas 5 e 7). Conforme comentado anteriormente a relação molar Al/Ni afeta fortemente a seletividade de sistemas catalíticos dessa natureza [138]. Para todos os sistemas suportados, a adição de um excesso de co-catalisador diminui a atividade catalítica. Quanto à seletividade em 1-buteno, no caso do sistema Ni-[Si]-MCM-41 ela sofre um decréscimo e para o sistema Ni-[Si,Al]-MCM-41 um acréscimo (Figura 72).



Condições reacionais: T = 40 °C, P = 9,7 atm, 0,08 mmol do complexo, t=1h, AlEt₃

Figura 72: Influência da proporção (Al/Ni) para os sistemas Ni-[Si]-MCM-41 e Ni-[Si,Al]-MCM-41 sobre a seletividade em 1-buteno e a frequência de rotação para a reação de oligomerização do eteno.

A comparação dos sistemas homogêneos, com os sistemas heterogêneos, mostra que esses últimos produzem mais trímeros. Esse resultado pode ser relacionado com um tempo de residência maior dos produtos de dimerização no interior dos poros dos suportes. A comparação entre os dois sistemas híbridos permite evidenciar que a presença de alumínio no suporte afeta de maneira drástica as propriedades catalíticas do sistema suportado. Esse resultado pode ser relacionado com a identificação de espécies diferentes caracterizadas pelo estudo XPS (comparar reações 4 com 5 e 6 com 7).

A Figura 75 apresenta o mecanismo reacional típico de espécies catalíticas de Ni²⁺ ativas na dimerização do eteno. Após essa etapa ocorre um deslocamento dessa ligação para outro carbono da estrutura. Esse mecanismo ilustra a possibilidade de ocorrer, junto à reação de oligomerização, uma reação de isomerização dos oligômeros produzidos. Quanto maior é a atividade catalítica da espécie maior será a probabilidade de observar a reação de isomerização.

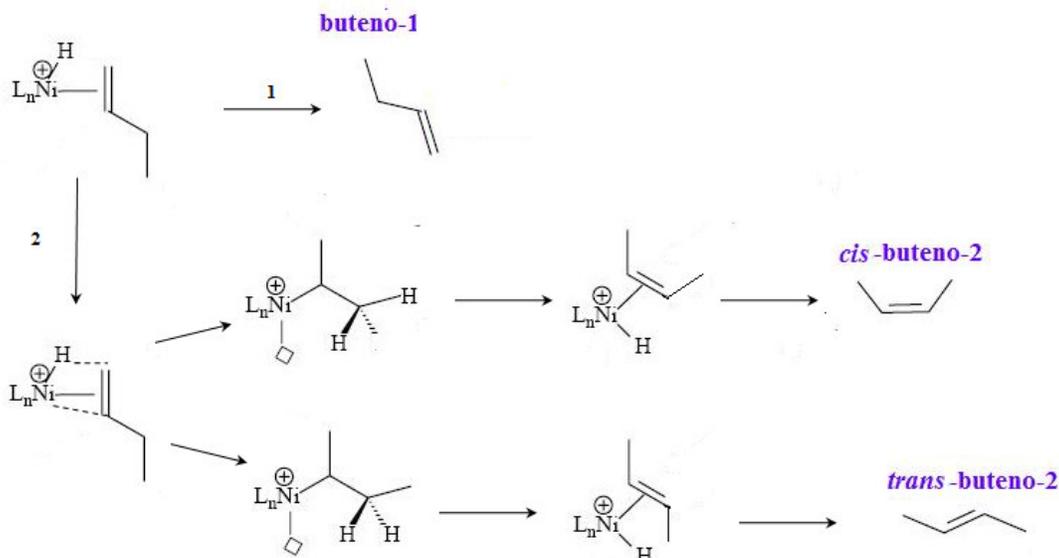


Figura 74: Mecanismo de isomerização das reações de oligomerização de eteno.

De acordo com a Figura 74, caso ocorra um deslocamento do hidrogênio ligado ao centro metálico para um carbono da molécula, a reação de isomerização é favorecida em detrimento da reação que envolve a liberação da molécula de 1-buteno. A relação diretamente proporcional entre atividade e isomerização se deve a maior carência eletrônica do centro metálico. Quanto maior a necessidade de compensar a carga positiva do metal (deficiência de elétrons) maior é a necessidade de ligação do centro metálico com a nuvem eletrônica da ligação π . Adicionalmente, quanto maior é essa facilidade de inserção, mais ativo será o sistema catalítico. A Figura 76 ilustra que, caso a molécula olefínica tiver uma maior tendência a ficar ligada ao centro metálico, maior será a tendência da reação a seguir a rota 2 e gerar como produtos butenos internos. À medida que essa necessidade diminui, há uma queda na atividade do sistema e um aumento na tendência do sistema a formar preferencialmente 1-buteno.

A menor densidade eletrônica em volta do níquel observada para a espécie $\{[Ni(MeCN)_x](BF_4)\}^+[\equiv Si-O^- - Al \equiv]$ pode ser responsável pelos baixos valores de frequência de rotação obtidos para os sistemas suportados sobre [Si,Al]-MCM-41, quando comparados com os dados equivalentes obtidos com os sistemas Ni-[Si]-MCM-41 (comparação das reações 6 e 7 com 4 e 5 da Tabela 27).

As melhores seletividades são obtidas com os sistemas Ni-[Si,Al]-MCM-41 que permitem alcançar uma alta seletividade em butenos (~95%) e 1-buteno (~89%) (reação 6).

Cabe ressaltar que, apesar dos sistemas Ni-[Si]-MCM-41 apresentarem altas atividades catalíticas ($\text{TOF} > 3000 \text{ h}^{-1}$), esses sistemas produzem 1-buteno com boas seletividades 63 e 37% para valores $(\text{Al/Ni})=15$ e 6 (reações 5 e 7), respectivamente. Considerando que altas atividades são desfavoráveis à obtenção de 1-buteno [33], pode-se concluir que Ni-[Si]-MCM-41 é mais seletivo em 1-buteno do que Ni-[Si,Al]-MCM-41 (comparação reação 4 com 5 e reação 6 com 7).

5.4.1.2 - Comparação dos resultados catalíticos da oligomerização de eteno nos diferentes sistemas híbridos

A Figura 75 apresenta, para fins de comparação, os valores de seletividade em 1-buteno e atividade dos sistemas híbridos apresentados anteriormente. Observa-se que os melhores resultados de seletividade e atividade foram obtidos pelos sistemas mesoporosos Ni-[Si,Al]-MCM-41 e Ni-[Si]-MCM-41 demonstrando que a estrutura mesoporosa do suporte é um fator que influencia favoravelmente essas propriedades catalíticas.

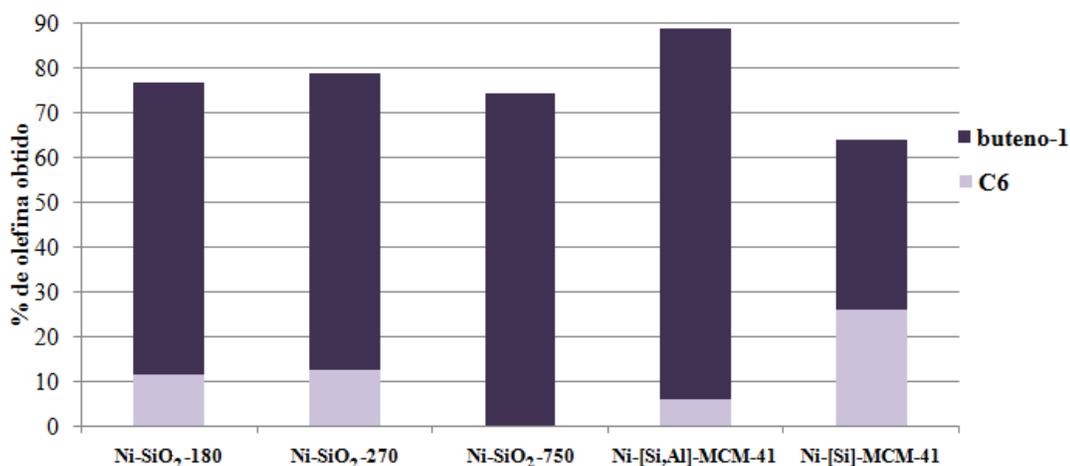


Figura 75: Comparação dos diferentes sistemas catalíticos híbridos para oligomerização de eteno. Condições reacionais: $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 9,7 \text{ atm}$, $0,08 \text{ mmol}$ do complexo, $t=1\text{h}$, AlEt_3 , $\text{Al/Ni}=15$

O sistema Ni-[Si,Al]-MCM-41 apresentou valores superiores tanto em termos de seletividade em 1-buteno quanto em termos de atividade catalítica se comparado aos sistemas Ni-SiO₂. O sistema Ni-[Si]-MCM-41 apresentou valores de seletividade em 1-buteno inferior aos sistemas Ni-SiO₂, mas em compensação sua atividade foi mais de 100 vezes superior às dos sistemas suportados sobre sílica. É importante ressaltar que, para as espécies ativas a base de níquel, que são geralmente ativas para a reação de isomerização,

altas atividades são acompanhadas de menores seletividades em oligômeros terminais. Portanto, o sistema Ni-[Si]-MCM-41 apresenta propriedades catalíticas interessantes, pois ele é muito ativo e a seletividade em 1-buteno (> 60%) não é muito menor quando comparada com os demais sistemas (Ni-SiO₂ e Ni-[Si,Al]-MCM-41). A Figura 76 que apresenta a quantidade de 1-buteno produzida em mmol. h⁻¹ para a série de sistemas suportados estudados permite evidenciar de outra forma que Ni-[Si]-MCM-41 corresponde ao sistema catalítico que apresenta um compromisso interessante entre alta atividade e alta seletividade.

