UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO – IMA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DOS POLÍMEROS

LUIZ FELIPE DA MOTA ROCHA

SÍNTESE DE POLIETILENO ATRAVÉS DE CATALISADOR HETEROTRINUCLEAR Ti(IV)/Ni(II)/Ti(IV)

Rio de Janeiro
2017

LUIZ FELIPE DA MOTA ROCHA

SÍNTESE DE POLIETILENO ATRAVÉS DE CATALISADOR HETEROTRINUCLEAR Ti(IV)/Ni(II)/Ti(IV)

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito para obtenção do título de Doutor em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Orientadora: Profª Dra. Maria de Fátima Vieira Marques
Coorientador: Dr. Leonardo Cunha Ferreira

Rio de Janeiro

2017

Ficha catalográfica

CIP - Catalogação na Publicação

RR672s

ROCHA, LUIZ FELIPE DA MOTA
SÍNTESE DE POLIETILENO ATRAVÉS DE CATALISADOR HETEROTRINUCLEAR Ti(IV)/Ni(II)/Ti(IV) / LUIZ FELIPE DA MOTA ROCHA. -- Rio de Janeiro, 2017.
212 f.

Orientadora: MARIA DE FÁTIMA VIEIRA MARQUES.
Coorientador: LEONARDO CUNHA FERREIRA.
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, 2017.

1. Heterotrinuclear. 2. Organometálico. 3. Polietileno. 4. Ramificação. 5. Estudo estrutural. I. MARQUES, MARIA DE FÁTIMA VIEIRA, orient. II. FERREIRA, LEONARDO CUNHA, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

LUIZ FELIPE DA MOTA ROCHA

SÍNTESE DE POLIETILENO ATRAVÉS DE CATALISADOR HETEROTRINUCLEAR Ti(IV)/Ni(II)/Ti(IV)

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro como requisito para obtenção do título de Doutor em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Aprovado em: 22 de fevereiro de 2017

BANCA EXAMINADORA

Professora Maria de Fátima Vieira Marques, D. Sc.
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ
Orientadora/Presidente da Banca Examinadora

Professora Regina Célia Reis Nunes, D. Sc.
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

Professor Marcos Lopes Dias, D. Sc.
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

Professora Ana Cristina Fontes Moreira, D. Sc.
Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ

Professor Jo Dweck, D. Sc.
Universidade Federal do Rio de Janeiro – EQ/UFRJ

Dedicado a minha família pelo apoio e paciência, em especial a minha mãe, por todo carinho e incentivo.

“*A sorte favorece os corajosos*”

Virgílio

AGRADECIMENTOS

É impossível não iniciar agradecendo ao artífice de todo firmamento, O Eterno. Através de toda sua criação, temos a oportunidade de viver e buscar o entendimento dos mistérios envolvidos neste plano tão maravilhoso e complexo em que vivemos;

A toda minha família;

Aos meus orientadores, a Professora Maria de Fátima Vieira Marques pela sua paciência, carinho, motivação, bom caráter e sabedoria. Nesse período, percebi que evolui não somente como pesquisador, mas acredito ter me tornado um ser humano melhor pela influência dessa pessoa maravilhosa. Ao Dr. Leonardo da Cunha Ferreira pelo comprometimento, apoio e dedicação a este árduo e complexo trabalho, não poupando nem finais de semana. Não tem como mensurar valores ao conhecimento adquirido através desses dois excelentes profissionais;

Aos integrantes do laboratório J-122, deixo o meu muito obrigado pela ajuda, conhecimento e grandes momentos de diversão, que serão inesquecíveis;

Ao Prof. Dr. Marco Antônio Chaer e Dr. Rodrigo da Silva Bitzer do IQ-UFRJ pela omitização computacional dos complexos por DFT;

Aos Professores do Instituto de Macromoléculas Eloisa Mano/UFRJ;

Aos colaboradores do Laboratório de RMN no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano/UFRJ M.Sc.Eduardo Miguez e M.Sc. Roberto Neto;

Ao Pesquisador Victor Jayme Pita pelo apoio e ensinamentos;

Aos Analistas do Instituto de Macromoléculas Eloisa Mano/UFRJ pelas análises que estão sendo apresentadas nesta Tese;

Ao corpo de colaboradores do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano/UFRJ;

Aos professores da banca por terem me honrado com vossa presença;
A coordenação de Pós-Graduação do IMA pelo suporte;

A todas as pessoas que conheci durante esse período, tanto no Brasil quanto no exterior, que de alguma forma deixaram sua contribuição;

A CAPES e CNPq por fomentarem financeiramente esse trabalho.

RESUMO

Este trabalho consistiu em três etapas. A primeira se baseou na síntese do novo complexo heterotrinuclear Ti(IV)/Ni(II)/Ti(IV). Esta etapa foi divida em três fases: *i)* Síntese do complexo monometálico N1C1 *via one pot reaction* à base de níquel; *ii*) Condensação do 3,5 di-terc-butilsalicilaldeído ao N1C1 formando a estrutura N1C2; *iii*) Complexação de N1C2 com $TiCl_4$ produzindo a estrutura final C1. A obtenção das estruturas dos complexos foi confirmada através das caracterizações por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) em alta, média e baixa frequência e na região do ultravioleta/visível (UV-Vis). A segunda etapa foi realizar as polimerizações de etileno. Foram empregadas as seguintes condições: quatro bar de pressão de etileno, metilaluminoxano como ativador dos pré-catalisadores, razão molar Al/Metal=125 nas temperaturas de 25, 50 e 70 ºC. Foram realizadas reações em triplicata com o complexo precursor mononuclear N1C1 e o heterotrinuclear C1. A terceira e última etapa consistiu na caracterização dos polímeros sintetizados. A partir da análise por XRD foram caracterizados os planos cristalinos (110) e (200) característicos do polietileno, bem como foram calculadas a distância interlamelar e o tamanho de seus cristalitos. A análise de TGA estabeleceu o comportamento bimodal de degradação destes polímeros, comportamento este também observado por DSC para os processos de fusão e cristalização. Através das caracterizações por ^{13}C-NMR foi possível investigar a microestrutura destes polímeros. A inserção controlada de ramificações na cadeia principal do polietileno e as transferências de cadeias que produziram grupo vinil terminal em diferentes concentrações foi investigada por ^{13}C-NMR. Por relaxometria de ^{1}H-NMR, verificou-se a concentração de fase cristalina, intermediária, amorfa e a espessura lamelar. O estudo dinâmico-mecânico dos polímeros sintetizados com o catalisador heterotrinuclear exibiram as transições moleculares, bem como definiram as regiões viscosa e elástica de cada amostra em função da variação da frequência, tendo-se concluído que os polímeros obtidos a 70 ºC exibiram maior região elástica. O estudo reológico contribuiu para confirmação dos dados obtidos por DMTA. Todos os polímeros mesmo com elevados índices de ramificações na cadeia polimérica apresentaram viscosidade complexa elevada. O PE-C1-25 e PE-C1-50 mesmo com elevado índice de curtas ramificações na cadeia polimérica, apresentaram viscosidade complexa próxima ao polímero comercial HDPE utilizado como comparativo. O PE-C1-70 apresentou

superior viscosidade complexa e relação exponencial entre todos os polímeros analisados.
Palavra chave: Heterotrinuclear. Organometálico. Polietileno. Ramificação. Estudo estrutural.

ABSTRACT

This work consisted of three stages. The first is based on the synthesis of heterotrinuclear complex Ti(IV)/Ni(II)/Ti(IV). This step was divided into three phases: *i*) Synthesis of the monometallic complex N1C1 through a one pot reaction of a nickel-based N1C1; *ii*) Condensation of 3,5-di-tert-butylsalisaldehyde to N1C1 forming the N1C2 structure; *iii*) Complexing N1C2 with $TiCl_4$ yielding a final structure. The structures of the complexes were confirmed by characterization employing infrared (FTIR) and ultraviolet/visible (UV-Vis) spectroscopies. The second step established the conditions for ethylene polymerization. The following conditions were used: Pressure of four bar of ethylene, methylaluminoxane were used as activator of the pre-catalysts and polymerization temperatures of 25, 50 and 70 ºC. Reaction in triplicate were carried out with the mononuclear precursor complex N1C1 and heterotinuclear C1. The third and final step consisted in the characterization of the synthesized polymers. From the XRD analysis, the crystalline plans (110) and (200), characteristic for polyethylene, as well as, estimation of interlamellar distance and crystal size were characterized. TGA analysis established the bimodal behavior of polymer degradation, and this behavior was observed by DSC for processes of crystalline melting and crystallization. Through the characterization by ^{1}H and ^{13}C NMR the microstructure of the polymers was investigated. By ^{1}H NMR, crystalline, intermediate, amorphous phase and lamellar thickness were found. Controlled insertion of branches in the backbone and chain transfer that produce end groups at different concentrations was investigated by ^{13}C NMR. The dynamic-mechanical study of the polymers synthesized with the heterotrinuclear catalyst exhibited viscous and elastic regions of each sample as a function of the frequency variation. Polymerization conducted at 70 ºC exhibited a larger elastic region. The rheological study contributed to the confirmation of the data obtained by DMTA. All polymers with the high branching rates in the polymer chain showed complex viscosity close to the commercial HDPE polymer used as a comparison.

Keyword: Heterotrinuclear. Organometallic. Polyethylene. Branch. Structural study

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Representação da microestrutura do UHMWPE 29
Figura 2: Mecanismo de polimerização de olefinas por zirconocenos utilizando MAO (metilaluminoxano) como cocatalisador 35
Figura 3: Possíveis estruturas para o metilaluminoxano (MAO) 36
Figura 4: Mecanismo proposto para a catálise de olefinas por catalisadores de Brookhart 38
Figura 5: Influência da pressão de etileno sobre o número de ramificações na cadeia polimérica 39
Figura 6: Rota sintética do tipo *one pot* para obtenção de complexos com α-diiminas 41
Figura 7: Estrutura geral do complexo FI-Ti 42
Figura 8: Diagrama esquemático sobre a interação cooperativa nos catalisadores heterobinucleares 43
Figura 9: Diagrama esquemático sobre a interação cooperativa nos catalisadores heterobinucleares 44
Figura 10: Síntese da estrutura de coordenação binuclear e polimérica de zinco 45
Figura 11: Complexo heterobinuclear CGC [Ti-Zr] 46
Figura 12: Complexo assimétrico homobinuclear de Ni(II) 47
Figura 13: Complexo binuclear à base de níquel 47
Figura 14: Mecanismo *Chain Walking* 48
Figura 15: Reação entre p-fenilenodiamina, acenaftenoquinona e $NiBr_2$ 52
Figura 16: Reação entre o 3,5-di-*terc*-butilsalicilaldeído e complexo de brometo de níquel (II) 52
Figura 17: Reação entre TiCl4 e bis(4-aminofenilimino)acenafteno-3,5-di-*terc*-butilsalicilideno brometo de níquel (II) 53
Figura 18: Sistema de polimerização do Laboratório de Catálise para Polimerização do IMA/UFRJ .. 55
Figura 19: Espectro de FTIR do complexo N1C1 na região de alta e média frequência 66
Figura 20: Espectro de FTIR do complexo N1C2 na região de alta e média frequência 67
Figura 21: Espectro de FTIR do complexo N1C2 com vibrações na região de baixa frequência 68
Figura 22: Espectro de FTIR do complexo C1 na região de média frequência 69
Figura 23: Espectro de FTIR do complexo C1 com vibrações na região de baixa frequência 70
Figura 24: Espectro de UV-Vis do complexo N1C2 71
Figura 25: Espectro de UV-Vis do complexo C1 72
Figura 26: Estrutura otimizada do complexo N1C1 via método DFT 73
Figura 27: Estrutura otimizada do complexo N1C2 via método DFT 75
Figura 28: Filmes prensados correspondentes as amostras PE-C1-25, PE-C1-50 e PE-C1-70 79
Figura 29: Difratogramas dos polímeros sintetizados PE-N1C1, PE-C1-25, PE-C1-50 e PE-C1-70 ... 81
Figura 30: Curvas de degradação térmica dos polímeros sintetizados através do catalisador mononuclear e do novo catalisador heterotrinuclear 83
Figura 31: Curvas de degradação térmica dos polímeros comerciais 83
Figura 32: Curvas de fusão dos polímeros sintetizados através do catalisador mononuclear e com o novo catalisador heterotrinuclear 86

Figura 33: Curvas de fusão dos polímeros comerciais 86
Figura 34: Curvas de cristalização dos polímeros sintetizados através do catalisador mononuclear e com o novo catalisador heterotrinuclear 94
Figura 35: Curvas de cristalização dos polímeros comerciais 94
Figura 36: Espectro de ^{13}C-NMR dos novos polímeros sintetizados e dos polímeros comerciais LLDPE e LDPE 98
Figura 37: Estratégia proposta para formação de ramificações do grupo etil e reinserção da cadeia macromolecular através de complexo heterodinuclear com metais do grupo 4 100
Figura 38: Dependência dos módulos de armazenamento (a) e de perda (b) (com o assinalamento das relaxações-γ, β, α) dos polímeros PE-C1-25, 50 e 70 em função da temperatura analisados na freqüência de 1Hz 106
Figura 39: Resultado do módulo de armazenamento em função da temperatura a partir dos perfis a) e b) para as amostras PE-C1-25, 50 e 70. Cada faixa temperatura foi variada a frequência de 1 a 100 Hz 108
Figura 40: Resultado do valor de Tan δ em função da temperatura da amostra PE-C1-25 em 1 e 100 Hz 109
Figura 41: Resultado do valor de Tan δ em função da temperatura da amostra PE-C1-50 em 1 e 100 Hz 110
Figura 42: Resultado do valor de Tan δ em função da temperatura da amostra PE-C1-70 em 1 e 100 Hz 110
Figura 43: Curvas de viscosidade complexa, módulo de armazenamento indicando como *cross-over point* se desloca com a variação da MM, DMM e a viscoelasticidade em função da frequência para a) PE-C1-25 b) PE-C1-50 c) PE-C1-70 112
Figura 44: Variação da viscosidade complexa em função da frequência angular para PE-C1-25, 50, 70 e o HDPE 114
Figura 45: Difração de raios X do PE sintetizado com o catalisador mononuclear à base de Ni(II) .. 139
Figura 46: Difração de raios X da amostra PE-C1-25 sintetizado com o catalisador heterotrinuclear139
Figura 47: Difração de raios X da amostra PE-C1-50 sintetizado com o catalisador heterotrinuclear140
Figura 48: Difração de raios X da amostra PE-C1-70 sintetizado com o catalisador heterotrinuclear140
Figura 49: Curva de degradação térmica e primeira derivada da amostra PE-N1C1 141
Figura 50: Curva de degradação térmica e primeira derivada da amostra PE-C1-25 141
Figura 51: Curva de degradação térmica e primeira derivada da amostra PE-C1-50 142
Figura 52: Curva de degradação térmica e primeira derivada da amostra PE-C1-70 142
Figura 53: Curva de degradação térmica e primeira derivada da amostra LLDPE 143
Figura 54: Curva de degradação térmica e primeira derivada da amostra LDPE 143
Figura 55: Curva de degradação térmica e primeira derivada da amostra HDPE 144
Figura 56: Curva de degradação térmica e primeira derivada da amostra UHMWPE 144
Figura 57: Temperatura de fusão PE-N1C1 5ºC/min - 1º aquecimento 145
Figura 58: Temperatura de fusão PE-N1C1 5ºC/min - 2º aquecimento 145
Figura 59: Temperatura de cristalização PE-N1C1 5ºC/min 146

Figura 60: Temperatura de fusão PE-N1C1 10ºC/min - 1º aquecimento 146
Figura 61: Temperatura de fusão PE-N1C1 10ºC/min - 2º aquecimento 147
Figura 62: Temperatura de cristalização PE-N1C1 10ºC/min..... 147
Figura 63: Temperatura de fusão PE-N1C1 20ºC/min - 1º aquecimento 148
Figura 64: Temperatura de fusão PE-N1C1 20ºC/min - 2º aquecimento 148
Figura 65: Temperatura de cristalização PE-N1C1 20ºC/min..... 149
Figura 66: Temperatura de fusão PE-C1-25 5ºC/min - 1º aquecimento..... 149
Figura 67: Temperatura de fusão PE-C1-25 5ºC/min - 2º aquecimento..... 150
Figura 68: Temperatura de cristalização PE-C1-25 5ºC/min..... 150
Figura 69: Temperatura de fusão PE-C1-25 10ºC/min - 1º aquecimento..... 151
Figura 70: Temperatura de fusão PE-C1-25 10ºC/min - 2º aquecimento..... 151
Figura 71: Temperatura de cristalização PE-C1-25 10ºC/min..... 152
Figura 72: Temperatura de fusão PE-C1-25 20ºC/min - 1º aquecimento..... 152
Figura 73: Temperatura de fusão PE-C1-25 20ºC/min - 2º aquecimento..... 153
Figura 74: Temperatura de cristalização PE-C1-25 20ºC/min..... 153
Figura 75: Temperatura de fusão PE-C1-50 5ºC/min - 1º aquecimento..... 154
Figura 76: Temperatura de fusão PE-C1-50 5ºC/min - 2º aquecimento..... 154
Figura 77: Temperatura de cristalização PE-C1-50 5ºC/min..... 155
Figura 78: Temperatura de fusão PE-C1-50 10ºC/min - 1º aquecimento..... 155
Figura 79: Temperatura de fusão PE-C1-50 10ºC/min - 2º aquecimento..... 156
Figura 80: Temperatura de cristalização PE-C1-50 10ºC/min..... 156
Figura 81: Temperatura de fusão PE-C1-50 20ºC/min - 1º aquecimento..... 157
Figura 82: Temperatura de fusão PE-C1-50 20ºC/min - 2º aquecimento..... 157
Figura 83: Temperatura de cristalização PE-C1-50 20ºC/min..... 158
Figura 84: Temperatura de fusão PE-C1-70 5ºC/min - 1º aquecimento..... 158
Figura 85: Temperatura de fusão PE-C1-70 5ºC/min - 2º aquecimento..... 159
Figura 86: Temperatura de cristalização PE-C1-70 5ºC/min..... 159
Figura 87: Temperatura de fusão PE-C1-70 10ºC/min - 1º aquecimento..... 160
Figura 88: Temperatura de fusão PE-C1-70 10ºC/min - 2º aquecimento..... 160
Figura 89: Temperatura de cristalização PE-C1-70 10ºC/min..... 161
Figura 90: Temperatura de fusão PE-C1-70 20ºC/min - 1º aquecimento..... 161
Figura 91: Temperatura de fusão PE-C1-70 20ºC/min - 2º aquecimento..... 162
Figura 92: Temperatura de cristalização PE-C1-70 20ºC/min..... 162
Figura 93: Temperatura de fusão LDPE 5ºC/min 163
Figura 94: Temperatura de fusão 2º aquecimento LDPE 5ºC/min 163
Figura 95: Temperatura de cristalização LDPE 5ºC/min 164
Figura 96: Temperatura de fusão 1º aquecimento LDPE 10ºC/min 164
Figura 97: Temperatura de fusão 2º aquecimento LDPE 10ºC/min 165
Figura 98: Temperatura de cristalização LDPE 10ºC/min 165
Figura 99: Temperatura de fusão 1º aquecimento LDPE 20ºC/min 166

Figura 100: Temperatura de fusão 2º aquecimento LDPE 20ºC/min 166
Figura 101: Temperatura de cristalização LDPE 20ºC/min 167
Figura 102: Temperatura de fusão 1º aquecimento LLDPE 5ºC/min 167
Figura 103: Temperatura de fusão 2º aquecimento LLDPE 5ºC/min 168
Figura 104: Temperatura de cristalização LLDPE 5ºC/min 168
Figura 105: Temperatura de fusão 1º aquecimento LLDPE 10ºC/min 169
Figura 106: Temperatura de fusão 2º aquecimento LLDPE 10ºC/min 169
Figura 107: Temperatura de cristalização LLDPE 10ºC/min 170
Figura 108: Temperatura de fusão 1º aquecimento LLDPE 20ºC/min 170
Figura 109: Temperatura de fusão 2º aquecimento LLDPE 20ºC/min 171
Figura 110: Temperatura de cristalização LLDPE 20ºC/min 171
Figura 111: Temperatura de fusão 1º aquecimento HDPE 5ºC/min 172
Figura 112: Temperatura de fusão 2º aquecimento HDPE 5ºC/min 172
Figura 113: Temperatura de cristalização HDPE 5ºC/min 173
Figura 114: Temperatura de fusão 1º aquecimento HDPE 10ºC/min 173
Figura 115: Temperatura de fusão 2º aquecimento HDPE 10ºC/min 174
Figura 116: Temperatura de cristalização HDPE 10ºC/min 174
Figura 117: Temperatura de fusão 1º aquecimento HDPE 20ºC/min 175
Figura 118: Temperatura de fusão 2º aquecimento HDPE 20ºC/min 175
Figura 119: Temperatura de cristalização HDPE 20ºC/min 176
Figura 120: Temperatura de fusão 1º aquecimento UHMWPE 5ºC/min 176
Figura 121: Temperatura de fusão 2º aquecimento UHMWPE 5ºC/min 177
Figura 122: Temperatura de cristalização UHMWPE 5ºC/min 177
Figura 123: Temperatura de fusão 1º aquecimento UHMWPE 10ºC/min 178
Figura 124: Temperatura de fusão 2º aquecimento UHMWPE 10ºC/min 178
Figura 125: Temperatura de cristalização UHMWPE 10ºC/min 179
Figura 126: Temperatura de fusão 1º aquecimento UHMWPE 20ºC/min 179
Figura 127: Temperatura de fusão 2º aquecimento UHMWPE 20ºC/min 180
Figura 128: Temperatura de cristalização UHMWPE 20ºC/min 180
Figura 129: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão PE-N1C1 5ºC/min 181
Figura 130: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão PE-N1C1 10ºC/min 181
Figura 131: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão PE-N1C1 20ºC/min 182
Figura 132: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão PE-C1-25 5ºC/min 182
Figura 133: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão PE-C1-25 10ºC/min 183
Figura 134: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão PE-C1-25 20ºC/min 183
Figura 135: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão PE-C1-50 5ºC/min 184
Figura 136: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão PE-C1-50 10ºC/min 184
Figura 137: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão PE-C1-50 20ºC/min 185
Figura 138: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão PE-C1-70 5ºC/min 185
Figura 139: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão PE-C1-70 10ºC/min 186

Figura 140: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão PE-C1-70 20ºC/min 186
Figura 141: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão LDPE 5ºC/min..... 187
Figura 142: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão LDPE 10ºC/min..... 187
Figura 143: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão LDPE 20ºC/min..... 188
Figura 144: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão LLDPE 5ºC/min..... 188
Figura 145: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão LLDPE 10ºC/min..... 189
Figura 146: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão LLDPE 20ºC/min..... 189
Figura 147: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão HDPE 5ºC/min 190
Figura 148: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão HDPE 10ºC/min 190
Figura 149: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão HDPE 20ºC/min 191
Figura 150: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão UHMWPE 5ºC/min..... 191
Figura 151: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão UHMWPE 10ºC/min..... 192
Figura 152: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão UHMWPE 20ºC/min..... 192
Figura 153: Espectroscopia por FTIR do filme polimérico PE-N1C1 para estimativa da concentração do grupo vinil 193
Figura 154: Espectroscopia por FTIR do filme polimérico PE-C1-25 para estimativa da concentração do grupo vinil 193
Figura 155: Espectroscopia por FTIR do filme polimérico PE-C1-50 para estimativa da concentração do grupo vinil 194
Figura 156: Espectroscopia por FTIR do filme polimérico PE-C1-70 para estimativa da concentração do grupo vinil 194
Figura 157: FIDs refocados por MSE para a amostra PE-N1C1 de acordo com as Equações 6 e 7 196
Figura 158: FIDs refocados por MSE para a amostra PE-C1-25 de acordo com as Equações 6 e 7 196
Figura 159: FIDs refocados por MSE para a amostra PE-C1-50 de acordo com as Equações 6 e 7 197
Figura 160: FIDs refocados por MSE para a amostra PE-C1-70 de acordo com as Equações 6 e 7 197
Figura 161: Tempos de relaxação longitudinal dos polímeros sintetizados obtidas por Inversão-Recuperação de acordo com as Equações 8 e 9 198
Figura 162: Variação da viscosidade complexa em função da frequência angular para PE-C1-25 .. 211
Figura 163: Variação da viscosidade complexa em função da frequência angular para PE-C1-50 .. 211
Ilustração 164: Variação da viscosidade complexa em função da frequência angular para PE-C1-70 212
Figura 165: Variação da viscosidade complexa em função da frequência angular para o HDPE 212

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resultados sobre a síntese dos pré-catalisadores 64
Tabela 2: Principais comprimentos de ligação na estrutura de N1C1 e comprimentos de ligações encontrados na *International Table for Crystallography* 74
Tabela 3: Principais comprimentos de ligação na estrutura de N1C2 e comprimentos de ligações encontrados na International Table for Crystallography 76
Tabela 4: Resultados de polimerização de etileno através do catalisador mononuclear e do novo catalisador heterotrinuclear 77
Tabela 5: Parâmetros de difração de raios X dos polímeros obtidos pelos complexos N1C1 e C1 81
Tabela 6: Resultados das análises de TGA dos polímeros sintetizados através do catalisador mononuclear e com o novo catalisador heterotrinuclear e dos polímeros comerciais 84
Tabela 7: Propriedades térmicas dos polímeros sintetizados em comparação aos polímeros comerciais 88
Tabela 8: Largura do pico à meia-altura do 2º evento de fusão 91
Tabela 9: Efeito do catalisador mononuclear e do novo catalisador heterotrinuclear na cristalização dos polímeros sintetizados 96
Tabela 10: Índices de grupo vinil terminal e ramificações na cadeia polimérica produzida pelo catalisador mononuclear e com o novo catalisador hererotrinuclear 99
Tabela 11: Resultados de relaxometria por ^{1}H-NMR dos polímeros sintetizados 103
Tabela 12: Módulo de armazenamento das amostras PE-C1-25, C1-50 e C1-70 de 1 a 100Hz 199
Tabela 13: Módulo de perda das amostras PE-C1-25, C1-50 e C1-70 de 1 a 100Hz 203
Tabela 14: Tan δ PE-C1-25, C1-50 e C1-70 de 1 a 100Hz 207

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Å= Ångström (Unidade de Medida)

A= Amplitude

Al= Alumínio

$AlEt_3$= Trietilalumínio

ºC= Grau Celsius

Cm^{-1}= Centímetro Recíproco

Cp= Ciclopentadienila

d= Distância entre os planos de difração

D= Coeficiente de autodifusão

DMTA= Análise termo dinâmico-mecânico (*Dynamical Mechanical Thermal Analysis*)

DSC= Calorimetria diferencial de varredura (*Differential Scanning Calorimetry*)

ΔH_m= Entalpia de fusão (expresso em $J.g^{-1}$)

E'= Módulo de armazenamento

E''= Módulo de perda

EtOH= Etanol

Flu= Fluorenila

FTIR= Espectroscopia vibracional por infravermelho por Transformada de Fourier (*Fourier-Trasform Infra-Red spectroscopy*)

g= Grama

GPC= Cromatografia de permeação em gel (*Gel Permeation Chromatography*)

HCl= Ácido Clorídrico

HDPE= Polietileno de alta densidade (*High Density Polyethylene*)

