



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



**“Compostos de Coordenação: uma estratégia para atuação
como catalisadores na polimerização de etileno”**

Roger Souza de Oliveira

Dissertação submetida à coordenação do curso de pós-graduação em química da Universidade Federal da Bahia, como parte das exigências para obtenção do título de mestre em Química.

Salvador, Bahia

Junho, 2020



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



**“Compostos de Coordenação: uma estratégia para atuação
como catalisadores na polimerização de etileno”**

Mestrando: Roger Souza de Oliveira

Orientadora: Zênis Novais da Rocha

**Dissertação submetida à coordenação
do curso de pós-graduação em química da
Universidade Federal da Bahia, como parte das
exigências para obtenção do título de mestre
em Química.**

Salvador, Bahia

Junho, 2020

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Universitária de
Ciências e Tecnologias Prof. Omar Catunda, SIBI - UFBA.

O48 Oliveira, Roger Souza
Compostos de coordenação: uma estratégia para atuação
como catalisadores na polimerização de etileno/ Roger Souza de
Oliveira. – Salvador, 2020.
172 f.

Orientadora: Prof^a. Dr^a Zênis Novais da Rocha

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia.
Instituto de Química, 2020.

1. Catalisador. 2. Polietileno. 3. Grafeno. I. Rocha, Zênis
Novais. II. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

CDU 544.47

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à professora Zênis, minha orientadora, por todo empenho, paciência e tempo dedicado à minha orientação. Sem esse suporte não seria possível chegar até aqui e concluir este trabalho, sou eternamente grato pela oportunidade que me foi dada e por todos os ensinamentos. Muito obrigado.

À minha mãe Telma por ser a minha principal motivadora a buscar os meus objetivos, torcendo pelo meu sucesso e me incentivando a ser melhor a cada dia. Obrigado por tudo que tem feito até hoje. Te amo.

A Zildo por toda torcida e incentivo para trilhar o caminho do estudo e do conhecimento. Obrigado.

A Suian, Verônica, Juliana, Cassiano e todos os meus colegas do GPQC/Compostagem Francisco, por todos os bons momentos de descontração, dúvidas e alegrias compartilhados.

Ao professor Marcus Vinícius, do Instituto de física, pelo auxílio prestado na parte experimental do trabalho e nas análises de espectroscopia Raman.

A Jeferson e Marina, pelo auxílio na síntese do grafeno reduzido, tanto na parte experimental, como na análise dos dados obtidos, sempre com bom humor e disposição para auxiliar no que fosse preciso.

À Railda, da Faculdade de Farmácia, pelo auxílio nas medidas de Infravermelho, muito necessárias durante o desenvolvimento deste trabalho.

A Breno, Noyala e Júlia, meus amigos desde a graduação, por todo auxílio, conversas e momentos de descontração durante esse período de pós-graduação, que assim como meu, também era vivenciado por eles.

À minha família e amigos, pela torcida e apoio durante esse período e que direta ou indiretamente contribuíram para que este momento chegasse. Meu muito obrigado a todos vocês.

A CNPQ pelo auxílio através da bolsa de estudos concedida que possibilitou que me dedicasse integralmente ao trabalho aqui desenvolvido.

SUMÁRIO

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	iii
ABREVIATURAS.....	v
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	7
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
3.1 Tipos de polietileno.....	8
3.2 A química do etileno.....	11
3.3 Etapas do processo de polimerização.....	13
3.3.1 Etapa de iniciação.....	14
3.3.2 Etapa de propagação.....	17
3.3.3 Etapa de terminação.....	19
3.4 Atividade catalítica.....	19
3.5 Sistemas catalíticos para a polimerização de etileno.....	20
3.5.1 Catalisadores de Phillips.....	21
3.5.2 Catalisadores de Ziegler-Natta.....	23
3.5.3 Catalisadores metalocênicos.....	28
3.5.4 Catalisadores pós-metalocênicos.....	40
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
4.1 Medidas Espectrocópicas.....	45
4.1.1 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível.....	45
4.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho.....	45
4.1.3 Espectroscopia de espalhamento Raman.....	45
4.2 Calorimetria de varredura diferencial (DSC).....	45
4.3 Análise de tamanho de partícula por difração laser.....	45
4.4 Medidas Eletroquímicas.....	46
4.4.1 Voltametria de Pulso Diferencial e Voltametria Cíclica.....	46
4.5 Tratamento da acetonitrila.....	46

4.6 Tratamento do hexano.....	46
4.7 Reações de Polimerização.....	46
4.8 Procedimento de Sínteses dos Ligantes e dos Complexos.....	47
4.8.1 Síntese dos ligantes 2, 6 <i>bis</i> -imino(etil)piridina (lpy)	47
4.8.2 Síntese dos complexos de ferro(II) com ligantes 2, 6 <i>bis</i> -iminopiridina (lpy)....	48
4.9 Síntese do complexo de cobalto(II) com ligantes 2, 6 <i>bis</i> -dimetilimino(etil)piridina (lpy).....	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	50
5.1 Síntese e Caracterização dos ligantes lpy.....	50
5.1.2 Espectroscopia Eletrônica UV-Vis.....	51
5.1.3 Espectroscopia Vibracional IV.....	52
5.1.4 Voltametria de pulso dos ligantes lpy.....	55
5.2 Síntese e Caracterização dos complexos <i>bis</i> -iminoetilpiridina.....	58
5.2.1 Espectroscopia na região do UV-vis dos complexos com bis-imino(etil)piridina.....	59
5.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho dos ligantes e dos complexos com bis-imino(etil)piridina.....	62
5.2.3 Voltametria de pulso diferencial dos complexos M- lpy.....	66
6. ESTUDO DE OBTENÇÃO DO POLIETILENO.....	78
6.1 Atividade catalítica e estudo eletroquímico.....	78
6.1.2 Sistema catalítico [ZrCl ₂ (cp) ₂].....	79
6.1.3 Desempenho catalítico dos sistemas binários ZDC – [FeCl ₂ (lpy)] (1:1).....	81
6.2 O comportamento eletroquímico e a atividade catalítica.....	89
7. SISTEMAS CATALÍTICOS HETEROGÊNEOS E SUPORTES CATALÍTICOS....	95
7.1 Síntese do grafeno reduzido.....	100
7.1.2 Análise de difração de RX.....	103
7.1.3 Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível.....	112
7.1.4 Espectroscopia na região do infravermelho.....	115
7.1.5 Espectroscopia Raman.....	122
7.1.5.2 Análises dos espectros RAMAN para grafite e grafite oxidado.....	122

7.1.5.3 Análises dos espectros RAMAN para grafite oxidado e esfoliado.....	123
7.1.5.4 Análises dos espectros RAMAN para grafeno oxidado, esfoliado e reduzido.....	128
7.2 Síntese do polietileno utilizando grafeno reduzido.....	134
8. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS.....	136
8.1 Calorimetria de varredura diferencial (DSC).....	136
8.2 Análise de tamanho de partícula por difração laser.....	137
9. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	140
10. REFERÊNCIAS.....	142

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação dos tipos de cadeia de um polímero.....	2
Figura 2: Consumo de resinas termoplástica no Brasil em 2017 (ABIPLAST, Perfil 2018).....	5
Figura 3: Estrutura do etileno, ângulos e comprimentos das ligações (CLAYDEN, 2007 - adaptado).....	12
Figura 4: Superposição entre orbitais 2p dos carbonos e formação dos orbitais moleculares π e π^* do etileno (CLAYDEN, 2007).....	13
Figura 5: Exemplos de mecanismos de iniciação química via: radicais (1), oxirredução (2), catiônica (3) e aniônica (4) (MANO, 1999, adaptada).....	16
Figura 6: Retrodoação eletrônica pelo centro metálico ao orbital π^* do etileno.....	17
Figura 7: Mecanismos simplificados de propagação por vias radicalar, catiônica e aniônica.....	18
Figura 8: Mecanismo de propagação via sistema Ziegler-Natta.....	18
Figura 9: Diagrama esquemático da ativação do catalisador de Phillips (ODIAN, 2004, com modificação).....	22
Figura 10: Substituição de um átomo de cloro por um radical etil.....	24
Figura 11: Propagação na polimerização do etileno via catálise Ziegler-Natta.....	25
Figura 12: Ligantes organometálicos usualmente empregados em catalisadores metalocênicos (ODIAN, 2004).....	29
Figura 13: Algumas propostas para a estrutura do MAO (PÉDEUTOUR, 2012, adaptada).....	31
Figura 14: Proposta para a estrutura da espécie ativa na polimerização de α -olefinas..	31
Figura 15: Proposta de coordenação do metalloceno com o MAO (ZUREK, 2004).....	32
Figura 16: Proposta de desativação bimolecular homogênea de metallocenos (BUESCHGES, 1988).....	33
Figura 17: Estrutura do metalloceno $[MCl_2(Cp)_2]$	33
Figura 18: Formas isoméricas possíveis em uma polimerização (MENDES, 1999).....	38
Figura 19: Exemplos de catalisadores pós-metalocênicos à base de níquel (MULHAUPT, 2003).....	41
Figura 20: Complexo de Zr e Hf contendo ligante amino-piridila (QIAO, 2011).....	42
Figura 21: Estrutura do dicloro-2,6- <i>bis</i> {1(2,6-dimetilfenilimino)etil}piridinaferro(II)].....	42

Figura 22: Representação das estruturas dos ligantes lpy.....	48
Figura 23: Representação das estruturas dos complexos de ferro(II) e cobalto(II) com os ligantes lpy.....	49
Figura 24: Espectro UV-Vis do ligante Mlpy em solução de acetonitrila ($5,07 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$).....	51
Figura 25: Espectro na região do infravermelho do ligante Mlpy.....	53
Figura 26: Espectro na região do infravermelho do ligante lpy.....	53
Figura 27: Espectro na região do infravermelho do ligante BrMlpy.....	54
Figura 28: Voltamograma de pulso diferencial para Mlpy ($1,61 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila e TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. (I)-Varredura catódica. (II)-varredura anódica. $v=100 \text{ mV s}^{-1}$	56
Figura 29: Voltamograma de pulso diferencial para lpy ($1,55 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila em acetonitrila e TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. (I)-Varredura catódica. (II)-varredura anódica. $v=100 \text{ mV s}^{-1}$	56
Figura 30: Voltamograma de pulso diferencial para BrMlpy ($1,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila. (I)-Varredura catódica. (II)-varredura anódica. $v=100 \text{ mV s}^{-1}$	57
Figura 31: Espectros UV-Vis dos complexos $[\text{FeCl}_2(\text{Mlpy})]$ ($4,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) e $[\text{CoCl}_2(\text{Mlpy})]$ ($4,30 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) em acetonitrila.....	60
Figura 32: Espectros UV-Vis dos complexos $[\text{FeCl}_2(\text{lpy})]$ ($4,21 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) e $[\text{CoCl}_2(\text{lpy})]$ ($4,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) em acetonitrila.....	60
Figura 33: Espectro na região do infravermelho para o complexo Fe-Mlpy (preto) e o ligante Mlpy (vermelho).....	63
Figura 34: Espectro na região do infravermelho para o complexo Fe-BrMlpy (preto) e o ligante BrMlpy (vermelho).....	63
Figura 35: Espectro na região do infravermelho para o complexo Fe-lpy (preto) e o ligante lpy (vermelho).....	64
Figura 36: Espectro na região do infravermelho para o complexo Co-Mlpy (preto) e o ligante Mlpy (vermelho).....	64
Figura 37: Espectro na região do infravermelho para o complexo Co-lpy (preto) e o ligante lpy (vermelho).....	65
Figura 38: Voltamograma de pulso diferencial para Mlpy $2,16 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (vermelho) e $[\text{FeCl}_2(\text{Mlpy})]$ $1,62 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (preto) em acetonitrila e TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. (a) Varredura catódica e (b) varredura anódica.....	67

Figura 39: Voltamograma de pulso diferencial para Ilpy $1,61 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (vermelho) e $[\text{FeCl}_2(\text{Ilpy})]$ $2,66 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (preto) em acetonitrila e TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. (a) Varredura catódica e (b) varredura anódica.....	68
Figura 40: Voltamograma de pulso diferencial para BrMlpy – $1,33 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (vermelho) e $[\text{FeCl}_2(\text{BrMlpy})]$ – $1,01 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (preto). (a) Varredura catódica e (b) varredura anódica.....	69
Figura 41: Voltamograma de pulso diferencial para Mlpy $2,16 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (vermelho) e $[\text{CoCl}_2(\text{Mlpy})]$ $1,04 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (preto) em acetonitrila e TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. (a) Varredura catódica e (b) varredura anódica.....	75
Figura 42: Voltamograma de pulso diferencial para Ilpy $1,61 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (vermelho) e $[\text{CoCl}_2(\text{Ilpy})]$ $7,22 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (preto) em acetonitrila e TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. (a) Varredura catódica e (b) varredura anódica.....	76
Figura 43: Estrutura do zirconoceno – componente do sistema catalítico binário.....	78
Figura 44: Voltamograma de pulso diferencial do complexo $[\text{ZrCl}_2(\text{cp})_2]$ ($2,7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em solução de Acetonitrila. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. (a) Varredura catódica, (b) e (c) varredura anódica.....	80
Figura 45: Voltamogramas de pulso diferencial dos complexos $[\text{ZrCl}_2(\text{cp})_2]$ (vermelho) ($2,73 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), $[\text{FeCl}_2(\text{Mlpy})]$ ($2,74 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) (preta) e da mistura binária (azul) em solução de Acetonitrila. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. (a) Varredura catódica (b) varredura anódica.....	84
Figura 46: Voltamogramas de pulso diferencial dos complexos $[\text{ZrCl}_2(\text{cp})_2]$ ($2,73 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) (vermelho), $[\text{FeCl}_2(\text{Ilpy})]$ ($2,74 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) (preta) e da mistura binária (azul) em solução de Acetonitrila. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. (a) varredura catódica (b) varredura anódica.....	85
Figura 47: Voltamogramas de pulso diferencial dos complexos $[\text{ZrCl}_2(\text{cp})_2]$ ($2,73 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) (preto), $[\text{FeCl}_2(\text{BrMlpy})]$ ($2,74 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) (vermelho) e da mistura binária (azul) em solução de Acetonitrila. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. (a) varredura catódica (b) varredura anódica.....	86
Figura 48: Voltamogramas de pulso diferencial da mistura binária ZDC - Fe-Mlpy (1:1) ($2,73 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em solução de acetonitrila, em diferentes intervalos. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. (a) varredura catódica. (b) varredura anódica. (1) imediatamente após a mistura. (2) 2 minutos após a mistura. (3) 5 minutos após a mistura.....	88

Figura 49: Voltamogramas de pulso diferencial para a mistura binária ZDC - FeMlpy (2:1). (1) logo após a mistura. (2) 1 minuto após a mistura. (3) 2 minutos. (4) 3 minutos e (5) 4 minutos. Varredura catódica. $V=100 \text{ mVs}^{-1}$	90
Figura 50: Voltamogramas de pulso diferencial da mistura binária ZDC - FeMlpy (1:1) ($2,73 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em solução de MeCN, em diferentes tempos. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Varredura catódica.....	91
Figura 51: Voltamograma de pulso diferencial do $[\text{ZrCl}_2(\text{cp})_2]$ ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em CH_3CN e atmosfera de etileno. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Varredura catódica [SILVEIRA e Cols., 2008 (macromolecular)].....	92
Figura 52: Voltomogramas cíclicos sucessivos para a mistura $[\text{ZrCl}_2(\text{cp})_2]$ /MAO com $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 10$ em CH_3CN e atmosfera de etileno. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$ [Silveira e Cols. 2008 (macromolecular)].....	92
Figura 53: (I) Voltamogramas cíclico com varreduras sucessivas para a solução MAO com $[\text{FeCl}_2(\text{Mlpy})]$ em atmosfera de etileno. $[\text{Al}]/[\text{Fe}] = 10$. (II) Voltamograma cíclico para $[\text{FeCl}_2(\text{Mlpy})]$ ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).....	94
Figura 54: Construção de materiais de outras funcionalidades a partir de uma monocamada de grafeno (GEIM, 2007, com adaptações).....	98
Figura 55: Relação entre as propriedades do grafeno e suas aplicações (PEPLOW, 2013, com adaptações).....	99
Figura 56: Difratoograma do grafite cristalino (grafite nacional).....	105
Figura 57: Difratoogramas do grafite cristalino (a) e do grafite oxidado (b) (GRI-O-1) e (c) (GRI-O-2).....	106
Figura 58: Difratoogramas do grafite cristalino (a) e do grafeno oxidado e esfoliado: a - GRA-O-3-2 (solução básica) e b - (GRA-O-3-1 (água).....	107
Figura 59: Difratoogramas do grafite cristalino (a) do grafite oxidado (GR-I-O-2) (b) e grafite oxidado e esfoliado: (GRA-O-3-1 (c) (4-a) (GRA-O-3-2 (4-b).....	108
Figura 60: Difratoogramas do grafeno oxidado (GRA-O3-1) (a) e grafeno reduzido com sódio metálico (GRA-R-3-1 (b).....	109
Figura 61: Difratoogramas do grafeno oxidado (a) (GRA-O3-2 e grafeno reduzido com sódio metálico (GRA-R-3-2 (b).....	110
Figura 62: Difratoogramas do grafeno oxidado (a) e grafeno reduzido com NaBH_4 (b).....	110
Figura 63: Difratoogramas do grafeno oxidado (a) (GRA-O3-2 e grafeno reduzido com ácido ascórbico (GRA-R-5-2 (b).....	111

Figura 64: Difrátogramas dos sólidos: (a) grafite- nacional (GRI); (b) grafite oxidado (GRA-O-2); (c) grafeno oxidado (GRA-O3-2); (d) grafeno reduzido com ácido ascórbico (GRA-R-5-2).....	112
Figura 65: Espectros eletrônicos para os sólidos: (a) grafite nacional (GRI); (b) grafite oxidado (GRA-O-2); (c) grafeno oxidado (GRA-O3-2); (d) grafeno reduzido com ácido ascórbico (GRA-R-5-2).....	113
Figura 66: Espectros eletrônicos para os sólidos: (a) grafite nacional (GRI); (b) grafeno oxidado (GRA-O3-1); (c) grafeno reduzido com ácido ascórbico (GRA-R-5-1).....	114
Figura 67: Espectros eletrônicos para os sólidos: (a) grafite- nacional (GRI); (b) grafite oxidado (GRI-O-2); (c) grafeno oxidado ((GRA-O-3-2); (d) grafeno reduzido com ácido ascórbico (GRA-R-6- a partir de GRI-O-2).....	115
Figura 68: Espectros na região do infravermelho: (a) grafite- nacional (GRI); (b) grafite oxidado (GRI-O-2), suportados em KBr.....	116
Figura 69: Espectros na região do infravermelho: (a) grafite- nacional (GRI); (b) grafite oxidado (GRI-O-2); (c) Grafeno oxidado, suportados em KBr.....	118
Figura 70: Espectros na região do infravermelho: (a) grafite- nacional (GRI); (b) grafite oxidado (GRI-O-2); (c) Grafeno oxidado (pH 11); (d) Grafeno reduzido e interno, supotados em KBr.....	118
Figura 71: Espectros na região do infravermelho: (a) grafite nacional (GRI); (b) grafite oxidado (GRI-O-2); (c) Grafeno oxidado (pH~7); (d) Grafeno reduzido, suportados em KBr.....	119
Figura 72: Espectros na região do infravermelho: (a) grafite; (b) grafite oxidado (GRI-O-2); (c) Grafeno reduzido, suportado em KBr.	119
Figura 73: Espectros na região do infravermelho: (a) Grafeno oxidado (GRA-O-3-1); (b) Grafeno reduzido com sódio metálico (GRA-R-3-1), suportados em KBr.....	120
Figura 74: Espectros na região do infravermelho: (a) Grafeno oxidado (GRA-O-3-2); (b) Grafeno reduzido com sódio metálico (GRA-R-3-2), suportados em KBr.....	121
Figura 75: Espectros na região do infravermelho: (a) Grafeno oxidado (GRA-O-3-2); (b) Grafeno reduzido com NaBH ₄ (GRA-R-4), suportados em KBr.....	121
Figura 76: Espectro Raman do grafite comercial.....	122
Figura 77: Perfis dos espectros raman: Grafite, GRI-O-1 e GRI-O-2.....	123
Figura 78: Espectros raman para a conversão dos sólidos: Grafite → GRI-O-1 → GRA-O-1.....	124

Figura 79: Espectros raman para a conversão dos sólidos: Grafite → GRI-O-2 → GRA-O-2.....	125
Figura 80: Comparação dos espectros raman: GRA-O-1 e GRA-O-2.....	125
Figura 81: Espectros raman para a conversão dos sólidos: Grafite → GRI-O-2 → GRA-O-3-1.....	126
Figura 82: Espectros raman para a conversão dos sólidos: Grafite → GRI-O-2 → GRA-O-3-2.....	127
Figura 83: Espectros raman: GRA-O-3-1 e GRA-O-3-2.....	127
Figura 84: Espectros raman para a conversão dos sólidos: GRI-O-1 → GRA-O-1 → GRA-R-1.....	129
Figura 85: Espectros raman para a conversão dos sólidos: GRI-O-1 → GRA-O-2 → GRA-R-2.....	129
Figura 86: Comparação dos espectros raman para os sólidos: GRA-R-1 e GRA-R-2.....	130
Figura 87: Espectros raman para os produtos das etapas: GRA-O-31 → GRA-R-3-1.....	131
Figura 88: Espectros raman para os produtos das etapas: GRA-O-32 → GRA-R-32.....	131
Figura 89: Espectros raman para produtos das etapas: GRA-O-31 → GRA-R-51.....	132
Figura 90: Espectros raman para os produtos das etapas: GRA-O-32 → GRA-R-4.....	132
Figura 91: Espectros raman para produtos das etapas: GRA-O-32 → GRA-R-6....	133
Figura 92: Comparação dos espectros raman: GRA-R-5 e GRA-R-6.....	133
Figura 93: Perfil análise DSC para polietileno, usando DSC como catalisador.....	136
Figura 94: Princípio da esfera equivalente: esfera de mesmo volume (RAWLE, 2002).....	138

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Comparação entre algumas propriedades do PEAD, PEBD e PEBDL (COUTINHO, 2003).....	10
Tabela 2: Condições de processo, iniciadores, estrutura e propriedades físicas dos principais tipos de polietileno.....	11
Tabela 3: Classificação relativa da atividade dos catalisadores (GIBSON, 2003, adaptada).....	20
Tabela 4: Resumo das características das diferentes gerações de catalisadores Ziegler-Natta para produção de polipropileno (REGINATO, 2001, adaptada).....	28
Tabela 5: Atividade catalítica dos metalecenos $[MCl_2(cp)_2]$ (M=Ti, Zr e Hf) na polimerização de etileno (OLIVEIRA, 2012).....	34
Tabela 6: Resultados da copolimerização de etileno e 1-hexeno em presença de catalisadores metalocênicos ^a	39
Tabela 7: Comparação entre os sistemas catalíticos convencionais (Ziegler-Natta) e metalocênicos.....	40
Tabela 8: Classificação dos catalisadores não-metalocênicos mais ativos (GIBSON, 2003).....	42
Tabela 9: Lista de substâncias usadas no trabalho.....	44
Tabela 10: Dados dos espectros eletrônicos para os diferentes ligantes lpy	52
Tabela 11: Energia para os modos vibracionais associados ao grupo nos ligantes lpy	54
Tabela 12: Potenciais redox (V vs Ag/AgCl) associados aos processos centrados no ligante $Mlpy$ e $Ilpy$	57
Tabela 13: Dados dos espectros eletrônicos para os complexos $[MCl_2(lpy)]$	62
Tabela 14: Números de onda associados à frequência de estiramento da ligação C=N em lpy e nos complexos $[MCl_2(lpy)]$, M-N e M-Cl.....	66
Tabela 15: Potenciais redox para $FeMlpy$ e lpy não coordenado.....	71
Tabela 16: Potenciais redox para $FeIlpy$ e $Ilpy$ não coordenado.....	72
Tabela 17: Potenciais redox para $FeBrMlpy$ e $BrMlpy$ não coordenado.....	72
Tabela 18: Atividade catalítica de sistema binário – Metaloceno – $FeMlpy$ (OLIVEIRA e cols., 2008).....	82

Tabela 19: Desempenhos catalíticos de sistemas isolados e combinados ZDC – Felpy e CoMlpy.....	83
Tabela 20: Comparação de diferentes métodos para a preparação de grafeno (CHEN, 2010, com adaptações).....	100
Tabela 21: Desempenho catalítico dos sistemas suportados com grafeno reduzido.....	135
Tabela 22: Temperatura de fusão (T_m) e cristalinidade (χ_c) dos polímeros obtidos com diferentes sistemas catalíticos.....	137
Tabela 23: Distribuição de tamanho de partícula para amostras de polietileno.....	139

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1: Equação química que representa a polimerização do etileno.....	8
Esquema 2: Reação entre pré-catalisador e cocatalisador para gerar radical etil.....	24
Esquema 3: Alguns exemplos de estruturas de metallocenos (SILVEIRA, 2008).....	29
Esquema 4: Sistema metalloceno/alquilalumínio usado no estudo do mecanismo de polimerização Ziegler-Natta.....	30
Esquema 5: Proposta de formação do centro ativo na reação entre MAO e metalloceno.....	35
Esquema 6: Propagação segundo mecanismo Cossee-Arlman.....	36
Esquema 7: Proposta de coordenação e inserção no sistema catalítico metalloceno/MAO na reação de polimerização de etileno (OLIVEIRA, 2012).....	36
Esquema 8: Representações para as reações de transferência de cadeia.....	37
Esquema 9: Processos redox envolvendo os ligantes Ipy.....	58
Esquema 10: Representação da formação dos complexos $[MCl_2(Ipy)]$	59
Esquema 11: Processos redox envolvendo os complexos $[FeCl_2(Ipy)]$	71
Esquema 12: Processos redox envolvendo o complexo $[FeCl_2(BrMIpy)]$	71
Esquema 13: Processo de eletrodo para redução de Ipy.....	72
Esquema 14: Processos redox para o complexo BrMIpy.....	72
Esquema 15: Processos redox para o complexo $[FeCl_2(Ipy)(CH_3CN)]$	74
Esquema 16: Processos redox envolvendo o complexo $[CoCl_2(Ipy)]$	77
Esquema 17: Processos redox envolvendo o complexo $[CoCl_2(Ipy)]$	77
Esquema 18: Processos redox envolvendo o complexo $[CoCl_2(Ipy)(MeCN)]$	77
Esquema 19: Representação dos processos redox na superfície do eletrodo para ZDC.....	81
Esquema 20: Representação da oxidação do grafite utilizando MnO_4^- como oxidante.....	104
Esquema 21: Representação da oxidação do grafite pela mistura oxidante.....	104

RESUMO

O polietileno é hoje um dos materiais mais utilizado pela sociedade moderna, desde que se iniciou a chamada “Era dos plásticos”, no início do século passado. Por se tratar de um material bastante versátil, tem aplicações em diversas áreas, variando de acordo com a forma de produção, considerando iniciadores, sistemas catalíticos e as condições industriais.

As primeiras reações de polimerização utilizavam iniciadores radicalares, e com o passar do tempo foram sendo substituídos por sistemas catalíticos mais complexos, que davam origem a um polímero de melhor qualidade, tendo condições reacionais mais favoráveis.

O primeiro sistema catalítico de grande sucesso em escala industrial, foram os catalisadores de Ziegler-Natta, desenvolvidos na década de 50. Com eles foi possível obter polietilenos de alta densidade, com cadeias lineares, sem ramificações como obtido com iniciadores radicalares, e a partir daí, iniciou-se uma série de sistemas catalíticos, principalmente utilizando diferentes compostos de coordenação em sua composição.

Complexos de coordenação contendo os ligantes tipo 2,6-bis(imino)piridina, além de se mostrarem versáteis em relação a sua obtenção, tem se mostrados cataliticamente ativos em diversos processos, como reações de epoxidações e polimerização de olefinas.

Dessa forma, este trabalho teve como proposta a síntese e caracterização de complexos mononucleares coordenativamente insaturados, de formulação $[MCl_2(lpy)]$, onde $M = Fe(II)$ ou $Co(II)$ e $lpy = 2,6$ -bis-[1-(2,6-dimetilfenilimino)etil]piridina. Também foi utilizado o complexo mononuclear coordenativamente saturado $[M(cp)_2Cl_2]$, onde $M = Zr(IV)$ e $cp =$ anel ciclopentadienila, este obtido comercialmente.

A proposta do trabalho foi a de utilizar esses diferentes complexos de coordenação, combinados ou isoladamente, em sistemas cataliticamente ativos para reações de polimerização, sendo necessário utilizar ainda uma segunda espécie no meio reacional, a metilaluminoxima (MAO), para atuar como cocatalisador, uma segunda espécie necessária para obter os resultados esperados durante a polimerização.

Os complexos foram sintetizados baseando-se em procedimentos já descritos na literatura, com algumas modificações. Diferentes técnicas de caracterização foram utilizadas para corroborar a proposta de formação dos complexos. Todos apresentaram bandas na região entre 200 e 300 nm, na espectroscopia UV-Vis, correspondentes a transições internas do ligante e bandas acima de 500 nm, condizente com transferência de carga do metal para o ligante.

Na espectroscopia IV, foram observados sinais entre 1600 e 1700 cm^{-1} , característicos de estiramentos da ligação C=N, associados ao ligante lpy coordenado. As medidas eletroquímicas mostraram que os complexos são eletroativos em uma ampla faixa de varredura, com sinais característicos do centro metálico e do ligante coordenado e livre. As informações sobre estado de oxidação e número de coordenação obtidas, foram relevantes para desvendar a atuação desses complexos como catalisadores e propor um mecanismo de reação.

Também foi utilizado um sistema de catálise heterogênea, com o objetivo de modificar algumas propriedades do polietileno obtido utilizando um suporte que foi o grafeno reduzido, que é uma forma alotrópica do carbono, descoberto recentemente. Ele se destaca devido às suas excelentes propriedades elétricas e térmicas, fato que modifica consideravelmente o polietileno, obtendo um produto com aplicações cada vez mais abrangentes.

ABSTRACT

The polyethylene is currently one of the most used materials by modern society, since it started the so-called "Plastic Age", early last century. Because it's a material quite versatile, there are application in several areas, varying according to the form of production, considering initiators, catalytic systems and industrial conditions.

The first polymerization reactions used radical initiators, and over time were being replaced by more complex catalytic systems, that gave rise to a better quality polymer, having more favorable reaction conditions.

The first catalytic system of great success in industrial scale, they were Ziegler-Natta's catalysts, made in the 50's. With them it was possible to obtain high density polyethylenes, with linear chains, without ramifications as obtained with radical initiators, from there, a series of catalytic systems began, mainly using different coordination compounds in their composition.

Coordination complexes containing the ligands type 2,6-bis(imino)pyridine, besides being versatile in relation to obtaining, has been shown catalytically active in several processes, such as epoxidation reactions and olefin polymerization.

In this way, this work has as proposal the synthesis and characterization of mononuclear complexes coordinatively unsaturated, whose formulation $[MCl_2(Lpy)]$, where $M = Fe(II)$ or $Co(II)$ and $Lpy = 2,6-bis-[1-(2,6-dimetilfenilimino)ethyl]pyridine$. It was also used the mononuclear complexe coordinatively saturated $[M(cp)_2Cl_2]$, where $M = Zr(IV)$ and $cp = cyclopentadienyla$ ring, this obtained commercially.

The purpose of the work was to use these different coordination complexes, combined or singly, in catalytically active systems for polymerization reactions, it is necessary to use a second specie in the reaction environment, the methylaluminoxane (MAO), for act as cocatalyst, a second specie required to obtain the expected results during polymerization.

The complexes were synthesized based on procedures already described in the literature, with some modifications. Different characterization techniques were used to corroborate the formation proposal of the complexes. All compounds show band in region between 200 and 300 nm, in the spectroscopy UV-Vis, corresponding by transitions of internal ligand and bands above 500 nm, characteristic of charge transfer of metal to the ligands.

In the IR spectroscopy, there are signs between 1600 and 1700 cm^{-1} , characteristic of bond C=N, which are associated with the ligand coordinated lpy. Electrochemical measurements showed that the complexes are electroactive over a wide sweeping range, with characteristic signs of the metallic center and the coordinated and alone ligand. The information on the oxidation state and the number of coordination obtained were relevant to reveal the performance of these complexes as catalysts and propose a reaction mechanism.

A heterogeneous catalysis system was also used, in order to modify some properties of the polyethylene obtained using a support that was reduced graphene, which is an allotropic form of carbon, recently discovered. It stands out due to its excellent electrical and thermal properties, a fact that considerably modifies polyethylene, obtaining a product with increasingly broad applications.

ABREVIATURAS

Símbolo	Significado
Abs	Absorvância
BrMlpy	2,6-bis[1-(4-bromo-2,6-dimetilfeniliminoetilpiridina
CL	Transferência de campo ligante
E°	Potencial padrão
Eapl	Potencial aplicado
Einicial	Potencial inicial
Epa	Potencial de pico anódico
Epc	Potencial de pico catódico
EtOH	Etanol
GRI-O	Grafite oxidado
GRA-O	Grafeno oxidado
GRA-O	Grafeno reduzido
Mlpy	2,6-bis[1-(2,6-dimetilfeniliminoetilpiridina
Ilpy	2,6-bis[1-(2,6-diisopropilfeniliminoetilpiridina
I	Corrente
IL	Transição Interna do ligante
IPY	2,6-bis-imino(etil)piridina
IV	Infravermelho
λ	Comprimento de onda
GPQC	Grupo de pesquisa em química de coordenação
M	Centro metálico
MAO	Metilalunioxano
MeCN (CH ₃ CN)	Acetonitrila
MeOH	Metanol

Mlpy	2,6-bis[1-(2,6- dimetilfeniliminoetilpiridina
ZDC	Zirconoceno
TBTF	Tetraflouoroborato de tetrabutilamônio
Sol	Solvente
TCLM	Transferência de carga ligante metal
TCML	Transferência de carga metal ligante
UV	Ultravioleta
UV-vis	Ultravioleta-vísivel
v	Velocidade de varredura
VPD	Voltamograma de pulso diferencial
ZDC	Zirconoceno

1. INTRODUÇÃO

Um polímero pode ser definido como uma macromolécula constituída por unidades estruturais (monômeros) repetitivas, unidas entre si por ligação covalente e podem apresentar sua cadeia na forma linear, ramificada, reticulada. Os polímeros podem ser divididos em três grandes classes: plástico, borracha e fibra a depender do tipo de estrutura química e também de acordo com sua origem sendo natural, como borracha, polissacarídeos, proteínas, celulose e sintéticos como PVC, polietileno, polipropileno, elastano e resinas em geral (CALLISTER, 2008).

Os polímeros naturais são utilizados desde a antiguidade em diversas aplicações, como o verniz extraído da árvore do gênero *Rhus vernicflua* descoberto pelos chineses em 1000 a.C., que até a década de 50 era utilizado como tinta impermeabilizante em móveis (GORNI, 2003). A busca por novos materiais que pudessem reproduzir aqueles já encontrados na natureza levou ao desenvolvimento da indústria dos polímeros sintéticos, que tiveram utilização inicial na fabricação de objetos, utensílios, equipamentos, embalagens, entre outros (ALLINGER, 1976).

A indústria dos polímeros sintéticos teve origem na metade do século XIX, em 1843 quando foi patenteada a vulcanização da borracha por meio do enxofre, e pouco depois em 1851, Nelson Goodyear utilizando esse mesmo processo, patenteou a ebonite que era uma resina, dura, escura e brilhante, utilizada na fabricação de bolas de boliche (GORNI, 2003). O primeiro plástico de sucesso comercial utilizado em larga escala, foi a pirolóxina ou celuloide. Tratava-se de nitrato de celulose com cânfora utilizada como agente plastificador, utilizado como alternativa ao marfim, principalmente na produção de bolas de bilhar, à época, descoberto em 1870 por J.W. Hyatt (FONSECA, 2010).

Dentre os polímeros sintéticos o que mais se destaca é o plástico que devido a sua alta versatilidade se adapta a uma gama de aplicações em virtude da sua resistência mecânica, resistência a água, facilidade de fabricação, entre outros. As resinas sintéticas constituem a maior parte dos plásticos, em seguida vem a celulose e seu emprego em uma aplicação específica depende da sua composição, forma do objeto e principalmente das suas propriedades particulares, que variam de acordo com o tipo de cadeia polimérica (SHREVE, 1997).

Os polímeros podem ter suas cadeias sem ramificações, tendo apenas a principal, admitindo uma conformação em zigue-zague (cadeia aberta), ou podem apresentar ramificações, sendo então de cadeia ramificada. Essas ramificações são prolongamentos da cadeia principal, que podem ser longos ou curtos, formadas do mesmo monômero ou não, tendo diferentes estruturas. Quando estas ramificações criam retículos, ligando as cadeias umas as outras, surgem os polímeros de ligação cruzada ou reticulado. Os diferentes tipos de cadeia levam alteração de diversas propriedades como ponto de fusão, cristalinidade, solubilidade, densidade, entre outros (CANEVAROLO, 2006). Na figura 1 pode ser vista a representação dos diferentes tipos de cadeia.

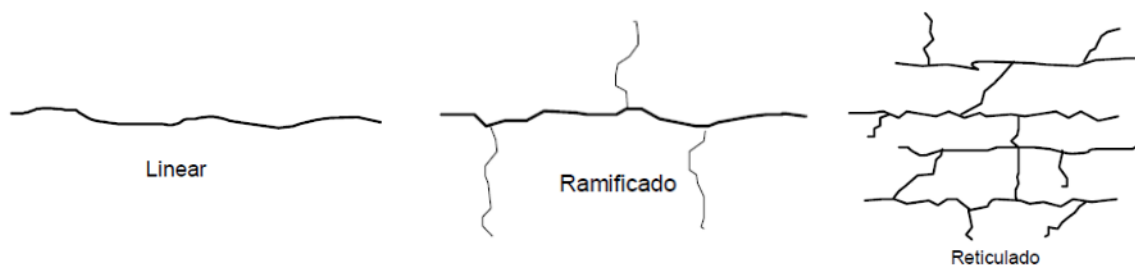


Figura 1: Representação dos tipos de cadeia de um polímero

Além da classificação quanto à sua origem (natural ou sintética), os polímeros são classificados também de acordo com a sua solubilidade e/ou fusibilidade, que são duas propriedades muito importantes do ponto de vista tecnológico, sendo divididos entre termoplásticos e termofixos (ou termorrígidos) (ASKELAND, 2008).

Os termofixos são obtidos através da polimerização por condensação e uma vez moldados sob determinadas condições de temperatura e pressão, sofrem endurecimento permanente, isto é, ocorre uma reação de cura na qual as cadeias moleculares adjacentes se interligam formando um complexo reticulado tridimensional. Assim ocorre a degradação do material antes que possa fundir, perdendo as suas propriedades e não permitindo o seu reprocessamento, desta forma, são insolúveis e infusíveis, possuem cadeias longas, muito ramificadas, com ligações cruzadas, possuem interações intermoleculares fortes.

São amplamente utilizados na fabricação de diversos produtos em diversos segmentos do mercado como engrenagens, compensados, móveis, utensílios domésticos, bijouterias, roupas, peças automotivas, espumas, isolantes térmicos,

calçados, dentre outros produtos. São resistentes e duráveis, possuem elevada resistência térmica, mecânica e química, podem ser rígidos ou flexíveis, formar compósitos com adição de cargas e reforços de fibra. Como exemplos tem-se: resina epóxi, baquelite, borrachas vulcanizadas, resina fenólica, entre outros (DANIELLETO, 1990; SHREVE, 1997).

Os termoplásticos são aqueles obtidos através da polimerização por adição, possuem a característica de quando submetidos a um ciclo térmico não sofrerem uma decomposição generalizada, podendo então serem aquecidos, moldados e resfriados, obtendo a forma do produto desejado. Isso permite seu reprocessamento já que não há uma perda considerável das suas propriedades e podem ser repetidamente submetidos a este processo. A propriedade de serem reprocessados é de grande importância econômica e técnica, pois possibilita a soldagem por termofusão de peças do mesmo material e sua reciclagem após o uso. Do ponto de vista estrutural estes polímeros possuem cadeia linear, ramificada ou não e interações intermoleculares fracas.

São materiais altamente versáteis, que podem ser moldados por diversos processos, como extrusão, vulcanização, entre outros. Os produtos fabricados vão de brinquedos, utensílios domésticos, peças para indústria automotiva, construção civil, eletroeletrônicos, tubos e conexões, embalagens, sacolas, indústria naval e aeronáutica, entre outros. A propriedade que os termoplásticos têm em comum é a fusibilidade com aplicação de temperatura, passíveis de pigmentação, facilidade de processamento, resistência térmica e a agentes químicos, baixo custo. Como exemplo, tem-se: polietileno, polipropileno, poliestireno, policloreto de vinila (PVC), policarbonato, poliéster saturado (PET), entre outros (DANIELLETO, 1990; SHREVE, 1997).

Dentre os materiais termoplásticos, destaca-se o polietileno, uma poliolefina de grande versatilidade e aplicabilidade, foi o primeiro tipo de resina poliolefinica descoberta e até hoje é o mais utilizado. Foi produzido pela primeira vez em 1933, acidentalmente, pela Imperial Chemical Industries da Inglaterra, ao reagir eteno com aldeído benzoico em uma autoclave. Esse processo inicial de produção operava com pressões de 500 a 3000 atm, sendo um dos processos de pressão mais elevada da indústria química orgânica, único até 1956 (KRESSER, 1957). O processo à baixa pressão foi descoberto posteriormente, também por acidente, pela Phillips Petroleum

e Standart Oil (Indiana), durante uma tentativa de sintetizar óleos lubrificantes e de motor a partir do eteno, operando a cerca de 30 a 40 atm (SHREVE, 1997).

Devido à sua natureza parafínica o polietileno apresenta alta estabilidade a agentes químicos, sendo resistente a soluções aquosas de sais, ácidos inorgânicos e álcalis, possui também excelente resistência a umidade e ao vapor, ampla faixa de flexibilidade, baixo fator de potência e resistência mecânica. Essa gama de propriedades, aliada a baixa reatividade fazem do polietileno um material utilizado e aplicado em diversos segmentos, como: alimentício, na forma de embalagens, filmes e sacolas plásticas; farmacêuticos, como recipientes e composição de cosméticos; medicina na forma de materiais biotoleráveis, cateteres, e outros produtos; utensílios domésticos de uma maneira geral, além de brinquedos, isolamento de fios e cabos, revestimento de tubos, entre outros (HARPER, 2003).

Essa diversidade de propriedades que o polietileno pode apresentar, se deve em grande parte aos iniciadores utilizados na sua produção, que iram direcionar a formação da cadeia polimérica, que tem influência direta sobre suas propriedades. Por exemplo, as ramificações longas presentes no polietileno de baixa densidade, aumentam a resistência ao impacto, diminuem densidade e facilitam o processamento, por outro lado, ramificações curtas presentes no polietileno linear de baixa densidade, aumentam a cristalinidade e a resistência à tração.

Dependendo do grau de ramificação, obtem-se polietileno de baixa, média ou alta densidade, que depende do processo de polimerização empregado. Polimerização a alta pressão produz um polietileno com cadeias muito ramificadas, com ramificações longas e curtas ao longo da cadeia. Já se ocorrer polimerização a baixa pressão, obtem-se um polietileno com cadeias pouco ramificadas (DANIELETTO, 1990).

Existem 5 tipos diferentes de polietileno, de acordo com o tipo de cadeia formada, são eles: polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), polietileno de ultra alta massa molar (PEUAMM) e o polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD). Cada um desses tipos propriedades físicas e químicas específicas e aplicações diferenciadas (COUTINHO, 2003).

É notório que desde a consolidação da indústria de plásticos, no início do século XX, tem-se um aumento significativo da produção, consumo e demanda do plástico em variadas áreas, ao longo do tempo, bem como aumento na tecnologia e

complexidade de materiais fabricados. Dados da Associação Brasileira da Indústria de Plástico (ABIPLAST), mostram que no ano de 2017 foram produzidos 348,1 milhões de toneladas de resinas termoplásticas em todo mundo, número esse que veio crescendo ano após ano. No Brasil, essa produção é de 7,5 milhões de toneladas, referentes ao mesmo ano, onde se destaca o polietileno, que é a resina termoplástica líder em consumo, correspondendo a 35,9 % da demanda brasileira, como pode ser visto no gráfico da figura 2.

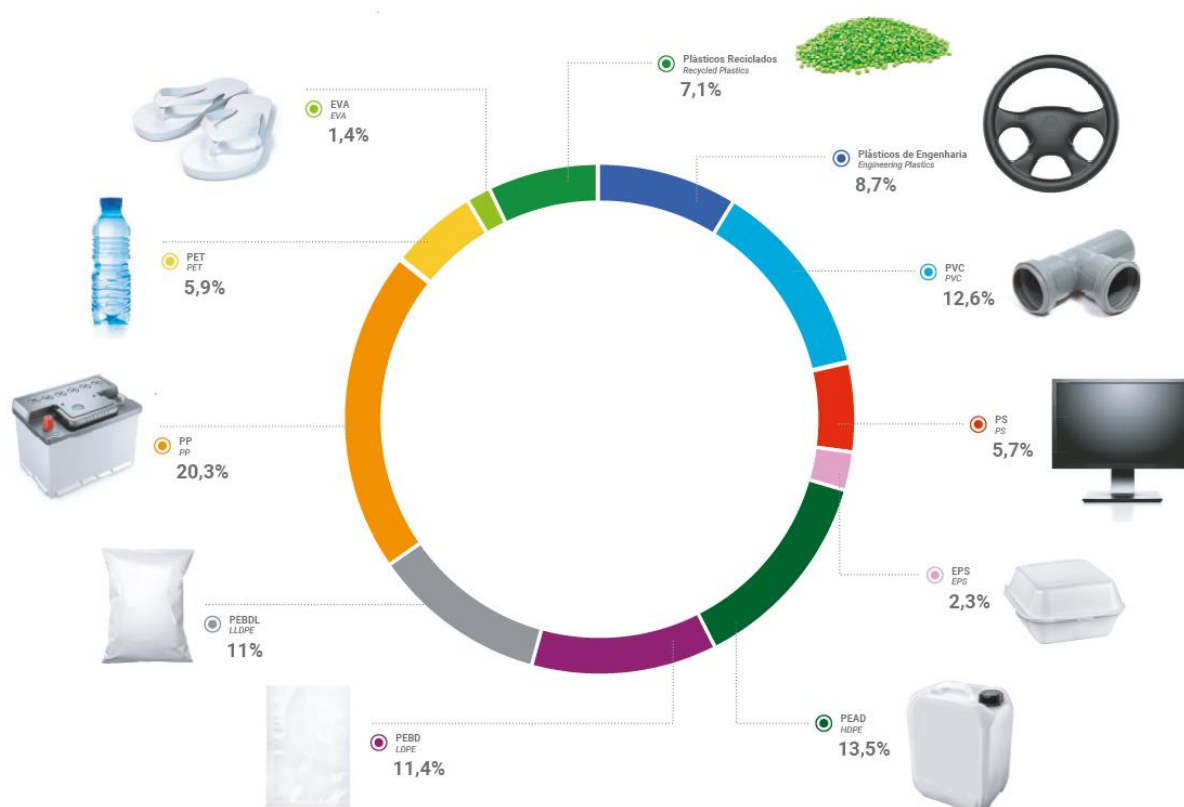


Figura 2: Consumo de resinas termoplástica no Brasil em 2017 (ABIPLAST, Perfil 2018)

Desde a descoberta de novos sistemas catalíticos, a partir da combinação de metalocenos com metilaluminoxano, catalisadores metalocênicos tem sido objetos de grande pesquisa e investigação, não só pela alta atividade, como também pela diversidade de novos materiais que podem ser conseguidos. Em particular polímeros com propriedades controladas, como massa molar e polidispersão (SCHEIRS, 2000).

Na literatura, estudos recentes mostram que a presença de metilaluminoxana (MAO) junto com complexos contendo Fe(II), com ligantes tipo 2,6-bis(imino)piridina, formam sistemas cataliticamente ativos para polimerização de etileno com alta taxa de atividade. Esses catalisadores tem se mostrado bastante eficazes, sendo facilmente preparados e estabilizados na forma de sólido azul (SMALL, 1998). Outra vantagem desses sistemas são o baixo custo e a facilidade com que podem ser adaptados, já que a inserção de diferentes grupos aris substituintes, como metil e isopropil, afeta a inserção de olefina, reações de transferência em cadeia e atividade catalítica (SCHMIDT, 2002).

Porém, a catálise homogênea, em algumas situações forma polímeros de baixa massa molar, sem controle da morfologia. Nesse caso, pode ser necessário utilizar uma matriz, como a sílica, para imobilizar o catalisador e obter melhores resultados (SEMIKOLENOVA, 2002). Neste sentido, o presente trabalho além de investigar a síntese e caracterização de ligantes e complexos que podem ser utilizados como sistemas catalíticos na polimerização, também tem como perspectiva sintetizar e caracterizar grafeno, a partir de grafite, com o intuito de utilizá-lo como matriz em catálise heterogênea, e comparar as propriedades dos diferentes polímeros obtidos.

O grafeno teve uma nanolâmina isolada com sucesso pela primeira vez em 2004, e desde então cresceu significativamente, já que se trata de um material novo e bastante promissor, com diversas aplicações, entre elas como suporte catalítico, tema pouco explorado na literatura até então. Uma das rotas para obtenção do grafeno é partir do grafite, que é um material de baixo custo. Mesmo tendo ótimas propriedades já investigadas, há aspectos negativos que devem ser contornados durante a sua utilização, como baixa processabilidade e perda de eficiência ao entrar em contato com outros materiais (FIM, 2012).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O principal objetivo desse trabalho foi sintetizar e caracterizar os compostos de formulação $[MCl_2(Ipy)]$, onde $M = Fe(II)$ ou $Co(II)$ e $Ipy = 2,6$ -bis-[1-(2,6-dimetilfenilimino)etil]piridina, que tem grande potencial de atuar em sistemas catalíticos para polimerização de etileno. Este pode atuar isoladamente ou combinado com o complexo $[M(cp)_2Cl_2]$, onde $M = Zr(IV)$ e $cp =$ anel ciclopentadienila, obtido comercialmente.

2.2 Objetivos Específicos

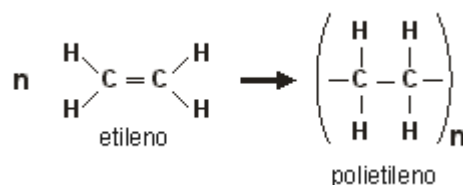
- Desenvolver e caracterizar compostos de coordenação com possível aplicação como sistemas catalíticos na polimerização de etileno.
- Averiguar se o comportamento catalítico dos sistemas isolados se mantém quando combinados.
- Desenvolver metodologias para a obtenção de grafeno reduzido, a partir de grafite, bem como caracterizá-los, para utilizar como suporte em sistemas heterogêneos.
- Comparar os resultados dos sistemas homogêneos com os sistemas suportados com grafeno reduzido.
- Verificar a performance dos sistemas dos isolados e combinados, suportados ou não, em relação à atividade catalítica.
- Investigar as propriedades dos polietilenos obtidos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Tipos de polietileno

Os polímeros são macromoléculas formados a partir de uma reação química, a polimerização, em que unidades básicas (meros) são ligadas repetidamente e regularmente ao longo da cadeia, dando origem a estrutura do polímero. O número, de vezes em que a unidade básica se repete determina o grau de polimerização e quanto maior for, maior será o peso molecular do polímero. Se houver apenas uma estrutura de repetição, é denominada de monômero, dando origem a um homopolímero, porém pode haver mais de uma estrutura de formação, geralmente, tem-se uma quantidade bem maior que as outras, que originam um copolímero (MANO, 1999).

No caso do polietileno, tem-se o etileno como monômero responsável por formar a cadeia, que é um hidrocarboneto olefínico, obtido através do *cracking* da nafta do petróleo, ou ainda da desidratação catalítica do álcool etílico, assim, o polietileno é classificado como uma resina poliolefínica (DANIELETTO, 1990). A reação química da polimerização está abaixo representada.