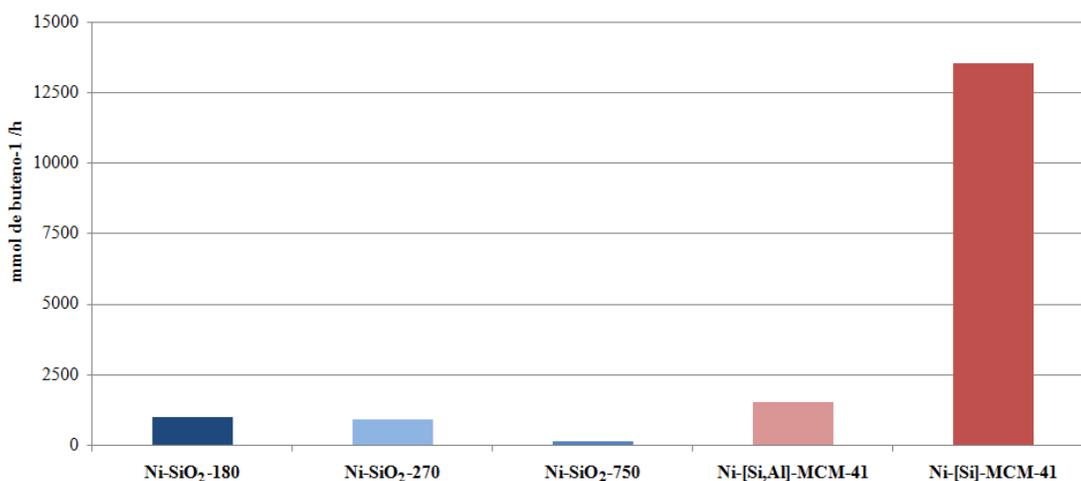


Figura 76: Comparativo da quantidade de 1-buteno obtida pelos sistemas heterogêneos testados. Condições reacionais: T = 40 °C, P = 9,7 atm, 0,08 mmol do complexo, t = 1h, AlEt₃, Al/Ni=15

Conforme já comentado, a figura acima demonstra a superioridade do sistema Ni-[Si]-MCM-41 entre todos e, de uma maneira geral, a superioridade dos sistemas Ni-MCM-41 se comparados com os sistemas que apresentam sílica como suporte.

Esse comportamento aponta tanto a estrutura mesoporosa do suporte, quanto a ausência de alumínio da estrutura do suporte como sendo parâmetros favoráveis para a obtenção de 1-buteno.

5.4.2 - Experimentos catalíticos de oligomerização de propeno

Tendo em vista que os resultados dos estudos comparativos da oligomerização do eteno empregando a sílica e os materiais mesoporosos de tipo MCM-41 apontaram um efeito da porosidade desse último tipo de suporte, iniciamos estudos da oligomerização do propeno de maneira similar. Lembrando que o propeno sendo uma molécula dissimétrica, os dados de

seletividade em dímeros poderão nos levar a entender com maior precisão o efeito do suporte para os sistemas catalíticos estudados.

5.4.2.1 - Experimentos catalíticos de oligomerização de propeno em fase homogênea

Antes de verificar o efeito da natureza do suporte para os sistemas híbridos, a reação de oligomerização do propeno catalisada pelo complexo $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ foi realizada em meio homogêneo para ter uma referência de comportamento do complexo não suportado. Inicialmente tentou-se empregar como co-catalisador AlEt_3 , co-catalisador que foi utilizado nas reações e oligomerização de eteno, mas esse sistema se mostrou inativo quando usado nas mesmas condições experimentais das dos testes de oligomerização do eteno. Optou-se portanto pelo uso de $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$, tendo em vista estudos anteriormente desenvolvidas [100].

As condições experimentais da reação desenvolvida em fase homogênea foram as seguintes: co-catalisador $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$, com razão molar Al/Ni de 30, temperatura de 313 K e pressão de 7,7 atm de propeno. Os resultados correspondentes encontram-se na Tabela 28, a seguir, em termos de atividade (FR em h^{-1}) e seletividades em dímeros e trímeros, assim como os diversos dímeros que compõe a fração C_6 .

Tabela 28: Resultado dos testes de oligomerização de propeno em meio homogêneo.

Sistema	^a FR (h^{-1})	Produto	^a Seletividade (%)
$\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$	36504	C_6	91
		C_9	9
		4M1P	0,6
		2,3DM1B	0,7
		c4M2P	2,3
		t4M2P	16,6
		1H	2,7
		2M1P	2,7
		3H	5,8
		t2H	15,5
		2M2P _a	39,5
		2M2P _b	5,5
		c2H	4,0
2,3DM2B	4,4		

*Condições reacionais: T = 40 °C, P = 8atm, 0,09 mmol do complexo, t=1h, $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$, Al/Ni = 30

^aErro experimental: 7 %

A resolução do cromatograma não permitiu distinguir os picos referentes ao 1H e o 2M1P, tendo sido necessária a hidrogenação dos produtos para fins de cálculo dos valores de p e q. Através da análise dos produtos hidrogenados foi possível identificar a quantidade de 1H nos produtos, que é de 2,7%. Na Tabela 29 encontram-se os valores de p e q, obtidos sem considerar e considerando a quantidade de 1H produzida. Sem considerar a produção de H1, o cálculo leva em consideração somente a % do 2M1P.

Tabela 29: Valores de p e q para as reações de oligomerização de propeno em meio homogêneo.

	^a p (%)	^a q (%)
Considerando a formação de 1-hexeno	70\30	47\53
Desconsiderando a formação de 1-hexeno	70\30	50\50

*Condições reacionais: T = 40 °C, P = 8atm, 0,08 mmol do complexo, t=1h, Al₂Et₃Cl₃, Al/Ni = 30 ^aErro experimental: 1,2%

Tendo em vista que os valores p e q considerando ou não a presença de 1-hexeno são equivalentes entre si (Tabela 29), decidiu-se não efetuar para as demais reações a reação de hidrogenação dos produtos de oligomerização. Essa aproximação é justificada tendo em visto a pequena porcentagem de 1H e 2M1P produzida.

Voltando a comentar os resultados da Tabela 29 percebe-se que o produto majoritário no sistema homogêneo é o 2M2P obtido pela rota b (ver esquema reacional da Figura 50). O metil-penteno é oriundo da isomerização dos 4M1P e 4M2P, espécies formadas por inserções Ni-C₂-C₂. Esse resultado é confirmado pelos valores de p e q que são inferiores a 50%, o que traduz que a inserção das olefinas ocorre preferencialmente no C₂ tanto na primeira como na segunda etapa do mecanismo de crescimento da cadeia. Em relação à reação de trimerização, apenas pequenas quantidades de trímeros foram detectadas (9%).

5.4.2.2 - Reação de oligomerização de propeno catalisada por sistemas híbridos

5.4.2.2.1 - Reação de oligomerização de propeno catalisada por Ni-SiO₂-180

Para esse estudo, escolheu-se o sistema Ni-SiO₂-180, por ele ser equivalente ao sistema Ni-SiO₂-270 em termos de resultados catalíticos para oligomerização de eteno, mas por exigir uma menor temperatura de ativação do suporte. O sistema Ni-SiO₂-750 não foi testado em reações de oligomerização de propeno por já haver apresentado resultados insatisfatórios para as reações de oligomerização de eteno em termos de atividade.

Nesse estudo variou-se a relação Al/Ni nos valores 5; 15 e 30. Os resultados de seletividades relativas à produção de dímeros (C₆), os valores dos fatores p e q as frequências de rotação encontram-se na Tabela 30.

Tabela 30: Seletividade dos dímeros obtidos pelas reações de oligomerização de propeno do sistema Ni-SiO₂-180 para diferentes relações molares Al/Ni.

Produto ^a	*Seletividade		
	Al/Ni = 5	Al/Ni = 15	Al/Ni = 30
C ₆	87	95	93,5
C ₉	13	5	6,5
4M1P	2,9	4,6	1,7
2,3DM1B	1,7	4	1,9
c4M2P	7,5	7,8	6,5
t4M2P	42,6	44,7	38,2
1H1+2M1P	1,8	4,7	3,4
3H	4,7	3,1	5,1
t2H	15,9	16,0	16,0
2M2Pa	0,6	0,7	1,5
2M2Pb	15,9	8,5	19,4
c2H	5,1	5,4	4,5
2,3DM2B	1,3	0,6	1,9
p	28\72	30\70	31\69
q	5\95	10\90	9\91
FR (h⁻¹)	442	626	211

. *Condições reacionais: T = 40 °C, P = 8atm, 0,08 mmol do complexo, t=1h, co-catalisador: Al₂Et₃Cl₃ ^aErro experimental: 11%

Observa-se, a partir dos resultados apresentados na Tabela 30, que a seletividade depende muito pouco do valor da relação Al/Ni. Os produtos majoritariamente obtidos para o sistema Ni-SiO₂ -180 ativado com quantidade de co-catalisador Al₂Et₃Cl₃ variadas (Al/Ni = 5; 15 e 30) foram olefinas dissustituídas (t4M2P e 2M2P). Os valores de p e q consequentemente são similares. Para esse sistema foi observado que o sistema mais ativo é Ni-SiO₂ -180 ativado por Al₂Et₃Cl₃ com a relação Al/Ni=15.

