

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

AUGUSTO HENRIQUES LUNELLI

**COPOLIMERIZAÇÃO DE ETENO COM OLEFINAS SINTETIZADAS *IN SITU*
EMPREGANDO UM COMPLEXO DE NÍQUEL(II)-BETA-DIIMINA NA PRESENÇA
DE DOIS COCATALISADORES**

Porto Alegre, 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

AUGUSTO HENRIQUES LUNELLI

**COPOLIMERIZAÇÃO DE ETENO COM OLEFINAS SINTETIZADAS *IN SITU*
EMPREGANDO UM COMPLEXO DE NÍQUEL(II)-BETA-DIIMINA NA PRESENÇA
DE DOIS COCATALISADORES**

Monografia apresentada junto à atividade de ensino
“Projeto tecnológico” do Curso de Química Industrial,
como requisito parcial para a obtenção do grau de
Bacharel em Química Industrial.

Prof^a. Dra. Katia Bernardo Gusmão
Orientadora

Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza
Co-orientador

Porto Alegre, 2013

Dedico este trabalho a uma daquelas pessoas que podemos, realmente, chamar de Mestre. Mestre que guia, auxilia, compartilha conhecimento, instiga nossa mente a questionamentos. Prof. Roberto, obrigado pelas oportunidades de trabalhar contigo e de ter sido teu aluno!

AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial aos meus pais, Jairo e Adriane, pelo incentivo e amor recebidos durante toda a vida, e aos meus irmãos, Pedro e Luiza, pela amizade e pela descontração proporcionada.

À minha namorada, Greicy, por todo o carinho, compreensão e apoio por ela dispendidos durante os oito anos em que estamos juntos, especialmente durante a realização deste trabalho.

À professora Katia Bernardo Gusmão por toda atenção e ajuda durante o desenvolvimento deste trabalho, mas também por estar sempre disposta a me receber nas minhas inúmeras idas e vindas ao Laboratório.

Ao professor Roberto Fernando de Souza pela co-orientação e pelo apoio durante toda a graduação.

Aos professores e colegas do Laboratório de Reatividade e Catálise, em especial ao Cristiano Favero e à Isabel Vicente, pelas inúmeras vezes em que se dispuseram quando eu precisava de ajuda.

E, por fim, aos companheiros e amigos Estéfano, Gustavo, Lucas e Raony que me acompanham desde o início da graduação e que são eternos fregueses no FIFA.

RESUMO

O presente trabalho versa sobre o desenvolvimento de sistema catalítico *dual* para produção de polietileno linear de baixa densidade. Utilizando eteno como único substrato e empregando precursor catalítico de níquel(II)- β -diimina e dois compostos alquilalumínio para ativação do catalisador, este sistema foi testado inicialmente para oligomerização e polimerização de eteno separadamente. Após determinadas as melhores condições reacionais para estas reações individualmente, foram construídos sistemas para copolimerização a partir de três métodos diferentes de conexão entre os sistemas individuais. Através de análises de cromatografia gasosa, calorimetria diferencial de varredura e espectroscopia vibracional na região do infravermelho, os produtos das reações foram quantificados e caracterizados.

Os copolímeros obtidos mostram redução de temperatura de fusão cristalina, entre 114 e 126 °C, e de grau de cristalinidade, entre 20% e 34%, além de alterações nas intensidades de bandas características de ramificações metila, tanto para deformação simétrica (1370 cm^{-1}) quanto das deformações angulares assimétricas dos grupos metilênicos perpendiculares à cadeia principal (720 e 730 cm^{-1}), comprovando a inserção de α -olefinas sintetizadas *in situ* na estrutura do polietileno. Estes resultados mostram a versatilidade do sistema catalítico *dual* proposto, uma vez que se faz uso de apenas um precursor catalítico durante todo o processo de produção, partindo do eteno e chegando ao PELBD.

Palavras-chave: eteno, oligomerização *in situ*, copolimerização, níquel(II)-beta-diimina, sistema *dual*, polietileno linear de baixa densidade.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Arquitetura molecular de diferentes tipos de polietileno.....	16
FIGURA 2- Representação da estrutura molecular da família de catalisadores do tipo NiP ^{AO} , empregados no processo SHOP	17
FIGURA 3- Representação da estrutura do complexo dicloreto de zirconoceno	18
FIGURA 4 - Representação genérica do catalisador de Brookhart Ni- α -diimina, sendo os substituintes R aromáticos, alifáticos ou H e X sendo halogênios	19
FIGURA 5 - Representação genérica de complexo Ni(II)- β -diimina, sendo R substituintes aromáticos, alifáticos ou H e X sendo halogênios	21
FIGURA 6 - Representação gráfica da distribuição de aplicações do PELBD no Brasil.....	24
FIGURA 7 - Principais resinas termoplásticas consumidas no Brasil, em 2012.....	25
FIGURA 8 - Gráfico comparativo de importação e exportação de PELBD entre os anos de 2011 e 2012.....	26
FIGURA 9- Representação do complexo bis-[N,N-(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiimina bromoníquel(II)]	30
FIGURA 10- Conjunto contendo manta de aquecimento, agitador magnético, unidade de processamento e reator PARR em aço inox	30
FIGURA 11- a) Reator de aço inoxidável com ampola de adição para sistemas pressurizados; b) ampliação da imagem na ampola de adição.....	32
FIGURA 12 - Comparação, com foco na T _m , entre as curvas de DSC obtidas para os diferentes polímeros produzidos.....	40
FIGURA 13- Comparação, com foco na T _c , entre as curvas de DSC obtidas para os diferentes polímeros produzidos	41
FIGURA 14- Espectro de infravermelho dos polietilenos obtidos nas Entradas 2 e 12	42

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- Tipos de polietileno e suas principais características.....	15
TABELA 2 - Dados experimentais para polimerização de eteno.....	36
TABELA 3- Resultados das reações de oligomerização.....	38
TABELA 4 - Descrição das entradas de copolimerização e resultados obtidos para os diferentes sistemas catalíticos propostos.....	39
TABELA 5- Resultados de temperatura de fusão e cristalinidade para os polímeros obtidos.....	40

LISTA DE ESQUEMAS

ESQUEMA 1- Representação do mecanismo de oligomerização empregando catalisadores do tipo metal-hidreto.	20
ESQUEMA 2 - Mecanismo de ativação do complexo de Ni(II)-diimina	22
ESQUEMA 3 - Reação de produção de PELBD através de sistema catalítico <i>dual</i> , ou seja, empregando duas espécies catalíticas	22
ESQUEMA 4- Síntese do ligante 2-(2,6-diisopropilfenil)amino-4-(2,6-diisopropilfenil)imino-2-penteno.....	29

LISTA DE ABREVIATURAS

Al/Ni - Razão entre as quantidades, em mol, de átomos de alumínio (proveniente do cocatalisador alquilalumínio) e de níquel (proveniente do complexo precursor catalítico)

CG - Cromatografia gasosa

CHN - Análise elementar

C_x - Família de hidrocarbonetos com número “x” de carbonos

DSC - Calorimetria diferencial de varredura

EASC - Sesquicloreto de etilalumínio

FR - Frequência de rotação

IV - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

MAO - Metilaluminoxano

Ni - Níquel

NiP^o - Complexo [Ni(Ph₂PCHCOPh)(Ph)(PPh₃)]

PE - Polietileno

PEAD - Polietileno linear de alta densidade

PEBD - Polietileno linear de baixa densidade

PELBD - Polietileno linear de baixa densidade

PET - Politereftalato de etileno

PEUAPM - Polietileno de ultra alto peso molecular

PEUBD – polietileno de ultra baixa densidade

PP - Polipropileno

PVC - Policloreto de vinila

SHOP - Shell Higher Olefins Process

T_c - Temperatura de cristalização

T_m - Temperatura de fusão cristalina

TMA – Trimetilalumínio

ZN - Catalisadores do tipo Ziegler-Natta

χ_c - Grau de cristalinidade

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 ESTADO DA ARTE	15
2.1 POLIETILENO E SUAS CLASSIFICAÇÕES	15
2.1.1 <i>Polietileno linear de baixa densidade</i>	15
2.2 OLIGOMERIZAÇÃO DO ETENO	16
2.2.1 <i>Processos industriais de obtenção de oligômeros de eteno</i>	17
2.3 POLIMERIZAÇÃO DO ETENO	17
2.4 COMPLEXOS DE NÍQUEL	19
2.4.1 <i>Mecanismo de reação</i>	19
2.4.2 <i>Complexos de Ni(II)-β-diimina</i>	20
2.5 COMPOSTOS ALQUILALUMÍNIO	21
2.6 SISTEMAS <i>DUAL</i> PARA PRODUÇÃO DE POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE	22
3 SITUAÇÃO ATUAL	24
4 OBJETIVOS	27
4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
5 PROPOSTA TECNOLÓGICA	27
6 METODOLOGIA	29
6.1 PREPARAÇÃO DO PRECURSOR CATALÍTICO	29
6.2 REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO E POLIMERIZAÇÃO	30
6.3 REAÇÕES DE COPOLIMERIZAÇÃO	32
6.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS	33
6.4.1 <i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)</i>	33
6.4.2 <i>Calorimetria diferencial de varredura (DSC)</i>	33
6.4.3 <i>Cromatografia em fase gasosa (CG)</i>	33
6.4.4 <i>Análise elementar (CHN)</i>	34

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
7.1 CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO	35
7.2 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO	35
7.3 REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO	36
7.4 REAÇÕES DE COPOLIMERIZAÇÃO	38
8 CUSTOS DO PROJETO	42
8.1 SÍNTESE DO COMPLEXO PERCURSOR CATALÍTICO	42
8.2 TESTES CATALÍTICOS COM REAÇÕES DE COPOLIMERIZAÇÃO	44
8.3 CUSTOS TOTAIS	45
9 CONCLUSÃO	46
10 REFERÊNCIAS	47

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, os polímeros sintéticos se tornaram essenciais nas nossas sociedade e economia. O contínuo aumento da demanda, desde os produzidos em larga escala aos preparados para aplicações específicas, faz com que o número de pesquisas nessa área se mantenha em crescimento. Como representação, o número de artigos contendo o termo “polímero” encontrado na base de dados *Web of Knowledge* publicados na última década, de 2001 a 2010, é 67% superior ao da década anterior, que por sua vez é 118% maior do que o registrado na sua antecessora.

Por definição, polímeros são macromoléculas, sintéticas ou não, compostas por muitas unidades repetitivas de um monômero, cujo tamanho torna evidentes as características desta molécula (MANO; MENDES, 2004). Exemplos comuns de polímeros não sintéticos são seda e celulose, enquanto polímeros sintéticos podem ser representados por politereftalato de etileno (PET), policloreto de vinila (PVC), poliamidas (Nylon), polietileno (PE) e polipropileno (PP). Muitas das características particulares de cada polímero são dependentes, além do próprio monômero, também da massa molar e do grau de ramificação das cadeias poliméricas. Sabendo que polímeros compreendem largas faixas de tamanhos moleculares, é de se esperar grande variabilidade em suas propriedades (CANEVAROLO JR, 2002).