Esquema 1: Equação química que representa a polimerização do etileno

O polietileno é um polímero parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são acentuadamente dependentes da relação entre as fases amorfas e cristalinas da cadeia. Ao ser resfriado após a polimerização, o polietileno tende a se cristalizar, porém o processo de cristalização não se dá de maneira perfeita ou completa, formando cristais imperfeitos ou cristalitos. A parte cristalina apresenta maior densidade e é responsável pela resistência do material, enquanto a parte amorfa contribui para a elasticidade, maciez e flexibilidade. A cristalização dos polímeros é dificultada pelas ramificações, por isso, quanto menor o grau de

ramificação, maior a cristalinidade e por consequência maior a densidade, rigidez, resistência mecânica e térmica (DANIELETTO, 1990).

Outros fatores que contribuem para os diferentes tipos de polietileno são a massa molar e a polidispersão, afetando principalmente a viscosidade, resistência mecânica e processabilidade do polietileno. A variabilidade das condições empregadas no processo de polimerização como temperatura, pressão, presença de comonômeros e impurezas, além dos sistemas catalíticos quando empregados também são fatores determinantes nas características do polietileno. Assim, o polietileno pode ser classificado como ramificado ou linear, dependendo do grau de ramificação (DANIELETTO, 1990; COUTINHO, 2003).

O polietileno de alta densidade (PEAD), possui estrutura linear, pouco ramificada, com grau de cristalização entre 60 a 80% e densidade entre 0,945 a 0,944 g/cm³. O polietileno de baixa densidade (PEBD), possui estrutura linear ramificada, baixo grau de cristalização, entre 40 a 50%, densidade entre 0,915 a 0,935 g/cm³.

O processo de produção do PEBD ocorre utilizando pressões muito altas de 1000 a 3000 atm e temperaturas entre 100 e 300 °C. Já o processo para PEAD, ocorre em condições bem mais brandas, com pressões na faixa de 10 a 15 atm, ou até mesmo pressões atmosféricas e temperaturas entre 20 e 50 °C. A principal diferença para estas condições reacionais, está no sistema iniciador utilizado, peróxidos orgânicos são utilizados para o PEBD, sistemas catalíticos combinados como o catalisador de Ziegler-Natta (tri-*n*-butil-alumínio e tetracloreto de titânio), ou catalisador de Phillips (óxido de Crômio suportado em sílica ou alumina), são utilizados na produção do PEAD.

O polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) é produzido sob baixas pressões assim como o PEAD e possui estrutura menos ramificada que o PEBD, estando na mesma faixa de densidade, porém, com maior flexibilidade, resistência mecânica e a fadiga que este último. Na tabela 1 tem-se a comparação de algumas propriedades dos tipos de polietileno até aqui citados.

Tabela 1: Comparação entre algumas propriedades do PEAD, PEBD e PEBDL (COUTINHO, 2003).

Propriedade	PEBD	PELBD	PEAD
T _m (°C)	110	120- 130	>130
Densidade (g/cm ³)	0,92	0,92-0,94	0,94-0,97
Resistência à tração (MPa)	24	37	43

O polietileno de ultra alta massa molar (PEUAMM), é um derivado do PEAD, a partir do processo Ziegler-Natta modificado, tem como característica uma maior resistência mecânica e a abrasão e a temperaturas elevadas. Tem difícil processabilidade, pois tem fluidez próxima a zero, muito utilizado na produção de placas grossas e tubulações de grande diâmetro. Por fim, o polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD), se apresenta na forma de copolímero com 1-octeno como comonômero, com teores acima de 20%, foi desenvolvido com o intuito de se obter um material com menor densidade, sem perder a resistência. Possui densidade próxima de 0,865 g/cm³, possui alta resistência e flexibilidade a baixas temperaturas, muito utilizado na produção de filme para embalagens de líquidos (Dow Chemical, 2001). Na tabela 2 tem-se um resumo das principais propriedades.

Tabela 2: Condições de processo, iniciadores, estrutura e propriedades físicas dos principais tipos de polietileno.

Tipo de PE	Temperatura (°C)	Pressão (atm)	Iniciador	Cocatalisador	Mn	Estrutura das cadeias	Temperatura de fusão (°C)	Densidade (g/cm ³)
PEAD	20-80 ^a / <100 ^b	10-15 ^a / ~50 ^b	Ziegler-Natta, Phillips e Standard Oil	AlR _x ^a CO ^b	50.000-100.000	Altamente lineares; PE altamente cristalino	125-132 ^a 128-135 ^b	0,950-0,960 ^a 0,962-0,968 ^b
PEBD	100-300	1000-3000	Oxigênio do ar atmosférico e peróxidos orgânicos	-	50.000	Ramificadas; PE parcialmente cristalino	110-115	0,912-0,925
PEBDL	< 200	~1,5	Ziegler-Natta, Phillips e Metalocenos	AlR _x ^a MAO ^c	Variada	Ramificações curtas	120-135	0,926-0,940
PEUAMM	< 200	1-29	Ziegler-Natta	AlR _x ^a	3x10 ⁶ – 10x10 ⁶	Altamente lineares	~135	0,928-0,941
PEUBD	-	-	Metaloceno	MAO ^c	-	Altamente ramificadas, Baixa cristalinidade	Baixa	~0,865

a Referente a Ziegler-Natta ; b Referente a Phillips; c Referente a Metaloceno

3.2 A química do etileno

O etileno é o alceno (olefina) mais simples que existe, tem fórmula molecular C₂H₄, os orbitais atômicos dos átomos de carbono que o compõe estão hibridizados em sp², levando a um arranjo trigonal e planar e ângulos de ligação H-C-H de aproximadamente 120°. As moléculas de etileno são também aquirais, não apresentando centro estereogênico e assimetria em sua estrutura, à temperatura ambiente se encontra no estado gasoso.

A reatividade química das olefinas está baseada na química da ligação do tipo π que compõe a(s) ligação(ões) dupla(s) presente(s) nestas espécies. Adição e clivagem à dupla ligação, são alguns exemplos de reações que podem acontecer, neste sentido se destaca as reações de polimerização, como ocorre com o etileno (CLAYDEN, 2007). Na figura 3 é apresentada a representação da estrutura química do etileno, mostrando também dados de comprimento e ângulo de ligação.

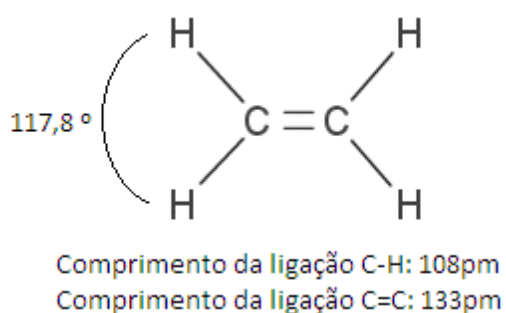


Figura 3: Estrutura do etileno, ângulos e comprimentos das ligações (CLAYDEN, 2007 - adaptado).

Como pode ser visto na figura 3, cada carbono se encontra ligado a dois átomos de hidrogênio, o que ocorre através da sobreposição de dois orbitais atômicos sp^2 de cada carbono com um orbital 1s de cada hidrogênio. Já os carbonos estão ligados entre si através de uma ligação dupla, composta por uma ligação σ , formada pela superposição frontal de dois orbitais sp^2 , e uma ligação π formada pela sobreposição lateral de dois orbitais 2p, não hibridizados. A análise de como ocorre a sobreposição destes orbitais 2p, que levam a formação da ligação π é necessária já que ela está diretamente envolvida no processo de polimerização.

Considerando a Teoria do Orbital Molecular (TOM), tem-se a formação de dois orbitais atômicos, um ligante e outro antiligante, referentes a sobreposição em fase e fora de fase, respectivamente. Os elétrons π do etileno correspondem ao HOMO, que é o orbital molecular ligante ocupado de mais alta energia, enquanto que o orbital π^* , corresponde ao LUMO, que é o orbital molecular antiligante desocupado de mais baixa energia (CLAYDEN, 2007). Na figura 4 está representado a formação dos orbitais moleculares citados acima.

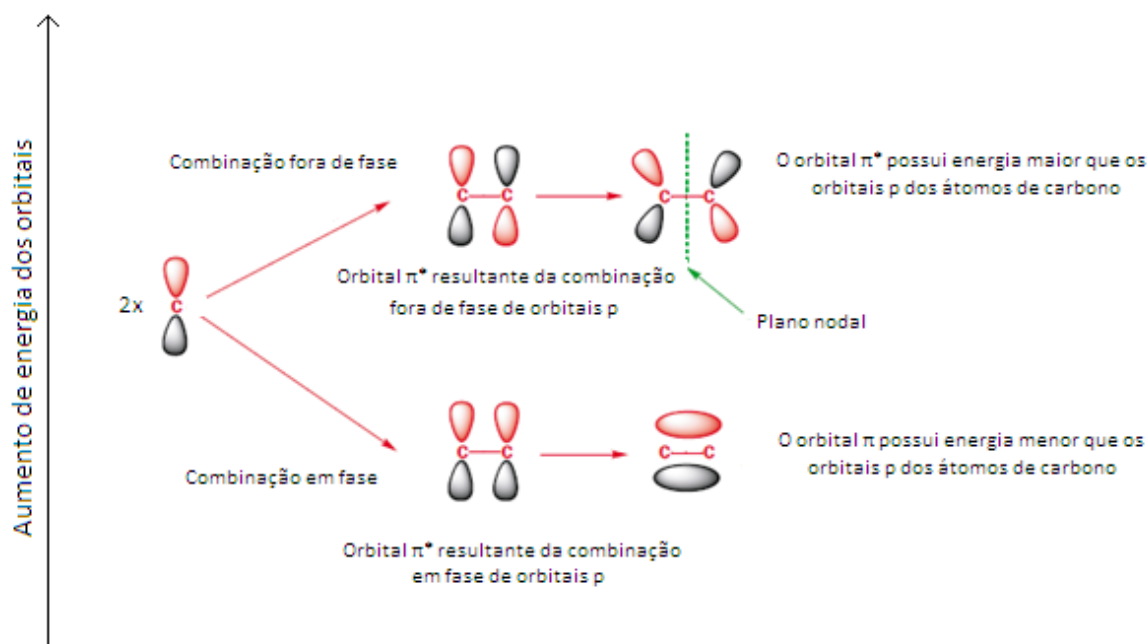


Figura 4: Superposição entre orbitais $2p$ dos carbonos e formação dos orbitais moleculares π e π^* do etileno (CLAYDEN, 2007).

É possível observar que o LUMO se encontra praticamente fora do eixo da ligação C-C, ao contrário do HOMO. A reação de polimerização do etileno não é cineticamente favorável à temperatura ambiente, nestas condições é necessário utilizar um catalisador ou iniciadores químicos para que possa ocorrer.

3.3 Etapas do processo de polimerização

Como definido anteriormente, polímero é uma macromolécula constituída de uma repetição de unidades básicas, monômeros, que são em grande parte oriundos da indústria petroquímica. A polimerização é a reação ou conjunto de reações que levam a formação deste produto e pode ser classificada de acordo com o tipo ou mecanismo de reação, velocidade de formação da cadeia e formação de subprodutos (MANO, 1999).

A principal classificação que se tem é quanto ao tipo de reação, que pode ser por policondensação ou poliadição. A policondensação é uma reação em etapas, onde não há distinção reacional entre o início da formação do polímero e o crescimento da macromolécula ou a interrupção deste crescimento. Os polímeros resultantes possuem heteroátomos em sua cadeia e não apenas átomos de carbono, a depender do tipo de monômero utilizado.

É possível formar ligações cruzadas durante a reação, possibilitando formar os termofixos tradicionais e também produtos mais sofisticados com funcionalidade bastante específica, a partir do tipo e número de meros utilizados.

A poliadição consiste na adição sucessiva dos monômeros, utilizando a insaturação para formar a cadeia polimérica que, em geral, é regularmente constituída por átomos de carbono ligados covalentemente. Considerando o mecanismo, a poliadição é uma reação em cadeia e assim apresenta três etapas distintas, bem definidas e com velocidades diferentes que são iniciação, terminação e propagação. Na poliadição as espécies que reagem possuem centros ativos que podem ser radicais, íons ou sítios de complexos de coordenação; estes sítios acarretam em um crescimento rápido e diferenciado da cadeia, não sendo formado subprodutos, o que pode acontecer na policondensação (MANO, 1999).

Importantes propriedades físicas e químicas podem ser ajustadas através do ajuste de cada etapa da reação, por exemplo, na iniciação a quantidade de iniciador, onde há o centro ativo, controla o número de macromoléculas em crescimento. Com isso deve ter uma relação inversamente proporcional à massa molar média do polímero obtido. Junto com a propagação, são etapas bastante exotérmicas, assim, é necessário um meio que possibilite a troca de calor, quando o monômero estiver dissolvido (DE PAOLI, 2008). A seguir são detalhadas as três etapas da poliadição.

3.3.1 Etapa de iniciação

Etapa inicial do processo de polimerização, é caracterizada pela formação das espécies químicas reativas a partir dos monômeros, é determinante na estereorregularidade da cadeia formada, fato que relacionando ao tipo de iniciador que é utilizado. A iniciação pode ser provocada por agentes físicos ou químicos, dentre os agentes físicos, destacam-se as radiações eletromagnéticas de baixa energia (ultravioleta e microndas) e de alta energia (raios γ e raios X) e corrente elétrica.

Dentre os agentes químicos os peróxidos e hidroperóxidos tem grande destaque, sendo muito utilizados, assim como azoderivados, ácidos de Lewis (AlCl_3 , FeBr_3 , TiCl_4), bases de Lewis (complexos sódio-naftaleno, reagentes de Grignard) e ainda os sistemas catalíticos, como o de Ziegler-Natta (TiCl_4 e AlEt_3) e o de Kaminsky (metil-aluminoxano e zirconoceno). No caso da poliadição, a iniciação química é mais

comum e as espécies iniciadoras formadas devem ter certa estabilidade térmica (MANO, 1999).

Na iniciação química através de radicais pela decomposição de peróxidos ocorre a cisão homolítica de uma ligação covalente na molécula do iniciador. A espécie ativa formada ataca imediatamente o monômero, gerando o radical que inicia a polimerização. Também pode ser feita via reações de oxirreduções, utilizando peróxidos a temperaturas mais baixas e agentes redutores como sais ferrosos e tiosulfato de potássio. Neste caso é minimizada a ocorrência de reações secundárias indesejáveis.

A iniciação iônica ocorre através da cisão heterolítica da ligação covalente do iniciador, promovida por cátions (catiônica) ou por ânions (aniônica), através de carbocátions ou de carbânions, que também atacam prontamente o monômero. Neste tipo de iniciação há vantagens como de ocorrer a baixas temperaturas e minimizar reações secundárias.

A iniciação catiônica é aplicada geralmente a monômeros contendo instauração entre átomos de carbono, onde os substituintes são doadores de densidade eletrônica. Os sistemas iniciadores consistem de catalisadores do tipo Friedel-Crafts e co-catalisadores como água e álcool e ocorrem a temperaturas muito baixas, já que podem se tornar reversíveis já a temperatura ambiente. A iniciação aniônica é utilizada com monômeros que contêm insaturações entre átomos de carbono, onde os substituintes são retiradores de densidade eletrônica. Os iniciadores mais comumente usados são reagentes organometálicos, metais alcalinos e o sistema sódio-naftaleno e tem uma utilização industrial limitada, como por exemplo, produção de borracha termoplástica (MANO 1999; ATKINS 2008).

Por fim os sistemas catalíticos de coordenação, que consistem em uma combinação de um reagente doador e um aceptor de elétrons e assim não há cisão de ligação no iniciador, pois o complexo atua diretamente sobre o monômero na iniciação. Esses sistemas de iniciação são muito específicos e eficientes, sendo muito utilizado na produção industrial de poliolefinas, como o polietileno e polipropileno.

São compostos por um catalisador, geralmente um halogeneto de metal de transição e um co-catalisador, comumente um composto organometálico de alumínio. Os principais sistemas catalíticos são o Ziegler-Natta e o de Kaminsky. A figura 5 apresenta alguns exemplos de etapas de iniciação por diferentes agentes.

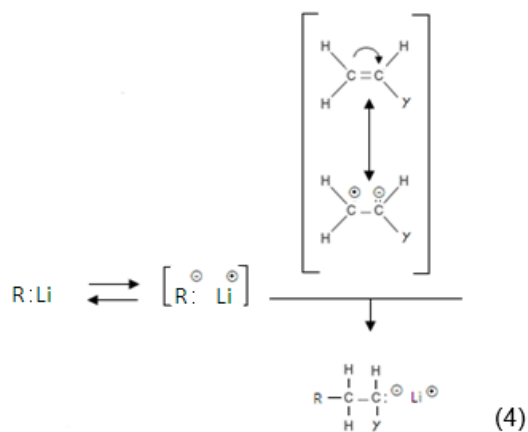
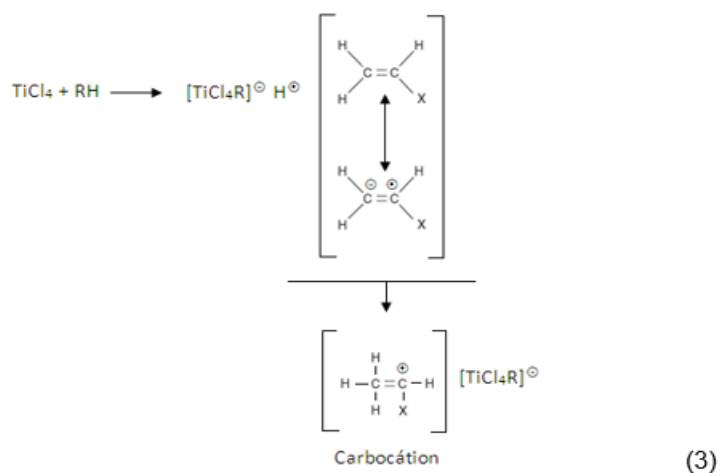
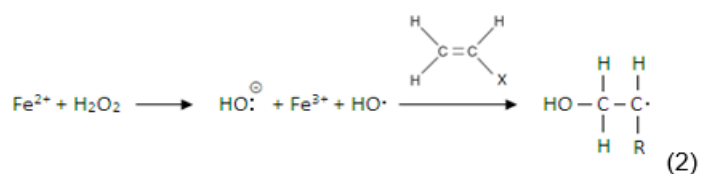
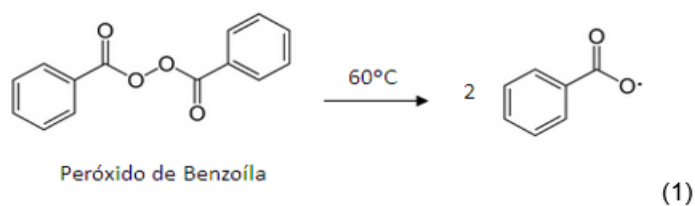


Figura 5: Exemplos de mecanismos de iniciação química via: radicais (1), oxirredução (2), catiônica (3) e aniônica (4) (MANO, 1999, adaptada).

Considerando a alta estabilidade do etileno no meio reacional, é necessário ativá-lo para que possa ocorrer a polimerização, isto é, torná-lo disponível para reagir. Isto ocorre enfraquecendo a dupla ligação C=C, pois quanto menor a densidade compartilhada no eixo internuclear da ligação, mais fraca será a ligação estabelecida. A retirada dessa densidade da ligação π pelo catalisador pode ocorrer de duas maneiras: por simples polarização ou polarização com retrodoação de densidade eletrônica.

No primeiro caso, referente ao sistema Ziegler-Natta, o centro metálico utilizado é o Ti(III), que é suficientemente forte para polarizar a nuvem π , deslocando-a para fora da região internuclear da ligação C=C. Ao mesmo tempo é fraco o suficiente para permitir que o polietileno depois de formado seja removido do catalisador, caso contrário ocorre o envenenamento do sítio ativo do catalisador.

No segundo caso referente aos catalisadores metallocênicos, o centro metálico também possui um alto poder polarizante, além disto, possuem densidade eletrônica em orbitais d, que pode ser retrodoada ao orbital π^* do etileno devido a um aumento na intensidade das repulsões eletrônicas no momento em que ocorre a distorção da nuvem π . Esta retrodoação contribui para uma menor atividade catalítica, já que de certa forma inibe a etapa seguinte de propagação, onde há o crescimento da cadeia. Esse fenômeno de retrodoação está ilustrado na figura 6. (ATKINS, 2008).

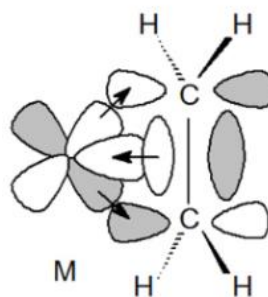


Figura 6: Retrodoação eletrônica pelo centro metálico ao orbital π^* do etileno.

3.3.2 Etapa de propagação

A etapa de propagação é considerada a etapa mais importante de uma polimerização, pois através dela ocorre o crescimento da cadeia, atingindo a massa molecular final bem como maior ou menor grau de regularidade espacial, a polidispersão. Ocorre de forma muito rápida, onde o centro ativo formado na fase de iniciação se adiciona a uma molécula do monômero, gerando um novo centro ativo na

cadeia, maior, que imediatamente se adiciona a outra molécula do monômero e assim sucessivamente, até ocorrer a terminação.

Na polimerização por via radicalar ou iônica, que não são estereoespecíficas, cada nova unidade de monômero vai se dispondo na extremidade da cadeia de crescimento, onde se localiza o centro ativo. Já na polimerização estereoespecífica, como a via sistema catalítico, cada nova unidade de monômero adicionada se interpõe entre a espécie com o centro ativo e a cadeia já formada, repetindo sempre essa condição. Caso haja um centro quiral no sítio ativo, independente da sua configuração inicial, ao se adicionar cada molécula do monômero, será repetida a mesma configuração, pois as moléculas sofrerão as mesmas influências (MANO, 1999). Nas figuras 7 e 8 seguem exemplos destas etapas do mecanismo.

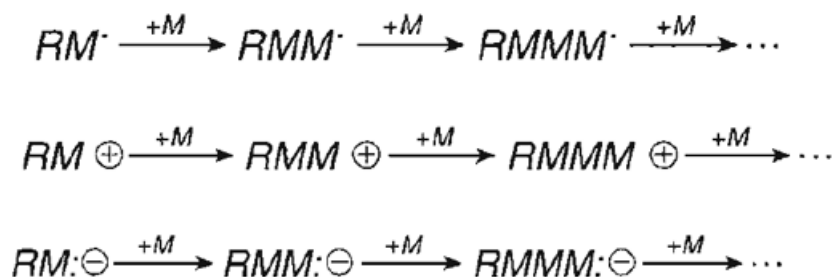


Figura 7: Mecanismos simplificados de propagação por vias radicalar, catiônica e aniônica.

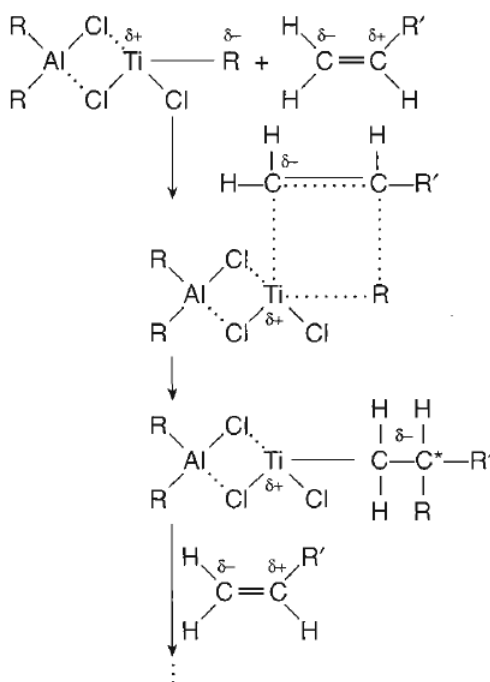


Figura 8: Mecanismo de propagação via sistema Ziegler-Natta.

3.3.3 Etapa de terminação

A terminação é a fase final do crescimento da cadeia polimérica, onde ocorre a desativação da cadeia propagante que contem o centro ativo, seja ele radical, íon ou complexo. Para que ocorra é necessário que haja reações com espécies químicas ativas ou inertes, ocasionando o término do crescimento da cadeia.

Há diferentes processos que levam à terminação, em que se destacam a combinação, onde dois centros ativos reagem, a transferência de cadeia, onde o centro ativo passa para uma molécula de polímero inativo, ou ainda a eliminação- β , onde ocorre a retirada de um átomo de hidrogênio do carbono- β pela molécula de etileno ativada e assim é formada uma dupla ligação entre os carbonos α e β e o etileno liberado na forma de etil (MANO, 1999).

3.4 Atividade catalítica

A atividade de um catalisador corresponde ao número de moléculas que reagem por unidade de tempo e por unidade de centro ativo. A atividade relativa pode ser expressa de diversas formas, tais como: tempo de contato ou massa de catalisador necessária para obtenção de determinada conversão, temperatura ótima para uma dada conversão, velocidade de reação, entre outras. Um catalisador muito ativo geralmente é pouco seletivo, ou seja, a atividade não tem relação direta com a seletividade, portanto, um catalisador pode favorecer diversos tipos de reações e gerar produtos indesejáveis (RANGEL, 2011).

A atividade dos catalisadores de polimerização é comumente expressa, no caso dos polietilenos, como $\text{KgPE} \cdot \text{mol}(\text{M})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, ou seja, kilogramas de PE por quantidade de espécies de sítios ativos (M) por hora, ou como $\text{g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}$, gramas de PE por mmol de sítios ativos por hora e por pressão de etileno. Estas unidades dependem da técnica de polimerização, pois o etileno pode ser trabalhado em solução ou em fase gasosa, respectivamente. Na tabela 3 segue a classificação relativa da atividade de um catalisador.

Tabela 3: Classificação relativa da atividade dos catalisadores (GIBSON, 2003, adaptada).

Atividade	(KgPE.mol(M) ⁻¹ .h ⁻¹)
Muito baixa	< 1
Baixa	1 - 100
Moderada	10 - 100
Alta	100 - 1000
Muito alta	> 1000

3.5 Sistemas catalíticos para a polimerização de etileno.

Até meados de 1950, toda a produção de polietileno era baseada na rota radicalar iniciada por peróxidos, entretanto, outras rotas baseadas no mecanismo de coordenação e utilizando catalisadores sólidos, começaram a ser utilizadas. Essas novas rotas eram conduzidas a pressões e temperaturas mais baixas, dando origem a polímeros de densidade mais alta, que tinham uma melhor aplicação à época e assim deu-se início ao desenvolvimento de diversos catalisadores diferentes para otimizar as reações de polimerização.

Em 1951 o processo desenvolvido pelo grupo *Standart Oil Indiana*, nos Estados Unidos, empregou óxido de molibdênio suportado em alumina para conduzir a polimerização. Em 1953, a BASF utilizou cloreto de alumínio com tetrafluoreto de titânio, porém os resultados obtidos não foram bons, devido a baixa atividade. Em 1954 Hogan e Banks (Phillips Petroleum Company) utilizaram óxido de cromo suportado em sílica, ou não. A descoberta feita por Karl Ziegler, a respeito da utilização de halogenetos de metais de transição e compostos orgânicos de alumínio, e o trabalho de Giulio Natta sobre a aplicação deste sistema catalítico para a síntese de poliolefinas estereorregulares, foram provavelmente as maiores contribuições para a área de catálise e química de polímeros dos últimos 50 anos (BRYDSON, 1999; ODIAN, 2004).

Catalisadores são espécies químicas ou radiações eletromagnéticas que alteram a velocidade de uma reação química, através do enfraquecimento de ligações químicas, diminuindo a energia necessária para que a reação ocorra. Entretanto, em reações de polimerização, frequentemente a espécie que é responsável pela atividade catalítica não

é a que foi adicionada no meio reacional. Neste caso tem-se a formação de uma espécie cataliticamente ativa, que na prática torna-se o catalisador da reação e a espécie química adicionada inicialmente torna-se um tipo de precursor ou pré-catalisador. Para formar a espécie cataliticamente ativa é necessário um cocatalisador, uma substância que não é cataliticamente ativa, mas que permite a fase ativa funcionar com sua capacidade máxima.

A polimerização do etileno via catalisadores, em alguns sistemas, é um processo heterogêneo no qual o catalisador é sólido e o etileno é um gás. A catálise heterogênea está relacionada com as propriedades químicas da superfície do catalisador e a ativação do catalisador ocorre devido a modificações nesta superfície. A superfície ativa pode ser formada por fratura de um cristal do sólido, o que envolve quebra de ligações entre átomos ou íons. Desse modo, cada espécie química da superfície fica com uma ou mais valências livres, dependendo das ligações químicas no interior do sólido e do ângulo de fratura (VIVEIROS, 2010).

Atualmente há quatro tipos básicos de catalisadores utilizados comercialmente para a polimerização de etileno, que são Phillips, Ziegler-Natta e os metallocênicos que podem ser de sítio único ou não. Os catalisadores de Phillips e Ziegler-Natta foram os grandes responsáveis por impulsionar a indústria de plásticos olefínicos, possibilitando produzir polímeros heterogêneos caracterizados pela larga distribuição de massa molar e de composição química, devido aos sítios múltiplos, levando a características microestruturais próprias (ASUA, 2007).

3.5.1 Catalisadores de Phillips

Descobertos na década de 50 por J.P. Hogan e R.L. Banks da Phillips Petroleum Company, tratam-se de compostos inorgânicos de cromo, como CrO_3 , e sais de cromo (III), suportados em sílica ou aluminossilicato ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 75 a 90% de sílica) com 0,5 a 5% em peso de óxido. A síntese do sistema catalítico ocorre em duas etapas, na primeira ocorre a impregnação do suporte particulado com uma solução aquosa de ácido crômico ou solução de um sal de cromo, seguida da evaporação do solvente em altas temperaturas. Na segunda etapa há a ativação do catalisador seco através de calcinação a 500-850 °C, onde é removida água residual, grupos hidroxilas e outros precursores, garantindo que o cromo esteja hexavalente, na forma de íon cromato ligado à superfície (THEOPOLD, 1997).

Historicamente, foi o primeiro método comercial para a polimerização de etileno, sendo muito eficiente na polimerização de olefinas, utilizados principalmente na produção de PEAD, e já foram responsáveis por aproximadamente um terço de todos os polietilenos produzidos até 1997, em grande parte por não necessitarem de um cocatalisador. Apesar do grande interesse acadêmico e industrial, se conhece muito pouco sobre os aspectos mecanísticos e os centros ativos deste tipo de catalisador, devido a inexistência de modelos homogêneos (THEOPOLD, 1997).

Uma hipótese é de que a ativação das espécies provavelmente resulta na reação de grupos hidroxilas presentes na superfície do suporte com CrO_3 , para formar espécies cromato e dicromato. A iniciação envolve a formação de ligações carbono-crômio com os sítios ativos e é acelerada pelo tratamento térmico do catalisador em atmosfera redutora de CO , H_2 , hidreto metálico, ou pelo tratamento com AlR_3 ou Al(OR)_3 (ODIAN, 2004; KISSIN, 2008). Na figura 9 está representado esse processo.

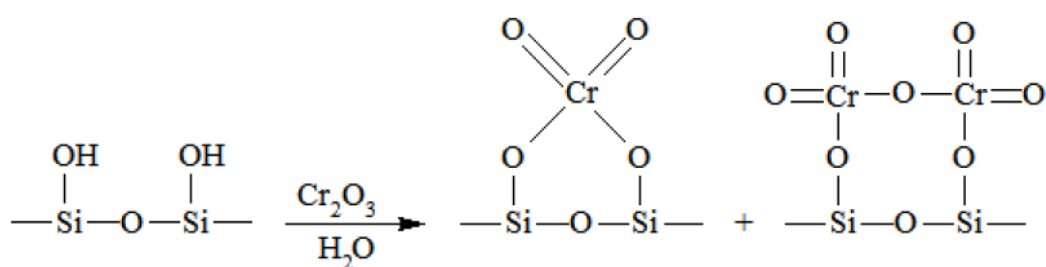


Figura 9: Diagrama esquemático da ativação do catalisador de Phillips (ODIAN, 2004, com modificação).

Outros catalisadores a base de cromo foram desenvolvidos, como por exemplo o da Union Carbide, um cromoceno de Cr(III) coordenativamente insaturado impregnado em sílica dehidroxilada ($\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cr/SiO}_2$) e o da Unipol ($(\phi_3\text{SiO})_2\text{CrO}_2/\text{SiO}_2$). Esses tipos representam os primeiros catalisadores a base de cromo para polimerização de etileno bem caracterizados, e a sua química pode estar relacionada com a dos catalisadores Phillips. Estes diferentes sistemas levam a polietilenos com diferentes distribuições de massa molar, o que influencia propriedades como viscosidade, elasticidade e resistência ao impacto (THEOPOLD, 1997; GASPAR, 2002).

3.5.2 Catalisadores de Ziegler-Natta

Os chamados catalisadores de Ziegler-Natta foram desenvolvidos na década de 1950, juntamente com os catalisadores de Phillips e levam esse nome em homenagem à dupla de pesquisadores que os desenvolveu, fato que rendeu a eles o prêmio nobel de química de 1963 (HUANG, 1995).

Em 1953 o professor alemão Karl Ziegler, em conjunto com seus colaboradores do Instituto Max Planck, sintetizou o polietileno à baixa pressão. Ziegler e seu grupo descobriram que a combinação de certos compostos de metal de transição, juntamente com compostos organometálicos, principalmente tetracloreto de titânio (TiCl_4) com trietilalumínio substituído ($\text{AlEt}_n\text{Cl}_{3-n}$), catalisavam a polimerização de etileno sob condições de temperatura e pressão bem mais brandas que os processos existentes até o momento (ZIEGLER, 1959; MOORE 1996). O polietileno de alta densidade (PEAD) foi obtido, sendo mais denso, rígido e resistente ao calor, comparado ao de baixa densidade que era sintetizado pela Imperial Industries Chemistry a época. As diferentes propriedades foram atribuídas a linearidade das moléculas ou falta de ramificações, que conferiam uma maior cristalinidade (MANO, 1999).

Um ano depois, em 1954, o pesquisador italiano Giulio Natta do Instituto de pesquisas de Milão investigou o comportamento do catalisador descoberto por Ziegler na forma reduzida ($\text{TiCl}_3/\text{AlEtCl}_2$) na polimerização de propeno e α -olefinas superiores, sendo obtido um produto com uma fração amorfa e outra cristalina. O polímero sintetizado apresentava maior cristalinidade que aquele obtido com TiCl_4 e Natta conseguiu identificar três tipos de estereorregularidades (taticidade), denominadas de isotática, sindiotática e atática (CHACON, 1992).

De uma maneira geral, os catalisadores Ziegler-Natta são complexos formados através da reação entre compostos de metais de transição dos grupos 4 a 10 da tabela periódica, como alcóxidos, haletos, alquilas ou arilas metálicas, e compostos aquilmetálicos ou alquilhaletos dos grupos 1 e 13 como cocatalisadores. Embora estes cocatalisadores sejam utilizados, poucos são realmente efetivos. Compostos alquilalumínios tais como AlEt_3 , Al-i-Bu_3 , AlEt_2Cl , AlEtCl_2 e AlEt_2OR são mais utilizados por suas maiores eficiências relativas. Os metais de transição mais utilizados nesses catalisadores são titânio, vanádio, cromo, e em casos especiais molibdênio, cobalto, ródio e níquel (HUANG, 1995).

O sistema catalítico Ziegler-Natta de grande importância comercial se trata do $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$. O tricloreto de titânio é formado de octaedros de TiCl_6 que compartilham átomos de cloro com outros octaedros e o radical livre formado nessa reação, que substitui um cloreto do tetracloreto de titânio gera a espécie cataliticamente ativa, na qual contém o Ti(III). O mecanismo é representado no esquema 2.



Esquema 2: Reação entre pré-catalisador e cocatalisador para gerar radical etil.

O Ti(III) possui um elétron de valência e se encontra rodeado por íons cloreto, os quais são mais eletronegativos se comparado ao Ti(III). Desta forma, o centro de carga positiva do titânio é suficientemente alto para polarizar a nuvem de elétrons π do etileno, e portanto diminuir, a densidade eletrônica na dupla ligação entre os dois átomos de carbono, enfraquecendo a ligação, deixando a molécula de etileno “ativada”, propícia para reagir (SOGA, 1997).

O mecanismo detalhado do processo de polimerização utilizando catalisadores de Ziegler-Natta ainda não está completamente elucidado, sendo feitas diferentes propostas para tal. Dentre estas, uma das mais aceitas é o de Cossee-Arman ou monometálico é um dos mais aceitos. Na proposta, após a espécie cataliticamente ativa (TiCl_3Et) ter sido formada pela reação entre TiCl_4 e AlEt_3 , uma molécula de etileno coordena-se ao Ti(III). A inserção da molécula do etileno ocorre na ligação entre o íon titânio e o átomo de carbono, levando à formação de uma molécula maior e tornando o sítio do titânio novamente ativo para que novas moléculas de etileno possam se coordenar e posteriormente promover o crescimento da cadeia do polietileno (OLIVEIRA, 2012). Nas figuras 10 e 11, tem-se a representação desse mecanismo.

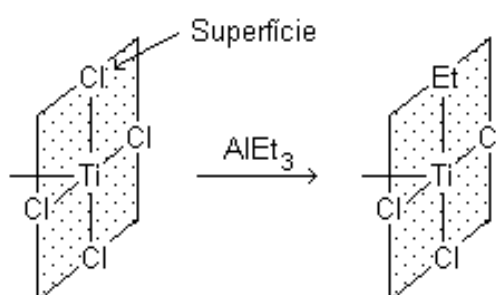


Figura 10: Substituição de um átomo de cloro por um radical etil.

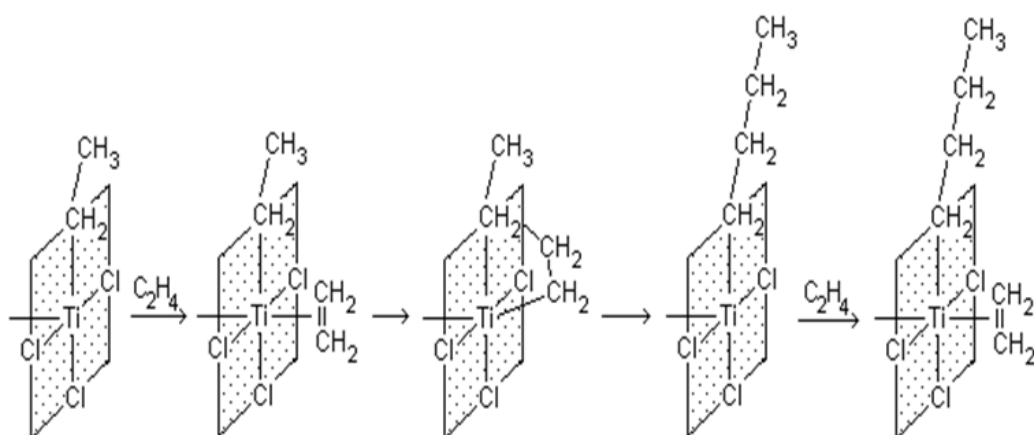


Figura 11: Propagação na polimerização do etileno via catálise Ziegler-Natta

A alquilação do tetracloreto de titânio é necessária para tornar o centro metálico menos duro, como os grupos alquila são doadores de densidade eletrônica, a substituição de um cloreto (mais eletronegativo) por um grupo etil, diminui a deficiência eletrônica do centro metálico tornando-o menos duro. O reflexo é uma força de ligação suficientemente fraca entre a cadeia polimérica e o centro metálico, permitindo assim a liberação do polímero.

O catalisador não permite formação de ramificações porque o etileno é ativado por interação com o titânio, que é o centro ativo, e o crescimento da cadeia ocorre por inserção da molécula de eteno ativada na ligação entre o íon de titânio e o átomo de carbono da cadeia polimérica em crescimento. Deste modo, cada cadeia se forma a partir de um único centro ativo e, durante o processo de crescimento, não são formados outros centros ativos para permitir a formação de ramificações.

Na história do desenvolvimento dos catalisadores de Ziegler-Natta, são identificadas cinco gerações diferentes, podendo esse número variar um pouco de acordo com o autor. Nos 30 anos subsequentes à comercialização das primeiras poliolefinas, três gerações iniciais foram concebidas, tendo um destaque especial para a utilização de doadores de elétrons. Verificou-se que a adição de um terceiro componente doador de elétrons, uma base de Lewis, além do catalisador e cocatalisador, impacta no comportamento da polimerização e nas propriedades do polímero.

O ácido de Lewis que é adicionado na preparação da espécie cataliticamente ativa é chamado de doador interno, enquanto que a base de Lewis adicionada no processo de polimerização é chamada de doador externo. As bases de Lewis são compostos orgânicos como aminas, estéres, cetonas que reduzem a reatividade dos sítios com menor estereosseletividade, aumentando a estereoespecificidade do catalisador. As bases de Lewis também transformam os sítios atáticos remanescentes em centros altamente isoespecíficos, contribuindo com o aumento da isotaticidade do polímero formado (VEN,1990; CERRUTI, 1999; FISCHER, 2004).

A primeira geração, que surgiu em 1957, foi responsável pelos primeiros catalisadores de Ziegler-Natta em escala comercial, fruto do trabalho de extensão de Natta para α -olefinas. Baseados em $TiCl_3$ e $AlEt_2Cl$, caracterizava-se pela baixa atividade catalítica, assim era necessário utilizar uma maior quantidade de catalisador, gerando um produto contaminado com metais e frações atáticas, sendo necessário passar por um processo de purificação ao final da reação. O $TiCl_3$ era preparado a partir da redução do $TiCl_4$, sob altas temperaturas, dando origem as formas estereoespecíficas α , β , γ e δ , sendo que apenas β não apresentava estereosseletividade, por ser linear. As formas α e γ apresentavam menor atividade catalítica e δ a maior atividade, sendo responsável pela maior produção de poliolefinas isotáticas. Em 1964 as bases de Lewis começaram a ser utilizadas neste processo, aumentando o índice de isotaticidade e atividade catalítica (SEYMOR, 1986; ODIAN, 2004).

Em 1973 surgiu a segunda geração, com o uso de dialquil-etéres durante a produção do $TiCl_3$. Com essas bases de Lewis foi possível modular a atividade catalítica, estereoespecificidade, maior controle da massa molar e da taticidade, promovendo melhorias no processo. Além disso, era utilizado excesso de $TiCl_4$ para catalisar a transformação da forma β nas formas γ e δ a baixas temperaturas, originando cristais menores e mais ativos do catalisador. Essas modificações aumentaram a isotaticidade para 95% e reduziram o nível de resíduos catalíticos (VEN, 1990; ODIAN, 2004; ASUA, 2007).

A terceira geração, em 1980, caracterizou-se pela utilização de suportes ($MgCl_2$, SiO_2 , Al_2O_3), para fixar o composto principal contendo o metal de transição. Doadores internos de elétrons de vários tipos também foram incorporados ao suporte e usados em conjunto com o cocatalisador, como agente de controle de seletividade.

Esses catalisadores suportados apresentam atividade e esterespecificidades altas, eliminando etapas de desativação do catalisador e separação das frações atáticas. Dentre estes sistemas é possível destacar a utilização de $MgCl_2$ como suporte e alquilfilato como doador interno, obtendo-se 97 a 99% de isotaticidade e alta atividade, levando a um avanço considerável no controle da morfologia (VEN,1990; KISSIN, 2008).

Na quarta geração, 1991, continuou-se a utilização de suporte e doadores internos na polimerização, agora com maior diversidade de compostos e combinações, fato que levou a divergências na classificação. Complexos metalocênicos utilizando sílica como suporte e MAO como cocatalisador, foram bastante utilizados, pois aumentam consideravelmente a atividade e a estereoespecificidade das cadeias poliméricas. Muitos doadores internos foram utilizados como 1,3-diona, isocianato, 1,3-diéter, éster malônico, 1,5-diol, além de complexos binários. Os doadores externos em conjunto com cocatalisadores do tipo AlR_3 , são usualmente silanos, piperidinas e acetais. As propriedades dos catalisadores diferem muito, dependendo do tipo de doador utilizado (CERRUTI, 1999; KISSIN, 2008).

Os catalisadores da quinta geração eram inicialmente caracterizados por não necessitarem da utilização de doadores de elétrons externos, utilizando apenas compostos do tipo AlR_3 como cocatalisador, sendo suficiente para que a reação ocorresse. Contudo na polimerização do propeno com o sistema 9,9-bis(metóxi-metil)fluoreno/ $AlEt_3$, a fração cristalina foi aumentada de 96% para 99% com a utilização de um silano típico da quarta geração. Desta forma surge assim um impasse sobre uma possível sexta geração, que não utilizaria um doador externo, como atribuído a esta quinta geração, incluindo os catalisadores metalocênicos (REGINATO, 2001; VITALE, 2006). Na tabela 4 é apresentado um resumo das características de cada geração.

Tabela 4: Resumo das características das diferentes gerações de catalisadores Ziegler-Natta para produção de polipropileno (REGINATO, 2001, adaptada).

Geração	Composição	Produtividade ^a (Kg PP/ g _{cat})	Isotaticidade (%)	Controle morfológico
Primeira	$\delta\text{TiCl}_3, 0,33\text{AlCl}_3 + \text{DEAC}$	0,8 - 1,2	90 - 94	Impossível ^b
Segunda	$\delta\text{TiCl}_3 + \text{DEAC}$	3 - 5 (10 - 15)	94 - 97	Possível
Terceira	$\text{TiCl}_4/\text{Éster}/\text{MgCl}_2 + \text{AlR}_3/\text{Éster}$	5 - 10 (15 - 30)	90 - 95	Possível
Quarta	$\text{TiCl}_4/\text{Diéster}/\text{MgCl}_2 + \text{TEA}/\text{Silano}$	10 - 25 (30 - 60) 25 - 35 (70 -	95 - 99	Possível
Quinta	$\text{TiCl}_4/\text{Diéster}/\text{MgCl}_2 + \text{TEA}$	120)	95 - 99	Possível
Sexta	Zirconoceno + MAO	5 - 9.10 ³	90 - 99	Possível

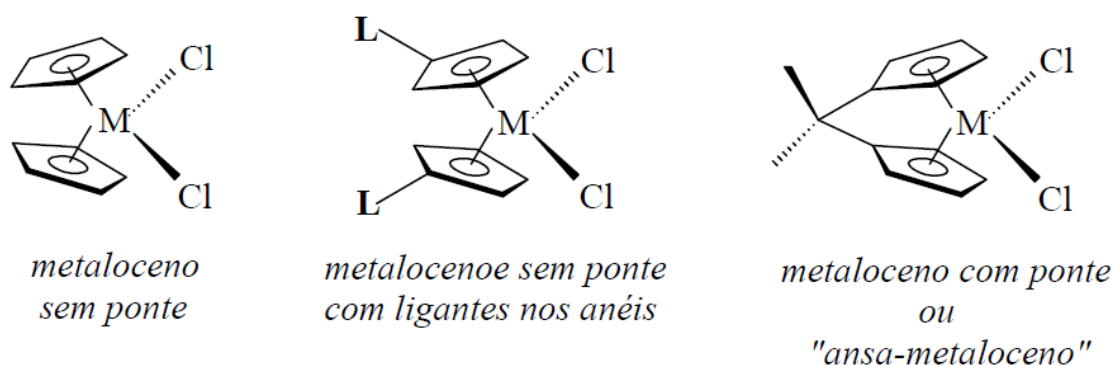
^a Polimerização *slurry* em hexano, 0,7Mpa de monômero, tempo de 4 horas.

^b Possível com um cocatalisador alquilalumínio

Os catalisadores Ziegler-Natta são altamente sensíveis à presença de oxigênio, umidade e um grande número de compostos químicos. Desta forma, requisitos muito rigorosos de pureza dos reagentes e o máximo de cuidado nas manipulações são obrigatórios para alcançar reprodutibilidade experimental e confiabilidade.

3.5.3 Catalisadores metallocênicos

Os compostos metallocênicos são compostos organometálicos, que contém em sua constituição um metal de transição dos grupos 4 a 8, principalmente aos do grupo 4 (háfno, zircônio, titânio), ligado a dois ligantes aromáticos, que podem ser os anéis ciclopentadienila (Cp), indenila (Ind), fluorenila (Flu). Estes substituintes são ânions e estão coordenados de forma coplanar ao centro metálico, com igual força e distância de ligação, em uma estrutura conhecida como “sanduíche”. Podem apresentar ligantes substituintes ou a presença de pontes ligando estes anéis, sendo denominados de ansa-metalocenos (KRENTSEL, 1997; MARQUES, 1998). O esquema 3 apresenta alguns exemplos de estruturas de metalocenos.



Esquema 3: Alguns exemplos de estruturas de metallocenos (SILVEIRA, 2008).

As ligações estabelecidas entre o centro metálico e o ligante são do tipo sigma, com um par de elétrons compartilhado por todos os átomos de carbono (η^5) doado ao íon metálico, o qual utiliza orbitais d vazios. A figura 12 apresenta alguns exemplos de ligantes organometálicos.

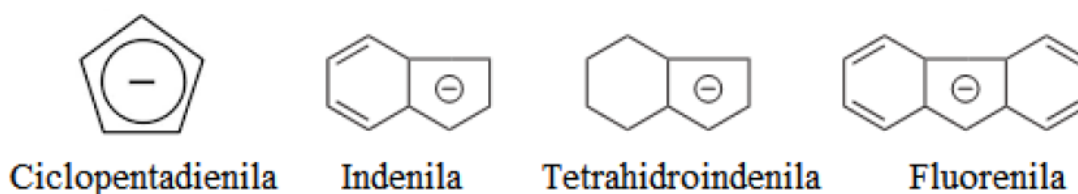
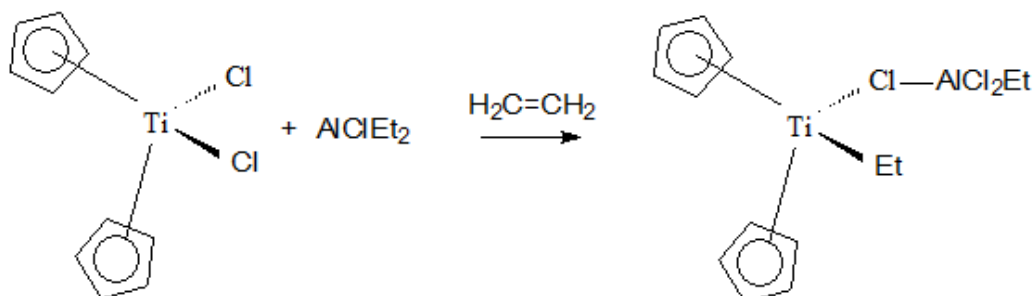


Figura 12: Ligantes organometálicos usualmente empregados em catalisadores metalocênicos (ODIAN, 2004).

Os polímeros produzidos utilizando estes catalisadores, começaram a ser comercializados no início da década de 90, dando origem a polímeros que variam de materiais elastoméricos a cristalinos, usados em diversas aplicações. Possuem muitas vantagens em relação aos polímeros obtidos pelos catalisadores Ziegler-Natta e Philips, mais convencionais, como maior resistência ao impacto, à fratura, à punctura, melhor transparência em filmes e melhores características no estado fundido, que leva a uma melhor processabilidade (KRENTSEL, 1997).

No início dos estudos com catalisadores metalocênicos, ao fim da década de 50, eles não eram atriam interesse comercial, devido aos baixos rendimentos que eram obtidos, pois à época não se sabia da necessidade de utilizar um cocatalisador.

Desta forma os metallocenos passaram a ser utilizados em estudos para descrever mecanismos de reação de sistemas Ziegler-Natta, como pode ser visto no esquema 4.



Esquema 4: Sistema metalloceno/alquilalumínio usado no estudo do mecanismo de polimerização Ziegler-Natta.