5.4.2.2.2 - Reação de oligomerização de propeno catalisada por Ni-[Si]-MCM-41

A fim de avaliar o efeito da mesoporosidade do suporte MCM-41 sobre o desempenho catalítico do sistema foi escolhido o sistema híbrido Ni-[Si]-MCM-41 para ser comparado com o sistema Ni-SiO₂-180.

Tabela 31: Desempenho catalítico do sistema Ni-[Si]-MCM-41 na oligomerização do propeno.

Sistema	FR (h ⁻¹)	Produto	^a Seletividade (%)
Ni-[Si]-MCM-41	3494	C ₆	93
		C ₉	7
		4M1P	4,5
		2,3DM1B	14,2
		c4M2P	54,3
		t4M2P	5,2
		1H + 2M1P	7,3
		3H	0,1
		t2H	9,3
		2M2P _a	0
		2M2P _b	0,1
		c2H	5,0
		2,3DM2B	0
		p	22\78
		q	22\78

Condições reacionais: T = 40 °C, P = 8atm, 0,08 mmol do complexo, t=1h, Al₂Et₃Cl₃, Al/Ni = 30 ^aErro experimental: 6%

Os estudos de oligomerização de propeno foram realizados empregando a proporção Al/Ni de 15, situação na qual o sistema se mostrou o mais ativo para o caso Ni-SiO₂-180. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 31. Esse conjunto de dados mostram que o produto majoritário é o c4M2P. Os valores de p e q, que são iguais, indicam que há predomínio de inserções no C₂ tanto na primeira quanto na segunda inserção.

5.4.2.3 - Comparação das propriedades catalíticas dos diversos sistemas para a reação de oligomerização de propeno

Para uma melhor comparação dos valores obtidos nos três sistemas catalíticos testados, homogêneo e híbridos (Ni-SiO₂-180 e Ni-[Si]-MCM-41) a Figura 77 apresenta os valores de atividade e seletividade obtidos para esses diversos sistemas. Esses dados foram extraídos das tabelas 28, 30 e 31 correspondentes respectivamente aos sistemas homogêneo, Ni-SiO₂-180 e Ni-[Si]-MCM-41. No caso dos dados correspondentes ao sistema Ni-SiO₂-180 foram escolhidos os dados relativos à relação Al/Ni = 15 pois foi para essa relação Al/Ni que o sistema apresentou a maior atividade. Para obter uma figura comparativa mais clara, não foram reportados os dados de seletividades para todos os produtos, mas apenas para os

produtos cujas seletividades variam de maneira mais acentuadas ao se variar o sistema catalítico. Esses produtos são: 2,3DM1B, c4M2P, t4M2P, t2H, 2M2Pa e 2M2Pb.

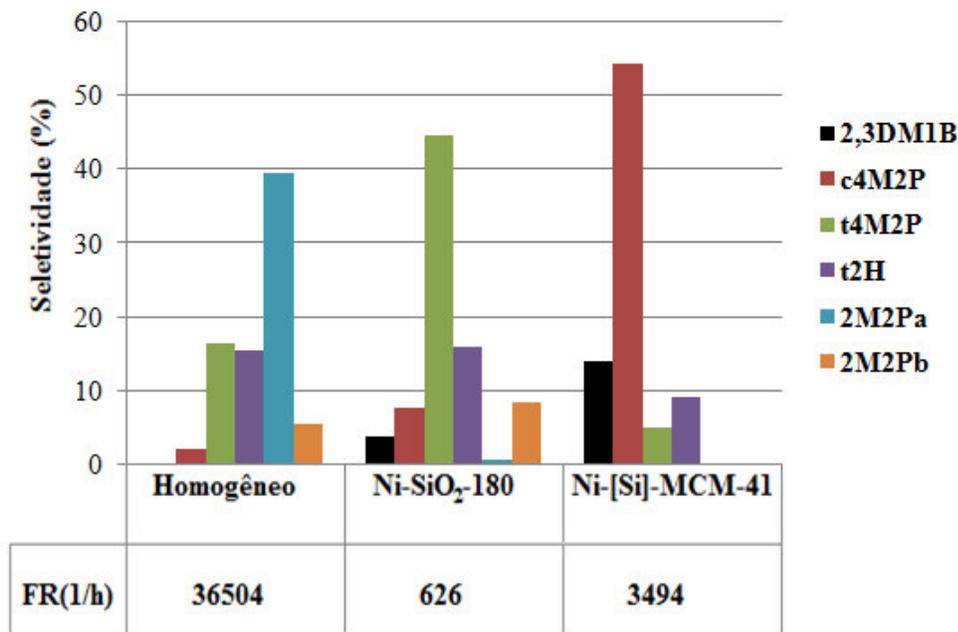


Figura 77: Comparativo dos resultados da oligomerização de propeno por diferentes sistemas catalíticos. Condições de reação: T =40 °C, P = 8 atm, Al/Ni=30 para o sistema homogêneo, Al/Ni=15 para os sistemas Ni-SiO₂-180 e Ni[Si]-MCM-41.

A Figura 77 mostra que o sistema homogêneo foi o que apresentou maior atividade entre todos, o que pode ser atribuído à maior acessibilidade da espécie de níquel presente nesse sistema pela olefina. A comparação das atividades alcançadas para os sistemas híbridos mostra que o sistema mais ativo é aquele que emprega o material mesoporoso como suporte. Tendo em vista que a sílica possui microporos pode-se interpretar que as espécies catalíticas encontram-se nos microporos do suporte e, portanto levem à ocorrência de um fenômeno de difusão que poderia ser responsável pela a baixa atividade observada nesse caso.

Em relação às seletividades, essa figura mostra que os produtos majoritários são diferentes dependendo do sistema catalítico empregado. Para o sistema homogêneo o produto majoritário é o 2M2Pa (produto de isomerização, *cf.* Figura 77), para o sistema Ni-SiO₂-180 o t4M2P (produto de dimerização, *cf.* Figura 77) e para o sistema Ni-[Si]-MCM-41 o c4M2P (produto de dimerização, *cf.* Figura 77). Esse resultado indica que o sistema homogêneo é o mais isomerizante dos três. Esse resultado pode ser associado à alta atividade (34600 h⁻¹) do

sistema homogêneo em comparação a atividade dos sistemas híbridos (626 h⁻¹ para Ni-SiO₂-180 e 3500 h⁻¹ para Ni-[Si]-MCM-41).

A Figura 80 apresenta o mecanismo detalhando a formação dos isômeros do 4M2P, ou seja, o *cis*-4M2P (c4M2P) e o *trans*-4M2P (t4M2P) em função das principais diferenças nos caminhos das reações dependendo do sistema catalítico utilizado.