Hz= Hertz

Ind= Indenila

K= Constante cristal *lattice*

K= Linhà base do sinal de relaxação

L= Tamanho médio do cristalito

LDPE= Polietileno de baixa densidade (*Low Density Polyethylene*)

LLDPE= Polietileno linear de baixa densidade (*Linear Low Density Polyethylene)*

M= Magnetização inicial de cada exponencial

MAO= Metilaluminoxano, fórmula genérica para $(CH_3AlO)_n$

mg= Miligrama

MHz= Megahertz

Min= Minuto

Ml= Mililitro

n= Fator relacionado às dimensões do domínio

RMN= Ressonância magnética nuclear (*Nuclear Magnetic Resonance*)

Na^0= Sódio metálico

Ni= Níquel

$NiBr_2$= Dibrometo de níquel

PE= Polietileno

ppm= Partes por milhão

RPM= Rotação por minuto

SCB= *Short chain branch*

T_c= Temperatura de cristalização (expresso em ºC)

T_m= Temperatura de fusão cristalina (expresso em ºC)

Ti= Titânio

$TiCl_4$= Tetracloreto de titânio

TGA= Análise termogravimétrica (*Thermo Gravimetric Analysis*)

$T_{on\ set}$= Temperatura inicial de degradação

T_{max}= Temperatura de degradação máxima

T_1= Tempo de relaxação longitudinal

T_2= Tempo de relaxação transversal

UHMWPE= Polietileno de ultra alta massa molar (*Ultra High Molecular Weight Polyethylene*)

LISTA DE LETRAS GREGAS

β= Largura máxima a meia altura do pico

θ= Ângulo de Bragg

ω= Freqüência angular

η^*= Viscosidade complexa

λ= Comprimento de onda de raios X

Hβ= Eliminação do hidrogênio beta

Tα= temperatura de relaxação alfa

Tβ= Temperatura de relaxação beta

Tγ= Temperatura de relaxação gama

δ= Para NMR, Deslocamento Químico (expresso em ppm)

Tan δ= Amortecimento mecânico

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO....24
2 OBJETIVOS....26
2.1 OBJETIVO GERAL....26
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS....26
3 INEDITISMO....26
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA....27
4.1 POLIETILENOS: PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS....27
4.2 POLIETILENOS: ESTRUTURA E PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS....30
4.3 CATALISADORES ZIEGLER-NATTA....31
4.4 CATALISADORES METALOCÊNICOS....33
4.5 PAPEL DO COCATALISADOR NA CATÁLISE METALOCÊNICA....33
4.6 CATALISADORES PÓS-METALOCÊNICOS....36
4.7 COMPLEXOS *α*-DIIMÍNICOS NA POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS....37
4.8 ROTA SINTÉTICA DO TIPO *ONE POT*....40
4.9 COMPLEXOS DE TITÂNIO À BASE DE LIGANTES DO TIPO FENÓXI-IMINA (FI-Ti)....41
4.10 CATALISADORES HETERONUCLEARES....42
4.11 ESTRATÉGIAS PARA A SÍNTESE DE CATALISADORES HETERONUCLEARES....43
4.12 RELAÇÃO ENTRE O COMPLEXO HETERONUCLEAR E O TIPO DE LIGANTE....43
4.13 ATIVIDADE DOS CATALISADORES HETERONUCLEARES....45
4.14 MECANISMO DE *CHAIN RUNNING* OU *CHAIN WALKING*....47
5 METODOLOGIA....49
5.1 MATERIAIS....49
5.2 EQUIPAMENTOS....51
5.3 ETAPA 1: SÍNTESE DO BIS (4-AMINOFENILIMINO)ACENAFTENO DIBROMETO DE NÍQUEL (N1C1)....51
5.4 ETAPA 2: SÍNTESE DA SEGUNDA PARTE DO LIGANTE. REAÇÃO DE 3,5-DI-*TERC*-BUTILSALICILALDEÍDO COM O COMPLEXO BIS(4-AMINOFENILIMINO)ACENAFTENO DIBROMETO DE NÍQUEL (II) (N1C2)....52

5.5 ETAPA 3: SÍNTESE DO CATALISADOR HETEROTRINUCLEAR. COMPLEXAÇÃO DO $TiCl_4$ COM O BIS(4-AMINOFENILIMINO-3,5-DI-*TERC*-BUTILSALICILALDENO)ACENAFTENO DIBROMETO DE NÍQUEL (II) (C1) ...53
5.6 DESCRIÇÃO DOS MÉTODOS ANALÍTICOS.....53
5.6.1 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR) 53
5.6.2 Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta/visível (UV-Vis).....54
5.6.3 Cálculos teóricos via método DFT (*Density Functional Theory*) ...54
5.7 POLIMERIZAÇÃO HOMOGÊNEA.....54
5.8 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS.....55
5.8.1 Difratometria de raios X (XRD).....55
5.8.2 Análise termogravimétrica (TGA) 56
5.8.3 Calorimetria de varredura diferencial (DSC).....57
5.8.4 Ressonância magnética nuclear de ^{13}C 57
5.8.5 Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR).....58
5.8.6 Ressonância magnética nuclear de ^{1}H 59
5.8.7 Analisador termo dinâmico-mecânico (DMTA) 61
5.8.8 Estudo Reológico 62
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....63
6.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS.....63
6.1.1 Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....64
6.1.2 Espectroscopia na Região do Ultravioleta/Visível (UV-Vis) 70
6.1.3 Análise estrutural dos complexos via método DFT.....72
6.2 POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO 77
6.3 ATIVAÇÃO E DESATIVAÇÃO DO COMPLEXO DE NÍQUEL E COMPLEXO HETEROTRINUCLEAR 79
6.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (XRD) 80
6.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....82
6.6 CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL (DSC) 85
6.6.1 Evento de fusão 87
6.6.2 Largura máxima a meia alturado pico da 2º fusão.....91
6.6.3 Evento de cristalização 93

6.7 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (^{13}C-NMR).....97
6.8 RELAXOMETRIA POR ^{1}H-NMR.....102
6.9 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA) 104
6.9.1 Módulo de armazenamento e Tan δ em diferentes faixas de frequências.....108
6.9.2 Variação da viscoelasticidade com a frequência.....111
7 Reologia dos polímeros PE-C1-25, 50 e 70 e HDPE comercial 112
8 CONCLUSÃO.....116
9 SUGESTÕES.....118
REFERÊNCIAS.....119
Anexo A: Difração de raios X (XRD).....139
Anexo B: Análise termogravimétrica (TGA) 141
Anexo C: Calorimetria de varredura diferencial (DSC).....145
Anexo D: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão por DSC.....181
Anexo E: FTIR do filme polimérico.....193
Anexo F: Atribuições dos descolamentos químicos por ^{13}C-NMR 195
Anexo G: Relaxometria de ^{1}H-NMR 196
Anexo H: Módulo de armazenamento 1 a 100 Hz (MPa) 199
Anexo I: Módulo de perda 1 a 100 Hz (MPa) 203
Anexo J: Valores de Tan δ 1 a 100 Hz 207
Anexo K: Coeficiente de determinação 211

1 INTRODUÇÃO

As poliolefinas são os mais importantes polímeros sintéticos comercializados nos dias atuais e o mercado ainda está em crescimento para os polietilenos (HDPE, LLDPE) e polipropilenos (PP). A produção de poliolefinas tem crescido continuamente nos últimos anos devido ao seu uso em substituição a outros materiais.

Os polietilenos comerciais caracterizam-se por apresentarem desde cadeias lineares até cadeias altamente ramificadas, e sua massa molar pode variar de milhares até milhões de gramas/mol, o que implica em propriedades físicas, ópticas e mecânicas diferenciadas. Os polietilenos podem ser classificados como polietileno de alta densidade (HDPE), que é reconhecido por apresentar baixo teor de ramificações de cadeia; polietileno linear de baixa densidade (LLDPE), que contém ramificações curtas; polietileno de baixa densidade (LDPE), altamente ramificado; e polietileno linear de massa molar ultra elevada (UHMWPE) (CHADWICK *et al*., 2009).

As diferentes estruturas físicas dos polietilenos, resultantes dos diversos processos de polimerização conferem uma ampla variedade de propriedades e, conseqüentemente, vasta aplicação destes materiais. Alguns possuem aplicações especiais em oleodutos, coletes à prova de balas, na área aeroespacial, em próteses ortopédicas e aplicações biomédicas, e dessa forma, muitos estudos atualmente estão voltados para o emprego do polietileno de ultra-alta massa molar ou *ultra-high molecular weight polyethylene* (UHMWPE). O uso intensivo de materiais poliméricos nos dias atuais é explicado por suas excelentes propriedades, baixa densidade e enorme vantagem econômica quando comparado aos materiais convencionais como vidro, fibra natural, madeira e metal (JONES *et al*., 2010).

Para a síntese de polietilenos e melhor controle de suas propriedades, são necessários catalisadores para polimerização. Um desenvolvimento bastante acelerado desses catalisadores vem sendo observado nos últimos anos. Um exemplo desse avanço são os catalisadores heterobinucleares, que possuem dois diferentes centros metálicos e são menos estudados do que os complexos monometálicos, devido ao grande desafio na síntese desses complexos (PADMANABHAN *et al*., 2009).

No entanto, o uso de dois diferentes metais no mesmo complexo é muito mais atrativo, pois as diferentes propriedades químicas podem promover um efeito cooperativo. Dessa forma, o efeito cooperativo entre os dois metais é capaz de proporcionar simultaneamente diferentes processos catalíticos. Portanto, os catalisadores heteronucleares abriram um novo horizonte na química de compostos de coordenação com um potencial importante de simplificação dos processos de síntese de polímeros (BOSCH; ERKER; FRÖHLICH, 1998).

Li e colaboradores (2005) descreveram a síntese de complexos heterobinucleares com os metais Zr e Ti para a polimerização de etileno. O complexo monometálico com Ti produz polietileno de alta massa molar com elevada atividade, enquanto que complexos com Zr, em geral, produzem polietileno de menor massa molar, possuindo grupos terminais vinílicos reativos, que podem se reinserir na cadeia polimérica formando longas ramificações.

O catalisador à base de Zr e Ti foi capaz de melhorar a seletividade de encadeamento, controlando a formação de ramificações. Os resultados da polimerização revelaram que este tipo de catalisador produziu polietileno com longas ramificações em um processo de homopolimerização de etileno com alta seletividade e eficiência (LI; MARKS, 2006).

Desde as primeiras descobertas dos catalisadores homogêneos com alta atividade para polimerização de olefinas, intensas pesquisas tanto na área acadêmica quanto na indústria têm levado a um grande número de novos sistemas catalíticos (PADMANABHAN *et al*., 2009).

A química de coordenação de complexos heteronucleares é capaz de combinar diferentes metais de transição, com suas respectivas propriedades específicas, o que tem sido objeto de considerável interesse por agregar em uma única molécula diferentes sítios de polimerização que geram polímeros com propriedades distintas. Como exemplo, Bahuleyan e colaboradores (2011) reportaram a síntese de uma nova classe de complexo heterobinuclear de Ni(II)/Fe(II) para a polimerização de etileno.

Foi observada uma alta atividade catalítica e a elevada conversão de etileno em polietileno altamente ramificado sem a necessidade de adição de comonômeros, tais como 1-hexeno ou 1-octeno, que aumenta muito o custo do produto final (BAHULEYAN *et al*., 2011).

Portanto, a proposta principal desta Tese de Doutorado, foi à síntese e caracterização do catalisador heterotrinuclear Ti(IV)/Ni(II)/Ti(IV), avaliando seu desempenho para polimerização de etileno, comparando as atividades dos sistemas catalíticos formados e as propriedades do produto final.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

A Tese de Doutorado elaborada teve como objetivo sintetizar e avaliar um novo sistema catalítico heterotrinuclear à base de níquel e titânio, visando seu emprego nas polimerizações de etileno.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Sintetizar um novo complexo heterotrinuclear com estrutura estável e avaliar sua atividade catalítica na polimerização de etileno.
2. Investigar a natureza cooperativa do catalisador heterotrinuclear à base de Ti(IV), Ni(II) e Ti(IV).
3. Caracterizar os complexos por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) em alta, média e baixa frequência e na região do ultravioleta/visível (UV-Vis).
4. Caracterizar os polímeros através de técnicas de: Difração de raios X (XRD), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria de varredura diferencial (DSC), relaxação nuclear de ^{1}H por NMR no estado sólido, espectrometria de ressonância magnética nuclear de carbono 13 (^{13}C-NMR), análise dinâmico-mecânica (DMTA) e estudo reológico, a fim de entender a influência do sistema catalítico desenvolvido sobre as propriedades dos materiais poliméricos sintetizados.

3 INEDITISMO

O complexo heterotrinuclear de Ti(IV)/Ni(II)/Ti(IV) que foi sintetizado nesta Tese é inédito, bem como, a produção de polietilenos com inédita arquitetura.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 POLIETILENOS: PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS

Polietileno é um dos termoplásticos *commodities* mais produzidos em todo o globo, e possui um nome genérico para toda uma classe de polímeros. Dependendo das condições de polimerização, tais como temperatura, pressão, uso de comonômero e propriedades químicas do cocatalisador, bem como do catalisador empregado, diferentes tipos de polietileno podem ser produzidos (ODIAN, 2004).

Os tipos de polietilenos se diferenciam pela massa molar, polidispersão, propriedades térmicas e mecânica, de modo que são influenciados por sua microestrutura. Os polietilenos são bastante estudados nos dias de hoje, entre eles, o polietileno de alta densidade, HDPE, apresentando massa molar de 10^5 g/mol e baixo teor de ramificações em sua estrutura, na ordem de 7 por 1000 átomos de carbono. São produzidos em baixa pressão de etileno via coordenação por meio de processos em lama ou fase gás (WAGENER *et al*., 2006).

Outro polietileno linear, porém de baixa densidade, LLDPE, pode ser sintetizado por copolimerização de etileno com comonômeros como o 1-octeno, 1-hexeno e 1-buteno para a inserção de ramificações curtas. Este copolímero, quando produzido através de múltiplos sítios de coordenação catalítica, como no caso de catalisadores convencionais Ziegler-Natta, apresenta uma ampla heterogeneidade composicional, com cadeias contendo alto teor de comonômero (e, portanto, com baixa massa molar) e outras com teores muito baixos (altas massas molares) (WADUD; BAIRD, 2000).

Portanto, o grau de cristalinidade para este polímero é variável. O LLDPE produzido via catalisadores de sítio único está cada vez mais substituindo os polímeros obtidos por catalisadores convencionais. Isto porque o catalisador de sítio único metaloceno homogêneo, por exemplo, é capaz de produzir unidades de comonômero homogeneamente distribuídas entre as frações de polímero formado, isto é, há homogeneidade composicional intermolecular, mas não intramolecular (teor de comonômero é aproximadamente constante entre as cadeias, mas não há homogeneidade na inserção de comonômero na mesma cadeia) (WAGENER *et al*., 2006).

O LDPE, polietileno de baixa densidade, produzido via radical livre, produz ramificações aleatórias na cadeia principal, cerca de 60 por 1000 átomos de carbono. Geralmente, o aumento do teor de ramificações longas é acompanhado de igual aumento na distribuição da massa molar. Uma ramificação é considerada longa quando for maior do que a massa molar crítica para entrelaçamento, a qual corresponde a cerca de 2100 g/mol (175 carbonos).

Devido à presença de ramificações longas, este polímero é muito utilizado na produção de filmes. Por conta do maior grau de entrelaçamentos entre suas cadeias em relação ao LLDPE, o LDPE apresenta maior memória elástica, de forma que, após as cadeias sofrerem uma tensão externa, estas tendem a retornar à posição inicial quando aplicado um leve aquecimento. Esta propriedade é muito importante na produção de filmes termoencolhíveis (WADUD; BAIRD, 2000).

O UHMWPE é um polietileno linear com massa molar acima de 10^6 g/mol. É um polímero muito conhecido por seu elevado desempenho com excelentes propriedades físicas, tais como: rigidez, auto-lubrificação e resistência à abrasão. A primeira produção comercial do UHMWPE foi através da polimerização em lama pela empresa Ruhrchemie AG na década de 1950. Um catalisador heterogêneo Ziegler-Natta foi usado neste processo (KURTZ, 2004).

Uma vez que os sítios ativos encontrados no catalisador estão relativamente muito próximos, as cadeias do polímero também crescerão muito próximas (Figura 1). Associa-se a isto, uma temperatura de polimerização relativamente elevada (60-100 °C) e a cristalização das cadeias do polímero sendo mais lenta do que o seu crescimento. O resultado final é um alto grau de entrelaçamento molecular (LOOS *et al*., 2002).

Devido à elevada massa molar e ao alto grau de entrelaçamento, a mobilidade das cadeias do polímero no estado fundido fica limitada. Por esse motivo, a fluência do polímero fundido durante o processamento fica comprometida. Dessa forma, a estrutura produzida durante a síntese influência a propriedade final do polímero. A partir disso, têm se buscado métodos para promover o desentrelaçamento, ou pelo menos, reduzir a quantidade de entrelaçamento das cadeias e, assim, melhorar a processabilidade, de forma a tornar a taxa de cristalização maior do que a taxa de propagação da cadeia (LOOS *et al*., 2002).

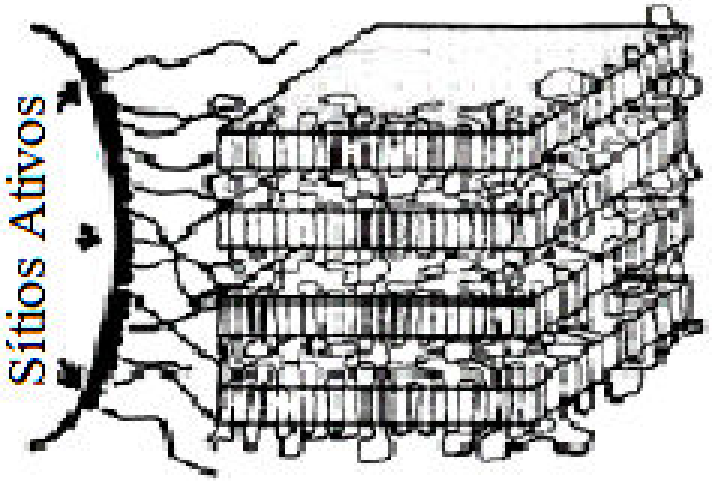

Figura 1: Representação da microestrutura do UHMWPE
Fonte: (LOOS *et al*., 2002)

A extraordinária expansão na aplicação destes materiais citados deve-se a diversos fatores, tais como: matéria-prima (monômero) acessível e de baixo custo, baixo custo de produção associado à alta produtividade, baixo consumo de energia e processos industriais limpos. A grande versatilidade dos polietilenos em relação a suas propriedades permite múltiplas aplicações. Além desse aspecto, as poliolefinas são materiais não tóxicos.

Quanto ao descarte dos polietilenos, estes materiais representam um baixo percentual na produção de resíduos totais produzidos no mundo. Apesar disso, os termoplásticos acarretam um impacto considerável no ambiente e devido ao forte apelo social quanto à sustentabilidade, há uma forte necessidade de replanejar a sua produção, desde sua concepção até o destino do resíduo final (ALBIZZATI; GALIMBERTI, 1998).

As melhores opções atualmente de tratamento dos resíduos poliolefínicos são a incineração, a pirólise e a reciclagem. A incineração é um processo com formação de produtos pela combustão. A pirólise envolve a conversão dos polímeros em hidrocarbonetos que podem ser utilizados como óleos, novos materiais ou monômeros (MANESS *et al*., 2014).

Como citado anteriormente, aspectos ambientais passaram a ter grande influência na produção de termoplásticos. As indústrias de plásticos, de um modo geral, para manter seu crescimento, deverão minimizar o impacto ambiental destes materiais, pela utilização de produtos ecologicamente favoráveis, como o polietileno “verde”, oriundo de fontes renováveis (etanol) ou através do bioetileno obtido a partir de catálise enzimática. O polietileno é aplicado em abundância na produção de

filmes, artefatos extrusados, injetados, laminados, soprados, rotomoldados, etc. (MANESS *et al*., 2014).

4.2 POLIETILENOS: ESTRUTURA E PROPRIEDADES TÉRMICAS E MECÂNICAS

As temperaturas de transição vítrea e de fusão, a cristalinidade, a densidade, a viscosidade do fundido, a resistência ao impacto, a resistência à tração e o módulo de armazenamento são propriedades que estão relacionadas às estruturas dos polietilenos.

A temperatura de transição vítrea (T_g), que é a temperatura na qual os segmentos de cadeia na região amorfa apresentam movimentos rotacionais em torno das ligações covalentes, é influenciada pela massa molar dos polietilenos. Polímeros de baixa massa molar apresentam um maior número de terminações de cadeias por unidade de massa, as quais são mais flexíveis que os segmentos internos da macromolécula, necessitando menor energia térmica para relaxação. Assim, a diminuição na massa molar, diminui a T_g dos polietilenos. O aumento do comprimento da ramificação também diminui a T_g dos polietilenos pela flexibilização da cadeia. Contudo, o aumento do teor de ramificações curtas aumenta a T_g pois diminui a flexibilidade da cadeia principal (WOOD-ADAMS *et al*., 2000).

A ordem de grandeza da temperatura de fusão (T_m) dos polietilenos está relacionada com o tamanho e perfeição dos cristalitos. Polietilenos com cristais maiores ou mais perfeitos tendem a apresentar T_m mais elevada do que os que possuem cristais menores ou menos perfeitos. Polietilenos de elevada massa molar ou larga polidispersão formam cristais menores e menos perfeitos.

A cristalinidade dos polietilenos é determinada pela simetria e regularidade de suas estruturas moleculares. Os polietilenos podem apresentar diferenças quanto ao grau de cristalinidade, uma vez que a presença de α-olefinas, no caso dos copolímeros, ou de ramificações nas cadeias, reduzem a regularidade da estrutura e a capacidade de gerarem cristalitos mais perfeitos, diminuindo assim a cristalinidade. A eficiência no empacotamento molecular dos polietilenos pela conformação adotada, planar zig-zag *trans* na estrutura cristalina afeta sua densidade. A espessura lamelar dos polietilenos aumenta à medida que este empacotamento é mais eficiente (LUO *et al*., 2014).

A viscosidade do fundido, que expressa a facilidade ou não das cadeias dos polímeros se moverem umas com relação às outras num fluxo viscoso a uma determinada temperatura, está relacionada com a ordem de grandeza da massa molar dos polietilenos.

O aumento na massa molar aumenta o número de entrelaçamentos das cadeias, elevando assim, a viscosidade do fundido. O comprimento das ramificações nas cadeias também afeta a viscosidade do fundido. O aumento do teor de ramificações está diretamente relacionado com o aumento da massa molar crítica (MC) para entrelaçamento dos polietilenos. Por outro lado, ramificações com tamanho menor que a MC dos polietilenos tendem a diminuir a viscosidade dos mesmos, pois dificultam o entrelaçamento das cadeias principais (SHAH, 1997; WADUD; BAIRD, 2000).

As propriedades mecânicas dos polietilenos são dependentes da sua massa molar e grau de ramificação. A resistência à tração e o módulo de elasticidade variam significativamente com o grau de cristalinidade e a massa molar do polímero. A resistência ao impacto nos polietilenos é influenciada pelo teor e tamanho dos cristalitos, aumentando à medida que ambos diminuem devido ao aumento da fração amorfa (WOOD-ADAMS *et al*., 2000).

As propriedades dinâmico-mecânicas dos polietilenos variam com a massa molar, com o tipo e o teor de ramificações e com a regularidade das cadeias. Os métodos dinâmico-mecânicos são muito sensíveis aos movimentos moleculares.

A relaxação-α está relacionada à relaxação de segmentos de cadeia amorfos no retículo cristalino. Existem outros movimentos em menores temperaturas conhecidos como relaxações-β e γ. Estas relaxações estão relacionadas a movimentos de grupos ou partes de grupos laterais na cadeia principal do material e ao movimento de dois a quatros grupamentos CH_2 na região amorfa, respectivamente. O comprimento das ramificações influencia a relaxação-β deslocando-a para temperaturas inferiores quanto maior for o tamanho da ramificação (KOLESOV *et al*., 2005).

4.3 CATALISADORES ZIEGLER-NATTA

O termo “Catalisadores Ziegler-Natta” é uma expressão genérica que descreve uma grande variedade de catalisadores baseados em misturas de

compostos de metais de transição do início da série combinados com cocatalisadores organoalumínio, capazes de polimerizar olefinas, α–olefinas e dienos (KISSIN *et al*., 1999).

O primeiro componente é definido por um complexo catalítico formado por um metal de transição dos grupos IV-VIII da tabela periódica, sendo os metais mais utilizados: titânio, vanádio, cromo (estes compostos são comumente chamados de catalisadores). Este componente é combinado *in situ* com um composto alquilmetálico dos grupos I-III da tabela periódica, (habitualmente alumínio, boro e zinco) (FIM, 2007).

Enquanto o desenvolvimento destes catalisadores e a polimerização de etileno são relacionados aos trabalhos de Karl Ziegler, Alemanha, a polimerização de α-olefinas, em especial propileno, foi estudada principalmente por Giulio Natta, do Instituto Politécnico de Milão. Estes trabalhos levaram ao reconhecimento dos diferentes tipos de estéreo isomeria possíveis. O processo Ziegler-Natta é considerado o primeiro processo de polimerização por coordenação, e foi seguido após alguns anos pelo processo Philips. Ambos são processos de catálise heterogênea. Em comparação com métodos mais tradicionais, como a polimerização por radicais livres, a catálise de polimerização por coordenação ainda possibilita reações em condições mais brandas, com menores pressões e temperaturas, o que implica redução de custos e menores agressões ao meio ambiente. Além disso, os polietilenos preparados por catálise apresentam uma estrutura diferente daqueles obtidos por polimerização radicalar (ODIAN, 2004).

Os catalisadores Ziegler-Natta exibem grande capacidade de gerar polímeros como polietileno não-ramificado e poli(α–olefinas) lineares com elevado grau de isotaticidade (como o polipropileno). No entanto, a estereorregularidade pode ser influenciada pela natureza do catalisador e do cocatalisador. Os sistemas catalíticos mais convencionais são formados a partir de combinações de trietilalumínio ou cloreto de dietilalumínio com tetracloreto de titânio ou tricloreto de titânio. Tais sistemas são usualmente heterogêneos, apresentando uma fase sólida (sólido catalítico), que contém o composto de metal de transição, que reage com uma fase líquida, que contém o cocatalisador, formando o sítio ativo para polimerização (SILVA, 2006).

4.4 CATALISADORES METALOCÊNICOS

No final de 1970, Kaminsky reportou que o sistema zirconoceno/metilaluminoxano (MAO) poderia ser usado para a polimerização de olefinas, resultando em alta atividade catalítica. Mais tarde, os catalisadores metalocenos, conhecidos como catalisadores de sítio único, tornaram-se o foco das pesquisas industriais e acadêmicas.

A primeira estrutura de catalisadores metalocenos era constituída por um metal de transição no centro, e por ligantes contendo grupo ciclopentadienila (Cp) e o ativador, também conhecido como cocatalisador. A estrutura tem um papel-chave no desempenho do catalisador e somente a combinação apropriada entre o ligante e o metal de transição pode formar um sistema metalocênico eficiente (DE ROSA; AURIEMMA, 2006). Os compostos metalocênicos são complexos organometálicos formados por um metal de transição dos grupos 4 a 7 da tabela periódica, em geral zircônio, titânio ou háfnio, ligados a pelo menos um anel aromático tal como ciclopentadienila (Cp), indenila (Ind) ou fluorenila (Flu), substituídos ou não.