Para que pudessem se tornar industrialmente atraentes, era necessário a utilização de um cocatalisador, o que passou a ocorrer alguns anos depois. Durante a década de 60 foram muito estudadas as reações entre compostos organo-alumínio e água, onde foi introduzido o uso de aluminóxanos na polimerização de óxido de propeno, epóxidos substituídos, acetaldeídos e outros. Entre 1973 e 1975, ficou evidenciado para diversos grupos de pesquisa que a presença de AlEtCl₂ e Al(CH₃)₂Cl, com adição de pequena quantidade de água ao meio acelerou a velocidade de reações de polimerização. Desta forma, em 1980, o metilaluminóxano (MAO), de fórmula (Al(CH₃)_x(O)_y)_n, foi isolado com o intuito de ser utilizado em reações de polimerização de α -olefinas, afim de aumentar a atividade catalítica (DYACHKOVSKII, 1967).

A composição e estrutura do aluminóxano, além da sua atuação como cocatalisador ainda não foram totalmente elucidadas. Sabe-se que uma primeira função do MAO além de formar a espécie cataliticamente ativa, que é um complexo catiônico, seria neutralizar a ação de contaminantes como oxigênio e umidade (KAMINSKY, 1988). Na figura 13 tem-se algumas propostas de estrutura para o MAO.

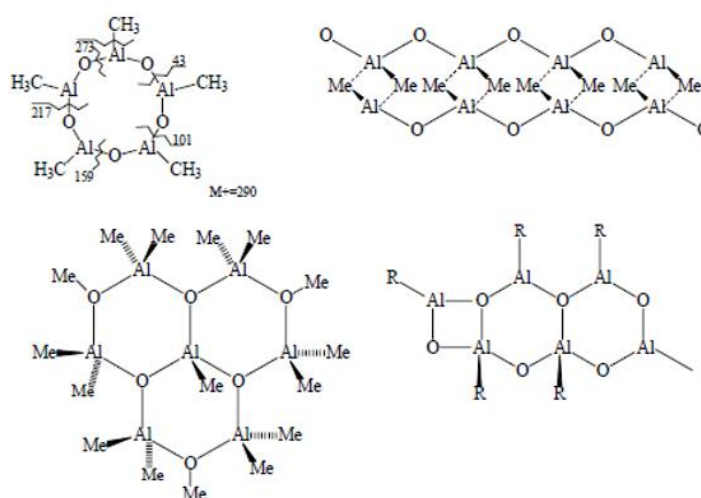


Figura 13: Algumas propostas para a estrutura do MAO (PÉDEUTOUR, 2012, adaptada).

Alguns pesquisadores sugeriram que a interação do MAO com o metalloceno levasse à alquilação do metalloceno, levando a forma ativa para a polimerização. Os primeiros indícios destas interações foram obtidos através espectroscopia de infravermelho, onde se observou a alteração nos estiramentos característicos das ligações Al-O e Al-C e também com ressonância magnética nuclear de H^1 , que sugeriu que Cp_2ZrCl_2 é monoalquilado pelo CH_3Al do MAO, formando um complexo catiônico (CAM, 1992).

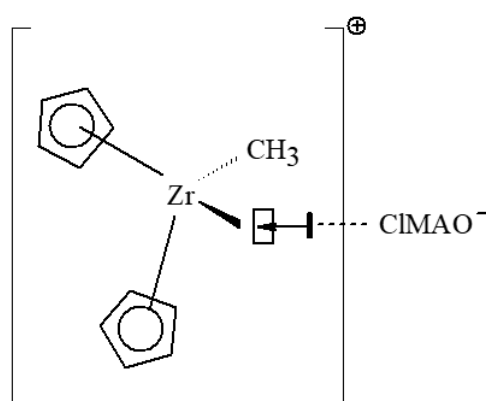


Figura 14: Proposta para a estrutura da espécie ativa na polimerização de α -olefinas.

Embora a estrutura do sítio ativo até hoje não se encontre totalmente elucidada, algumas propostas foram sugeridas, como por exemplo, de que o MAO atua como uma base de Lewis podendo coordenar o Zr através dos átomos de oxigênio, conforme mostrado na figura 15 (ZUREK, 2004).

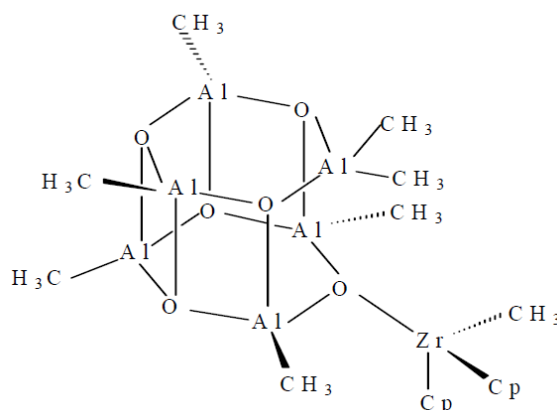


Figura 15: Proposta de coordenação do metaloceno com o MAO (ZUREK, 2004).

O tipo de metal e o tipo de ligantes neste sistema determinam a estabilidade, atividade e seletividade do catalisador resultante, sendo os ligantes também responsáveis por propriedades eletrônicas e estéricas em torno do metal. Estas propriedades têm enorme efeito sobre as propriedades dos polímeros resultantes. Dentre os metalocenos que apresetam maiores atividades, estão aqueles formados por metais do grupo 4, sendo o zirconoceno o principal destaque. A depender das condições reacionais o titânioceno, pode se tornar mais reativo que o zirconoceno, já o hafnoceno exibe baixa atividade devido a sua baixa cinética de coordenação e inserção da olefina, no entanto, devido à ligação Hf-C ser mais estável, hafnocenos geram polímeros de maior peso molecular (RESCONI, 2000).

Utilizando ^{14}CO como rádio-marcador, foi possível mostrar que na relação Al/Zr em torno de 1000, todas os íons Zr presentes formaram centros ativos, indicando que esta seria a relação que leva a atingir a máxima atividade possível. Em baixas concentrações de MAO, a atividade catalítica dos sistemas metalocenos é baixa por não haver MAO suficiente para estabilizar os centros metálicos (CHIEN, 1989).

Também foi observado que o aumento da concentração de Zr diminuía a atividade catalítica, provavelmente pela existência de um mecanismo de desativação bimolecular (BUESCHGES, 1988).

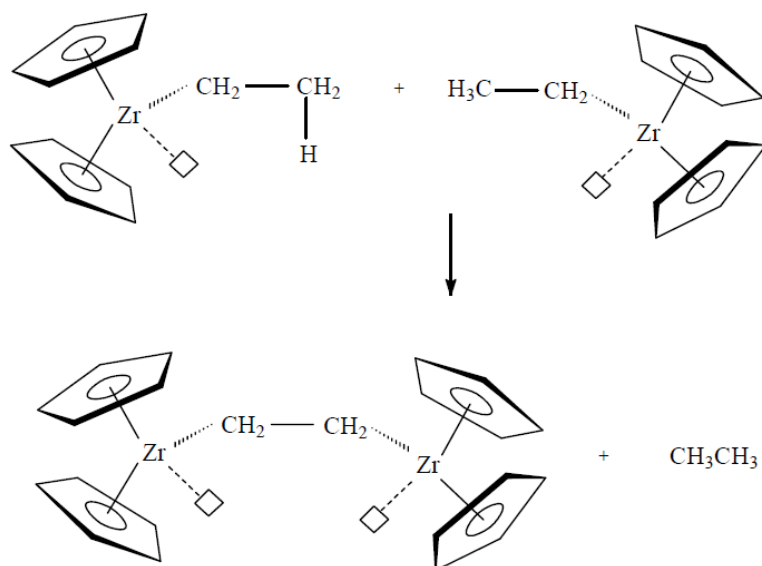


Figura 16: Proposta de desativação bimolecular homogênea de metallocenos (BUESCHGES, 1988).

Desta forma, além de formar a espécie cataliticamente ativa, o MAO estabiliza o centro metálico contra uma possível desativação bimolecular, pois o excesso de MAO ajuda a isolar as moléculas de metalloceno uma das outras (CHIEN, 1989).

Pode-se avaliar a dependência do centro metálico na polimerização de α -olefinas, tomando como base resultados empíricos (tabela 5) apresentados de formulação representada na figura 17 para os diferentes centros metálicos Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV) (OLIVEIRA, 2012).

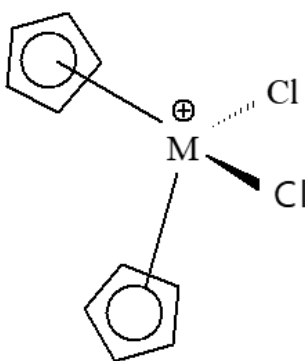


Figura 17: Estrutura do metalloceno $[MCl_2(Cp)_2]$

Tabela 5: Atividade catalítica dos metalecenos $[MCl_2(cp)_2]$ (M=Ti, Zr e Hf) na polimerização de etileno (OLIVEIRA, 2012).

Catalisador	Atividade (Kg PE mol ⁻¹ (M) h ⁻¹)	Massa Molar (M_m) (kg mol ⁻¹)
$[ZrCl_2(cp)_2]$	5750	290
$[TiCl_2(cp)_2]$	1600	137
$[HfCl_2(cp)_2]$	189	495

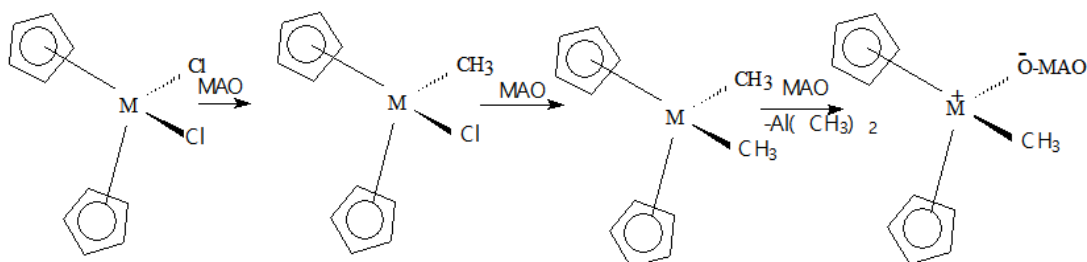
$[M] = 10^{-5}$ mol L⁻¹. $[Al/M]=1000$. T= 60°C p=1 atm. Solvente: tolueno

Os dados mostrados da tabela 5 indicam que a atividade catalítica na reação de polimerização de etileno segue a sequência $[HfCl_2(cp)_2] < [TiCl_2(cp)_2] < [ZrCl_2(cp)_2]$. Tem-se que o sistema $[HfCl_2(cp)_2]$ tem a menor atividade em consequência do fato do Hf apresentar uma maior razão carga nuclear/distância se comparada ao Ti e Zr, assim é classificado com um ácido menos duro, o que resulta em uma ligação Hf-olefina menos fraca. Desta forma, a ligação Ti(IV)-olefina é a mais fraca o que deveria resultar uma maior atividade. É importante destacar que no processo se forma a espécie cataliticamente ativa, cujo tempo de vida da mesma interfere no desempenho catalítico, é menor para o complexo catiônico com Ti(IV), segundo alguns estudos. Assim a maior atividade catalítica do zirconoceno $[ZrCl_2(cp)_2]$ em relação aos outros, pode ser justificada por um balanço energético, levando em conta a contribuição da influência dos fatores cinéticos e termodinâmicos do processo (SILVEIRA, 2008).

A tabela 5 também mostra que o hafnoceno $[HfCl_2(cp)_2]$ produz polímeros de massa molar (M_m) mais alta, o que é reflexo também da força da ligação Hf-olefina se comparada ao Zr e Ti. Isso leva à produção de polímeros de menor M, como no titanoceno.

Alta atividade não é importante apenas em razão da produtividade industrial, mas também porque significa menor quantidade de metal por quilograma de polímero produzido, portanto, maior facilidade na sua remoção e minimização do efeito de metal residual sobre as propriedades do polímero. Há também desvantagens, as atividades dos metalecenos para polimerização de olefinas são altamente dependentes da razão molar $[Al/M]$, exigindo grande excesso de MAO, levando a um aumento da quantidade de alumínio incorporado ao polímero (SILVEIRA, 2008).

Na literatura são propostos vários mecanismos para a formação do centro ativo, propagação da cadeia polimérica, transferência de cadeia e desativação do centro ativo em catalisadores de polimerização. Todos envolvem a interação com o cocatalisador e a formação de uma espécie catiônica. No esquema 5 é apresentado uma proposta deste mecanismo.

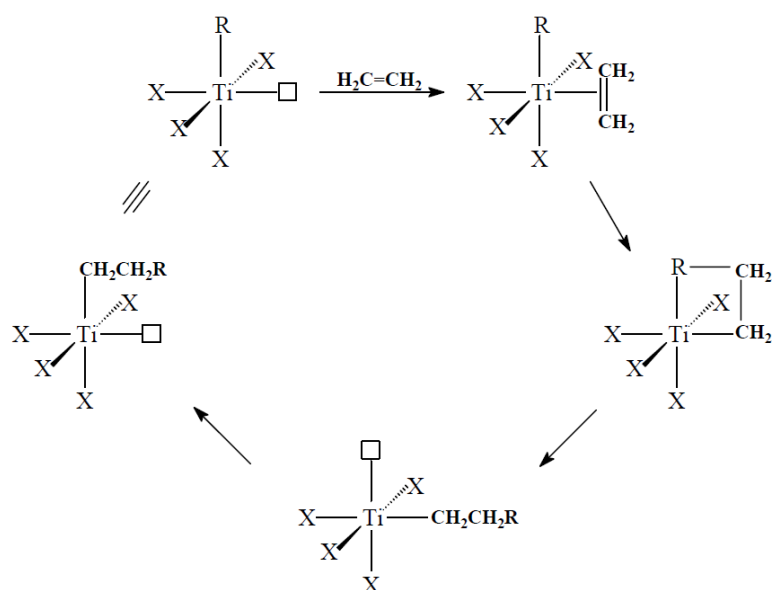


Esquema 5: Proposta de formação do centro ativo na reação entre MAO e metaloceno.

A primeira função do MAO seria a de neutralizar a ação de contaminantes como oxigênio e umidade. No processo de formação do centro ativo, o MAO faz a metilação do metaloceno e após essa etapa, o MAO extrai uma das metilas, tornando o complexo parcialmente carregado positivamente. A espécie metalocênica catiônica é a espécie ativa para a coordenação do monômero e sua inserção (KAMINSKY, 1992).

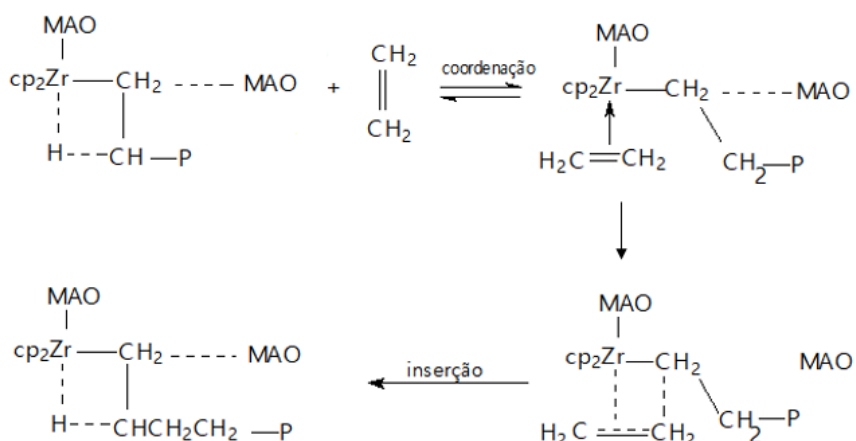
A espécie cataliticamente ativa formada, $[Zr(cp)_2CH_3]^+$ coordena olefinas através de uma reação ácido-base de Lewis, e o íon metálico por estar em alto estado de oxidação (4+) não possui densidade eletrônica em seus orbitais d que possa ser retrodoada à olefina, refletindo em uma força de ligação relativamente fraca o que torna a energia de ativação para a inserção da olefina baixa (OLIVEIRA, 2012).

Para explicar o mecanismo de propagação da cadeia polimérica de catalisadores Ziegler-Natta convencionais, o mecanismo de Cossee-Arlman (esquema 6) foi proposto, também sendo aplicável aos catalisadores metalocênicos. Neste mecanismo a olefina é coordenada através da sua dupla ligação, entre o grupo alquil e o centro metálico. O ciclo segue suas etapas de coordenação e inserção migratória, onde o sítio com a cadeia em crescimento troca de lugar sucessivamente com o sítio vago (HUANG, 1995).



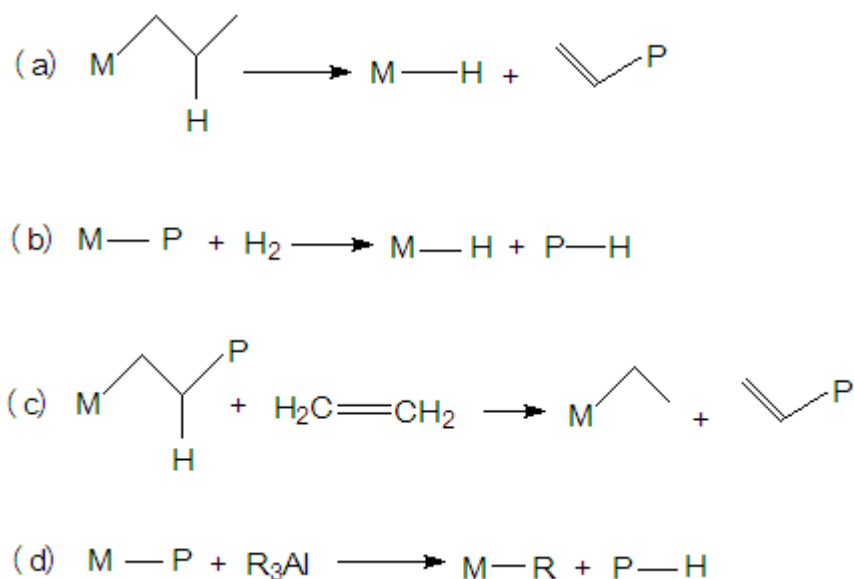
Esquema 6: Propagação segundo mecanismo Cossee-Arlman.

Para sistemas metallocênicos, tem-se que a espécie cataliticamente ativa $[\text{Zr}(\text{cp})_2\text{CH}_3]^+$, podem se coordenar a olefinas, uma vez que elas podem atuar como bases de Lewis. Esta coordenação é de baixa magnitude, uma vez que o centro metálico em questão não possui elétrons no orbital d, impedindo uma retrodoação para o ligante (olefina). Logo, a energia de ligação para a inserção de uma molécula de olefina é baixa. No esquema 7 pode ser visto a proposta do mecanismo (KAMINSKY, 1992).



Esquema 7: Proposta de coordenação e inserção no sistema catalítico metalloceno/MAO na reação de polimerização de etileno (OLIVEIRA, 2012).

Quanto ao mecanismo de transferência de cadeias, várias reações podem levar à terminação de cadeia de polímero separando-o do centro metálico. Entre essas tem-se a eliminação de hidrogênio β (a) e a transferência de cadeia para hidrogênio (b). No esquema 11, além dessas duas, encontram duas outras, a transferência de cadeia para o monômero (c) e a transferência de cadeia para o MAO (d) (HUANG, 1995). O esquema 8 ilustra cada uma dessas etapas.



Esquema 8: Representações para as reações de transferência de cadeia.

A transferência de cadeia para o monômero ocorre quando a eliminação de hidrogênio β e a inserção da olefina no centro ativo ocorrem simultaneamente sem formação de ligação M-H. A transferência de cadeia para o MAO se dá quando a cadeia em crescimento recebe um grupo metila do MAO, formando M-CH₃ e uma cadeia polimérica contendo Al.

Estudos na literatura mostraram que fatores como os efeitos dos ligantes, da natureza do centro metálico, e do tipo de olefina influenciam a atividade catalítica e propriedades do polímero obtido. Assim, a interação entre o centro metálico e a olefina, onde a olefina atua como elétron doador em relação ao metal, que leva ao fluxo eletrônico da olefina para o metal, que causa a coordenação da olefina. A coordenação da olefina também desestabiliza o contra-íon no complexo catiônico, a ligação metal-ligante. Efeitos estéricos também influenciam a natureza da coordenação, já que quanto maior a olefina, mais instável, dessa forma o etileno é a olefina mais facilmente polimerizável (SILVEIRA, 2008).

Substituintes no anel ciclopentadienila também levam a alterações nos efeitos estéricos e eletrônicos e assim também influenciam a atividade catalítica e nas propriedades do polímero. Ligantes alquil aumentam a eletrodoação ao anel ciclopentadienila, diminuindo o caráter catiônico do metal. Desta forma, a presença do substituinte alquil deveria levar a um aumento de atividade que, no entanto, pode ser limitado pelo impedimento estérico causado à medida que o substituinte utilizado tem maior tamanho, pois há um incremento no efeito estérico. Complexos metallocênicos com pontes tem principal uso na polimerização de propeno, pois coordenam o monômero de forma específica, controlando o tipo de polímero obtido. Desta forma não é possível relacionar a atividade catalítica apenas a fatores eletrônicos, ou somente fatores estéricos, e sim um balanço de ambos, de acordo com as condições reacionais (SILVEIRA, 2008).

Um dos grandes diferenciais de sucesso da utilização de metallocenos na polimerização está relacionada ao controle da taticidade da poliolefina. A taticidade é a regularidade espacial com que os grupos laterais são alocados na cadeia polimérica, produzida por monômeros assimétricos, como o polipropileno, por exemplo. São possíveis três arranjos espaciais diferentes: isotático, sindiotático e atático. O polietileno não se encaixa em nenhuma dessas classificações, uma vez que o etileno é uma olefina simétrica (MENDES, 1999).

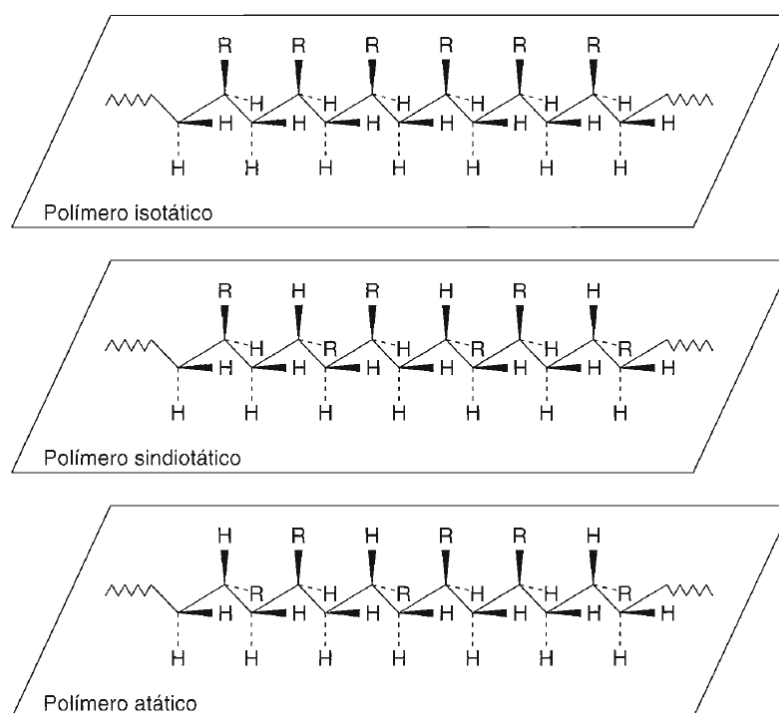


Figura 18: Formas isoméricas possíveis em uma polimerização (MENDES, 1999).

A taticidade das cadeias influencia diretamente as propriedades físicas do polímero, como por exemplo, o ponto de fusão. Os pontos de fusão do polipropileno isotático, sindiotático e atático são completamente diferentes (165, 130 e $<0^{\circ}\text{C}$ respectivamente) e por muito tempo não se conseguiu controlar de forma eficiente esta característica. Com os compostos metalocênicos, esse controle pode ser efetuado de maneira eficaz, devido a possibilidade de diferentes efeitos estéricos proporcionados pelos anéis Cp, Ind, Flu (MARQUES, 1998).

A maioria dos metalocenos sintetizados até o presente momento apresenta bons desempenhos (altas atividades) em condições relativamente brandas de polimerização. Um grande desafio que se apresenta é o de desenvolver sistemas catalíticos capazes de gerar poliolefinas de altas massas molares, a altas temperaturas e pressões, sem perda de atividade, visando adaptá-los a processos industriais já existentes. Num complexo metalocênico o ponto susceptível de modificações, para obtenção de melhores performances industriais, é a estrutura do ligante. Esta irá influenciar a estabilidade global do sistema catalítico, com modificações que dizem respeito a efeitos estéricos e eletrônicos (OLIVEIRA, 2012). Exemplos desta influência são mostrados com a alteração de substituintes R indicados na tabela 6.

Tabela 6: Resultados da copolimerização de etileno e 1-hexeno em presença de catalisadores metalocênicos^a

Metaloceno	Atividade (kg/mmol de Zr)	M_w ($\times 10^{-4}$)	M_w/M_n
$\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$	6	3.2	2.5
$\text{MePhC}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$	32	3.6	2.0
$\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$	172	10.0	2.0

^a Condições de polimerização: 150°C , 20 minutos, 20 bar de etileno, 20 mL de 1-hexeno.

Em comparação com os catalisadores convencionais Ziegler-Natta, os catalisadores metalocênicos oferecem grande versatilidade e flexibilidade na síntese e no controle da estrutura de poliolefinas. Os sistemas à base de metalocenos são homogêneos e, embora não sejam mais simples de serem caracterizados, oferecem a vantagem de desempenhar o papel catalítico em solução.

Os metallocenos são conhecidos como catalisadores de sítio único, ou seja, os sítios ativos são equivalentes em reatividade o que permite o maior controle das propriedades físicas do produto final. Na tabela 7 tem-se uma comparação entre os sistemas catalíticos convencionais Ziegler Natta e os metallocenos.

Tabela 7: Comparação entre os sistemas catalíticos convencionais (Ziegler-Natta) e metallocênicos

Características	Ziegler Natta	Metallocenos
Sítios ativos	Diferentes	Idênticos
Sistema Catalítico	Heterogêneo	Homogêneo ou suportado
Cocatalisador	Alquilalumínio	MAO ou ânions não coordenantes
Distribuição da massa molecular	Larga	Estreita
Distribuição do comonômero	Não uniforme	Uniforme

3.5.4 Catalisadores pós-metallocênicos

Os catalisadores descritos na literatura como não-metallocênicos homogêneos ou pós-metallocênicos constituem uma família de catalisadores que não usam os ligantes aromáticos como ciclopentadienila, indenila ou fluorenila. Os ligantes neste caso são grupos alquilas e arilas monodentadas, bidentadas ou multidentadas, contendo oxigênio, enxofre, fósforo, nitrogênio como átomos de coordenação. Além disso utilizam uma grande variedade de metais de transição, até lantanídeos e actinídeos, com destaque para metais dos grupos 8 ao 10 e complexos de ferro, um metal que não apresentava registros anteriores e que apresentou alta atividade catalítica; contudo estes complexos utilizam os mesmos cocatalisadores dos sistemas metallocênicos, apresentando mecanismos de reação bastantes similares (GIBSON, 2003; KISSIN, 2008).

O interesse por essa classe de catalisadores cresceu significativamente a partir da primeira metade da década de 90, impulsionado pelo aumento significativo do número de patentes no campo dos sistemas organometálicos utilizados nos catalisadores metalocênicos que os antecederam. Em 1995 foi desenvolvido os primeiros catalisadores coordenados aos metais de transição à esquerda da tabela periódica. Os complexos catiônicos de níquel e paládio (figura 19) de α -diiminas se mostraram adequados para a polimerização de olefina, sendo solúveis em tolueno e cloreto de metileno. Complexos neutros de níquel ligado a α -diiminas combinados com MAO são extremamente ativos para a polimerização de etileno, a temperaturas de 0 a 25 °C. Variando a temperatura de polimerização e a pressão, é possível sintetizar materiais com densidades que variam entre valores típicos de polietileno de alta densidade e baixa densidade linear (SIMON, 2001).

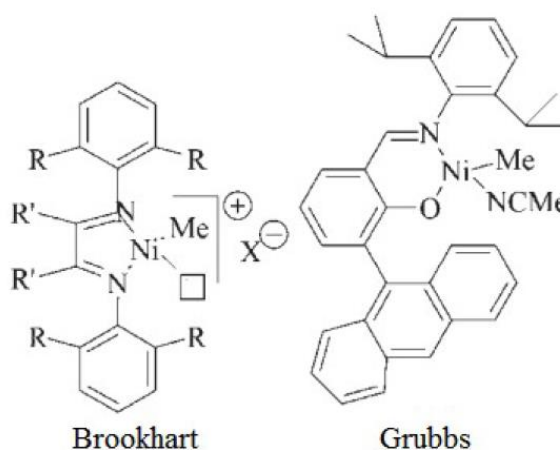


Figura 19: Exemplos de catalisadores pós-metalocênicos à base de níquel (MULHAUPT, 2003).

Posteriormente, muitos outros catalisadores não-metalocênicos de sítio único foram desenvolvidos, tais como catalisadores de Grubbs e de FeBis(imino)piridina, porém, apenas alguns foram utilizados em processos industriais. O catalisador de alto rendimento à base de amino-piridila, desenvolvido pela Dow em conjunto com a Symyx em 2004, mostrado na figura 20, permite a copolimerização de propeno com diversos monômeros olefínicos com composições variadas, alto de grau de isotaticidade e elevada massa molar (CHUM, 2008; KISSIN 2008).

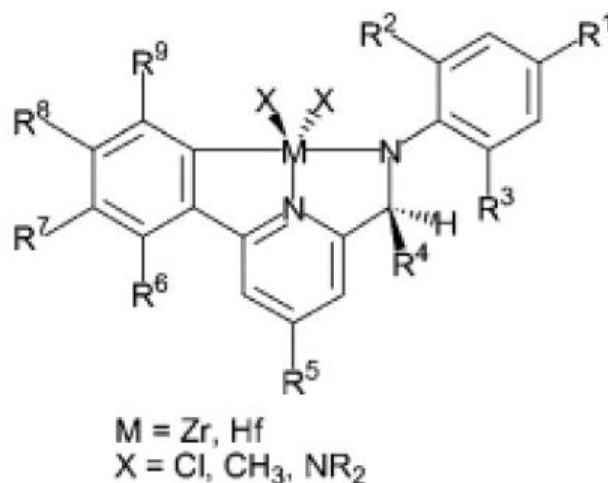


Figura 20: Complexo de Zr e Hf contendo ligante amino-piridila (QIAO, 2011).

Outro exemplo são os complexos diclorobisiminopiridina contendo diferentes centros metálicos, como Ni(II), Co(II) e Fe(II), que são facilmente obtidos com estabilidade considerável, o que resulta em uma grande vantagem para a finalidade catalítica dos mesmos. Outra grande vantagem desses sistemas se trata do custo envolvido na síntese e a facilidade de modelar composições diferentes. Na literatura tem-se relatos de estudos com complexos que ilustram a interferência de grupos orto-aril substituintes na massa molar do polímero, uma vez que o tamanho dos grupos R interferem na inserção da olefina, na transferência de carga e na atividade catalítica (PAULINO, 2004).

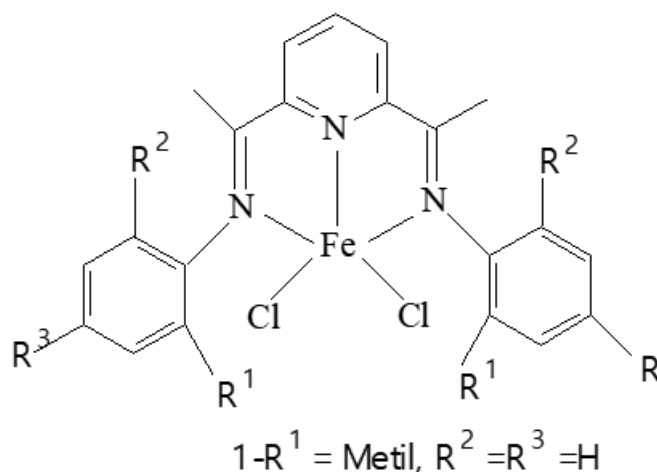
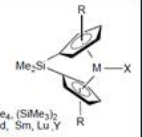
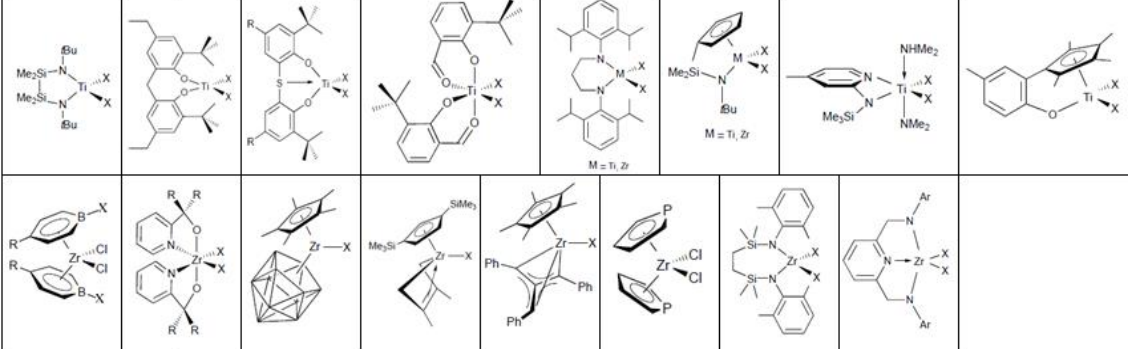
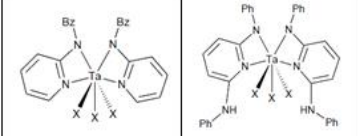
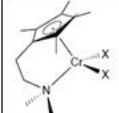
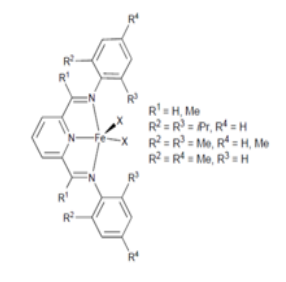
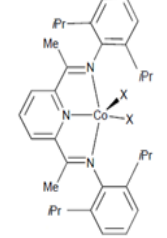
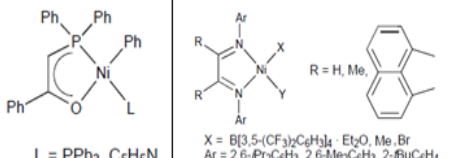


Figura 21: Estrutura do dicloro-2,6-bis{1(2,6-dimetilfenilimino)etil}piridinaferro(II)]

Existe na literatura uma divisão dos catalisadores, de acordo com o grupo que pertence o centro metálico (3 ao 13), com subdivisões de acordo com o ligante. Na tabela 8 são apresentados os catalisadores não-metalocênicos mais ativos, mostrando uma diversidade de ligantes (GIBSON, 1999; GIBSON, 2003).

Tabela 8: Classificação dos catalisadores não-metalocênicos mais ativos (GIBSON, 2003).

Grupo	
Grupo 3	 <p>R = Me, (SiMe₃)₂ M = Nd, Sm, Lu, Y</p>
Grupo 4	 <p>M = Ti, Zr</p>
Grupo 5	
Grupo 6	
Grupo 8	 <p>R¹ = H, Me R² = R³ = iPr, R⁴ = H R² = R³ = Me, R⁴ = H, Me R² = R⁴ = Me, R³ = H</p>
Grupo 9	
Grupo 10	 <p>L = PPh₃, C₅H₅N R = H, Me X = B[3,5-(CF₃)₂C₆H₃]₂·Et₂O, Me, Br Ar = 2,6-Pr₂C₆H₃, 2,6-Me₂C₆H₃, 2-tBuC₆H₄</p>

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Na tabela 9 se encontram listadas as substâncias, com suas procedências, usadas no trabalho.

Tabela 9: Lista de substâncias usadas no trabalho.

Substâncias	Procedências
2,6-dimetilanilina	Aldrich
2,6-diacetilpiridina	Aldrich
Ácido Fórmico	Merck
Acetonitrila	Aldrich
Benzofenona	Aldrich
Hexano	Synth
Etanol	Merck
Cloreto de Cobalto(II) hexaidratado	Merck
Cloreto de Ferro(II) anidro	Merck
Tetrahidrofurano	Merck
Etileno	White Martins
Grafite em pó	Grafite Nacional
Nitrogênio	Air Liquid
Metilaluminoxano	Akzo Nobel
Zirconoceno	Aldrich
Argônio	Linde
Ácido Sulfúrico	Synth
Ácido Fosfórico	Merck
Permanganato de Potássio	Synth
Peróxido de Hidrogênio	Synth
Dimetilformamida	EM Science
Ácido Ascórbico	Synth
Tetrahidretoborato de Sódio	Merck

4.1 Medidas Espectrocópicas

4.1.1 Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

Os espectros dos complexos foram registrados no aparelho CARY 50 (VARIAN), na faixa de 200 – 800 nm. em solução de acetonitrila cela de quartzo com caminho óptico de 1 cm. As concentrações das soluções dos complexos foram na ordem de 10^{-5} a 10^{-6} mol L⁻¹.

4.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros dos complexos na região do infravermelho foram registrados usando o aparelho BOMEM-MB-102, na faixa de 4000 - 400 cm⁻¹, usando pastilhas de KBr, e em um aparelho Vertex 700 – Brucker, em pastilhas automontadas, ambos para análises em fase sólida.

4.1.3 Espectroscopia de espalhamento Raman

As medidas foram realizadas no aparelho Laser Raman Spectrometer NRS-5100 da marca Jasco (laser $\lambda = 630$ nm), na faixa de 200 a 1960 cm⁻¹, no Laboratório de Propriedades Ópticas (LAPO) IF-UFBa, em pastilhas automontadas.

4.2 Calorimetria de varredura diferencial (DSC)

A calorimetria de varredura diferencial foi utilizada para a determinação da temperatura de fusão (T_m) e cristalinidade (χ_c) dos polímeros obtidos. As análises foram feitas em um Calorímetro DSC-60 (Shimadzu), conectado a um integrador de análise térmica, usando uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, em uma faixa de temperatura de 10 a 200 °C.

4.3 Análise de tamanho de partícula por difração laser

A análise granulométrica foi realizada em um equipamento Mastersizer 3000 (Malvern), utilizando a técnica de espalhamento de luz laser de baixo ângulo, também conhecida como difração laser, onde radiação eletromagnética na região do visível e com comprimento de onda fixo é incidida sobre um fluxo contínuo, dispersa em meio apropriado e a radiação refratada ou refletida é detectada. As análises foram feitas por via seca, com ar comprimido, com um laser de 633 nm (vermelho), utilizando uma faixa de dispersão de 0,01 a 3500 μ m (MALVERN, 2015).

4.4 Medidas Eletroquímicas

4.4.1 Voltametria de Pulso Diferencial e Voltametria Cíclica

Usou-se na Voltametria de Pulso Diferencial (VPD) e Voltametria Cíclica (VC) um potenciostato/galvanostato 273A da EG&G PAR acoplado a um computador com software adequado para aquisição dos dados.

Os voltamogramas dos complexos e ligantes foram obtidos em solução de acetonitrila e atmosfera de argônio. Medidas do sistema em solução do catalisador e cocatalisador em atmosfera de etileno também foram efetuadas. A concentração dos complexos ou ligantes em estudo foi da ordem de 10^{-4} mol L⁻¹. Usou-se uma célula de três eletrodos, sendo o eletrodo auxiliar o fio de platina, o de referência Ag/AgCl (solução saturada de KCl), e o de trabalho de carbono vítreo que foi polido a cada medida.

4.5 Tratamento da acetonitrila

A acetonitrila foi mantida em refluxo durante 2 horas, com o objetivo de retirar excesso de umidade, pois era necessário utilizar o solvente seco. Após este tempo, efetuou-se uma destilação e o solvente foi coletado em um recipiente vedado contendo peneira molecular.

4.6 Tratamento do hexano

O solvente hexano foi previamente seco com sódio metálico sob refluxo, até a solução tornar-se azul na presença de benzofenona, e destilado sempre antes de ser utilizado. Para otimizar as reações de polimerização o solvente era mantido em contato com sódio metálico e 3 dias e no dia da plomerização o mesmo era mantido em refluxo e assim permanecia seco continuamente.

4.7 Reações de Polimerização

As polimerizações foram realizadas em hexano (100 mL) em um reator de aço inox da PAR de 300 mL previamente seco conectado a um circulador de temperatura constante equipado com um agitador mecânico e entradas para argônio e etileno. Para cada experimento uma massa de sistema catalítico correspondendo a 10^{-5} - 10^{-6} mol L⁻¹ do ácido de Lewis (M = Fe, ou Co ou Zr) foi colocada diretamente no reator antes da adição do solvente, previamente seco. O sistema foi mantido em atmosfera de nitrogênio por cerca de 30-40 minutos. Posteriormente 10 mL de solução

desaerada do cocatalisador – MAO foram adicionados ao reator. A quantidade de matéria do Al na solução 1000 vezes a do ácido de Lewis do catalisador. Em seguida, pressurizou-se o reator com 15 psi (1,0 atm) de etileno, e manutenção da temperatura com a 55-60 ° C sob agitação mecânica de 200 rpm, pelo período de 60 minutos. EtOH foi adicionado ao reator a fim de finalizar o processo de polimerização e o produto da reação foi separado por filtração, lavado com água destilada e finalmente secos a 60 ° C.

4.8 Procedimento de Sínteses dos Ligantes e dos Complexos

4.8.1 Síntese dos ligantes 2, 6 *bis*-imino(etil)piridina (lpy)

Para a síntese dos ligantes representados na figura 22, seguiu-se os métodos descritos na literatura com algumas alterações que foram pertinentes para aumento do rendimento (SOUANE, 2002; PAULINO, 2004). Em um balão de três bocas contendo 10 mL de metanol desaerados dissolveu-se 1,00 g (6,13 mmol) de 2,6-diacetilpiridina, em seguida, adicionou-se 1,80 mL (14,7 mmol) de 2,6-dimetilanilina, 5 gotas de ácido fórmico. O sistema foi mantido sob aquecimento, agitação magnética e refluxo a 65° C em atmosfera de argônio por 4 h. Nas 20 h subseqüentes, o sistema foi mantido apenas sob agitação. O sistema foi filtrado e o sólido formado foi coletado por filtração e lavado com 3 mL de metanol gelado e, em seguida, seco à vácuo. Rendimento: 80%.

Para a síntese do ligante 2,6-bis-[1-(2,6-diisopropilfenilimino)etil]piridina (lpy) adotou-se o mesmo procedimento, utilizando-se 0,50 g (3,0 mmol) de 2,6-diacetilpiridina e 0,76 mL (6,14 mmol) de 2,6-diisopropilanilina. Rendimento: 86%.

Para a síntese do ligante 2,6-bromo-bis-[1-(2,6-dimetilfenilimino)etil]piridina (lpy) adotou-se o mesmo procedimento, utilizando-se 1,5 g (9,2 mmol) de 2,6-diacetilpiridina e 3,7 g (18,6 mmol) de 4-bromo-2,6 dimetilalanilina. Rendimento: 82%.

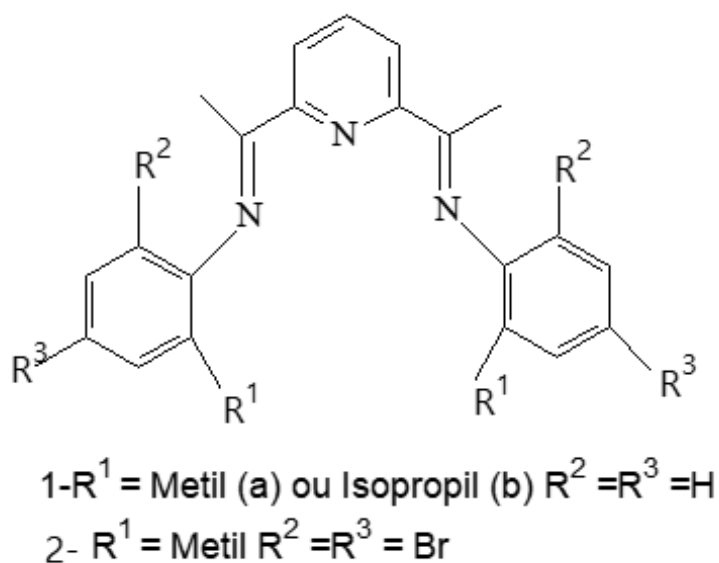


Figura 22: Representação das estruturas dos ligantes lpy

4.8.2 Síntese dos complexos de ferro(II) com ligantes 2, 6 *bis*-iminopiridina (lpy)

O 2,6-*bis* - [1- (2,6-diRfenilimino)etil]piridiniodicloroferro(II) (figura 23) e 2,6-bis[1-(4-bromo-2,6 dimetilfenilimino(etil)piridinaferro(II) foram preparados como descrito na literatura (PAULINO, 2004) com ligeiras modificações. Dissolveu-se 50 mg (0,354 mmol) de cloreto de ferro anidro (algumas vezes se fez necessário usar excesso do sal em função da oxidação parcial do Fe(II) a Fe(III)) em 10,0 mL de n-butanol e com borbulhamento contínuo de argônio. A mistura foi agitada magneticamente e a temperatura mantida entre 40°- 45 ° C, e depois foram adicionados lpy (a = metil 144,5 mg (0,354 mmol); b = isopropil(170,0 mg (0,354 mmol)); e c = bromo-metil (185 mg (0,354 mmol)) e foi mantida a temperatura citada e o sistema foi mantido em atmosfera de argônio. Após 2 horas, a mistura foi filtrada e um sólido de cor azul foi coletado por filtração e mantida sob argônio até a secura. O rendimento médio foi de 70-75%.

4.9 Síntese do complexo de cobalto(II) com ligantes 2, 6 *bis*-dimetilimino(etil)piridina (lpy)

Para a síntese do complexo $[\text{CoCl}_2(2,6 \text{ bis-dimetiliminoetilpiridina})]$ foi usada uma metodologia já descrita na literatura, com pequenas modificações (SOUANE, 2002). 100 mg (0,420 mmol) de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 10 mL de tetrahidrofurano (THF) previamente desaerados. Após 10 minutos fez-se a adição de 155 mg (0,420 mmol) do ligante 2,6-*bis*-imino(etil)piridina (a). A mistura foi mantida sob argônio e aquecimento a 60 °C pelo período de 3 horas levando a formação de um sólido verde. O produto foi coletado por filtração e lavado com etanol gelado. Rendimento de 72%. Para o complexo análogo $[\text{CoCl}_2(2,6 \text{ bis-diisopropeniliminoetilpiridina})]$. O tempo de reação foi de 8 horas com rendimento de 71%.

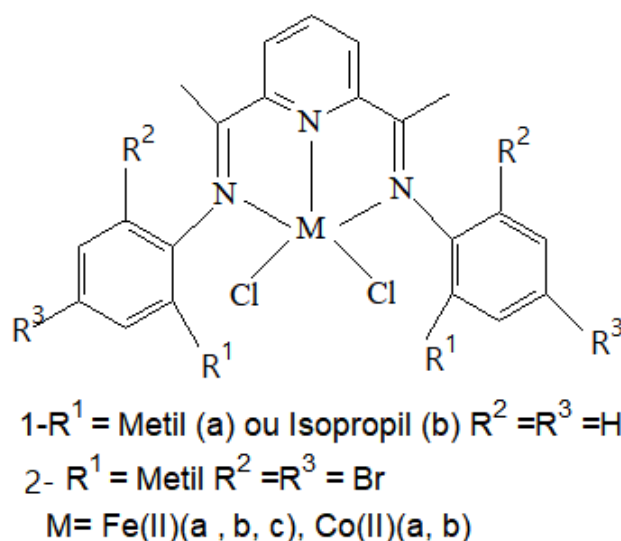


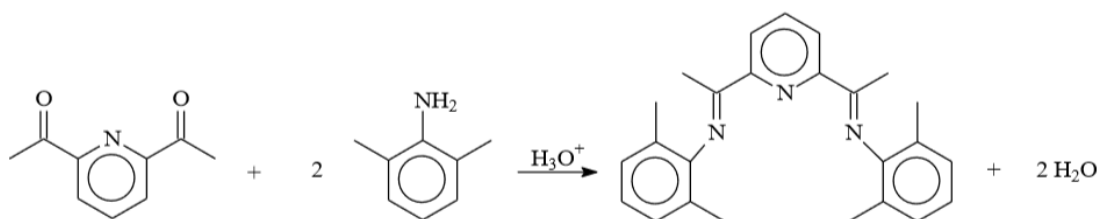
Figura 23: Representação das estruturas dos complexos de ferro(II) e cobalto(II) com os ligantes lpy

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Síntese e Caracterização dos ligantes lpy

A adição de 2,6-dimetilanilina ou 2,6-diisopropilanilina (líquidos incolores) e ácido fórmico a uma solução metanólica de 2,6-diacetilpiridina (sólido branco) leva a obtenção de uma solução amarela, sendo observado, após cerca de 4 horas de síntese a formação de um sólido o que é um indicativo de formação de lpy cujo processo de síntese é catalisado em meio ácido (equação 1).

O sistema foi mantido sob agitação por um período maior a fim de ocorrer o aumento do rendimento. A solubilidade dos referidos ligantes é mais baixa em água se comparada em metanol o que justifica a necessidade de um maior tempo de reação, visto que um dos produtos é água (equação 1) o que resulta uma maior quantidade de sólido, se comparado ao tempo de 4 horas, no meio



Equação 1: Formação do ligante lpy.

A reação entre a diacetilpiridina e anilina substituída na presença de meio ácido é entendida através de uma reação ácido-base de Bronsted Lowry. O H_3O^+ (nucleófilo) atua como ácido frente o grupo ceto da acetilpirina. Este grupo é mais susceptível a ser protonado se comparado as espécies que contém o átomo de nitrogênio (anel piridínico e grupo amino), assim é uma base de Bronsted mais forte frente ao H_3O^+ .

A formação dos ligantes Mlpy, Ilpy e BrMlpy, foi sustentada a partir dos estudos para caracterizá-los com uso de técnicas espectroscópicas como espectroscopia na região do infravermelho e do ultravioleta-visível (UV-Vis), além de técnica eletroquímica, como a voltametria de pulso diferencial dos mesmos.

5.1.2 Espectroscopia eletrônica UV-Vis

Os dados espectroscópicos ilustram bandas de absorção entre 200 e 300 nm, além de um ombro na região de 334 nm para o ligante Mlpy (Figura 24) cuja intensidade e energia estão de acordo com a literatura (SILVA, 2010). O perfil das curvas para os ligantes análogos Ilpy e BrMlpy é similar.

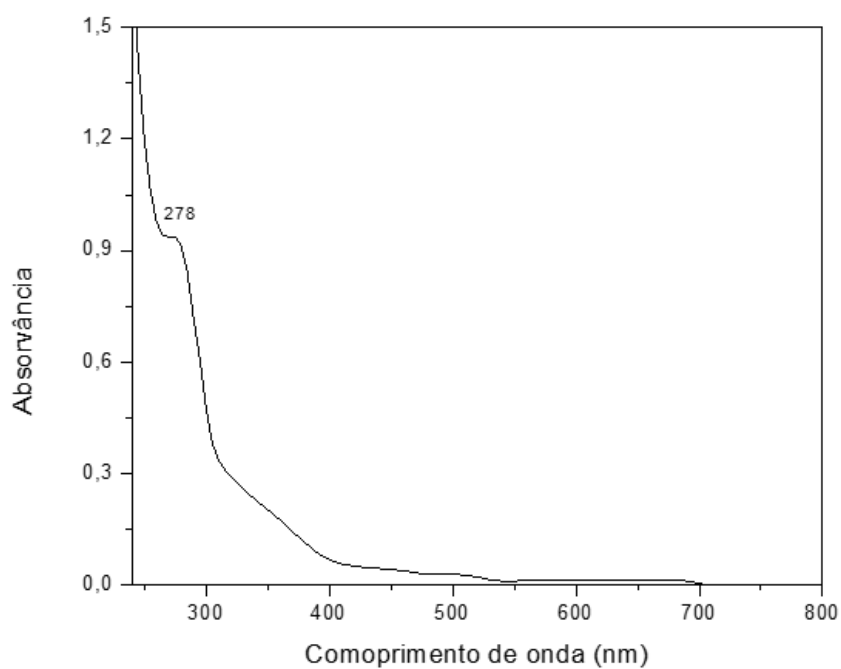


Figura 24: Espectro UV-Vis do ligante Mlpy em solução de acetonitrila ($5,07 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹)

Tabela 10: Dados dos espectros eletrônicos para os diferentes ligantes lpy.