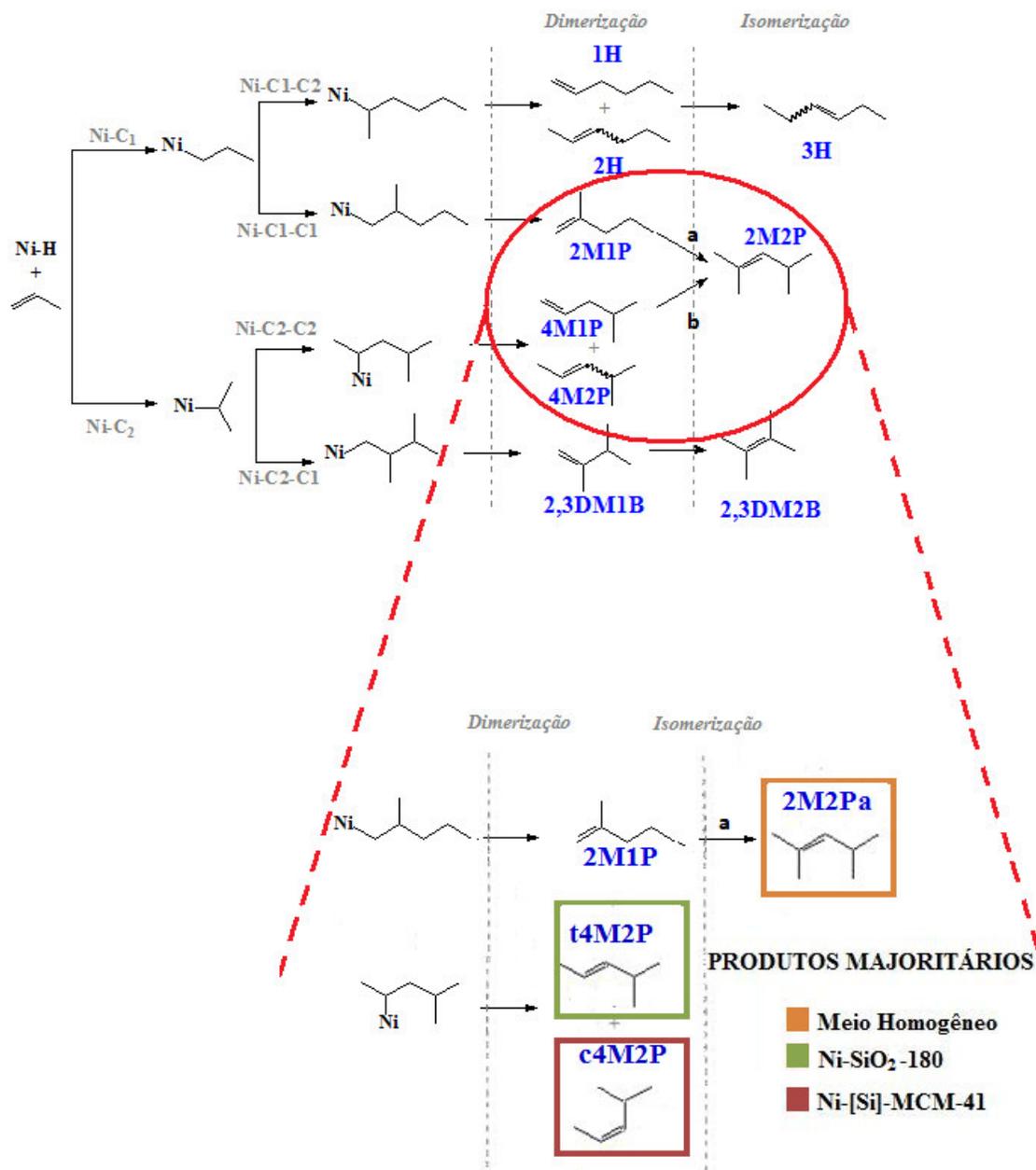


Figura 78: Produtos majoritários obtidos pelos sistemas catalíticos de oligomerização de propeno.

Observa-se que, para os sistemas homogêneo, Ni-SiO₂-180 e Ni-MCM-41 os produtos majoritários produzidos são o 2M2Pa, o t4M2P e o c4M2P respectivamente. Portanto, para esses sistemas, a formação desses produtos envolve inserções de tipo Ni-C2-C2 nos sistemas heterogêneos e Ni-C1-C1 no sistema homogêneo.

Dentro dos sistemas aqui comparados, o sistema homogêneo é o mais isomerizante, pois o produto principal obtido (2M2Pa) é formado a partir de uma reação de isomerização de um oligômero.

Os sistemas heterogêneos têm como seus produtos majoritários os 4M2P, que são formados por dimerização e não sofrem a etapa de isomerização. Esse comportamento corrobora com as propriedades catalíticas desses sistemas evidenciadas anteriormente a partir do estudo da oligomerização do eteno. Principalmente, no caso do sistema Ni-MCM-41, verificamos novamente, que apesar dele apresentar uma alta atividade catalítica, em torno de 3500 h⁻¹, seu produto formado majoritariamente não é um produto de isomerização. Esse resultado deve ser destacado sabendo que para esse tipo de espécies catalíticas, alta seletividade geralmente favorece a reação de isomerização. Ao se comparar os sistemas híbridos, observa-se que os produtos formados são isômeros de posição: o *cis*-4M2P e o *trans*-4M2P.

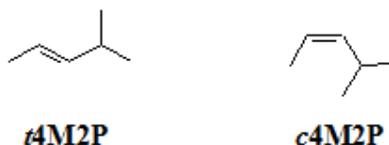


Figura 79: Representação das estruturas moleculares do *trans* 4 metil-penteno-2 (t4M2P) e *cis* 4 metil-penteno-2 (c4M2P).

De uma maneira qualitativa, a partir das representações dos isômeros na Figura 81, podemos sugerir que o sistema mesoporoso leva a formação de uma molécula com simetria mais arredondada (c4M2P) enquanto o sistema suportado em sílica favorece o t4M2P, molécula mais linear. Esse resultado pode evidenciar um efeito da mesoporosidade do suporte.

De maneira a avaliar o poder de isomerização de cada sistema, destaca-se na Figura 80 produtos que estão presentes em alguns sistemas catalíticos, mas que em contrapartida foram detectados apenas em traços ou se mostraram ausentes.

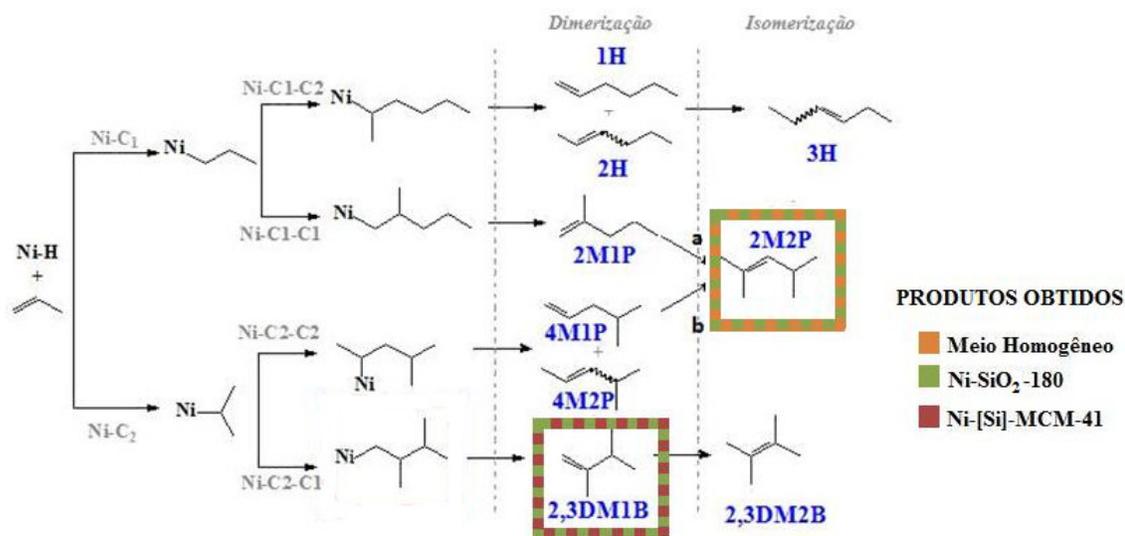


Figura 80: Obtenção de 2,3DM1B e 2M2P em função do sistema catalítico usado na reação de oligomerização de propeno.

Inicialmente observa-se que para os sistemas heterogêneos há formação do 2,3DM1B em maior proporção do que para o sistema homogêneo, sendo que a maior seletividade é obtida para o sistema mesoporo Ni-[Si]-MCM-41. Essa diferença indica que, para os sistemas híbridos a segunda inserção ocorre preferencialmente no carbono 1 da molécula ligada ao centro metálico. Devemos então constatar que no caso dos sistemas suportados, e em particular no caso do sistema Ni-[Si]-MCM-41, o intermediário é formado a partir de inserções Ni-C₂-C₁ que é menos linear do que o intermediário obtido pela rota Ni-C₁-C₁, o que demonstra novamente que os sistemas híbridos (principalmente o sistema Ni-[Si]-MCM-41) apresentam uma maior tendência a formar produtos menos lineares que aqueles obtidos em meio homogêneo.

Ao se avaliar a obtenção do produto 2M2P, que é formado através da isomerização do 2M1P ou do 4M1P observa-se que ele está ausente nos produtos formados pelo sistema Ni-[Si]-MCM-41 e presente nos produtos dos outros dois sistemas (principalmente homogêneo) indicando que o sistema mesoporoso é o menos isomerizante entre todos. Para reforçar essa observação, salientamos que dentro dos produtos formados pelo sistema Ni-[Si]-MCM-41 não constam os frutos de isomerização (3H, 2M2P e 2,3DM2B ou se, são formados, são em pequena quantidade (<5%)).

Ainda em relação ao poder isomerizante dos três sistemas estudados para a reação de oligomerização do propeno, o sistema Ni-SiO₂-180 apresenta um comportamento

intermediário: os produtos de isomerização são encontrados em quantidades pequenas e o sistema homogêneo é o sistema catalítico mais ativo e mais isomerizante de todos.

Cabe ainda destacar que o sistema mesoporoso foi mais ativo e menos isomerizante que o sistema que emprega sílica como suporte, demonstrando que nesse caso a seletividade é conferida pela porosidade do material e que, ocorre para esse sistema preferencialmente a associação de uma nova molécula de propeno em detrimento da associação de um dímero que poderia sofrer uma reação de isomerização (Figura 83).

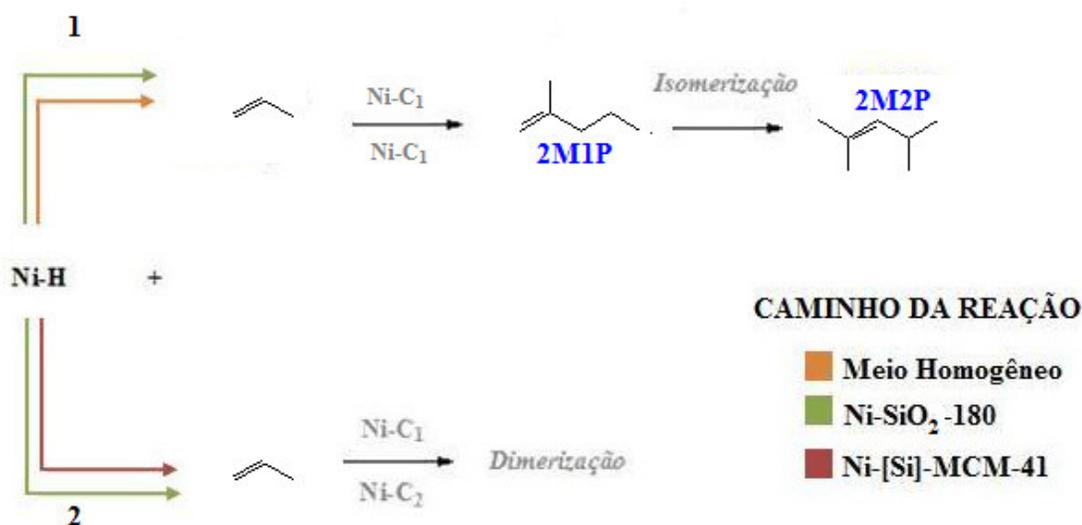


Figura 81: Rotas das reações de oligomerização de propeno em meio homogêneo e para os sistemas Ni-SiO₂-180 e Ni-[Si]-MCM-41.