Atualmente, os polímeros com maior volume de produção industrial são as poliolefinas. Estes polímeros são obtidos através de processos catalíticos de polimerização de olefinas de baixo peso molecular, como o eteno e o propeno, por exemplo. Um dos mais recentes polímeros desenvolvidos nesta área e que tem recebido grande destaque é o polietileno linear de baixa densidade (PELBD), principalmente devido a propriedades como impermeabilidade à água e processabilidade, além de propriedades óticas diferenciadas em relação aos demais polietilenos (MILANI, 2010).

O PELBD pode ser obtido industrialmente através da copolimerização de eteno com olefinas terminais alimentadas continuamente no sistema, conhecido como “um catalisador – duas olefinas”, ou através de um sistema conhecido como “dois catalisadores – uma olefina” ou *dual*, pois faz uso de dois sistemas catalíticos diferenciados e apenas eteno como substrato. Neste trabalho é realizada a síntese de PELBD através de α -olefinas sintetizadas *in situ* a partir de eteno, com a posterior copolimerização, conforme o sistema *dual* já apresentado.

O diferencial deste projeto é a substituição da necessidade de dois sistemas catalíticos que usam catalisadores (ou precursores catalíticos) diferentes por um sistema com a presença

de um único precursor catalítico e de dois cocatalisadores alquilalumínio, gerando redução de custos e de complexidade no processo industrial. Esta particularidade do sistema a ser estudado é possível pois o complexo de níquel(II)- β -diimina, que será em breve apresentado, é ativo para oligomerização de eteno na presença de sesquicloreto de etilalumínio (EASC) e para polimerização quando ativado por trimetilalumínio (TMA).

2 ESTADO DA ARTE

2.1 POLIETILENO E SUAS CLASSIFICAÇÕES

O PE é um termoplástico parcialmente cristalino e flexível e que, devido à sua fácil processabilidade, ao seu baixo custo de produção, à não-toxicidade e à sua estabilidade, tornou-se um dos materiais mais produzidos na indústria. Esses fatores fizeram do PE uma *commodity* de ampla utilização em artigos moldados por injeção, por sopro ou ainda extrusados, filmes e embalagens, dentre outros.

Os PE são classificados, atualmente, conforme suas densidades, massas molares e a presença e o tipo das ramificações, se estas existirem. Desta forma, dividem-se em polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno linear de baixa densidade (PELBD), polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD) e polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM) (COUTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2013). Um resumo das características desses compostos é mostrado na Tabela 1.

Tabela 1- Tipos de polietileno e suas principais características.

Tipos de PE	T _m (°C)	χ _c (%)	M _w	Densidade (g/cm ³)
PEAD	> 130	70-95	~200.000	0,94-0,97
PEBD	110-115	50-70	~50.000	0,91-0,92
PELBD	120-130	Variável	Variável	0,92-0,94
PEUBD	119-123	Variável	Variável	0,88-0,91
PEUAPM	~135	~90	3 x 10 ⁶	0,93-0,96

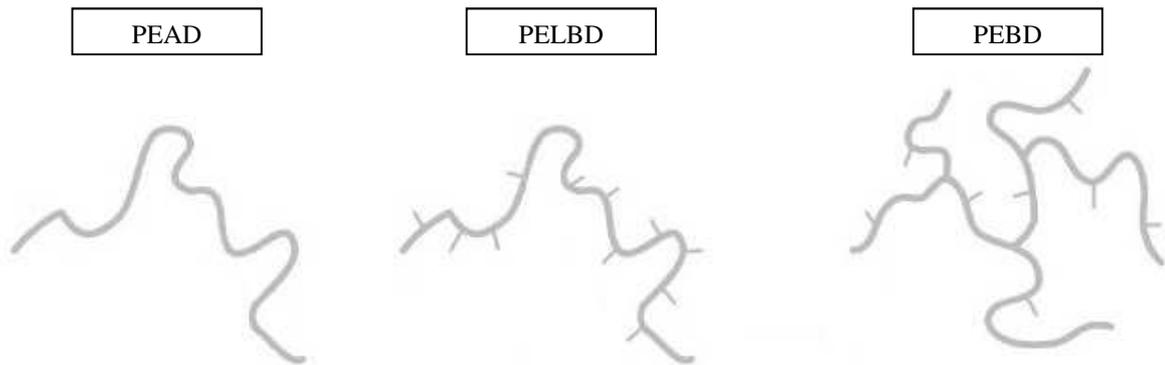
Fonte: MILANI, 2010; COUTINHO, MELLO, SANTA MARIA, 2013; Base de dados dos produtos comerciais da Dow Chemical Company e da Braskem S.A.

2.1.1 Polietileno linear de baixa densidade

A redução de densidade do PEBD e do PELBD em relação ao PEAD deve-se à presença de grupos laterais na cadeia polimérica, causando a redução da temperatura de fusão e da cristalinidade do polímero. A principal diferença entre o PELBD e o PEBD está relacionada ao tipo de ramificações: as do PELBD devem-se apenas aos comonômeros utilizados (buteno-1, hexeno-1, octeno-1), de modo que a cadeia do comonômero permanece

ligada à cadeia principal na forma de ramificação; enquanto isso, as ramificações do PEBD consistem em diferentes cadeias poliméricas que são conectadas durante o processo de síntese do polímero, podendo estas ser longas ou curtas. Esta diferenciação está representada na Figura 1.

Figura 1- Arquitetura molecular de diferentes tipos de polietileno.



Fonte: COUNTINHO; MELLO; SANTA MARIA, 2013.

As características apresentadas conferem ao PELBD propriedades intermediárias entre o PEAD e o PEBD, fazendo com que avance sobre alguns mercados dos tradicionais tipos de polietileno. Este polímero tem grande parte da sua produção direcionada ao setor alimentício, onde é componente de sacos, folhas, tampas e embalagens. O setor de construção civil corresponde ao segundo maior mercado consumidor do PELBD, aplicando-o em tubos flexíveis e revestimento de fios.

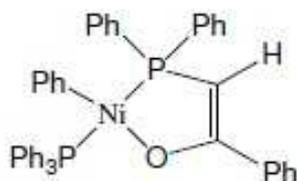
2.2 OLIGOMERIZAÇÃO DO ETENO

A oligomerização de eteno oferece a possibilidade de obtenção de compostos com maior valor agregado, gerando insumos para a indústria petroquímica (FORESTIÈRE, OLIVIER-BOURBIGOU; SAUSSINE, 2009), desde comonômeros para obtenção de PELBD (frações mais leves) a lubrificantes (frações pesadas), majoritariamente envolvendo processos catalíticos (SKUPINSKA, 1991). A obtenção de dimerização seletiva do eteno foi realizada pela primeira vez por Martin e Ziegler, em 1954 (WIGHT; DAVIS, 2002) e representa, atualmente, um dos principais processos industriais existentes.

2.2.1 Processos industriais de obtenção de oligômeros de eteno

O processo de obtenção industrial de oligomerização mais conhecido é o Shell Higher Olefins Process (SHOP), desenvolvido pela empresa Royal Dutch Shell, conhecida como Shell, em 1977. Este processo desenvolve olefinas lineares superiores tendo eteno como substrato, através de sistema catalítico que emprega catalisadores do tipo níquel-P[^]O (NiP[^]O), assim chamados por terem um ligante bidentado ligado ao átomo de níquel por um átomo de fósforo e um de oxigênio (FREITAS; GUM, 1975). Esta família de catalisadores tem estrutura molecular mostrada na Figura 2.

Figura 2 - Representação da estrutura molecular da família de catalisadores do tipo NiP[^]O, empregados no processo SHOP.



O processo SHOP, como o nome remete, tem como objetivo de produzir olefinas superiores (entre 10 e 14 carbonos), embora o catalisador utilizado produza olefinas mais leves e mais pesadas. Assim, outras duas etapas são necessárias para aperfeiçoar o rendimento do processo: após a oligomerização, ocorre a isomerização das olefinas terminais utilizando catalisador de potássio suportado em alumina, tornando-as olefinas internas, e, por fim, ocorre a metátese entre olefinas internas leves e pesadas, catalisada por complexo de molibdênio.

Outro processo industrial existente é o Alfabutol, desenvolvido pelo Instituto Francês do Petróleo nos anos 80, que opera a baixas temperaturas e integralmente em fase gasosa. Empregando um complexo de titânio do tipo Ziegler como precursor catalítico e um cocatalisador, este processo dimeriza eteno a buteno-1 com grandes valores de seletividade.

2.3 POLIMERIZAÇÃO DO ETENO

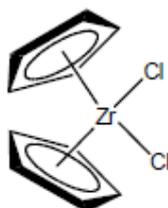
Descoberta acidentalmente em 1898 por von Pechmann, a polimerização do eteno só teve um processo de produção desenvolvido a partir de 1933, quando Gibson e Fawcett

reagiram eteno com benzaldeído a pressões extremas obtendo um material sólido branco e ceroso, que foi posteriormente identificado como polímero de eteno (NATTA; PASQUON, 1959). Em 1953, Ziegler e seu grupo de pesquisa desenvolveram um sistema catalítico utilizando catalisadores de metais de transição, baseados em sais de titânio (TiCl_4) capaz de realizar essa reação em condições mais brandas de temperatura e pressão. Um ano após a publicação do trabalho de Ziegler, Natta desenvolveu catalisadores a partir de sais de titânio em menor estado de oxidação associado a um cocatalisador ($\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$) para a polimerização de α -olefinas (NATTA, 1955). Com o avanço das pesquisas e o desenvolvimento do sistema, foi possível a obtenção de polipropilenos com taticidade definida e de PEAD. Os sistemas catalíticos baseados nos trabalhos desses dois pesquisadores ficaram conhecidos como catalisadores Ziegler-Natta (ZN). Este advento proporcionou aos dois pesquisadores a premiação Nobel de química de 1963.

Os catalisadores de Philips foram desenvolvidos quase que concomitantemente aos catalisadores ZN. Ao suportar em sílica catalisadores baseados em CrO_3 , os catalisadores dessa família produzem PE com boas propriedades mecânicas, mas a baixa atividade do sistema conduz a altos teores do metal no produto, tornando limitado o seu uso.

Outros sistemas catalíticos empregados na polimerização de eteno são os catalisadores metalocênicos, compostos por metais do grupo IV, como Zr e Ti, ligados a anéis aromáticos como a ciclopentadienila, por exemplo. Ligantes cloro ou alquil ligados diretamente ao metal são responsáveis diretos pela ativação do catalisador. Um dos mais comuns precursores catalíticos utilizados nesses sistemas, o complexo zirconoceno, está representado na Figura 3. Estes catalisadores também têm sido empregados na copolimerização de olefinas, em combinação com o cocatalisador metilaluminoxano (MAO) (KRENTSEL et al., 1997).