Ligantes	λ (nm)	ϵ (L cm ⁻¹ mol ⁻¹)	Atribuição
Mlpy	204	1,15. 10 ⁵	$\pi-\pi^*$
	232	6,58. 10 ⁴	$\pi-\pi^*$
	278	1,49.10 ⁴	$\pi-\pi^*$
	334	1,53 . 10 ³	$\pi-\pi^*$
Ilpy	204	1,12. 10 ⁵	$\pi-\pi^*$
	275	5,61. 10 ³	$\pi-\pi^*$
	345	6,21. 10 ²	$\pi-\pi^*$
BrMlpy	204	1,57. 10 ⁵	$\pi-\pi^*$
	275	1,26. 10 ⁴	$\pi-\pi^*$
	330	1,16. 10 ³	$\pi-\pi^*$

5.1.3 Espectroscopia vibracional IV

As curvas dos espectros IV dos diferentes ligantes lpy (figuras 25 a 27), mostram sinais característicos dos principais grupos constituintes. O sinal característico da ligação C-H em anel benzênico 1,2,3-trissubstituído e dois sinais entre 1600 e 1700 cm⁻¹, os quais, estão associados à frequência de estiramento da ligação C=N podem ser na tabela 11 (DAYAN, 2007).

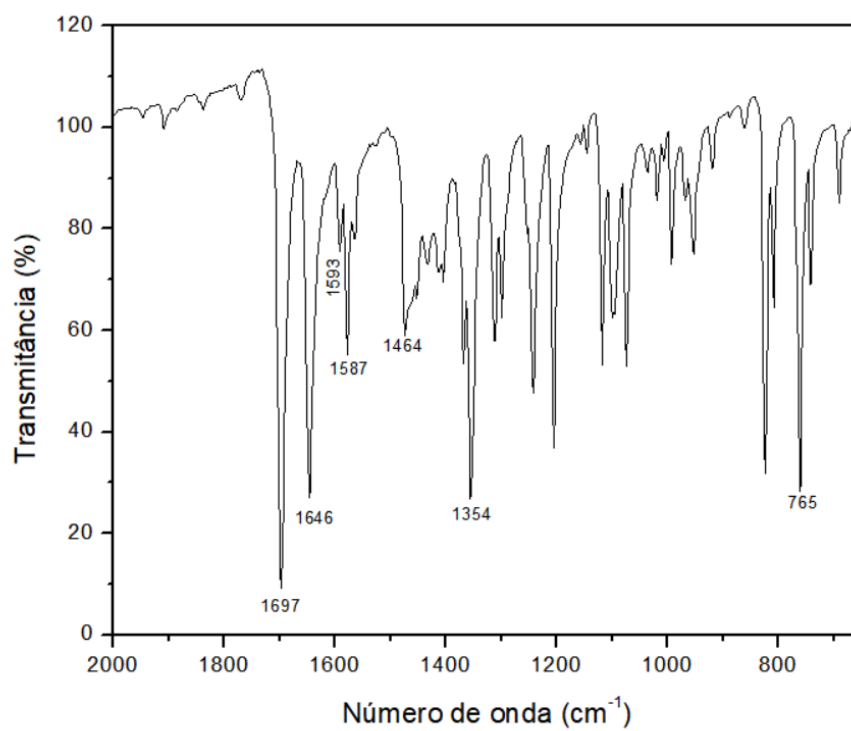


Figura 25: Espectro na região do infravermelho do ligante Mlpy.

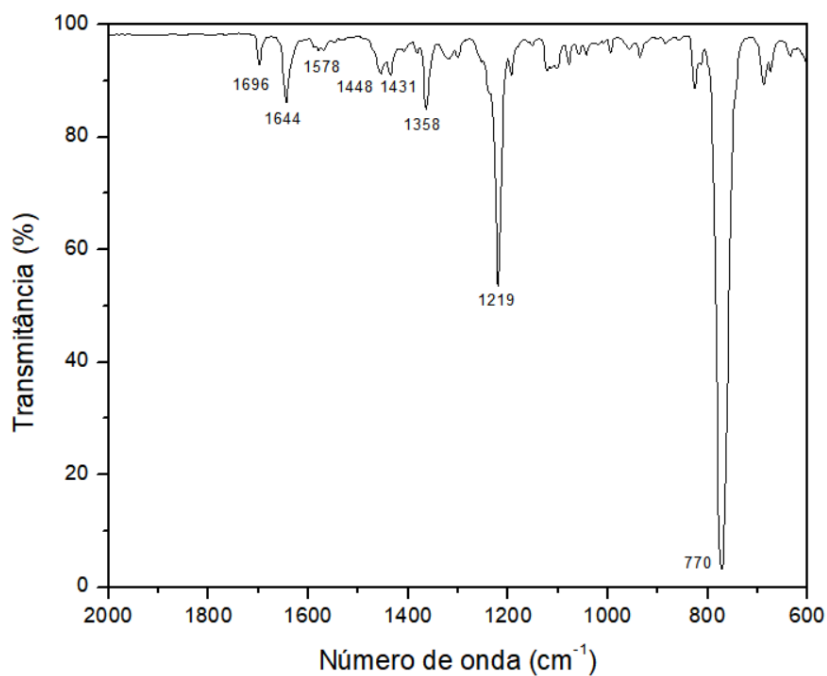


Figura 26: Espectro na região do infravermelho do ligante Ilpy.

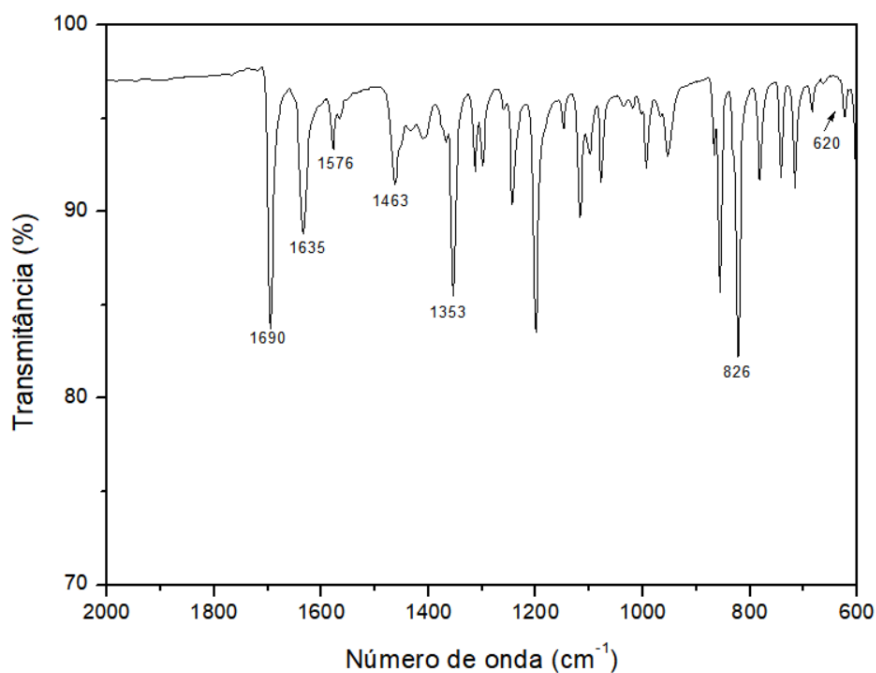


Figura 27: Espectro na região do infravermelho do ligante BrMlpy.

Na tabela 11 podem ser vistos as atribuições para as principais bandas, comuns aos três diferentes ligantes.

Tabela 11: Energia para os modos vibracionais associados ao grupo nos ligantes lpy.

Modos vibracionais	Energia (cm ⁻¹)
vC=N (anel aromático)	1646;1698
vC=C (anel aromático)	1466;1565;1595
vC-H (grupo alquil)	1359; 2800-3000
δC-H (benzeno 1,2,3-trissubstituído)	759

5.1.4 Voltametria de pulso diferencial dos ligantes lpy

Os perfis do voltamograma de pulso desses ligantes estão apresentados nas figuras 28 a 30, mostrando que são eletroativos em uma ampla faixa de potencial. Ao analisar os voltamogramas, verifica-se a existência de sinais catódicos e anódicos, o que é um indício de que, na faixa de potencial avaliada, Mlpy, BrMlpy e Ilpy, estão envolvidos tanto em processos de redução quanto de oxidação. Com base em informações da literatura, o sinal 1c foi atribuído à redução dos ligantes oxidados lpy^+ , em cada caso, como pode ser visto no esquema 9 (SILVA, 2010).

Na varredura anódica (figura 28 - curva II) os sinais 4a e 3a, posicionados em -1,9 V e -1,65 V, no voltamograma do ligante Mlpy foram atribuídos às oxidações desse ligante reduzido ($Mlpy^{2-}$ e $Mlpy^-$, respectivamente). No VPD para o ligante Ilpy há sinais em -1,9 V (ombro(5a)) e -1,6 V (4a) no voltamograma do atribuídos às oxidações desse ligante reduzido $Ilpy^{2-}$ e $Ilpy^-$, respectivamente, como ilustrado nas equações 2 e 3, no esquema 9.

Os processos redox descritos acima se encontram equacionados no Esquema 9 e os valores de potencial associados a estes processos estão na Tabela 12. Um estudo detalhado ao efetuar eletrólise em potencial controlado indicou que o processo de eletrodo dos ligantes lpy tem o envolvimento de 3 elétrons.

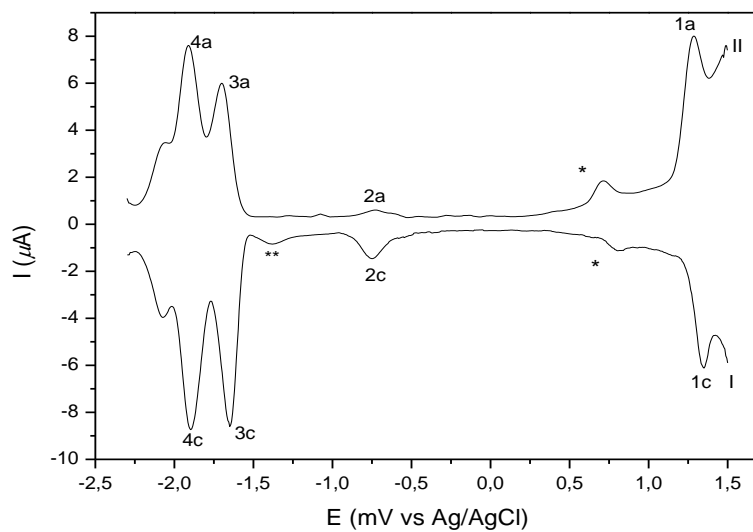


Figura 28: Voltamograma de pulso diferencial para Mlpy ($1,61 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila e TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. (I)-Varredura catódica. (II)-varredura anódica. $v=100 \text{ mV s}^{-1}$.

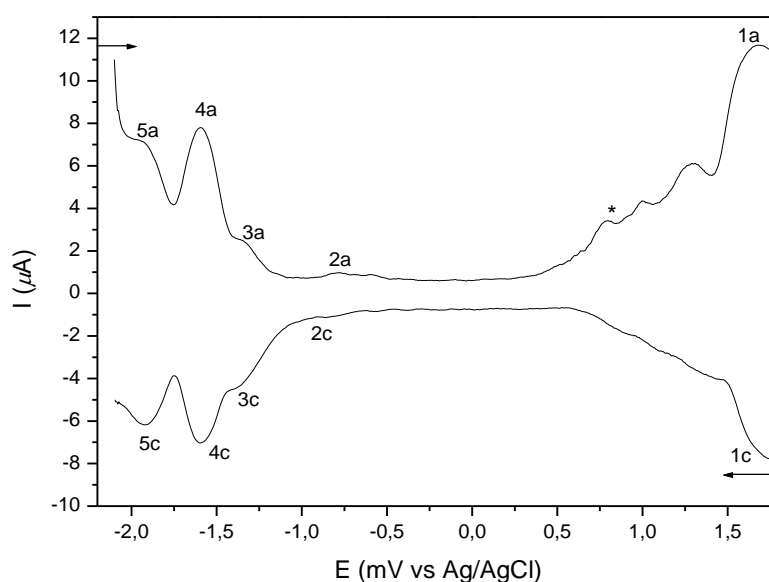


Figura 29: Voltamograma de pulso diferencial para Ilpy ($1,55 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila e TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. (I)-Varredura catódica. (II)-varredura anódica. $v=100 \text{ mV s}^{-1}$.

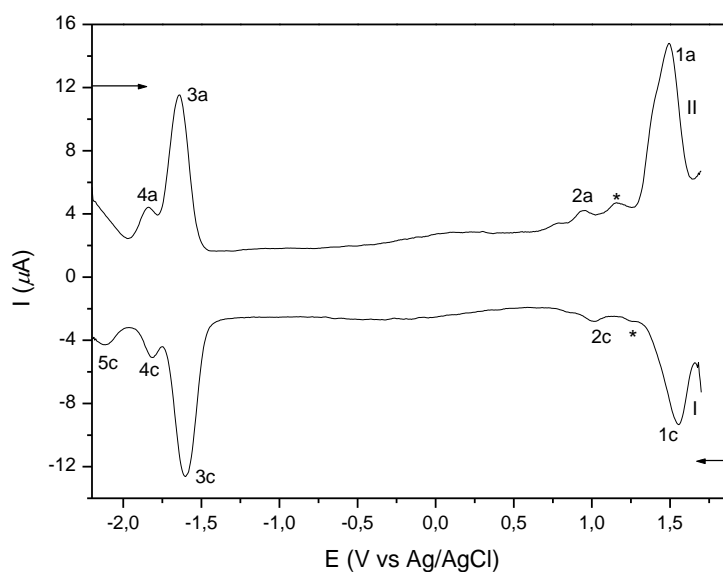
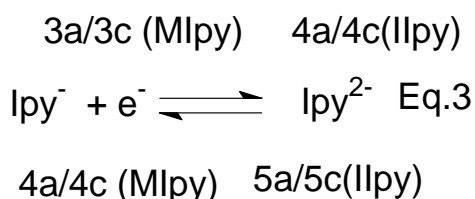
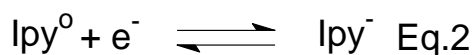
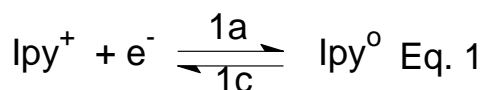


Figura 30: Voltamograma de pulso diferencial para BrMlpy ($1,33 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em acetonitrila. (I)-Varredura catódica. (II)-varredura anódica. $v=100 \text{ mV s}^{-1}$.

Tabela 12: Potenciais redox (V vs Ag/AgCl) associados aos processos centrados no ligante Mlpy e Ilpy.

Sinais	Mlpy	Ilpy	Equação
1c	+1,3	1,68	1
2c (M) 3c (I)	-0,75	-1.35 (ombro)	
3c (M)4c(I)	-1,7	-1.6	2
4c (M) 5c (I)	-1,9	-1,9	3



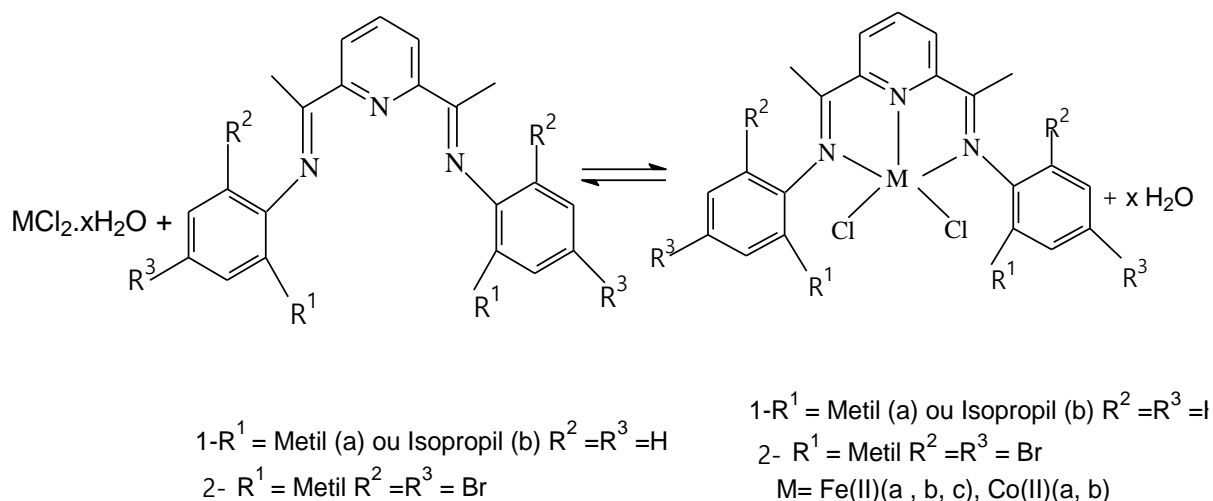
Esquema 9: Processos redox envolvendo os ligantes lpy.

5.2 Síntese e Caracterização dos complexos *bis*-iminoetilpiridina

Na metodologia de síntese dos complexos contendo como ácido de Lewis Fe(II) com os ligantes tridentados bis-iminopiridina e dois cloretos o que perfaz um número de coordenação 5 para ácido de Lewis com formulação $[\text{FeCl}_2\text{Mlpy}]$, $[\text{FeCl}_2\text{Ilpy}]$ e $[\text{FeCl}_2\text{BrMlpy}]$ a adição dos ligantes Mlpy, Ilpy e BrMlpy, (sólidos amarelos claro) à solução butanólica de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou anidro, de cor amarelo claro, verificou-se que esta adquiriu cor azul, havendo a formação de sólido de mesma coloração logo após a mistura dos reagentes. A mudança de cor da solução é um indicativo de alteração na esfera de coordenação do ferro(II), de modo que é possível propor que os ligantes Mlpy, Ilpy e BrMpy se coordenam ao ferro(II). De fato, as bases de Lewis lpy podem se coordenar ao ferro(II) usando os pares de elétrons não-ligantes de seus três átomos de nitrogênio, atuando como um ligante tridentado.

Além de se comportar como ligantes σ -doadores de par de elétrons frente ao ferro(II), lpy podem aceitar densidade eletrônica do ferro(II) em orbitais π , atuando como π -receptores de densidade eletrônica. Isto contribui para que a ligação entre os ligantes supracitados e o ferro(II) seja mais forte do que, por exemplo, entre o ferro(II) e moléculas de água, quando se usa como precursor o sal de Fe(II) tetraidratado, favorecendo assim a coordenação daquelas bases de Lewis. Além disso, o fato de atuarem como ligantes tridentados frente ao Fe(II) favorece, em termos entrópicos uma vez que o grau de liberdade aumenta em função da liberação de x mol de moléculas de água no produto, a coordenação dos mesmos ao ferro(II).

A equação que representa a reação entre os ligantes lpy e o $MCl_2 \cdot xH_2O$ ($M=Fe, Co$), encontra-se representada no esquema 10.



Esquema 10: Representação da formação dos complexos $[MCl_2(lpy)]$

Para caracterização dos complexos metálicos usou-se técnicas espectroscópica – UV- visível e infravermelho e um estudo sistemático do comportamento eletroquímico através de voltametria de pulso diferencial. Uma comparação de todos os resultados com aqueles já apresentados para os ligantes lpy foi efetuada.

5.2.1 Espectroscopia na região do UV-vis dos complexos com bis-imino(etil)piridina

Com o intuito de verificar se os diferentes ligantes lpy estavam coordenados aos centros metálicos, Fe (II) e Co (II), compondo a esfera de coordenação, espectros eletrônicos dos complexos na região do UV-Vis foram registrados, ilustrados nas figuras a seguir.

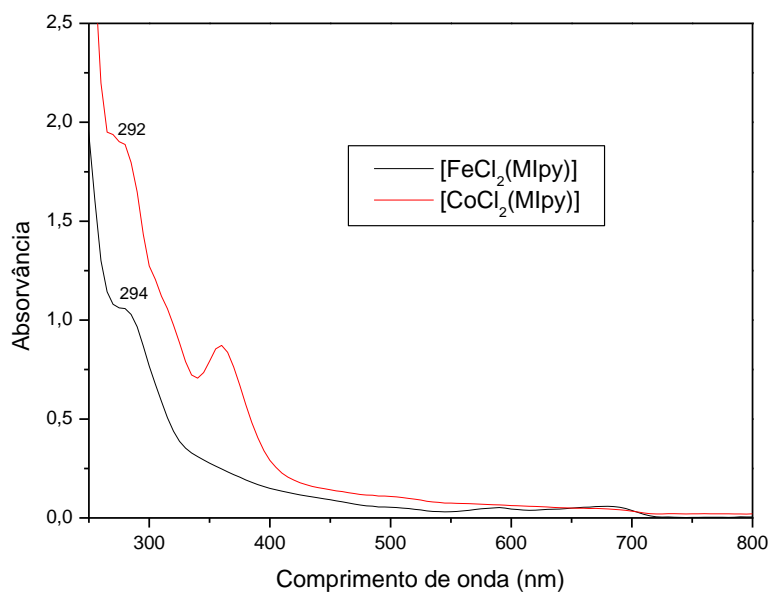


Figura 31: Espectros UV-Vis dos complexos [FeCl₂(Mlpy)] ($4,25 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹) e [CoCl₂(Mlpy)] ($4,30 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹) em acetonitrila.

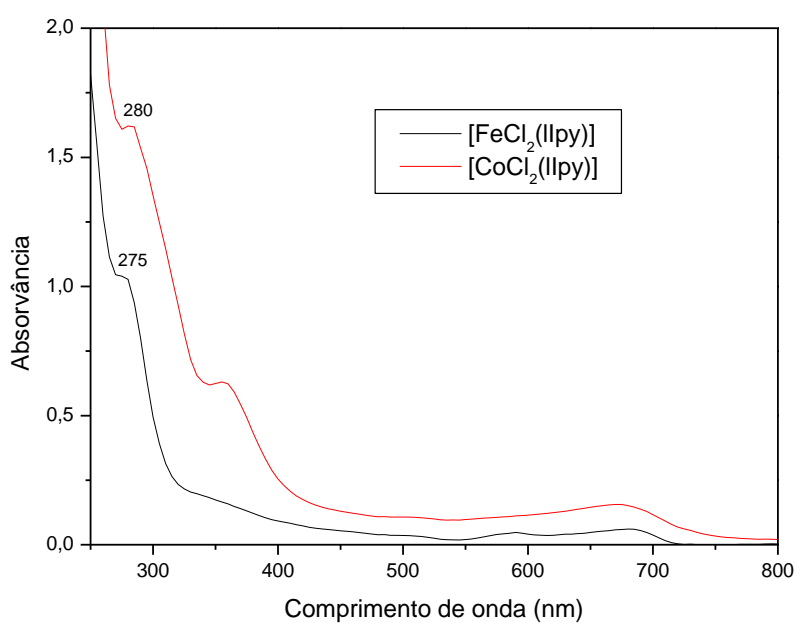


Figura 32: Espectros UV-Vis dos complexos [FeCl₂(IIpy)] ($4,21 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹) e [CoCl₂(IIpy)] ($4,00 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹) em acetonitrila.

Foi feita na literatura uma análise sistemática do espectro eletrônico para o complexo $[\text{FeCl}_2\text{Mlpy}]$ (figura 31). Conforme já apresentado para Mlpy , apresenta bandas de absorção em 278 e 334 nm designadas à transição eletrônica $\pi-\pi^*$ ou seja envolvendo elétrons centrados em orbitais π . Como base na posição das bandas de absorção em $[\text{FeCl}_2\text{Mlpy}]$ em 294 nm (34013 cm^{-1}) – banda relativamente larga e não simétrica e um ombro em 315 nm (31746 cm^{-1}), podem ser atribuídas a transição eletrônica centrada no ligante (Mlpy) coordenado com contribuição da transição eletrônica centrada no ácido de Lewis, designadas banda d-d. Verifica-se que após tratamento matemático da curva as posições das bandas e uma resolução mais definida são ilustradas em 313 (31949 cm^{-1}) e 360 nm (27778 cm^{-1}) (SILVA, 2010).

No complexo análogo contendo como ácido de Lewis o Co(II) (figura 31) e os demais com Fe(II) (figura 32) as bandas de absorção na região de maior energia também oferecem evidências da coordenação de lpy como citado para $[\text{FeCl}_2\text{Mlpy}]$.

Há a presença de uma banda larga em região de baixa energia 680 nm (14706 cm^{-1}), após deconvolução, energia similar também é apresentada para os complexos contendo os ligantes llpy e BrMlpy , a qual é inexistente no espectro eletrônico para lpy . Para o complexo $[\text{CoCl}_2(\text{Mlpy})]$ há um ombro na faixa de 400 -500 nm. Com base em inúmeros complexos cuja formulação apresenta ácido de Lewis considerados como relativamente moles, como Fe(II) e Co(II) , coordenados à base de Lewis que são doadoras de pares de elétrons e receptoras de densidade eletrônica, há possibilidade de apresentar uma banda de absorção atribuída à transferência de carga do metal para o ligantes designada como $d\pi(\text{M}) \rightarrow \pi^*$ (base de Lewis), para os complexos em estudo $d\pi(\text{Fe(II)}) \rightarrow \pi(\text{lpy})$ e $d\pi(\text{Co(II)}) \rightarrow \pi^*(\text{llpy ou Mlpy})$.

Estes dados corroboram com a natureza π -doadora destes centros metálicos, uma vez que Fe(II) e Co(II) , de configuração eletrônica $[\text{Ar}]3d^6$ e $[\text{Ar}]3d^7$, respectivamente, assim, Co(II) possui nuvem eletrônica maior que o Fe(II) e ao aceitar par de elétrons do ligante, Co(II) retrodoa mais densidade eletrônica para o mesmo. Assim a ligação Co-N é mais forte que Fe-N , comparativamente, no complexo formado, desta forma os orbitais moleculares ligantes possuem energia mais baixa e os antiligantes energia mais alta para os complexos em que o Co(II) é o centro metálico. A energia associada à banda TCML é maior neste caso, o que por estar de acordo com o esperado, também fundamenta a obtenção dos complexos desejados.

Na tabela 13, são apresentadas as energias para as transições e os respectivos valores de absorvidades molares.

Tabela 13: Dados dos espectros eletrônicos para os complexos $[MCl_2(Ipy)]$

Complexo	Comprimento de onda (nm) (energia cm^{-1})	Absortividade molar ($L\ cm^{-1}\ mol^{-1}$)	$\log \epsilon$
[FeCl ₂ (Mlpy)]	294	$4,96 \cdot 10^3$	$\pi-\pi^*$
	355	$2,47 \cdot 10^3$	d-d
	667	$9,26 \cdot 10^2$	TCML
[FeCl ₂ (Ilpy)]	275	$6,58 \cdot 10^3$	$\pi-\pi^*$
	355	$3,11 \cdot 10^3$	d-d
	670	$7,71 \cdot 10^2$	TCML
[FeCl ₂ (BrMlpy)]	275	$9,80 \cdot 10^3$	$\pi-\pi^*$
	360	$4,90 \cdot 10^3$	d-d
[CoCl ₂ (Mlpy)]	292	$6,28 \cdot 10^3$	$\pi-\pi^*$
	348	$1,63 \cdot 10^4$	d-d
	440	$6,83 \cdot 10^2$	d-d
	665	$2,56 \cdot 10^2$	TCML
[CoCl ₂ (Ilpy)]	275	$1,31 \cdot 10^4$	$\pi-\pi^*$
	590	$1,96 \cdot 10^2$	d-d
	680	$2,45 \cdot 10^2$	TCML

5.2.2 Espectroscopia na região do infravermelho dos ligantes e dos complexos com bis-imino(etil)piridina

Nos espectros vibracionais para os ligantes Ipy, conforme já descrito há sinais característicos das ligações C=N, o mesmo é evidenciado nos complexos nos espectros dos complexos [FeCl₂(Mlpy)], [FeCl₂(BrMlpy)], [FeCl₂(Ilpy)], [CoCl₂(Mlpy)] e [CoCl₂(Ilpy)] (figuras 33, 34, 35, 36, 37 respectivamente). Esses dados ratificam a coordenação das bases de Lewis Ipy aos ácidos de Lewis Fe(II) e Co(II).

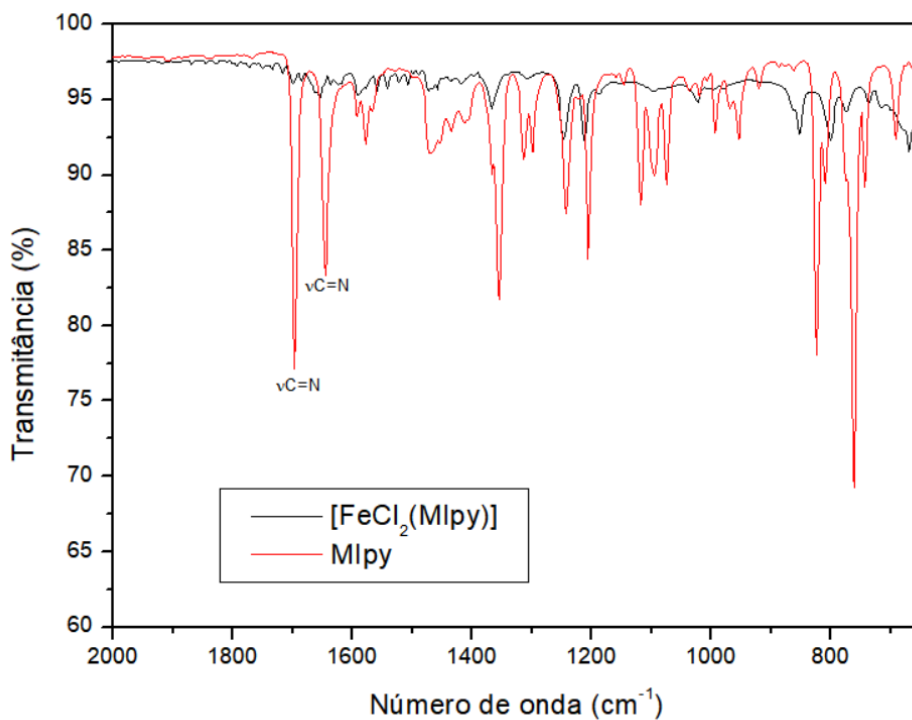


Figura 33: Espectro na região do infravermelho para o complexo Fe-Mlpy (preto) e o ligante Mlpy (vermelho).

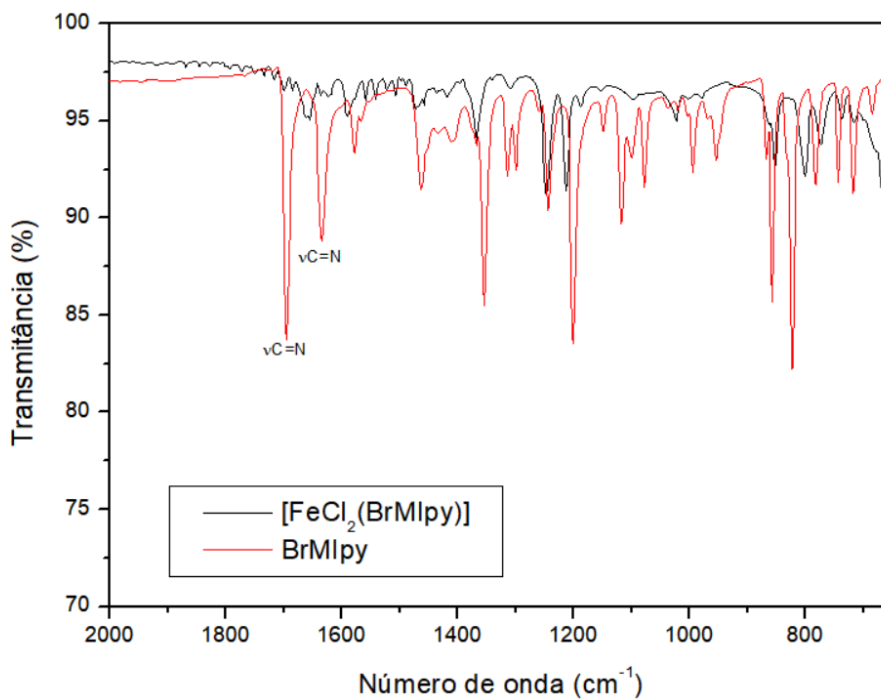


Figura 34: Espectro na região do infravermelho para o complexo Fe-BrMlpy (preto) e o ligante BrMlpy (vermelho).

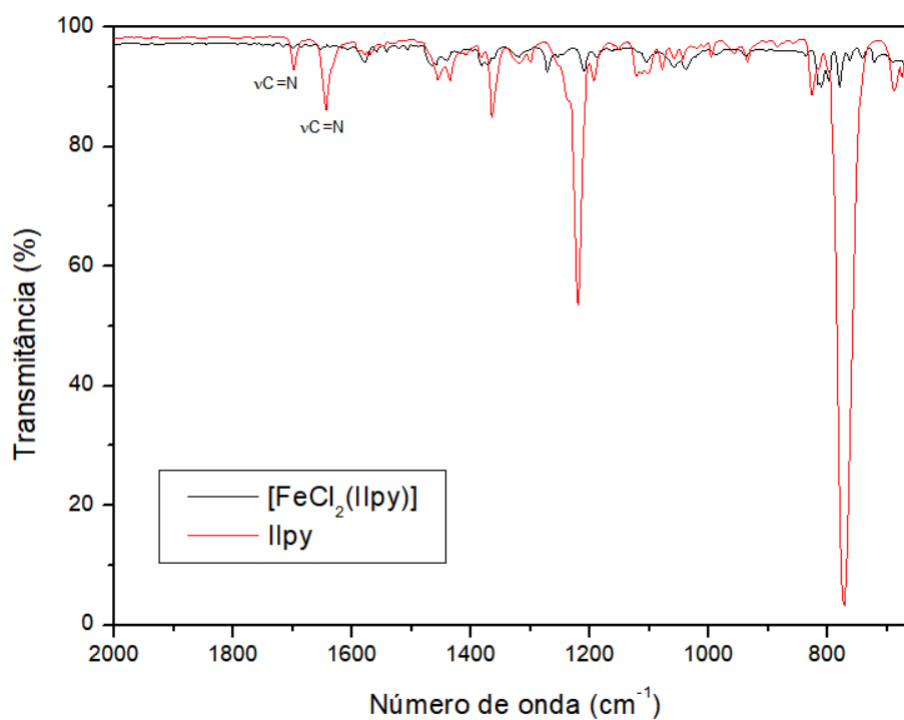


Figura 35: Espectro na região do infravermelho para o complexo Fe-IIpy (preto) e o ligante IIpy (vermelho).

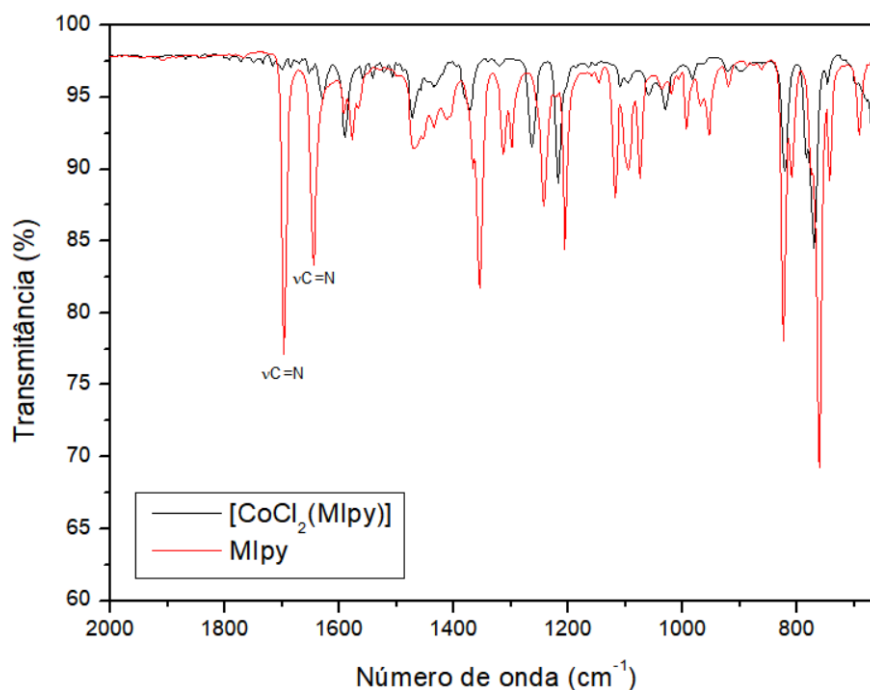


Figura 36: Espectro na região do infravermelho para o complexo Co-MIpy (preto) e o ligante MIpy (vermelho).

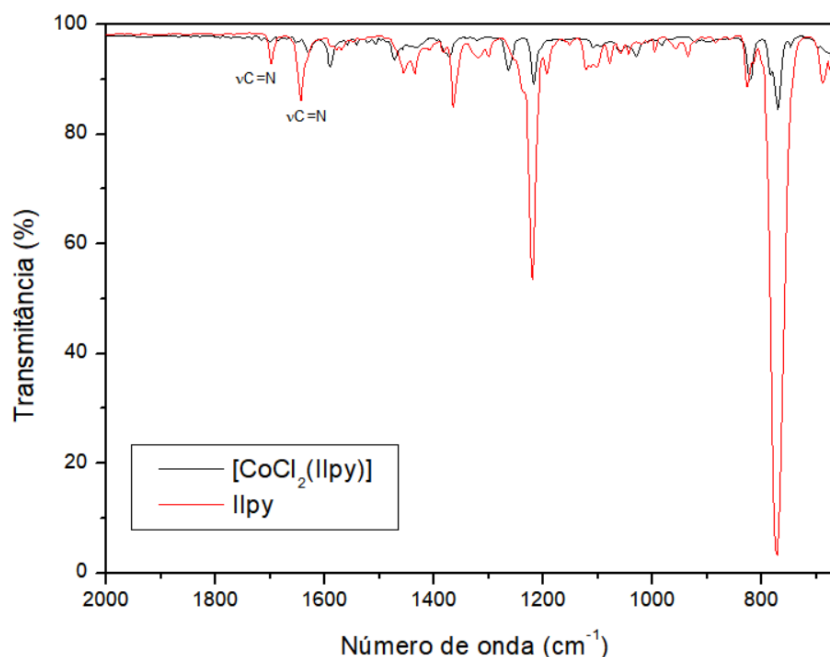


Figura 37: Espectro na região do infravermelho para o complexo Co-llypy (preto) e o ligante llypy (vermelho).

Os valores de número de onda estão indicados na Tabela 14 e ilustram valores de energia mais baixa para llypy coordenado o que é consequência da análise da ligação química M-llypy. Conforme já explicado as bases de Lewis doam par de elétrons e recebem densidade eletrônica, pelo fato de ser base receptora de elétrons com uso de orbitais antiligantes, assim a densidade eletrônica entre os átomos de carbono e nitrogênio no grupo C=N é menor, ou seja, diminui a ordem de ligação. Nos espectros há sinais vibracionais que podem ser atribuídos as ligações M-N e M-Cl (NAKAMOTO, 1997). Na tabela 14 são apresentadas as energias para os modos vibracionais C=N, Fe-N, Fe-Cl, Co-N e Co-Cl.

Tabela 14: Números de onda associados à frequência de estiramento da ligação C=N em lpy e nos complexos $[MCl_2(lpy)]$, M-N e M-Cl.

Modos Vibracionais	lpy	$[FeCl_2(Mlpy)]$	$[FeCl_2(BrMlpy)]$	$[FeCl_2(IIpy)]$	$[CoCl_2(Mlpy)]$	$[CoCl_2(IIpy)]$
C=N	1698;1646	1622;1588	1621;1587	1612;1581	1625;1587	1629;1587
M-N		513; 488	507; 491	519; 483	510; 497	521; 494
M-Cl		419	422	428	418	421

5.2.3 Voltametria de pulso diferencial dos complexos M- lpy

O GPQC - IQ-UFBA realiza estudos voltados para o comportamento eletroquímico dos complexos $[FeCl_2(Mlpy)]$ (OLIVEIRA, 2016), $[CoCl_2(Mlpy)]$ (SILVA, 2010), $[FeCl_2(IIpy)]$ (resultados ainda não publicados); os complexos $[FeCl_2(BrMlpy)]$ e $[CoCl_2(IIpy)]$ também foram estudados nesta dissertação. Através dos perfis da curva corrente versus potencial ilustrados nas figuras 38 a 42 verifica-se que os complexos $[FeCl_2(lpy)]$, $[CoCl_2(Mlpy)]$ e $[CoCl_2(IIpy)]$ possuem processos redox centrados na base de Lewis conforme já apresentado.

Os VPD para os complexos $[FeCl_2(lpy)]$ estão ilustrados nas figuras 38, 39 e 40. Os processos redox 8c/8a e 9c/9a para os complexos com as bases de Lewis Mlpy e IIpy estão centrados no ácido de Lewis, afirmação efetuada em comparação a curva dos VPD varedura anódica e catódica para lpy, ausentes em lpy não coordenado (figura 38 e 39 – curvas em vermelho). Para o complexo com a base de Lewis BrMlpy são os pares de picos 5a/5c e 6a/6c atribuídos ao processo Fe(III)/Fe(II) coordenados ao BrMlpy em diferentes formas.

Os processos redox 8a/8c e 9a/9c são atribuídos a alteração $Fe^{III/II}$, coordenado ao lpy em diferentes formas como indicado nas equações 4 (lpy neutro) e 5 (lpy⁺(oxidado)). Para os dois complexos os valores dos potenciais são próximos dados que indicam a pequena interferência dos grupos metil e isopropil na densidade eletrônica ao redor do átomo de ferro. Para o complexo com a base de Lewis BrMlpy verifica-se um deslocamento ao redor de 0,06 para sinal de valor mais positivo (eq. 7) e uma diferença pequena no processo redox em potencial menos positivo 9a/9c (lpy) se comparado à 6a/6c (BrMlpy) (eq. 6).

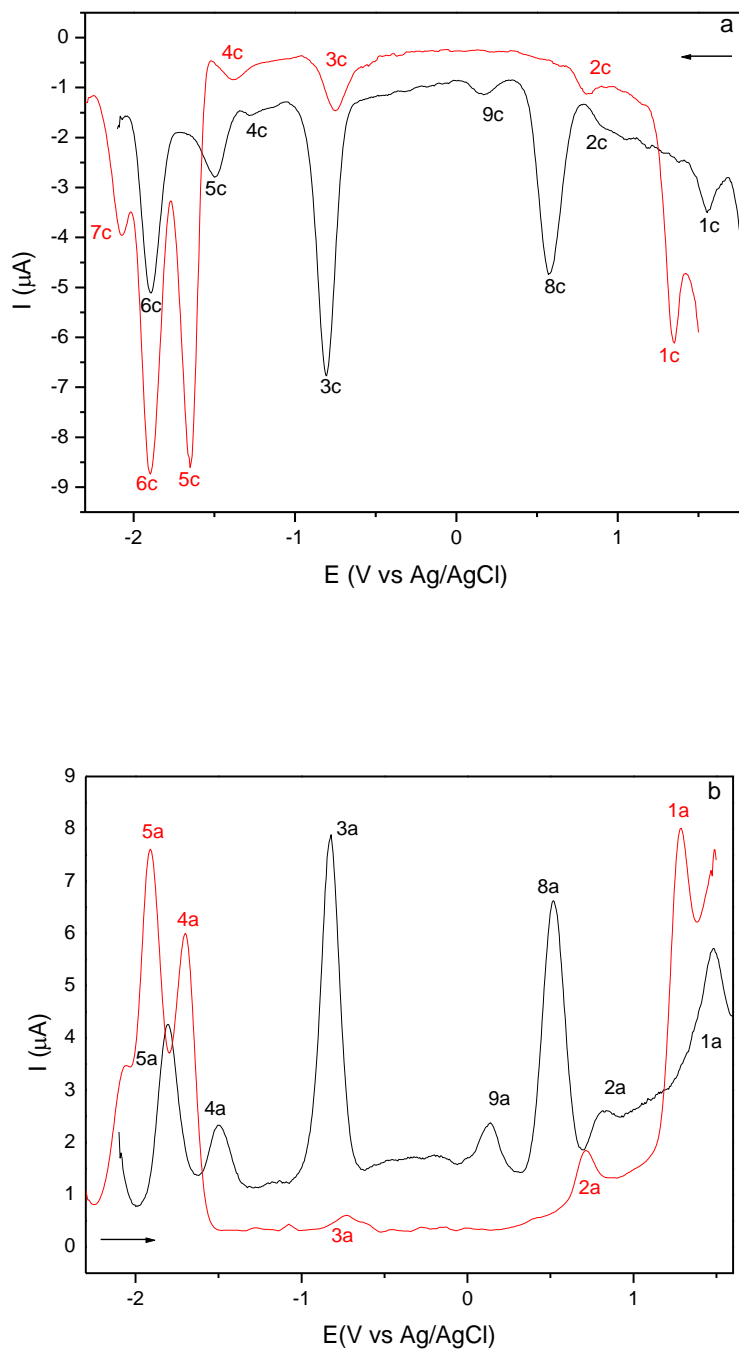


Figura 38: Voltamograma de pulso diferencial para Mlpy $2,16 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (vermelho) e $[\text{FeCl}_2(\text{Mlpy})]$ $1,62 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (preto) em acetonitrila e TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. (a) Varredura catódica e (b) varredura anódica.

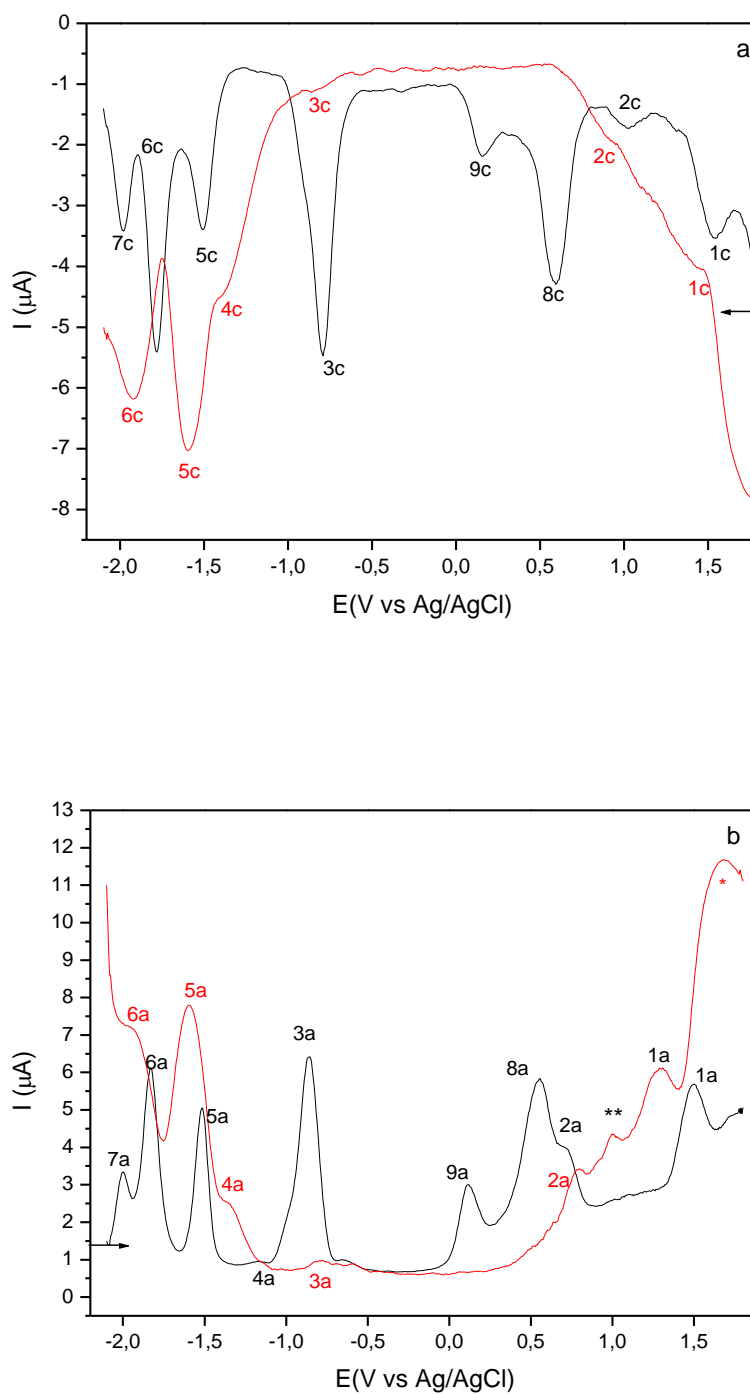


Figura 39: Voltamograma de pulso diferencial para Ilpy $1,61 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (vermelho) e $[\text{FeCl}_2(\text{Ilpy})]$ $2,66 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (preto) em acetonitrila e TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. (a) Varredura catódica e (b) varredura anódica.

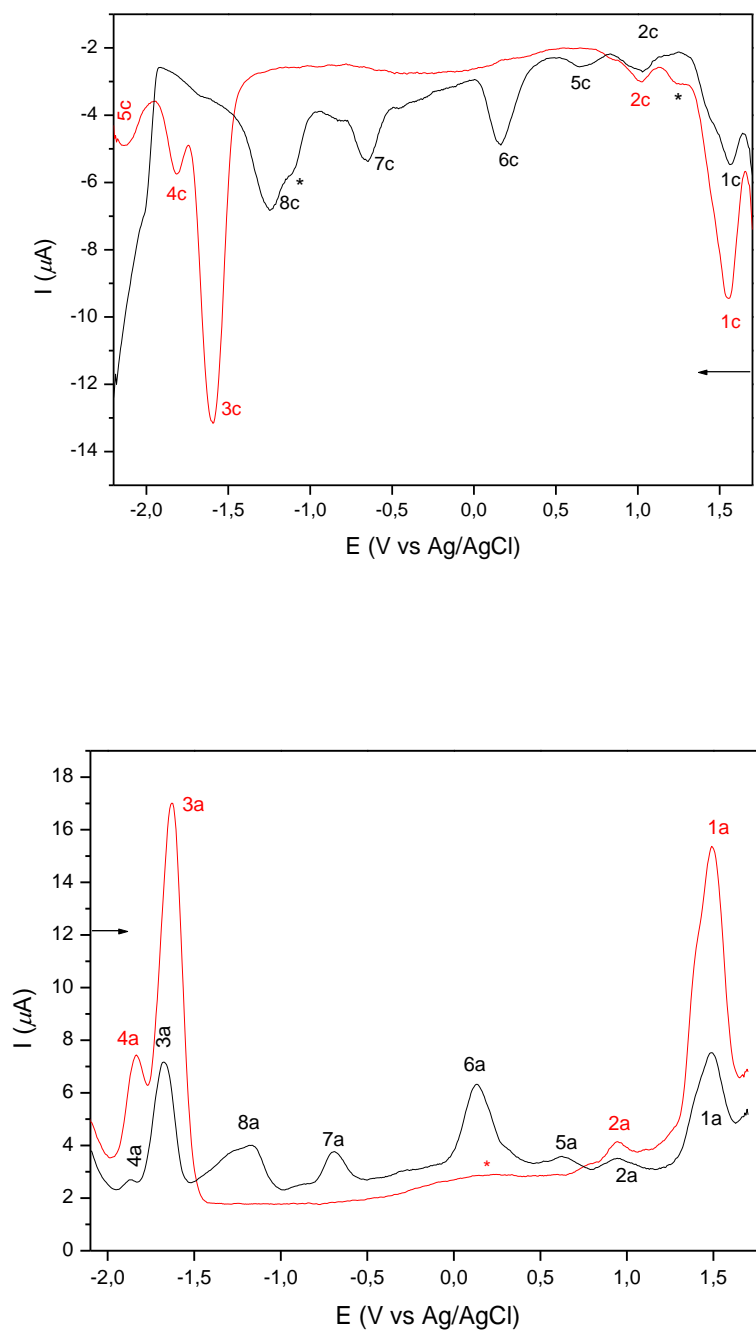
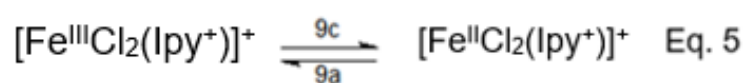
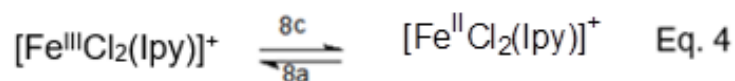


Figura 40: Voltamograma de pulso diferencial para BrMlpy – $1,33 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (vermelho) e $[\text{FeCl}_2(\text{BrMlpy})]$ – $1,01 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (preto). (a) Varredura catódica e (b) varredura anódica.