A ciclopentadienila pode ter hapticidade 1, 3 ou 5, ou seja, pode-se observar 1, 3 ou 5 átomos de carbono da ciclopentadienila ligados ao centro metálico. Na maioria dos complexos metalocênicos aplicados na polimerização de olefinas, observa-se hapticidade 5 e os complexos formados são comumente chamados de metalocenos torcidos, devido a presença de 1,2 ou 3 co-ligantes (geralmente haletos) coordenados ao centro metálico. As ligações das ciclopentadienilas aos centros metálicos são descritas pela formação de ligações entre orbitais moleculares dos orbitais *p* presentes no ligante Cp com orbitais presentes no cátion metálico. Entretanto, para que esses complexos possam atuar como catalisadores é necessária a presença de um cocatalisador (MARQUES *et al.,* 2012).

4.5 PAPEL DO COCATALISADOR NA CATÁLISE METALOCÊNICA

A catálise metalocênica é um tipo de catálise de sítio único, que oferece preciso controle não somente da massa molar, distribuição da massa molar e estrutura cristalina, como também na disposição dos comonômeros nas cadeias poliméricas (DE ROSA; AURIEMMA, 2006). Em comparação ao sistema Ziegler-Natta clássico, as atividades catalíticas dos sistemas metalocênicos são de 10 a 100

vezes maiores. A estrutura dos metalocenos, conhecida como “compostos sanduíche” no qual um átomo metálico situa-se entre dois sistemas aromáticos pela interação da nuvem π dos anéis com os orbitais do centro metálico, foi descoberta por Ficher, Wilkinson e Birmingham, os quais receberam o Prêmio Nobel em 1973 por tal conquista. Metalocenos em combinação com cocatalisadores alquilalumínio convencionais utilizados nos sistemas Ziegler-Natta são capazes de polimerizar etileno, mas com uma atividade muito baixa (KAMINSKY; LABAN, 2001).

Após a descoberta do uso de metilaluminoxano em catálise, foi possível atingir atividades surpreendentemente superiores as dos catalisadores Ziegler-Natta convencionais (FERNANDES, 2006). Nos anos 80 do século passado foi descoberto que os sistemas metalocenos/AlR_3 eram fortemente ativados por traços de umidade. A água, que sempre foi considerada um poderoso veneno para os catalisadores Ziegler-Natta, quando presente em quantidades muito baixas causa um aumento surpreendente na velocidade de polimerização do etileno com sistemas do tipo dicloreto de bis(ciclopentadienil) zircônio (Cp_2ZrCl_2)/trimetilalumímio (TMA) (MARQUES *et al*., 2012).

A suspeita de que $AlMe_3$ era hidrolisado com formação de MAO foi confirmada, sendo o MAO constituído de uma mistura de oligômeros de composição aproximada $(\text{-Al(Me)O-})_n$. MAO é um composto no qual os átomos de alumínio e oxigênio estão dispostos alternadamente, cujas valências livres estão saturadas por substituintes metila. Como estes átomos de alumínio nesta estrutura estão coordenadamente insaturados, as unidades básicas se agrupam formando aglomerados (*clusters*) e gaiolas (*cages*). Estas apresentam massa molar de 1200 a 1600 g/mol e são solúveis em hidrocarbonetos aromáticos (KAMINSKY; LABAN, 2001). O resíduo de TMA que permanece em soluções de MAO parece participar do equilíbrio de interconversão dos diferentes oligômeros de MAO. Até o momento, a estrutura precisa deste composto ainda não foi elucidada. O mecanismo de ativação do sistemas metalocênico é ilustrado na Figura 2.

A Figura 3 mostra as estruturas hipotéticas para o metilaluminoxano propostas na investigação das propriedades de co-ativação nas polimerizações por mecanismos de coordenação (FERNANDES, 2006). Vários papéis são atribuídos ao MAO nas reações de polimerização, e entre eles está a função de agente alquilante do metal de transição, que em excesso promove a retirada de grupamentos CH_3^- do complexo alquilado, através de um dos átomos centrais de Al (KAMINSKY; LABAN,

2001). Essa reação gera o cátion metalocênico e o contra-íon MAO^-, que deve estar afastado da espécie catiônica para facilitar a coordenação do monômero e aumentar a velocidade de polimerização. A inserção do monômero ocorre entre a ligação metal de transição – carbono da espécie deficiente em elétrons. A nova inserção de monômero ocorrerá então no sítio de coordenação oposto ao sítio inicialmente vago.

A utilização de outros compostos alquilalumínio, como trimetilalumínio (TMA), trietilalumínio (TEA), tributilalumínio (TBA), triisobutilalumínio (TIBA) e isoprenilalumínio (IPRA), associada a parâmetros como temperatura de reação e aos efeitos de substituição nos ligantes aromáticos dos metalocênicos, têm sido objeto de investigação nas análises dos perfis cinéticos das polimerizações, atividade catalítica, bem como da distribuição de massa molar, estereorregularidade e cristalinidade do polímero produzido (SEVERN; CHADWICK, 2013).

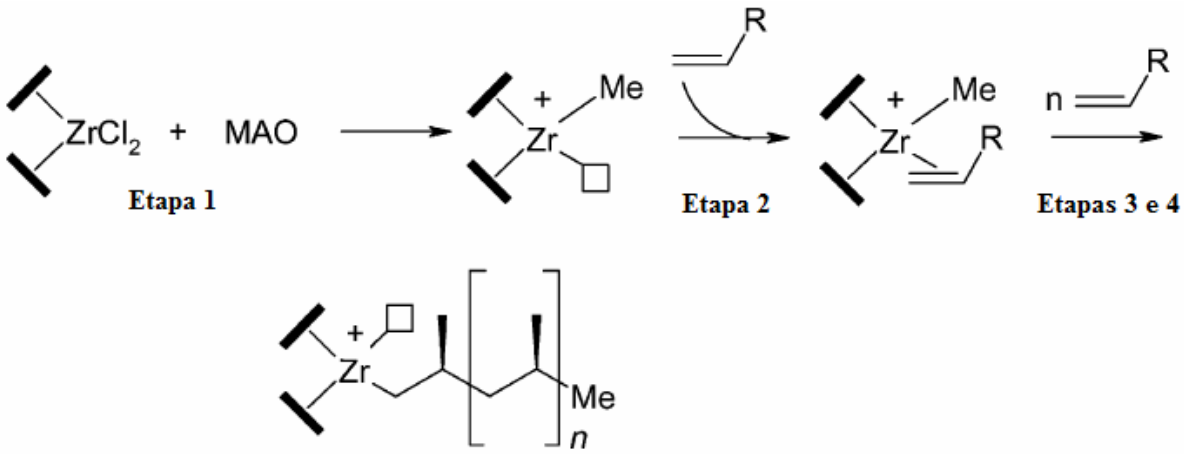

Figura 2: Mecanismo de polimerização de olefinas por zirconocenos utilizando MAO (metilaluminoxano) como cocatalisador
(Fonte: KAMINSKY; ALABAN, 2001)

Especula-se que a utilização de TIBA em adição ao MAO como cocatalisador, por exemplo, não só atue como agente capturador de impurezas, que geram as reações de desativação, como também promova a transferência de grupos isobutila na reação com MAO, aumentando a solubilidade do cocatalisador no meio reacional, resultando em maior afastamento entre o cátion metalocênico e o ânion MAO^- modificado, favorecendo a inserção monomérica e o aumento da atividade catalítica (FERNANDES, 2006).

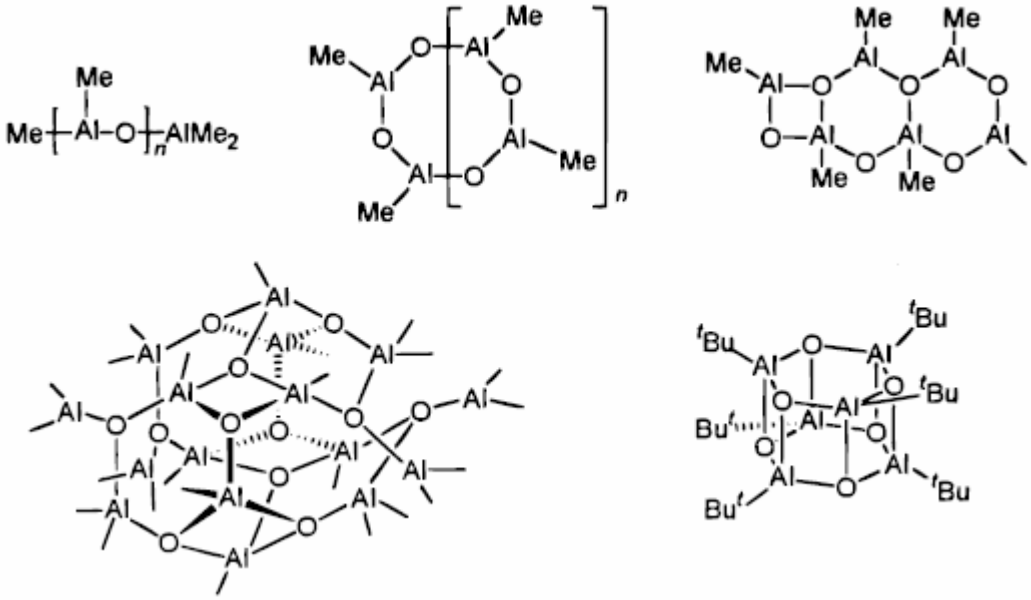

Figura 3: Possíveis estruturas para o metilaluminoxano (MAO)
Fonte: (CHEN;MARKS 2000)

4.6 CATALISADORES PÓS-METALOCÊNICOS

O desenvolvimento do sistema catalítico *ansa*-metaloceno e sua aplicação na polimerização estereosseletiva de olefinas têm estimulado a polimerização por catálise. Apesar da prosperidade neste campo, o controle da massa molar por esse tipo de catálise é limitado devido às reações de transferência de cadeia que limitam a síntese de copolímeros em bloco nas quais se exige a adição sequencial de monômero (TIAN; HUSTAD; COATES, 2001).

Seguindo o controle do *design* e aplicação dos metalocenos, que são bem sucedidos para catálise de polimerização de olefinas e α-olefinas, em poucos anos aumentou o interesse na pesquisa de uma nova classe de catalisadores, os “não-metalocênicos” (LAMBERTI *et al.*, 2004).

Desde então, tem sido observado um grande interesse no desenvolvimento destes novos catalisadores, que também são de sítio único, capazes de sintetizar novos materiais à base de poliolefinas com alta atividade catalítica e com grande controle da microestrutura do polímero. Alguns desses catalisadores têm permitido preparar polímeros distintos tais como: polietileno hiper-ramificado, copolímero de etileno/acrilato de metila, copolímeros em bloco de α-olefinas, que são difíceis ou praticamente impossíveis de serem produzidos usando catalisadores metalocênicos (MAKIO *et al*., 2011).

Na metade da década de 90 foram publicados na literatura científica os primeiros resultados de obtenção de polímeros de alta massa molar com complexos de níquel e paládio, dos quais até então só se conheciam processos que resultavam na produção de dímeros e oligômeros (NAKAYAMA *et al*., 2006).

Os pioneiros nestes novos trabalhos foram os grupos de Maurice Brookhart, na Universidade da Carolina do Norte (EUA), e de Steven Ittel e Lynda Johnson na empresa DuPont (EUA), que realizaram um trabalho conjunto. A partir de então, a busca por novos catalisadores pós-metalocênicos e o estudo deste tipo de sistema vêm crescendo cada vez mais, dado o interesse de outros grupos de pesquisa ao redor do mundo (NAKAYAMA *et al*., 2006; BOMFIM, 2007).

4.7 COMPLEXOS α-DIIMÍNICOS NA POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS

As α-diiminas são moléculas orgânicas obtidas a partir da condensação reversível entre uma amina e um grupo carbonila em que dois sítios doadores de elétrons encontram-se disponíveis para coordenação com um metal. Os pares de elétrons livres dos átomos de nitrogênio vizinhos uns aos outros podem ser coordenados a um metal, levando à formação de um anel quelato de cinco membros. Forma-se então o grupo imínico (C=N) de modo que os dois grupos coordenantes são iminas (NELANA *et al*., 2004; JIN *et al*., 2006; STODDART *et al*., 2007).

Como descrito anteriormente, a aplicabilidade dessa classe de moléculas concentra-se na formação de complexos contendo tais ligantes na polimerização de olefinas e α-olefinas (OKUDA *et al*., 1998). Primeiramente, Brookhart sintetizou uma série de complexos de Ni(II) com α-diiminas e verificou que tais compostos exibiam uma excelente atividade catalítica na polimerização de etileno. Após este estudo, muitos outros foram desenvolvidos na tentativa de explicar o funcionamento deste tipo de catálise, utilizando novos complexos com os mais variados tipos de metais e α-diiminas (ITTEL *et al*., 2001; PELLECCHIA *et al*., 2009).

Estes novos complexos são conhecidos na literatura como “Catalisadores de Brookhart”. Embora estes complexos sejam conhecidos desta forma, na verdade, os mesmos são pré-catalisadores, pois existe a necessidade de um composto, um cocatalisador, que dê início a sua atividade catalítica. O composto utilizado por Brookhart foi o metilaluminoxano (MAO) (DIAS *et al*., 2006). Com o passar dos anos,

muitos outros cocatalisadores combinados com complexos de metal de transição tiveram as atividades catalíticas investigadas (CHIEN *et al.*, 2002). Brookhart reuniu dados suficientes para propor um mecanismo que mostravam quais seriam as principais características que um complexo deveria apresentar a fim de que pudesse ser aplicado como catalisador na polimerização de olefinas. A Figura 4 representa o mecanismo proposto por Brookhart.

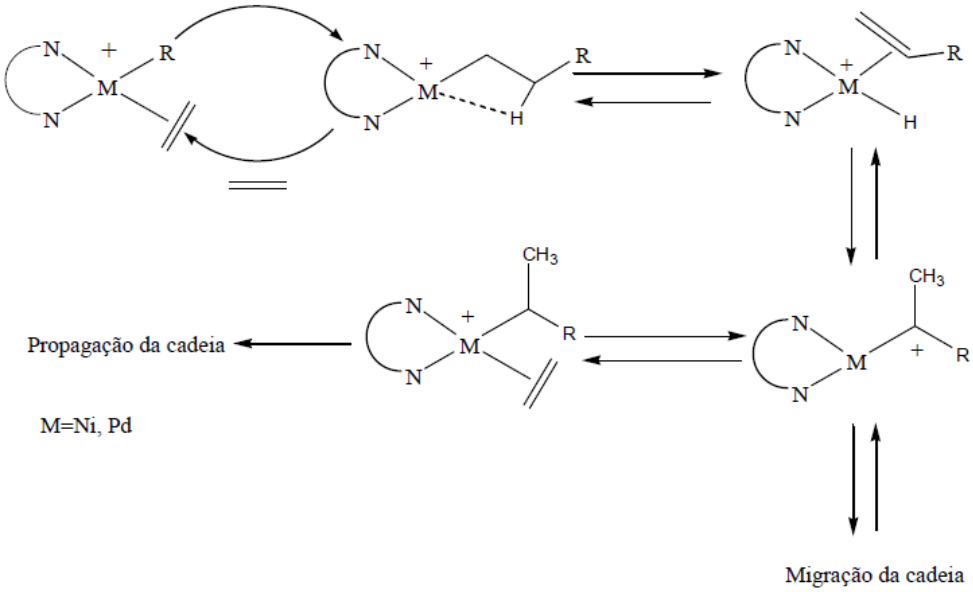

Figura 4: Mecanismo proposto para a catálise de olefinas por catalisadores de Brookhart
Fonte: (ITTEL *et al.*, 2000)

Segundo Brookhart, processos como eliminação-β e inserção de hidreto fazem parte do mecanismo proposto. O aumento do grau de ramificações com a temperatura de polimerização está diretamente relacionado com o aumento da eliminação do hidrogênio-β, assim como é observado um maior grau de ramificações com a diminuição da pressão de etileno (Figura 5) (ITTEL *et al.*, 2000).

Baseado nos estudos de Brookhart quanto à atuação dos catalisadores na polimerização de olefinas, foram enumeradas as principais características dos catalisadores:

I. A eletrofilia dos metais nos complexos catiônicos permite que haja um alto rendimento na inserção da olefina.
II. O uso de ligantes muito volumosos favorece a inserção, dificultando a transferência de cadeia.

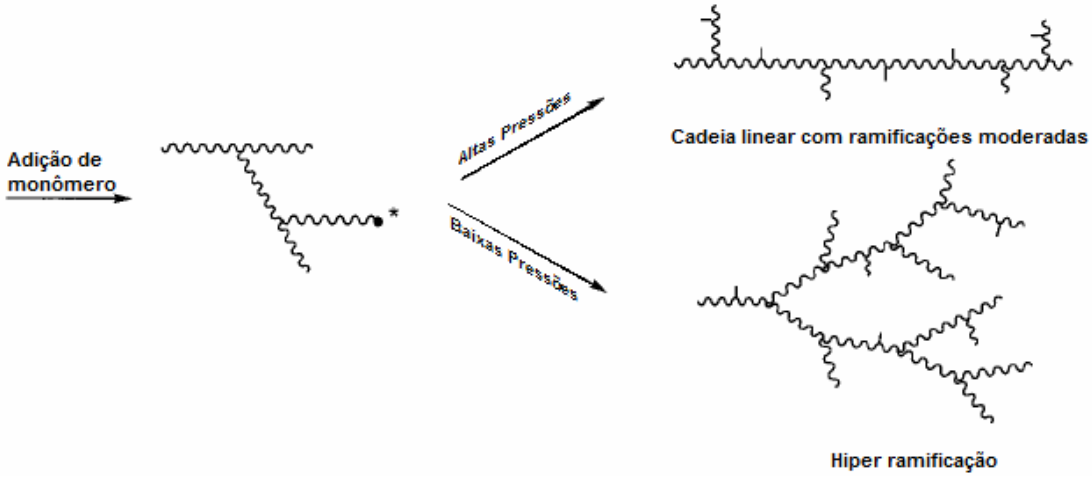

Figura 5: Influência da pressão de etileno sobre o número de ramificações na cadeia polimérica
Fonte: (GUAN *et al*., 1999)

III. O uso de contra-íons não coordenantes mais volumosos deixam os sítios livres para a coordenação das olefinas.

A escolha do centro metálico, assim como da α-diimina como ligante, tem influência direta na formação do polímero, e fatores como grau de ramificação e massa molar são modificados de acordo com a escolha do complexo a ser utilizado como catalisador, onde o uso de níquel permite um maior controle sobre o número de ramificações (1-100 ramificações por 1000 átomos de carbono) quando comparado ao paládio (~100 ramificações por átomos de carbono) (ITTEL *et al*., 2000).

A escolha do tipo de α-diimina é um dos fatores de maior relevância para se obter sucesso no processo catalítico. Pode-se afirmar que a influência da α-diimina no processo catalítico está diretamente relacionada aos substituintes dos anéis aromáticos, de forma que, quanto mais volumoso for o substituinte, menores são as chances de ocorrerem reações de transferências de cadeia, sintetizando um polímero de alta massa molar (JOHNSON *et al*., 1995; LUO *et al.,* 2014).

4.8 ROTA SINTÉTICA DO TIPO *ONE POT*

Na grande maioria dos casos, as α-diiminas são primeiramente sintetizadas, caracterizadas e depois colocadas para reagir com o precursor metálico escolhido. Porém, é possível obter, de uma só vez, a α-diimina já complexada com o precursor metálico (Figura 6). Tais reações são conhecidas na literatura como reações *one pot* ou *template*.

Em 2002, o grupo de Maldanis e colaboradores foi um dos primeiros grupos a relatar uma nova rota sintética, do tipo *one pot*, de complexos contendo α-diiminas a serem utilizados como catalisadores em reações de polimerização. Na primeira etapa da rota sintética, 1 equivalente de acenaftenoquinona era colocado para reagir com 2 equivalentes de 2-terc-butilanilina, utilizando ácido acético como solvente e catalisador da reação.

Após alguns minutos de refluxo, era acrescentado ao meio de reação 1 equivalente de $NiBr_2$, sendo a reação deixada em refluxo durante mais 16 horas. Após o processo de isolamento do produto, cujo rendimento foi de 77%, o complexo foi caracterizado, evidenciando o sucesso da rota sintética. A seguir, encontra-se uma esquematização da rota sintética utilizada por Maldanis e colaboradores (2002).

A grande vantagem de se utilizar uma rota sintética do tipo *one pot* reside na facilidade com que ligante e complexo são sintetizados de maneira simples e rápida, sem contar os bons rendimentos químicos observados.

Um dos principais motivos que levam à escolha de reações do tipo *one pot* está na dificuldade de se obter a α-diimina na forma livre pelas rotas sintéticas tradicionais. Ao se adicionar no meio de reação os reagentes necessários para a síntese da α-diimina na presença de um precursor metálico, o centro metálico molda a formação do ligante, e consequentemente, o ligante é obtido já na forma complexada. De acordo com o interesse em questão, o ligante pode ser descomplexado usando-se as mais variadas técnicas (EL-AYAAN *et al*., 2004).

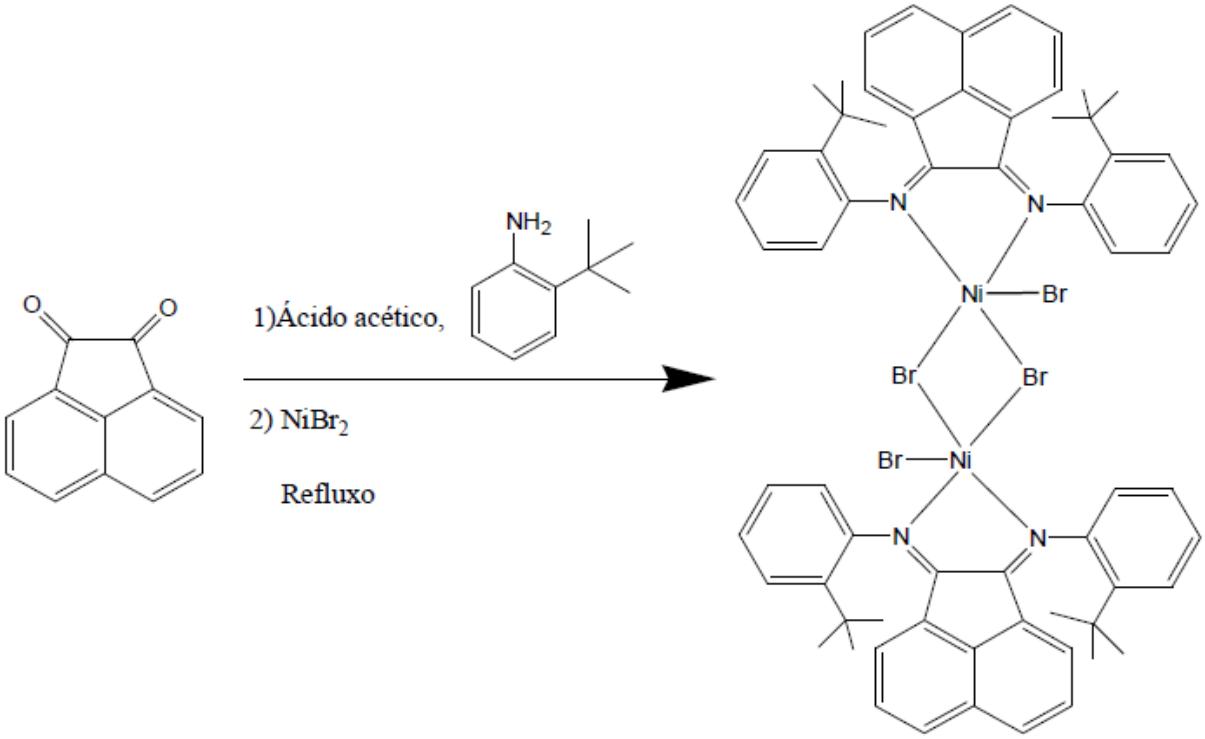

Figura 6: Rota sintética do tipo *one pot* para obtenção de complexos com α-diiminas
Fonte: (MALDANIS *et al*., 2002)

4.9 COMPLEXOS DE TITÂNIO À BASE DE LIGANTES DO TIPO FENÓXI-IMINA (FI-Ti)

Os complexos FI-Ti, foram descobertos e desenvolvidos pela empresa Mitsui e em particular pelo pesquisador Fujita em 1996. Esta classe de catalisadores se mostrou altamente ativa para a polimerização viva de etileno, para a síntese de polipropileno com alto teor de sindiotaticidade e de copolímero em bloco de etileno e propileno. A utilização de catalisadores com substituinte volumoso na posição *orto* é necessária para se atingir alta atividade catalítica e promover uma separação iônica efetiva entre as espécies catiônicas e um cocatalisador aniônico. A Figura 7 exibe um exemplo deste complexo (MITANI; NAKANO; FUJITA, 2003; MAKIO *et al*., 2011). Esses catalisadores possuem alta atividade para polimerização de etileno e produzem PE linear com alta massa molar.

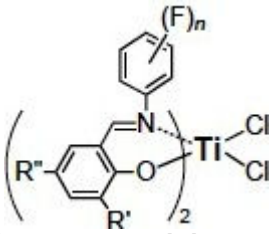

Figura 7: Estrutura geral do complexo FI-Ti
Fonte: (MITANI; NAKANO; FUJITA, 2003)

4.10 CATALISADORES HETERONUCLEARES

O sistema catalítico multimetálico pertence a uma área da química sintética moderna que pode ser dividida em dois tipos principais. O primeiro tipo constitui de uma mistura simples de diferentes catalisadores monometálicos. O segundo compreende a coordenação de dois ou mais centros metálicos em uma única estrutura de ligante. Catalisadores multimetálicos são uma classe de catalisadores que podem conter hetero- ou centros metálicos de mesma espécie (HO *et al*., 2011).

Em complexos que contém um metal do início da série de transição da tabela periódica e outro do final, é esperada uma grande modificação da reatividade em relação às espécies monometálicas correspondentes. Isso se deve à combinação das propriedades químicas de um metal duro e eletrofílico do início da série com as propriedades químicas de um metal macio e nucleofílico do final da série, que assim promove uma nova reatividade, devido a um sinergismo entre cada centro reativo (WHEATLEY; KALCK, 1999).

É esperada uma cooperatividade entre os centros metálicos, de forma que ocorra o envolvimento de dois mecanismos distintos promovidos por um único sistema catalítico, sendo que ambos os ciclos ocorrem espontaneamente por interação cooperativa entre as espécies envolvidas, catalisadores e monômero (Figura 8). Os dois ciclos catalíticos são diferentes e independentes. Durante o curso da reação, o(s) centro ativo(s) interage(m) com o monômero e o produto intermediário até a formação do produto final (SHINDOH; TAKEMOTO; TAKASU, 2009).

Figura 8: Diagrama esquemático sobre a interação cooperativa nos catalisadores heterobinucleares
Fonte: (SHINDOH; TAKEMOTO; TAKASU, 2009)

Van den Beuken e Feringa (1998) propuseram três possibilidades em relação ao comportamento dos metais no processo catalítico:

1. O monômero estaria ligado em ambos os centros metálicos ao mesmo tempo;
2. O monômero estaria ligado por diferentes centros metálicos;
3. O monômero se ligaria a um metal. O segundo metal não estaria envolvido na reação, porém ajudaria a estabilizar eletronicamente o metal em reação.