A análise de adsorção de N₂ demonstrou que as espécies ativas do sistema mesoporoso se encontram no interior dos poros desse suporte. A presença de uma olefina C₆ nessa região é mais difícil, devido ao impedimento espacial, se comparada a uma molécula de propeno fazendo com que, majoritariamente, a molécula de propeno se ligue a espécie ativa, reiniciando o processo de oligomerização (Rota 2).

No caso do sistema homogêneo, as espécies ativas se encontram em solução, e o centro metálico é mais carente de elétrons devido à ausência dos oxigênios que estão presentes nas vizinhanças desse centro metálico nos sistemas suportados e ausentes em meio homogêneo (análise de XPS). Por essa razão a eliminação da olefina C₆ formada é dificultada, e a carência de elétrons desse centro metálico favorece sua isomerização (Rota 1).

O sistema Ni-SiO₂-180, apresenta porosidade amorfa e as espécies ativas se concentram principalmente na superfície (análise de adsorção de N₂) fazendo com que o

impedimento espacial na aproximação da olefina C₆, obtida por dimerização, seja menor se comparada ao sistema Ni-[Si]-MCM-41. Por esse motivo o sistema amorfo apresenta uma maior tendência de isomerização (Rota 1) se comparado ao sistema mesoporoso testado.

Para melhor se elucidar essas diferenças, comparou-se os valores de p e q obtidos para os três sistemas (Tabela 32). As variações de valores de seletividades em 2,3 - dimetil-1-buteno para os sistemas estudados mostram igualmente a influência da modificação da natureza das espécies catalíticas devido às ligações entre o complexo de níquel sobre as propriedades catalíticas da espécie ativa.

Tabela 32: Valores de p e q dos sistemas catalíticos de oligomerização de propeno.

Sistemas catalíticos	p	q
^a Meio Homogêneo	70\30	47\53
^b Ni-SiO ₂ -180	30\70	10\90
^b Ni-[Si]-MCM-41	22\78	22\78

Condições reacionais: T= 40 °C e P=8atm, ^aAl/Ni=30, ^bAl/Ni=15.

Os valores de p e q apresentados na Tabela 32 para os três sistemas mostram que para o sistema homogêneo há um predomínio de inserções no carbono 1 na primeira etapa (p=70/30), enquanto na segunda etapa há um equilíbrio das inserções nos carbonos 1 e 2 da molécula de propeno (p=47/53). Os sistemas heterogêneos em contrapartida, sempre apresentam predomínio de inserções no carbono 2, tanto na primeira (valor de p) como na segunda inserção (valor de q). Essa modificação na forma de inserção pode ser atribuída a fatores espaciais, que favorecem inserções Ni-C₂ e Ni-C₂-C₂ nos sistemas suportados.

O sistema Ni-[Si]-MCM-41 apresentou um comportamento curioso, pois a tendência de inserção no carbono 1 da primeira molécula de propeno é exatamente a mesma da segunda inserção. Esse comportamento pode ser atribuído a influência da estrutura dos poros do suporte como determinante na forma da inserção da olefina no centro metálico. A presença preferencial do complexo nos canais mesoporosos do sistema aumenta a influência do impedimento espacial e desfavorece as inserções no carbono 1.

Novamente ao se avaliar os valores obtidos para o sistema Ni-SiO₂-180 observa-se um comportamento intermediário na tendência de inserção da molécula de propeno no carbono 1. Considerando novamente o impedimento espacial (maior se comparado ao sistema homogêneo) e a presença do complexo preferencialmente na superfície da sílica e não no interior da estrutura faz com que o impedimento espacial seja menor se comparado ao sistema Ni-[Si]-MCM-41, fazendo com que a probabilidade de inserção da molécula de propeno no carbono 1 seja maior se comparada ao sistema mesoporoso.

Comparando os sistemas híbridos entre si, podemos verificar que a maior percentagem de inserção do propeno no carbono C₁ para a segunda etapa é obtida com o sistema Ni-[Si]-MCM-41, resultado decorrente das diferenças de seletividades comentadas anteriormente em relação à formação do 2,3 dimetil-1-buteno.

Entre todos os sistemas testados o sistema Ni-[Si]-MCM-41 foi o mais eficiente, pois, ainda que a sua atividade seja muito inferior ao sistema homogêneo, produtos de isomerização se mostraram praticamente ausentes, o que é uma característica desejada, mas de difícil obtenção em sistemas catalíticos de oligomerização de propeno. A atividade desse sistema se mostrou boa se comparada ao outro sistema heterogêneo testado.

6 - CONCLUSÃO

Os sistemas híbridos Ni-SiO₂, Ni-[Si,Al]-MCM-41 e Ni-[Si]-MCM-41 foram sintetizados através do *grafting* do complexo dicatiônico de níquel Ni(MeCN)₆(BF₄)₂ sobre os suportes SiO₂, material amorfo microporoso, [Si,Al]-MCM-41 e Ni-[Si]-MCM-41 materiais cristalinos mesoporosos, todos eles previamente ativados por tratamento térmico. Esses sistemas híbridos foram caracterizados visando identificar as interações complexo-suporte e suas propriedades catalíticas foram avaliadas na reação de oligomerização do eteno e do propeno na presença de um agente alquilante.

Em relação à obtenção dos sistemas híbridos para os quais os materiais mesoporosos MCM-41 (a base de silício, [Si]-MCM-41, ou silício e alumínio, [Si,Al]-MCM-41) são empregadas como suporte, as análises comparativas por microscopia de transmissão e difração de raios-X dos sistemas sintetizados mostram que a estrutura cristalina dos suportes MCM-41 não é afetada pela etapa de ativação (tratamento térmico), nem de *grafting*.

O estudo da variação da temperatura de ativação da sílica (tratamento térmico a 180, 270, e 750° C) mostra que o *grafting* do complexo de níquel depende da quantidade de grupamentos silanóis vicinais presentes na superfície do suporte.

As determinações das áreas específicas dos suportes antes e depois da etapa de *grafting* por análises por adsorção de nitrogênio mostram que o complexo de níquel é localizado nos mesoporos dos suportes de tipo MCM-41 e na superfície e nos microporos da sílica.

As análises por espectroscopia no UV-visível, no Infravermelho e fotoeletrônico (XPS) permitem evidenciar as interações entre o complexo de níquel e os diversos suportes. As caracterizações das densidades eletrônicas do átomo de níquel dos complexos suportados por análises XPS permitem evidenciar a influência da presença de alumínio na rede cristalina da zeólita MCM-41. Duas espécies de níquel são identificadas: $\{[\text{Ni}(\text{MeCN})_x](\text{BF}_4)\}^+[\text{O}^--\text{Si}\equiv]$ e $\{[\text{Ni}(\text{MeCN})_x](\text{BF}_4)\}^+[\equiv\text{Si}-\text{O}^--\text{Al}\equiv]$, sendo que as diferenças observadas para as energias de ligação são provavelmente relacionadas com a basicidade de cada tipo de sítio.

A avaliação das propriedades catalíticas dos materiais híbridos para a reação de oligomerização do eteno mostra que a seletividade é dependente da atividade catalítica, sendo que os sistemas mais ativos são os mais isomerizantes. Para os sistemas híbridos a relação entre o complexo de níquel e o co-catalisador, afeta as propriedades catalíticas.

Para os sistemas Ni-SiO₂, a temperatura de ativação do suporte que precede a etapa de *grafting* provoca variações nas propriedades catalíticas. Para as temperaturas de ativação de 180 e 270° C os sistemas catalíticos produzem dímeros (~ 90 %), e trímeros (10 %) e para a temperatura de 750° C exclusivamente dímeros. Cabe ressaltar que a seletividade para todos os sistemas híbridos a base de sílica são mais seletivos em 1-buteno do que o sistema homogêneo equivalente. O melhor resultado, nas condições experimentais empregadas corresponde à produção de 1-buteno com uma seletividade de 80 % pelo sistema Ni-SiO₂-270.

Para os sistemas suportados sobre os materiais mesoporosos MCM-41 a avaliação das propriedades catalíticas mostram que a menor densidade eletrônica em torno do níquel caracterizada por análises XPS para a espécie $\{[\text{Ni}(\text{MeCN})_x](\text{BF}_4)\}^+[\equiv\text{Si}-\text{O}^--\text{Al}\equiv]$ e portanto uma maior interação centro metálico - olefina, pode ser responsável pelos menores valores de frequência de rotação obtidos para os sistemas suportados sobre [Si,Al]-MCM-41, quando comparados com os dados equivalentes obtidos com os sistemas Ni-[Si]-MCM-41. Levando em consideração a relação entre atividade e seletividade, o sistema Ni-[Si]-MCM-41 é mais seletivo em 1-buteno do que Ni-[Si,Al]-MCM-41.