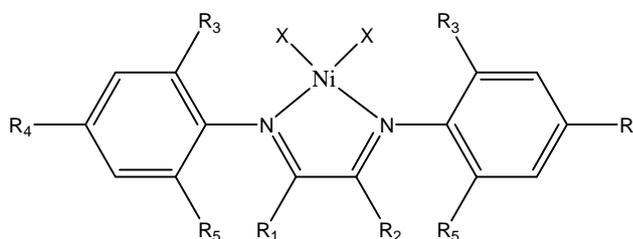
Figura 3 - Representação da estrutura do complexo dicloreto de zirconoceno.



2.4 COMPLEXOS DE NÍQUEL

Sistemas catalíticos a base de níquel são os mais interessantes para atingir a produção de oligômeros leves, devido ao seu elevado número de elétrons nos orbitais *d*, favorecendo, assim, a reação de β -eliminação em detrimento ao crescimento da cadeia. Entretanto, este mesmo fator pode favorecer a isomerização a olefinas internas, reduzindo a seletividade para olefinas lineares. Existem duas principais famílias de catalisadores a base de níquel ativos na oligomerização de eteno a α -olefinas lineares: os catalisadores do tipo SHOP e os catalisadores de Brookhart. A primeira família já foi previamente apresentada na seção “2.2.1 Processos industriais de obtenção de oligômeros de eteno”, enquanto a segunda consiste em catalisadores pós-metalocênicos constituídos por complexos de níquel com ligantes α -diimínicos (FERREIRA JR et al., 2004; ITTEL, 2000; JOHNSON, 1995), conforme mostrado na Figura 4.

Figura 4 - Representação genérica do catalisador de Brookhart Ni- α -diimina, sendo os substituintes R aromáticos, alifáticos ou H e X sendo halogênios.



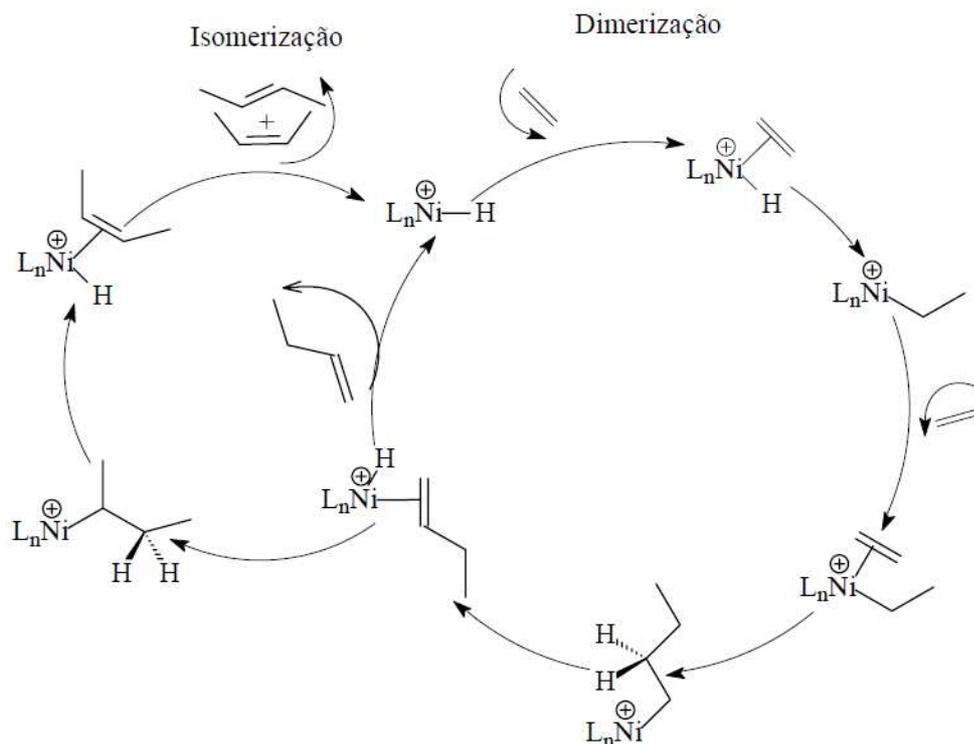
2.4.1 Mecanismo de reação

Os catalisadores a base de níquel realizam reações de oligomerização e de polimerização através do mecanismo metal-hidreto, assim conhecido por haver formação de um intermediário hidreto metálico ativo como espécie catalítica (CORNILS; HERRMANN, 1996). Tanto o mecanismo de produção de α -olefinas quanto a isomerização destas a olefinas internas estão representados no Esquema 1.

O mecanismo consiste na coordenação do substrato ao átomo metálico, após a ativação por cocatalisador alquilalumínio, seguida da inserção da olefina na ligação metal-hidreto. Ocorre nova coordenação de olefina com posterior inserção desta na espécie alquil-

metal formada anteriormente. Este processo pode continuar até gerar uma macromolécula ou então ser encerrado logo nas primeiras inserções gerando oligômeros leves, por exemplo. Em ambos os casos, a terminação do crescimento da cadeia se dá por β -eliminação, seguida de descoordenação.

Esquema 1 - Representação do mecanismo de oligomerização empregando catalisadores do tipo metal-hidreto.



Fonte: THIELE, 2006.

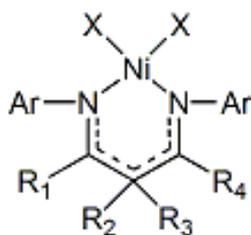
Este sistema também pode gerar olefinas internas através de reações de isomerização, cujo ciclo também está representado no Esquema acima. Dependendo das condições reacionais e das características de substrato e sistema catalítico, os produtos podem ser direcionados aos produtos cinéticos (α -olefinas) ou aos produtos termodinâmicos (olefinas internas).

2.4.2 Complexos de Ni(II)- β -diimina

Após o rápido desenvolvimento dos catalisadores de Brookhart, Feldman introduziu os catalisadores a base de Ni(II) com ligantes β -diimina, usando MAO como cocatalisador (FELDMAN et al., 1997), já no fim dos anos 90. Um catalisador de Feldman genérico está

representado na Figura 5. Os grupos de pesquisa de Holland (SMITH et al., 2001) e de Warren (DAI; KAPOOR; WARREN, 2004) se destacam por seus estudos sobre estes complexos. Apesar dos avanços, o uso desses complexos para polimerização ainda é raro na literatura (ZHANG et al., 2005), tendo sua pesquisa focada nas áreas de oligomerização e isomerização de olefinas leves (ZHANG et al., 2005; ZHANG et al., 2006; LI et al., 2006; MIGNONI et al., 2010; ROSSETO et al., 2013). Uma modificação comum desse sistema é a inserção do grupamento carbonila na posição α em relação aos átomos de nitrogênio (AZOULAY et al., 2009), representada pelos substituintes R_2 e R_3 na Figura abaixo.

Figura 5 - Representação genérica de complexo Ni(II)- β -diimina, sendo R substituintes aromáticos, alifáticos ou H e X sendo halogênios.



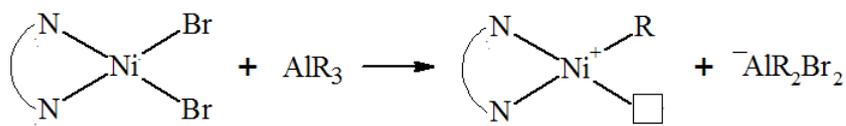
Embora existam precursores catalíticos que gerem sistemas mais seletivos para buteno-1, o empregado neste trabalho foi escolhido por seu comportamento que alterna entre a oligomerização e a polimerização, dependendo do cocatalisador alquilalumínio escolhido.

2.5 COMPOSTOS ALQUILALUMÍNIO

Os compostos alquilalumínio são utilizados como ativadores de precursor catalítico, ou simplesmente cocatalisadores, desde o desenvolvimento dos catalisadores do tipo ZN, quando foi usado o $AlEt_2Cl$. Comumente representados por AlR_3 , estes compostos atuam como agentes alquilantes para os complexos metálicos e como removedores de traços de umidade que por ventura possam ter permanecido dentro do sistema, além de atuarem como contraíon da espécie ativa. Assim, essas substâncias são utilizadas em excesso (remoção umidade) e devem equilibrar suas duas funções principais (remoção de halogênio e alquilação) de forma a gerar um catalisador eficiente.

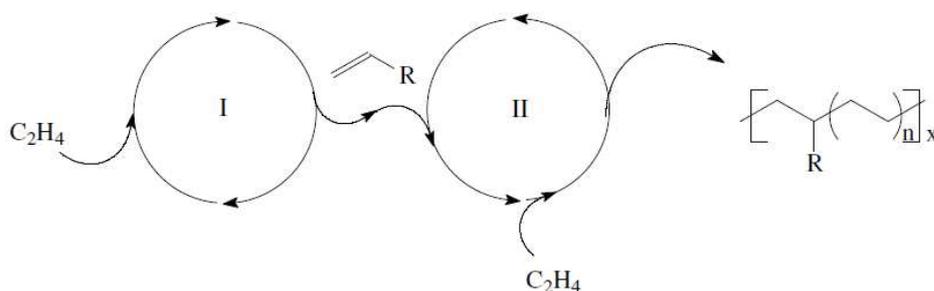
O mecanismo de ativação de catalisadores por compostos alquilalumínio é representado no Esquema 2, abaixo.

Esquema 2 - Mecanismo de ativação do complexo de Ni(II)-diimina.



2.6 SISTEMAS *DUAL* PARA PRODUÇÃO DE POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE

Um dos fatores que restringe a aplicação do processo de obtenção de PELBD é alto custo das α -olefinas empregadas como comonômeros (DE SOUZA; CASAGRANDE JR, 2001). Considerando este fator, compreende-se a crescente atenção que os processos alternativos ao conhecido como “um catalisador – duas olefinas” têm recebido. Estes novos processos utilizam duas espécies catalíticas para a produção de PELBD tendo apenas o eteno como substrato, transformando-o inicialmente em α -olefinas para posterior copolimerização destas com o próprio eteno. Estes ficaram conhecidos como “dois catalisadores – uma olefina”, pelo fato de não haver adição das α -olefinas onerosas ao processo. O Esquema 3, abaixo, representa um esquema genérico do mecanismo para essas reações.

Esquema 3 - Reação de produção de PELBD através de sistema catalítico *dual*, ou seja, empregando duas espécies catalíticas.

Fonte: MILANI, 2010.

A etapa I, representada no Esquema 3, é onde serão produzidos os comonômeros para a obtenção de PELBD. Esta etapa é de suma importância, pois através desta pode-se controlar a α -olefina produzida, impactando diretamente sobre as propriedades do copolímero obtido. O

segundo ciclo catalítico – etapa II – é responsável pela copolimerização de eteno com os oligômeros previamente produzidos.

Um dos fatores limitantes deste processo é a escolha dos catalisadores de oligomerização e de polimerização, já que eles devem trabalhar em conjunto mantendo suas características individuais. Outros fatores, como atividade e reatividade de cada sistema, também devem ser considerados durante o desenvolvimento de um processo desse tipo.