4.11 ESTRATÉGIAS PARA A SÍNTESE DE CATALISADORES HETERONUCLEARES

Complexos heteronucleares com metais do início e do final da série de transição da tabela periódica são envolvidos em uma química de transformação como catalisadores em diferentes reações (WHEATLEY; KALCK, 1999).

A estratégia de síntese desses catalisadores envolve o uso de pontes, que são úteis para manter dois distintos metais coordenados em uma mesma molécula orgânica. No entanto, alguns problemas têm sido reportados quanto à proximidade desses metais. Uma interação metal-metal muito forte ou fraca demais pode afetar a reatividade do sistema heterobinuclear. Dessa forma, para evitar esse tipo de problema, é importante o uso de ligantes que minimizem a possibilidade desse tipo de interação indesejada (NAKATA *et al*., 2010).

4.12 RELAÇÃO ENTRE O COMPLEXO HETERONUCLEAR E O TIPO DE LIGANTE

O *design* apropriado do catalisador heteronuclear pode prover um novo padrão de reatividade e propriedades físicas que um complexo monometálico não

pode atingir. As características dos complexos heteronucleares estão ligadas diretamente às propriedades de um ligante capaz de se coordenar a dois centros metálicos (GAVRILOVA; BOSNICH, 2004).

Um ligante coordenado a dois centros metálicos pode ser dividido em duas classes (Figura 9). A primeira (a) contém ligantes onde o átomo doador de densidade eletrônica aparece coordenado aos dois metais ao mesmo tempo (na forma de ponte), enquanto na segunda classe (b), o átomo doador possui sua própria esfera de coordenação com o metal, independente um do outro (VAN DEN BEUKEN; FERINGA, 1998).

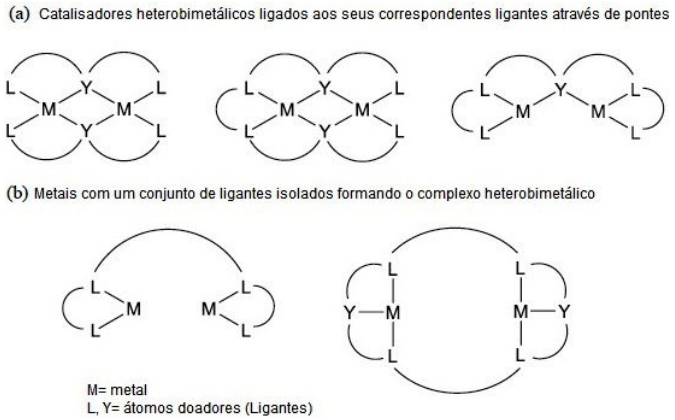

Figura 9: Diagrama esquemático sobre a interação cooperativa nos catalisadores heterobinucleares
Fonte: (PARK; HONG, 2012)

No intuito de aproveitar o grande potencial dos complexos heteronucleares para a catálise, o complexo heteronuclear mais adequado é o da classe (b), de forma que esse sistema de ligantes estabiliza melhor esse tipo de complexo. A vantagem do uso de ligantes isolados (classe b) sobre o ligante do tipo ponte (classe a) é a relativa facilidade de preparação dos complexos, sem qualquer possibilidade de formação de um complexo monometálico simples.

Através da incorporação dos metais em uma plataforma orgânica rígida se obtém dois sítios de coordenação com uma distância de separação específica.

Durante a catálise, o posicionamento dos metais neste tipo de ligante (classe b) permite a ligação do monômero a ambos os metais simultaneamente ou a fácil troca da ligação de um metal para outro, promovendo assim um ganho na atividade catalítica. Esse efeito cooperativo entre dois metais em um único sistema catalítico é

conhecido como cooperatividade entre os metais (LOPEZ-VALBUENA *et al*., 2010, PARK; HONG, 2012).

4.13 ATIVIDADE DOS CATALISADORES HETERONUCLEARES

É de comum conhecimento a cooperatividade multimetálica na catálise enzimática. Em muitas enzimas, dois ou mais centros ativos (eletrófilo e nucleófilo) levam ao aumento da cinética e maior seletividade de uma reação (HAAK *et al*., 2010).

Enquanto o mecanismo de ação das enzimas oferece benefícios de cooperatividade entre dois ou mais metais, é mais difícil explorar esta abordagem nos catalisadores sintéticos pela dificuldade de sintetizá-los. Inspirado nesse sistema natural sofisticado, muitos catalisadores multimetálicos têm sido reportados recentemente (DAS; ROY, 2010, SABATER *et al*., 2012, KHOSHSEFAT *et al*., 2016).

Em trabalho anterior, Messerle e colaboradores (2010) mostraram que o catalisador heteronuclear Rh/Ir(I) bis(pirazolil) metano (bpm) é ativo utilizando ligante à base de C-N e C-O para reações de di-hidroalcoxilação.

Doyle e colaboradores (2007) reportaram a síntese da estrutura de coordenação binuclear (Figura 10) contendo centros à base de zinco separados por grupos espaçadores alifáticos de diferentes comprimentos (sequências metilênicas).

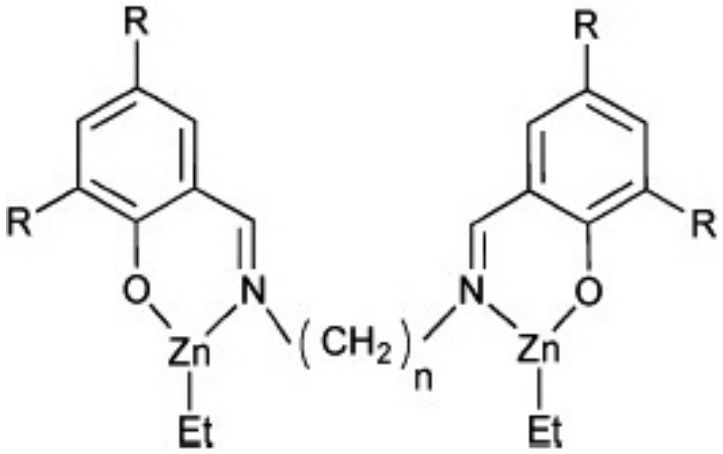

Figura 10: Síntese da estrutura de coordenação binuclear e polimérica de zinco
Fonte: (DOYLE *et al*., 2007)

LIU e colaboradores (2013) desenvolveram complexo heterobinuclear de geometria constrita, CGC, com espécies de Ti(IV)/Zr(IV) (Figura 11) para

polimerização de etileno obtendo uma estrutura similar ao LLDPE com rendimento de 460 $kg.mol^{-1}$ e produção exclusiva de ramificações do grupo butil, apresentando 18 ramificações por 1000 átomos de carbono. O complexo mononuclear de titânio exibiu estreita distribuição da massa molar e elevada massa molar com moderada reinserção de macromonômero.

Já o complexo mononuclear à base de zircônio apresentou baixa massa molar, larga distribuição de massa molar e elevada concentração de grupo vinil terminal. Por sua vez, o complexo heterobinuclear apresentou distribuição de massa molar mais estreita em comparação à mistura catalítica dos dois complexos mononucleares.

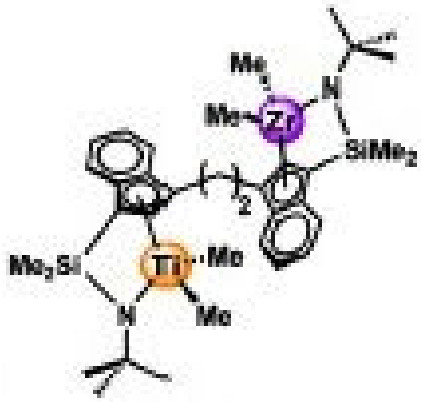

Figura 11: Complexo heterobinuclear CGC [Ti-Zr]
Fonte: (LIU *et al*., 2013)

Marks e colaboradores (2015) relataram a síntese do complexo homobinuclear de Ni(II). Este complexo produziu polietileno com ramificações acima de seis carbonos (69/1000 C), massa molar (24 $kg.mol^{-1}$) e estreita distribuição de massa molar via cooperação dos dois centros de níquel (Figura 12). A mistura destes dois complexos produziu um polímero bimodal, enquanto, o complexo mononuclear análogo produziu somente ramificações do tipo metil.

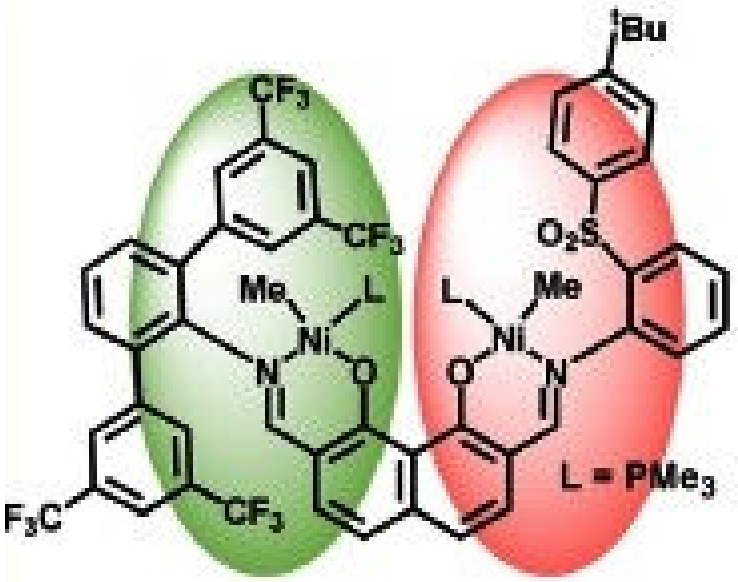

Figura 12: Complexo assimétrico homobinuclear de Ni(II)
Fonte: (MARKS *et al.*, 2015)

Khoshsefat e colaboradores (2016) sintetizaram um novo complexo binuclear de Ni(II) para a polimerização de etileno (Figura 13). Este exibiu alta atividade catalítica (1073 g PE/mmol Ni h) em relação ao análogo monometálico empregando a razão molar Al/Ni= 2000.

Foi observada larga distribuição da massa molar (índice de polidispersão = 18) no polímero obtido. Este resultado corrobora a análise de calorimetria (DSC), na qual foi observada a presença de ombros no pico de fusão do polietileno.

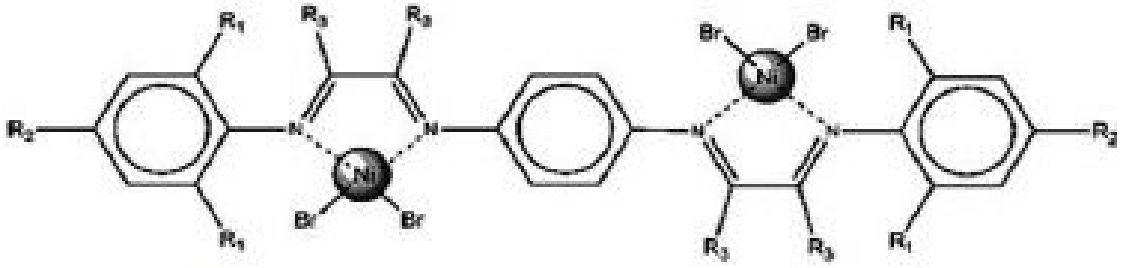

Figura 13: Complexo binuclear à base de níquel
Fonte: (KHOSHSEFAT *et al.*, 2016)

4.14 MECANISMO DE *CHAIN RUNNING* OU *CHAIN WALKING*

Em algumas polimerizações empregando catalisadores do final da série de transição ocorre transferência de cadeia espontânea seguida da reincorporação da dupla ligação por meio do carbono-β, formando uma ramificação com um único carbono (grupo metil) ou com vários carbonos. Esses processos de transferência de

cadeia e reincorporação da dupla ligação podem ocorrer sucessivamente, o que pode levar à formação de ramificações de diversos tamanhos.

Esse mecanismo é conhecido como "*chain running*" ou "*chain walking*" (GUAN; POPENEY, 2004; ITTEL *et al*., 2002). Na Figura 14 é representado o esquema no qual o estado de repouso do catalisador está representado inicialmente pela Estrutura 1. A inserção do monômero na cadeia polimérica leva à Estrutura 2, e uma nova coordenação de monômero ao centro metálico faz o catalisador retornar ao estado de repouso.

Além deste ciclo catalítico, há processos laterais responsáveis pelas reações de terminação de cadeia e formação de ramificações. A principal reação lateral é a abstração de hidrogênio-β (Hβ), que produz uma olefina e o hidreto metálico, representado na Estrutura 3. Este intermediário pode levar à transferência da olefina já formada (terminação de cadeia), ocorrendo o deslocamento da cadeia polimérica com a coordenação de uma nova molécula de monômero, promovendo a diminuição da massa molar e o aumento da polidispersão (HELLDÖRFER *et al*., 2003; ROSE *et al*., 2006).

A reação representada na Figura 14 também pode sofrer a formação de ramificações por um processo de migração de cadeia, representado na Estrutura 4, e como citado anteriormente, essa migração de cadeia é chamada de *Chain Walking* ou *Chain Running* (OKUDA *et al*., 1998; GUAN *et al*., 1999).

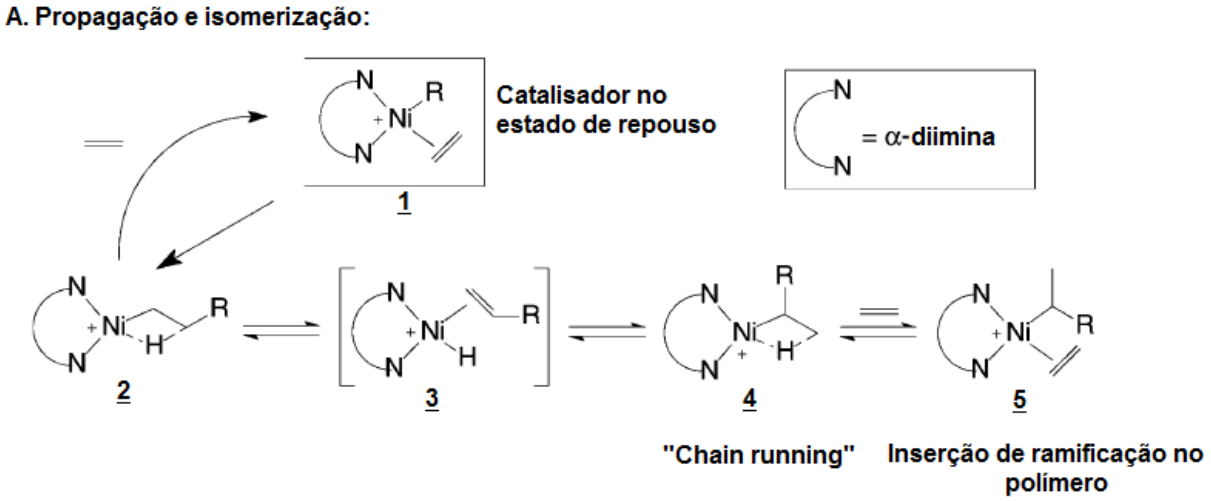

Figura 14: Mecanismo *Chain Walking*
Fonte: (ALT *et al*., 2003)

A polimerização de etileno com o catalisador heterotrinuclear proposto nesta Tese levaria a um material polimérico complexo que pode consistir em uma mistura de polietilenos ramificados (obtidos com o sítio de níquel), linear (com o sitio de titânio), bem como de microestruturas em multibloco com sequências de cada tipo de polímero na mesma macromolécula (considerando as reações de troca alquídica) ou ainda pode ser formado polímero com longas ramificações a partir da reinserção de macromonômeros com final de cadeia vinílica. Assim, o objetivo seria a síntese de polietileno com melhores propriedades mecânicas como rigidez e melhor processabilidade em extrusoras convencionais.

5 METODOLOGIA

Os compostos sensíveis ao ar foram manipulados sob atmosfera inerte de nitrogênio, utilizando a técnica em Schlenk.

5.1 MATERIAIS

Acenaftenoquinona PA
Procedência: Sigma-Aldrich
Acetato de etila PA
Procedência: Sigma-Aldrich
Acetona PA
Procedência: Vetec Química Fina Ltda.
Acetonitrila PA
Procedência: Sigma-Aldrich
Benzofenona PA
Procedência: Merck-Schuchardt, grau pureza para síntese, usado como recebido
Diclorometano PA
Procedência: Sigma-Aldrich
3,5-di-terc-butilsalicilaldeído PA
Procedência: Sigma-Aldrich
Etanol PA
Procedência: Vetec Química Fina Ltda.
Etileno grau para polimerização

Monômero. Procedência: White Martins Gases Industriais, grau de pureza 99,9%, eluído em colunas de peneira molecular 3A e catalisador de cobre.

HDPE em *pellets*

Procedência: Braskem; Produto: HS5403 lote: RJRB3J043

Hexano PA para polimerização

Procedência: Lanxess, tratado na peneira molecular

LDPE em *pellets*

Procedência: Braskem; Produto: EB853 lote: SPWA5DO16E

LLDPE em *pellets*

Procedência: Braskem; Produto: EB853/72 lote: RSAB9F001E

Nitrogênio gasoso

Procedência: White Martins S.A.

Peneira Molecular 3A

Procedência: Merck Schuchardt por doação Polibrasil Resinas, seca em colunas a 200-250°C sob fluxo de nitrogênio seco

Solução de Metilaluminoxano (MAO)

Cocatalisador: 10% m/m em tolueno, grau de pureza para análise, utilizada como recebida. Procedência: Crompton Corp, Alemanha.

***p*-Fenilenodiamina PA**

Procedência: Sigma-Aldrich

$NiBr_2$ (DME), complexo de brometo níquel (II) em etilenoglicol dimetil éter 97%

Procedência: Sigma-Aldrich

Tetrahidrofurano PA

Procedência: Tedia Brasil

$TiCl_4$ PA

Procedência: Sigma-Aldrich

Tolueno PA

Destilado sob sódio, Procedência: Ipiranga

UHMWPE em pó

Procedência: Sigma Aldrich; Produto: 429015 lote: # MKBT8909V

5.2 EQUIPAMENTOS

Estão relacionados abaixo os principais equipamentos que foram empregados para a realização desta Tese:

- **Analisador Termogravimétrico (TGA):** Q500, TA Instruments;
- **Analisador Termo Dinâmico-Mecânico (DMTA):** DMA Q800, TA Instruments;
- **Calorímetro de Varredura Diferencial (DSC):** DSC Q1000, TA Instruments;
- **Difratômetro de Raios X (XRD):** Rigaku, modelo Miniflex;
- **Estufa a Vácuo:** Fisher Scientific modelo 280.
- **Espectrofotômetro de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR):** Excalibur 3100 FT-IR do fabricante Varian;
- **Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear:** Bruker DPX-200, 75 MHz para ^{13}C;
- **Espectrômetro de NMR de Baixo Campo:** MARAN Ultra 0,54 T, 23,4 MHz para o ^{1}H), Oxford Instruments;
- **Espectrofotômetro de Ultravioleta/Visível:** Varian, modelo UV Cary 100 CONC
- **Prensa Carver com Aquecimento** - Carver model B & C, NS 34000-623, Carver Laboratory Press;
- **Reator de Polimerização:** Büchi glassuster BEP 280 (1000 mL);
- **Reômetro:** AR (Advanced Rheometer) 2000 – TA Instruments

Todos os equipamentos são do IMA-UFRJ.

5.3 ETAPA 1: SÍNTESE DO BIS (4-AMINOFENILIMINO)ACENAFTENO DIBROMETO DE NÍQUEL (N1C1)

Foi usado na síntese do complexo diamina não-substituída, *p*-fenilenodiamina. Essa diamina foi empregada na reação com uma acenaftenoquinona e dibrometo de níquel (II) em quantidades 2:1:1, respectivamente (Figura 15). O complexo de níquel correspondente N1C1 foi sintetizado conforme procedimento adaptado (JOHNSON *et al*., 1995; PREISHUBER-PFLUGL; BROOKHART, 2002).

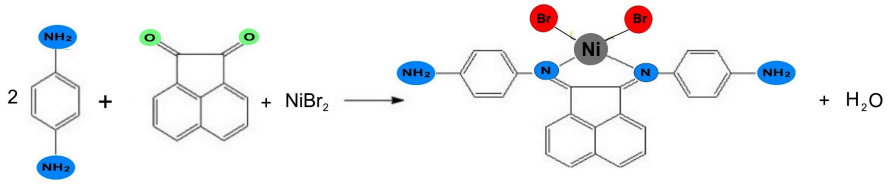

Figura 15: Reação entre p-fenilenodiamina, acenaftenoquinona e $NiBr_2$

Uma quantidade de 0,366 g (2 mmol) de acenaftenoquinona, 0,540 g (5 mmol) de *p*-fenilenodiamina e 0,718 g (1,7 mmol) de dibrometo de níquel (II) etilenoglicol-dimetil éter $NiBr_2$ (DME), 10 mL de acetronitrila e 40 mL de etanol foram adicionados em um Schlenk de 100 mL. Foi realizada a reação sob refluxo por 3 horas a 80 ºC. Posteriormente, o produto foi filtrado, lavado três vezes com 10 mL de hexano e seco sob vácuo até massa constante.

5.4 ETAPA 2: SÍNTESE DA SEGUNDA PARTE DO LIGANTE. REAÇÃO DE 3,5-DI-*TERC*-BUTILSALICILALDEÍDO COM O COMPLEXO BIS(4-AMINOFENILIMINO)ACENAFTENO DIBROMETO DE NÍQUEL (II) (N1C2)

N1C2 foi sintetizado baseado em procedimento publicado na literatura (Figura 16) (KAYA *et al*, 2001; CHAUDHURI *et al*., 2013).

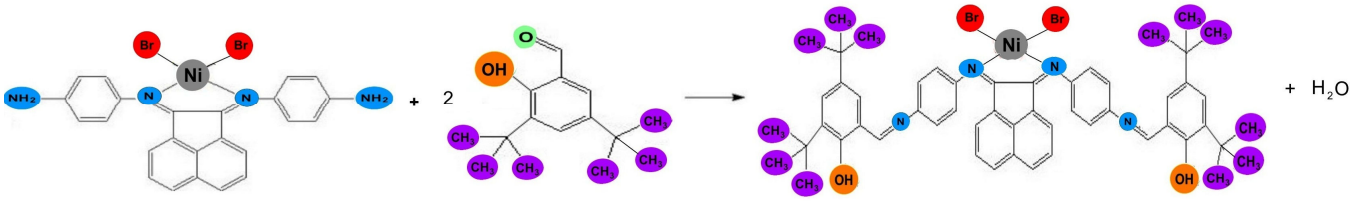

Figura 16: Reação entre o 3,5-di-*terc*-butilsalicilaldeído e complexo de brometo de níquel (II)

Uma quantidade de 0,274 g (1,2 mmol) de 3,5-di-*terc*-butilsalicilaldeído, 0,350 g (0,6 mmol) bis(4-aminofenilimino)acenafteno brometo de níquel (II) e 10 mL de acetonitrila, 10 mL diclorometano, 30 mL de etanol foram adicionados em um Schlenk de 100 mL. A reação foi mantida sob refluxo por 3 horas a 80 ºC. Posteriormente, o produto foi filtrado. Após esta etapa, o produto foi lavado três vezes com 10 mL de hexano e seco sob vácuo.

5.5 ETAPA 3: SÍNTESE DO CATALISADOR HETEROTRINUCLEAR. COMPLEXAÇÃO DO $TiCl_4$ COM O BIS(4-AMINOFENILIMINO-3,5-DI-*TERC*-BUTILSALICILALDENO)ACENAFTENO DIBROMETO DE NÍQUEL (II) (C1)

O complexo C1 foi sintetizado baseado em procedimento publicado na literatura (Figura 17) (SUN *et al*., 2007; KAIVALCHATCHAWAL *et al*., 2011).

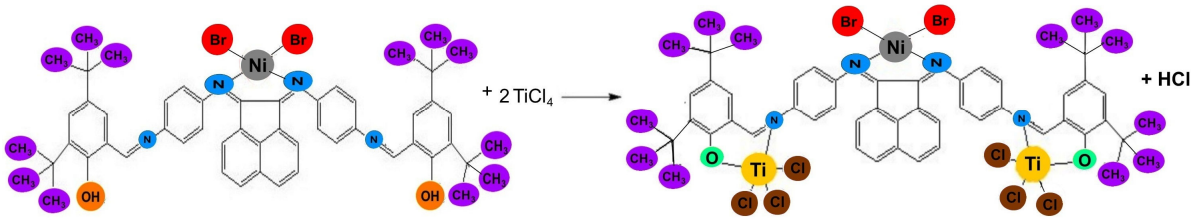

Figura 17: Reação entre TiCl4 e bis(4-aminofenilimino)acenafteno-3,5-di-*terc*-butilsalicilideno brometo de níquel (II)

Uma quantidade de 0,114 g (0,12 mmol) de bis(4-aminofenilimino-3,5-di-*terc*-butilsalicilideno)acenafteno brometo de níquel (II) foi adicionada em um Schlenk de 100 mL contendo 30 mL de THF. Essa solução foi homogeneizada a temperatura ambiente por 20 minutos. Essa solução foi transferida gota-a-gota para outro Schlenk contendo uma solução de 0,54 mL (0,236 mmol) de $TiCl_4$ em 30 mL de THF.

Após 2 horas de reação a temperatura ambiente e sob agitação, a solução foi filtrada e o sólido resultante foi lavado três vezes com 10 mL hexano e seco sob vácuo.

5.6 DESCRIÇÃO DOS MÉTODOS ANALÍTICOS

Os métodos analíticos foram descritos conforme a rota experimental.

5.6.1 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (FTIR)

Os espectros dos complexos foram obtidos no espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier de marca PerkinElmer Spectrum Version 10.4.2. As análises foram realizadas na região de média frequência (4000 a 600 cm^{-1}) por reflectância total atenuada (ATR) e baixa frequência (600-50 cm^{-1}\Nujol-PE).

5.6.2 Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta/visível (UV-Vis)

Os espectros eletrônicos na região do UV-Vis quantitativo dos materiais híbridos foram registrados por refletância difusa na região entre 200 e 900 nm, a 25 ºC com concentração da amostra 10^{-4} M, previamente diluído em tolueno/dimetilformamida. Empregou-se porta-amostra retangular com janela de quartzo.

5.6.3 Cálculos teóricos via método DFT (*Density Functional Theory*)

Cálculos teóricos via método da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) foram realizados para otimização das estruturas dos complexos. Nível de cálculo: B3LYP/LACVP** (usa potencial efetivo de caroço no Ni e base 6-31G**). A otimização de geometria foi realizada sem qualquer restrição geométrica ou de simetria. Frequências vibracionais foram calculadas para verificar a identidade das estruturas como mínimos na superfície de energia potencial (SHOLL; STECKEL, 2009).

5.7 POLIMERIZAÇÃO HOMOGÊNEA

Nesta Tese, o desempenho do catalisador heterotrinuclear homogêneo sintetizado foi avaliado nas polimerizações de etileno empregando autoclave de vidro da Büchi glassuster (Figura 18). Para comparação, também foi avaliado o desempenho do catalisador monometálico à base de níquel o qual foram feitos em triplicata. O erro observado para os rendimentos ficou abaixo de 15%.

Primeiramente, o tolueno recém-destilado foi adicionado ao reator inertizado, seguido da solução de MAO e ligou-se a agitação. Em seguida injetou-se o catalisador e por último o monômero, purgando o nitrogênio e fixando a pressão em 4 bar.