Ao efetuar uma comparação dos VPD do lpy não coordenado e coordenado, além de um deslocamento dos sinais (tabelas 15 e 16), o qual é explicado pela alteração de densidade eletrônica na base de Lewis por influência do fragmento $\{MCl_2\}$, nos complexos há processos redox centrados no ácido de Lewis. Verifica-se através dos dados indicados nas tabelas 15 e 16, que $MIpy$ e $IIpy$ quando coordenados têm valores de potenciais para oxidação mais positivo e para redução menos negativo, ou seja, se torna mais resistente para o processo de formação de lpy^+ e menos resistente para a redução, o que é consequência da ligação entre $Fe-lpy$, a qual é explicada pela capacidade da base de Lewis doar par de elétrons e receber densidade eletrônica.

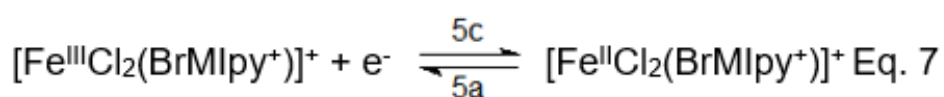
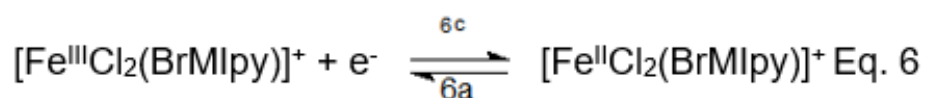
Ao iniciar a varredura, o potencial aplicado é suficiente para promover oxidações que ocorrem em potenciais menores, atribuindo o sinal 3c à redução do ligante oxidado $lpy^{+/0}$. Na figura 38, como exemplo, há dois sinais negativos (1c e 2c), que estão associados à redução do ligante neutro, e podem ser atribuídos a $lpy^{-/2}$ e $lpy^{0/-}$, respectivamente (BRUIN, 2000). Outro fato que corrobora essas atribuições, é o de que ao iniciar a varredura anódica, o potencial aplicado é suficiente para promover reduções que ocorrem em potenciais maiores que aquele em que se inicia a varredura. Assim, os sinais 1a e 2a são atribuídos a oxidações do ligante reduzido ($lpy^{-2/-}$ e $lpy^{-/0}$, respectivamente). Uma vez que estes picos correspondem a potenciais distintos no ligante e no complexo, tem-se que o comportamento eletroquímico do lpy é influenciado pela presença do centro metálico, alterando a densidade eletrônica ao seu redor. Somado este fato, pode-se inferir que o ligante lpy compõe a esfera de coordenação do centro metálico.

Para o complexo com a base de Lewis $BrMIpy$ os processos redox centrados no ligante com a coordenação na varredura anódica se encontram em valores de potenciais iguais ao $BrMIpy$ não coordenado. Na varredura catódica os processos de redução em valores de potenciais negativos, como $BrMIpy$ ligado ao fragmento $\{FeCl_2\}$ estão ausentes, o que deve ser resultante de reação química acoplada. Portanto, a voltametria de pulso diferencial também sustenta que ao misturar do fragmento $\{MCl_2\}$ com lpy há uma reação ácido-base de Lewis e resulta $[MCl_2(lpy)]$. Os processos relatados e os potenciais análogos estão expressos nos esquemas e tabelas abaixo:



lpy (MIPy, Ilpy)

Esquema 11: Processos redox envolvendo os complexos $[\text{FeCl}_2(\text{lpy})]$.



Esquema 12: Processos redox envolvendo o complexo $[\text{FeCl}_2(\text{BrMlpy})]$.

Tabela 15: Potenciais redox para FeMlpy e lpy não coordenado.

FeMlpy		lpy	
1c	+1,50	1c	+1,30
2c	+0,85	2c	+0,80
3c	-0,80	3c	-0,75
4c	-1,25	4c	-1,40
5c	-1,50	5c	-1,65
6c	-1,85	6c	-1,90
8c	+0,57	7c	-2,10
9c	+0,17		

Tabela 16: Potenciais redox para FeIpy e Ipy não coordenado.

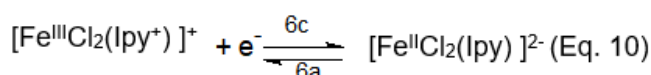
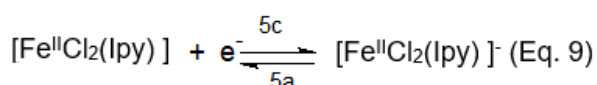
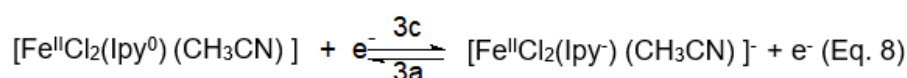
FeIpy		Ipy	
1c	+1,50	1c	+1,3
2c	+0,70	2c	+0,80
3c	-0,86	3c	-0,77
4c	-1,16	4c	-1,34
5c	-1,52	5c	-1,60
6c	-1,83	6c	-1,92
8c	+0,55	7c	-2,00
9c	+0,120		

Tabela 17: Potenciais redox para FeBrIpy e BrIpy não coordenado

FeBrIpy		BrIpy	
1c	+1,50	1c	+1,50
2c	+0,95	2c	+0,95
3c	-- 1,68	3c	-1,68
4c (ombro)	-1,8	4c	-1,8
5c	0,63		
6c	0,12		
7c	-0,68		
8c	-1,18		

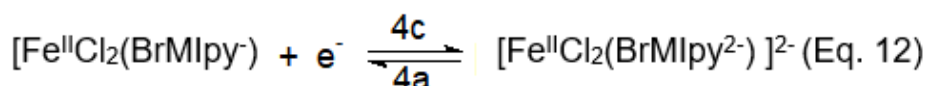
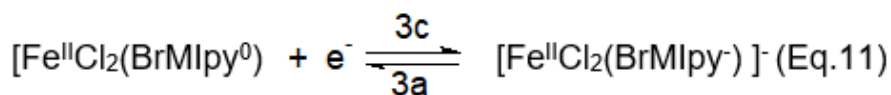
Como as medidas de voltametria foram feitas em acetonitrila (CH_3CN), um possível ligante frente a Fe(II) e pelo fato do Fe(II) em $[\text{FeCl}_2(\text{Ipy})]$ apresentar um número de coordenação igual a 5 o qual pode aumentar, como exemplo, para 6, portanto, nos complexos originais o ácido de Lewis se encontra coordenativamente insaturado (figura 23 do item 4.8). Este aspecto motivou a investigação da existência de processos redox centrado em $[\text{FeCl}_2(\text{Ipy})(\text{CH}_3\text{CN})]$.

A coordenação da CH₃CN ao Fe(II), leva a uma alteração da densidade eletrônica ao redor da base de Lewis lpy e ao redor do ácido de Lewis Fe(II), deste modo, os processos redox centrados tanto no ligante, como no íon metálico aparecem posicionados em valores que diferem dos relatados no complexo em que o íon Fe(II) se encontra coordenativamente insaturado. Baseado no perfil do VPD do ligante não coordenado e com informações da literatura (TOMA, 1997; SOUZA, 2008), pode-se propor que o par de picos 3c/3a nos complexos com Mlpy e Ilpy, ao redor de -0,8 V vs Ag/AgCl, encontra-se relacionado com a redução do lpy no complexo com CH₃CN coordenada como indicado no esquema 12. O pequeno deslocamento se comparado ao ligante não livre é consequência da coordenação ao ácido de Lewis Fe(II). As reduções de lpy no complexo inicial também são representadas no esquema 13 e para o complexo BrMlpy os processos redox são representados pelas equações 11 e 12, no esquema 14.



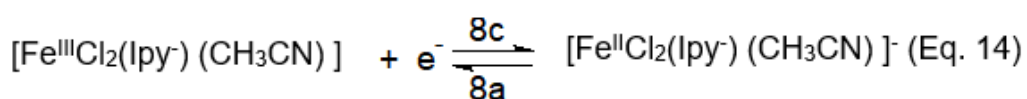
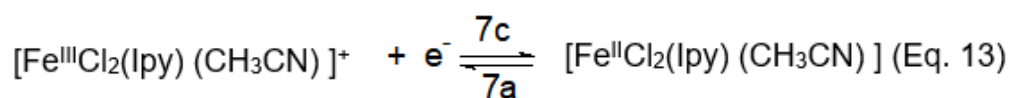
lpy (Mlpy, Ilpy)

Esquema 13: Processo de eletrodo para redução de lpy



Esquema 14: Processos redox para o complexo BrMlpy

Nas curvas de corrente vs potencial para o sistema com BrMlpy, isolado e coordenado mostra a presença dos pares redox em 7a/7c e 8a/8c, uma vez que os mesmos não são ilustrado no VPD para a base de Lewis, pode-se propor a redução centrado no ácido de Lewis no complexo [FeCl₂(BrMlpy)(CH₃CN)] com BrMlpy na forma oxidada e reduzida (eq. 11 e 12).



Esquema 15: Processos redox para o complexo $[\text{FeCl}_2(\text{lpy})(\text{CH}_3\text{CN})]$

As curvas de corrente versus potencial para o complexo $[\text{CoCl}_2(\text{Mlpy})]$ de modo similar ao já reportado para o complexo análogo com Fe(II) mostram processos redox relacionados aos ligantes Mlpy e lpy coordenados e centrados ao ácido de Lewis. Em potenciais mais negativos tem-se os processos de redução do ligante como representado nas equações 17 e 18, a diferença entre os valores para lpy não coordenados e coordenados é explicado pela ligação química Co(II)-lpy , como já explicado para os sistemas análogos com Fe(II).

As equações 15 e 16 representam os processos redox centrado no átomo de cobalto com os ligantes lpy na forma neutra e oxidada, atribuídos aos pares de picos $8a/8c$ e $9a/9c$ no complexo com Mlpy . Para o complexo com a base de Lewis lpy^- verifica-se:

i- A redução Co(III)/Co(II) em $-0,48 \text{ V}$ vs Ag/AgCl não mostra o sinal anódico correspondente como no complexo análogo com Mlpy , o que indica a possibilidade de reação química acoplado.

ii- O processo redox ilustrado pelo par de picos $9a/9c$ não é apresentado para o complexo com a base de Lewis lpy^- .

Analogamente, aos complexos contendo Fe(II), visto as medidas foram efetuadas em solução de acetonitrila, propõe-se a coordenação da mesma ao Co(II) e assim processo redox $3a/3c$ é representado pela equação 19 e o processo redox $2a/2c$ (equação 20) podem ser atribuído a redução de $\text{lpy}^0/\text{lpy}^-$ e $\text{lpy}^+/\text{lpy}^0$, coordenados ao fragmento $\{\text{CoCl}_2(\text{MeCN})\}$. Para o complexo com lpy o sinal anódico $3a$ não é apresentado o que também indica uma possível reação química acoplada após redução de $\text{lpy}^0/\text{lpy}^-$.

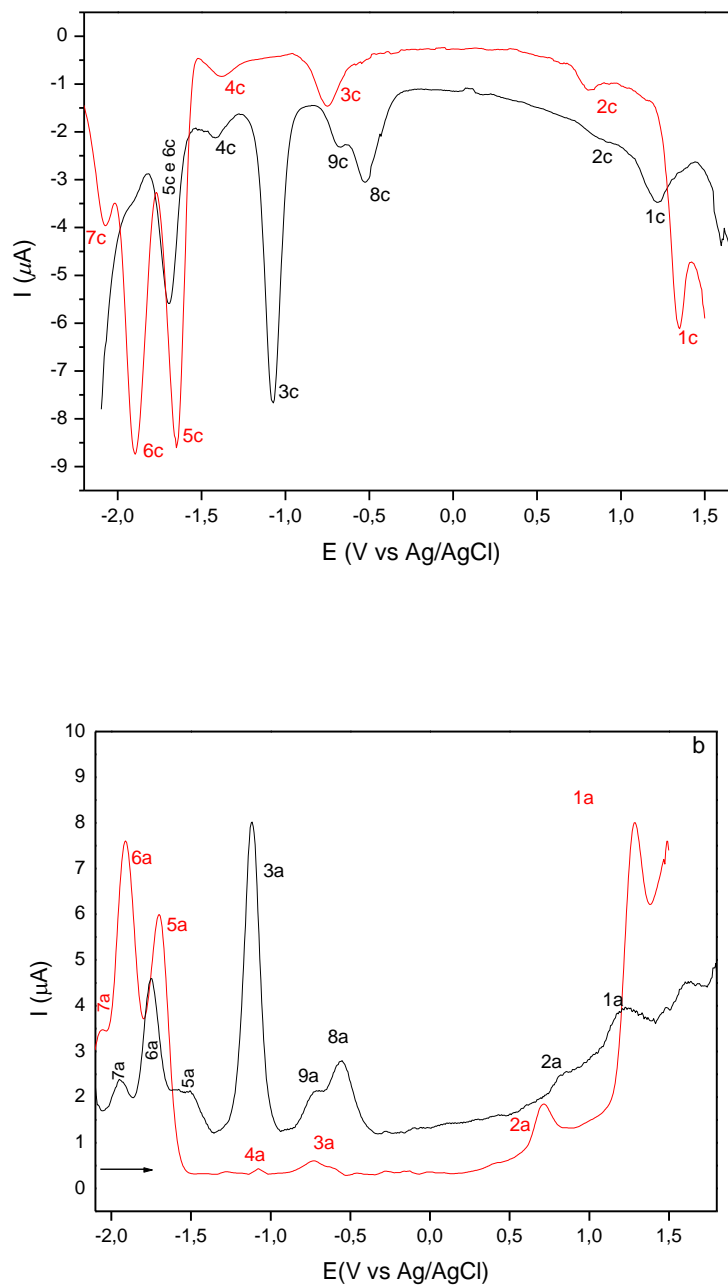


Figura 41: Voltamograma de pulso diferencial para Mlpy $2,16 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (vermelho) e $[\text{CoCl}_2(\text{Mlpy})]$ $1,04 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (preto) em acetonitrila e TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. (a) Varredura catódica e (b) varredura anódica.

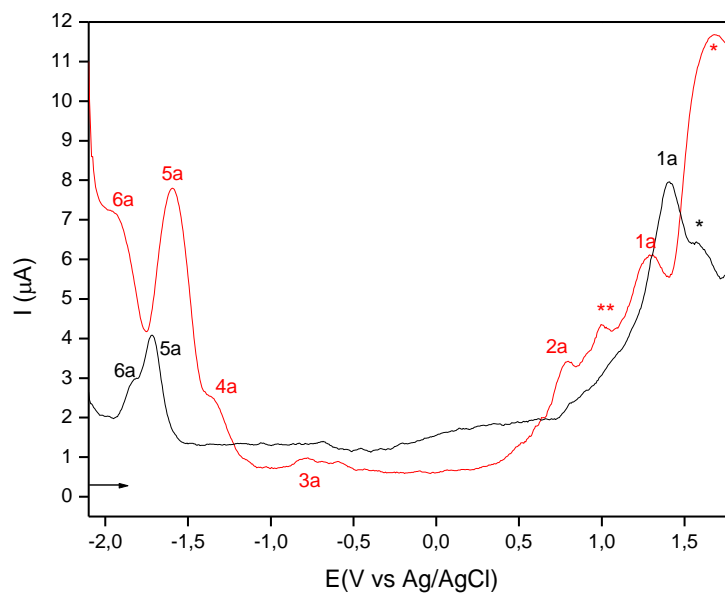
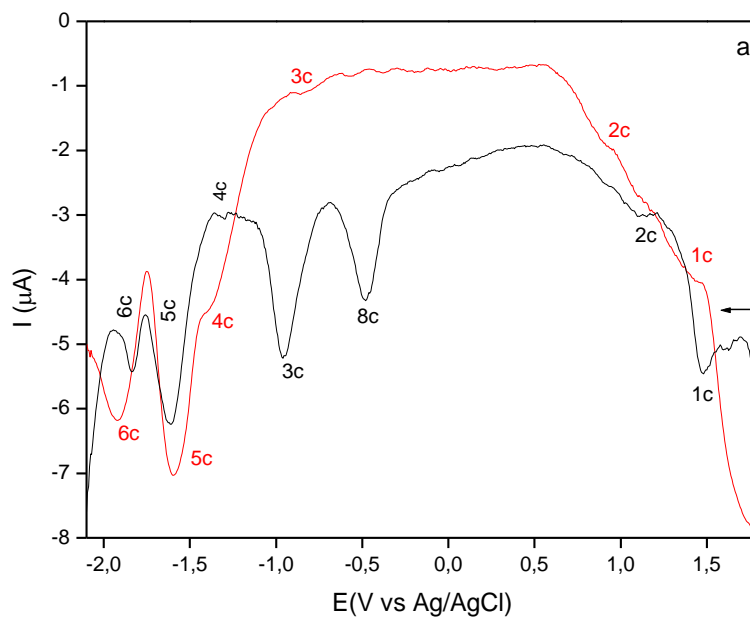
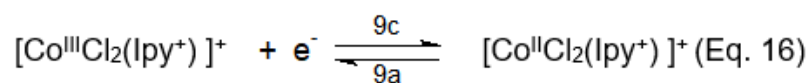
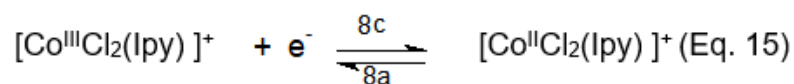
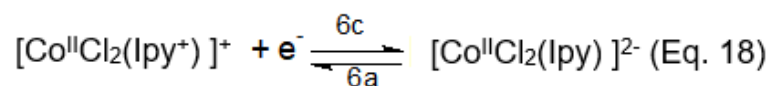
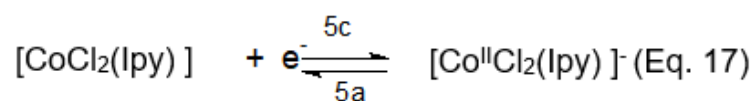


Figura 42: Voltamograma de pulso diferencial para $Ilpy$ $1,61 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (vermelho) e $[CoCl_2(Ilpy)]$ $7,22 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (preto) em acetonitrila e TFBTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como eletrólito suporte. (a) Varredura catódica e (b) varredura anódica.



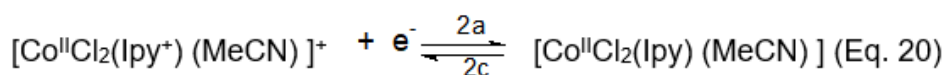
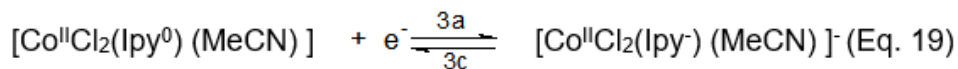
lpy (MlPy ou lpy)

Esquema 16: Processos redox envolvendo o complexo $[\text{CoCl}_2(\text{lpy})]$.



lpy (Mlpy ou llpy)

Esquema 17: Processos redox envolvendo o complexo $[\text{CoCl}_2(\text{lpy})]$.



lpy (Mlpy ou llpy)

Esquema 18: Processos redox envolvendo o complexo $[\text{CoCl}_2(\text{lpy})(\text{MeCN})]$.

6. ESTUDO DE OBTENÇÃO DO POLIETILENO

6.1 Atividade catalítica e estudo eletroquímico

Conforme já informado como sistemas catalíticos neste trabalho tem-se os complexos $[\text{FeCl}_2(\text{lpy})]$ ($\text{lpy} = \text{Mlpy}$, Ilpy e BrMlpy) e $[\text{CoCl}_2(\text{lpy})]$ ($\text{lpy} = \text{Mlpy}$ e Ilpy). Os resultados do estudo eletroquímico dos complexos *bis*-iminícos já foram apresentados e discutidos, assim neste item, será apresentado o comportamento eletroquímico do complexo zirconoceno (figura 43) o qual é um dos componentes do sistema catalítico binário na reação de polimerização do etileno.

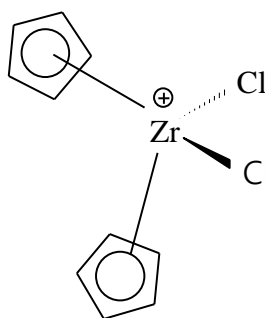


Figura 43: Estrutura do zirconoceno – componente do sistema catalítico binário.

Na literatura há estudos voltados para avaliação do comportamento eletroquímico dos metalocenos, entre esses o zirconoceno. Os dados aqui apresentados foram obtidos no GPQC e também podem ser encontrados na literatura (SILVEIRA, 2008; COSTA, 2004).

OLIVEIRA e cols, 2015 e 2016, exploraram a atividade catalítica e o comportamento eletroquímico de sistemas binários metalocenos e o complexo $[\text{FeCl}_2(\text{Mlpy})]$ com proporções de 1:1, 2:1 e 1:2 (*bis*-imino/ metaloceno). Neste trabalho o foco foi voltado para sistema binário, ZDC e $[\text{FeCl}_2(\text{lpy})]$ ($\text{lpy} = \text{Mlpy}$ e Ilpy), além dos sistemas de forma isoladamente, com ZDC, $[\text{CoCl}_2(\text{lpy})]$ e $[\text{FeCl}_2(\text{lpy})]$ ($\text{lpy} = \text{Mlpy}$ e Ilpy). Para o estudo eletroquímico os complexos usados foram os com Fe(II) como ácido de Lewis.

6.1.2 Sistema catalítico $[\text{ZrCl}_2(\text{cp})_2]$

O perfil do voltamograma cíclico para o zirconoceno $[\text{ZrCl}_2(\text{cp})_2]$ (cp=ciclopentadienil) apresentou ser eletroativo em faixa de potencial abaixo de - 1.0 V. Na figura 44, no VPD, varredura catódica ilustram sinais em -1.55 V (Epc_1), -1.7 V (Epc_2), -1,9 V (Epc_3) e -2.3 V (Epc_4), todos com sinais anódicos correspondentes (figura 42, curva b). Verifica-se ainda em potencial positivo um sinal anódico IIa (curva c). Os sinais indicados foram atribuídos a processos redox centrados no ácido de Lewis Zr(IV) (esquema 19) e o sinal anódico IIa é atribuído a oxidação do ligante ciclopentadienil o qual nas condições experimentais, pode-se propor que o referido processo de oxidação do cp^- é irreversível. O sinal catódico Epc_4 , pode ser atribuído a redução do Zr(II) no produto formado na superfície do eletrodo resultante da redução do $[(\text{cp})_2\text{Zr}^{\text{III}}\text{Cl}_2]^-$ ou $[(\text{cp})_2\text{Zr}^{\text{II}}\text{Cl}_2]^-$.

Os estudos do processo de eletrodo para vários metallocenos foram realizados no GPQC (COSTA, 2004; SILVEIRA e cols, 2008). Vários registros dos voltamogramas foram efetuados e permaneceram inalterados o que leva a afirmar a estabilidade dos metallocenos em atmosfera isenta de oxigênio.

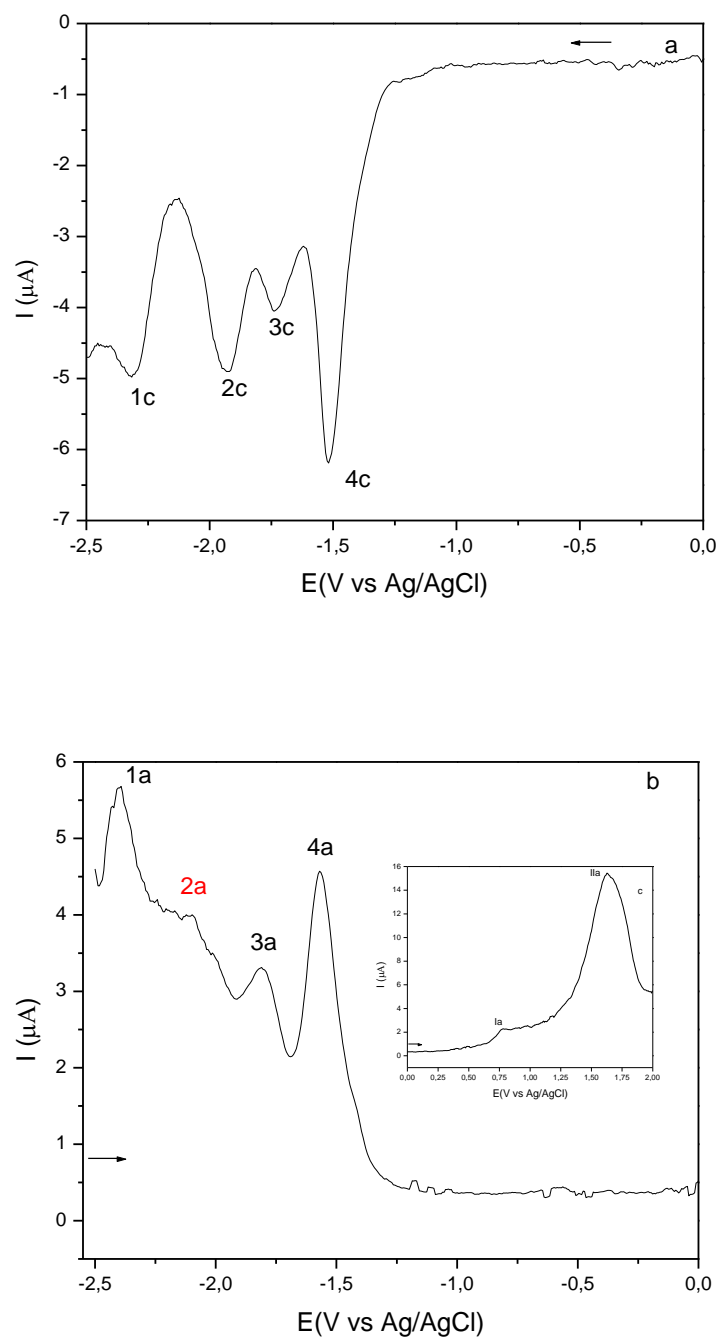
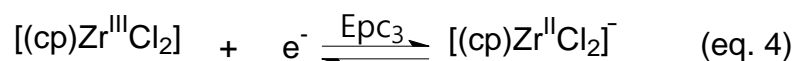
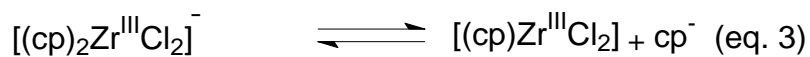
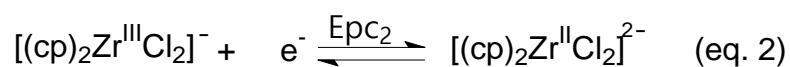
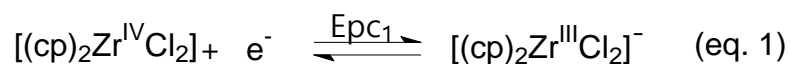


Figura 44: Voltamograma de pulso diferencial do complexo $[ZrCl_2(cp)_2]$ ($2,7 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}) em solução de Acetonitrila. $V = 100$ mV s^{-1} . (a) Varredura catódica, (b) e (c) varredura anódica.



Esquema 19: Representação dos processos redox na superfície do eletrodo para ZDC

6.1.3 Desempenho catalítico dos sistemas binários ZDC – [FeCl₂(lpy)] (1:1)

Oliveira e cols, estudaram a reação de polimerização de etileno com o sistema metallocenos - [FeCl₂(Mlpy)], cujos resultados mostraram atividade catalítica superior aos sistemas isolados (tabela 19). Nesta dissertação foi selecionado o metaleceno [ZrCl₂(cp)] e os complexos de [FeCl₂(lpy)] (lpy = Mlpy, Ilpy) e [CoCl₂(Mlpy)] cujo dados de atividade e produtividade estão ilustrados na tabela 18.

Tabela 18: Atividade catalítica de sistema binário – Metalloceno – FeMlpy (OLIVEIRA e cols., 2008).

Zirconocenos (Zr)	Razão molar Felpy/Zr	Atividade catalítica (kg(PE) mol ⁻¹ (Zr+Fe) h ⁻¹)
[ZrCl ₂ Cp ₂]	1 : 1	5816
[ZrCl ₂ (<i>n</i> -BuCp ₂)]	1 : 1	5940
[(ZrCl ₂ (<i>n</i> -BuCp ₂)]	1 : 2	840
[ZrCl ₂ (<i>n</i> -BuCp ₂)]	2 : 1	1264
[ZrCl ₂ (<i>i</i> -BuCp ₂)]	1 : 2	2439
[ZrCl ₂ (<i>i</i> -BuCp ₂)]	2 : 1	1522
[ZrCl ₂ (Me ₂ Si)(Ind) ₂]	1 : 1	2459
[ZrCl ₂ (Me ₂ Si)(Ind) ₂]	1 : 2	674
[ZrCl ₂ (Me ₂ Si)(Ind) ₂]	2 : 1	633

[Fe+Zr]= 10⁻⁵ mol L⁻¹; Molar ratio of Al/(Zr+Fe)= 1000; Solvente - Tolueno; T= 60 °C.

Os resultados reportados por Oliveira e colaboradores indicam que na mistura binária com razão molar 1:1 a atividade catalítica se mostrou superior as dos sistemas isolados, por outro lado a razão molar 1:2 ou 2:1, resultaram atividade mais baixa se comparada as atividades dos sistemas isolados. Dessa forma, esses resultados da literatura serviram de base para os sistemas catalíticos utilizados neste trabalho, onde além dos sistemas isolados, foram utilizados os sistemas binários com razão molar 1:1.

Dentre os sistemas isolados, destaca-se o FeMlpy e nos sistemas combinados, ZDC – Felpy; ambos apresentaram as maiores atividades catalíticas dentro das suas classificações. Vale destacar que nem todos os complexos sintetizados tiveram resultados satisfatórios quando testado, sendo utilizado aqueles que se mostraram eficientes dentro da proposta, como pode ser visto na tabela 19.

Tabela 19: Desempenhos catalíticos de sistemas isolados e combinados ZDC – Felpy e CoMlpy.

Catalisador	Massa do polietileno (g)	Atividade (KgPE.mol(cat) ⁻¹)	Produtividade (KgPE.g(cat) ⁻¹)
ZDC	22,97	3.050,46	10,44
FeMlpy	26,02	5.321,06	11,31
Felpy	21,91	4.237,91	8,11
CoMlpy	12,72	3.347,36	7,06
ZDC – FeMlpy (1:1)	23,03	1.505,00	4,04
ZDC – Felpy (1:1)	21,33	1.471,03	3,87

Os sistemas catalíticos utilizados neste trabalho tiveram um bom desempenho, uma vez que tiveram valores de atividade que podem ser classificados como ótimo, de acordo como mencionado no item 3.4. Porém os valores deram abaixo do que relatados em literatura, haja vista que as condições reacionais foram similares, uma hipótese levantada para justificar esse resultado aquém do esperado, é a qualidade dos catalisadores utilizados. Durante o desenvolvimento do trabalho, foi necessário recrystalizar o ZDC, fato que melhorou sua atividade, já os complexos bis-iminos foram resssintetizados, mas não houve um aumento significativo na atividade.

Esse fato também influenciou os sistemas binários, uma vez que era esperado um aumento significativo das atividades, em comparação aos sistemas isolados. Utilizando os resultados na tabela 19, tem-se que esse comportamento não foi observado, sem variação significativa dos valores de atividade, com valores similares dos sistemas isolados e binários.

No sentido de avaliar o desempenho catalítico do sistema binário [FeCl₂(bis-iminopiridina)] e [ZrCl₂(cp)₂] como catalisador na polimerização de etileno, um estudo eletroquímico da mistura dos complexos em diferentes razões foi avaliado. As razões usadas foram as mesmas da reação de polimerização.

Na figura 45, verifica-se o perfil do VPD para a mistura binária [ZrCl₂(cp)₂] e [FeCl₂(Mlpy)] e os complexos isolados, registrados nas varreduras catódicas e anódicas. Ao comparar a curva I x E para os complexos isolados com o da mistura, pode-se certificar a presença de sinais atribuídos aos processos redox já atribuídos em cada caso.

Para as misturas $[\text{ZrCl}_2(\text{cp})_2] - [\text{FeCl}_2(\text{Mlpy})]$ e $[\text{ZrCl}_2(\text{cp})_2] - [\text{FeCl}_2(\text{BrMlpy})]$ o mesmo comportamento foi observado, figuras 46 e 47, respectivamente.

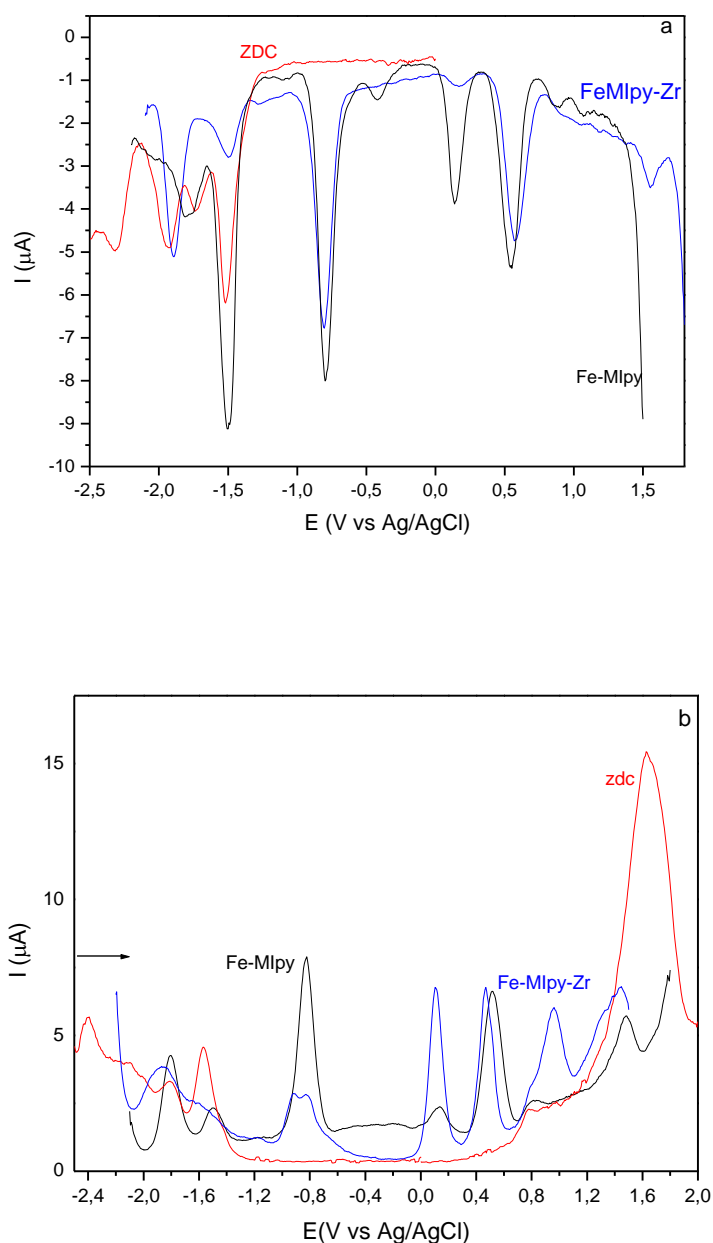


Figura 45: Voltamogramas de pulso diferencial dos complexos $[\text{ZrCl}_2(\text{cp})_2]$ (vermelho) ($2,73 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), $[\text{FeCl}_2(\text{Mlpy})]$ ($2,74 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) (preta) e da mistura binária (azul) em solução de Acetonitrila. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. (a) Varredura catódica (b) varredura anódica.

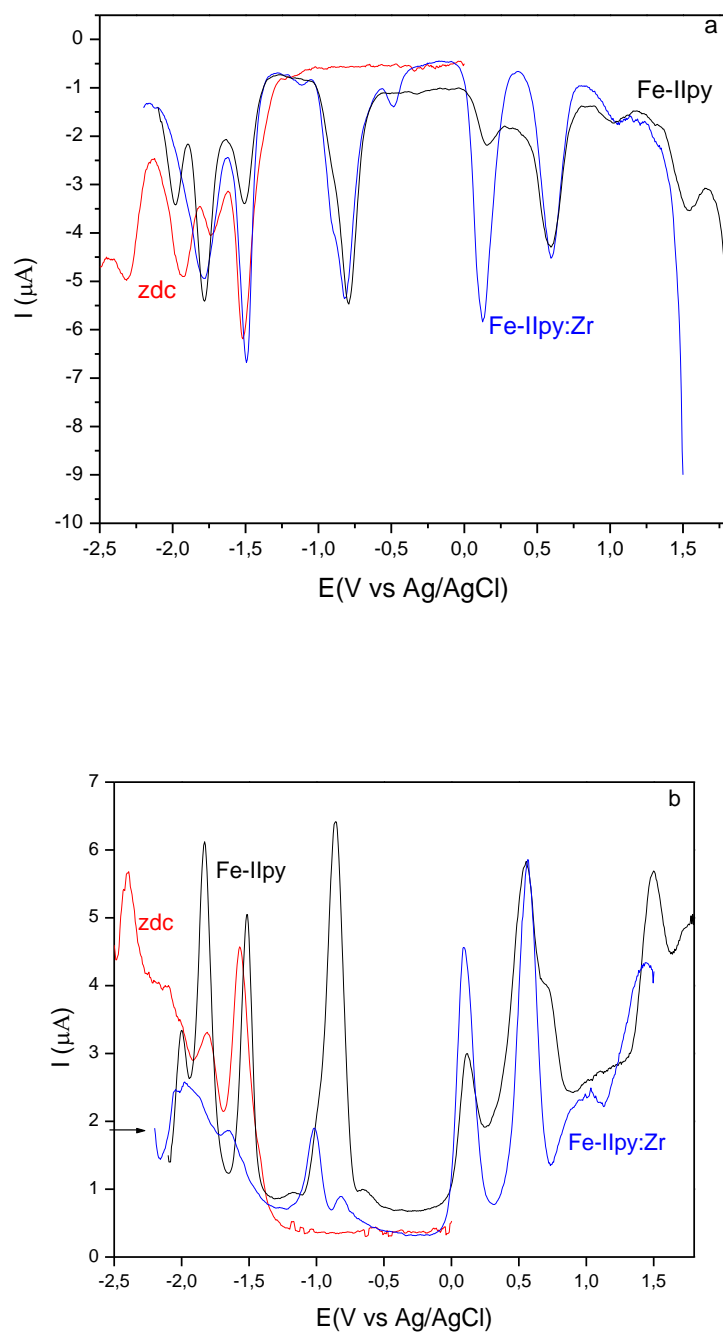


Figura 46: Voltamogramas de pulso diferencial dos complexos $[\text{ZrCl}_2(\text{cp})_2]$ ($2,73 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}) (vermelho), $[\text{FeCl}_2(\text{IIpy})]$ ($2,74 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}) (preta) e da mistura binária (azul) em solução de Acetonitrila. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. (a) varredura catódica (b) varredura anódica.

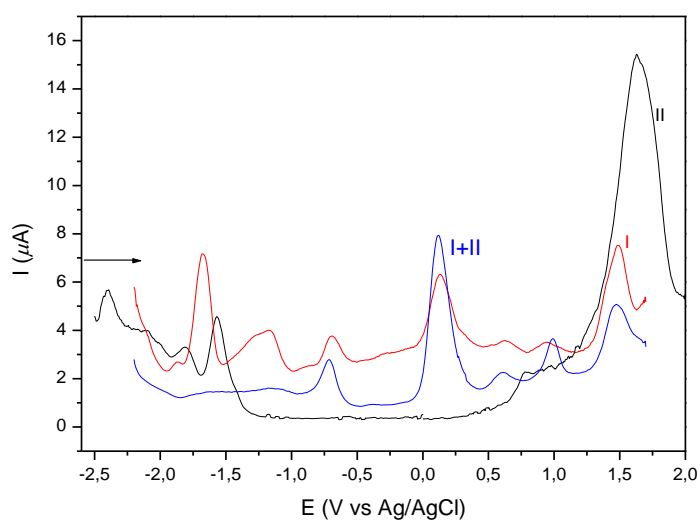
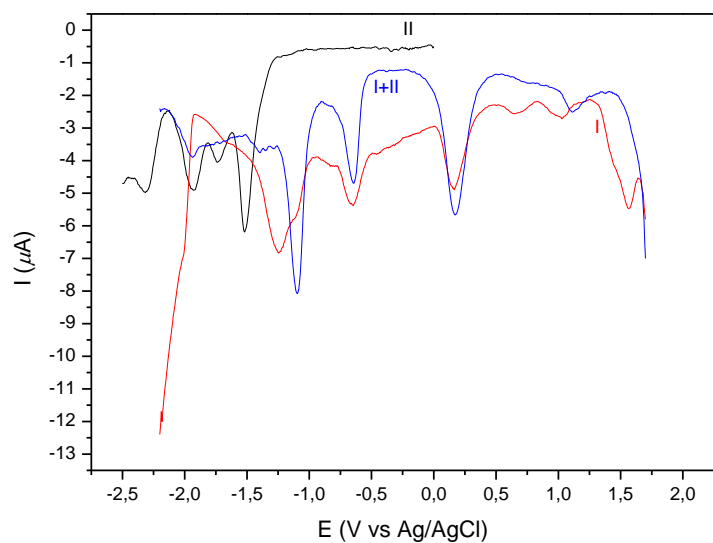


Figura 47: Voltamogramas de pulso diferencial dos complexos $[\text{ZrCl}_2(\text{cp})_2]$ ($2,73 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) (preto), $[\text{FeCl}_2(\text{BrMlpy})]$ ($2,74 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) (vermelho) e da mistura binária (azul) em solução de Acetonitrila. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. (a) varredura catódica (b) varredura anódica.

Verifica-se nas curvas da mistura sinais característicos dos dois componentes, porém é ilustrado um sinal catódico ao redor de -0,42 V para o complexo com a base de Lewis Mlpy e -0,49 V vs Ag/AgCl para lpy, ausentes nos VPD do ZDC e do complexo de Fe isoladamente. Para a mistura Zdc e FeBrMlpy verificam dois sinais em -0,65 e -1,1 V vs Ag/AgCl com melhor resolução do que ilustrado em FeBrMlpy e ausentes no ZDC. O sinal catódico em em -1,1 V na mistura parece ter contribuição do sinal na mesma região do FeBrMlpy. O VPD obtido na varredura anódica mostra na mistura um sinal ao redor de +0,1 V vs Ag/AgCl com intensidade de corrente mais alta se comparado ao sinal nos complexos [FeCl₂(lpy)]. No sentido de avaliar uma possível reação química entre os catalisadores, os VPD para a mistura foram registrados para a solução recém preparada e após diferentes tempos da preparação (figura 48).

A análise da figura 48 ilustra um decréscimo da intensidade de corrente de pico do par 8a/8c, para o complexo [FeCl₂Mlpy] atribuído a redução Fe^{III/II} no complexo de partida (equação 4) paralelo ao aumento da intensidade ao par de picos 9a/9c, (equação 5) designado pela redução Fe^{III/II} coordenado ao Mlpy na forma oxidada, conforme indicado na equação 5. Além disto, verifica-se o aparecimento do par de picos posicionado em 1,0 V vs Ag/AgCl, inexistente no ligante não coordenado e no complexo inicial.

A alteração da intensidade dos pares de picos 8a/8c e 9a/9c em função da atribuição dos mesmos leva a inferir que na mistura há possibilidade de ocorrer uma reação de transferência de elétrons entre o metalloceno e o complexo com as bases de Lewis lpy.

No perfil da curva registrada logo após a mistura a corrente do sinal ao redor de 1,0 V é relativamente baixa e um tempo após a mistura há acréscimo da mesma, verifica-se ainda na varredura catódica o aparecimento dos sinais entre +0,6 - +0,8 V, paralelo a não resolução dos sinais do ZDC se comparado ao mesmo isolado. Esses resultados, somados a alteração de intensidade de corrente 8a/8c e 9a/9c levam a afirmar que há uma reação entre ZDC e FeMlpy, resultando em outra espécie cataliticamente ativa para polimerização de etileno, a qual difere dos sistemas catalíticos isolados. Um comportamento similar ocorre na mistura binária FeMlpy - ZDC e FeBrMlpy - ZDC.

O sinal que se destaca ao redor de +1,0 V provavelmente se deve a redução Fe(III)/II, em $[\text{FeCl}_2(\text{lpy})(\text{CH}_3\text{CN})]$, valor mais alto se comparado ao processo redox 8a/8c no complexo de partida, como consequência da acetonitrila apresentar maior tendência em doar par de elétrons e receber densidade eletrônica se comparado ao lpy e assim estabiliza Fe(II).

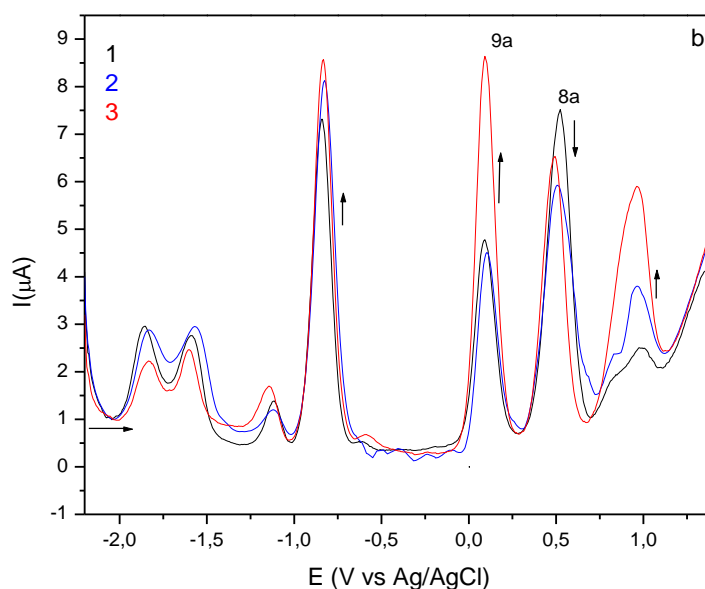


Figura 48: Voltamogramas de pulso diferencial da mistura binária ZDC - Fe-Mlpy (1:1) ($2,73 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em solução de acetonitrila, em diferentes intervalos. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. (a) varredura catódica. (b) varredura anódica. (1) imediatamente após a mistura. (2) 2 minutos após a mistura. (3) 5 minutos após a mistura.

6.2 O comportamento eletroquímico e a atividade catalítica

Ao considerar os seguintes aspectos:

i- O estudo eletroquímico dos complexos $[\text{FeCl}_2(\text{lpy})]$ levou a propor a formação de uma espécie química com acetonitrila coordenada ao ácido de Lewis $[\text{FeCl}_2(\text{lpy})(\text{CH}_3\text{CN})]$ e leva a alteração do potencial de redução de lpy à lpy^- se comparado a redução de lpy no complexo inicial, como mostrado na equação 14, para os complexos com ferro e as equações 19 e 20 que ilustram a tendência de Co(III) ser reduzido nos complexos com cobalto coordenado a Mlpy nas formas neutra e oxidada.

ii- As alterações dos sinais 8a/8c e 9a/9c no sistema $[\text{FeCl}_2(\text{Mlpy})]$ e $[\text{ZrCl}_2(\text{cp})_2]$ que levaram a inferir a existência de reação química entre os componentes.

Com base em i pode-se afirmar que no processo de polimerização no qual se usa solvente não coordenante, como o hexano, o monômero etileno atua como base de Lewis e assim pode estabelecer uma ligação química entre os ácidos de Lewis nas espécies cataliticamente ativas. Em função do item ii, tem-se como espécies cataliticamente ativa aquelas geradas pelos catalisadores isolados bem como a formada a partir de reação química quando há a mistura binária. Portanto, a atividade catalítica mais alta do sistema binário com razão molar 1:1 pode ser explicado em função de um maior número de sítios ativos para o monômero interagir e resultar no polietileno se comparado com os sistemas isolados (OLIVEIRA e cols, 2016). Por outro lado, a razão 2:1 ou 1:2 ilustrada na tabela 17 para os sistemas metaloceno- FeMlpy , em função de ii, pode-se afirmar que a maior quantidade de matéria de um dos componentes leva a formação de uma concentração menor de uma espécie ativa o que resulta em atividade catalítica mais baixa se comparado ao sistema binário.

A alteração no perfil dos VPD registrados na varredura catódica para a mistura binária ZDC: FeMlpy , com razão molar 2:1, mostra-se um pouco mais complexa se comparado a alteração ilustrada para a mistura com razão molar 1:1. Verifica-se, neste caso, que o par redox 8a/8c que representa o processo Fe(III)/Fe(II) coordenado ao lpy na forma neutra tem um aumento da intensidade de corrente (figura 49), resultado que indica uma maior concentração de Fe(III)-Mlpy na superfície do eletrodo.

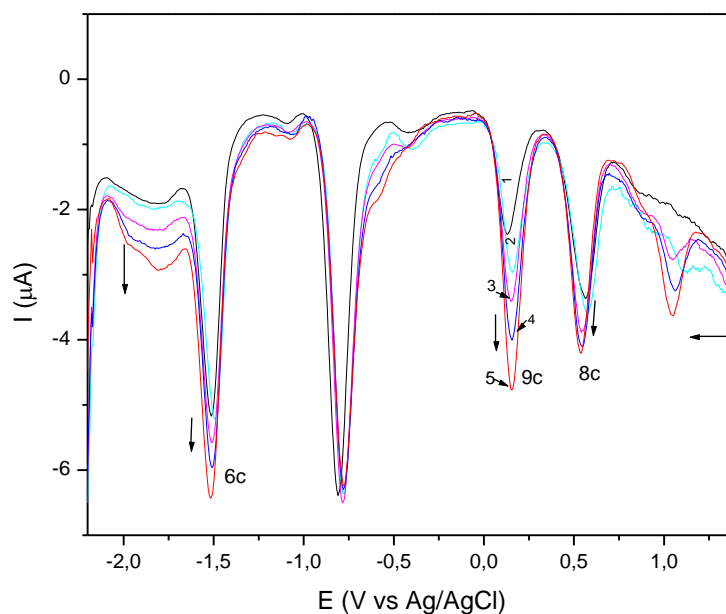


Figura 49: Voltamogramas de pulso diferencial para a mistura binária ZDC - FeMlpy (2:1). (1) logo após a mistura. (2) 1 minuto após a mistura. (3) 2 minutos. (4) 3 minutos e (5) 4 minutos. Varredura catódica. $V=100 \text{ mVs}^{-1}$.

Na figura 51, tem-se o perfil do VPD para a mistura binária ZDC e o complexo $[\text{FeCl}_2\text{Mlpy}]$, na proporção 1:1. Verifica-se que nos VPD sucessivos com mistura recém preparada e após um maior tempo, tal como apresentado na mistura ZDC e $[\text{FeCl}_2\text{Mlpy}]$, ocorre um aumento da intensidade de corrente do sinal assinalado como 9a/9c, atribuído a redução $\text{Fe}^{\text{III/II}}$ no complexo em que há lpy^+ (eq. 5) o par de picos 8a/8c não apresenta alteração sistemática. Assim, a alteração já apresentada para a mistura que contém o complexo com o ligante 2,6 bis-(2,6-dimetilfenilpiridina), é mais complexa o que levou a inferir, naquele caso, uma reação de transferência de elétrons. Neste caso, o mesmo deve ocorrer, porém em diferentes velocidades.