Nesse ponto é importante destacar que o objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um sistema *dual*, como descrito acima, mas com o diferencial de que as espécies catalíticas são compostas pela mesma molécula atuando como precursor catalítico e sendo ativada por cocatalisadores diferentes para as etapas I e II apresentadas no Esquema 3.

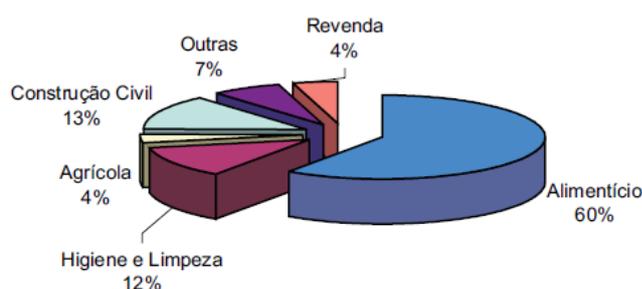
3 SITUAÇÃO ATUAL

O eteno, com capacidade mundial de produção de 116 milhões de toneladas, em 2007, é o mais importante petroquímico básico em volume de produção, usado quase que exclusivamente para fabricação de produtos químicos. Destes se destaca a produção dos diversos tipos de PE, consumindo aproximadamente 60% da produção mundial de eteno (BNDES SETORIAL, 2005).

As poliolefinas, como o PE e o PP, assumiram o posto de polímeros com o maior volume de produção mundial. Esta produção é impulsionada pela crescente demanda de poliolefinas, tanto no mercado nacional quanto no internacional, atingindo valor 3% maior no primeiro trimestre de 2013 do que o quarto trimestre de 2012. Visando atender a esta crescente demanda, a produção nacional de poliolefinas cresceu 10% entre os dois trimestres já referidos (RELEASE RI BRASKEM, 2013).

Dentre elas, o PELBD é a poliolefina com maior crescimento, atingindo em 2009 a marca de quase US\$ 24 bilhões (CERESANA RESEARCH, 2012) Esse fenômeno pode ser explicado pelo recente desenvolvimento deste polímero, o que faz com que ainda seja um campo a ser explorado pelos pesquisadores. O PELBD encontra aplicação em diversas áreas, de forma que suas propriedades intermediárias fazem com que se expanda sobre mercados onde as propriedades do PEAD e do PEBD não eram plenamente satisfatórias. Áreas como produção de embalagens, filmes, tampas, tubos flexíveis, revestimentos de fios e artigos farmacêuticos, por exemplo, registraram a entrada do PELBD como insumo principal, inclusive substituindo, em algumas delas, o PEBD. A distribuição das aplicações do PELBD por setor, no Brasil, é representada na Figura 6.

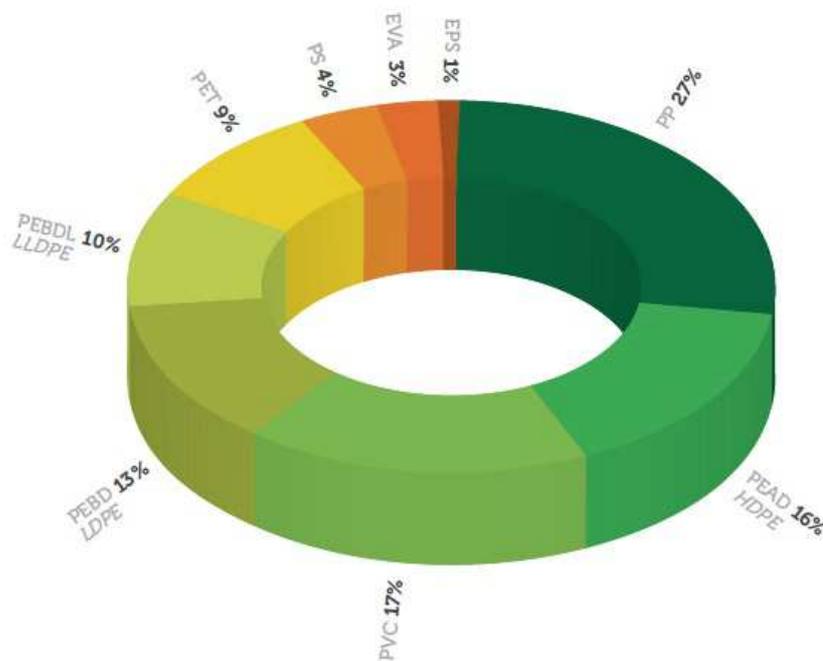
Figura 6 - Representação gráfica da distribuição de aplicações do PELBD no Brasil.



Fonte: BNDES SETORIAL, 2005.

Com a crescente demanda e a ampliação das áreas de aplicação, o PELBD é hoje o quinto termoplástico mais consumido no país. A Figura 7, que mostra as principais resinas consumidas no mercado nacional, reporta uma diferença de apenas 3% entre os consumos de PEBD e de PELBD, mostrando a aproximação entre eles devido a já comentada rápida expansão do PELBD.

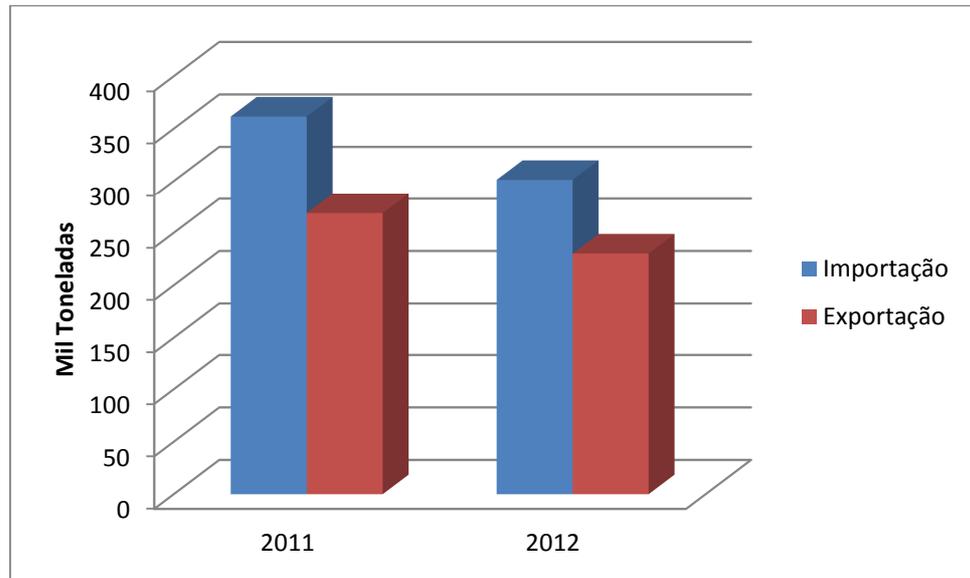
Figura 7- Principais resinas termoplásticas consumidas no Brasil, em 2012.



Fonte: ABIPLAST, 2013.

Conforme mostrado na Figura 8, tanto a importação quanto a exportação de PELBD tiveram fortes quedas na comparação entre 2011 e 2012. A expansão do mercado nacional faz com que o consumo interno desta resina termoplástica aumente, forçando redução nas exportações. Além deste fator, o mercado chinês, responsável por aproximadamente 24% de toda a produção mundial de plásticos (PLASTICSEUROPE, 2013), fornece estas resinas a um custo mais baixo do que o praticado no Brasil para exportação, tornando nosso país pouco competitivo no mercado global.

Figura 8 - Gráfico comparativo de importação e exportação de PELBD entre os anos de 2011 e 2012.



Fonte: ABIPLAST, 2012.

Assim, nos caracterizamos como um dos maiores participantes deste mercado nas Américas, onde nossa atividade comercial é intensa. Cerca de 54% das nossas exportações e 65% das nossas importações de PELBD são realizadas dentro das zonas comerciais do Mercosul, ALADI ou NAFTA (ABIPLAST, 2012). A redução das importações é explicada pela crescente produção desta, conforme já comentado anteriormente neste trabalho.

4 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um sistema catalítico para produção de PELBD em um único reator. A alimentação do sistema é feita exclusivamente por eteno, de modo que as α -olefinas, utilizadas como comonômero em posterior reação de copolimerização, são sintetizadas *in situ*. O diferencial deste trabalho consiste no meio de construção do processo, baseado em um sistema *dual* de um único precursor catalítico com dois cocatalisadores diferenciados para cada etapa da copolimerização.

4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar o comportamento do sistema catalítico composto por complexo de níquel(II)- β -diimina associado com compostos alquilalumínio nas reações de oligomerização e de polimerização de eteno separadamente, quando variadas as condições experimentais;
- Testar e estudar o comportamento do sistema catalítico proposto para copolimerização de eteno, sejam oligomerização e polimerização agindo mútua ou sequencialmente, em um mesmo reator, produzindo polietileno linear de baixa densidade.

5 PROPOSTA TECNOLÓGICA

Conforme apresentado anteriormente neste trabalho, a demanda e, por consequência, a produção de polietileno linear de baixa densidade tem se mantido em crescimento acelerado, mesmo em um período de estabilização destes fatores dos outros tipos de polietileno mais comuns, como os polietilenos de alta e de baixa densidade. O avanço do PELBD na divisão do mercado mundial de poliolefinas conduz ao crescimento do consumo tanto de catalisadores utilizados neste processo bem como de matérias primas necessárias.

O sistema atual de produção de PELBD requer alimentação simultânea de eteno e de α -olefinas, obtidas através de destilação de frações oriundas do refino do petróleo ou por processos prévios de oligomerização de eteno (FRENKING, 2005). A compra destes oligômeros destilados do petróleo traduz-se em investimentos altos e contínuos, enquanto a produção prévia significa despesas com o novo reator, catalisador e armazenagem.

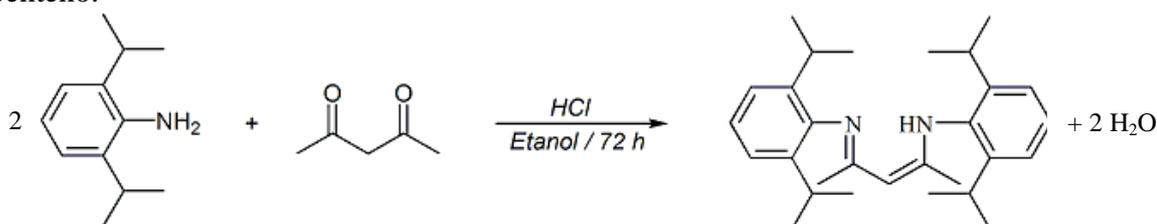
Assim, a proposta de desenvolvimento de um sistema catalítico *dual* para produção de PELBD diretamente a partir do eteno e que faça uso de apenas um tipo de precursor catalítico é de grande interesse industrial, uma vez que pode trazer significativo ganho econômico ao extinguir o uso de comonômero adicionado, além de reduzir o número de catalisadores utilizados no processo global a um só.