As condições de polimerização que foram mantidas constantes foram: quantidade de catalisador Cat= 0,02 mmol; 100 ml de solvente (tolueno); pressão de etileno= 4 bar; tempo de polimerização= 1 hora.

Foram variadas a razão molar Al/Metal= 125 e 250 e temperaturas de polimerização= 25, 50 e 70 ºC.

Figura 18: Sistema de polimerização do Laboratório de Catálise para Polimerização do IMA/UFRJ

Ao final das polimerizações, o conteúdo do reator era vertido em Becker contendo etanol/HCl (5%), deixando agitar por 12 horas. O polímero era lavado com etanol, filtrado e seco até massa constante.

5.8 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

A caracterização dos polímeros é uma etapa fundamental para traçar um perfil do comportamento do sistema catalítico heterotrinuclear desenvolvido e avaliar se houve efeito cooperativo a partir das propriedades dos produtos obtidos.

5.8.1 Difratometria de raios X (XRD)

A técnica de difração de raios X é a mais indicada para a determinação das fases cristalinas de diversos materiais. O aparelho utilizado será o difratômetro de raios X marca Rigaku – modelo Miniflex, trabalhando com uma diferença de potencial no tubo de 30 kV e corrente elétrica de 15 mA. A varredura foi realizada na faixa de 2θ de 2º a 40º, com velocidade do goniômetro de 0,05°/min. A radiação utilizada foi a de $Cu_{K\alpha}$ de comprimento de onda λ= 1,5418 Å. O polietileno possui duas difrações típicas. Os picos em 2θ de 21,3° e 23,7° foram designados como

(110) e (200) para estruturas equivalentes aos planos cristalográficos da cela unitária ortorrômbica do polietileno (CHRISSOPOULOU et al., 2005).

O grau de cristalinidade da amostra foi obtido através das áreas dos picos cristalinos e do halo amorfo utilizando a Equação 1 (PATNAIK, 2006).

$$\% X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \times 100 \qquad \text{Eq. 1}$$

Onde: A_c: Área sobre o pico cristalino

A_a: Área sobre o halo amorfo

Para caracterizar o tamanho médio do cristalito (L) na direção perpendicular ao plano da rede cristalina foi usada a equação de Scherrer; Equação 2 (MONSHI *et al.*, 2012).

$$L = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \qquad \text{Eq. 2}$$

β= é a largura máxima a meia alturado pico de difração; K= constante do latice do cristal, ~0,9; λ = 0,154 nm, comprimento de onda do feixe de radiação monocromática de CuKα; θ= ângulo de Bragg; L= Tamanho médio do cristalito.

A distância entre os planos de difração (d) foi obtida pela equação de Bragg (IWASHITA *et al.*, 2004):

$$2 d \operatorname{sen} \theta = n \lambda \qquad \text{Eq. 3}$$

Onde n= ordem de difração (número inteiro), (d) é à distância interplanar, λ= comprimento de onda de raios X, θ= ângulo de Bragg.

As amostras estavam na forma de pó e foram colocadas no porta-amostra, sendo analisadas diretamente no equipamento.

5.8.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) fornece informações quanto à transição térmica dos materiais. As amostras (de 10 a 15 mg) foram aquecidas de 25 a 700 °C

usando atmosfera inerte de N_2. Foram determinadas as temperaturas de início de degradação (T_{onset}) e de máxima taxa de degradação (T_{max}), bem como o resíduo a 700 °C.

5.8.3 Calorimetria de varredura diferencial (DSC)

Outra técnica que avalia propriedades térmicas, e que também foi empregada na caracterização do polietileno produzido foi a análise de DSC. Foi utilizada para determinação da temperatura de fusão (T_m) e temperatura de cristalização (T_c) do polímero.

As condições de análise foram as seguintes: as amostras em pó (4 mg), foram aquecidas e resfriadas em diferentes taxas, 5, 10 e 20 ºC/min. O procedimento consistiu na realização de três corridas na amostra: primeiro aquecimento de 20 até 180ºC. As amostras foram mantidas a 180 ºC por 5 minutos para eliminar a história térmica, e então, as amostras foram resfriadas em diferentes taxas, 5, 10, 20 ºC/min. E por último, foram aquecidas novamente nas mesmas taxas supracitadas.

No segundo aquecimento foi registrada a temperatura de fusão (T_m) do material. O grau de cristalinidade (X_c) do polímero está relacionado à entalpia de fusão da amostra. A partir do valor de entalpia de fusão (ΔH_m) determinado por DSC, a cristalinidade da amostra foi obtida empregando a Equação 4 (ROCHA, 2013).

$$X_c = (\Delta H_m^a / \Delta H_m^{100}) \times 100 \qquad \text{Eq. 4}$$

Onde:

X_c: grau de cristalinidade (%);

ΔH_m^a: calor de fusão da amostra ($J.g^{-1}$);

ΔH_m^{100}: calor de fusão do polietileno 100% cristalino.

Foi utilizado o valor de 293 $J.g^{-1}$ como a entalpia de fusão do polietileno 100% cristalino.

5.8.4 Ressonância magnética nuclear de ^{13}C

A ressonância magnética nuclear (NMR) de ^{13}C em solução foi empregada no estudo da microestrutura dos materiais poliméricos. Através desta técnica é possível observar o tipo, a distribuição e a quantidade de ramificações incorporadas

na cadeia principal de uma poliolefina (número de ramificações por 1000 átomos de carbonos (CH_3/1000C). Foram adicionados 80 mg de polímero em 2 mL de tricloroetileno. Em seguida, adicionou-se 1 mL de benzeno deuterado. As condições de operação foram: temperatura de 120 ºC, operando a 75 MHz, ângulo de pulso de 90º, tempo de aquisição 1,5 segundos, intervalo de pulsos 10 segundos.

Os assinalamentos de cada deslocamento químico que são característicos dos tipos de ramificações no polietileno, ocorrem em 20,15 ($1B_1$), 11,32 ($1B_2$), 14,75 ($1B_3$), 23,42 ($2B_4$), 22,92 ($2B_5$) e 31,77 ($3B_n$) ppm, e são baseados nos cálculos de deslocamento químico de acordo com o método de Lindeman e Adams (1971) e no trabalho de Galland e colaboradores (1999). A Equação 5 usada para calcular o número de ramificações na cadeia polimérica por mil átomos de carbono (SCB/1000 C) é apresentada abaixo (USAMI; TAKAYAMA, 1984).

$$N(\text{total de ramificações}/1000\ C) = \frac{1000(I_{Me}/0{,}90 + I_{Et}/0{,}84 + I_{Pr}/0{,}83 + I_{Bu}/0{,}90 + I_{Pe}/0/90 + I_{Lg}/0{,}8)}{I_{\text{cadeia principal}} + 5{,}5(I_{Et}/0{,}84) + I_{Pr}/0{,}83 + 8{,}0(I_{Bu}/0{,}90 + I_{Pe}/0/90 + I_{Lg}/0{,}8)} \quad \text{Eq. 5}$$

Me:Et:Pr:Bu:Pe:Lg (ramificações Me=metila, Et=etila, Pr=propila, Bu=butila, Pe=pentila e Lg, que corresponde a ramificações acima de 6 carbonos) = $(I_{Me}/0{,}90):(I_{Et}/0{,}84):(I_{Pr}/0{,}83):(I_{Bu}/0{,}90):(I_{Pe}/0{,}90):(I_{Lg}/0{,}80)$. I_{Me}, I_{Et}, I_{Pr}, I_{Bu}, I_{Pe}, I_{Lg}, são as integrais dos picos de ^{13}C-NMR para $1B_1$, $1B_2$, $1B_3$, $2B_4$, $2B_5$ e $3B_n$, respectivamente.

O percentual de cada ramificação foi calculado através da divisão do valor individual de cada tipo de ramificação pelo valor total de todos os tipos de ramificações presentes, multiplicado por 100.

5.8.5 Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

As insaturações no final da cadeia polimérica são resultados das reações de transferência de cadeia através do mecanismo de terminação por *β*-eliminação (eliminação do hidrogênio H*β*). Esses grupamentos de final de cadeia, em especial o grupo vinil, foi utilizado para estimar a massa molar numérica média (M_n) do PE obtido por meio da deformação angular grupo ($H_2C{=}C-$) em 908 cm^{-1}. Para essas amostras foram calculadas as áreas da banda do grupo vinil resultando em uma

área total e esta foi relacionada à espessura dos filmes preparados da mistura das três bateladas através da Equação 6:

$$Y = 25{,}431\ x \qquad \text{Eq. 6}$$

Onde Y = Área total da banda do grupo terminal (908 cm^{-1})/b

b = espessura do filme para análise no FTIR; $x = 10^5/M_n$

5.8.6 Ressonância magnética nuclear de ^1H

As medidas dos tempos de relaxação longitudinal para os núcleos foram obtidas através da técnica de inversão-recuperação. Esta técnicà baseia-se na movimentação do vetor magnetização resultante, quando este é completamente invertido por meio de um pulso de 180°. Após um tempo de espera, necessário para que a magnetização retorne ao estado de equilíbrio, é aplicado um pulso de 90°, antecedendo a etapa de aquisição do sinal de NMR. Este alinhamento, conhecido como polarização, não é instantâneo e foi calibrado automaticamente em um intervalo de 4 até 4,3 segundos.

As condições de análise foram: Frequência do ^1H de 23 MHz e velocidade de rotação de 6 kHz a temperatura de 27 °C. Foi obtido um número de 40 pontos e a análise foi realizada em duplicata. O tempo de análise foi de 1-10.000 ms. O intervalo entre cada tempo de espera foi de 5 segundos e foram realizadas quatro repetições.

Foram utilizadas as sequências de pulsos MSE-FID e Inversão-Recuperação. A primeira, para conhecimento das frações percentuais das regiões rígida, intermediária e móvel do material, além do tempo de relaxação transversal ($T_{2*}H$) de cada uma delas. A segunda para a determinação do tempo de relaxação longitudinal e determinação aproximada da escala dimensional máxima onde ocorre o processo de difusão de spins.

O *Magic Sandwich Echo* (MSE) é uma sequência de pulsos designada para refocar três ou mais spins que apresentem forte acoplamento dipolar, perfazendo todo o sinal de decaimento e sem interferência do tempo morto do equipamento. Basicamente consiste em um pulso de 90^o seguido por um período de evolução *t*, que neste caso foi de 27 μs ($2\tau_{p90} + 3\phi$). A parte central da sequência é formada por um padrão simétrico de pulsos de 90°, totalizando 8 pulsos. Após esta etapa, mais

um pulso de 90° é aplicado e aguarda-se o mesmo tempo de evolução do início da sequência antes da aquisição do sinal (FID).

O sinal obtido é composto de 3 regiões distintas. A primeira é relacionada aos núcleos de ^{1}H de alta rigidez e obedece a função de *Abragamian*. A segunda é regida pelos hidrogênios de mobilidade intermediária e é ajustada por uma função Gaussiana. Finalmente, os ^{1}H de maior mobilidade que exibem valores de T_2H mais elevados e apresentam um decaimento de comportamento exponencial (GAO *et al*., 2014).

Desta forma, a função de ajuste para os sinais de MSE-FID utilizada foi a Equação 7:

$$A(t) = A_0^{rig} \exp\left[-\left(\frac{-t}{T_2^{rig}}\right)^2\right] \cdot \left(\frac{\sin(at)}{at}\right) + A_0^{int} \exp\left[-\left(\frac{-t}{T_2^{int}}\right)^2\right] + A_0^{mov} \exp\left[-\left(\frac{-t}{T_2^{mov}}\right)\right] + k \quad \text{Eq. 7}$$

Onde ***A*** é a amplitude (ou percentual) de cada uma das frações em estudo, T_2 é o tempo de relaxação transversal de cada uma dessas frações, ***a*** é um parâmetro de ajuste específico para regiões rígidas com base no segundo e quarto momentos de Van Vleck e ***K*** é *offset* do equipamento ou linha base do sinal de relaxação.

A fração de cada domínio é calculada segundo a relação na Equação 8:

$$X\% = \frac{A^x}{[(A]^{rig} + A^{int} + A^{mov})} \cdot 100 \quad \text{Eq. 8}$$

X = *rígido, intermediário ou móvel.*

A sequência de pulso de inversão-recuperação foi empregada para a obtenção dos tempos de relaxação longitudinais (T_1H) das amostras. A partir das curvas de relaxação foram encontrados os valores de T_1H de acordo com a função na Equação 9:

$$M_z(t) = \sum_n M_n \left[1 - 2 \cdot \exp\left(\frac{-t}{T_{1_n}}\right)\right] \quad \text{Eq. 9}$$

Onde **M** é magnetização inicial de cada exponencial (domínio), ***n***=1 (dois domínios encontrados), T_1 é o tempo de relaxação longitudinal. O ajuste com 1 exponencial foi o que remeteu aos menores valores de qui-quadrado (χ^2) para todos os sistemas.

Uma vez que o processo de relaxação longitudinal em sistemas poliméricos é governado preferencialmente por processos de difusão de spins em domínios acoplados, é possível traçar uma estimativa do caminho em nanômetros percorrido pela magnetização durante a relaxação dos spins através da Equação 10:

$$r = \sqrt{2nDt} \qquad \text{Eq. 10}$$

Onde ***n*** é um fator relacionado às dimensões do domínio. Neste caso foi utilizado n=3. Para o coeficiente de autodifusão ***D*** utilizou-se o valor do polietileno de 0,83 nm^2 ms^{-1} e o tempo de relaxação longitudinal de cada amostra para ***t*** (PARKINSON *et al*., 2014).

As amostras foram analisadas em um tubo de 18 mm na forma de pó.

5.8.7 Analisador termo dinâmico-mecânico (DMTA)

Esta análise foi utilizada para avaliar as propriedades mecânicas dos polímeros, tais como: relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e as deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares. Dessa forma, foram analisados os valores das temperaturas de transição α, β e γ e os módulos de armazenamento (E') e de perda (E'') em função da temperatura.

As análises dinâmico-mecânicas são muito sensíveis aos movimentos que ocorrem em nível molecular. Elas são capazes de detectar movimentos significativos como a T_g, que foi determinada pelo pico máximo do módulo de perda (E'') na transição de menor temperatura ($T\gamma$). Por outro lado, o módulo de armazenamento (E') indica a rigidez do material. Através dos valores de tan δ é possível visualizar o amortecimento mecânico do material pela razão entre o módulo de perda (contribuição viscosa) e o módulo de armazenamento (contribuição elástica).

Ainda há uma relação entre o módulo de armazenamento e a viscosidade complexa. Esta razão indica quanto o material com comportamento viscoelástico

está distante do comportamento puramente elástico. Os materiais com alto amortecimento são capazes de dissipar mais energia do que aquela usada para provocar a deformação (YANG *et al*., 2007).

Sendo assim, as análises foram conduzidas no modo de tração, sob atmosfera de nitrogênio, em um intervalo de temperatura entre –140ºC e 120ºC com taxa de aquecimento de 3ºC/min em freqüência fixada a 1Hz e com amplitude de oscilação de 0,2 mm. Os corpos de prova com dimensão de 13x4x0,5 mm foram moldados em prensas hidráulica 220 ºC por 10 minutos a 10000 psi, sendo condicionados a 40 ºC por 48 horas.

Foram utilizadas onze faixas de frequências (1; 1,6; 2,5; 3; 6,3; 10; 15,8; 25; 39,8; 63; 100 Hz) para avaliar o efeito da frequência na propriedade dinâmica dos polímeros, onde a ordem foi determinada pelo programa TA Instruments Thermal Analysis®. Para cada faixa de frequência foi realizada uma varredura de temperatura de 25 a 100 ºC.

5.8.8 Estudo Reológico

A reologia foi empregada para se estudar o comportamento viscoelástico do material polimérico obtido. Durante os processos convencionais de transformação, os polímeros fundidos foram submetidos a vários tipos de deformação. Em cada tipo de deformação, a resistência ao escoamento, ou viscosidade, será diferente e pode provocar o aparecimento de tensões internas e defeitos no material moldado, que influenciam diretamente na morfologia e propriedades finais do artefato.

Daí a importância do conhecimento do comportamento reológico desses materiais. As análises foram realizadas em um reômetro com geometria placa-placa no modo oscilatório. As amostras foram analisadas na forma de filmes. As condições de operação foram de 210 ºC, sob atmosfera inerte, empregando-se faixa angular de frequência de 0,06 até 596,9 rad/s, tensão de cisalhamento de 3 Pa. A geometria utilizada foi de placas paralelas, sendo o diâmetro das placas de 25 mm, e distância entre elas de 500 μm.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente serão discutidos os resultados relativos à síntese e caracterização dos pré-catalisadores obtidos e, em seguida, as avaliações dos desempenhos dos sistemas catalíticos nas polimerizações de etileno em diferentes valores de temperatura.

6.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS

O complexo N1C1 foi sintetizado com bons rendimentos fazendo-se uso da técnica *one-pot reaction*, técnica esta aplicável quando se tem o centro de Ni(II) como precursor metálico e também conhecido na literatura científica como reação *Template*.

Esta técnica forneceu o complexo N1C1 a partir de uma única etapa de reação em que os reagentes orgânicos para a síntese do ligante (α-dicetona e a di-anilina) foram colocados para reagir na presença do precursor metálico de Ni(II) no meio de reação, gerando uma esfera de coordenação composta por dois íons brometos e dois grupamentos imínicos ligados ao centro de Ni(II), ou seja, um complexo de Ni(II) tetracoordenado.

A presença do precursor metálico de $NiBr_2$ faz com que a reação de formação dos grupos imínicos se processe de forma mais rápida, visto que este precursor se coordena aos átomos de oxigênio da α-dicetona aumentando assim a carga negativa parcial nos átomos de carbono das cabonilas; isto promove um ataque nucleofílico mais efetivo dos grupamentos $–NH_2$ das di-anilinas a estes átomos de carbono da α-dicetona durante o processo de condensação para formação dos grupos imínicos no complexo; tem-se como sub-produto de reação dois equivalentes de H_2O para cada equivalente de complexo formado.

Já o complexo N1C2 foi sintetizado a partir da reação do complexo N1C1 com 2 equivalentes do derivado do salicilaldeído numa reação orgânica clássica de condensação para obtenção dos grupos imínicos, dessa vez sem a presença de nenhum precursor metálico no meio de reação.

Ao se realizar esta condensação, criou-se na estrutura da molécula de N1C2 dois novos sítios de coordenação (via grupamentos fenólicos e imínicos) aptos a se coordenarem aos centros de titânio(IV). A partir da molécula de N1C2, procedeu-se

a uma reação clássica de coordenação em que os precursores de Ti(IV) ($TiCl_4$) se coordenam aos grupos fenólicos e imínicos formados na etapa anterior, gerando desta forma o complexo C1.

Durante esta última reação de coordenação dos centros de titânio(IV) não houve necessidade de uso de nenhumà base para abstração dos prótons do grupamento fenólico nos anéis aromáticos, visto que a coordenação de $TiCl_4$ a grupos fenólicos é favorecida termodinamicamente com a consequente formação de HCl como sub-produto de reação, criando uma esfera de coordenação para cada centro de titânio(IV) composta por três íons cloretos, um grupo fenolato e um grupo imínico, ou seja, um complexo de titânio(IV) pentacoordenado.

A Tabela 1 apresenta os resultados relativos à síntese dos ligantes e complexos do presente trabalho.

Tabela 1: Resultados sobre a síntese dos pré-catalisadores

Complexo	Rendimento (g)	Rendimento (%)	Cor
N1C1	1,4	84	Púrpura
N1C2	0,3	49	Púrpura
C1	0,4	20	Marrom

Foi observado redução dos rendimentos de acordo com a evolução da síntese dos complexos, o qual a partir do complexo N1C2 o processo de purificação foi realizado dentro de área inerte dificultando o manuseio. Foi caracterizado menor rendimento para o complexo C1.

6.1.1 Espectroscopia no infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Nos complexos que utilizam níquel(II) como centro metálico, o mesmo assume uma geometria quadrática plana na esfera de coordenação, correspondente a uma hibridação sp^2d com todos os elétrons emparelhados, segundo a Teoria de Ligação de Valência. Assim, estes compostos seriam em tese diamagnéticos, o que permitiria suas análises por ^{1}H-NMR. Porém, como confirmado pelos cálculos teóricos via método *Density Functional Theory* (DFT) que serão discutidos mais adiante, observa-se uma distorção da geometria quadrática plana, o que levaria o

complexo a apresentar um caráter paramagnético, dificultando a obtenção de espectros de ^{1}H-NMR.

De fato, não foi possível a obtenção de espectros de ressonância magnética nuclear dos complexos obtidos nesta Tese. Dessa forma, as estruturas dos pré-catalisadores foram caracterizadas através das análises de espectroscopia de FTIR e de UV-Vis e as estruturas dos complexos N1C1 e N1C2 foram otimizadas por cálculos teóricos via método DFT.

As Figuras 19-23 apresentam os espectros dos catalisadores com as principais atribuições de sinais das bandas dos complexos.

A análise do espectro de FTIR em alta e média frequência do complexo N1C1 evidenciou o sucesso da síntese via *One-Pot Reaction*. No espectro do complexo N1C1 (Figura 19) não foi observada a banda de absorção em 1720 cm^{-1} característica do estiramento dos grupos cetônicos (C=O) presentes no reagente de partida (acenaftenoquinona). Ao invés disso, foi possível observar uma vibração em 1605 cm^{-1} referente ao estiramento da nova ligação C=N imínica formada.

Esta vibração é característica de estiramento do grupo imínico já coordenado a um centro metálico, pois se o cátion de Ni(II) não estivesse coordenado aos grupos imínicos era de se esperar que tais vibrações ocorressem em torno de 1620 cm^{-1}; logo estas vibrações já aparecem deslocadas para regiões de menor frequência, evidenciando assim a coordenação do cátion de níquel(II) aos grupos imínicos.

Também foram observadas vibrações relacionadas às deformações axiais dos grupos N-H em 2942 e 2884 cm^{-1} (HELLDÖRFER *et al*., 2003), vibrações estas que servirão como sondas espectroscópicas para análise do espectro do complexo N1C2, haja vista que estas vibrações não estariam mais presentes no espectro em alta frequência do complexo N1C2 em função da formação de novos grupos imínicos C=N.

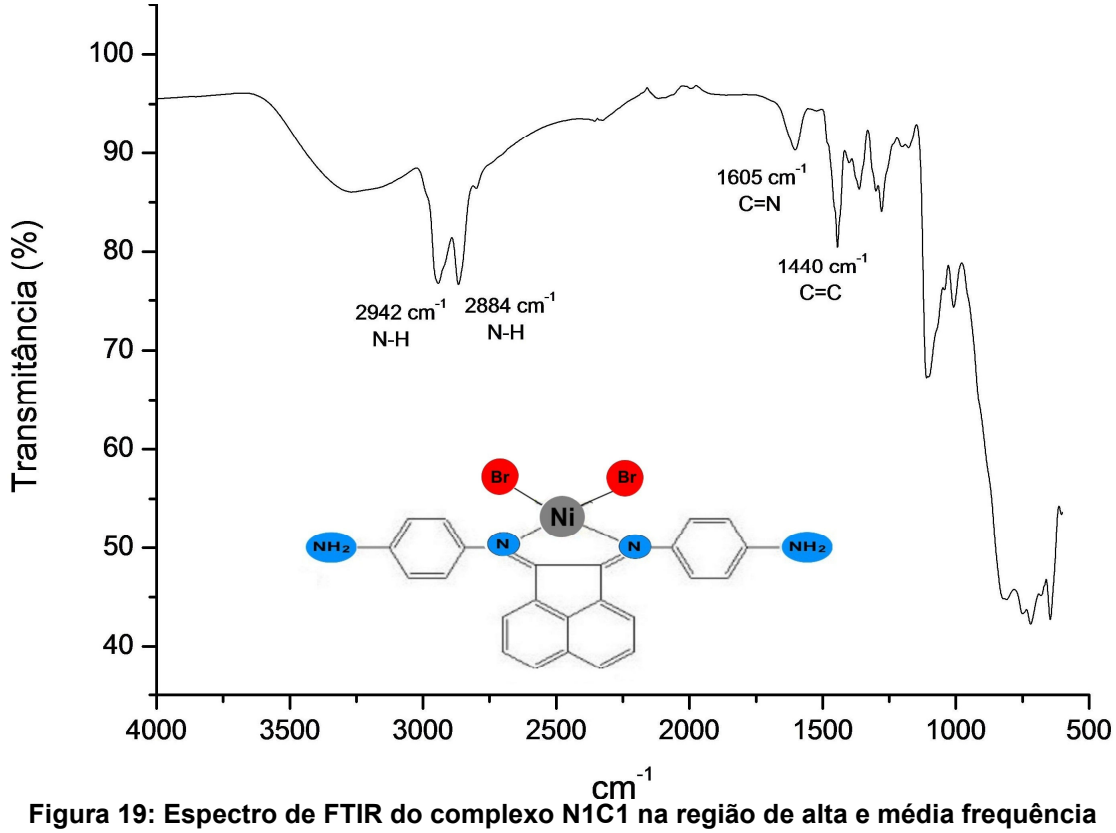

Figura 19: Espectro de FTIR do complexo N1C1 na região de alta e média frequência

Seguindo a marcha de síntese dos complexos, a Figura 20 exibe as absorções referentes ao complexo N1C2. As vibrações da ligação N-H das aminas aromáticas, antes observadas no espectro do complexo N1C1, desapareceram no espectro do complexo N1C2 devido à reação de condensação com o grupo aldeído do reagente 3,5-di-*terc*-butil-salicilaldeído, evidenciando o sucesso desta síntese.

Além disso, foi observado em 1655 cm^{-1} o aparecimento da vibração relacionada ao estiramento do novo grupo imínico formado (C=N) ainda não coordenado; a vibração das ligações imínicas coordenadas ao centro de níquel(II) aparecem em 1605 cm^{-1}, tal como observada no espectro de N1C1.

Outra vibração que evidência o sucesso da síntese de N1C2 é referente à vibração do grupo C-H em 2960 cm^{-1} relacionada às deformações axiais do grupo *terc*-butil recém incorporado à estrutura. Outra importante vibração localizada no espectro do complexo N1C2 é referente ao grupo O-H localizada em 3240 cm^{-1} e classicamente associada à deformação axial do grupo fenólico (KAIVALCHATCHAWAL *et al*., 2011).