A comparação das propriedades catalíticas dos sistemas híbridos para a reação de oligomerização de eteno aponta que tanto a estrutura mesoporosa do suporte, quanto a ausência de alumínio da estrutura da zeólita são parâmetros favoráveis para a obtenção seletiva de 1-buteno.

A avaliação das propriedades catalíticas dos sistemas híbridos para a reação de oligomerização do propeno permite identificar o efeito do tamanho da porosidade do suporte devido i) à formação de intermediários de maior impedimento espacial e, ii) a dissimetria da molécula convertida que leva a uma grande variedade de dímeros cuja estrutura molecular carrega informações quanto ao modo de inserção durante a formação desses dímeros.

Para a reação de oligomerização do propeno, os sistemas híbridos diminuem o impacto da reação de isomerização quando comparados com o sistema homogêneo equivalente. Em condições reacionais equivalentes, o sistema a base de sílica produz dímeros mais lineares (*trans*-2-hexeno e o *trans*-4metil-2 penteno) quando comparado ao sistema Ni-[Si]-MCM-41 que tem tendência a formar dímeros mais ramificados (2,3-dimetil-1-buteno).

Em conclusão, esse estudo mostra que o complexo Ni(MeCN)₆(BF₄)₂, suportado sobre a sílica Aerosil 300, e os materiais mesoporosos [Si,Al]-MCM-41 e [Si]-MCM-41 é ativo na reação de oligomerização do eteno e do propeno (somente o suporte [Si]-MCM-41 é avaliado) na presença de um agente alquilante. As caracterizações dos complexos suportados e suas

propriedades catalíticas mostram que o ambiente químico (presença ou não de alumínio no suporte) e textural (porosidade) do complexo de níquel suportado é de fundamental importância para direcionar as propriedades catalíticas em termos de atividade e seletividade. Dependendo do objetivo a escolha do suporte poderá levar à formação de moléculas mais ramificadas (moléculas com alto índice de octano) ou menos ramificadas (utilizadas para a síntese de intermediários para obtenção de plastificantes, por exemplo).

7 - ANEXOS

Como se pode observar através da Figura 84, observa-se que as isotermas das sílicas amorfas antes e após a etapa de imobilização são isotermas pseudo-tipo II.

Isotermas com essa característica, a ausência de histerese em baixos valores de p/p_0 e a presença de uma pequena histerese em valores mais elevados de p/p_0 . Esse comportamento é característico de um sistema com adsorção monocamada-multicamada.

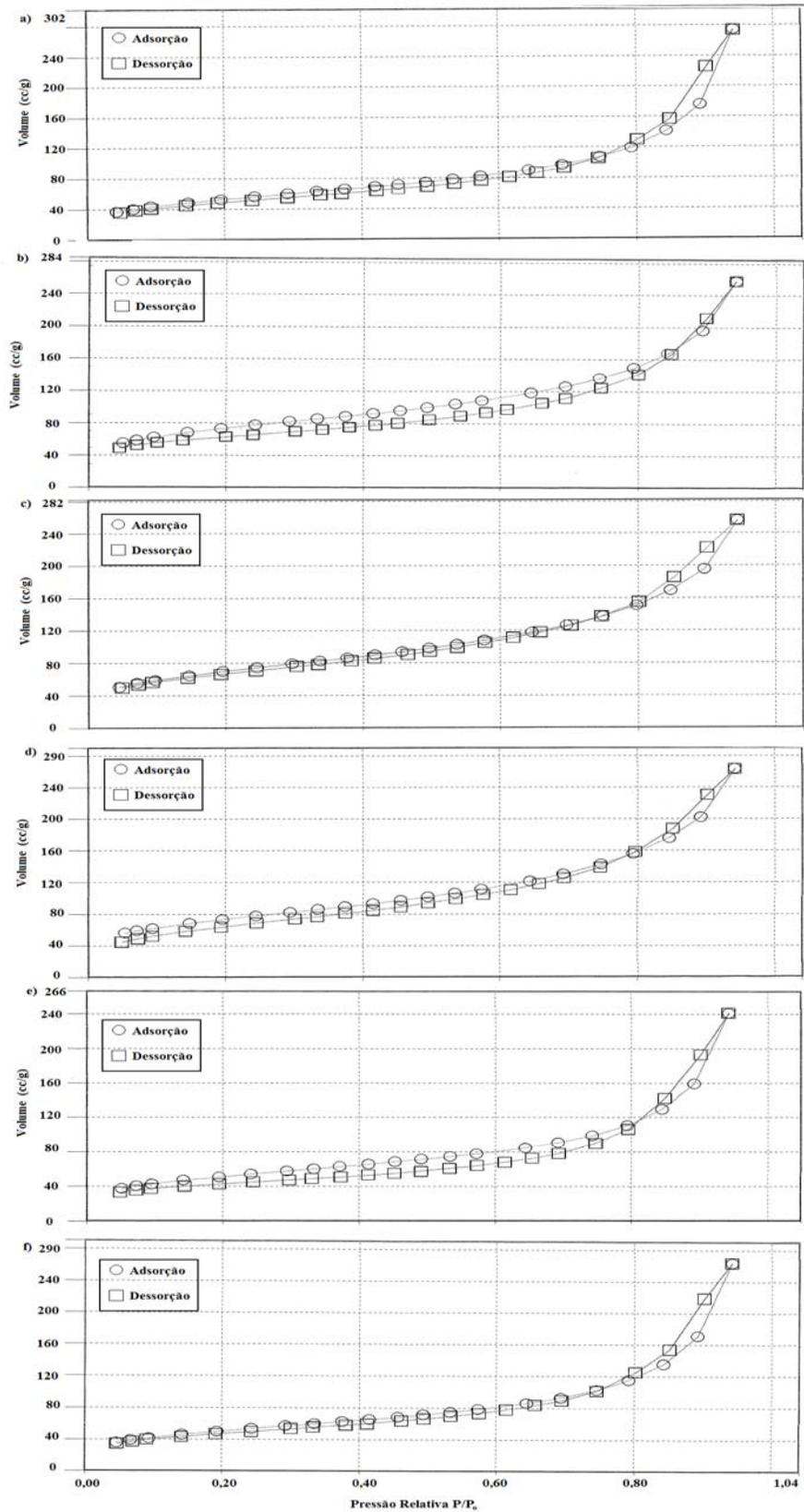


Figura 82: Isotermas de adsorção dos sólidos a) SiO₂-180 b) SiO₂-270 c) SiO₂-750 d) Ni-SiO₂-180 e) Ni-SiO₂-270 f) Ni-SiO₂-750.

8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. Mattar, L. F. Hatch, *Chemistry of Petrochemical Processes*, 2nd Edition, Gulf Publishing Company, USA, **1994**.
- [2] P. W. N. M. van Leeuwen, *Homogeneous Catalysis-Understanding the Art*, Kluwer Academic Publishers, Boston, USA, **2004**, 175.
- [3] H. A. Wittcoff, B. G. Reuben, *Industrial Organic Chemicals in Perspective, Part I: Raw Materials and Manufacture*, John Wiley & Sons Inc., USA, **1980**.
- [4] P. J. Chenier, *Survey of Industrial Chemistry*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, USA, **2002**.
- [5] S. N. Wyrvalski, *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio grande do Sul, Instituto de Química, **1993**.
- [6] A. Bertucco, G. Vetter, *Industrial Chemistry Library, Volume 9, High Pressure Process Technology: Fundamentals and Applications*, Elsevier, Amsterdam, Holanda, **2001**.
- [7] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angewandte Chemie-International Edition*, **1955**, 67, 16, 426.
- [8] G. Natta, *Angewandte Chemie-International Edition*, **1956**, 68, 12, 393.
- [9] A. Moulijn, P.W.N.M. van Leeuwen, R.A. van Santen, *Catalysis- studies in surface science and catalysis- An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, Holanda, **1993**.
- [10] K. Weissermel, H.J. Arpe, *Chimie Organique Industrielle – Principaux produits de base et intermédiaires*, Ed. Masson, Paris, **1981**.
- [11] D. Commeruc, Y. Chauvin, J. Gaillard, J.Léonard, *Hydrocarbon Processing*, 118, 63, **1984**.
- [12] E. R. Freitas, C. R. Gum, *Shell's higher olefins process*, *Chemical Engineering Progress*, **1979**, 75(1), 73-6. CODEN: CEPRA8 ISSN:0009-2495. CAN 90:189352 AN 1979:189352 CAPLUS.
- [13] D. Commeruc, Y. Chauvin, G. Léger, J. Gaillard, *Revue de L'Institut Français du Pétrole*, **1982**, 37(5), 639.
- [14] K.Weissermel, H.J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, **1978**.
- [15] A. Forestière, H. Olivier-Bourbigou, L.Saussine, *Oil & Gas Science and Technology-Rev. IFP*, **2009**, 64, 6, 649.