6 METODOLOGIA

6.1 PREPARAÇÃO DO PRECURSOR CATALÍTICO

A rota sintética do precursor catalítico se inicia com a síntese do ligante 2-(2,6-diisopropilfenil)amino-4-(2,6-diisopropilfenil)imino-2-penteno (Esquema 4), em reação de 2,4-pentadiona e 2,6-diisopropilfenilamina utilizando etanol como solvente, com catálise ácida, conforme Tang et al. (2006). Esta síntese é feita em banho-maria a 80 °C, sob refluxo e agitação constante, durante 72 horas. Após este tempo, o solvente é retirado em evaporador rotativo, e o composto é recristalizado após adição de metanol.

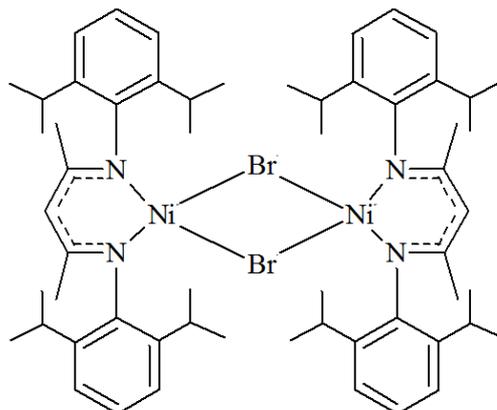
Esquema 4 - Síntese do ligante 2-(2,6-diisopropilfenil)amino-4-(2,6-diisopropilfenil)imino-2-penteno.



O aduto $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2$ foi sintetizado conforme descrito por Hathaway e Holah (1964). Este é sintetizado através de reação de NiBr_2 e acetonitrila, por 5 horas em refluxo a 80 °C. Obteve-se uma solução de coloração azul-petróleo, que é concentrada à pressão reduzida, lavada com acetonitrila e seca sob fluxo de argônio. O resultado é um sólido amarelo esverdeado.

O precursor catalítico bis-[*N,N*-(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentandiimina bromoníquel(II)] (Figura 9) foi então sintetizado seguindo método proposto por Feldman et al. (1997). Adiciona-se, a um tubo Schlenk, o aduto e o ligante em diclorometano. À suspensão de diclorometano e aduto adiciona-se a solução do ligante, mantendo o sistema sob agitação por 3 dias. A mistura é então filtrada e seca sob pressão reduzida, resultando em um sólido roxo. Este precursor catalítico é solúvel em tolueno, solvente das reações, caracterizando um sistema catalítico homogêneo.

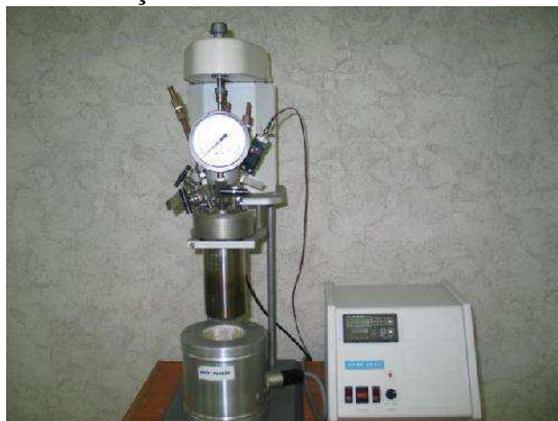
Figura 9 - Representação do complexo bis-[*N,N*-(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiimina bromoníquel(II)].



6.2 REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO E POLIMERIZAÇÃO

Os testes catalíticos para reações de oligomerização do eteno foram realizados em reator PARR de aço inoxidável de 450 mL (Figura 10), sob agitação mecânica, controle de temperatura via circulação interna ao reator e alimentação contínua de eteno mantendo a pressão interna ajustada à pressão de estudo. Foram utilizadas quantidades de precursor catalítico variando relativamente para 47, 93 e 140 μmol de níquel; temperaturas de 10 ou 27 $^{\circ}\text{C}$; razão alumínio/níquel (Al/Ni) variando entre 17, 52 e 102; duração de 20 ou 90 minutos; 100 mL de tolueno; e 20 atm de eteno.

Figura 10 - Conjunto contendo manta de aquecimento, agitador magnético, unidade de processamento e reator PARR em aço inox.



O reator, cujo copo é previamente aquecido para eliminar umidade, é fechado e submetido à pressão reduzida com posterior enchimento com argônio, sendo este processo repetido três vezes. Adiciona-se o tolueno, seguido do cocatalisador (EASC para oligomerização ou TMA para polimerização, ambos solução 10% em tolueno). O sistema é

purgado com eteno, e então se inicia a circulação do banho termostaticado. A iniciação dá reação é dada pela adição do precursor catalítico ao sistema.

Após o término da reação, para oligomerização, o reator é resfriado até a condensação da fração C4, e então a mistura é analisada por cromatografia gasosa. Quando feita polimerização, adiciona-se etanol acidificado (5% de HCl) à mistura com o intuito de precipitar o polímero e extinguir o alquilalumínio residual. O polímero é então separado via filtração com funil de Büchner e lavado com etanol e água, com posterior secagem em estufa a 45 °C e pesagem para determinação da atividade. O produto livre de solvente é então caracterizado conforme técnicas descritas na seção 6.4. Quando feita copolimerização, realizam-se os dois procedimentos acima descritos em sequência.

Os testes catalíticos para oligomerização foram avaliados através da seletividade para a fração C4 e para buteno-1 e da atividade expressa em frequência de rotação (FR), sendo que esta considera todos os produtos gerados. As fórmulas para cálculo desses fatores estão demonstradas abaixo.

$$\begin{aligned} \text{Seletividade buteno-1} &= \frac{\text{área de buteno-1}}{\Sigma (\text{área total de butenos})} \times 100 \\ \text{Seletividade fração C}_4 (\%) &= \frac{\Sigma (\text{área total de butenos})}{\Sigma (\text{área total de produtos})} \times 100 \\ \text{FR (h}^{-1}\text{)} &= \frac{\text{n}^\circ \text{ mol de eteno consumidos}}{\text{n}^\circ \text{ mol Ni x tempo (h}^{-1}\text{)}} \end{aligned}$$

Os testes catalíticos para polimerização e copolimerização foram avaliados através da atividade do sistema catalítico, expressa em produtividade e em FR. As fórmulas para cálculo desses fatores estão demonstradas abaixo.

$$\begin{aligned} \text{Produtividade} &= \frac{\text{kg PE}}{\text{mol Ni x h}} = \frac{\text{massa de polímero}}{\text{n}^\circ \text{ mol Ni x tempo}} \\ \text{FR} &= \text{h}^{-1} = \frac{\text{n}^\circ \text{ mol de eteno consumidos}}{\text{n}^\circ \text{ mol Ni x tempo}} \end{aligned}$$

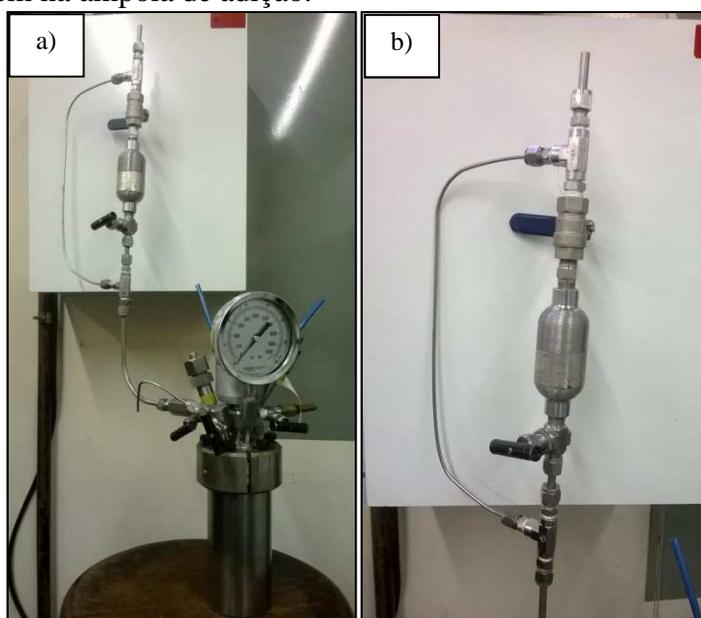
6.3 REAÇÕES DE COPOLIMERIZAÇÃO

As reações de copolimerização, consistindo na polimerização de eteno com suas α -olefinas sintetizadas *in situ*, foram conduzidas em duas etapas, sendo cada uma atendendo às condições ótimas encontradas anteriormente para cada uma das etapas. Foram testados três variações do sistema catalítico proposto:

- a) Reação de oligomerização sucedida por reação de polimerização: ativação do sistema catalítico com uso do EASC, com posterior inserção do TMA ao meio reacional;
- b) Reações de oligomerização e de polimerização ocorrendo simultaneamente, com adição dos dois cocatalisadores no início da reação: adição simultânea de EASC e TMA ao meio reacional;
- c) Reação de oligomerização sucedida por reação de polimerização: ativação do sistema catalítico com EASC, com posterior adição de nova quantidade de catalisador ativado com TMA.

Essas adições ao reator já pressurizado foram realizadas através de ampola de adição, conforme Figura 11.

Figura 11. a) Reator de aço inoxidável com ampola de adição para sistemas pressurizados; b) ampliação da imagem na ampola de adição.



6.4 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS

6.4.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

Esta técnica mede a quantidade de radiação absorvida pelo analito na região do infravermelho. Esta absorção, quando gera alteração no momento de dipolo da molécula do analito, pode ser observada via IV. Muito utilizada para identificação de grupos funcionais, uma vez que cada grupo absorve uma frequência característica na região de emissão, esta técnica gera um gráfico de intensidade de radiação transmitida através da molécula versus frequência de emissão.

A análise dos compostos gerados por este estudo foi feita em espectrômetro de infravermelho Varian FT-IR Spectrometer, modelo 640-IR, de faixa de número de onda 4500 – 500 cm^{-1} , com 32 *scans* e resolução de 2 cm^{-1} .

6.4.2 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Esta técnica permite determinar as temperaturas de fusão cristalina (T_m) e calcular os graus de cristalinidade (χ_c) dos polímeros analisados. As análises foram realizadas em equipamento para análises térmicas TA Instruments, modelo “Auto Q20”. O programa de aquecimento adotado consistiu em aquecer as amostras de 20 °C a 180 °C, mantendo-se as amostras nessas temperaturas por 5 minutos, e, em seguida, resfriá-las até 20 °C, com posterior novo aquecimento a 180 °C e novo resfriamento a 40 °C. A taxa de aquecimento foi de 10 °C por minuto. As análises foram realizadas sob fluxo de nitrogênio igual a 70 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A temperatura de fusão e o grau de cristalinidade foram determinados a partir dos dados do segundo aquecimento. O grau de cristalinidade foi calculado em relação ao calor de fusão de um padrão de polietileno considerado 100% cristalino (293 $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$). A T_m atribuída a cada amostra corresponde ao mínimo de temperatura, na faixa entre 100 e 400 °C, observado no respectivo termograma.