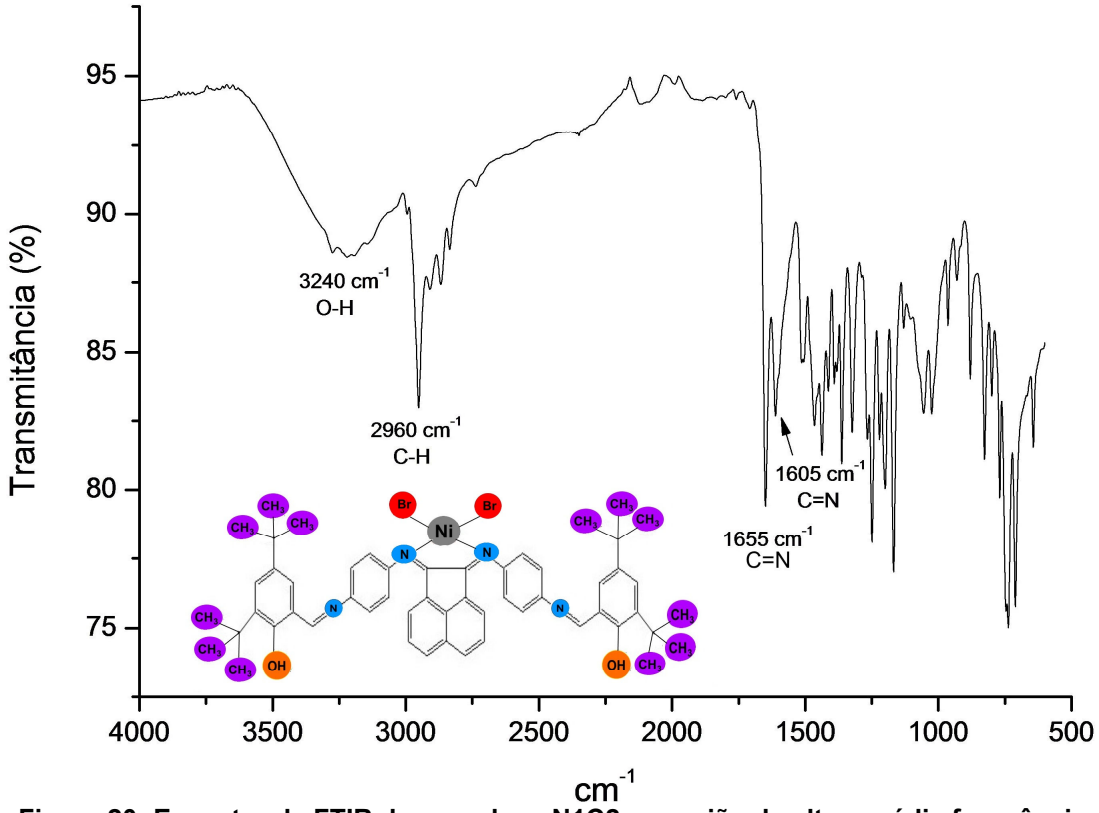

Figura 20: Espectro de FTIR do complexo N1C2 na região de alta e média frequência

A Figura 21 relativa ao espectro do complexo N1C2 entre média e baixa frequência (700-50 cm^{-1}\Nujol-PE) exibiu duas bandas de absorção de média intensidade em 535 e 235 cm^{-1} que podem ser atribuídas às vibrações das ligações Ni-N e Ni-Br, respectivamente (GROVE *et al*., 1984). Vale recordar que na espectroscopia em baixa frequência no infravermelho são observadas as vibrações referentes às ligações presentes na esfera de coordenação do complexo, e os dados obtidos nesta faixa de espectro corroboram o sucesso da síntese do complexo N1C2.

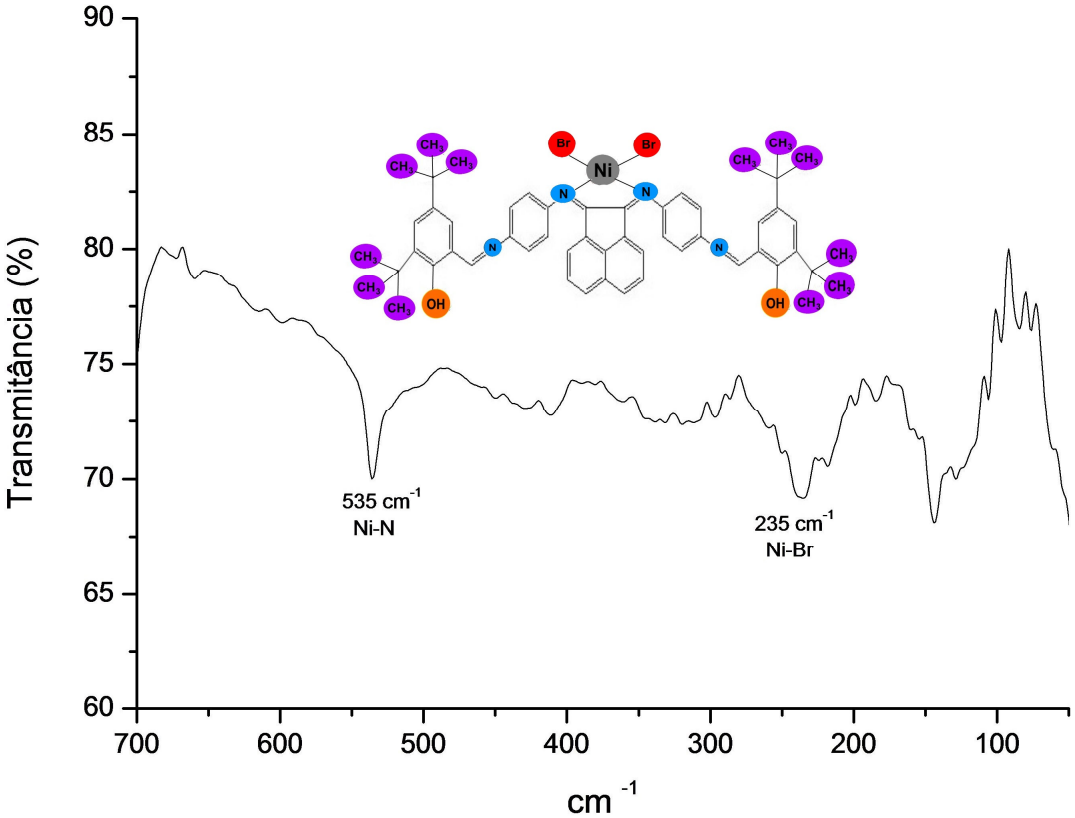

Figura 21: Espectro de FTIR do complexo N1C2 com vibrações na região de baixa frequência

No espectro em alta e média frequência do complexo C1 apresentado na Figura 22, foi possível observar duas significantes mudanças em comparação ao complexo N1C2 que evidenciam o sucesso da síntese do complexo C1.

Uma das mudanças está relacionada à energia das vibrações dos grupos C=N em 1655 cm^{-1} no espectro de N1C2 que se encontram deslocadas para regiões de menor energia visualizadas pela presença de uma banda larga em 1580 cm^{-1} no espectro do complexo C1. Esta mudança se dá devido à coordenação dos grupos imínicos livres em N1C2 aos centros de titânio(IV), evidenciando o sucesso da síntese.

No espectro de C1 também é possível observar a banda de absorção em 1605 cm^{-1} correspondente à vibração dos grupos imínicos coordenados ao cátion de Ni(II). As ligações imínicas coordenadas aos centros de titânio(IV) encontram-se acopladas às vibrações C=C aromáticas, daí decorrendo a largura e a intensidade da banda encontrada em 1580 cm^{-1}. A outra mudança foi o desaparecimento da vibração do grupo fenólico O-H, confirmando a coordenação deste grupo aos centros de titânio(IV).

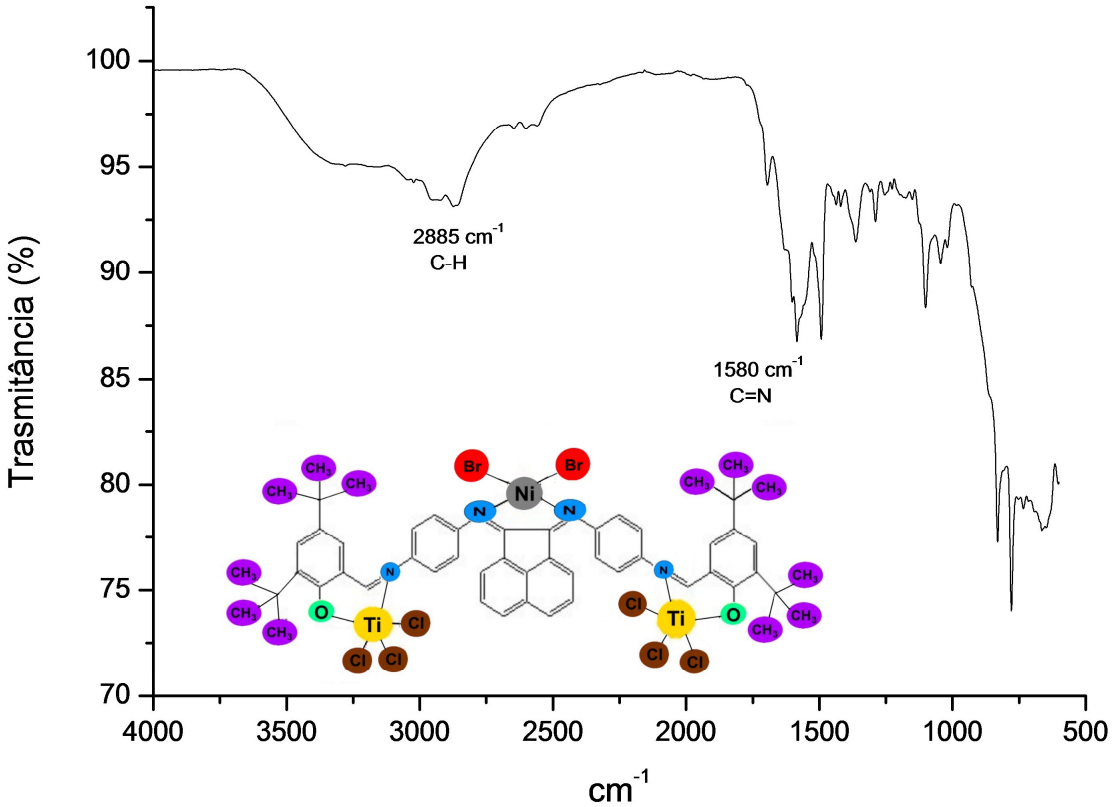

Figura 22: Espectro de FTIR do complexo C1 na região de média frequência

A Figura 23 mostra o espectro em baixa frequência do complexo C1 e exibe as vibrações relacionadas às absorções das ligações Ni-N e Ni-Br já observadas no espectro do complexo N1C2 (inalteradas como previsto), bem como as novas vibrações em 490, 350 e 310 cm^{-1} atribuídas às ligações Ti-N, Ti-O e Ti-Cl, respectivamente (SODHI *et al*., 1982).

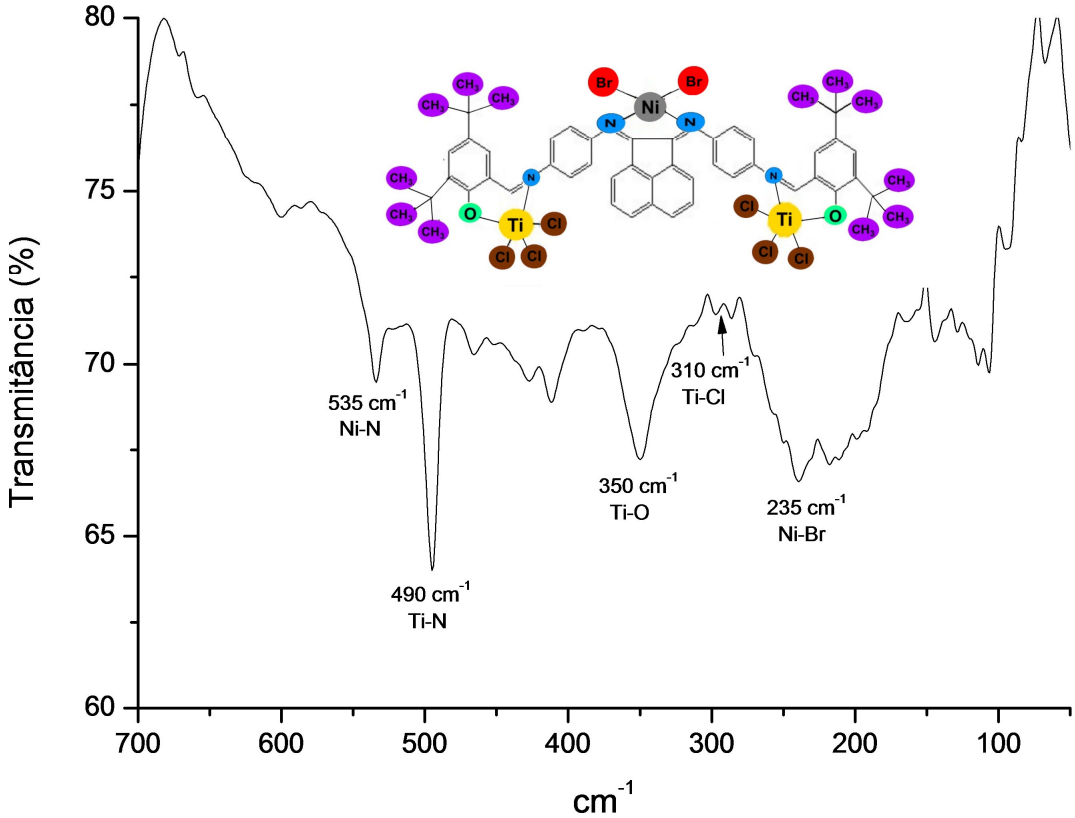

Figura 23: Espectro de FTIR do complexo C1 com vibrações na região de baixa frequência

6.1.2 Espectroscopia na Região do Ultravioleta/Visível (UV-Vis)

Os espectros de absorção no UV-Vis foram obtidos a partir dos complexos N1C2 e C1 na tentativa de comparar as transições eletrônicas entre o complexo que contém somente um centro metálico de níquel(II) (N1C2) e o complexo contendo dois centros metálicos de titânio(IV) e um de níquel(II) na mesma molécula.

Para o espectro do complexo N1C2 (Figura 24) foram observadas três bandas de absorção localizadas em 271, 328 e 381 nm, que podem ser atribuídas às transições eletrônicas *d-d* presentes no cátion de níquel(II) de configuração eletrônica d^8 que contém um orbital vazio de alta energia (PERUCH *et al.*, 1999). Assumindo-se uma geometria quadrática plana para a coordenação do centro metálico de Ni(II), o subnível d_x^2-y^2 encontra-se vazio e apresenta a maior energia entre os orbitais da camada d do metal, conforme previsto pela Teoria do Campo Cristalino (TCC).

Os cálculos teóricos via método DFT que serão discutidos mais adiante nesta Tese indicam que tal geometria encontra-se deformada, e a diferença de energia entre o orbital de maior energia ocupado (d_{xy}) e o orbital de maior energia

desocupado pode ter sido diminuída, o que explicaria a presença de três bandas que diferem entre si em termos de energia.

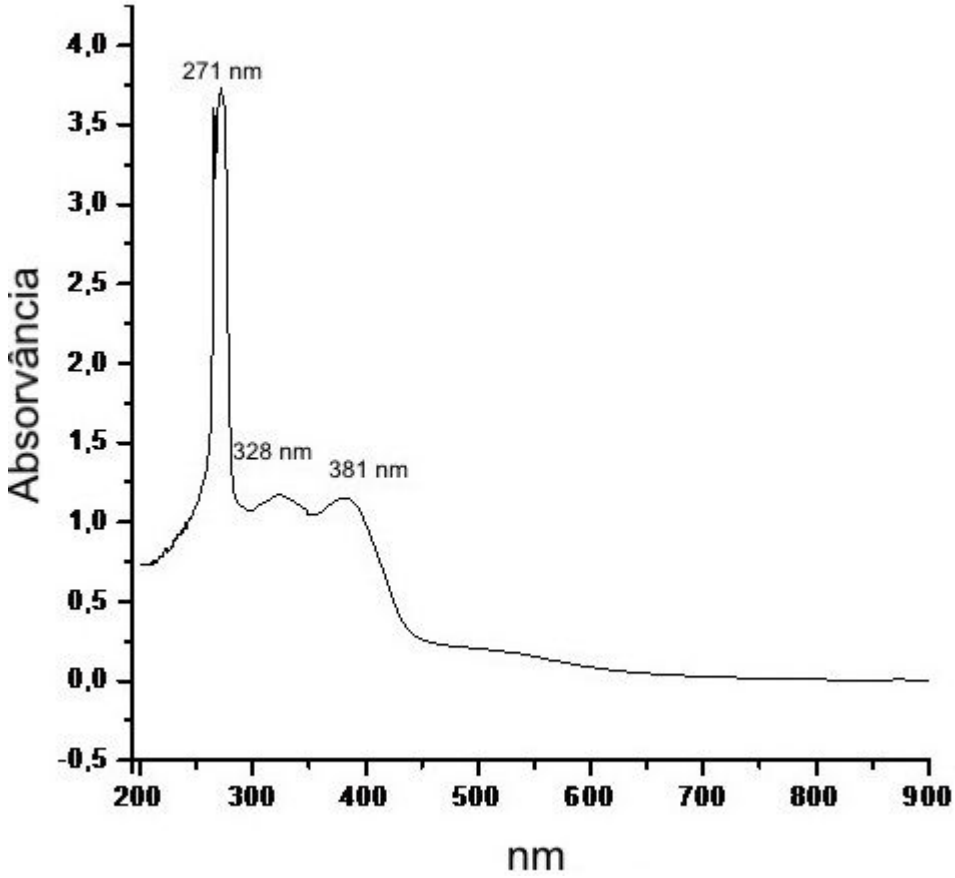

Figura 24: Espectro de UV-Vis do complexo N1C2

O espectro associado ao complexo C1 na Figura 25 exibe o mesmo padrão de absorção observado para o complexo N1C2. Uma banda localizada em 273 nm e uma ampla banda entre 328 e 381 nm, podem também ser atribuídas às transições eletrônicas *d-d* no centro metálico de Ni(II), tal como discutido para o complexo N1C2.

De fato, os cálculos teóricos via método DFT evidenciam que a geometria de coordenação em torno do centro de níquel(II) possa ter permanecido a mesma, ou seja, quadrática plana distorcida. A principal diferença entre os complexos N1C2 e o complexo C1 reside na presença de dois núcleos de titânio(IV) coordenados aos fragmentos fenóxi-imínicos do ligante. Porém, em termos de transições eletrônicas, é de se esperar que os centros metálicos de titânio(IV), com subnível d^0, não apresentem elétrons disponíveis para transições eletrônicas do tipo *d-d*.

Devido à falta de elétrons no subnível *d* desses centros, poderia-se esperar um fenômeno de transferência de carga do ligante ao metal, porém não foram observadas bandas de absorção em regiões características para este fenômeno.

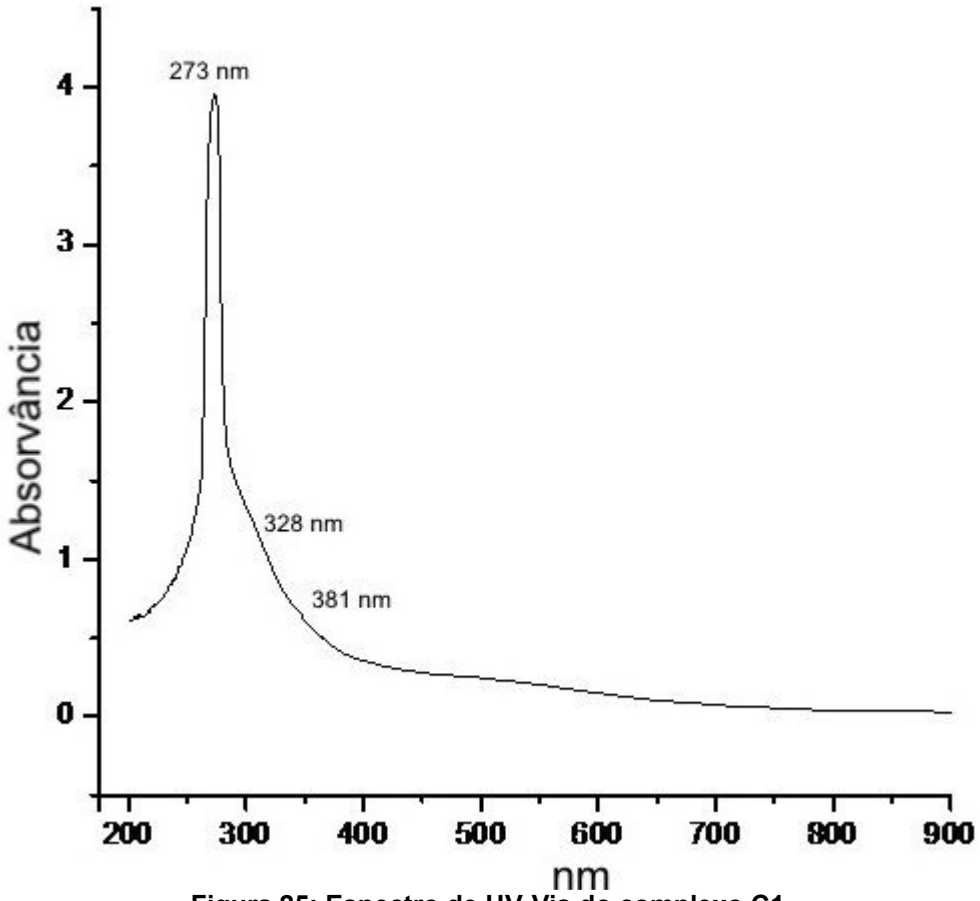

Figura 25: Espectro de UV-Vis do complexo C1

6.1.3 Análise estrutural dos complexos via método DFT

Na tentativa de se compreender melhor as estruturas dos complexos obtidos nesta Tese, foram realizados cálculos teóricos utilizando-se o método DFT. Dos 3 complexos abordados nesta Tese (N1C1, N1C2 e C1), foi possível obter a otimização das estruturas dos dois primeiros complexos, as quais são discutidas aqui. A Figura 26 apresenta a estrutura otimizada do complexo N1C1.

A estrutura otimizada está de acordo com os dados espectroscópicos obtidos experimentalmente e exibe um complexo de Ni(II) tetracoordenado em que o cátion metálico encontra-se ligado a dois grupamentos imínicos C=N (via átomos de nitrogênio) bem como a dois co-ligantes brometos.

A geometria de coordenação é quadrática plana, a mesma geometria requerida para complexos de Ni(II) quando aplicados na polimerização de olefinas, conforme os estudos de Brookhart já discutidos nesta Tese (ITTEL *et al*., 2000). A estrutura apresenta um ângulo de mordida (ângulo quelato) para o grupamento N1-Ni-N2 de 82,34^{o} com erro +/-(5), condizente com ângulos de mordida encontrados em estruturas de complexos de Ni(II) quadráticos planos com α-diiminas.

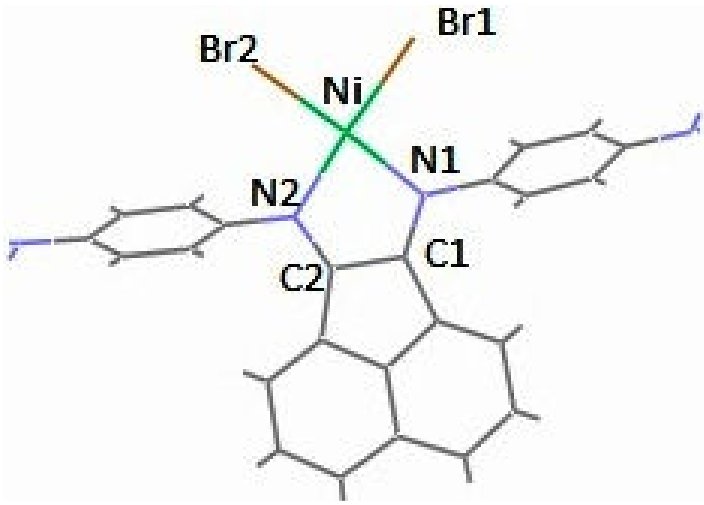

Figura 26: Estrutura otimizada do complexo N1C1 via método DFT

Os principais comprimentos de ligação referentes à esfera de coordenação também se encontram de acordo com os dados obtidos experimentalmente via difração de raios X em monocristal de estruturas encontradas na literatura; tais dados experimentais foram todos retirados da *International Table for Crystallography* (PRINCE, 2004).

A estrutura otimizada de N1C1 também é validada pela comparação entre os ângulos de ligação obtidos teoricamente com os ângulos de ligação obtidos experimentalmente presentes na *International Table for Crystallography*. Além do já citado ângulo de mordida N1-Ni-N2 de 82,34^{o}(5), os ângulos Br1-Ni-Br2 de 89,83^{o}(4), Br1-Ni-N1 de 93,90^{o}(3) e Br2-Ni-N2 de 94,04^{o}(2), evidenciam uma deformação da geometria quadrática plana, a qual se fosse perfeita (apenas na condição de todos os ligantes serem iguais), requereria que estes ângulos citados tivessem todos o valor de 90^{o} (SHOLL; STECKEL, 2009).

A Tabela 2 exibe os principais comprimentos de ligação observados na estrutura otimizada do complexo N1C1 comparados aos dados experimentais. Outro ângulo importante a ser citado é o ângulo de torsão formado pelos átomos N1-C1-

C2-N2 cujo valor de -0,90^{o}(1) evidencia a quase planaridade deste fragmento; isto também corrobora a distorção da geometria quadrática plana já citada. Os ângulos Br2-Ni-N1 de 174,16^{o}(2) e Br1-Ni-N2 de 176,07^{o}(3) também mostram a deformação da geometria quadrática plana, tendo em vista que, se fossem perfeitos, apresentariam valores iguais de 180^{o} (SHOLL; STECKEL, 2009).

Tabela 2: Principais comprimentos de ligação na estrutura de N1C1 e comprimentos de ligações encontrados na *International Table for Crystallography*

Ligação	Comprimentos teóricos (Å)	Comprimentos Experimentais (Å)
Ni-N1 e Ni-N2	2,023(4) e 2,023(1)	2,112(8)-1,921(7) (faixa)
C1=N1 e C2=N2 (Imínico)	1,298(1) e 1,297(2)	1,259(10)
$C_{(aromático)}$-$N_{(imina)}$	1,423(3)	1,421(4)
$C_{(aromático)}$-$N_{(amina)}$	1,391(2)	1,388(5)

Esta estrutura otimizada de N1C1 apresenta todas as características estruturais para o emprego deste complexo como pré-catalisador na polimerização de olefinas. De fato, o complexo N1C1 apresentou bons resultados de polimerização quando aplicado como catalisador na produção de polietileno, o que será discutido nesta Tese nas seções seguintes.

O complexo N1C2, complexo intermediário entre os complexos N1C1 e C1, também teve sua estrutura otimizada via método DFT. Tal complexo, obtido pela reação de condensação entre o derivado do salicilaldeído e o complexo N1C1, mostra a incorporação do derivado de saliciladeído na estrutura do complexo N1C1. A Figura 27 apresenta a estrutura otimizada de N1C2.

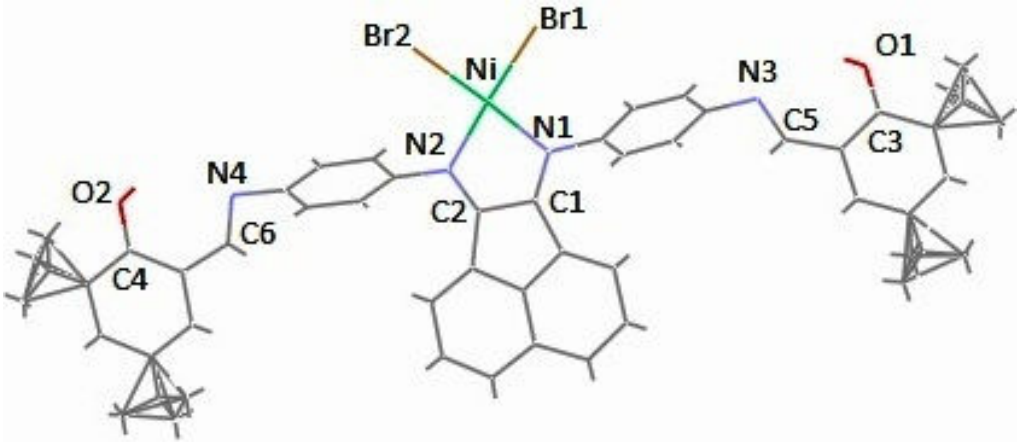

Figura 27: Estrutura otimizada do complexo N1C2 via método DFT

A estrutura otimizada está de acordo com os dados espectroscópicos obtidos experimentalmente e exibe um complexo de Ni(II) tetracoordenado em que o cátion metálico encontra-se ligado a dois grupamentos imínicos C=N (via átomos de nitrogênio) bem como a dois co-ligantes brometos, exatamente como observado para o complexo N1C1. Ou seja, este fragmento oriundo da estrutura do complexo N1C1 permaneceu idêntico após a otimização da estrutura de N1C2.