-
- [16] A. Hennico, J. Leonard, A. Forestiere, Y. Gleizi, *Hydrocarbon Processing*, 69, **1990**.
- [17] K. Weissermel, H. J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, Wiley-VCH Verlag, Alemanha, **1998**.
- [18] J.C. Mol, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2004**, 213, 39.
- [19] http://www.fischertropsch.org/primary_documents/presentations/acs2001_chicago/chic_slide04.htm
- [20] J. Haegen, *Industrial Catalysis A Practical Approach*, Second Completely revised and extended edition, Wiley VCH Verlag , Alemanha, **2006**.
- [21] W. A. Herrmann, *Kontakte Darmstadt*, **1991**, 3, 29.
- [22] W. Keim, M. Graziani, M. Giongo, *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*, 4, Plenum Press, USA, **1998**.
- [23] Serge Raseev, *Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining*, Marcel Dekker Inc., Nova York, EUA, **2003**.
- [24] Y. Chauvin, J. F. Gaillard, D. V. Quang, J. W. Andrews, *Chemistry and Industry*, **1974**.
- [25] G. E. Ertl, H Knözinger, F Schüth, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis, Second completely revised and enlarged edition*, Volume 1, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Alemanha, **2008**.
- [26] B. L Small, M. Brookhart, A. M. A.Bennett, *Journal of America. Chemical. Society*. **1998**, 120, 4049.
- [27] G. J. P Britovsek, V. C. Gibson, S. Mastroianni, D. C. H. Oakes, C. Redshaw, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *European. Journal of Inorganic Chemistry*, **2001**, 431.
- [28] F. J. Wu, (Amoco Corp.) US 5,744,677 and US 5,811,618. *Chemical. Abstract*, **1998**, 129, 262005.
- [29] F. J. Wu, (Amoco Corp.) US 5,744,677 and US 5,811,618. *Chemical. Abstract*, **1995**, 123, 35775.
- [30] J. P. Hogan, R. L.Banks, (Phillips Petroleum Co) US 2,825,721, 1958. Hogan, J. P. *Journal of. Polymer Science. A*, **1970**, 8, 2637.
- [31] J. R.Briggs, *Chemical. Communication*, **1989**, 674.
- [32] J. R.Briggs, U.S. Patent 4,668,838 (to Union Carbide Corp.) *Chemical Abstract*, **1987**, 107, 578604.

-
- [33] H. G. Alt, *Coordination Chemical Review*, **2006**, 250, 1.
- [34] C. M. Killian, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Organometallics*, **1997**, 16 (10), 2005.
- [35] T. J. Kim, S. K. Kim, B. J. Kim, J. S. Hahn, M. A. Ok, J. H. Song, D. H. Shin, J. Ko, M. Cheong, J. Kim, H. Won, M. Mitoraj, M. Srebro, A. Michalak, S. O. Kang, *Macromolecules*, **2009**, 42, 693.
- [36] E.H. Licht, H.G. Alt, *Journal of Molecular Catalysis. A: Chemistry*, **2000**, 154, 65.
- [37] A.I. Licht, H.G. Alt, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2003**, 684, 91.
- [38] C. Pellecchia, D. Pappalardo, G.-J. Gruter, *Macromolecules* **1999**, 32, 4491.
- [39] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. M^ulhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angewand. Chemie. International*, Ed. England. **1995**, 34, 1143.
- [40] J. Panhans, F. W. Heinemann, U. Zenneck, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2009**, 694, 1223.
- [41] H. Hagen, W. P. Kretschmer, F. R. van Buren, B. Hessen, D. A. van Oeffelen, *Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical.*, **2006**, 248, 237.
- [42] Wang, W.-H. Sun, L. Han, H. Yang, Y. Hu, X. Jin, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2002**, 658, 62.
- [43] W.-H. Sun, S. Jie, S. Zhang, W. Zhang, Y. Song, H. Ma, J. Chen, K. Wedeking, R. Fröhlich, *Organometallics*, **2006**, 25, 666.
- [44] S. Jie, S. Zhang, W.-H. Sun, X. Kuang, T. Liu, J. Guo, *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, **2007**, 269, 85.
- [45] W. Zhang, W.-H. Sun, B. Wu, S. Zhang, H. Ma, Y. Li, J. Chen, P. Hao, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2006**, 691, 4759.
- [46] D. Chandran, C. H. Kwak, J. M. Oh, I. Y. Ahn, C.-S. Ha, Il Kim, *Catalysis Letters*, **2008**, 125, 27.
- [47] J. Flapper, H. Kooijman, M. Lutz, A. L. Spek, Piet W. N. M. van Leeuwen, C. J. Elsevier, P. C. J. Kamer, *Organometallics*, **2009**, 28, 3272.
- [48] B. Su, J. Zhao, Q. Zhang, W. Qin, *Polymer International*, **2009**, 58, 1051.
- [49] F.-S. Liu, H.-Y. Gao, K.-M. Song, L. Zhang, F.-M. Zhu, Q. Wu, *Polyhedron*, **2009**, 28, 1386.
- [50] S. Mukherjee, B. A. Patel, S. Bhaduri, *Organometallics*, **2009**, 28, 3074.
- [51] J. Skupinska, *Chemical Reviews*, **1991**, 91, 4, 613.

-
- [52] W. Kaminsky, R. Engehausen, K. Zoumis, W. Spaleck, J. Rohrmann, *Makromolekular. Chemistry*, **1992**, 193, 1643.
- [53] C. Janiak K. C. H. Lange, P. Marquardt, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2002**, 180, 43.
- [54] C. Carlini, M. Marchionna, A. M. R. Galletti, G. Sbrana, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2001**, 169, 19.
- [55] R. Abeywickrema, M. A. Bennett, K. J. Cavell, M. Kony, A. F. Masters, A. G. Webb, *Journal of Chemical Society Dalton Transactions*, **1993**, 59.
- [56] C. Carlini, M. Marchionna, R. Patrini, A. M. R. Galletti, G. Sbrana, *Applied Catalysis A: Chemical*, **2001**, 207, 387.
- [57] W. Zhao, Y. Qian, J. Huang, J. Duan, *Journal of Organometallic Chemistry*, **2004**, 689, 2614.
- [58] C. Bianchini, G. Giambastiani, I. G. Rios, A. Meli, A. M. Segarra, A. Toti, F. Vizza, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2007**, 277, 40.
- [59] K. V. Axenov, M. Leskela, T. Repo, *Journal of Catalysis*, **2006**, 238, 196.
- [60] P. Chavez, I. G. Rios, A. Kermagoret, R. Pattacini, A. Meli, C. Bianchini, G. Giambastiani, P. Braunstein, *Organometallics*, **2009**, 28, 1776.
- [61] A. Favre, L. Forestiere, L. Saussine, *Fr. Demande*, **2005**, 13 pp., CODEN: FRXXBL R 2857964, A1, 20050128, CAN 142:137085, AN 2005:77719.
- [62] G. Egloff, *Industrial. Engineering Chemistry*, **1936**, 28, 1461.
- [63] N. M. Prinsloo, *Fuel Processing Technology*, **2006**, 687, 5, 437.
- [64] J. Villadsen, H. Livbjerg, *Catalysis Review, Science. Engineering*, **1978**, 17 (2), 203.
- [65] S.R. Bethea, J.H. Karchmer, *Industrial. Engineering Chemistry*, **1956**, 48 (3), 370.
- [66] Z. Zhirong, X. Zaiku, C. Yongfu, W. Refeng, Y. Yaping, *Reaction. Kinetics Catalysis. Letters*, **2000**, 70 (2), 379.
- [67] J. H. Coetzee, T. N. Mashapa, N. M. Prinsloo, J. D. Rademan, *Applied Catalysis A: General*, **2006**, 308, 204.
- [68] P. Wasserscheid, C.M. Gordon, C. Hilgers, M.J. Muldoon, I. R. Dunkin, *Chemical Communication*, **2001**, 1186.
- [69] P. Bonhôte, A.P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorganic. Chemistry*, **1996**, 35, 1168.

-
- [70] P. J. Dyson, T.J.Geldback, *Catalysis by Metal Complexes*, Vol. 29, Metal Catalysed Reactions in Ionic Liquids, Dordrecht, Holanda, **2005**.
- [71] J. Gorman, *Science News Online*, **2001**, 160, 156.
- [72] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, *Clean Production Process*, **1999**, 1, 223.
- [73] J.R. Sohn, A. Ozaki, *Journal of Catalisys*, **1979**, 59, 303.
- [74] T. Prinz, W. Keim, B. Driessen-Höllscher, *Angew. Chem., Int.Ed. Engl.*, **1996**, 35, 1708.
- [75] C. P. Mehnert, R. A. Cook, N. C. Dispenziere, M. Afeworki, *Journal of American Chemycal. Society*, **2002**, 124, 12932.
- [76] A. Wolfson, I. F. J. Vankelecom, P. A. Jacobs, *Tetrahedron Letters*, **2003**, 44, 1195.
- [77] H. Hagiwara, Y. Sugawara, K. Isobe, T. Hoshi, T. Suzuki, *Organic Letters*, **2004**, 6, 2325.
- [78] S. Breitenlechner; M. Fleck; T. E. Müller; A. Suppan, *Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical*, **2004**, 214, 175.
- [79] R.F.de Souza, B. C. Leal, M. O. de Souza e D. Thiele, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2007**, 272, 6.
- [80] R. Brousewitz, D. Hesse, *Chemical Engineering Technology*, **1992**, 15, 385.
- [81] Y. Chauvin, S. Einloft, H. Olivier, EP646412-A; FR2710280-A; EP646412-A1; FR2710280-A1; CA2132699-A; JP7163885-A; US5536689-A; US5550306-A; CN1106023-A; EP646412-B1; DE69418561-E; RU2133641-C1; CN1070162-C; JP2007268533-A; JP4168098-B2, 1995-187001 [33].
- [82] Y. Chauvin, H. Olivier, C. N. Wyrvalski, L. C. Simon, R. F. de Souza, *Journal of Catalysis*, **1997**, 165, 2, , 275.
- [83] Y. Chauvin, A. Hennico, G. Leger, J.-L. Nocca, *Oil Gas European Magazine*, **1990**, 2, 30.
- [84] B. Cornils, W.A. Herrmann, I.T. Horváth, W. Leitner, S. Mecking, H. Olivier-Bourbigou, D. Vogt, *Multiphase Homogeneous Catalysis*, Volume 1, Wiley-VCH: Weinheim, Alemanha, **2005**.
- [85] Y. Chauvin, L. Mussmann, H. Olivier, *Angewan. Chemie., International. Edition*, **1995**, 34, 2698.
- [86] H. O. Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, *Applied Catalysis A: General*, **2010**, 373, 56.
- [87] C. Bronner, A. Forestiere, F. Hugues, *Patente do IFP*, US 6.203.712, **1999**.