6.4.3 Cromatografia em fase gasosa (CG)

A caracterização e a quantificação dos oligômeros formados nas reações estudadas foram feitas via cromatografia em fase gasosa, fazendo uso, respectivamente, de injeção de padrões cromatográficos e de adição de padrão interno à amostra.

O cromatógrafo utilizado nas análises foi um SHIMADZU modelo GC-2010, equipado com detector de ionização em chama (FID) e coluna Petrocol DH (polimetilsilicone), de 100 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno.

As condições operacionais foram: gás de arraste: nitrogênio; temperaturas do injetor: 250 °C e do detector: 250 °C; temperaturas inicial e final do forno: 55 °C e 250 °C, respectivamente, com uma rampa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹.

6.4.4 Análise elementar (CHN)

As análises foram realizadas em analisador elementar Perkin Elmer M CHNS/O modelo 2400. A massa de amostra utilizada para a análise foi de aproximadamente 3 mg.

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO

O complexo de níquel(II)- β -diimina foi caracterizado através de análise elementar (CHN), sendo obtidos os seguintes valores: 62,51 % de C, 7,47 % de H e 4,99 % de N. Os valores teóricos para o complexo dibromo(*N,N*-bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiimina)-níquel(II) (55,25 % de C, 6,95 % de H e 4,30 % de N) não são compatíveis com os encontrados experimentalmente. Assim, uma nova estrutura foi proposta (mostrada na Figura 9, seção 6.1), consistindo em um dímero do complexo de níquel, chamado bis-[*N,N*-(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiimina bromoníquel(II)]. A nova estrutura proposta apresenta valores teóricos (62,60 % de C, 7,40 % de H e 5,00 % de N) condizentes com os experimentais, comprovando a equivalência entre esta e a estrutura do complexo sintetizado.

7.2 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

Os estudos do sistema catalítico *dual* para copolimerização de eteno com olefinas sintetizadas *in situ* tiveram início com os experimentos de polimerização, com o objetivo de compreender os efeitos de variações da quantidade de precursor catalítico e na razão alumínio/níquel, que determina a proporção entre as quantidades de cocatalisador e de complexo, na produção de polietileno. A Tabela 2 apresenta os resultados experimentais obtidos nestas reações. Analisando a primeira família de análises, composta pelas Entradas 1, 2 e 3 – todas com a mesma quantidade de precursor catalítico, mas variando-se a razão Al/Ni, observa-se maiores produtividade e frequência de rotação na Entrada 2, com razão Al/Ni igual a 52. A redução de atividade para valores abaixo e acima dessa razão pode ser explicada, respectivamente, pela não ativação por parte do cocatalisador de todos os sítios disponíveis para polimerização e pelo excesso de cocatalisador no meio, fazendo com que os sítios já ativos sejam desativados ao reagirem com nova molécula de TMA, podendo inclusive, segundo Ferreira Jr. et al.(2002), reduzir o níquel(II) presente no complexo a Ni⁰.

Tabela 2- Dados experimentais para polimerização de eteno.

Entrada ^a	nNi (μmol)	Al/Ni	Produtividade (kgPE/molNi.h)	FR ^b (h^{-1})	Tm ^c ($^{\circ}\text{C}$)	χ_c^d (%)
1	93	17	42	1.488	129	24
2	93	52	84	3.001	131	24
3	93	102	39	1.406	127	26
4	47	52	26	926	128	26
5	140	52	56	1.997	127	23

^a Condições de reação: pressão de eteno = 20 atm, 100 mL de tolueno, 27 $^{\circ}\text{C}$, 90 min; ^b Frequência de rotação = mol de eteno convertido por mol de Ni por hora; ^c Temperatura de fusão do polietileno determinada por DSC; ^d Cristalinidade calculada usando a entalpia de fusão de um polietileno perfeitamente cristalino (293 J/g).

Estes três primeiros experimentos contribuíram para determinação da melhor razão Al/Ni dentre as propostas, de modo que as Entradas 4 e 5 mantiveram essa razão, alterando a quantidade de precursor catalítico, entre 47 e 140. Os resultados de atividade do sistema catalítico, expressos pela produtividade e pela frequência de rotação, demonstram que o aumento e redução da massa de precursor catalítico comprometeram o sistema catalítico. A redução de massa acarretou diminuição da quantidade de sítios ativos para a polimerização, enquanto o aumento da concentração de complexos ativados pode ter os feito reagirem entre si, reduzindo, ao invés de aumentar, a quantidade de sítios ativos. Estes resultados determinaram o sistema que será utilizado na segunda etapa das reações de copolimerização das α -olefinas com eteno. Cabe salientar que o objetivo do trabalho não consistia em determinar a melhor das condições reacionais, mas sim comparar qual o melhor sistema dentre os propostos. Outro ponto importante a ser salientado é que, independente do sistema catalítico utilizado, a temperatura de fusão e a cristalinidade dos polímeros produzidos não foram alteradas, mostrando que as variações propostas não geram alterações na sua arquitetura molecular.

7.3 REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO

O complexo de níquel(II)- β -diimina foi empregado nas reações homogêneas de oligomerização de eteno, tendo como objetivo a determinação da melhor condição entre os

sistemas propostos para produção de α -olefinas. Todos os sistemas propostos utilizaram 93 μmol de Ni como base para cálculo da massa de precursor catalítico necessária. A determinação da quantidade produzida de buteno-1 foi estabelecida como parâmetro de comparação entre os sistemas estudados. Os resultados obtidos nas Entradas 6, 7, 8 e 9 são apresentados na Tabela 3. A primeira família de reações, composta pelas Entradas 6 e 7, mostrou que a temperatura de 10 °C fornece maior seletividade para fração C_4 e, dentro desta, para buteno-1, uma vez que a redução de temperatura reduz a ocorrência do crescimento da cadeia. Desse modo, este parâmetro foi o escolhido para os demais estudos. A Entrada 8, com razão Al/Ni igual a 25, mostrou-se muito mais ativo e muito mais seletivo para C_4 , compensando a redução na seletividade para buteno-1. O aumento da atividade com menor quantidade de cocatalisador pode ser explicada, como já exposto anteriormente, pelo fato de que, se em excesso, o cocatalisador pode reduzir o Ni^{+2} a Ni^0 , diminuindo a quantidade de espécies ativas. Já a redução na seletividade para buteno-1 pode ser explicada pelo menor tamanho do contra-íon formado quando se utiliza menos alquilalumínio. Estas condições favorecem a coordenação da molécula de buteno-1 no sítio ativo, aumentando a fração de olefinas internas produzidas, já que este é o produto termodinâmico para a reação de oligomerização do eteno.

Por fim, foi feita a redução do tempo reacional de 90 para 20 minutos (Entrada 9), com o intuito de aumentar a fração de α -olefinas no sistema, uma vez que, com o decorrer do tempo e com o aumento da concentração de α -olefinas no meio, estas podem ser capturadas pelo catalisador e isomerizadas a olefinas internas. Entretanto, os valores obtidos experimentalmente demonstram que o catalisador utilizado mantém praticamente constante as seletividades para C_4 e para buteno-1 com o decorrer do tempo, pelo menos entre 20 e 90 minutos de reação. Essa constatação faz com que seja possível controlar a quantidade de α -olefinas presentes no meio reacional através da alteração da duração da reação, bem como encontrar um ponto de equilíbrio entre o tempo de oligomerização e a quantidade que se deseja disponibilizar de comonômero para a reação de copolimerização.

Tabela 3- Resultados das reações de oligomerização.

Entrada ^a	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Razão Al/Ni	FR (x10 ³ h ⁻¹) ^b	C ₄ (%) ^c	buteno- 1 (%) ^c	Trans- Buteno (%) ^c	Cis- Buteno (%) ^c
6	27	90	52	21	56	48	33	19
7	10	90	52	38	62	40	39	21
8	10	90	25	81	80	24	49	28
9	10	20	25	128	76	18	53	29

^a Condições de reação: pressão de eteno = 20 atm, 100 mL de tolueno, quantidade de Ni = 93 μmol; ^b Frequência de rotação = mol de eteno convertido por mol de Ni por hora; ^c Percentagem calculada a partir de cromatografia gasosa com adição de padrão interno.

7.4 REAÇÕES DE COPOLIMERIZAÇÃO

As condições das reações de copolimerização foram determinadas com base nos resultados obtidos para as reações de oligomerização e de polimerização. Foram propostos três sistemas diferentes, nos quais sofreu variação o método de ativação dos precursores catalíticos. Essas variações nos sistemas e os cálculos de produtividade e FR baseados na massa de polímero obtido estão representados na Tabela 4.

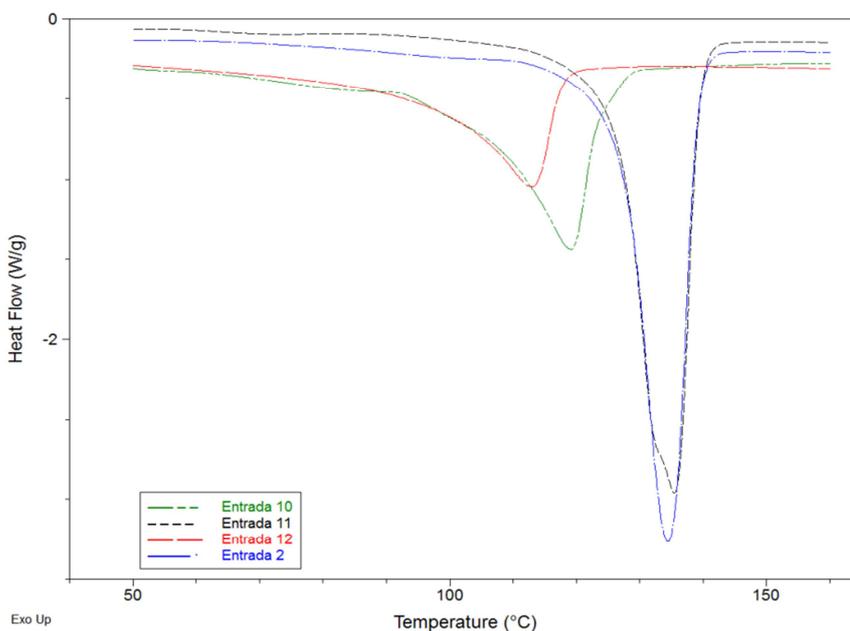
Segundo o que se observa na Tabela mostrada a seguir, a melhor condição para reação de copolimerização seria a Entrada 11, já que apresenta produtividade muito mais elevada do que as demais Entradas. Entretanto, deve ser realizada a análise do polímero gerado de modo a caracterizá-lo como copolímero de eteno com suas α -olefinas sintetizadas in situ ou apenas como polietileno linear, conforme obtido nas Entradas 1 a 5.