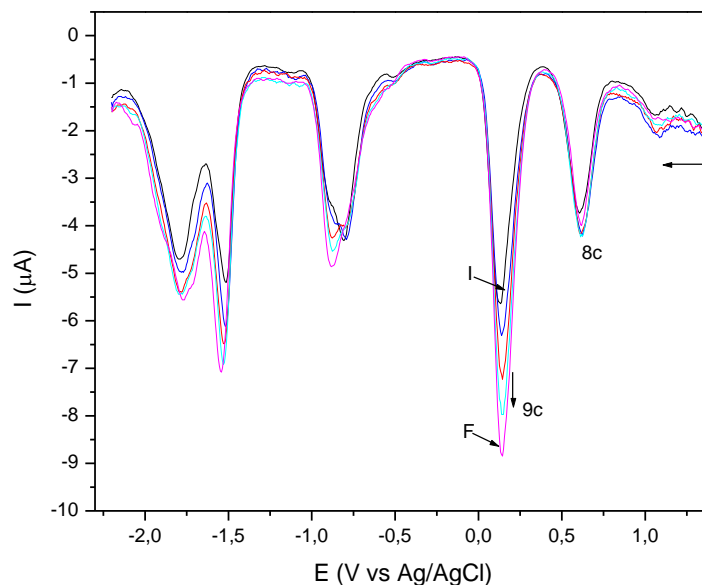


Figura 50: Voltamogramas de pulso diferencial da mistura binária ZDC - Fellpy (1:1) ($2,73 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em solução de MeCN, em diferentes tempos. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Varredura catódica

No GPQC foi avaliado através de experimentos de voltametria cíclica e de pulso a alteração da curva corrente versus potencial nas soluções preparadas com o catalisador e cocatalisador e etileno (SILVEIRA e cols, 2008). A figura 51 ilustra para o complexo $[\text{ZrCl}_2(\text{cp})_2]$ a alteração do perfil dos voltamogramas de pulso na presença e ausência de etileno o que mostra a coordenação do monômero ao ácido de Lewis Zr(IV). Na figura 52 é mostrado o voltamograma cíclico para a a mistura ZDC – cocatalisador (MAO) em atmosfera de etileno, onde o registro sucessivo das curvas corrente versus potencial, ilustram um decréscimo da corrente de pico em $-0,88 \text{ V}$, atribuído a redução $\text{Zr}^{\text{IV/III}}$ com etileno coordenado. Portanto, os estudos eletroquímicos fornecem resultados interessante para avaliar a espécie cataliticamente ativa gerada na mistura usada no reator para a reação de plomerização.

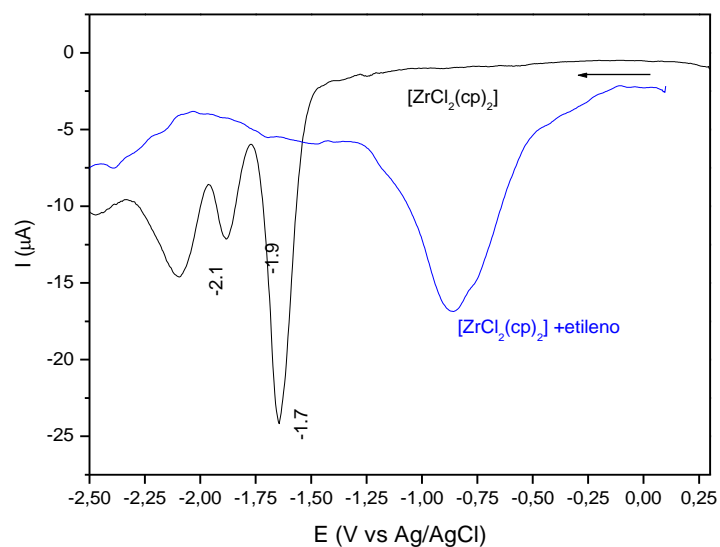


Figura 51: Voltamograma de pulso diferencial do $[\text{ZrCl}_2(\text{cp})_2]$ ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em CH_3CN e atmosfera de etileno. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Varredura catódica [SILVEIRA e Cols., 2008 (macromolecular)].

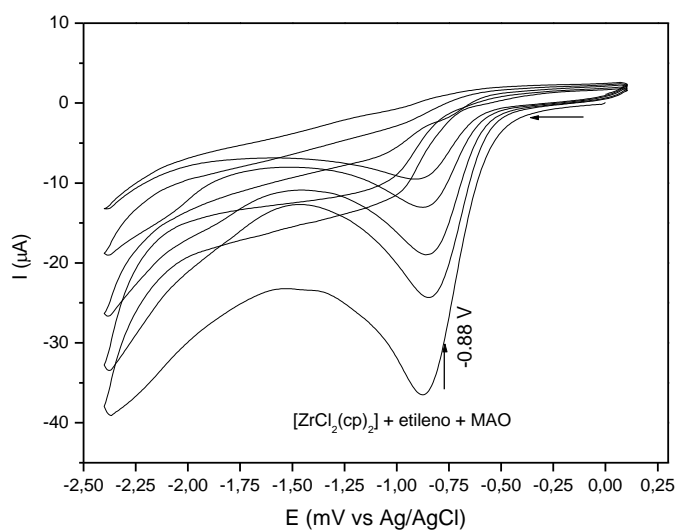


Figura 52: Voltamogramas cíclicos sucessivos para a mistura $[\text{ZrCl}_2(\text{cp})_2] / \text{MAO}$ com $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 10$ em CH_3CN e atmosfera de etileno. $V = 100 \text{ mV s}^{-1}$ [Silveira e Cols. 2008 (macromolecular)].

A espécie cataliticamente ativa resultante da mistura $[\text{ZrCl}_2(\text{cp})_2]$ e MAO ilustra que há substituição de um dos cloreto e resulta na espécie catiônica $[\text{ZrCl}(\text{Me})(\text{cp})_2]^+$, confirmada no voltamograma de pulso em função do sinal catódico em $-2,1 \text{ V}$ (figura 51), a qual pode interagir com a molécula de etileno. Visto que o etileno é uma base de Lewis classificada como relativamente mole e o Zr no estado de oxidação $+4$ é um ácido duro, a interação entre o monômero e a espécie química ativa é fraca, porém, suficiente para alterar a densidade eletrônica entre os átomos de carbono do etileno e resultar no crescimento da cadeia.

Em analogia aos estudos reportados para os metallocenos nos complexos $[\text{MCl}_2(\text{lpy})]$ na presença do cocatalisador há formação da espécie cataliticamente ativa com abstração de um dos cloretos e formação da espécie catiônica $[\text{MCl}(\text{Me})(\text{lpy})]^+$, na qual o ácido de Lewis se encontra coordenativamente insaturado e assim coordena ao etileno resultando em um ambiente adequado para propagação da cadeia. Nos voltamogramas cíclicos ilustrados na figura 53, registrados em diferentes tempos da preparação da solução contendo $[\text{FeCl}_2(\text{Mlpy})]$ e MAO, com razão $[\text{Al}]/[\text{Fe}] = 10$, em atmosfera de etileno. Em comparação entre as curvas do voltamograma cíclico para o catalisador e da mistura é possível com base nas alterações nas intensidades de corrente dos sinais catódicos ($E_{\text{pc}1}$, $E_{\text{pc}2}$ e $E_{\text{pc}3}$) e o não aparecimento de $E_{\text{pc}4}$ na curva I o que leva a propor que há formação da espécie catiônica a qual reage com o monômero e resulta na reação de polimerização.

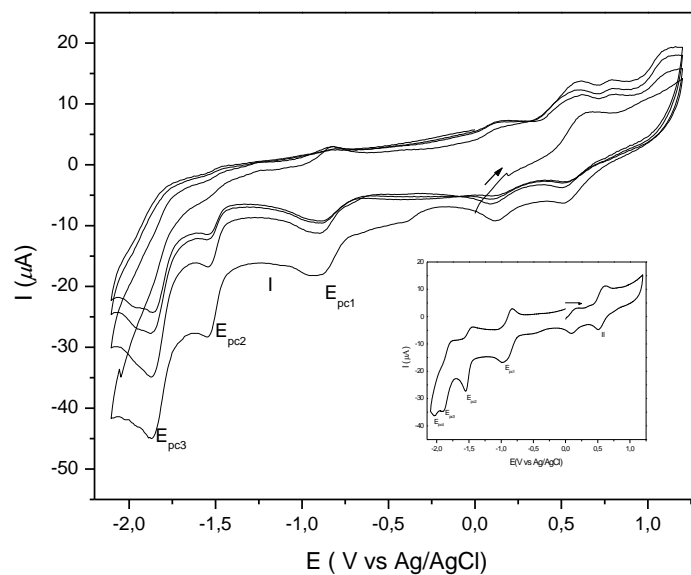


Figura 53: (I) Voltamogramas cíclico com varreduras sucessivas para a solução MAO com $[\text{FeCl}_2(\text{Mlpy})]$ em atmosfera de etileno. $[\text{Al}]/[\text{Fe}] = 10$. (II) Voltamograma cíclico para $[\text{FeCl}_2(\text{Mlpy})]$ ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$).

7. SISTEMAS CATALÍTICOS HETEROGÊNEOS E SUPORTES CATALÍTICOS

Os catalisadores homogêneos podem ser imobilizados em um suporte, tornando-se catalisadores suportados, heterogêneos. O suporte pode ser quimicamente inerte, ou pode interagir com o catalisador através de sítios ácidos ou básicos da superfície, fato que, juntamente com a textura do suporte, contribuem para a estabilidade do catalisador suportado e dessorção de componentes no meio reacional.

O interesse pela heterogenização de catalisadores homogêneos teve início na década de 70, apresentando-se como uma estratégia para combinar as vantagens de catalisadores homogêneos e heterogêneos, reduzindo ou até eliminando as desvantagens (SILVEIRA, 2008).

Dentre as vantagens de trabalhar com este tipo de sistema catalítico, tem-se: a facilidade de separação do catalisador; estabilidade térmica e mecânica; ausência de limites de solubilidade; possibilidade de usar diferentes solventes; regeneração do catalisador; proteção do sítio ativo contra envenenamentos ou formação de espécies inativas; redução no consumo do cocatalisador; aumento da seletividade do catalisador; controle de processo e morfologia.

Em relação as desvantagens, é possível citar: queda na atividade de catalisadores heterogêneos em relação à atividade dos precursores homogêneos; uso de condições reacionais mais severas para catalisadores heterogêneos; heterogeneidade dos sítios em catalisadores suportados e por fim, sendo o processo catalítico nestes sistemas essencialmente de superfície, acaba limitando as espécies acessíveis e ativas, enquanto que os centros localizados no seio do suporte são menos acessíveis pela dificuldade de difusão do reagente através do suporte (HARTLEY, 1977; BAILEY, 1981; FOGER, 1984).

O suporte utilizado é uma matriz sobre a qual o catalisador é imobilizado, pode ser quimicamente inerte ou pode interagir com o catalisador através da presença de sítios ácidos ou básicos na superfície e que pode ter efeito sobre a estabilidade do catalisador. A textura do suporte também tem efeito sobre o catalisador podendo desde proteger a espécie catalítica imobilizada e até influenciar no desempenho da mesma nas propriedades dos produtos.

Os suportes podem ser classificados segundo a natureza do material constituinte ou segundo o tipo de interações na superfície. De acordo com a natureza, os suportes podem ser classificados em dois grandes grupos: suportes inorgânicos e suportes orgânicos.

Os suportes inorgânicos englobam materiais do tipo sílica, alumina ou zeólitas, a heterogeneização se dá graças a grupos funcionais (ácidos ou bases), passíveis de reagir ou interagir com algum ligante do catalisador. As vantagens desses catalisadores compreendem a estabilidade térmica e mecânica dos materiais, o que permite aplicações em processos em altas temperaturas.

Os suportes orgânicos devem dispor de grupos em sua superfície que possibilitem a imobilização de precursores, deve possuir boa resistência mecânica e uma estabilidade térmica adequada às condições reacionais. Caracterizam-se por uma melhor homogeneidade e maior reprodutibilidade, mais facilmente controláveis pelas condições de síntese. Há ainda uma categoria, os híbridos, que apresentem grupos orgânicos e inorgânicos, como os silsesquioxanos, ou suportes inorgânicos funcionalizados com grupos orgânicos (BAILEY, 1981).

De acordo com a natureza da interação, os suportes podem ser caracterizados como inertes ou ativos. Os suportes inertes são caracterizados por uma interação praticamente inexistente com o sítio catalítico ou com os reagentes. A sílica é um dos grandes exemplos, possui uma superfície bem controlada, isenta de acidez de Lewis.

Suportes ativos como alumina, zeólitas, sílicas modificadas, podem interagir com os catalisadores ou reagentes através de sítios ácidos ou básicos de Lewis, presentes na superfície. Essas características podem conferir um papel de catalisador ao próprio suporte, mas podem também acarretar em reações paralelas indesejáveis. Uma estratégia para reduzir este efeito é “dopar” a superfície com determinados reagentes (THOMAS, 1997).

Catalisadores suportados tornam viável um grande número de reações: hidrogenação, hidrosilanização, hidroformilação, polimerização, entre outras. Para cada uma destas reações, existem catalisadores suportados que tem seu uso de diversos parâmetros, tais como condições reacionais, solvente utilizado e produto final desejado. No caso das reações de polimerização, a grande maioria dos processos utiliza catalisadores suportados, sejam do tipo Philipps, Ziegler-Natta ou metallocenos.

Os catalisadores de Phillips, como já mencionado, utilizam CrO_3 suportado sobre sílica, onde sobre a superfície do suporte, diversas interações de ordem estéreoelétrônicas entre o metal e o suporte e entre as espécies de Cr, além de variações na textura do suporte (distribuição e tamanho dos poros, área específica). Isto leva à formação de múltiplos sítios ativos, gerando um grande alargamento na polidispersidade do polímero produzido.

Catalisadores do tipo Ziegler-Natta são baseados em TiCl_4 suportados sobre MgCl_2 , na maioria das vezes. A morfologia do suporte pode levar ao controle de morfologia do polímero através da réplica morfológica, garantindo o controle da granulometria do polímero obtido e a melhoria do processamento da resina. O uso de agentes doadores de elétrons diminui a presença de sítios múltiplos, que resulta em um controle estéreo-específico, que permite obter polímeros de elevada isotaticidade.

Catalisadores metallocênicos suportados, tanto em trabalhos publicados ou em patentes, utiliza sílica como suporte na grande maioria. O caráter inerte da sílica preserva o metalloceno o mais próximo possível de um sistema homogêneo análogo (HLATKY, 2000; SEVERN, 2005).

Neste trabalho foi utilizado o grafeno reduzido com suporte para os catalisadores metallocênicos, um material relativamente novo, que vem despertando o interesse em diversas áreas de pesquisa, inclusive a catálise. Devido às suas excelentes propriedades físico-químicas, mecânicas, térmicas, elétricas e ópticas, podendo ser utilizado em sistemas que abrangem desde dispositivos eletrônicos a células de energia solar (SEGUNDO, 2016).

O grafeno foi descoberto em 2004, pelos professores da Universidade de Manchester Andre Geim e Kostantin Novoselov, o que lhes rendeu o prêmio nobel de física de 2010, por suas experiências inovadoras com o grafeno (NOVOSELOV, 2004). O grafeno consiste em uma monocamada plana de átomos de carbono organizados em uma rede bidimensional (2D), através dele é possível construir com outras dimensionalidades, como nanotubos (1D) e fulerenos (0D) (GEIM, 2007).

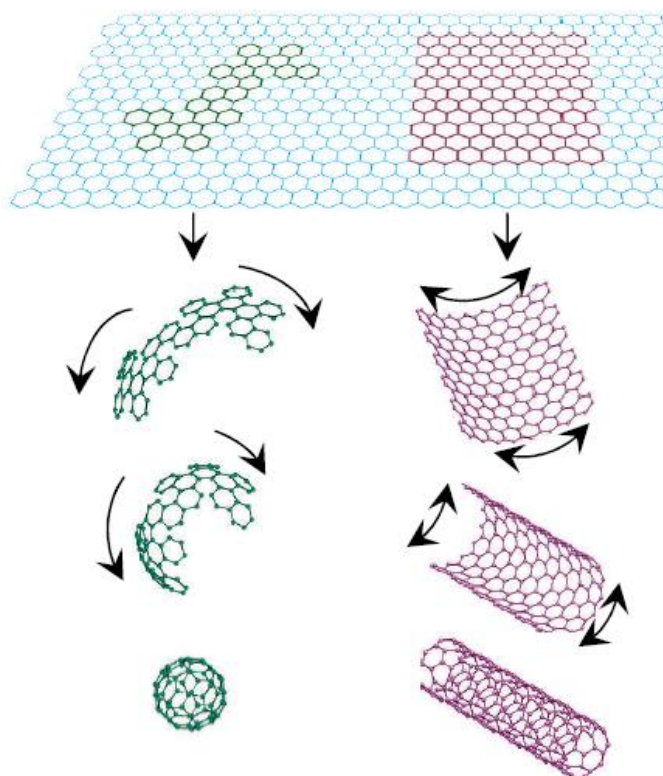


Figura 54: Construção de materiais de outras funcionalidades a partir de uma monocamada de grafeno (GEIM, 2007, com adaptações).

Antes de ser descoberto, o grafeno era considerado um material puramente teórico, que só servia para explicar a formação de outras formas alotrópicas do carbono. Sua estrutura única lhe fornece várias propriedades superiores, tais como altas condutividades elétricas e térmicas, boa transparência, boa resistência mecânica, flexibilidade enorme área superficial (SUN, 2011).

A propriedade térmica do grafeno em temperatura ambiente pode atingir 5000 W/m.K, por comparação a do cobre é de 400 W/m.K, o que sugere usos potenciais para gerenciamento térmico em várias aplicações. Apresenta área superficial bastante elevada (2600 m²/g), muito maior que a do grafite (10 m²/g) e nanotubos de carbono (1300 m²/g). Também pode-se destacar a condutividade elétrica de até 2.10⁴ S/cm e a mobilidade eletrônica, 2.10⁵ cm²/V.s. Todas essas propriedades credenciam o grafeno a ser utilizado em diversas aplicações, como materiais poliméricos, sensores, transistores, dispositivos eletrônicos portáteis e sistemas de armazenamento de energia (HOU, 2011). A figura 55 relaciona as diversas propriedades com suas aplicações.

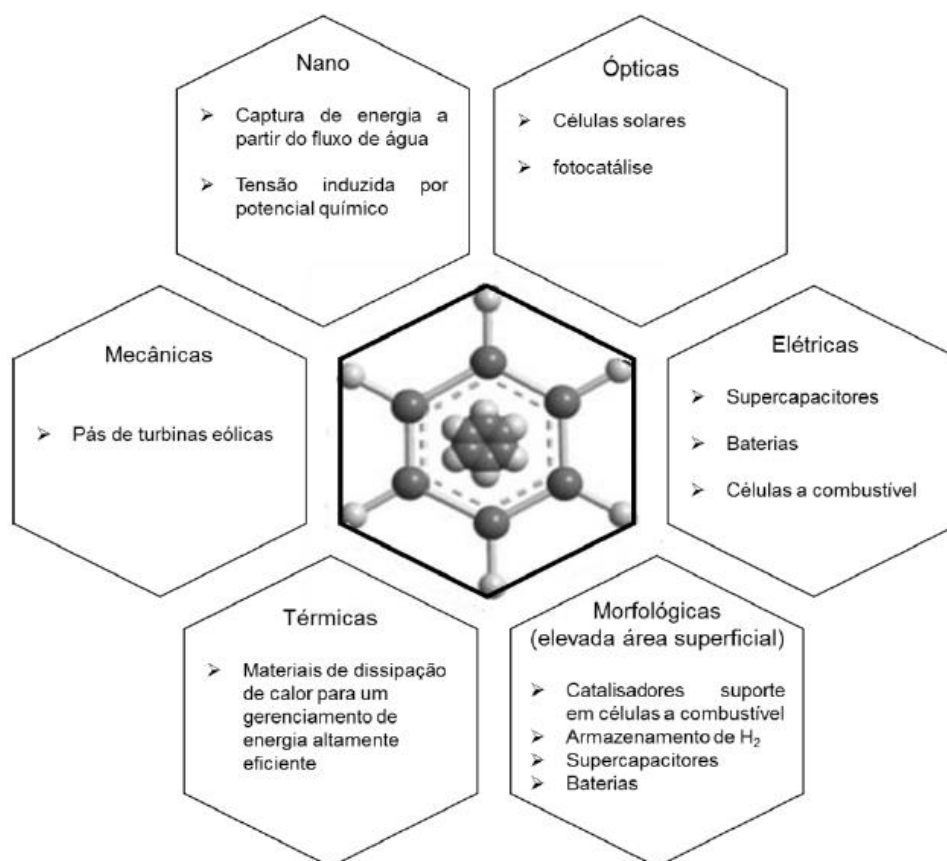


Figura 55: Relação entre as propriedades do grafeno e suas aplicações (PEPLOW, 2013, com adaptações).

A partir da sua descoberta, juntamente com o desenvolvimento científico, diversos métodos para a produção de grafeno foram desenvolvidos e são continuamente aperfeiçoados. Em função da qualidade do produto desejado e da aplicação, um ou mais métodos podem ser utilizados. Na tabela 20 estão reunidos alguns métodos físicos, como esfoliação mecânica e métodos químicos, como a redução química do óxido de grafeno, que foi utilizado neste trabalho.

Tabela 20: Comparação de diferentes métodos para a preparação de grafeno (CHEN, 2010, com adaptações).

Métodos de Preparação	Materiais de partida	Técnicas de operação	Vantagens	Desvantagens	Sugestões
Esfoliação mecânica	HOPG (grafite pirolítico altamente orientado)	Scotch-tape	Simplicidade, elevada qualidade estrutural e eletrônica	Delicado, demorado, baixo rendimento	Pesquisa fundamental
Crescimento epitaxial sobre SiC	4H-/6H- SiC wafer	Dessorção térmica de Si do substrato de SiC sob alta temperatura (>1000°C) e UHV (<i>ultrahigh</i> vácuo)	Produção em larga-escala, qualidade elevada	Temperatura e custo elevados, não uniforme, baixo rendimento	Pesquisa básica e eletrônicos à base de grafeno
Crescimento epitaxial CVD	Hidrocarbonetos (tal como CH ₄)	Deposição química em fase vapor sob alta temperatura	Produção em grande escala, boa qualidade, uniforme	Temperatura e custo elevados, processo complicado, baixo rendimento	Pesquisa básica e eletrônicos à base de grafeno
Redução química do óxido de grafite	Grafite	Esfoliação e oxidação do grafite, subsequente redução do óxido de grafite esfoliado	Alto rendimento, baixo custo, excelente processabilidade	Defeitos estruturais, perturbações da estrutura eletrônica do grafeno	Compósitos, eletrônicos, optico-eletrônicos e potenciais dispositivos tecnologicamente viáveis
Esfoliação em fase líquida	Grafite	Dispersão e esfoliação de grafite em solventes orgânicos	Direto, simples, produção em larga escala e de baixo custo, prático	Demorado, impuro	Dispositivos eletrônicos, eletrodos transparentes e compósitos condutores
Desenrolamento de nanotubos de carbono	Nanotubos de carbono	Solução baseada na ação oxidativa de permanganato de potássio e ácido sulfúrico, ou ataque por plasma	Direto, simples, produção em larga escala e baixo custo, alta qualidade (ataque por plasma)	Processo complicado e lento	Eletrônicos e compósitos

7.1 Síntese do grafeno reduzido

A metodologia da síntese do grafeno reduzido consistiu das seguintes etapas: Oxidação do grafite; síntese do grafeno oxidado; redução do grafeno oxidado.

1ª Etapa – Oxidação do grafite: A metodologia aplicada foi baseada no trabalho de Hummers, et al, 1958, com algumas modificações. Efetuou-se a mistura do grafite com componentes oxidantes. I - 10 g de grafite foram colocados em um balão de fundo redondo de 500 mL, o qual foi mantido em um banho de glicerina e misturados com 2 g de KMnO₄. II – Para 6 g de grafite usou-se 6 g de KMnO₄. Nas duas situações apresentadas adaptou-se um funil de adição ao balão e gota a gota foram transferidos para o balão uma solução contendo 90 mL de H₂SO₄ e 10 mL de H₃PO₄, ambos concentrados e o sistema durante a adição da solução ácida foi mantido sob agitação magnética e banho de gelo.

Após adição da mistura ácida o sistema sob agitação contínua foi aquecido em banho de glicerina com manutenção da temperatura do banho em 80 °C pelo período de 20 horas (I) e 26 h (II), posteriormente foram adicionados com uso de um funil de adição 50 mL de solução de peróxido de hidrogênio a 30 %. O sistema foi mantido sob as mesmas condições por mais 3 horas, seguindo de resfriamento a temperatura ambiente e posteriormente banho de gelo. O sólido foi coletado por filtração e em porções da mistura adicionou-se álcool etílico para efetivar o processo de filtração e lavado com metanol e acetona e colocados em estufa à 100 °C por 24 horas.

A massa do produto obtido no processo I, grafite oxidado (GRI-O-1), foi de 24,4 g, 2,4 vezes o valor do grafite utilizado inicialmente (10 g). No processo II grafite oxidado (GRI-O-2) foram obtidos 19,66 g, também partindo de 10 g de grafite.

2ª Etapa – Esfoliação do grafite oxidado: A - 5,2 g do grafite oxidado obtido em I foram colocados em um béquer de 100 mL e misturados em 50 mL de dimetilformamida, utilizando agitação mecânica com uso de sonda ultrassônica pelo período de 2 horas. O sólido foi coletado por filtração e lavado com metanol e acetona e colocado em estufa à 100 °C por 24 horas, resultando em uma massa de 1,8 g (GRA-O-1), equivalente a 34,6% da massa do grafite oxidado.

B - 2 g do grafite oxidado obtido em I, após trituração manual em um almofariz, foram colocados em um balão de fundo redondo de 3 bocas e misturados com 25 mL de água bidestilada. O balão com a mistura foi mantido em um banho de glicerina, e o sistema foi submetido à agitação magnética e aquecimento com manutenção da temperatura em 65 °C pelo período de 16 horas. O sólido foi coletado por filtração e lavado com metanol e acetona e colocado em estufa à 100 °C por 24 horas. A massa isolada foi 0,672 g (GRA-O-2), equivalente a 33,6% da massa do grafite oxidado.

C - 5 g do grafite oxidado obtido em II, após trituração manual em um almofariz, foram colocados em um balão de fundo redondo de 3 bocas e misturados com 25 mL de água bidestilada. O balão com a mistura foi mantido em um banho de glicerina, a mistura foi colocada em banho ultrassom por 3 minutos, em seguida mantida sob agitação magnética e aquecimento com manutenção da temperatura em 60 °C pelo período de 8 horas. O sólido foi coletado por filtração e lavado com metanol e acetona e colocado em estufa à 100 °C por 24 horas. A massa isolada foi 1,89 g (GRA-O-3-1), equivalente a 37,8% da massa do grafite oxidado.

D - 5 g do grafite oxidado obtido em II, após trituração manual em um almofariz, foram colocados em um balão de fundo redondo de 3 bocas e misturados com 50 mL de solução aquosa - pH 11 ajustado com adição de NH_3 (25%). A mistura foi colocada em banho ultrassom por 3 minutos em seguida mantida sob agitação magnética e aquecimento com manutenção da temperatura em 60 °C pelo período de 8 horas. O balão com a mistura foi mantido em um banho de glicerina, o sólido foi coletado por filtração e lavado com metanol e acetona e colocado em estufa à 100 °C por 24 horas. A massa isolada foi 4,8 g (GRA-O-3-2), o que equivale a aproximadamente 100% da massa do grafite oxidado.

3ª Etapa – Redução do grafeno oxidado: A - 0,2 g de GRA-O-1 foram colocados em um balão de fundo redondo de 3 bocas, misturados com 25 mL de tetraidrofurano (THF) seco (recém destilado e coletado em balão contendo peneira molecular). O sistema foi mantido em um banho de glicerina, em atmosfera de argônio, onde posteriormente adicionou-se 0,18 g de sódio metálico. Por 2 horas ficou sob agitação e temperatura de 50 °C para refluxar o THF. O sólido foi coletado por filtração e lavado com metanol e acetona e colocado em estufa à 100 °C por 24 horas. A massa isolada foi 0,55 g (GRA-R-1), equivalente a 2,75 vezes da massa do grafeno oxidado (GRA-O-1). O mesmo procedimento foi aplicado com uso do GRA-O-2, a partir de 0,2 g e a massa do sólido isolado foi de 0,18 g (GRA-R-2), ou seja, próximo de 100% da massa do GRA-O-2.

B - 0,5 g de GRA-O-3-1 foram colocados em balão de fundo redondo de 3 bocas, misturados com 25 mL de tetraidrofurano (THF) seco (recém destilado e coletado em balão contendo peneira molecular). O balão contendo a mistura foi mantido em um banho de glicerina a fim de ter um aquecimento homogêneo. O sistema foi mantido em atmosfera de argônio e posteriormente 0,3 g de sódio metálico foram adicionados, sob agitação, seguido por 2 horas de aquecimento para atingir a temperatura para refluxar o THF e a reação foi processada. Após esse período de reação adicionou-se 5 mL de etanol e 5 mL de água, mantendo o sistema sob as mesmas condições por mais 30 minutos. O sólido foi coletado por filtração e lavado com metanol e acetona e colocados em estufa à 100 °C por 24 horas. A massa do sólido final foi de 0,448 g (GRA-R-3-1). O mesmo procedimento foi adotado para a redução de 0,5 g do GRA-O-3-2 e a massa do produto GRA-R-3-2 foi de 0,425 g.

C - 0,25 g de GRA-O-3-2 foram colocados em um balão de fundo redondo de 3 bocas, misturados com 25 mL de THF seco. O balão contendo a mistura foi mantido em um banho de glicerina a fim de ter um aquecimento homogêneo. O sistema foi mantido em atmosfera de argônio e posteriormente 0,3 g de tetraidretoborato de sódio (NaBH_4) foram adicionados, sob agitação e aquecimento para atingir a temperatura para refluxar o THF e a reação foi processada por 2 horas. Após esse período de reação fez-se a adição de 2 mL de solução de NH_3 a 25%, mantendo o sistema sob as mesmas condições por mais 30 minutos. O sólido foi coletado por filtração e lavado com metanol e acetona e colocados em estufa à 100 °C por 24 horas. A massa do sólido final foi de 0,211 g (GRA-R-4).

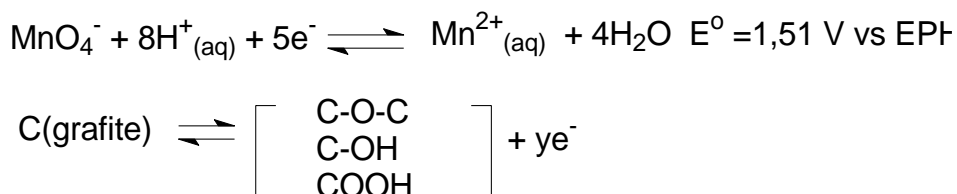
D - 0,25 g de GRA-O-3-1 foram colocados em balão de fundo redondo de 3 bocas, misturados com 25 mL de água bidestilada. O balão contendo a mistura foi mantido em um banho de glicerina a fim de ter um aquecimento homogêneo. O sistema foi mantido em atmosfera de argônio e posteriormente 0,5 g de ácido ascórbico foram adicionados, sob agitação e aquecimento para atingir a temperatura de 85 °C e a reação foi processada por 2 horas e meia. Após esse período adicionou-se 2 mL de solução de NH_3 a 25% e o sistema foi mantido sob as mesmas condições por mais 30 minutos. O sólido foi coletado por filtração e lavado com metanol e acetona e colocados em estufa à 100 °C por 24 horas. A massa do sólido final foi de 0,176 g (GRA-R-5-2 (H_2O)). O mesmo procedimento foi adotado para a redução do GRA-3-2 e a massa do sólido final foi de 0,2 g (GRA-5 (NH_3)).

7.1.2 Análise de difração de RX

As fases cristalinas presentes nas estruturas do grafite inicial e após oxidação e do grafeno oxidado e reduzido foram identificados através da análise de difração de raios-x pelo método do pó. Os difratogramas de raios-x foram obtidos em um difratômetro Shimadzu com radiação $\text{K}\alpha$ (Cu) (λ :1,54056 Å), 40 KV e 30 mA, varrendo 2θ na faixa de 5 a 60°, numa taxa de 2° a cada 10 segundos.

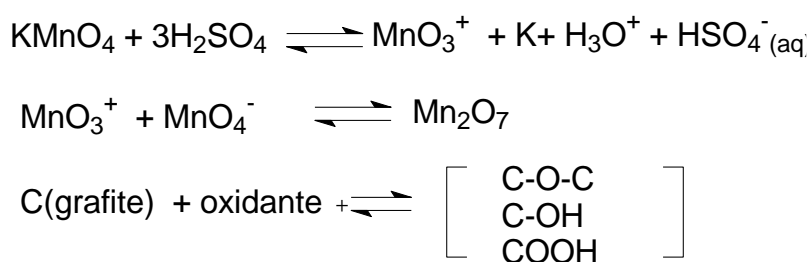
Para a oxidação do grafite conforme descrito, fez-se uso de uma mistura oxidante. O KMnO_4 tem na formulação o manganês com número de oxidação 7+ e assim o MnO_4^- em solução aquosa ácida, conforme indicado na equação do esquema 19, pode ser reduzido com valor de potencial de 1,51 V vs EPH o que justifica ser um oxidante forte.

Nas condições dos experimentos descritos em I e II fez-se uso de ácido sulfúrico e fosfórico concentrados e assim a proposta de redução indicada no esquema 20 e oxidação do grafite não é pertinente para justificar a oxidação do grafite uma vez que não segue as condições de solução aquosa.



Esquema 20: Representação da oxidação do grafite utilizando MnO_4^- como oxidante.

A mistura oxidante descrita em I e II é comumente usada em processos de hidroxilação e o permanganato em meio ácido em uma primeira etapa resulta o óxido MnO_3^+ , no qual o manganês se encontra com número de oxidação 5+, portanto o permanganato é reduzido. De acordo com a literatura o MnO_3^+ combina com MnO_4^- e resulta no óxido de manganês (VII), Mn_2O_7 , o qual é muito reativo se comparado ao MnO_3^+ . O Mn_2O_7 se decompõe explosivamente em MnO_2 , o qual é mais estável, assim a síntese requer uma adição lenta e com resfriamento dos reagentes a fim de que tenha condição para que o Mn_2O_7 seja consumido para oxidar o C(grafite) conforme indicado no esquema 21 (DREYER, 2010).



Esquema 21: Representação da oxidação do grafite pela mistura oxidante.

Na metodologia de síntese do grafite oxidado apresentada em I e II, a massa do produto é superior à do grafite utilizado como matéria-prima, o que é justificado pela inserção dos grupos OH, O e COOH nas camadas do grafite, conforme já reportado na literatura (FIM, 2012). A efetivação da mistura oxidante foi ratificada em função do consumo do MnO_4^- do meio, afirmação sustentada com a adição de H_2O_2 após mais de 20 horas de síntese. Como na presença de MnO_4^- em meio ácido

o peróxido pode ser oxidado o que leva a produção de oxigênio, a pequena produção do gás oxigênio é indicativo do consumo do MnO_4^- como ilustrado no esquema 20.

A curva do DRX do grafite cristalino (National grafite), usado como precursor, mostra um pico de difração em $2\Theta = 26,2^\circ$ correspondendo ao espaçamento interlamelar (d_{002}) de $3,493 \text{ \AA}$ (figura 56).

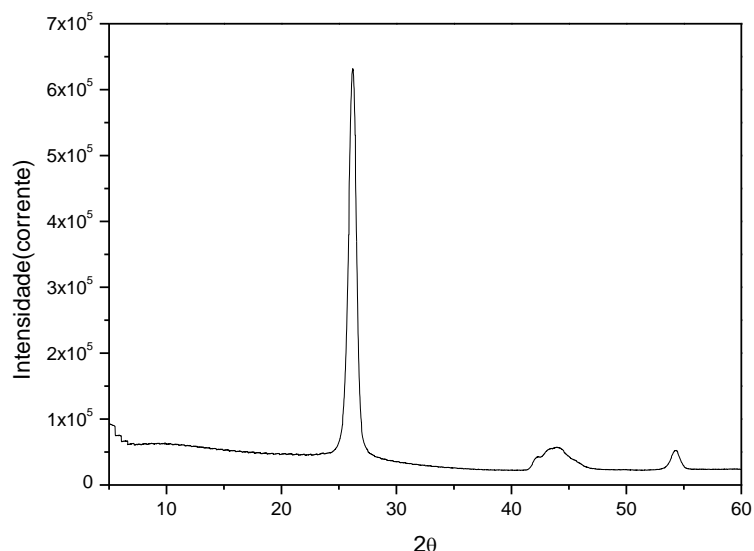


Figura 56: Difratograma do grafite cristalino (grafite nacional).

Na figura 57 se encontram os perfis dos difratogramas para o grafite cristalino e após oxidação com a metodologia descrita em I e II. Verifica-se que para GRI-O-1, uma alteração na intensidade de corrente do pico de difração em $2\Theta = 26,2^\circ$, destacado no grafite inicial com espaçamento de $3,49 \text{ \AA}$, sendo a alteração mais significativa com a oxidação efetuada com quantidade de matéria (n) de KMNO_4 maior (II). Portanto, pode-se afirmar que em GRI-O-1 tem-se a presença na estrutura de mais sítios não oxidados se comparado com GRI-O-2. A alteração da intensidade do referido sinal e o aumento da massa do produto isolado são aspectos que levam a afirmar que há modificação na estrutura, se comparada a do grafite cristalino. Para GRI-O-1, verifica-se ainda a presença de um sinal largo com 2Θ próximo a $11,3^\circ$ com espaçamento basal ao redor de $7,86 \text{ \AA}$ e ainda um sinal com 2Θ de 28 e 22, com espaçamento de $4,98 \text{ \AA}$ e $4,12 \text{ \AA}$.

Em função da maior complexidade do perfil do difratograma do GRI-O-2, quando comparado ao GRI-O-1, pode-se propor que na composição do sólido além do grafite oxidado, exista na composição diferentes camadas com mais grupos OH, COOH, O, e diferentes espaçamentos. Assim tem-se estruturas que diferem de modo mais impactante do grafite, sendo a possibilidade de ter grafeno em diferentes proporções de oxidação a mais factível de acordo com o exposto.

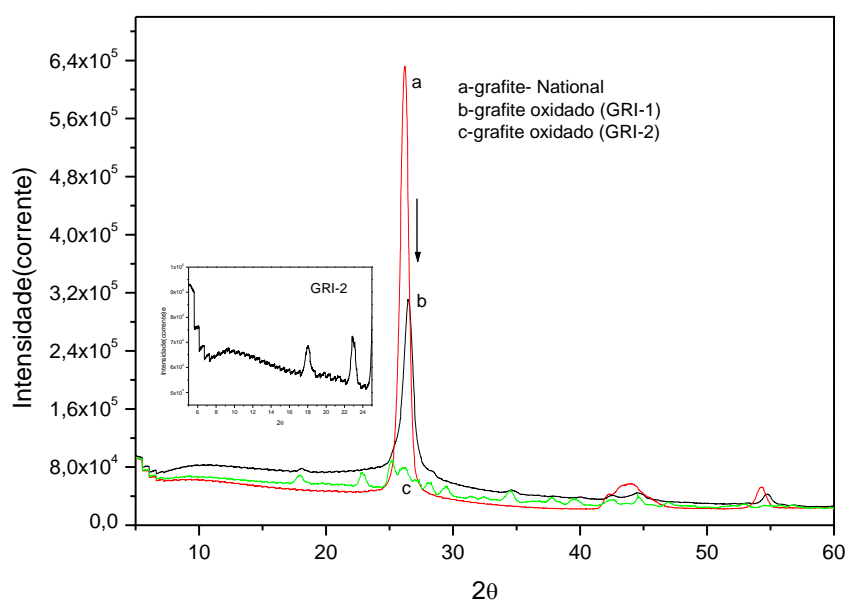


Figura 57: Difratogramas do grafite cristalino (a) e do grafite oxidado (b) (GRI-O-1) e (c) (GRI-O-2).

A amostra isolada após oxidação do grafite (GRI-O) e esfoliação com uso de sonda (GRA-O-1) ou agitação magnética (GRA-O-2), resultou no decréscimo significativo da massa, o que sugere uma eliminação dos grupos funcionais oxigenados na estrutura. O perfil do difratograma ilustra um pico em $2\theta = 26,2^\circ$ tal como ilustrado no grafite, de acordo com a literatura, o produto obtido através da metodologia aqui aplicada se refere ao grafeno oxidado, com valor de 2θ ao redor de 11° .

Conforme apresentado na figura 55 a oxidação mais efetiva do grafite resultou o sólido GRI-O-2, cujo processo de esfoliação em água que levou ao sólido GRA-O-3-1 da mesma maneira apresentada para os sólidos formados após esfoliação do GRI-O-1, resultou em um decréscimo da massa do sólido, por outro lado a metodologia aplicada com a esfoliação promovida em solução aquosa básica a perda de massa foi desprezível.

A figura 58 ilustra o perfil dos difratogramas dos sólidos GRA-O-3-1 e GRA-O-3-2. Verifica-se que o processo de esfoliação mostra uma dependência do pH do meio, o que leva a propor que em meio no qual o pH é mais baixo há probabilidade de ocorrer reação ácido-base, o que resulta no consumo dos grupos oxigenados, na forma de C-O-C e assim contribui para justificar o decréscimo de massa dos sólidos isolados.

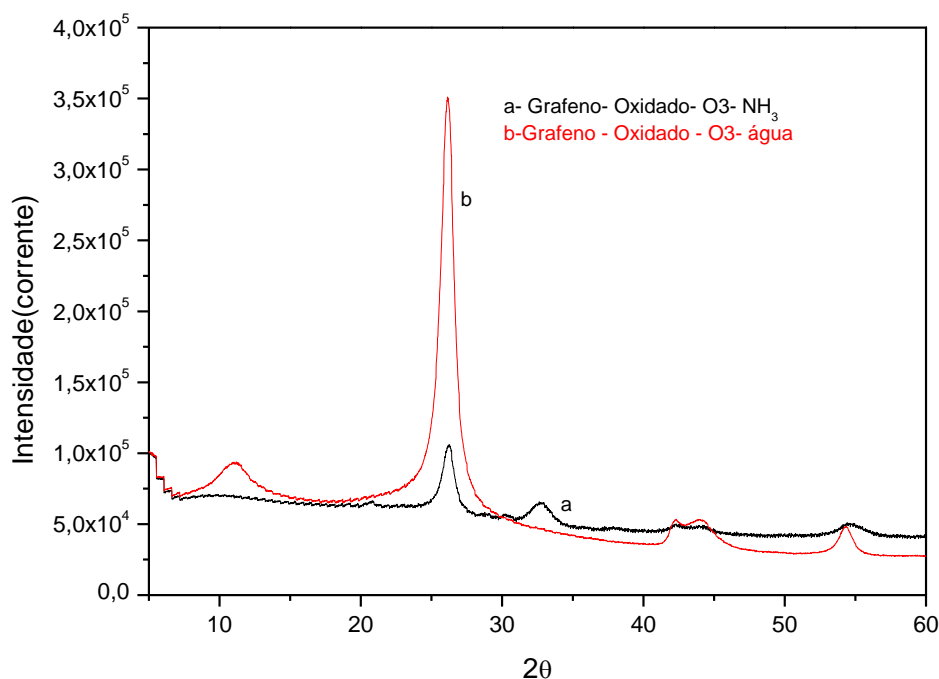


Figura 58: Difratogramas do grafite cristalino (a) e do grafeno oxidado e esfoliado: a - GRA-O-3-2 (solução básica) e b - (GRA-O-3-1 (água)).

Nas figuras 59-a e 59-b, é possível comparar as curvas dos difratogramas dos sólidos GRI-I, GRI-O-2 com GRA-O-3-1 e GRI-I, GRI-O-2 com GRA-O-3-2 respectivamente. É possível verificar que a esfoliação resulta em um sólido com o perfil do difratograma similar ao GRI-I em especial para o sólido GRA-O-3-1, porém com intensidade de corrente bastante inferior e ainda bem diferente da curva do GRI-O-2. Para GRA-O-3-1, verifica-se um valor de 2θ de 11 que resulta em uma distância entre as camadas de 7,86 Å, próxima a relatada na literatura (JOHRA, 2014). A curva do difratograma para GRA-O-3-2 apresenta o sinal 2θ em 26,22 com uma largura maior do que o sinal do grafite de partida, além disso há um sinal com $2\theta=32,85$, ausente no grafite, e que resulta uma distância entre as camadas de 2,84 Å.

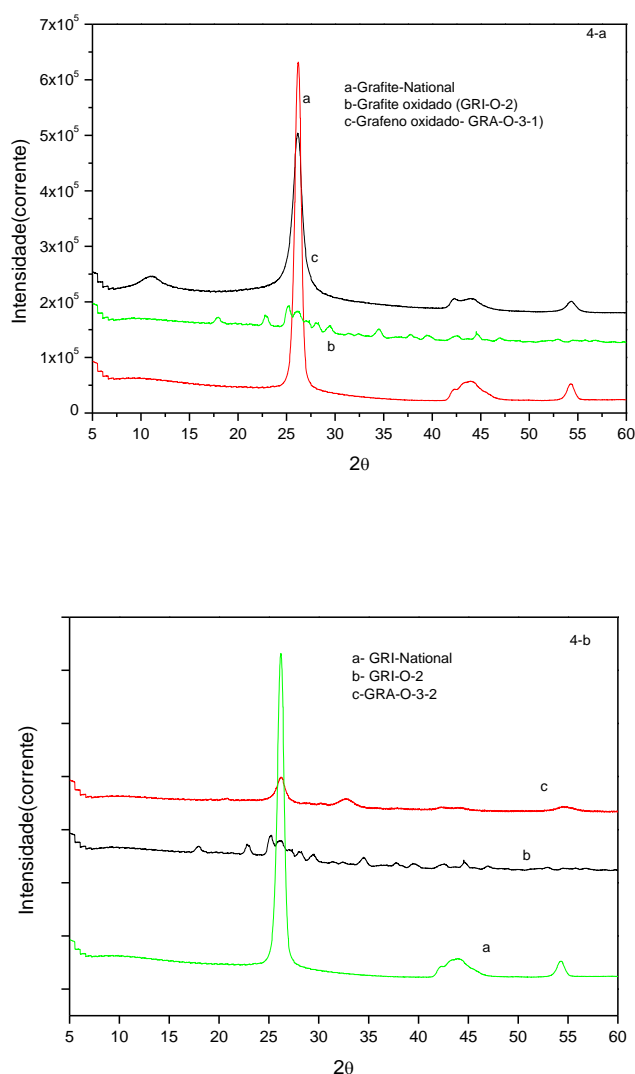


Figura 59: Difratogramas do grafite cristalino (a) do grafite oxidado (GR-I-O-2) (b) e grafite oxidado e esfoliado: (GRA-O-3-1 (c) (4-a) (GRA-O-3-2 (4-b).

O tratamento químico de uma suspensão do grafite oxidado e esfoliado (GRA-O-3-1 e GRA-O-3-2) em tetraidrofurano seco com o redutor, sódio metálico (GRA-R-3-1) ou GRA-R-3-2 e a redução do GRA-O3-2 com tetraiidreto borato de sódio (NaBH_4), resultaram em sólidos cujos perfis dos difratogramas se encontram apresentados nas figuras 60,61 e 62, respectivamente.

Verifica-se uma similaridade entre os difratogramas dos sólidos isolados, após a redução, se comparado com GRA-O-3-2, o que leva a afirmar que os redutores não foram efetivos. Para GRA-R-3-1 verificou-se o desaparecimento do sinal em $2\theta = 11$ e decréscimo da intensidade de corrente de $2\theta = 26, 22$. Para GRA-R-3-2 verificou-se o aparecimento de um sinal com $2\theta=35,8$, ausente em GRO-3-2.

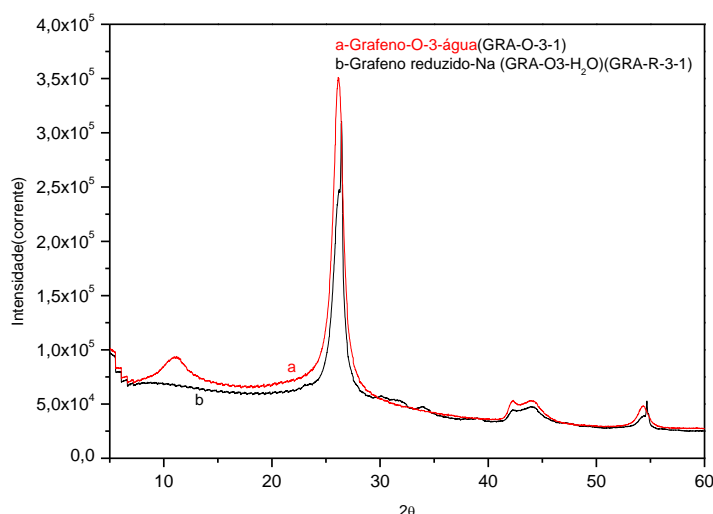


Figura 60: Difratogramas do grafeno oxidado (GRA-O3-1) (a) e grafeno reduzido com sódio metálico (GRA-R-3-1) (b).

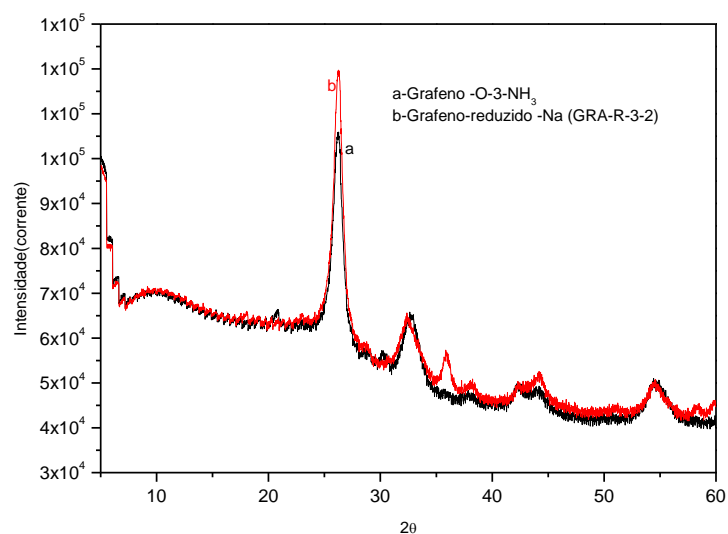


Figura 61: Difratomogramas do grafeno oxidado (a) (GRA-O3-2 e grafeno reduzido com sódio metálico (GRA-R-3-2) (b).

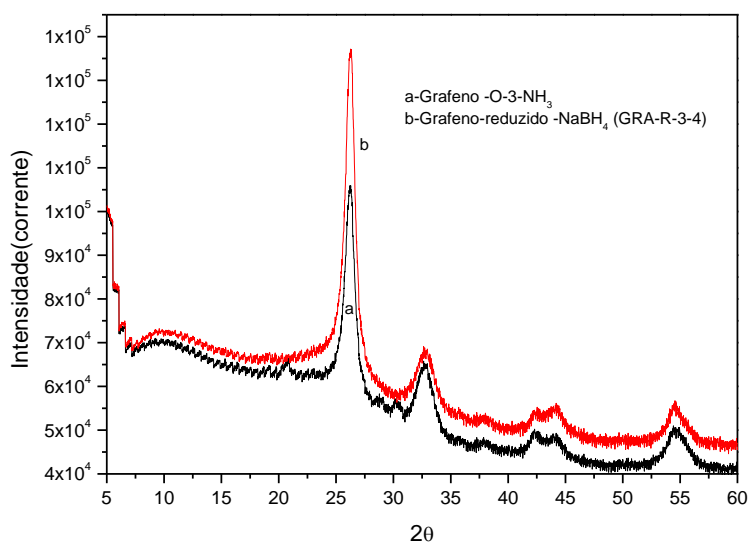


Figura 62: Difratomogramas do grafeno oxidado (a) e grafeno reduzido com NaBH_4 (b).