-
- [88] H. O. Bourbigou, A. Forestière, *Ionic Liquids in Synthesis*; Wasserscheid, P., Welton, T., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Alemanha, **2003**.
- [89] H. O. Bourbigou, F. Hugues, *Green Industrial Applications of Ionic Liquids*, S.Volkov, Ed.; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Alemanha, **2002**.
- [90] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), *Preparation of Solid Catalysts*, Wiley-VCH, Weinheim, Alemanha, **1999**.
- [91] M. Lallemand, A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea, *Applied Catalysis A: General*, **2006**, 301, 196.
- [92] M. Lallemand, O. A. Rusu, E. Dumitriu, A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea, *Applied Catalysis A: General*, **2008**, 338, 37.
- [93] S. Laforge, D. Martin, M. Guisnet, *Applied. Catalysis. A: General*, **2004**, 268, 33.
- [94] W.J. Roth, C.T. Kresge, J.C. Vartuli, M.E. Leonowicz, A.S. Fung, S.B. McCullen, *Studies in Surface. Science and Catalysis*, **1995**, 94, 301.
- [95] J. Heveling, C. P. Nicolaidis, M. S. Scurrall, *Applied Catalysis A: General*, **2003**, 248, 239.
- [96] J. Heveling, C.P. Nicolaidis, M.S. Scurrall, *Applied Catalysis A: General*, **1998**, 173, 1.
- [97] W. Keim, B. Hoffmann, R. Lodewick, M. Peuckert, G.Schmitt, J. Fleischhauer, U. Meier, *Journal of Molecular Catalysis*, **1979**, 6, 79.
- [98] M. D. Heydenrych, C. P. Nicolaidis, M. S. Scurrall, *Journal of Catalysis*, **2001**, 197, 49.
- [99] A. T. Bell, *Science*, **2003**, 299, 1688.
- [100] R. A. van Santen, M. Neurock, *Molecular Heterogeneous Catalysis, a Conceptual and Computational Approach*, Wiley-VCH, Weinheim, Alemanha, **2006**.
- [101] R. M. Gauvin, T. Chenal, R. A.Hassam, A. Addad, A. Mortreux, *Journal of Molecular Catalysis. A: Chemycal*, **2006**, 257, 31.
- [102] E. Angelescu, M. Che, M. Andruh, R. Zăvoianu, G. Costentin, C. Mirică, O. D. Pavel, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2004**, 219, 13.
- [103] C.-Y. Guo, H. Xu, M. Zhang, X. Zhang, F. Yan, G.Yuan, *Catalysis Communications*, **2009**, 10, 1467.
- [104] M. O.de Souza, R. F. de Souza, *Current Topics in Catalysis*, **2002**, 3, 267.

-
- [105] C. N. Wyrvalsky, M. O. de Souza, R. F. de Souza, *Química Nova*, **1996**, 19, 5.
- [106] L.S.M. Morais, *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio grande do Sul, Instituto de Química, **1993**.
- [107] S. Einloft, F.K. Dietrich, R.F. de Souza, J. Dupont, *Polyedron*, **1996**, 15, 19, 3257.
- [108] H. Kloepfer, DE Patent 762 723, registrada pela Degussa, **1942**.
- [109] D. Schaefer, A. Hurd, *Aerosol Science Technology*, **1990**, 12, 876.
- [110] G. Ulrich, *Combustive Science Technology*, **1971**, 4, 47.
- [111] M. Ettliger, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th Ed., Vol. A 23, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1993**.
- [112] V. Chiola, J. E. Ritsko, C. D. Vanderpool, US Patent 3 556725, registrada para Sylvania Electric Products Inc., **1971**.
- [113] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **1992**, 359, 710.
- [114] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E.W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *Journal of American Chemical Society*, **1992**, 114, 10834.
- [115] L.Y. Chen, Z. Ping, G.K. Chuah, S. Jaenicke, G. Simon, *Microporous and Mesoporous Materials*, **1999**, 27, 231.
- [116] J. M. Kim, J.H. Kwak, S. Jun, R. Ryoo, *Journal of Physical Chemistry*, **1995**, 99, 16742.
- [117] A. Corma, *Chemical Review*, **1997**, 97, 2373.
- [118] F. Yagi, N. Kanuka, H. Tsuji, H. Kita, H. Hattori, em: H.Hattori, M. Misono, Y. Ono (Eds.), *Acid-Base Catalysis II, Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 90, Elsevier, Amsterdam, **1994**.
- [119] A. Taguchi, F. Schüth, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2005**, 77, 1.
- [120] S. B. C. Pergher, C. Detoni, M. L. Mignoni, *Materiais Laminares Pilarizados, preparação, caracterização, propriedades e aplicações*, Edifapes, **2005**.
- [121] B. J. Hathaway, D.G. Holah, A.E. Underhill, *Journal of Chemical Society*, **1962**, 2444.
- [122] J. F. Lambert, M. Che, *Catalysis by Unique Metal Ion Structures in Solid Matrices, from Science to Application*, G. Centi, B. Wichterlová, A.T. Bell, **2000**, NATO Science Series, vol.13, Holanda, 1.

-
- [123] B. Bogdanovic, in: F.G.A. Stone, R. West (Eds.), *Advances in Organometallic Chemistry*, vol. 17, Academic Press, New York, **1964**, 105.
- [124] D. Sutton, *Espectros Eletrônicos de los Complejos de los Metales de Transición*, **1975**, Ed. Reverté, Barcelona.
- [125] M. Keeton, A.B.P. Lever, B.S. Ramaswamy, *Spectrochimica Acta*, **1970**, 26, 2173.
- [126] L. T. Zhuravlev, *Colloids Surface A: Physicochemistry Engineering Aspects*, **2000**, 173, 1.
- [127] A. Loaiza-Gil, J. Arenas, M. Villarroel, F. Imbert, H. del Castillo, B. Fontal, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2005**, 228, 339.
- [128] F. H. van Cauwelaert, F. Vermoortele, J. B. Uytterhoeven, *Discussions Faraday Society*, **1971**, 52, 66.
- [129] H.-P. Boehm, H. Knözinger, *Catalysis – Science and Technology*, J. R. Anderson, M. Boudart (Eds.), Vol. 4, Springer-Verlag, Berlin, **1983**.
- [130] C. G. Armistead, A. J. Tyler, F. H. Hambleton, S. A. Mitchell, J. A. Hockey, *Journal of Physical Chemistry*, **1969**, 73, 3947.
- [131] M. O. de Souza, L. R. Rodrigues, T.S. Milanese, R. Gauvin, R.F. de Souza, *Caracterização do Sistema Ni[MeCN]₆[BF₄]₂ / SiO₂ / AlEt₃ e Propriedades Catalíticas na Oligomerização do Eteno. In: 14^o Congresso Brasileiro de Catálise (16-19 setembro) Porto de Galinhas, **2007**.*
- [132] M. Lallemand, A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea, *Journal of Physical Chemistry*, **2009**, 113, 20360.
- [133] T. Jiang, Y. Tang, Q. Zhao, H. Yin, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, **2008**, 315, 299.
- [134] M. Maache, A. Janin, J.-C. Lavalley, E. Benazzi, *Zeolites*, **1995**, 15, 507.
- [135] S. F. Alvaro, W. Eib, F. Meier, H. C. Siegmann, P. Zurcher, in: B. Feuerbacher, B. Fitton, R.F. Willis (Eds.), *Photoemission and Electronic Properties of Surfaces*, Wiley, Londres, **1978**.
- [136] R. F. de Souza, M. O. de Souza, A. L. Monteiro, L. Almeida, M. Seferin, *New Journal of Chemistry*, **1993**, 17, 437.
- [137] L. R. Rodrigues, *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio grande do Sul, Instituto de Química, **2006**.
- [138] M. O. de Souza, L. R. Rodrigues, H. O. Pastore, J. A. C. Ruiz, L. Gengembre, R. M. Gauvin, R. F. de Souza, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2006**, 96, 109.