Tabela 4- Descrição das entradas de copolimerização e resultados obtidos para os diferentes sistemas catalíticos propostos.

Entrada	Sistema de adição	Polimerização	
		Produtividade (kg PE/molNi.h)	FR (h ⁻¹)
10	Sequencial: ativação com EASC e, após 20 min, adição de TMA	4	138
11	Simultânea: adição de EASC e TMA simultaneamente no tempo zero	48	1.707
12	Sequencial e Simultânea: ativação com EASC e, após 20 min, adição de igual quantidade de precursor ativado com TMA	8	301

Em uma análise visual dos polímeros obtidos, observa-se que as Entradas 10 e 12 resultaram em PE de maior elasticidade quando comparados ao PE obtido na Entrada 2. Este comportamento indica maior quantidade de ramificações, o que causa redução da cristalinidade do composto. Análises de DSC, cujos resultados – focados na análise da temperatura de fusão (T_m) – estão apresentados na Figura 12, comprovam a avaliação prévia de redução de cristalinidade. A integração dos picos e o posterior cálculo de cristalinidade (χ_c) para cada uma das entradas estão apresentados na Tabela 5.

Figura 12 - Comparação, com foco na T_m , entre as curvas de DSC obtidas para os diferentes polímeros produzidos.



A partir deste termograma, determina-se a temperatura de fusão de cada uma das amostras (T_m) ao observar-se a posição no eixo das abcissas (temperatura) do ponto de mínimo do pico. Também é possível determinar o grau de cristalinidade (χ_c), em porcentagem, das amostras ao dividir-se o valor da integral dos picos pela entalpia de fusão de um polietileno teórico perfeitamente cristalino (293 J.g^{-1}) e multiplicar-se por 100%.

Tabela 5 - Resultados de temperatura de fusão e cristalinidade para os polímeros obtidos.

Entrada	T_m (°C)	χ_c (%)
2	124	31
10	116	30
11	126	34
12	114	20

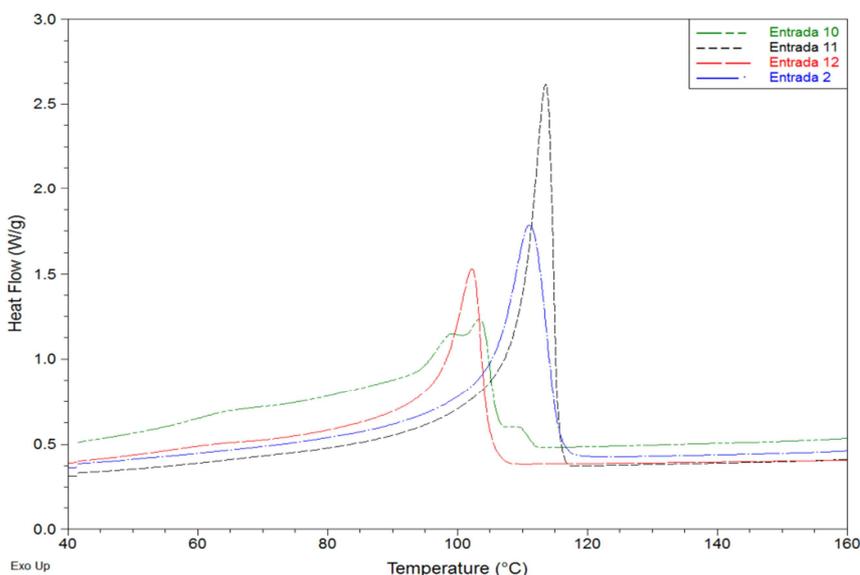
Através do resultado das análises de DSC é possível identificar que a Entrada 11 (traços curtos), na qual EASC e TMA são inseridos simultaneamente no reator, produz um polietileno equivalente ao polietileno linear produzido pela Entrada 2 (traço longo e ponto). Essa confirmação se dá pela proximidade das T_m dos dois polímeros, de 124 e 126 °C, respectivamente, e pela proximidade dos valores de cristalinidade. Esses resultados

demonstram que o TMA tem total predominância sobre o EASC na ativação do complexo precursor catalítico.

Outra informação fornecida na análise de DSC é a redução das T_m dos produtos da Entradas 10 (adição de precursor catalítico e EASC no tempo zero, com posterior adição de TMA após 20 min) e 12 (adição de precursor e EASC no tempo zero, com posterior adição de igual quantidade de precursor já ativado por TMA). Apesar da redução da temperatura de fusão ocorrer em ambas as amostras, a redução do grau de cristalinidade só ocorre na amostra da Entrada 12. Este resultado já mostra diferenciação do polímero obtido na Entrada 12 em relação a todos os demais, uma vez que foi o único que apresentou redução da χ_c .

O termograma também mostra alargamento dos picos das Entradas 10, principalmente, e 12, o que indica presença de grande distribuição de massa molar dos produtos. Essa polidispersão pode ser observada e comprovada ao se analisar o termograma direcionado para a temperatura de cristalização (T_c), conforme mostrado na Figura 13.

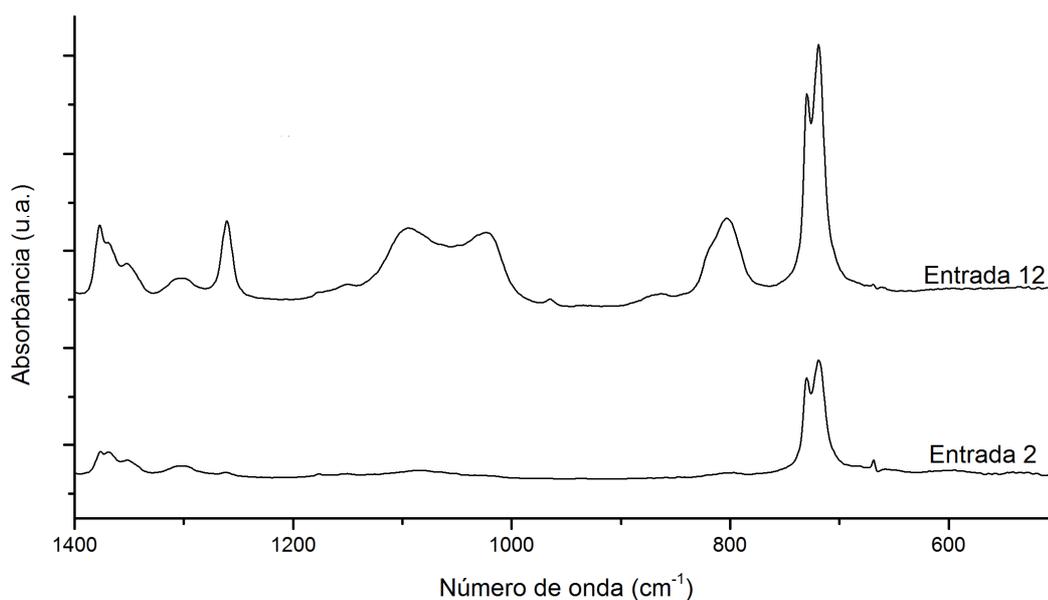
Figura 13 - Comparação, com foco na T_c , entre as curvas de DSC obtidas para os diferentes polímeros produzidos.



A figura acima mostra claramente o grande alargamento do pico de cristalização da amostra da Entrada 10, evidenciando a composição desta como, pelo menos, trimodal. Essa dispersão explica a redução de T_m sem haver redução de grau de cristalinidade, já que o polímero é semelhante ao produzido nas Entradas 2 e 11, só que com menores massas moleculares.

Os resultados expostos foram comprovados após as análises de IV (Figura 14), mostrando que o polímero obtido na Entrada 12 tem maior número de ramificações do que o da Entrada 2, uma vez que a banda em 1370 cm^{-1} , proveniente da deformação simétrica dos grupos metila (DE SOUZA, C.; DE SOUZA, R.; BERNARDO-GUSMÃO, 2007), é maior na 12 do que na 2. As bandas em 730 e 720 cm^{-1} são provenientes das deformações angulares assimétricas dos grupos metilênicos perpendicularmente à cadeia principal. A banda em 730 cm^{-1} só existe em sistemas cristalinos, de modo que a razão entre o tamanho desta e da banda em 720 cm^{-1} é indicativo da cristalinidade do material. Assim, pode-se observar menor intensidade da banda a 730 cm^{-1} quando comparada com a banda a 720 cm^{-1} no espectro da Entrada 12 do que no da Entrada 2, mostrando menor cristalinidade do primeiro polímero.

Figura 14. Espectro de infravermelho dos polietilenos obtidos nas Entradas 2 e 12.



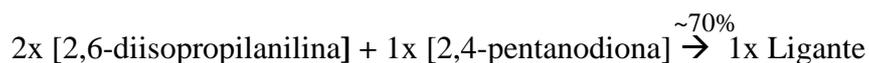
8 CUSTOS DO PROJETO

Este capítulo apresenta uma estimativa do investimento necessário para produção de 3 gramas do PELBD sintetizado neste trabalho, correspondendo aproximadamente ao necessário para a reprodução em triplicata da Entrada 12. Os cálculos de precificação foram feitos considerando os rendimentos obtidos em todas as etapas de síntese apresentadas. Também foi cotado o reator utilizado nos experimentos. Itens considerados básicos de laboratório, como espátulas, pinças, pipetas Pasteur e copos de Becker, por exemplo, e outros materiais, como seringas, frascos de Schlenk e linha de vácuo-argônio, não foram considerados nos custos apresentados.

8.1 SÍNTESE DO COMPLEXO PERCURSOR CATALÍTICO

Os cálculos abaixo foram realizados de modo a se obter 3 x 51,8 mg = 155,4 mg de complexo precursor catalítico, com rendimento de aproximadamente 30%. Esta massa se refere à quantidade utilizada em uma reação de copolimerização, objeto de estudo deste trabalho, quando feita em triplicata.

- a) Síntese do ligante 2-(2,6-diisopropilfenil)amino-4-(2,6-diisopropilfenil)imino-2-penteno:



2,6-Diisopropilanilina:

Marca: Sigma-Aldrich

Descrição: 90%, grau técnico, densidade = 0,94 g.mL⁻¹

Quantidade: 100 mL

Preço: R\$ 255,00

Quantidade utilizada: 0,0645 mL. Custo na reação: R\$ 0,1645

2,4-Pentanodiona:

Marca: Sigma-Aldrich

Descrição: ≥ 99%, densidade = 0,975 g.mL⁻¹

Quantidade: 250 mL

Preço: R\$ 68,00

Quantidade utilizada: 0,137 mL. Custo na reação: R\$ 0,0373

Ácido Clorídrico:

Marca: Sigma-Aldrich

Descrição: = 37%

Quantidade: 500 mL

Preço: R\$ 215,00

Quantidade utilizada: 0,137 mL. Custo na reação: R\$ 0,0589

Etanol:

Marca: Vetec

Descrição: = 99%

Quantidade: 1 L

Preço: R\$ 25,20

Quantidade utilizada: 5,48 mL. Custo na reação: R\$ 0,1381

b) Síntese do aduto $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2$:



Acetonitrila:

Marca: Sigma-Aldrich

Descrição: = 99,8%, densidade = $0,786 \text{ g.mL}^{-1}$

Quantidade: 100 mL

Preço: R\$ 144,00

Quantidade utilizada: 0,0645 mL. Custo na reação: R\$ 0,0929

Brometo de níquel:

Marca: Sigma-Aldrich

Descrição: = 98%, sólido

Quantidade: 10 g

Preço: R\$ 195,00

Quantidade utilizada: 0,1356 g. Custo na reação: R\$ 2,6442

8.2 TESTES CATALÍTICOS COM REAÇÕES DE COPOLIMERIZAÇÃO

Os custos foram calculados tendo como base a realização de uma entrada de copolimerização, em triplicata.