Isto pode ser confirmado pelos dados espectroscópicos obtidos por FTIR do complexo N1C2, os quais evidenciam a mesma absorção de energia no infravermelho para as ligações presentes na esfera de coordenação e para os grupamentos imínicos ligados ao centro metálico no espectro de N1C1.

Os comprimentos de ligação e ângulos de ligação deste fragmento da molécula também não se modificaram em relação ao mesmo fragmento da estrutura de N1C1. A Tabela 3 mostra os principais comprimentos de ligação presentes em N1C2 comparados aos dados experimentais presentes na *International Table for Crystallography* (PRINCE, 2004). Tais dados também mostram a pouca ou nenhuma variação destes parâmetros quando comparados com a Tabela 2.

Os ângulos de ligação presentes na esfera de coordenação da estrutura otimizada de N1C2 também se assemelham aos mesmos ângulos observados na estrutura de N1C1. O ângulo de mordida N1-Ni-N2 de 82,31^{o}(2), e os ângulos Br1-Ni-Br2 de 89,83^{o}(1), Br1-Ni-N1 de 93,90^{o}(2) e Br2-Ni-N2 de 94,04^{o}(3), evidenciam uma deformação da geometria quadrática plana e são praticamente idênticos aos ângulos encontrados em N1C1.

Além desses ângulos, podem-se citar os ângulos Br2-Ni-N1 de 174,16^{o} e Br1-Ni-N2 de 176,07^{o}, cujos valores evidenciam a distorção da geometria quadrática

plana. O ângulo de torsão formado pelos átomos N1-C1-C2-N2, cujo valor de -0,90^{o}(1) se assemelha ao mesmo ângulo de torsão encontrado em N1C1, também evidencia uma quase coplanaridade dos átomos que formam este fragmento (SHOLL; STECKEL, 2009).

Tabela 3: Principais comprimentos de ligação na estrutura de N1C2 e comprimentos de ligações encontrados na International Table for Crystallography

Ligação	Comprimentos teóricos (Å)	Comprimentos Experimentais (Å)
Ni-Br1 e Ni-Br2	2,370(1) e 2,371(2)	2,358(10)
Ni-N1 e Ni-N2	2,019(4) e 2,023(1)	2,112(8)-1,921(7) (faixa)
C1=N1 e C2=N2 (Imínico)	1,299(1) e 1,298(2)	1,259(10)
$C_{(aromático)}$-$N_{(imina)}$	1,425(3)	1,421(4)
$C_{(aromático)}$-$N_{(amina)}$	1,397(2)	1,388(5)

Além destes comprimentos e ângulos de ligação, é possível comparar os comprimentos de ligação do novo fragmento incorporado à estrutura, ou seja, aqueles presentes no fragmento do derivado do saliciladeído, com os comprimentos experimentais encontrados na *International Table for Crystallography* (PRINCE, 2004). Os principais comprimentos de ligação observados neste fragmento são: O1-C3 de 1,299(1) Å, O2-C4 de 1,299 Å(1), N3-C5 (nova ligação imínica) de 1,294(1) Å e N4-C6 (outra nova ligação imínica formada) de 1,304(1) Å.

Estes novos comprimentos imínicos incorporados na estrutura de N1C2 apresentam comprimentos típicos de dupla ligação e estão de acordo com os dados experimentais encontrados na *International Table for Crystallography* (PRINCE, 2004). A estrutura do complexo C1 não foi otimizada para ser discutida nesta Tese, como foram as estruturas de N1C1 e N1C2. No entanto, a última etapa que falta para a otimização da estrutura de C1 é a incorporação dos centros de titânio(IV) aos dois fragmentos pró-quelatos ($N_{imínico}$-$O_{fenolato}$) fenóxi-imínicos incorporados. Os dados espectroscópicos obtidos por FTIR evidenciam a formação deste fragmento

da molécula de C1, principalmente o espectro obtido em baixa frequência no qual são observadas absorções típicas para as ligações Ti-$N_{imínico}$, Ti-Cl e Ti-$O_{fenolato}$.

Foram utilizados os pré-catalisadores N1C1**,** que contém um único centro ativo de níquel e o heterotrinuclear Ti(IV)/Ni(II)/Ti(IV) C1 na polimerização de etileno na tentativa de investigar a ocorrência do efeito cooperativo entre os centros ativos.

6.2 POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO

O estudo da polimerização de etileno empregando-se o complexo heterotrinuclear Ti(IV)/Ni(II)/Ti(IV) inédito sintetizado nesta Tese de Doutorado se baseia nas observações quanto à ativação e desativação dos catalisadores, na avaliação da estrutura cristalina, dos comportamentos térmico, dinâmico-mecânico, no estudo da microestrutura, e do comportamento reológico dos polímeros obtidos. A Tabela 4 apresenta os resultados das polimerizações.

Tabela 4: Resultados de polimerização de etileno através do catalisador mononuclear e do novo catalisador heterotrinuclear

Amostra	Razão molar Al/Metal	MAO (mmol)	Temperatura (ºC)	Massa de Polímero Produzido (g)	Atividade (g/mmol cat.h)
PE-N1C1	250	5,0	25	1,5	2000
PE-C1-25	125	2,5	25	0,9	740
PE-C1-50	125	2,5	50	0,6	557
PE-C1-70	125	2,5	70	0,6	483

Condições de polimerização: Cat= 0,02 mmol; 100 ml de tolueno; pressão= 4 bar; tempo de polimerização= 1 hora.

Foi avaliada uma ampla faixa de razões molares Al/Metal para o catalisador C1, de 50 a 2000. Com razão menor que 125 não se obteve nenhum rendimento e acima deste valor os rendimentos foram muito baixos. Em baixas concentrações de MAO não houve formação de polímero, pois o teor de impurezas está sempre aumentando devido à introdução continua do monômero, que desativa o catalisador. Por outro lado, altos teores de MAO podem promover redução do metal de transição desativando o sítio ativo.

A amostra PE-N1C1, polímero obtido com catalisador monometálico à base de níquel, apresentou o maior valor de atividade catalítica e rendimento. Como observado na Tabela 4, foi estabelecida a razão molar Al/Metal superior (250), pois o catalisador não apresentou atividade quando testado na polimerização em

proporção Al/Me=125. Já o catalisador heterotrinuclear C1 não apresentou atividade na razão 250. Por outro lado, as amostras obtidas com o catalisador C1 na razão Al/Metal 125 em diferentes temperaturas de polimerização resultaram em diminuição do rendimento com o aumento da temperatura. A redução da solubilidade do monômero etileno no solvente (tolueno) pode ser uma das causas da diminuição do rendimento.

Foram conduzidas várias tentativas de produzir um filme prensado da amostra PE-N1C1 em diferentes condições. No entanto, o filme sempre se apresentava extremamente frágil e quebradiço, mas pode-se descrevê-lo como um filme homogêneo e de cor ligeiramente marrom devido à presença de resíduo catalítico.

Na Figura 28, são apresentados os filmes prensados correspondentes às amostras sintetizadas com o novo catalisador heterotrinuclear. É possível notar claramente diferenças morfológicas entre elas. Segundo a literatura (KHOSHSEFAT *et al*., 2016), a temperatura de polimerização acima de 40 ºC pode causar desativação irreversível dos centros ativos ao utilizar catalisador binuclear à base de níquel. A reação que gerou o polímero PE-C1-70 apresentou menor atividade e rendimento, embora fosse observada grande massa formada em torno da hélice do reator durante a polimerização. Isto indica uma dificuldade da chegada do monômero ao centro ativo presente dentro da massa polimérica e, portanto, a polimerização foi controlada por difusão.

Foram observadas diversidades nas condições para o preparo dos filmes, de modo que a preparação do filme referente à amostra PE-C1-25 exigiu menor tempo e temperatura (6 minutos a 120 ºC). O filme da amostra PE-C1-50 assumiu uma condição intermediária para ser moldado, 6 minutos a 180 ºC. A amostra PE-C1-70 apresentou bastante dificuldade para moldagem do filme. Isto sugere que o polímero obtido em maiores temperaturas possui maior massa molar. Foi necessário aumentar tempo e temperatura, 12 minutos a 200 ºC para obter o filme. Foram observados sinais de forte degradação no filme e, portanto, foi decidido não testar a preparação deste último filme em maiores temperaturas. Todos os filmes dos polímeros obtidos a partir do catalisador heterotrinuclear se mostraram flexíveis. Além disso, os polímeros obtidos em maiores temperaturas se mostraram cada vez menos solúveis em tricloroetileno (TCE).

Como é observado através da Figura 28, o filme de PE-C1-25 exibiu homogeneidade em quase toda área, com certa heterogeneidade nas bordas.

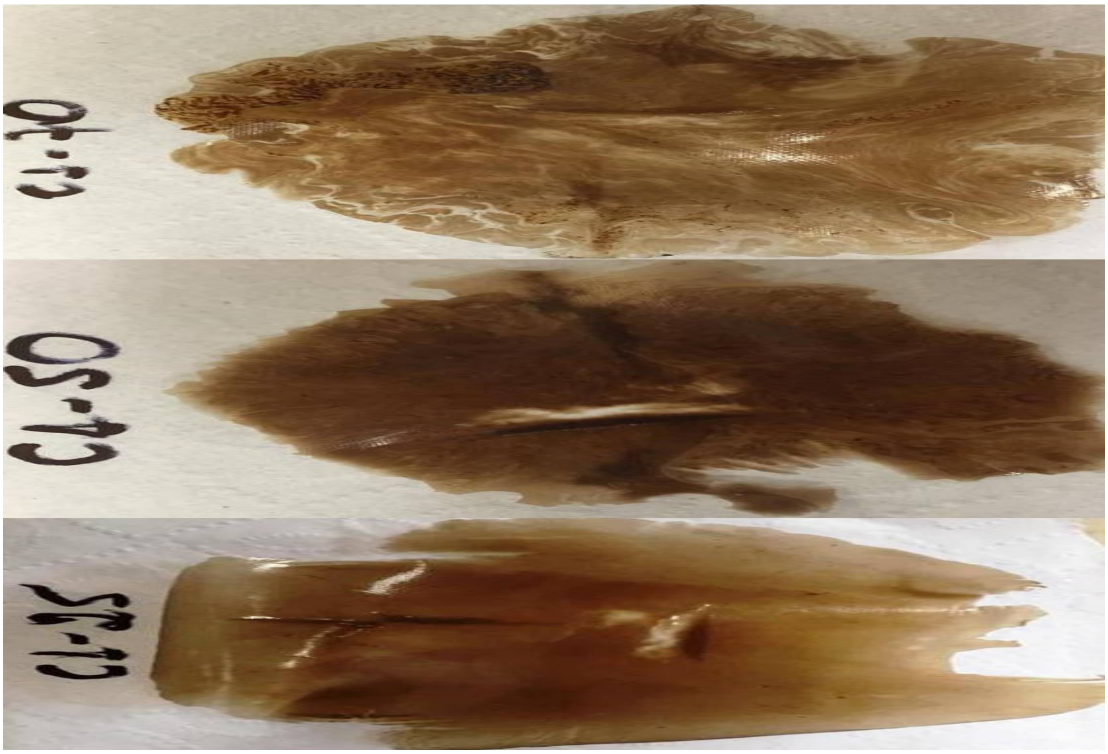

Figura 28: Filmes prensados correspondentes as amostras PE-C1-25, PE-C1-50 e PE-C1-70

A partir do filme PE-C1-50, é possível visualizar heterogeneidade em grande parte do filme e, por último, o filme PE-C1-70 foi o que apresentou maior heterogeneidade. A coloração marrom, oriunda da solução do catalisador, ajudou na identificação de linhas de fluxo por todo o filme da amostra.

6.3 ATIVAÇÃO E DESATIVAÇÃO DO COMPLEXO DE NÍQUEL E COMPLEXO HETEROTRINUCLEAR

Os complexos de níquel são intensamente coloridos, tanto no estado sólido, quanto em solução, variando do amarelo intenso ao magenta. O contato dos complexos de níquel (pré-catalisadores) com o etileno (no reator) não acarretou em mudança de cor, sugerindo que não há complexação ou troca de ligantes na esfera de coordenação do níquel. No entanto, a adição do cocatalisador MAO iniciou uma sequência de mudanças de cor, indicando que há uma série de modificações químicas no complexo de níquel. Inicialmente o sistema adquire uma coloração azulada que permaneceu poucos segundos, assumindo depois uma cor violeta que

perdurou durante toda a reação, sugerindo que não se observa desativação do catalisador.

Já o novo catalisador heterotrinuclear apresentou uma cor marrom em solução. O contato do complexo com o cocatalisador MAO gerou uma imediata mudança de cor, passando o meio de reação de cor marrom, para incolor, seguindo-se assim até o término da reação. Isso ocorreria porque o polímero produzido instantaneamente ocluía os sítios do catalisador. Ao final do tempo estipulado, as reações foram interrompidas através da adição de uma solução de EtOH/HCl em ligeiro excesso para desativar o catalisador e o MAO.

Observou-se a formação de um gás (CH_4, produzido pela hidrólise do MAO). Esta adição foi realizada sob agitação vigorosa, uma vez que ao final da polimerização o meio geralmente se apresentou viscoso devido à parcial solubilidade do polímero no tolueno e a adição da solução ácida provocou a precipitação total do polímero, encapsulando espécies contendo níquel, titânio e alumínio no interior da massa de polímero.

6.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (XRD)

Os perfis de difração de raios X dos polímeros sintetizados com o catalisador monometálico N1C1 e heterotrinuclear C1 são mostrados na Figura 29. Os difratogramas são apresentados individualmente no Anexo 1.

Para a maioria das amostras, os picos de difração de raios X em 2θ entre 21° e 24° foram designados para os planos (110) e (200) como estruturas equivalentes aos planos cristalográficos da cela unitária ortorrômbica do polietileno (CHRISSOPOULOU *et al*., 2005).

É possível observar na Figura 29 boa simetria e definição entre os picos de difração para o polímero PE-N1C1. Porém, os polímeros obtidos a partir do catalisador C1 exibiram picos mais alargados e levemente deslocados para maiores ângulos, especialmente quando produzidos em maiores temperaturas, bem como um comportamento de sobreposição entre os dois picos para as amostras PE-C1-25, PE-C1-50 e PE-C1-70. O polímero PE-C1-70 apresentou maior perfil de sobreposição entre os picos de difração. O alargamento das reflexões significa a obtenção de cristais mais imperfeitos e o deslocamento da difração para maiores ângulos denota que houve diminuição do tamanho do cristalito.

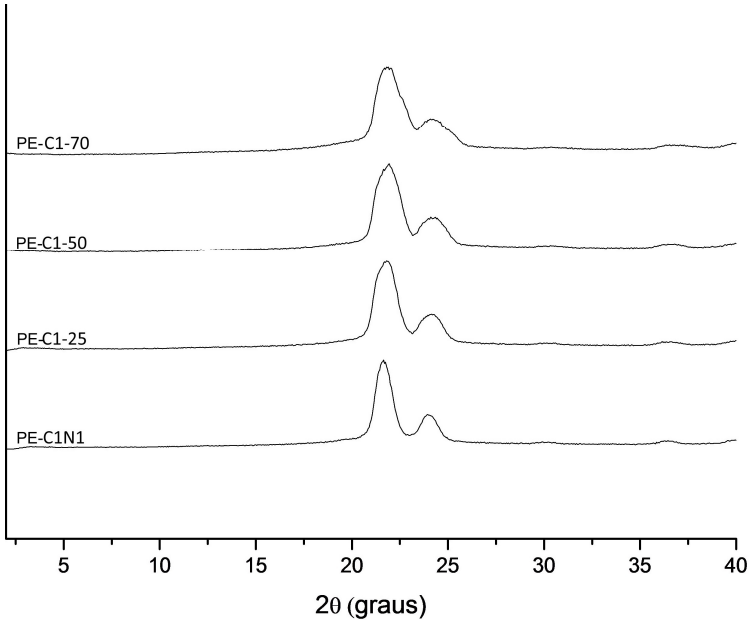

Figura 29: Difratogramas dos polímeros sintetizados PE-N1C1, PE-C1-25, PE-C1-50 e PE-C1-70

De acordo com Preedy (1973), curtas ramificações do tipo metil são acomodadas dentro da rede cristalina, enquanto ramificações a partir do grupo butil são rejeitadas para a fase amorfa. No caso das ramificações metila, a expansão da dimensão da célula unitária é proporcional ao número de ramificações. Além disso, a diminuição da cristalinidade é semelhante entre polímeros com o grupo metil, sendo esse fenômeno proporcionalmente maior com o aumento do tamanho da ramificação na cadeia.

Wagener e colaboradores (2006) concluíram após uma ampla variedade de experimentos que ramificações com tipo metil poderiam ser acomodadas como defeitos dentro da rede cristalina, diminuindo o tamanho do cristalito e levando à imperfeição cristalina.

Na Tabela 5 são apresentados os ângulos de difração 2θ, grau de cristalinidade (X_c), os valores estimados da distância interlamelar (d), tamanho do cristalito (L), e largura máxima a meia alturado pico (β).

Tabela 5: Parâmetros de difração de raios X dos polímeros obtidos pelos complexos N1C1 e C1

Amostra	$2\theta_{110}$ (°)	$2\theta_{200}$ (°)	X_c (%)	d_{110} (nm)	d_{200} (nm)	L_{110} (nm)	L_{200} (nm)	β_{110} (nm)	β_{200} (nm)
PE-N1C1	21,87	24,33	50	0,40	0.36	7,4	7,5	1,2	1,2
PE-C1-25	21,76	24,21	54	0,40	0,36	7,7	8,3	1,2	1,1
PE-C1-50	21,86	24,34	53	0,40	0,36	6,9	7,6	1,3	1,2
PE-C1-70	21,89	24,37	52	0,40	0,36	6,3	5,3	1,4	1,7

De acordo com os difratogramas na Figura 29, a sobreposição dos picos indica um aumento proporcional de ramificações curtas dentro do cristal, de forma a promover diminuição da perfeição cristalina. Este comportamento pode ser avaliado pela redução do grau de cristalinidade e do tamanho do cristalito.

Na Tabela 5, a amostra PE-C1-70 exibiu menor grau de cristalinidade e menor tamanho do cristalito entre os polímeros sintetizados para os dois planos cristalinos. Além disso, maior largura máxima a meia altura do pico, bem como exibiu maior perfil de sobreposição entre os picos.

Estas informações indicam que entre os polímeros sintetizados, a amostra PE-C1-70 possivelmente apresentou maior índice de ramificações do tipo metila em sua estrutura, sendo que elevadas quantidades dessas ramificações curtas estão inseridas dentro do cristal e/ou sobre as bordas do cristal. Na Tabela 5, foi estimado em 1 nanômetro a diferença de tamanho entre os cristais do plano 110 e 200, portanto, este polímero apresentou maior deformação entre os planos cristalinos.

6.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Para melhor percepção das propriedades térmicas dos polímeros sintetizados, estes foram caracterizados através da análise termogravimétrica e por calorimetria de varredura diferencial. A análise termogravimétrica fornece informações sobre a decomposição térmica do material.

Nas Figuras 30 e 31 são mostrados os perfis de degradação dos novos polímeros sintetizados. Foram também analisados os polímeros comerciais LLDPE, LDPE, HDPE e UHWMPE na forma como recebidos.

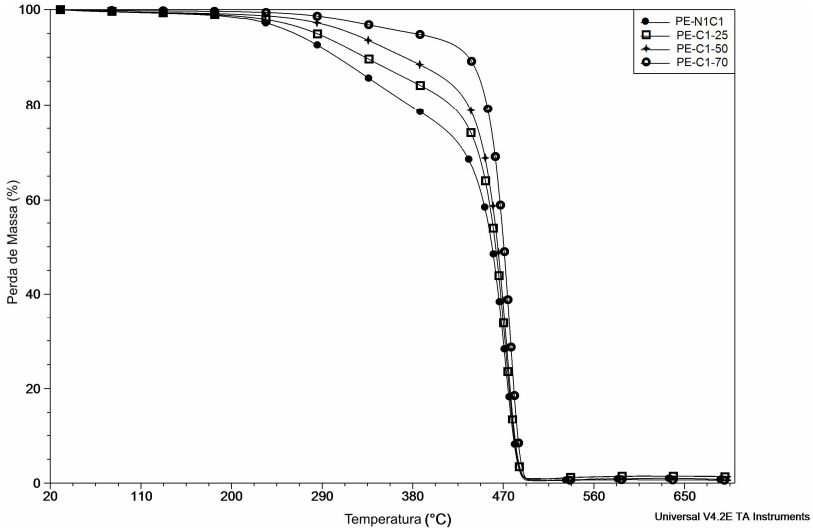

Figura 30: Curvas de degradação térmica dos polímeros sintetizados através do catalisador mononuclear e do novo catalisador heterotrinuclear

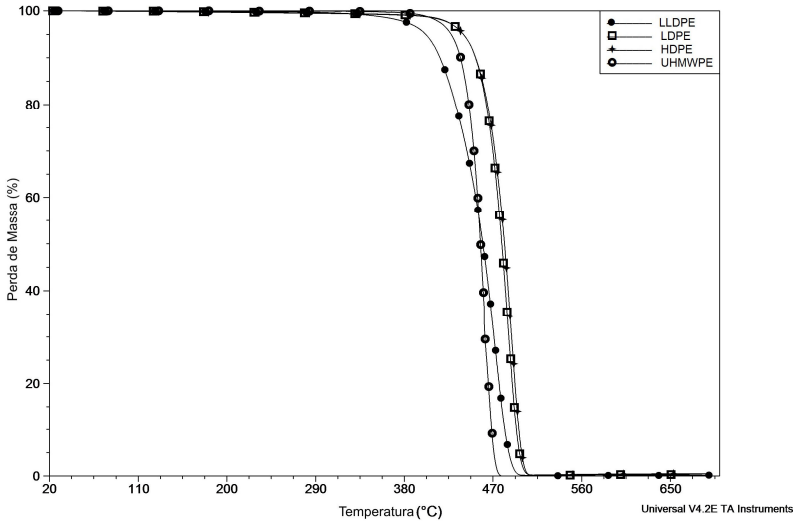

Figura 31: Curvas de degradação térmica dos polímeros comerciais

Foi possível observar somente um único evento de degradação para os polímeros comerciais. Para os polímeros sintetizados, dois distintos eventos de degradação aparecem. O perfil com longas ramificações presentes na estrutura do polímero LDPE não apresentou similaridade com os polímeros sintetizados. Isto porque as ramificações neste polímero são tão longas que se confundem com a cadeia principal.

No entanto, os polímeros sintetizados produziram um perfil de degradação ligeiramente similar ao do copolímero LLDPE, que exibe ramificações curtas em sua cadeia principal. Portanto, a primeira etapa de decomposição parece estar relacionada às ramificações, que produzem carbono terciário na cadeia, com hidrogênio mais lábil.

Todos os polímeros sintetizados tenderam a exibir um perfil único de perda de massa entre 440-480 ºC. Esta perda de massa parece estar relacionada à decomposição da cadeia principal do polietileno, isto é, longas sequências metilênicas.

Mesmo o polímero obtido com o catalisador à base de níquel (PE-N1C1) possui duas etapas de decomposição (primeira T_{onset} em 229 e segunda T_{onset} em 443 ºC). Este comportamento é característico dos polímeros advindos desta classe de catalisadores, mostrando que há heterogeneidade intramolecular na distribuição das ramificações, produzindo diferentes tamanhos de sequências metilênicas.

Maiores sequências resultam em maiores temperaturas de degradação. Por outro lado, nos polímeros obtidos pelo catalisador heteronuclear, a primeira T_{onset} aumentou para 241 ºC no polímero PE-C1-25, o que mostra que a presença de sítios de titânio aumenta o tamanho das sequências metilênicas, isto é, o intervalo entre as ramificações é aumentado. Além disso, o aumento da temperatura de polimerização provocou o aumento da primeira T_{onset}. Já a segunda T_{onset} praticamente não variou.

De fato, as curvas de perda de massa entre os novos polímeros exibiram quase a mesma tendência em altas temperaturas. Isto indica que as estruturas possuem o mesmo perfil de decomposição devido à similaridade de ligações químicas em sua conformação molecular. As curvas de derivada da perda de massa DTG demonstraram a presença de dois picos de degradação (Anexo 2).

A dependência de perda de massa em relação à temperatura é mostrada na Tabela 6. A representação típica de decomposição do polietileno, geralmente ocorre entre 446 a 500 °C (NELANA *et al*., 2004).

Tabela 6: Resultados das análises de TGA dos polímeros sintetizados através do catalisador mononuclear e com o novo catalisador heterotrinuclear e dos polímeros comerciais

Amostra	T*onset* (ºC)	Tmax (ºC)	Degradação (%)
PE-N1C1	229/443	298/472	17/83
PE-C1-25	241/445	311/473	14/86
PE-C1-50	257/444	332/474	8/92
PE-C1-70	249/447	322/477	4/96
LLDPE	401	472	100
LDPE	436	485	100
HDPE	436	489	100
UHMWPE	421	460	100

Segundo Seferis e Nam (1991), a degradação do PE se dá pela influência de ramificações presentes na cadeia e da massa molar do polímero. Polímeros com longas cadeias necessitarão de maiores temperaturas para se decompor.

Os polímeros sintetizados a 25 ºC, tanto o PE-N1C1 quanto o PE-C1-25, exibiram T_{onset} e T_{max} em menores temperaturas para os dois eventos de degradação térmica. A amostra PE-C1-50 apresentou maior temperatura de decomposição para o primeiro evento de degradação térmica, T_{max}= ~332 ºC.

A polimerização realizada com o catalisador heterotrinuclear a 70 ºC gerou entre os polímeros sintetizados uma estrutura mais estável termicamente, mesmo com a identificação de dois eventos de degradação. O primeiro evento exibiu somente 4% de cadeias poliméricas degradadas. A outra porção de 96% apresentou maior temperatura de decomposição entre os polímeros sintetizados, T_{max}= ~477 ºC.

Isto indica que em 96% da amostra PE-C1-70, a massa molar é superior aos outros polímeros sintetizados. As ramificações presentes na estrutura apresentaram um menor efeito sobre a transição térmica do polímero. Esta altercação pode ser confirmada pelo menor grau de cristalinidade apresentado pela amostra (Tabela 5), indicando massa molar mais elevada entre as amostras sintetizadas.

6.6 CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL (DSC)

As Figuras 32 e 33 apresentam as curvas endotérmicas no segundo aquecimento e exotérmicas no primeiro resfriamento em diferentes taxas de aquecimento e resfriamento para os polímeros sintetizados PE-N1C1, PE-C1-25, PE-C1-50 e PE-C1-70. Também foram analisados polímeros comerciais, tais como LLDPE, LDPE, HDPE e UHMWPE.