Na figura 63 se encontra o perfil do difratograma do sólido isolado após redução do GRA-O-3-2, com uso de ácido ascórbico como redutor conforme descrição efetuada no item D da 3ª etapa do processo e obtenção do grafeno reduzido. Uma comparação com a curva do GRA-O-3, ao contrário da reportado para GRA-R-3 e GRA-R-4, mostra uma alteração significativa se comparado com GRA-O-3.

O sódio metálico e tetraiidreto borato de sódio são redutores mais fortes se comparado ao ácido ascórbico, porém, a eficiência para resultar em GRA-R não foi evidenciada e este fato pode ser esperado pela ionização do ácido ascórbico o qual resulta em íons H_3O^+ , que podem reagir com os grupos oxigenados como C-O-C e resultando em água.

Verifica-se um sinal com $2\theta = 25,68$ com um espaçamento entre as camadas de $3,56 \text{ \AA}$ similar a do grafite $3,49 \text{ \AA}$ e menor do que a relatada na literatura. O perfil do sinal se mostra relativamente estreito, aspecto que leva a inferir que o empilhamento das camadas do grafeno parece ter ocorrido. Na figura 64 se encontram as curvas dos difratogramas que podem ser comparados para avaliar a conversão do grafite, após oxidação e esfoliação em grafeno reduzido.

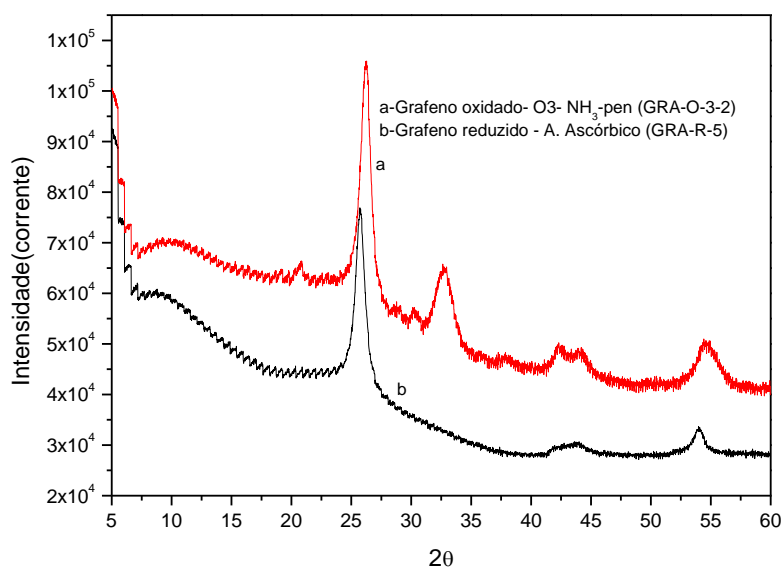


Figura 63: Difratogramas do grafeno oxidado (a) (GRA-O3-2 e grafeno reduzido com ácido ascórbico (GRA-R-5-2 (b).

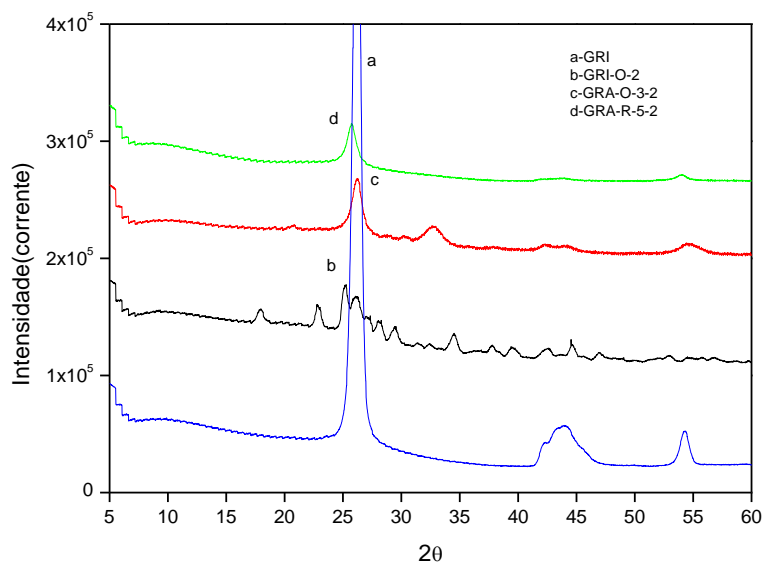


Figura 64: Difratomogramas dos sólidos: (a) grafite- nacional (GRI); (b) grafite oxidado (GRA-O-2); (c) grafeno oxidado (GRA-O3-2); (d) grafeno reduzido com ácido ascórbico (GRA-R-5-2).

7.1.3 Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível

Como na estrutura do grafite e seus derivados há as camadas nas quais tem-se as insaturações C=C e após oxidação esses materiais apresentam transições eletrônicas na região do ultravioleta visível atribuídas como $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$, na região de 220 nm a 290 nm. No grafite as bandas se encontram posicionadas em 233 nm (42918 cm^{-1}) e 290 nm (34483 cm^{-1}). Com a conversão do grafite em óxido de grafeno tem-se um deslocamento hipsocrômico das bandas e as mesmas são posicionadas em 226 nm (44248 cm^{-1}) e 276 nm (36232 cm^{-1}). Com a conversão de óxido de grafeno em grafeno reduzido tem-se um deslocamento batocrômico das bandas e as mesmas se encontram em 235 nm (42553 cm^{-1}) e 290 nm (34482 cm^{-1}), portanto com energia próxima as bandas do grafite.

O deslocamento batocrômico da banda de 276 nm no grafeno oxidado para 293 nm após a redução é indicativo do restabelecimento de maiores grupos insaturados C=C. Verifica-se no espectro eletrônico do grafeno oxidado um sinal próximo a 300 nm (33333 cm^{-1}), o qual é deslocado para 312- 314 nm e tem

intensidade decrescida para 312- 314 nm no espectro do grafeno reduzido e grafite, em função decréscimo dos grupos funcionais C=O.

A maior diferença de energia para as transições eletrônicas $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$ se comparada com grafite se deve a presença dos grupos funcionais C-O-C, C-OH e COOH. Verifica-se no grafeno reduzido as energias das transições eletrônicas similares as apresentadas no grafite o que se deve ao processo de eliminação dos grupos oxigenados em função da reação ácido-base de Bronsted – Lowry ao usar ácido ascórbico como redutor.

Ao comparar os perfis dos espectros eletrônicos dos sólidos que ilustram a conversão do grafite – grafeno-oxidado - grafeno reduzido, ilustrados nas figuras 63 e 64, verifica-se um deslocamento mais significativos das bandas de absorção posicionadas na faixa de 220 nm-295 nm mais significativa quando se efetuou a esfoliação em meio básico (O-3-2). Quando comparado com a solução cujo pH foi mais baixo (O-3-1), em relação as bandas de absorção apresentadas nos espectros eletrônicos do grafite e do grafeno reduzido. Portanto, a esfoliação do grafite oxidado a fim de produzir grafeno oxidado é dependente do pH.

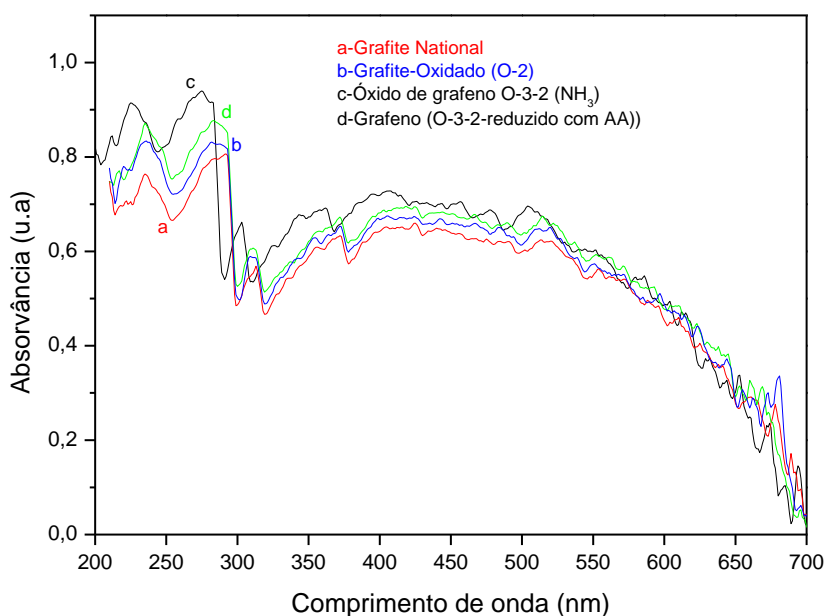


Figura 65: Espectros eletrônicos para os sólidos: (a) grafite nacional (GRI); (b) grafite oxidado (GRA-O-2); (c) grafeno oxidado (GRA-O3-2); (d) grafeno reduzido com ácido ascórbico (GRA-R-5-2).

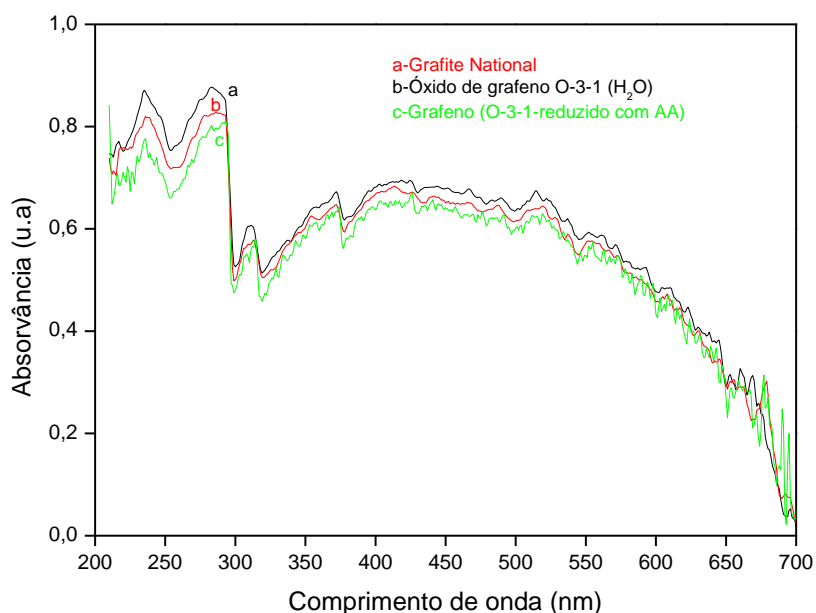


Figura 66: Espectros eletrônicos para os sólidos: (a) grafite nacional (GRI); (b) grafeno oxidado (GRA-O3-1); (c) grafeno reduzido com ácido ascórbico (GRA-R-5-1).

Na figura 67 se encontra ilustrado o espectro eletrônico do grafeno reduzido, com bandas de absorção em 240, 233 e 286 nm, o qual foi obtido a partir da redução do grafite oxidado com uso de ácido ascórbico. O deslocamento das energias das bandas de absorção em relação ao grafeno oxidado foi similar quando a redução foi efetuada a partir do grafite oxidado e esfoliado, ou seja, grafeno oxidado (curva d da figura 65). Esses resultados somados com aqueles apresentados através do perfil do difratograma, levam a propor a existência de grafeno oxidado e reduzido após oxidação do grafite com uso de uma razão de massa (1:1) grafite e oxidante.

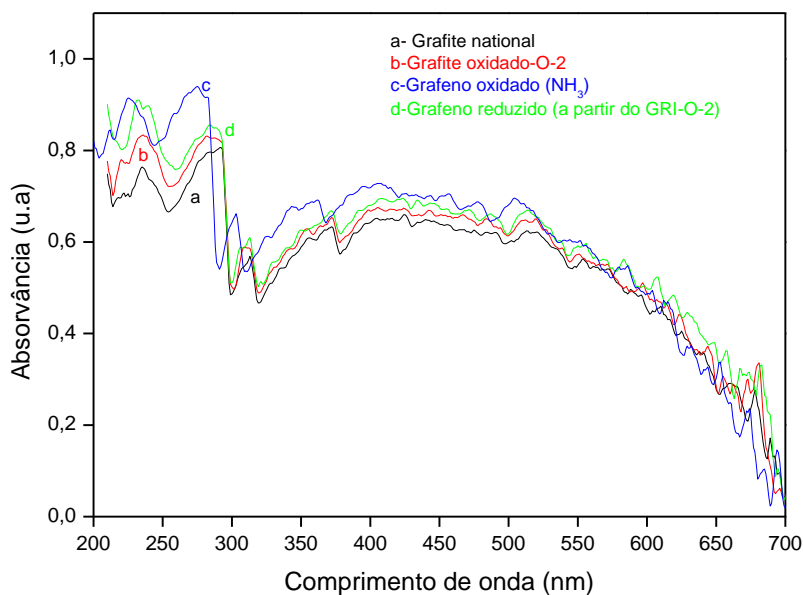


Figura 67: Espectros eletrônicos para os sólidos: (a) grafite- nacional (GRI); (b) grafite oxidado (GRI-O-2); (c) grafeno oxidado ((GRA-O-3-2); (d) grafeno reduzido com ácido ascórbico (GRA-R-6- a partir de GRI-O-2).

7.1.4 Espectroscopia na região do infravermelho

Por meio do espectro vibracional foi possível certificar a evolução da conversão de grafite- grafite oxidado- grafeno oxidado e grafeno reduzido. A figura 64 ilustra que no grafite há destaque de um sinal em 1648 cm^{-1} , o qual se deve ao modo vibracional C=C das camadas do alótropo de carbono. Verifica-se ainda sinais na região de 3450 cm^{-1} o que pode ser a presença de umidade no mesmo. Após o processo de oxidação do grafite, o perfil do espectro vibracional ratifica que há conversão do material de partida em função da presença de sinais que podem ser atribuídos aos grupos C-O-C, C-OH e COOH (PAVIA, 2016).

No grafite oxidado o sinal na região de 3450 cm^{-1} pode ter uma contribuição da vibração da ligação O-H, presente em COOH e C-OH, bem como a presença de umidade. O sinal em 1640 cm^{-1} pode ter contribuição do estiramento C=C e C=O.

Os sinais que estão ilustrados em 1180 cm^{-1} e 1065 cm^{-1} são atribuídos a frequência de estiramento C-OH, grupo alcóxidos e C-O-C, grupo epóxido, respectivamente. Verifica-se ainda alguns sinais na faixa 600-1000 de baixa intensidade.

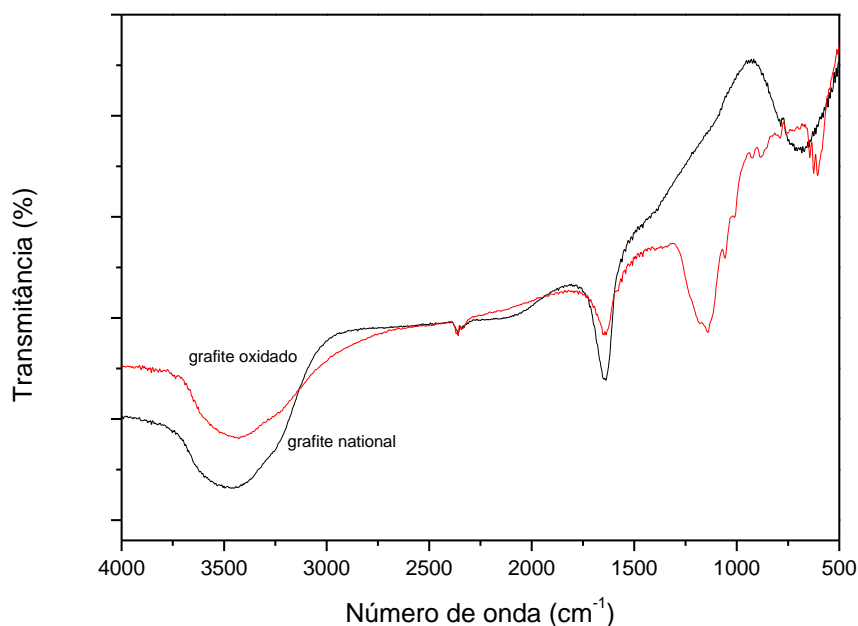


Figura 68: Espectros na região do infravermelho: (a) grafite- nacional (GRI); (b) grafite oxidado (GRI-O-2), suportados em KBr.

Uma comparação do perfil dos espectros vibracionais para o grafeno obtido a partir do grafite oxidado, cuja síntese foi efetuada em pH 11, figura 69, observa-se sinais em regiões próximas com uma diferença significativa na região $1020\text{ -}1700$ e intensidades das bandas menores para o grafeno oxidado. Em função da similaridade das curvas pode-se afirmar a presença de sinais que são atribuídos ao estiramento C=C as vibrações das ligações C=O em 1570 e 1648 cm^{-1} . Os sinais em 1400 cm^{-1} e 1110 cm^{-1} podem ser atribuídas as ligações C-OH e C-O-C. O sinal largo na região de 3400 cm^{-1} tem contribuição da frequência de estiramento do grupo O-H da molécula de água e do grupo C-OH.

A redução do grafeno oxidado obtido em meio reacional pH 11 com uso de ácido ascórbico ilustra uma alteração do espectro vibracional coerente com o decréscimo das intensidades de transmissão dos sinais que são atribuídos a oxidação do material o que leva a afirmar que a metodologia usada foi efetiva para diminuir e ou eliminar os grupos oxigenados (figura 70). No perfil do espectro vibracional para o grafeno obtido a partir da redução do grafeno oxidado, verifica-se sinais relativos aos modos vibracionais de grupos de oxigênio alcóxidos e epóxidos com um deslocamento em relação aos sinais apresentados no espectro para o grafeno oxidado. Neste trabalho há sinais de baixa intensidade em 1560 cm^{-1} , atribuído ao modo vibracional C=C aromático e 1620 cm^{-1} , o qual se deve ao modo vibracional C=O (figura 66-interna). Verifica-se ainda sinais de baixa intensidade na faixa $1450\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, atribuídos aos modos vibracionais deformação O-H, C-O dos grupos epóxidos e alcóxidos. Há ainda a evidencia de sinal na região de 3400 cm^{-1} , designado como estiramento da ligação O-H (TANG, 2012).

As alterações do espectro vibracional entre grafite oxidado e grafeno oxidado em pH não básico (figura 70) apresentaram semelhantes ao ilustrado na figura 66. Uma comparação entre o perfil do espectro vibracional do grafeno oxidado deste trabalho com relatos da literatura, leva a afirmar que o sólido já apresenta características do grafeno reduzido. A redução do grafeno oxidado isolado após esfoliação mecânica em pH ~ 7 também apresentou um perfil similar ao apresentado na figura 69.

O perfil do DRX para o grafite oxidado com uso de uma razão 1:1 de grafite e permanganato leva a afirmar que na mistura é possível ter uma porcentagem de grafeno oxidado, uma vez que essa amostra após tratamento químico com redutor ácido ascórbico, mostrou um perfil de espectro vibracional coerente com o grafeno reduzido, obtido através da redução do grafeno oxidado (figura 70). Verifica-se na figura 69 que há uma alteração na estrutura do grafite após oxidação, em função da presença dos grupos oxigenados e após redução há um deslocamento do sinal em 1640 cm^{-1} no grafite oxidado para 1538 cm^{-1} no reduzido, atribuídos ao estiramento C=O no oxidado e C=C no reduzido. Pode-se ainda verificar que os sinais em 1130 cm^{-1} e um ombro 1175 cm^{-1} no grafite oxidado, após redução há duas bandas de intensidade similares em 1040 e 1175 cm^{-1} atribuídos aos modos vibracionais C-O.

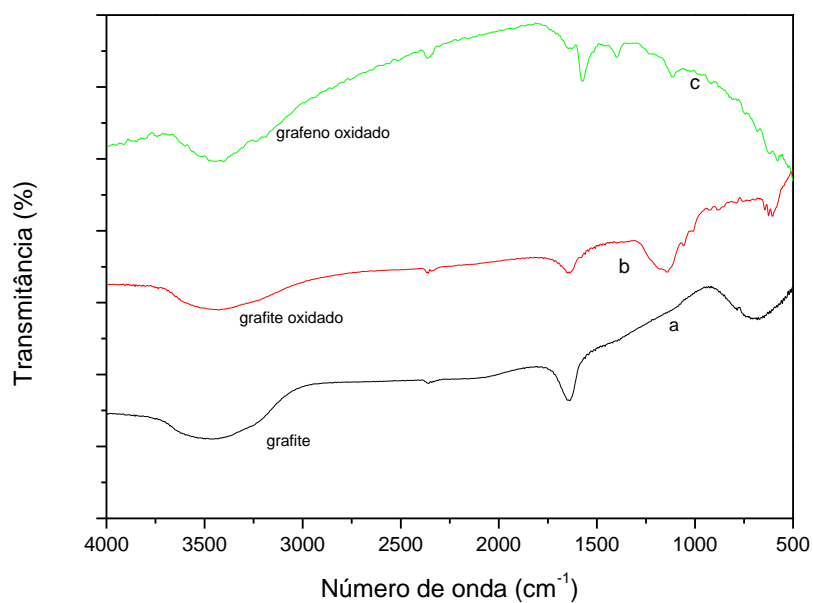


Figura 69: Espectros na região do infravermelho: (a) grafite- nacional (GRI); (b) grafite oxidado (GRI-O-2); (c) Grafeno oxidado, suportados em KBr.

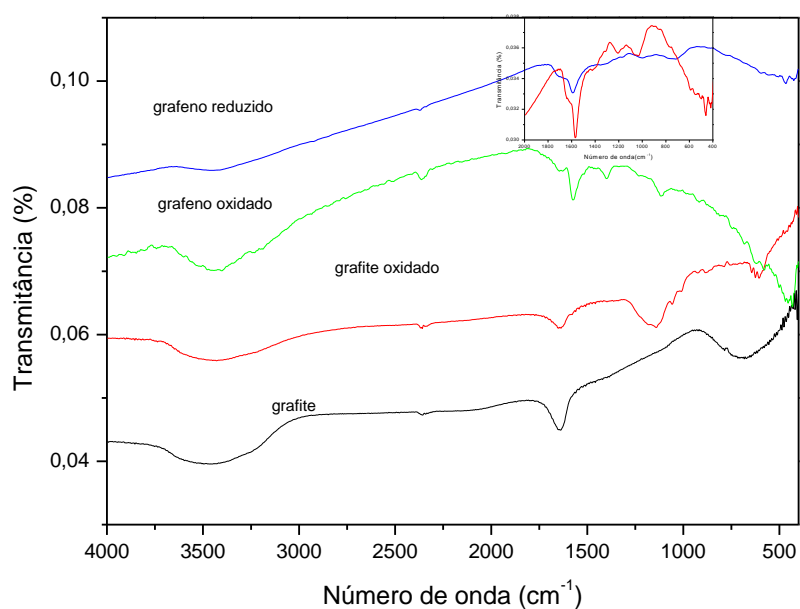


Figura 70: Espectros na região do infravermelho: (a) grafite- nacional (GRI); (b) grafite oxidado (GRI-O-2); (c) Grafeno oxidado (pH 11); (d) Grafeno reduzido e interno, suportados em KBr.

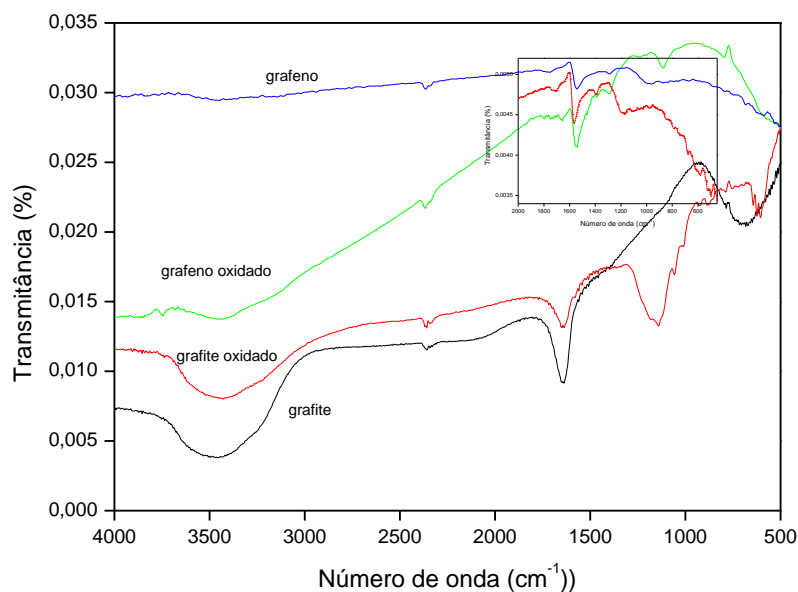


Figura 71: Espectros na região do infravermelho: (a) grafite nacional (GRI); (b) grafite oxidado (GRI-O-2); (c) Grafeno oxidado (pH~7); (d) Grafeno reduzido, suportados em KBr.

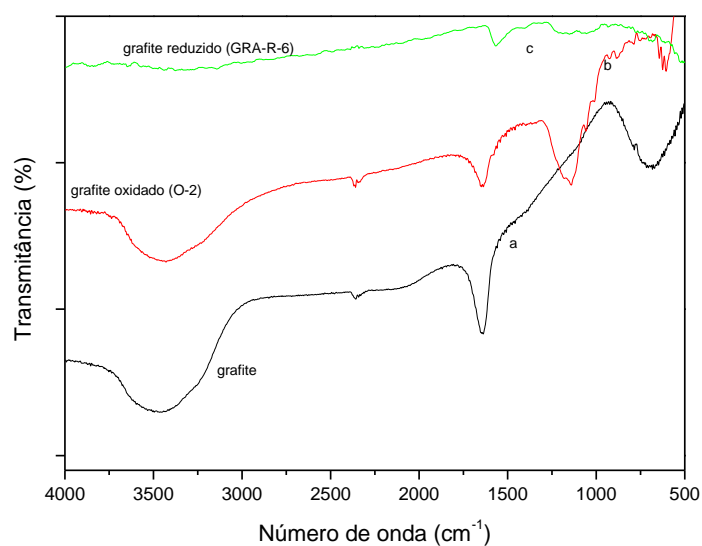


Figura 72: Espectros na região do infravermelho: (a) grafite; (b) grafite oxidado (GRI-O-2); (c) Grafeno reduzido, suportado em KBr.

Conforme descrito na metodologia de síntese a partir do grafeno oxidado em solução aquosa pH 11 e pH menor cujos sólidos foram designados como GRA-O-3-1 e GRA-O-3-2, foi efetuado a redução química dos mesmos com uso de sódio metálico em meio não aquoso. O perfil do espectro vibracional mostra uma alteração na estrutura dos sólidos (figuras 73 e 74).

A redução química do GRA-O-3-2 também foi conduzida com uso de redutor NaBH_4 . A alteração da estrutura do grafeno oxidado para grafeno reduzido também foi evidenciada através da alteração da intensidade dos sinais dos grupos contendo oxigênio, característicos do processo químico de oxidação.

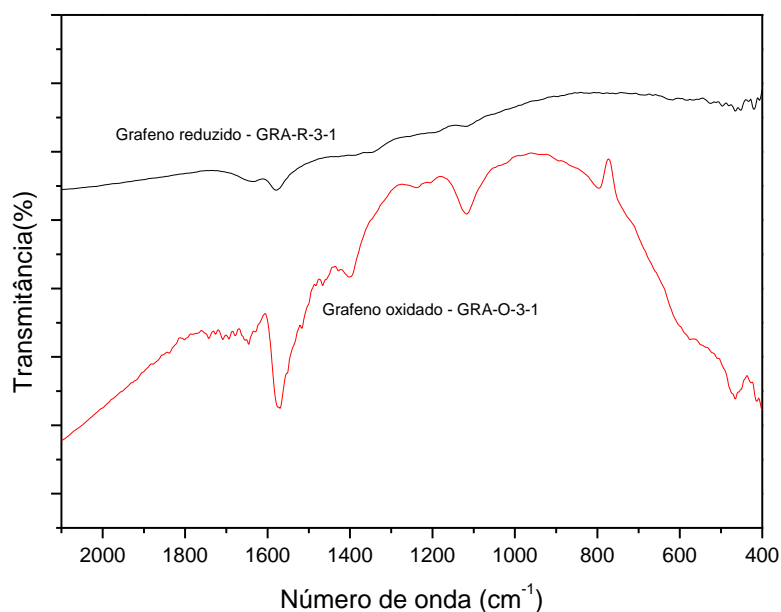


Figura 73: Espectros na região do infravermelho: (a) Grafeno oxidado (GRA-O-3-1); (b) Grafeno reduzido com sódio metálico (GRA-R-3-1), suportados em KBr.

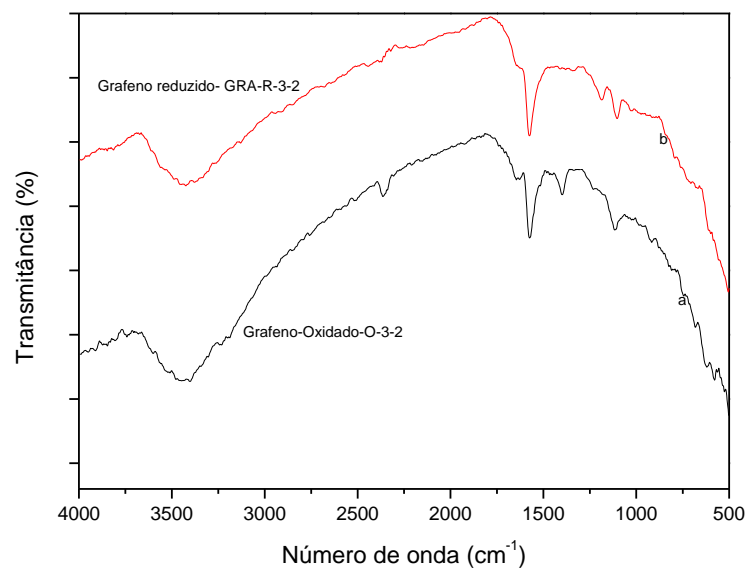


Figura 74: Espectros na região do infravermelho: (a) Grafeno oxidado (GRA-O-3-2);
(b) Grafeno reduzido com sódio metálico (GRA-R-3-2), suportados em KBr.

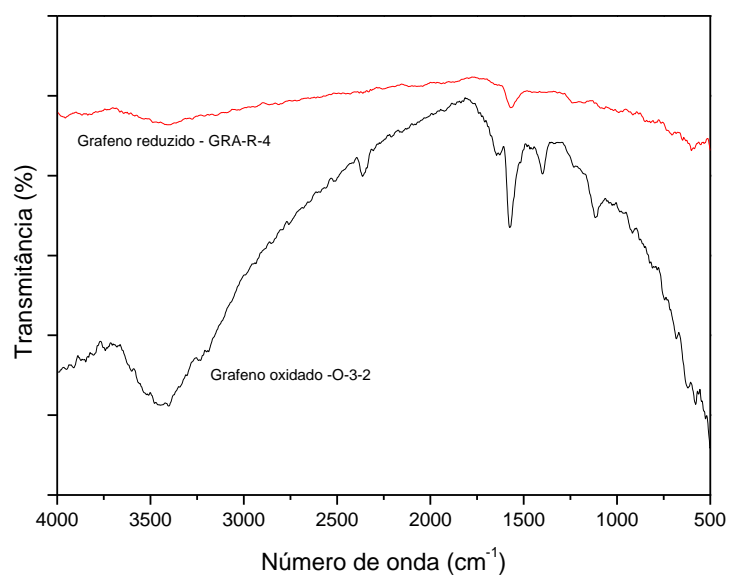


Figura 75: Espectros na região do infravermelho: (a) Grafeno oxidado (GRA-O-3-2);
(b) Grafeno reduzido com NaBH₄ (GRA-R-4), suportados em KBr.

7.1.5 Espectroscopia Raman

As análises Raman das amostras anteriormente apresentadas foram realizadas em um espectrômetro micro-Raman Jasco NRS5100, com resolução de $1,84\text{ cm}^{-1}$, objetiva de 20x e intensidade do laser de 6,4 mW. As bandas relativas às estruturas do grafite cristalino, grafite oxidado, grafeno oxidado e reduzido foram identificadas.

Os espectros do grafite cristalino apresentados na figura 76 ilustram um pico pronunciado em torno de 1560 cm^{-1} , identificado como banda G, e relacionado com o modo ativo E_{2g} . A simetria destes modos restringe o movimento atômico ao plano dos átomos de carbono. Ao lado deste pico, em torno de 1340 cm^{-1} , tem-se a banda D, relacionada com defeitos da rede cristalina, esperado em amostras de grafite comercial, por exemplo (LOPES, 2018).

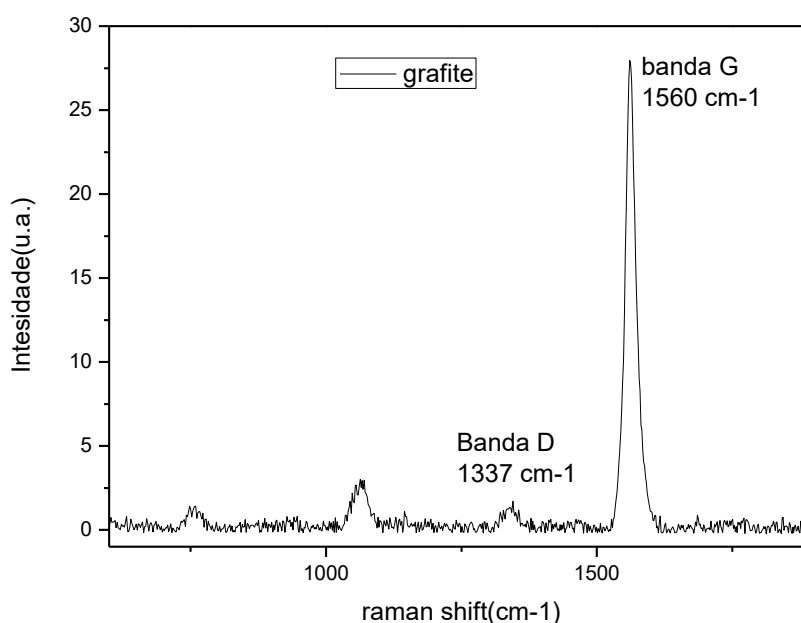


Figura 76: Espectro Raman do grafite comercial.

7.1.5.2 Análises dos espectros RAMAN para grafite e grafite oxidado

Nos gráficos da figura 77 é possível efetuar uma comparação dos espectros Raman do grafite e dos óxidos de grafite, produzidos a partir dos processos indicados em (I), GRI-O-1 e (II), GRI-O-2. Verificam-se diferenças nos espectros indicando, tanto mudanças na estrutura do grafite, quanto diferença no resultado de cada uma

das metodologias aplicadas. Em ambos os casos se verificam o deslocamento das bandas D e G para maiores raman shift, além do surgimento da banda D', localizada em torno de 1620 cm^{-1} , também associada à desordem da rede, mas em geral com menor intensidade que a banda D. Esta por sua vez, se apresenta em maior intensidade na amostra GRI-O-2, indicando que a metodologia de síntese na qual se usa uma razão mássica 1(**grafite**):1 (**oxidante**) gera uma maior efetividade no processo de amorfização na etapa de oxidação do grafite em relação à amostra GRI-O-1, cuja razão mássica foi 1 (**grafite**): 0,2 (**oxidante**).

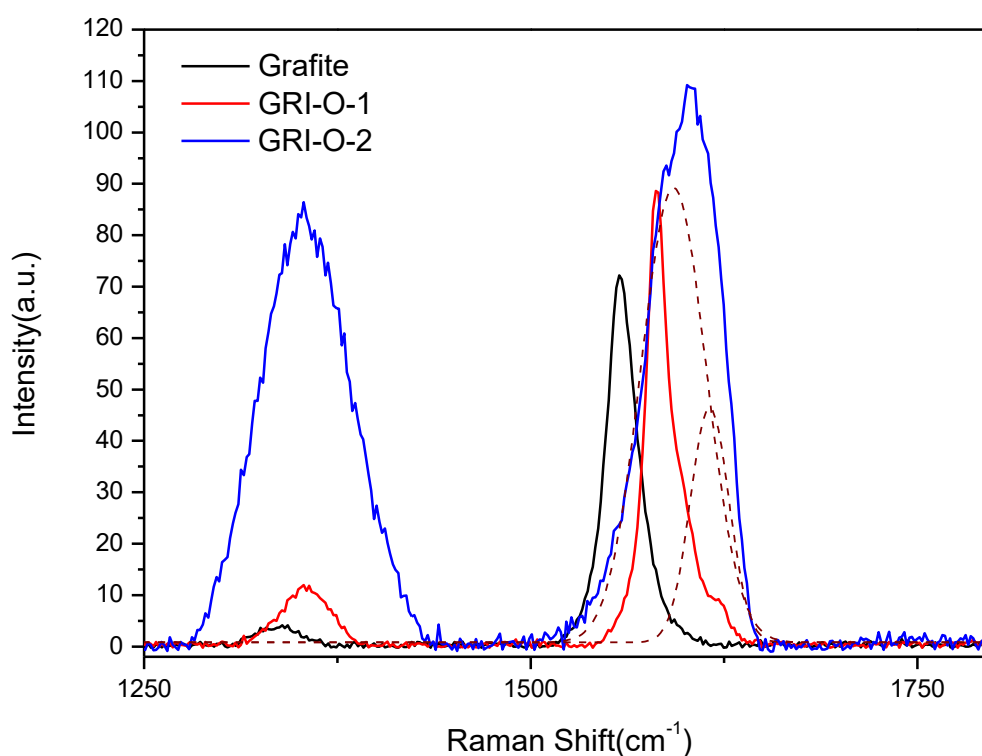


Figura 77: Perfis dos espectros raman: Grafite, GRI-O-1 e GRI-O-2.

7.1.5.3 Análises dos espectros RAMAN para grafite oxidado e esfoliado

O sólido isolado após oxidação do grafite e submetido ao processo de esfoliação, com uso de sonda ultrassônica e em meio não aquoso (DMF), ilustra uma alteração no perfil do espectro Raman (figura 78). Uma comparação dos espectros leva a inferir uma alteração na estrutura do grafite oxidado após o processo de esfoliação, em que há uma melhora na estrutura, visto a redução da largura à meia altura do espectro GRA-O-1 em relação ao GRI-O-1.

Além disso, uma pequena redução na razão ID/IG, indica uma redução no grau de desordem. Essas constatações sugerem a transição do óxido de grafite para o óxido de grafeno.

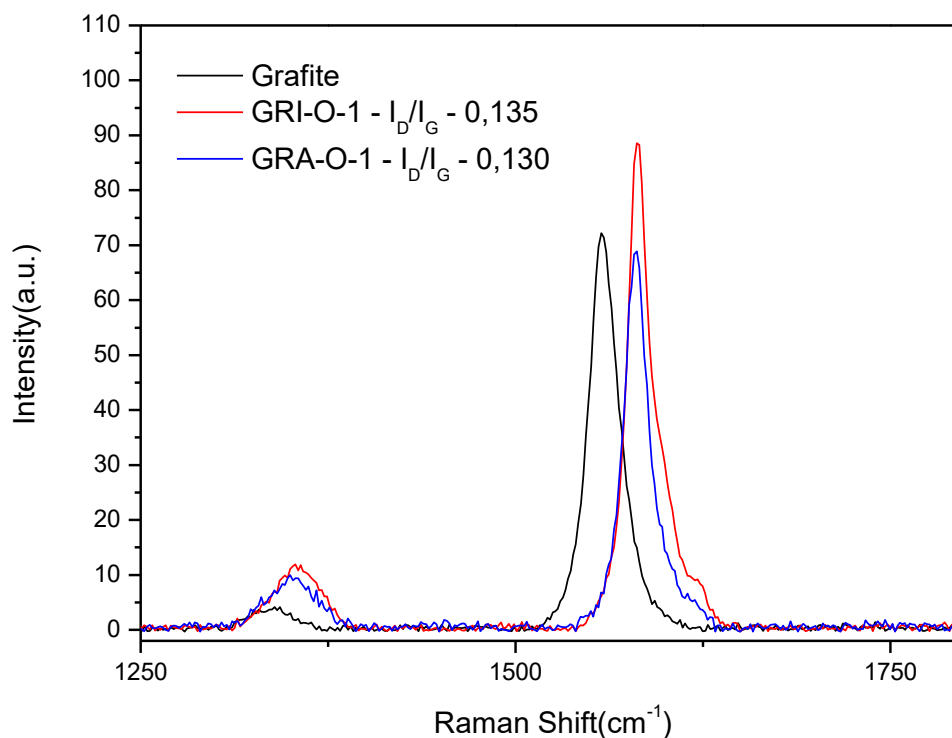


Figura 78: Espectros raman para a conversão dos sólidos: Grafito → GRI-O-1 → GRA-O-1.

O processo de esfoliação aplicado ao óxido de grafite aparenta ter surtido um melhor efeito no processo de transição do GRI-O-1 para o GRA-O-2, cuja esfoliação foi efetuada em meio aquoso e uso de agitação mecânica conforme descrito na metodologia de síntese. Verifica-se no perfil do espectro raman (figura 79), que além do estreitamento da largura do pico observado no processo anterior e da redução da banda D, a intensidade do pico da banda G é bem mais pronunciado, levando a uma melhor razão ID/IG com o valor de 40% menor, que àquela observada na amostra GRA-O-1.

Na figura 80 estão ilustrados os espectros Raman para os sólidos isolados após esfoliação do GRI-O-1, em meio não aquoso (GRA-O-1) e aquoso (GRA-O-2). Comparando os perfis é possível inferir que as etapas que levam à amostra GRA-O-2, é mais eficiente para se ter uma melhor estrutura de oxido de grafeno.

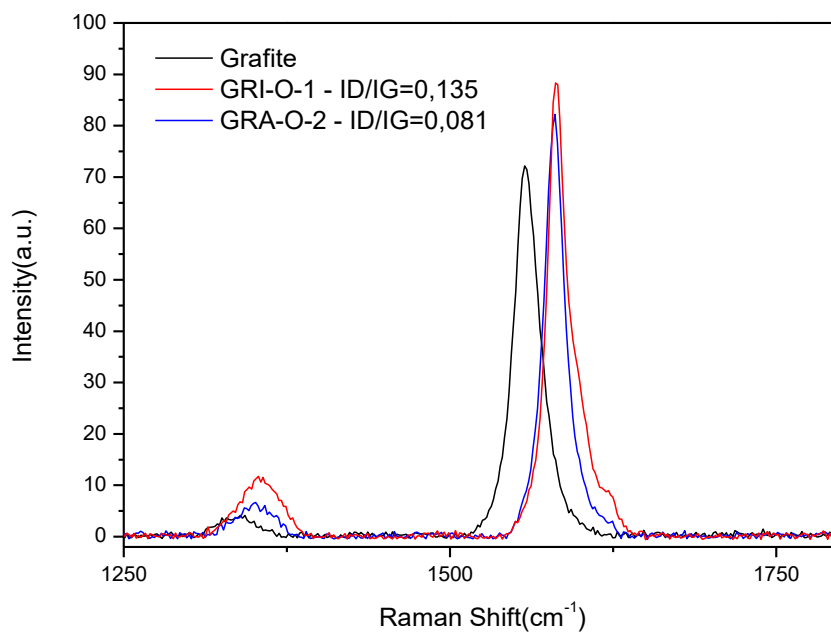


Figura 79: Espectros raman para a conversão dos sólidos: Grafito → GRI-O-2 → GRA-O-2.

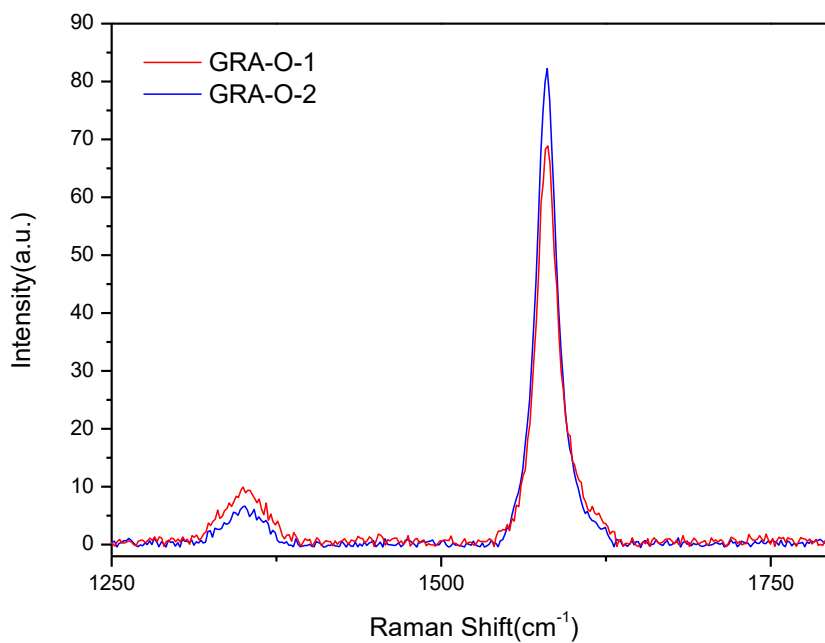


Figura 80: Comparação dos espectros raman: GRA-O-1 e GRA-O-2.

Na figura 81, tem-se os espectros do grafite oxidado (GRI-O-2) e do mesmo após esfoliação (GRA-O-3-1), cujo processo de esfoliação foi efetuado em pH ao redor de 7. Em função da melhora significativa da estrutura, tem-se indícios da eficiência desta etapa, além da diminuição da banda D', responsável pelo alargamento da banda G aparente centrada em 1602 cm^{-1} , observa-se uma redução também da banda D, levando ao decréscimo da razão ID/IG. Essas observações indicam a produção do óxido de grafeno.

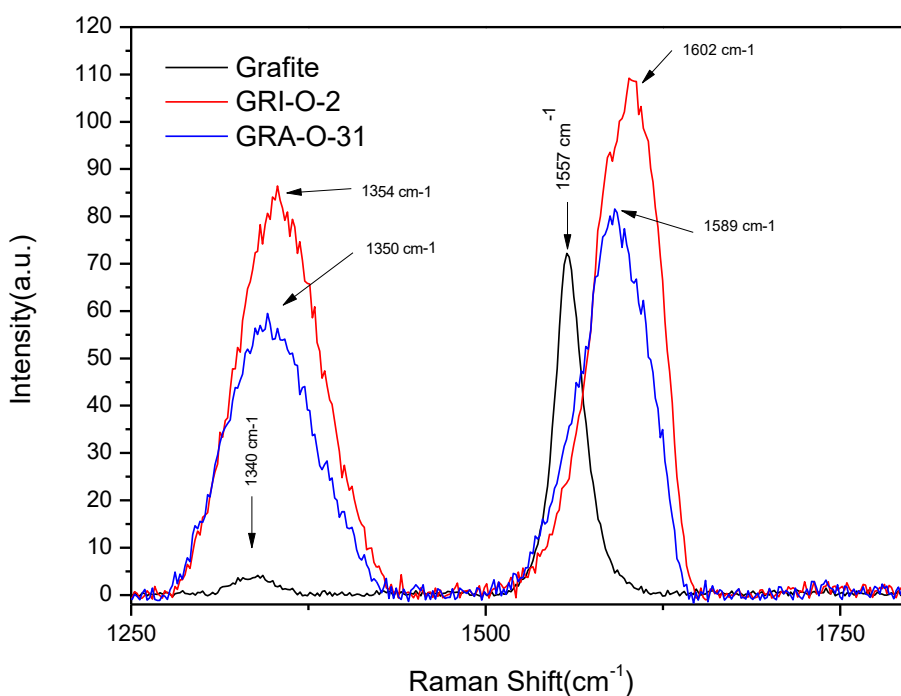


Figura 81: Espectros raman para a conversão dos sólidos: Grafite \rightarrow GRI-O-2 \rightarrow GRA-O-3-1.

Na figura 82, tem-se os espectros do grafite oxidado (GRI-O-2) e do mesmo após esfoliação (GRA-O-3-2), cujo processo de esfoliação foi efetuado em pH 11. Assim como reportado para o sólido GRA-O-3-1, é possível observar mudanças significativas nos espectros obtidos por esse processo de esfoliação, indicando que aqui também foi produzido o óxido de grafeno. No entanto, os resultados indicam uma melhora mais significativa na estrutura do que a amostra GRA-O-3-1, visto que há uma diminuição das bandas D e D' e um aumento da banda G. Comparando os espectros na figura 83, observa-se as diferenças alcançadas nas duas metodologias aplicadas.

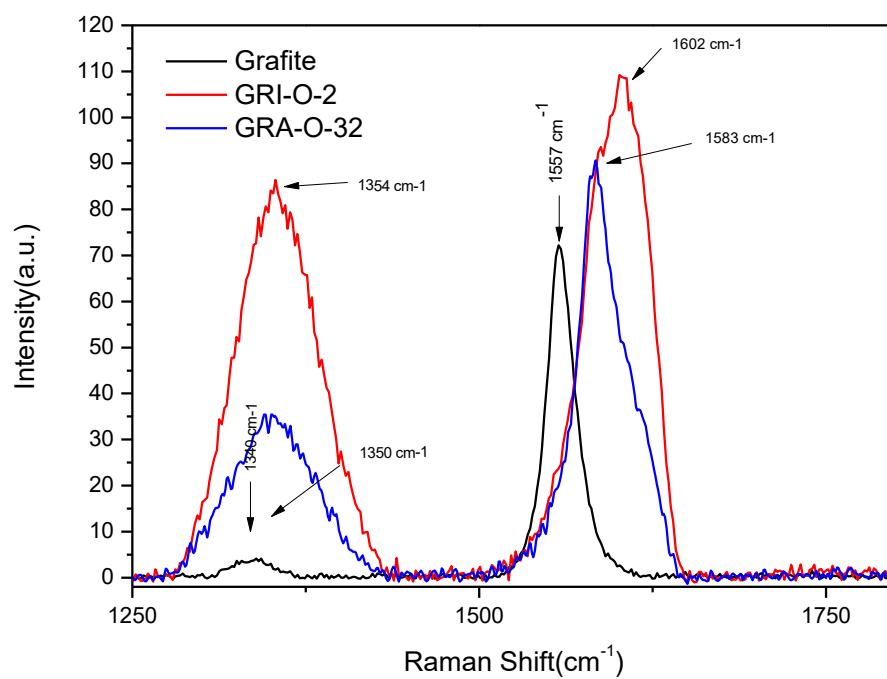


Figura 82: Espectros raman para a conversão dos sólidos: Grafite → GRI-O-2 → GRA-O-3-2.

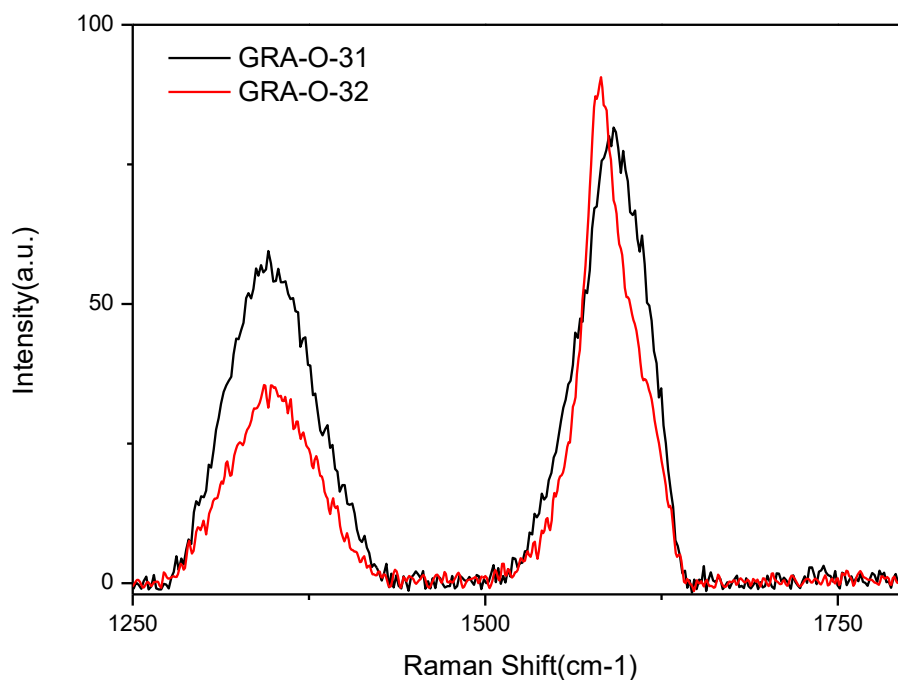


Figura 83: Espectros raman: GRA-O-3-1 e GRA-O-3-2.