Eteno (desconsiderando perdas como purgas, por exemplo):

Marca: White Martins

Descrição: = 2.5 (99,5 %)

Quantidade: 16 kg

Preço: R\$ 315,00 por kilograma = R\$ 5.040,00

Quantidade convertida em PELBD: 3 g. Custo na reação: R\$ 0,9450

Tolueno:

Marca: Sigma-Aldrich

Descrição: = 99,8%

Quantidade: 2 L

Preço: R\$ 233,00

Quantidade utilizada: 300 mL. Custo na reação: R\$ 34,9500

Trimetilalumínio:

Marca: Sigma-Aldrich

Descrição: = 97%, densidade = 0,752 g.mL⁻¹

Quantidade: 100 g

Preço: R\$ 1.230,00

Quantidade utilizada: 1,044 g. Custo na reação: R\$ 12,8412

Sesquicloreto de etilalumínio:

Marca: Sigma-Aldrich

Descrição: = 97%, densidade = 1,092 g.mL⁻¹

Quantidade: 100 g

Preço: R\$ 695,00

Quantidade utilizada: 0,861 g. Custo na reação: R\$ 5,9839

Reator PARR 600 mL:

Marca: PARR

Descrição: = Reator de bancada, em aço inoxidável, dólar cotado a R\$ 2,2898

Quantidade: 1

Preço: US\$ 22.744,00 → R\$ 52.079,2112

8.3 CUSTOS TOTAIS

Considerando os custos com solventes e reagentes, atinge-se a marca de R\$ 57,85 por grama de PELBD produzido, em triplicata.

Considerando o valor do reator utilizado (R\$ 52.097,21), que este tenha durabilidade estimada em 15 anos e que sejam realizadas seis reações propostas por semana (caracterizando duas triplicatas – ou 6 g de PELBD – por semana), em um total de 4680 reações durante os 15 anos de vida útil do equipamento, o custo referente ao reator em cada reação é igual a R\$ 11,13.

Considerando que um químico que receba o piso regional de R\$ 5.763,00 mensais trabalhe por duas semanas (10 dias úteis) em jornada de 8 horas para realizar todo o projeto, o custo com mão de obra atinge o valor de R\$ 2.881,50.

Somando os valores até então considerados, o projeto atinge o valor de R\$ 2.950,48.

Considerando que custos de manutenção de equipamentos, impostos e taxas podem equivaler a 2,5 vezes o valor do projeto, tem-se:

$$\text{R\$ 2.950,48 (custos)} + 2,5x [\text{R\$ 2.950,48}] = \text{R\$ 10.326,68}$$

9 CONCLUSÃO

O sistema catalítico do tipo *dual* apresentado neste trabalho consiste em um sistema composto por um único precursor catalítico Ni(II)- β -diimina e dois cocatalisadores alquilalumínio, produzindo *in situ* as olefinas utilizadas como comonômeros na produção de PELBD. A partir deste trabalho, no qual foram estudadas inicialmente as reações de oligomerização e de polimerização de eteno de forma isolada, conclui-se que:

- O precursor catalítico comporta-se diferentemente quando na presença de EASC e na presença de TMA, tornando possível seu uso tanto para oligomerização quanto para polimerização de eteno;
- O sistema utilizado nas reações de oligomerização mostrou-se satisfatoriamente ativo e seletivo para produção buteno-1;
- O sistema torna possível o controle, através da alteração do tempo reacional, da quantidade de α -olefinas disponíveis para copolimerização com eteno, uma vez que a reação de oligomerização mantém constante suas atividade e seletividade em diferentes tempos;
- As alterações de condições reacionais aplicadas às reações de polimerização não surtem efeito na arquitetura molecular do polímero obtido, uma vez que a temperatura de fusão cristalina e a cristalinidade são muito semelhantes entre as Entradas;

Quanto às reações de copolimerização de eteno com suas olefinas, foco principal deste trabalho, conclui-se que o sistema *dual* proposto permitiu a síntese de PELBD tendo o eteno como único substrato. Esta afirmação é suportada pelos resultados das análises de DSC e de IV realizadas nos polímeros obtidos.

As análises de DSC mostram que o polímero produzido na Entrada 12 apresenta, além de redução da T_m de 124 °C para 114 °C, redução de grau de cristalinidade de 31 para 20 % em comparação ao polietileno linear da Entrada 2. Já a análise de IV mostrou o aumento na intensidade de absorbância em bandas características de grupos terminais metila (1370 cm^{-1}), bem como a diminuição na intensidade da banda a 730 cm^{-1} quando comparada a banda a 720 cm^{-1} indicando diminuição na cristalinidade do polímero.

REFERÊNCIAS

- Abiplast (Associação Brasileira da Indústria do Plástico), *Análise da Balança Comercial*, **2012**.
- Abiplast (Associação Brasileira da Indústria do Plástico), *Perfil 2012*, **2013**.
- Azoulay, J.D.; Rojas, R.S.; Serrano, A.V.; Ohtaki, H.; Galland, G.B.; Wu, G.; Bazan, G.C.; *Angew. Chem. Int. Edit.*, 48, 1089-1092, **2009**.
- Base de dados dos produtos comerciais da Dow Chemical Company e da Braskem S.A. Acessado em 11/11/2013.
- BNDES Setorial, Rio de Janeiro, 21, 75-104, **2005**
- Canevarolo Jr., S.V. *Ciência dos polímeros*: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2.ed. São Paulo: Artliber, **2002**.
- Ceresana Research, *Market Study: Polyethylene – LLDPE*, **2012**.
- Cornils, B.; Herrmann, W.A.; *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*. 1 ed. Weinheim: Wiley-VCH, **1996**.
- Coutinho, F.M.B.; Mello, I.L.; Santa Maria, L.C.; *Polímeros: ciência e tecnologia*, 13, 1-13, **2013**.
- Dai, X.; Kapoor, P.; Warren, T.H.; *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 4798, **2004**.
- de Souza, C.G.; de Souza, R.F.; Bernardo-Gusmão, K.; *Appl. Catal. A-Gen*, 325, 87-90, **2007**.
- de Souza, R.F.; Casagrande Jr., O.L.; *Macromol. Rapid. Commun.*, 22, 1293, **2001**.
- Feldman, J.; McLain, S.J.; Parthasarathy, A.; Marshall, W.J.; Calabrese, J.C.; Arthur, S.D.; *Organometallics*, 16, 1514, **1997**.
- Ferreira Jr, L.C.; Costa, M.A.S.; Santa Maria, L.C. de; Coutinho, F.M.B.; Guimarães, P.I.C.; *Quim. Nova*, 27, 925-933, **2004**.
- Ferreira Jr, L.C.; Santa Maria, L.C. de; Costa, M.A.S.; Guimarães, P.I.C.; *Polymer*, 43, 3857, **2002**.
- Forestière, A.; Olivier-Bourbigou, H.; Saussine, L; *Oil Gas Sci. Technol, Rev. IFP*, 64, 649, **2009**.
- Freitas, E.R.; Gum, C.R.; *Chem. Eng. Prog.*, 75, 73, **1975**.
- Frenking, G.; *Topics in Organometallic Chemistry*; New York: Springer, **2005**.

Hathaway, B.F.; Holah, D.G.; *J. Chem. Soc.*, 2400, **1964**.

K.; Killian, C.M.; Brookhart Ittel, S.D.; Johnson, L.K.; Brookhart, M.; *Chem. Rev.*, 100, 1169-1203, **2000**.

Johnson, L., M.; *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 6414-6415, **1995**.

Krentsel, B.A.; Kissin, Y.V.; Kleiner, V.I.; Stotskaya, L.L.; *Polymers and copolymers of higher α -olefins*. 1 ed. Munich: Hanser Publishers, **1997**.

Li, Y.; Wang, L.; Gao, H.; Zhu, F.; Wu, Q.; *Appl. Organomet. Chem.*, 20, 436-442, **2006**.
Mano, E.B., Mendes, L.C. *Introdução a polímeros*. 2.ed. rev. e ampl. São Paulo: Edgard Blücher, **2004**.

Mignoni, M.L.; de Souza, M.O.; Pergher, S.B.C.; de Souza, R.F.; Bernardo-Gusmão, K.; *Appl. Catal. A-Gen.*, 347, 26-30, **2010**.

Milani, M.A. *Obtenção de PELBD através da copolimerização de eteno com α -olefinas produzidas in-situ*. 2010. 81 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, **2010**.

Natta, G.; *J. Polym. Sci.*, 16, 143, **1955**.

Natta, G.; Pasquon, I.; *Advances in Catalysis*, 11, 1-66, **1959**.

PlasticsEurope, *Plastics – the facts 2013: an analysis of European latest plastics production, demand and waste data*, **2013**.

Release RI Braskem, BRASKEM RELAÇÃO COM INVESTIDOR. Disponível em <http://www.braskem-ri.com.br/ShowResultado.aspx?IdResultado=ZdtlnNJfAXJhS7JNCJ PY+g==>. Acessado em 29/10/2013.

Rosseto, E.; Caovilla, M.; Thiele, D.; de Souza, R.F.; Bernardo-Gusmão, K.; *Appl. Catal. A-Gen.*, 454, 152-159, **2013**.

Skupinska, J.; *Chem Rev.*, 91, 613, **1991**.

Smith, J.M.; Lachicotte, R.J.; Pittard, K.A.; Cundari, T.R.; Lukat-Rodgers, G.; Rodgers, K.R.; Holland, P.L.; *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 9222, **2001**.

Tang, L.; Duan, Y.; Li, X.; Li, Y.; *J. Organometal. Chem.*, 691, 2013, **2006**.

Thiele, D.; *Oligomerização de olefinas leves com catalisadores de níquel em meio bifásico organo-aluminato*. 2006. 89 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, **2006**.

Wight, A.P.; Davis, M.E.; *Chem. Rev.*, 102, 3589, **2002**.

Zhang, J.; Haiyang, G.; Ke, Z.; Bao, F.; Zhu, F.; Wu, Q.; *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 231, 27-34, **2005**.

Zhang, J.; Ke, Z.; Bao, F.; Long, J.; Gao, H.; Zhu, F.; Wu, Q.; *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 249, 31-39, **2006**.