7.1.5.4 Análises dos espectros RAMAN para grafeno oxidado, esfoliado e reduzido.

Para a redução fez-se uso de redutores como indicado nos procedimentos apresentados. Nesta etapa do processo é esperado um decréscimo dos grupos funcionais contendo oxigênio, quer seja através de uma reação de oxirredução e ou reação ácido base de Bronsted. O que pode ser verificado, por exemplo, pela alteração do perfil dos espectros vibracionais, bem como uma restauração das ligações π conjugadas observadas por raman. Efetivamente em termos de medidas raman observa-se esse fato com um deslocamento batocrômico do pico G e um aumento da banda D, em função da alteração das bordas da estrutura. Essa afirmação pode ser ratificada ao avaliar a alteração dos espectros para o grafeno oxidado (GRA-O-1) e o grafeno reduzido com sódio metálico, em meio não aquoso (GRA-R-1), ilustrados na figura 84.

Na figura 85 é observado o perfil do espectro raman quando uma redução química foi efetuada na amostra GRA-O-2, produzindo a amostra GRA-R-2. Para este caso, observa-se um maior grau de desordem no material, visto que além do aumento da banda D, há um aumento significativo da banda D'. No entanto, assim como na alteração indicada na figura 83, observa-se um pequeno deslocamento para menores valores de raman shift e redução da intensidade do pico G. Na figura 86, uma melhor comparação entre o perfil do espectro raman para os sólidos GRA-R-1 e GRA-R-2 pode ser efetuada.

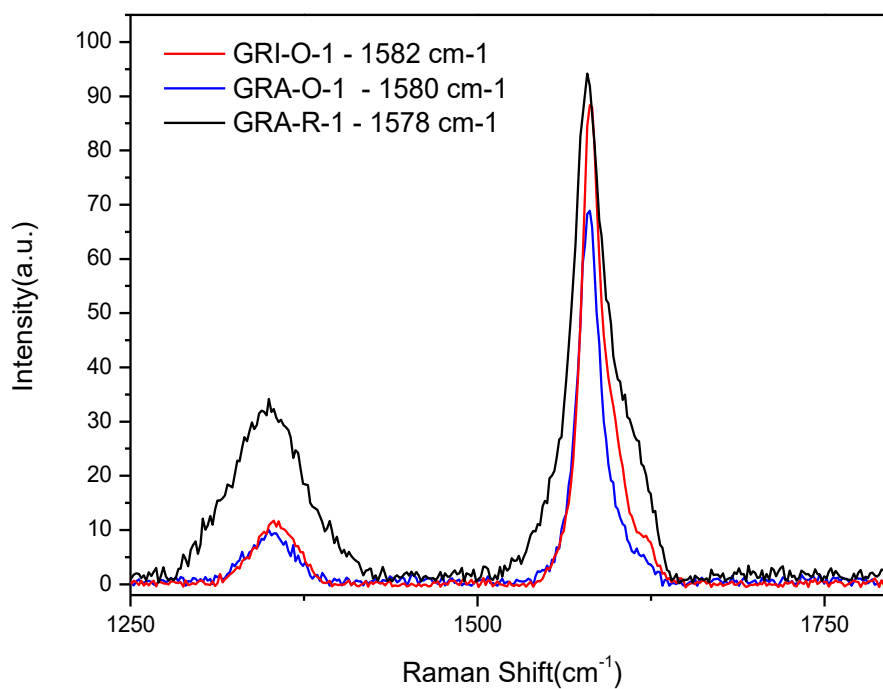


Figura 84: Espectros raman para a conversão dos sólidos: GRI-O-1 \rightarrow GRA-O-1 \rightarrow GRA-R-1.

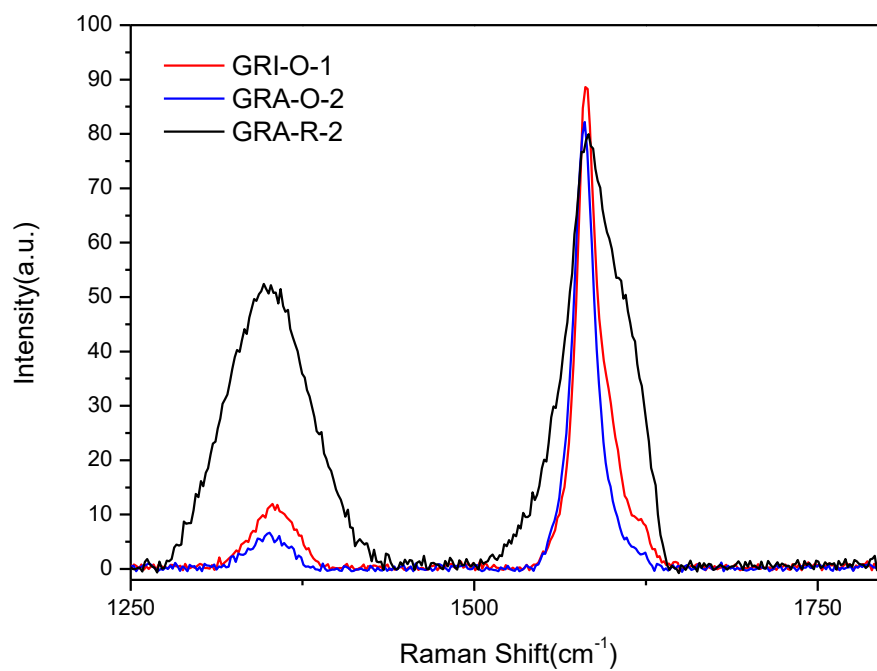


Figura 85: Espectros raman para a conversão dos sólidos: GRI-O-1 \rightarrow GRA-O-2 \rightarrow GRA-R-2.

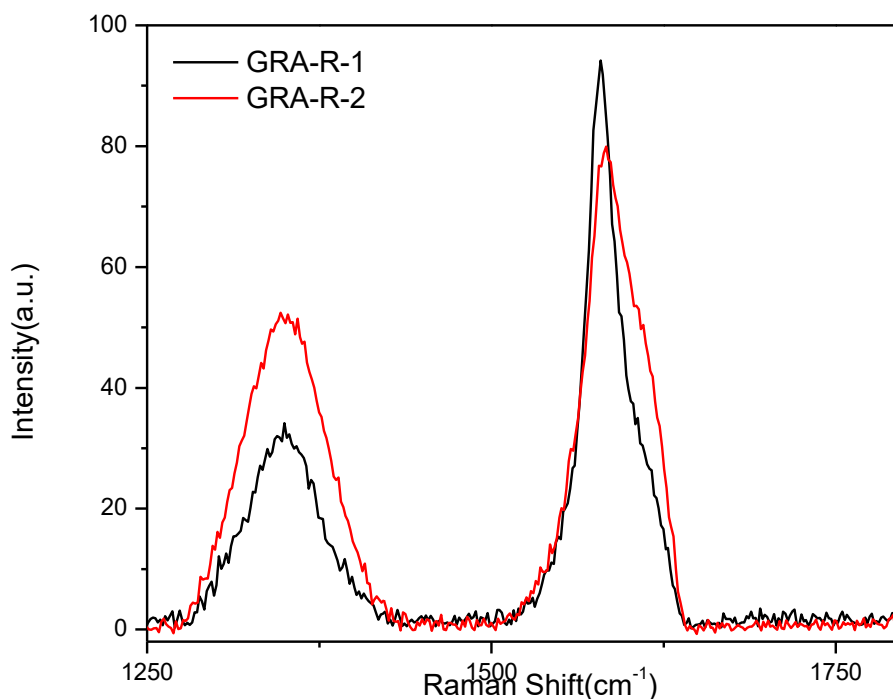


Figura 86: Comparação dos espectros raman para os sólidos: GRA-R-1 e GRA-R-2.

Os resultados apresentados após redução do GRA-O-3-1 e GRA-O-3-2 com sódio metálico ilustram um deslocamento do pico G. No entanto, não se vê aumento da intensidade da banda D, podendo indicar a existência, ainda, de grupos contendo oxigênio, o que amorteceria partes destes modos de vibração (figuras 87 e 88).

Os resultados apresentados após a redução do GRA-O-3-1 e GRA-O-3-2 com ácido ascórbico (figura 89), mostraram similaridades quando se efetuou a redução com sódio metálico. O mesmo comportamento ocorreu quando a amostra de GRA-O-3-2 foi reduzida com NaBH_4 (figura 90).

Uma vez que no grafite oxidado há mistura de grafeno oxidado e reduzido, ao efetuar a redução do mesmo com ácido ascórbico, o perfil do espectro raman leva a hipótese de que a produção de grafeno reduzido foi mais efetiva (figura 91). Uma comparação entre a razão $I(D)/I(G)$ para o GRA-R-5-2, cujo DRX mostrou um perfil similar ao grafeno, com do sólido GRA-R-6 indica que a redução direta do GRI -O-2 propicia um maior decréscimo dos grupos oxigenados (figura 92).

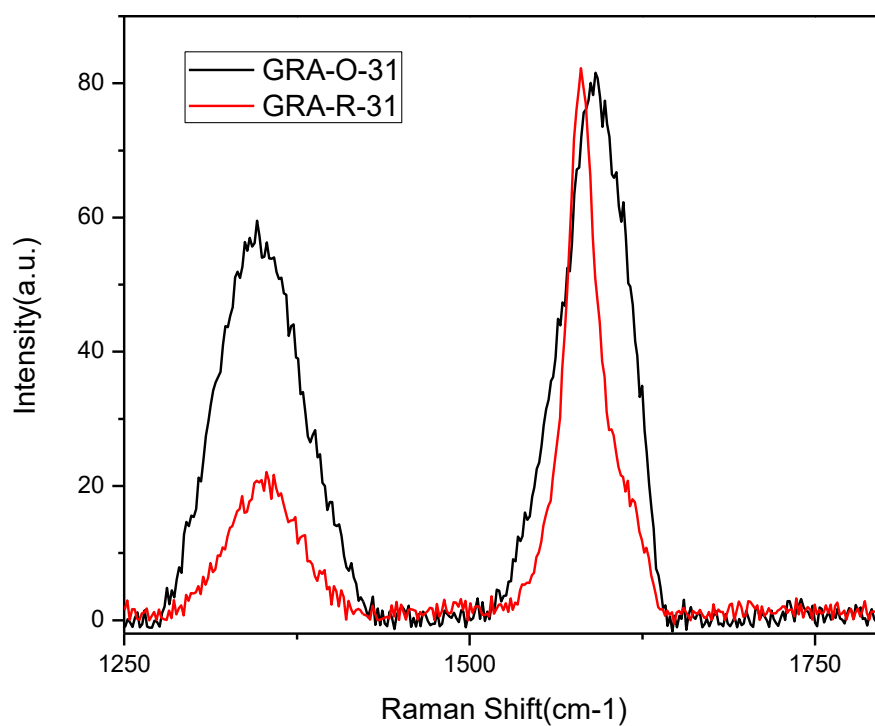


Figura 87: Espectros raman para os produtos das etapas: GRA-O-31 → GRA-R-3-1.

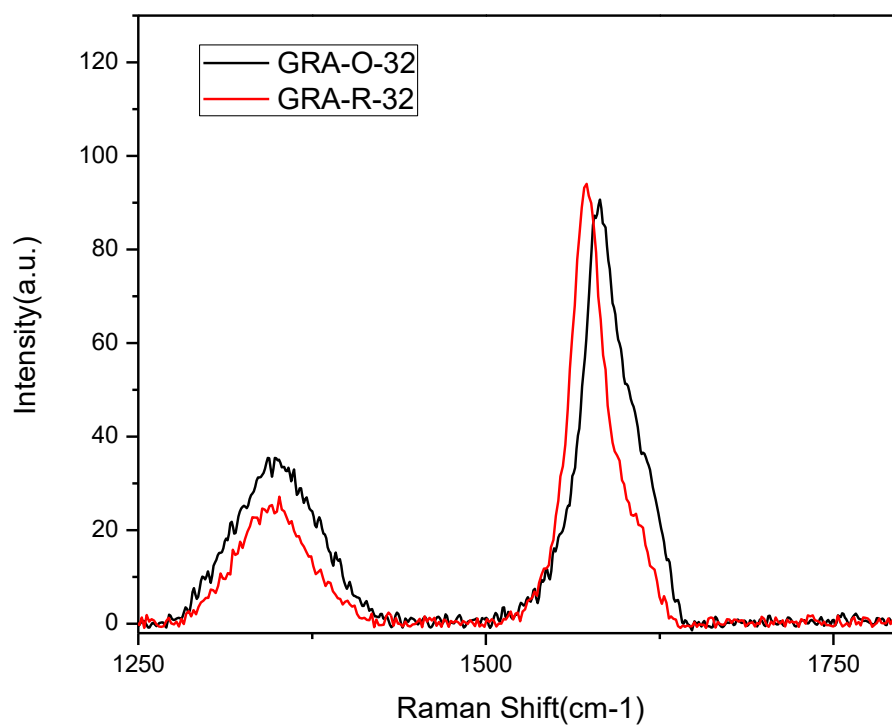


Figura 88: Espectros raman para os produtos das etapas: GRA-O-32 → GRA-R-32.

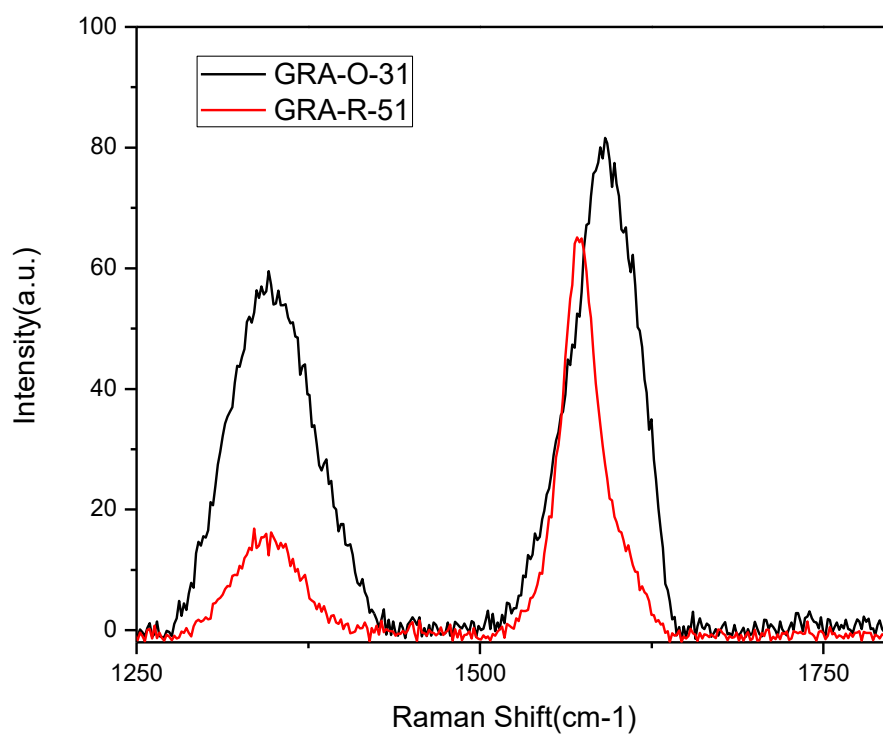


Figura 89: Espectros raman para produtos das etapas: GRA-O-31 → GRA-R-51.

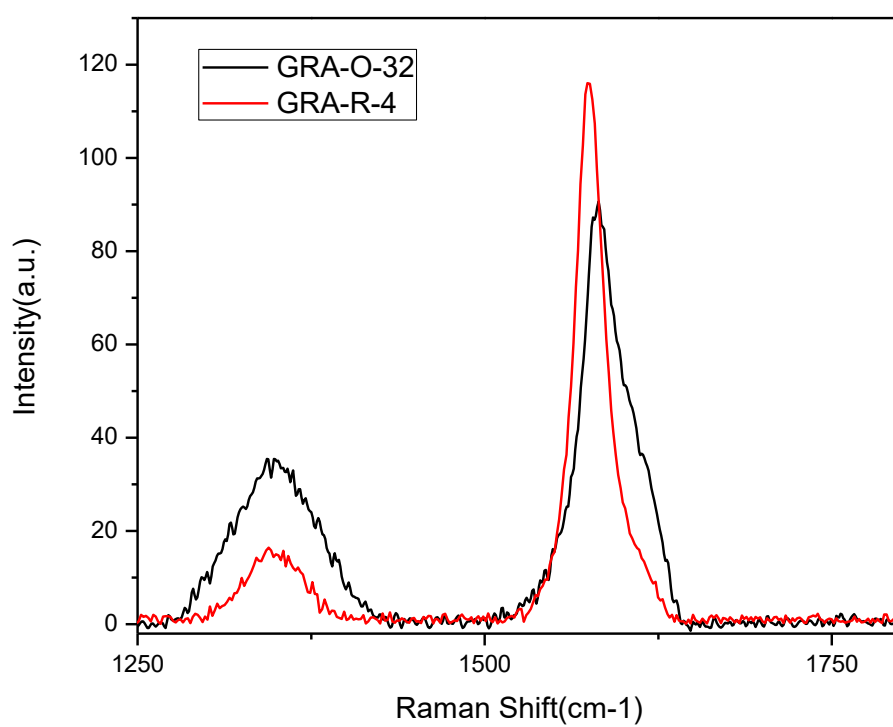


Figura 90: Espectros raman para os produtos das etapas: GRA-O-32 → GRA-R-4.

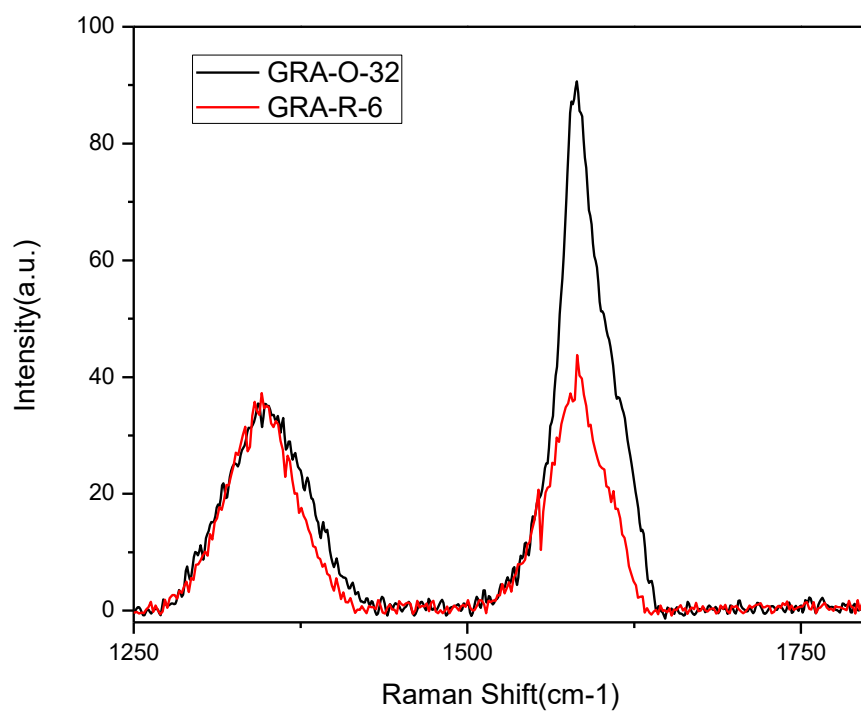


Figura 91: Espectros raman para produtos das etadas: GRA-O-32 → GRA-R-6.

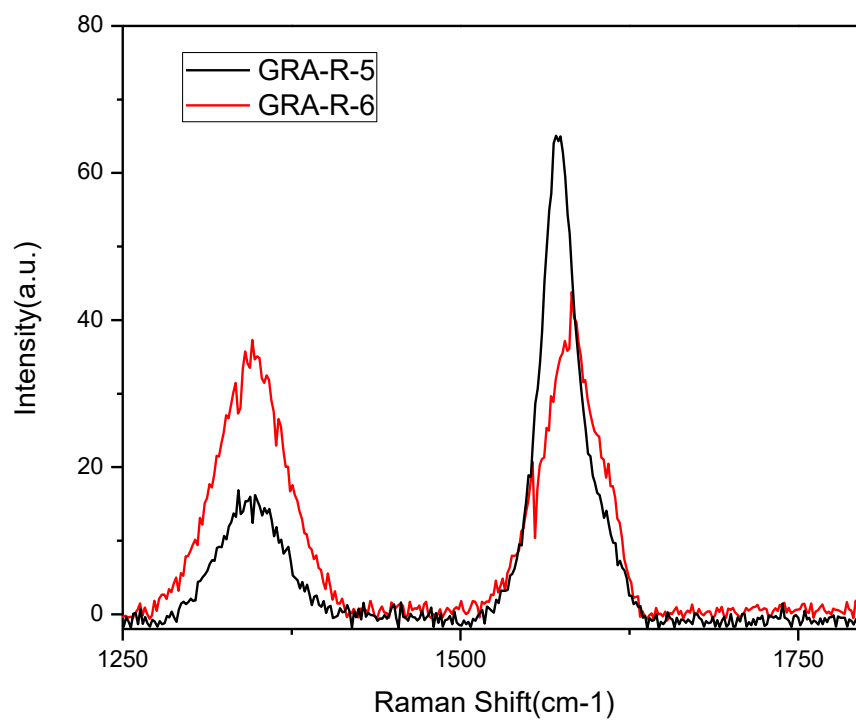


Figura 92: Comparação dos espectros raman: GRA-R-5 e GRA-R-6.

7.2 Síntese do polietileno utilizando grafeno reduzido

Após a síntese e caracterização do grafeno reduzido, os resultados evidenciaram a obtenção do material com qualidade suficiente para serem utilizados como suporte na polimerização de etileno. Para isso as frações obtidas com a redução com sódio metálico foram escolhidas, levando em conta os resultados obtidos.

O sistema catalítico utilizado nessa parte do trabalho foi o FeMlpy, isoladamente, uma vez que o sistema com ele foi o que apresentou os melhores resultados e reprodutibilidade, como já mencionado anteriormente (tabela 19). Antes de cada polimerização o grafeno reduzido, previamente pesado era colocado para secar na estufa, a 60 °C, por um período de 24 horas, antecedendo a polimerização, para retirar umidade residual.

Também foi utilizado o grafeno reduzido impregnado com o cocatalisador MAO, para prevenir que o catalisador metalocênico fosse desativado por grupos funcionais presentes na superfície do grafeno reduzido, que podem ter permanecido após o tratamento químico utilizado para produzi-lo a partir do grafite. Além disso, a presença de alguns grupos funcionais contendo oxigênio é importante para auxiliar as interações entre o grafeno reduzido e o cocatalisador. Outro fato importante é observar possíveis alterações nas características do polietileno obtido com o grafeno reduzido funcionalizado.

Para a modificação foram utilizados 100 mg de grafeno reduzido, previamente dissolvido em 20 mL de hexano seco, colocados em um balão do tipo schlenk. Foram utilizados 2,5 mL de MAO, quantidade de matéria equivalente à utilizada durante a polimerização. Após a adição o sistema ficou sob agitação por um período de 2 horas, sendo que nos primeiros 15 minutos sob atmosfera de nitrogênio. A etapa seguinte a filtração à vácuo da mistura, o sólido coletado foi lavado com hexano e seco em estufa a 70 °C.

Com o objetivo de avaliar as alterações nas propriedades do polietileno obtido, bem como possíveis alterações na atividade catalítica, foram utilizadas diferentes quantidades de grafeno reduzido. Foram pesados 25, 50 e 100 mg do grafeno reduzido, utilizados separadamente em cada polimerização.

Na tabela 21 podem ser observados os resultados das polimerizações utilizando o grafeno reduzido.

Tabela 21: Desempenho catalítico dos sistemas suportados com grafeno reduzido.

Catalisador	Massa do polietileno (g)	Atividade (KgPE.mol(cat) ⁻¹)	Produtividade (KgPE.g(cat) ⁻¹)
FeMlpy + 25 g GRA-R	18,95	3.715,68	7,89
FeMlpy + 50 g GRA-R	16,33	2.744,53	5,83
FeMlpy + 100 g GRA-R	16,12	3.030,07	6,44
FeMlpy + 100 g GRA-R (modificado)	18,18	3.564,70	7,57

Nesta etapa do trabalho, o principal objetivo era o de obter um polietileno com diferentes propriedades, o que por consequência lhe confere diferentes aplicações. É sábio que o grafeno é um excelente material condutor de eletricidade, o polietileno modificado tem grande potencial em diferentes propriedades dielétricas, por exemplo.

A atividade catalítica foi menor que aquelas apresentadas pelos sistemas sem suporte, mas não mostrou uma tendência consistente de queda com o aumento da quantidade de grafeno reduzido, não sendo possível fazer uma relação direta. A diferença entre as atividades não foi tão significativa, o que indica que o grafeno reduzido não desativa o catalisador significativamente, um efeito que poderia ser esperado.

8. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

8.1 Calorimetria de varredura diferencial (DSC)

Na figura 91 é mostrado um exemplo de perfil de um difatograma, onde o valor do pico encontrado corresponde ao valor da temperatura de fusão e a cristalinidade corresponde à área do pico, obtida através de integração. Na tabela 22 seguem os dados obtidos para todos os sistemas catalíticos analisados.

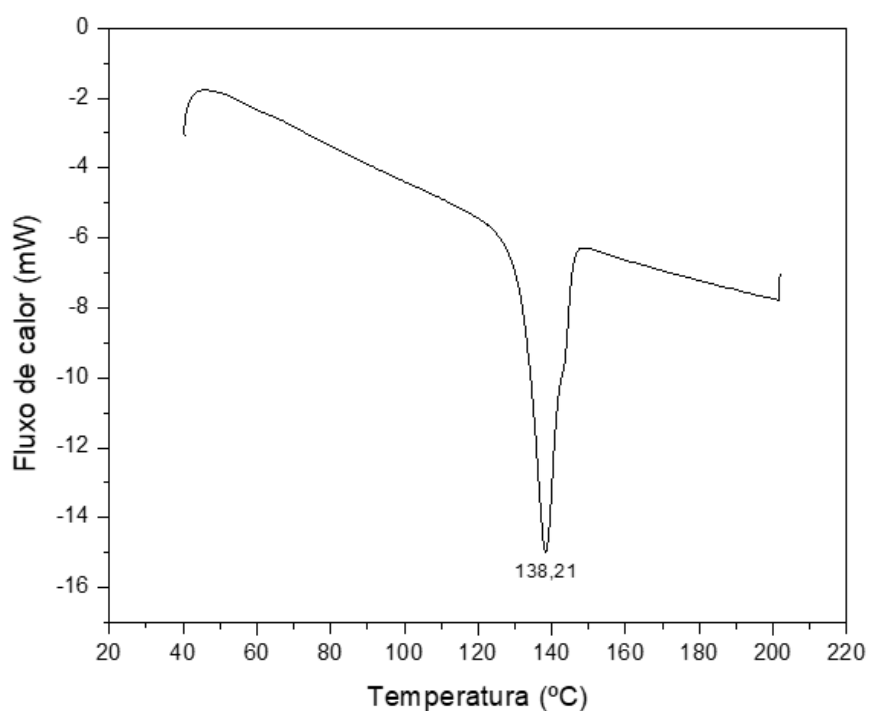


Figura 93: Perfil análise DSC para polietileno, usando FeMlpy como catalisador.

Tabela 22: Temperatura de fusão (T_m) e cristalinidade (χ_c) dos polímeros obtidos com diferentes sistemas catalíticos.

Catalisador	T_m (°C)	χ_c (%)
ZDC	138,21	79,96
FeMlpy	136,05	80,25
ZDC + FeMlpy	139,05	76,03
FeMlpy + GRA-R	142,13	66,34
FeMlpy + GRA-R (modificado)	140,51	62,93

Os dados obtidos estão de acordo com o que foi visto em literatura, (OLIVEIRA e cols, 2016) utilizaram sistemas muito parecidos, onde as temperaturas de fusão estão dentro da faixa esperada, onde os valores para os sistemas combinados e utilizando o grafeno reduzido deram os maiores valores. A cristalinidade também apresentou valores que eram esperados para amostras de polietileno de alta densidade, onde para os sistemas suportados com grafeno reduzido, com ou sem modificação, houve uma diminuição da cristalinidade do polímero. Este fato indica o grafeno reduzido no meio reacional, pode interagir com a cadeia de modo a interferir nas etapas de propagação ou terminação da cadeia, gerando polímeros de menor massa molar e conseqüentemente, menor cristalinidade.

8.2 Análise de tamanho de partícula por difração laser

Considerando que as partículas são estruturas tridimensionais, irregulares, de diferentes tamanhos e propriedades físico-químicas, utiliza-se o princípio da esfera equivalente para analisar os resultados. A esfera é a única forma geométrica passível de ser completamente representada por um único número do espaço tridimensional, assim, uma dada partícula pode ser representada por diferentes esferas, com base em uma das suas diferentes propriedades, como área superficial, dimensão, massa e volume, o qual será utilizado neste trabalho. Assim é possível relacionar alguma dessas propriedades com o diâmetro de uma esfera (ALLEN, 1997). Na figura 94, tem-se um exemplo, onde uma esfera de diâmetro igual a 39 μm tem o mesmo volume de uma partícula cilíndrica de diâmetro e comprimento iguais a 20 e 100 μm , respectivamente.

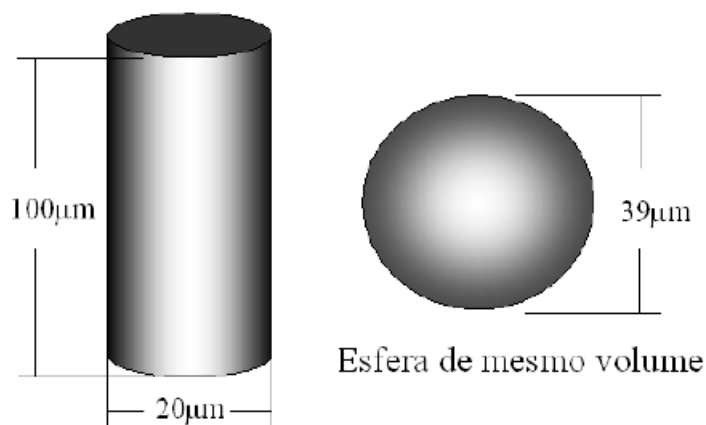


Figura 94: Princípio da esfera equivalente: esfera de mesmo volume (RAWLE, 2002).

O resultado é mostrado através de uma curva granulométrica de amostra, que corresponde ao resultado acumulativo abaixo de um dado diâmetro, por exemplo, o valor do diâmetro característico $D_v(90)$ é interpretado como 90% das partículas da amostra possuem diâmetro abaixo desse valor. Também são usados os diâmetros $D_v(50)$ e $D_v(10)$, que correspondem a valores de diâmetros abaixo de 50% e 10%, respectivamente. Além destes valores característicos, também são definidos outros de natureza estatística que são: $D[3,2]$ que representa a média dos diâmetros de esferas de área superficial igual a das partículas reais, e $D[4,3]$ que representa a média dos diâmetros de esferas de volume igual a das partículas reais. Os resultados obtidos podem ser vistos na tabela 23.

Tabela 23: Distribuição de tamanho de partícula para amostras de polietileno

Sistema catalítico	Dv(10) (µm)	Dv(50) (µm)	Dv(90) (µm)	D [3,2] (µm)	D [4,3] (µm)
ZDC	87,82	357,54	1059,81	229,63	474,1
FeMlpy	3,71	11,28	124,34	7,38	40,46
Fellpy	32,01	85,46	780,16	57,68	266,23
ZDC+FeMlpy	37,83	130,66	914,83	79,71	301,33
ZDC+Fellpy	26,81	109,86	1241,00	55,31	385,13
CoMlpy	16,48	58,38	737,66	28,60	228,66
FeMlpy+	28,96	69,76	748,66	56,71	234,41
GRA-R					
FeMlpy+	44,88	236,46	1494,16	92,95	534,16
GRA-R					

(modificado)

A distribuição da granulometria está de acordo com o esperado, com um aumento gradativo dos valores, quanto maior o valor do diâmetro médio. Os valores das amostras com o sistema com ZDC isolado, foi o mais distoante, com os valores mais altos, entre os outros sistemas. Não foi possível obter uma relação direta entre sistemas mistos e isolados, e observou-se um aumento na distribuição das amostras com o suporte, com o grafeno reduzido modificado com valores mais altos, como era esperado, devido à presença de espécies intercalentes nele contido.

9. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram realizados diferentes procedimentos de síntese, onde utilizando as 2,6-bis(imino)piridinas, foram obtidos diferentes complexos coordenativamente insaturados, $[\text{FeCl}_2(\text{Ipy})]$ e $[\text{CoCl}_2(\text{Ipy})]$, com $\text{Ipy} = \text{MIpy}$ ou IIpy . Somados a outros complexos, tipo zirconocenos $[\text{ZrCl}_2(\text{cp})_2]$, mostraram-se eficientes para atuarem em sistemas catalíticos de polimerização de etileno.

Foi possível propor a formulação dos referidos complexos sintetizados a partir da análise dos resultados das técnicas de caracterização utilizadas. Na espectroscopia eletrônica UV-Vis, observou-se a presença de bandas entre 275 e 300 nm, que são associadas a transições internas do ligante Ipy , e acima de 500 nm que são associadas à transferência de carga metal-ligante. Com a espectroscopia na região do infravermelho indica a presença do ligante Ipy na composição do complexo, coordenado ao centro metálico.

O estudo eletroquímico dos complexos também indica que os ligantes compõem a esfera de coordenação dos complexos. Os VPD, efetuados em acetonitrila, indicam que há processos redox envolvendo o complexo, centrados tanto nos ligantes Ipy , como nos centros metálicos, onde aplicando o potencial adequado o centro metálico pode ser oxidado. No caso do Fe(II) , tem-se que é melhor estabilizado por Ipy^0 , enquanto que Fe(III) é melhor estabilizado por Ipy^+ . No caso do complexo de Co(II) , tem-se que após a oxidação a Co(III) com a seguida redução a Co(II) , além do complexo original ser regenerado, há o aparecimento de outros complexos na solução.

Também foi verificada a proposta de uma possível atuação na acetonitrila como ligante, visto que o complexo está coordenativamente insaturado, fato que foi confirmado ao observar alterações nos valores dos processos redox, quando comparados ao complexo insaturado. Através da eletroquímica também foi possível inferir o mecanismo de atuação dos complexos no sistema catalítico, ao interagir com o MAO, formando a espécie cataliticamente ativa, responsável pela formação da cadeia polimérica, tanto em sistemas binários ou isolados, com os valores dos processos redox obtidos na voltametria cíclica.

As atividades catalíticas obtidas neste trabalho estiveram abaixo dos valores obtidos com sistemas catalíticos similares, ainda assim, podem ser classificadas em uma faixa excelente de resultados. As propriedades analisadas dos polímeros resultantes estão de acordo com a literatura, indicando a obtenção do polietileno de alta densidade, em todos os sistemas catalíticos utilizados.

Para o estudo com catálise heterogênea, foi utilizado o grafeno reduzido como suporte, onde o mesmo foi preparado em diferentes rotas sintéticas, obtendo diferentes frações, com a amostra GRA-R-5, utilizando ácido ascórbico como redutor se mostrou mais eficiente. As diferentes amostras foram acompanhadas por técnicas espectroscópicas como Raman, UV-Vis e infravermelho, além de DRX, que corroboraram com as propostas feitas a cada etapa.

A utilização do grafeno reduzido como suporte tem como consequência a alteração de algumas propriedades do polímero, como a condutividade elétrica. A principal alteração observada com o sistema homogêneo foi o ponto de fusão, 2 °C em média maior.

Este trabalho rende boas perspectivas futuras, os complexos utilizados nos sistemas catalíticos se mostram bastante eficientes, facilmente sintetizáveis e modeláveis, sendo mais eficientes que os mais tradicionais utilizados industrialmente, com grandes perspectivas de utilização neste sentido.

Os sistemas utilizados com grafeno reduzido são bastantes promissores, principalmente devido as diferentes propriedades e aplicações que podem vir a ser atribuídas. Faz-se necessário fazer mais análises e testes do que os relatados aqui, principalmente medidas capacitivas em diferentes sistemas para elucidar propriedades dielétricas e condutoras.

10. REFERÊNCIAS

- ABDELKADER, A.M.; KINLOCH, J.A.; DRYFE, R.A.W. High-yield electro-oxidative preparation of graphene oxide. *Chem. Commun.* 50, 8402-8404. 2014.
- ALLEN, T. Particle size measurement. Chapman & Hall, Powder sampling and particle size measurement. 1997.
- ALLINGER, N.L.; CAVA, M.P.; JONGH, D.C. Química Orgânica. 2ª Edição, Rio de Janeiro. LTC. 1976.
- ASKELAND; DONALD R.; PHULÉ, P.P. Ciência e engenharia dos materiais. 1ª Edição, São Paulo. Cengage Learning. 2008.
- Associação Brasileira da Indústria de Plástico (ABIPLAST). Perfil 2018. Disponível em <http://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2019/06/perfil2018_Versa%CC%83o_Web.pdf>
- ASUA, J. M. Polymer Reaction Engineering. Chennai, Blackwell Publishing. 2007.
- ATKINS, P.W.; SHRIVER, D.F. Química Inorgânica. 4ª Edição, São Paulo. Artmed. 2008.
- BAILEY, D.C.; LANGER, S.H. *Chemistry Review.* 81, 109, 1981.
- BRUIN, B.; BILL, E.; BOTHE, E.; WEYHERMÜLLER, T.; WIEGHARDT, K. Molecular and Electronic structures of Bis(pyridine-2,6-diimine)metal Complexes [ML₂](PF₆)_n (n = 0,1 2, 3; M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). *Inorganic Chemistry.* 39. 2936 - 2947. 2000.
- BRYDSON, J. A. *Plastics Materials.* 7ª edição, Oxford, Butterworth-Heinemann. 1999.
- BUESCHGES, U.; CHIEN, J.C.W. *Journal Polymer Science. Pol. Chem.* 27, 1525. 1988
- CALLISTER Jr, W.D. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 7ª Edição, Rio de Janeiro. LTC. 2008.

CAM, D.; GIANNINI, U. *Makromolekular Chemistry*. 193, 1049. 1992.

CANEVAROLO, S.V. *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 2ª Edição, São Paulo. Artlíber. 2006.

CERRUTI, L. Historical and philosophical remarks on Ziegler-Natta catalysts. *International journal for philosophy of chemistry*. HYLE. 1999.

CHACON, P.A.S. *Estudo do aproveitamento de compostos de Nióbio e Magnésio na síntese de catalisador do tipo Ziegler-Natta e sua avaliação em reação de polimerização de eteno*. Dissertação de mestrado. UFBA, Salvador, 1992.

CHEN, D.; TANG, L.; LI, J.; Graphene based materials in eletrochemistry. *Chemistry Society Review*, 39, 3157-3180, 2010.

CHIEN, J.C.W.; WANG, P.B. *Polym. Sci, Part A. Polym Chemistry*. 27, 1539. 1989.

CHUM, P.S.; SWOGGER, K.W. Olefin Polymer Technologies – History and recent progress at the Dow Chemical Company. *Progress in Polymer Science*, v 33, 797-819. 2008.

CLAYDEN, J. *Organic Chemistry*. 2ª Ed. New York. Oxford. 2007.

COSTA, F. G.; SIMPLÍCIO, L. M. T.; ROCHA, Z. N.; BRANDÃO, S. T. Study of the catalytic species metallocene/MAO and metallocene/TMA by cyclic voltammetry. *Journal Mol. Catal A: Chemical*. 211, 67-72, 2004.

COUTINHO, F. M. B; MELLO, I. L; MARIA, L. C. S. Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações. *Polímeros: Ciência e tecnologia*. Rio de Janeiro, v. 13, n. 1,1-13, 2003.

DANIELETTO, J.R.B. *Tubos de polietileno e polipropileno: características e dimensionamento*. 1ª Edição, São Caetano – SP. Medialdéa. 1990.

DAYAN, O.; ÇETINKAYA, B. Mono- and binuclear ruthenium(II) complexes containing pyridine-2,6-diimine (Pydim) ligands: Synthesis, characterization and activity in the transfer hydrogenation of acetophenone. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 271, 134 - 141. 2007.

DE PAOLI, M.A. Degradação e estabilização de polímeros. São Paulo. Artliber. 2008.
Dow Chemical. Catálogo de produtos. 2001.

DREYER, D.R.; PARK, S.; BIELAWSKI, C.W.; RUOFF, R.S. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* 39, 228-240, 2010.

DYACHKOVSKII, F.S.; SHILOVA, A.K.; SHILOV, A.E. *Journal Polymerization Science. Part C.* 16, 2333. 1967.

FIM, F.C. Síntese e propriedades de nanocompósitos de polietileno/nanolâminas de grafeno obtidos através de polimerização *in situ*. Dissertação de Doutorado. UFRGS, Porto Alegre, 2012.

FISCHER, A. G. Modelagem da Cinética de Polimerização em Lama de Eteno. Dissertação de Mestrado. UFRGS, Porto Alegre, 2004.

FOGER, K. *Catal. Sci. Tech.* 6, 227, 1984.

FONSECA, M.R.M. Química: o meio ambiente, cidadania e tecnologia. 1ª Edição, São Paulo. FTD. 2010.

GASPAR, A. B. Efeito da preparação nos sítios de cromo para polimerização de etileno. Tese de doutorado. UFRJ. Rio de Janeiro. 2002.

GEIM, A.K.; NOVOSELOV, K.S. The rise of Graphene. *Nature Materials*, 6, 183-191, 2007.

GIBSON, V. C. et al. The search for new-generation olefin polymerization catalysts: life beyond metallocenes. *Angewandte Chemie International Edition*, Weinheim, v. 38, n. 4, p. 428-447. 1999.

GIBSON, V.C.; SPITZMESSER, S.K. Advances in non-metallocene olefin polymerization catalysis. *Chemical Reviews*, Washington, v. 103, n. 1, p. 283-315. 2003.

GORNI, A.A. A evolução dos materiais poliméricos ao longo do tempo. 2003

HARPER, C.A.; PETRIE, E.M. *Plastics materials and Processes: a concise encyclopedia*. New Jersey. Wiley-Interscience. 2003

HARTLEY, F.R.; VEZEY, P.N. *Advanced Organ. Chemistry*. 15, 189, 1977.

HLATKY, G.G. *Chem. Rev.* 100, 1347, 2000.

HOU, J.; SHAO, Y.; ELLIS, M.W.; MOORE, R.B.; YI, B. Graphene-based electrochemical energy conversion and storage: fuel cells, supercapacitors and lithium ion batteries. *Physical Chemistry*, 13, 384-402, 2011.

HUANG, J; REMPEL, G. L. Ziegler-Natta catalysts for olefin polymerization: Mechanistic insights from metallocene systems. *Polymer Science*, v. 20, 459-526, 1995.

JOHRA, F.T.; LEE, J.; JUNG, W. Facile and safe graphene preparation on solution based plataforma. *Journal of Industrial and Eng. Chem.* 20, 2883-2887. 2014.

LOPES, L.C.; SILVA, L.C.; VAZ, B.G.; OLIVEIRA, A.R.M.; OLIVEIRA, M.M.; ROCCO, M.L.M.; ORTH, E.S.; ZARBIN, A.J.G. Facile room temperature synthesis of large graphene sheets from simple molecules. *Chemical Science*, v 9, n 37, 7289–7428. 2018.

KAMINSKY, W.; BARK, A.; STEIGER, R. *Journal Mol. Cat.* 74, 109. 1992.

KAMINSKY, W.; STEIGER, R. Polymerization of olefins with homogeneous zirconocene/alumoxane catalysts. *Polyhedron*, 7, 2375, 1988.

KISSIN, Y. *Alkene Polymerization Reactions with Transition Metal Catalysts*. Amsterdam. Elsevier. 2008.

KRENTSEL, B.A.; KISSIN, Y.V.; KLEIMER, V.J.; STOTSKAIA, L.L. Polymers and copolymers of higher α -olefins. 1997.

KRESSER, T.O.J. Polyethylene. Reinhold Pub Corp. 1957.

MALVERN INSTRUMENTS, GETTING START, MANUAL, MAN 0474. 2015.

MANO, E.B.; MENDES, L.C. Introdução a Polímeros. 2ª Edição, São Paulo. Edgard Blücher Ltda. 1999.

MARQUES, M. F. V. et al. Catalisadores metalocênicos: Aspectos gerais e heterogeneização. Polímeros: Ciência e tecnologia. 1998.

MOORE, E.G.; HANSEN, C. Polypropylene Handbook. 3ª Ed. Nova York, Hanser. 1996.

MULHAUPT, R. Catalytic Polymerization and Post Polymerization Catalysis Fifty Years after the Discover of Ziegler's Catalysis. Macromol. Chem. Phys, v 204, 289-327. 2003.

NAKAMOTO, K. Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds. 6ª Ed. Willey. 1997.

NOVOSELOV, K.S.; GEIM, A.K.; MOROZOV, S.V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S.V.; GRIGORIEVA, I.V.; FIRSOV, A.A. Electric field effect in atomically thin carbon films. Science, 306, 666-669, 2004.

ODIAN, G. Principles of Polymerization. 4ª edição, New Jersey. John Wiley & Sons. 2004.

OLIVEIRA, E.I.S. Sistemas catalíticos utilizados na produção de polietileno: aspectos, evolução e atividade. Trabalho de conclusão de curso. UFBA, Salvador, 2012.

OLIVEIRA, E. I. S.; SILVEIRA, F.; VIVEIROS, A. M. V.; BASSO, N. R.S.; ROCHA, Z. N.; SANTOS, J. H. Z. A versatilidade dos Compostos de Coordenação na produção de polietilenos: Uma revisão dos sistemas catalíticos. *Química Nova*, 38, 97-105, 2015.

OLIVEIRA, E.I.S.; GRAMACHO, D. R.; SILVA, C. D.; SILVEIRA, F.; SANTOS, J.;

RAWLE, A. The importance of particle size to the coating industry Part 1: Particle size measurement. *Advances in color science and technology*, v5, n1, 2002.

ROCHA, Z. N. Combinations of 2,6 bis(imino)pyridine ironwith zirconocenes in ethylene polymerization: A cyclic and differentila pulse voltammetry. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 422, 198-206. 2016.

PAULINO, I. S.; SCHCHARD, U. Ethylene polymerization using iron catalysts heterogeneized in MCM-41. *Catal. Comm.* 2004.

PAVIA, D.L.; LAMPAM, G.M.; KRIZ, G.S. *Introdução a Espectroscopia*. 5ª Ed. Cengage Learning. 2016.

PÉDEUTOUR, J.N.; RADHAKRISHNAN, K.; CRAMIL, H.; DEFFIEUX, A. Use of "TMA-depleted" MAO for activation of zirconocenes in olefin polymerization. *J. Mol. Catalysis A: Chemical*, 185, 119-125, 2002.

PEPLOW, M. The quest of supercarbon. *Nature*, 503, 327-329, 2013.

QIAO, J.; GUO, M.; WANG, L.; LUI, D.; ZHANG, X.; YU, L.; SONG, W.; LIU, Y. Recent advances in polyolefin tecnology. *Polymer Chemistry*, v 2, 1611-1623. 2011.

RANGEL, M. C. *Elementos de catálise heterogênea*. Apostila de graduação. Instituto de Química – UFBA. 2011.

REGINATO, A. S. *Modelagem e simulação dos reatores de polimerização em fase líquida do processo Spheripol*. Dissertação de Mestrado. UFRGS, Porto Alegre, 2001.

RESCONI, L.; CAVALLO, L.; FAIT, A.; PIEMONTESE, F. *Chemistry Review*. 100, 1253. 2000.

SCHEIRS, J.; *Metallocene-based Polyolefins*. West Sussex. 2000, p 5.

SCHMIDT, R.; WELCH, M.B.; PALACKAL, H.G.; *Journal Molecular Catalysis A: Chemistry*. 179 (2002) 155.

SEGUNDO, J.E.D.V.; VILAR, E.O. Grafeno: uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. *Revista eletrônica de materiais e processos*, v 11, n 2, 54-57, 2016.

SEMIKOLENOVA, N.V.; ZAKHAROV, V.A.; SOBOLEV, A.P.; *Journal Molecular Catalysis A: Chemistry*. 182 (2002) 283.

SEVERN, J.R.; CHADWICK, J.C.; DUCHATEAU, R.; FRIEDERICHS, N. *Chem. Rev.* 105, 4073, 2005.

SEYMOUR, R. B.; CHENG, T. *The History of Polyolefins*. Massachusetts, Kluwer Academic Publishers. 1986.

SHREVE, R.N.; BRINK Jr, J.A. *Indústrias de processos químicos*. 4ª edição, Rio de Janeiro. Guanabara Koogan.1997.

SILVA, C.D.S. *Complexos metálicos com 2,6-bis(imino)piridina: Propriedades Químicas e Eletroquímicas*. Dissertação de mestrado. UFBA, Salvador, 2010.

SILVEIRA, F. *A estrutura de metallocenos híbridos, homogêneos e suportados, e seu efeito na performance em polimerização de etileno*. Dissertação de doutorado. UFRGS, Porto Alegre, 2008.

SILVEIRA, F.; SIMPLÍCIO, L.M.T.; ROCHA, Z.N.; SANTOS, J.H.Z. *Metallocenes in ethylene polymerization studied by cyclic and differential pulse voltammetry*. *Appl. Catal. A* 344, 98 – 106, 2008.

SILVEIRA, F.; SIMPLÍCIO, L.M.T.; ROCHA, Z.N.; SANTOS, J.H.Z. Metallocene Combinations in ethylene polymerization: A cyclic and differential pulse voltammetry study. *Macromol. React. Eng.* 2, 253-264, 2008.

SIMON, L.C.; WILLIAMS, C.P.; SOARES, J.B.P.; SOUZA, R.F. Effect of polymerization temperature and pressure on the microstructure of Ni-diimine catalyzed polyethylene: parameter identification for Monte-Carlo simulation. *Chem. Eng. Sci.*, v 56, 4181-4190. 2001.

SMALL, B.L.; BROOKHART, M.; BENNETT, A.M.A.; *Journal Molecular Catalysis A: Chemistry.* 120 (1998) 4049.

SOGA, K.; SHIONO, T. Ziegler-Natta catalysts for olefin polymerizations. *Polymer Science*, v. 22, 1503-1546, 1997.

SOUANE, R.; ISEL, F.; PERUCH, F.; LUTZ, P.J. Pyridine *bis*(imine) cobalt or iron complexes for ethylene and 1-hexene (co)polymerization. *C.R. Chimie.* 5, 43 - 48. 2002.

SUN, Y.; WU, Q.; SHI, G. Graphene based new energy materials. *Energy & Environmental Science*, 4, 1113-1132, 2011.

THEOPOLD, K. H. Homogeneous Chromium catalysts for olefin polymerization. *Europe Journal of Inorganic Chemistry.* 1997.

THOMAS, J.M.; THOMAS, W.J. Principles and Practice of heterogeneous catalysis. VHC: Weinheim. 1997.

VEN, S. Polypropylene and other Polyolefins: Polymerization and Characterization. New York, Elsevier. 1990.

VITALE, G.; CIMARELLI, M.; MORINI, G.; CABRINI, L. Process for preparing a diether-based catalyst component (Basell Poliolefine Italia). Patente US7033970B2. 2006.

VIVEIROS, A.M.V.; ROCHA, Z.N. Química inorgânica de coordenação: Aplicações em processos industriais e biológicos. Semana de Química da Uneb, Salvador. 2010.

ZIEGLER, K. et al. High Molecular weight of linear polyethylenes. Patente alemã, nº 1.016.022. 1959.

ZUREK, E.; ZIEGLER, T. Prog. Polym. Sci. 29, 107. 2004.