Diferenças topológicas na fase amorfa surgirão a partir da natureza de empacotamento na superfície cristalina, isto é, cadeias muito bem empacotadas e outras não muito bem organizadas. Em geral, a fusão cristalina é influenciada pelo número de defeitos na rede cristalina, levando a completa fusão de toda estrutura. Em polímeros semi-cristalinos onde uma cadeia dentro da rede cristalina é conectada por segmentos de cadeia na região amorfa, o evento de fusão requer uma movimentação cooperativa entre os segmentos dentro da rede cristalina e da fase amorfa. A topologia das cadeias na superfície do cristal irá influenciar diretamente a fusão de toda estrutura (TODA *et al*., 2002).

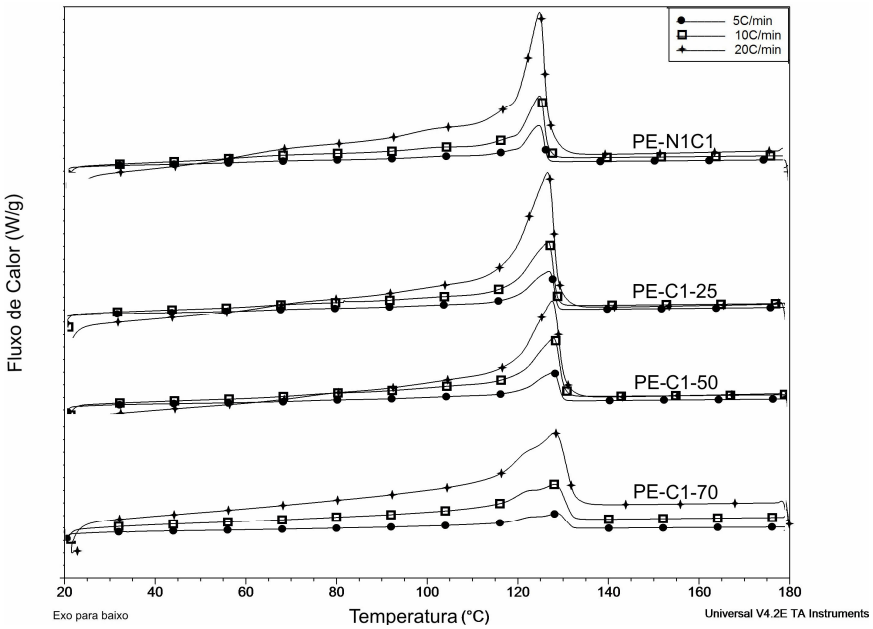

Figura 32: Curvas de fusão dos polímeros sintetizados através do catalisador mononuclear e com o novo catalisador heterotrinuclear

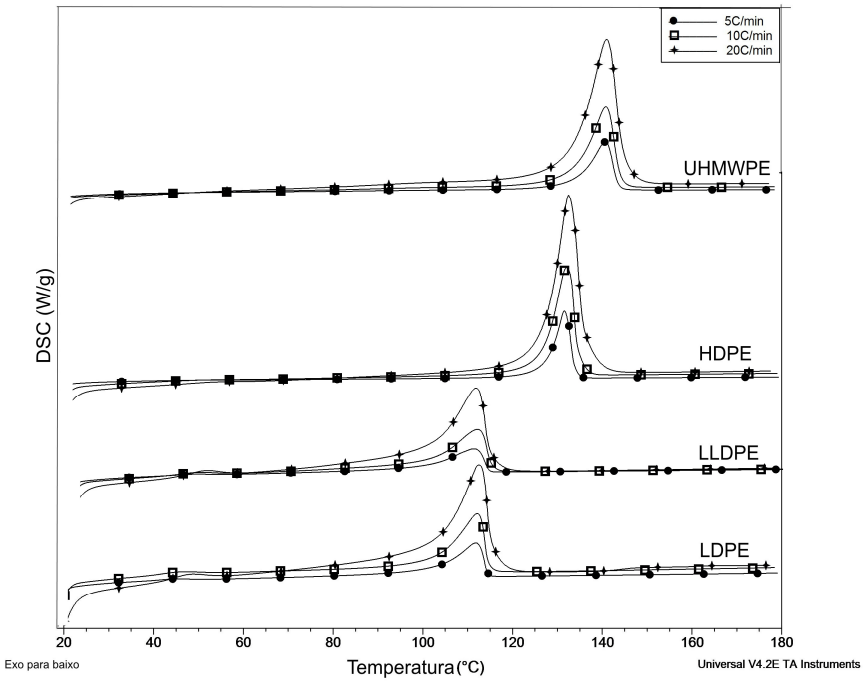

Figura 33: Curvas de fusão dos polímeros comerciais

É importante observar nos termogramas de DSC dos polímeros sintetizados nesta Tese que os picos de fusão e de cristalização são largos e multimodais, mesmo naquele obtido com catalisador à base de níquel (PE-N1C1) indicando a coexistência de cristais de diferentes tamanhos. Em relação aos polímeros obtidos com catalisador heterotrinuclear, sugere-se também que estas poliolefinas apresentem uma microestrutura com diferentes tipos e teores de ramificações, não

descartando a possibilidade de existirem misturas com diferentes tipos e comprimentos de cadeia.

Com o objetivo de investigar estes fenômenos, foi proposta a utilização de diferentes taxas de aquecimento e resfriamento para avaliar o comportamento da estrutura lamelar nos eventos de fusão e cristalização. Foram realizadas três corridas na amostra: primeiro aquecimento de 20 a 180 ºC. A amostra foi mantida a 180 ºC por 5 minutos para eliminar a história térmica, e então, as amostras foram resfriadas em diferentes taxas, 5, 10, 20 ºC/min. E por último, foram aquecidas novamente nas mesmas taxas citadas. Outra forma de corroborar os dados foi à avaliação da largura máxima a meia alturado pico no segundo evento de fusão, onde quanto maior à largura, maior o número de diferentes componentes cristalinos presentes na estrutura.

6.6.1 Evento de fusão

A Tabela 7 apresenta os dados do primeiro evento de fusão, que representa a propriedade térmica do polímero nascente. Como citado anteriormente, apagou-se a história térmica, através da isoterma de 5 minutos após a primeira fusão. Os dados do segundo evento de fusão também foram registrados, bem como as energias envolvidas neste processo.

Tantos os polímeros sintetizados, quanto os polímeros comerciais apresentaram relativamente pouca variação de temperatura entre a primeira e a segunda fusão, exceto para a amostra comercial do polímero UHMWPE. Este último, apresentou uma variação de temperatura entre os eventos de ~10 ºC em todas as taxas de aquecimento avaliadas.

Tabela 7: Propriedades térmicas dos polímeros sintetizados em comparação aos polímeros comerciais

Amostra	Taxa de aquecimento ºC/min	T_m 1º Fusão (ºC)	ΔH 1º Fusão (J/g)	T_m 2º Fusão (ºC)	ΔH 2º Fusão (J/g)	X_c(%) DSC
PE-N1C1	5	95/123	209	104/125	191	65
PE-C1-25		94/125	212	71/127	229	78
PE-C1-50		96/125	176	78/128	177	60
PE-C1-70		98/110/130	154	122/129	127	43
LDPE		45/112	128	111	115	39
LLDPE		47/109	144	109	118	40
HDPE		131	183	133	209	71
UHMWPE		141	174	131	129	44
PE-N1C1	10	95/124	200	102/125	190	65
PE-C1-25		61/94/125	221	71/127	206	70
PE-C1-50		71/99/125	210	78/128	199	68
PE-C1-70		97/109/129	212	122/128	195	67
LDPE		46/112	120	112	110	38
LLDPE		47/110	147	110	118	40
HDPE		131	188	133	216	74
UHMWPE		141	162	131	123	42
PE-N1C1	20	97/124	270	101/125	263	90
PE-C1-25		61/97/125	262	71/127	243	83
PE-C1-50		70/125	196	78/128	183	63
PE-C1-70		98/109/130	221	122/129	198	68
LDPE		48/113	134	112	116	40
LLDPE		49/110	149	109	117	40
HDPE		132	196	133	223	76
UHMWPE		141	172	131	132	45

A amostra PE-N1C1 sintetizada a 25 ºC através do catalisador mononuclear à base de níquel apresentou curvas com perfil multimodal para os eventos de fusão do polímero nascente e para o segundo evento de fusão, em todas as taxas analisadas (Anexo 3). Curva com perfil multimodal é uma característica de polímeros sintetizados com este tipo de metal, devido às reações de transferência de cadeia ocasionadas pelas transferências do hidrogênio-β produzidas pelo mecanismo *Chain Walking* que produzem ramificações de diferentes tamanhos (ITTEL *et al*., 2000).

Pourmahdian e colaboradores (2011) observaram que os perfis de DSC exibiram certo grau de irregularidade na presença de algumas ramificações no polímero sintetizado. É muito difícil fazer uma precisa relação entre o número de cada ramificação na cadeia e o valor de T_m. Um grande número de ramificações leva a um menor resultado de T_m e picos de fusão largos, como visto nos polímeros comerciais LLDPE e LDPE.

O comportamento de fusão é relacionado ao comprimento da ramificação, seja ela longa ou curta, o aumento de seu teor leva à produção de lamelas de menor espessura, e consequentemente, menor valor de temperatura de fusão do polímero (POURMAHDIAN *et al*., 2011).

Foi observada uma variação no número de eventos de fusão no primeiro aquecimento para o polímero PE-C1-25, sintetizado a 25 ºC com o catalisador heterotrinuclear. Para uma taxa mais lenta de aquecimento, 5 ºC/min, foram observados dois picos de fusão para o polímero nascente (primeiro evento). Para maiores taxas (10 e 20 ºC/min), foram identificados três picos de fusão para o polímero nascente.

O segundo aquecimento apresentou dois picos de fusão em todas as taxas analisadas. As temperaturas também foram idênticas, 71 e 127 ºC, para o polímero PE-C1-25.

O catalisador heterotrinuclear produziu cadeias poliméricas com estrutura cristalina com perfil diferenciado. Um grupo de cadeias com fusão em 71 ºC, indicando para essa sequência metilênica menor perfeição cristalina e/ou menor massa molar. Deve-se salientar que o mecanismo de coordenação possui o seguinte comportamento: quanto maior o número de ramificações no polímero, menor a massa molar, isto porque as ramificações em geral resultam das reações de transferência do Hβ, com reinserção da cadeia, deixando uma ramificação. Em cadeia ramificada coordenada com o sítio ativo metálico (cadeia em crescimento) o Hβ é terciário, o que facilita a transferência, levando eventualmente a terminação da cadeia, com a consequente redução da massa molar.

Também foi identificado na amostra PE-C1-50, na qual as reações de polimerização ocorreram a 50 ºC com o catalisador heterotrinuclear, um comportamento parecido à amostra PE-C1-25. Através da taxa de aquecimento mais lenta, 5 ºC/min, foram observados dois picos de fusão para o polímero nascente, em 96 e 125 ºC.

Na maior taxa aplicada (20 ºC/min), também foram identificados dois eventos de fusão, em 70 e 125 ºC. Com a taxa 10 ºC/min, surgiram três picos de fusão nas temperaturas de 71, 99 e 125 ºC. Foram observados dois picos no segundo aquecimento para todas as taxas, em temperaturas idênticas, de 78 e 128 ºC.

O catalisador heterotrinuclear produziu um polímero com uma estrutura cristalina com perfil diferenciado com fusão a 78 ºC. Essa temperatura não foi reportada para nenhum outro polímero analisado nesta Tese.

A amostra PE-C1-70 apresentou um comportamento térmico diferenciado dos outros polímeros sintetizados. O polímero nascente exibiu três eventos de fusão em temperaturas maiores em comparação às amostras PE-N1C1, PE-C1-25 e PE-C1-50 para todas as taxas analisadas, ~98, 110 e 130 ºC.

Já para o segundo aquecimento, foi observada a presença de ombros nos picos de fusão para todas as taxas testadas, repetindo o mesmo comportamento térmico, em ~122 e 129 ºC (Anexo 3).

Sequências metilênicas de polietileno tiveram temperaturas de fusão entre 122 e 129 ºC. A proximidade dessas duas temperaturas explica o perfil de ombros para este termograma. Esses valores de temperatura estão próximo às temperaturas dos polímeros comerciais HDPE e UHMWPE que apresentaram temperatura de fusão cristalina muito similar, ~133 e 131 ºC, respectivamente.

Portanto, isto parece indicar que a massa molar para estas sequências de cadeias é elevada, possivelmente entre 10^5 e 10^6 g/mol. Através do resultado de TGA na Tabela 6, é possível afirmar que esta porção de cadeias de maior de T_m, representou 96% da massa total do polímero. (MIRABELLA JR; FORD, 1987).

Após a eliminação da história térmica, todos os eventos de fusão no segundo aquecimento para os polímeros sintetizados com o catalisador heterotrinuclear produziram temperaturas idênticas em todas as taxas de aquecimento analisadas. Isto indica maior transição térmica para estes novos polímeros em relação ao PE ramificados comerciais.

Também foram observadas reduções no número de eventos de fusão entre a primeira e a segunda fusão para as amostras dos polímeros comerciais LDPE e LLDPE em todas as taxas analisadas. No entanto, sem alteração entre as temperaturas do primeiro para o segundo aquecimento, apresentando um único evento de fusão em ~111 ºC para LDPE, e ~110 ºC para LLDPE.

Com exceção para as amostras analisadas a 20 ºC/min, todos os polímeros sintetizados nesta Tese apresentaram similar relação quanto ao grau de cristalinidade em comparação com os dados observados na Tabela 5 (XRD), onde o PE-N1C1 apresentou maior grau de cristalinidade entre todos os polímeros sintetizados.

6.6.2 Largura máxima a meia alturado pico da 2º fusão

A área do pico de fusão é proporcional à quantidade de cristais envolvidos no evento. De acordo com Khasraghi e Rezaei (2015), uma maior largura a meia alturado pico de fusão está relacionada inversamente proporcional à perfeição do cristal e ao percentual de fase cristalina. A Tabela 8 exibe os dados de largura do pico à meia-altura do 2º evento de fusão obtidos a partir do programa OriginPro 8®.

Tabela 8: Largura do pico à meia-altura do 2º evento de fusão

Amostra	Taxa de aquecimento ºC/min	Largura do pico a meia-altura do 2º evento de fusão
PE-N1C1	5	5
PE-C1-25		8
PE-C1-50		9
PE-C1-70		23
LDPE		7
LLDPE		5
HDPE		5
UHMWPE		8
PE-N1C1	10	7
PE-C1-25		10
PE-C1-50		12
PE-C1-70		37
LDPE		10
LLDPE		9
HDPE		6
UHMWPE		10
PE-N1C1	20	9
PE-C1-25		16
PE-C1-50		32
PE-C1-70		78
LDPE		18
LLDPE		15
HDPE		9
UHMWPE		15

Foi possível observar uma diminuição da largura a meia alturado pico, conforme diminuição da taxa de aquecimento para todos os polímeros. A amostra PE-N1C1 apresentou pouca variação entre as três taxas analisadas. A amostra comercial HDPE exibiu este mesmo comportamento.

No entanto, observou-se um pronunciado aumento da largura a meia alturados picos referentes às amostras PE-C1-25, PE-C1-50 e PE-C1-70. Destes três, a amostra PE-C1-25, polimerizada a 25 ºC apresentou a menor variação. Porém, as amostras PE-C1-50 e 70 exibiram o dobro de aumento da largura entre as taxas 5 e 20 ºC/min. Destaque para a amostra PE-C1-70, exibindo valor de largura a meia alturaa 5 ºC/min igual a 23 e 20 ºC/min igual a 78.

A Tabela 5 (XRD) mostrada anteriormente apresentou as estimativas do tamanho dos cristalitos e largura máxima a meia alturado pico para cada amostra sintetizada. É possível relacionar o tamanho do cristalito, estimado através dos dados obtidos pela análise de difração de raios X, com a largura a meia alturado pico de fusão obtido por DSC. Dessa forma, a amostra PE-C1-70 apresentou entre os polímeros sintetizados o menor tamanho médio de cristalito para os planos (110) e (200), porém, maior largura máxima a meia alturaentre os picos de difração. Isto indica que há uma grande variedade de tamanhos de cristais de polietileno, promovendo assim, um maior alargamento da curva.

Como foi caracterizada a presença de ombros, logo, as temperaturas de fusão entre os cristais são muito próximas. É possível definir que a maior largura a meia alturapara amostra PE-C1-70 seja referente à mistura de cristais relacionados a dois eventos de fusão muito próximos.

Isto revela que nesta condição de polimerização, a sobreposição dos picos observada por XRD estaria relacionada à presença de ombros durante a fusão na analise de DSC.

Pode-se afirmar que em temperatura de polimerização de 70 ºC ocorre maior índice de transferências de cadeia, uma vez que nesta faixa de temperatura as transferências do hidrogênio-β ocorrem em maior escala, e produzem cristais de menor perfeição, com menores índices de cristalinidade e elevado percentual de ramificações, e assim, maior largura a meia alturado pico de fusão.

As amostras comerciais LDPE e LLDPE também exibiram o mesmo comportamento, isto é, a duplicação da largura da curva a meia altura entre a menor e a maior taxa de fusão. É de conhecimento que ambos LDPE e LLDPE possuem

ramificações em sua cadeia principal. Como os comportamentos foram parecidos, este dado é um indicativo de certa semelhança quanto à microestrutura entre os polímeros sintetizados e os polímeros comerciais ramificados, ou seja, presença de diferentes tipos de ramificações na cadeia principal.

A menor taxa de fusão avaliada, 5 ºC/min, indicou uma menor largura a meia alturado pico de fusão para todos os polímeros em comparação as outras taxas. Em outras palavras, a taxa mais lenta promoveu uma melhor organização das cadeias de ramificações curtas dentro do cristal durante o aquecimento, e assim, diminuindo a volume de cadeias fora das lamelas, provendo assim, uma menor largura da curva de fusão.

6.6.3 Evento de cristalização

O PE linear com suas unidades monoméricas —[CH_2—CH_2]— pode facilmente cristalizar para atingir um máximo grau de cristalinidade de 60-80%, para cadeias com teor muito baixo de ramificações (2 CH_3/1000 C) no HDPE. O LDPE que possui longas ramificações cristaliza com teores entre 40-65% (10-35 CH_3/1000 C). Já o UHMWPE com um extraordinário comprimento de cadeia e alta densidade de nós físicos, possui uma cristalização máxima de 60% (GÖSCHEL; ULRICH, 2008). A temperatura de cristalização para alguns PE é controlada pelas características de ramificações na cadeia principal (ROTZINGER *et al*., 1989).

As Figuras 34 e 35 apresentam o comportamento exotérmico de cristalização dos polímeros sintetizados e comerciais.

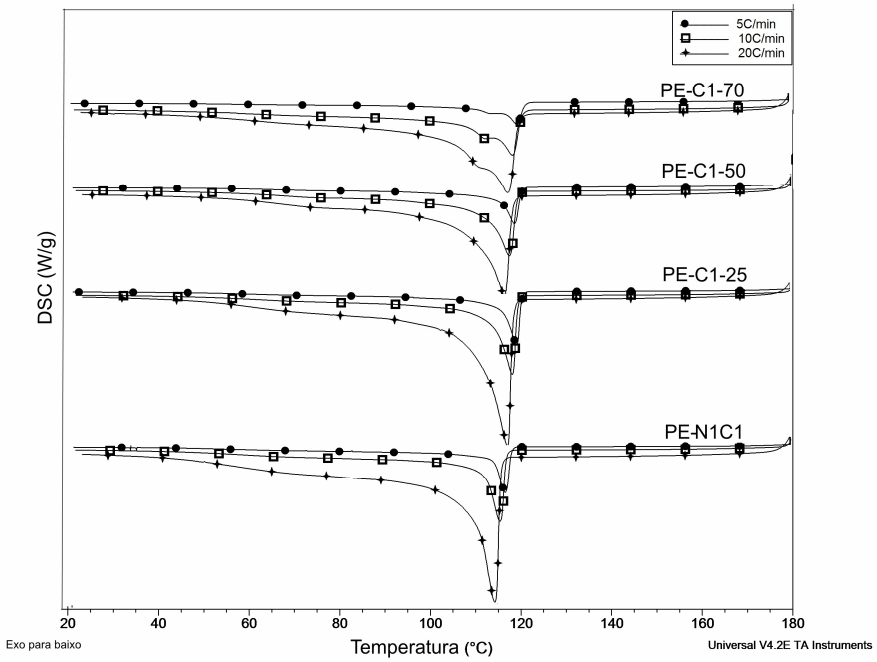

Figura 34: Curvas de cristalização dos polímeros sintetizados através do catalisador mononuclear e com o novo catalisador heterotrinuclear

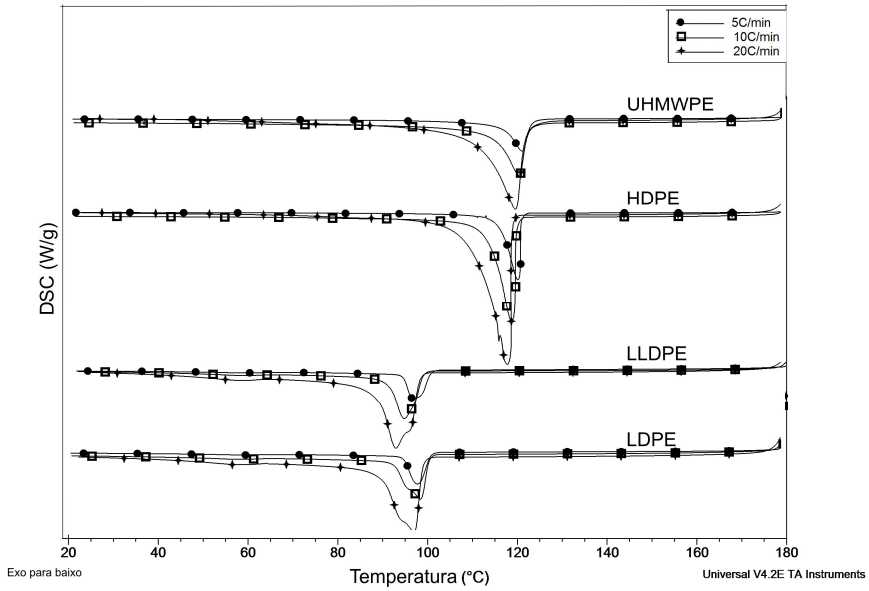

Figura 35: Curvas de cristalização dos polímeros comerciais

O polietileno é polimórfico, ou seja, pode exibir mais de uma forma cristalina. Sob pressão atmosférica, por exemplo, o HDPE cristaliza em unidade de célula ortorrômbica. A densidade, o equilíbrio de fusão cristalina e a entalpia de fusão dos cristais ortorrômbicos são 1,006 g/cm^3, 141 ºC e 290 J/g, respectivamente, considerando somente a região cristalina. Entre os polímeros mais comuns, o HDPE foi ranqueado como o segundo em velocidade de cristalização, depois do politetrafluoroetileno (PTFE) (KHASRAGHI; REZAEI, 2015).

De acordo com a Tabela 9, os resultados indicam que o início do processo de cristalização (T_c *onset*) para os polímeros sintetizados PE-N1C1, PE-C1-25 e PE-C1-50 apresentaram dois eventos. Essa característica se repete para a temperatura do pico de cristalização (T_c).

A amostra PE-C1-70 apresentou um comportamento de dois eventos para T_c, além da presença de ombros nas curvas de cristalização. Os resultados exibem a cristalização de diferentes tamanhos de sequências metilênicas na cadeia em diferentes temperaturas para todos os polímeros sintetizados.

As distribuições do comprimento das sequências metilênicas formam uma ampla variação de diferentes tamanhos de cristais, que cristalizam em uma ampla faixa de temperatura. Os cristais maiores que envolvem longas sequências metilênicas são formados em temperatura mais elevadas.

A amostra PE-C1-70 apresentou um comportamento de dois eventos para T_c, além da presença de ombros nas curvas de cristalização. Os resultados exibem a cristalização de diferentes tamanhos de sequências metilênicas na cadeia em diferentes temperaturas para todos os polímeros sintetizados.

As distribuições do comprimento das sequências metilênicas formam uma ampla variação de diferentes tamanhos de cristais, que cristalizam em uma ampla faixa de temperatura. Os cristais maiores que envolvem longas sequências metilênicas são formados em temperatura mais elevadas.

Por outro lado, curtas sequências, na ordem de nanômetros, formam cristais em temperaturas menores. Pesquisadores têm relatado um amplo efeito na cinética de cristalização pela presença dessas curtas sequências. Foi observada a formação de micelas franjadas ao invés de cristais lamelares e o desaparecimento da estrutura esferulítica com a perda do cristal com simetria ortorrômbica e formação de uma estrutura pseudohexagonal para o PE.

As ramificações também exercem uma forte influência no processo de cristalização, uma vez que restringem a incorporação de novos segmentos de cadeias no cristal. Como exemplo, as ramificações com grupo hexila são parcial ou completamente excluídas do processo de cristalização, gerando formação de agregados e diferentes eventos de cristalização (BENSASON *et al*., 1996; ZHURAVLEV *et al*., 2016).

Tabela 9: Efeito do catalisador mononuclear e do novo catalisador heterotrinuclear na cristalização dos polímeros sintetizados

Amostra	Taxa de resfriamento ºC/min	T_c on set (ºC)	T_c Pico (ºC)	ΔH Cristalização (J/g)
PE-N1C1	5	118	67/116	225
PE-C1-25		120	68/119	258
PE-C1-50		120	73/118	208
PE-C1-70		121	113/119	157
LDPE		101	59/98	144
LLDPE		100	59/96	140
HDPE		121	120	218
UHMWPE		123	121	150
PE-N1C1	10	116	66/115	211
PE-C1-25		119	66/118	219
PE-C1-50		119	73/117	222
PE-C1-70		120	112/118	205
LDPE		101	58/99	131
LLDPE		98	57/94	135
HDPE		120	119	231
UHMWPE		123	121	143
PE-N1C1	20	115	65/114	274
PE-C1-25		118	66/117	256
PE-C1-50		118	74/116	195
PE-C1-70		119	110/117	197
LDPE		100	58/98	127
LLDPE		98	57/92	131
HDPE		119	118	234
UHMWPE		122	120	156

Fatou e colaboradores (1990) observaram que a massa molar do polietileno exerce um profundo efeito no processo de cristalização no polímero. Dessa forma, a taxa de nucleação do PE de elevada massa molar é muito maior do que a taxa de crescimento dos cristais, como no caso do polietileno de ultra-alta massa molar. Assim, o processo de cristalização é predominantemente dominado pela nucleação. Em geral, polímeros de alta massa molar tendem a exibir maior valor de T_m, e, portanto, tendem a cristalizar também em maiores temperaturas.

Foi observado através da Figura 34 que os polímeros sintetizados tanto com o catalisador mononuclear quanto com heterotrinuclear apresentaram temperaturas de cristalização superiores, em comparação aos polímeros comerciais LDPE e

LLDPE (Figura 35). Isto indica que as amostras sintetizadas possuem altas massas molares.

Foi também observado entre as amostras PE-C1-25, PE-C1-50 e PE-C1-70 valores similares de temperatura de cristalização. Isto pode indicar que porções de cadeias de maior massa molar atuaram como agente nucleante no processo de cristalização das cadeias de menor massa molar, e dessa forma, promoveram o início da cristalização das sequências metilênicas de menor tamanho (T_c *onset*) em temperaturas superiores às cadeias do LDPE e LLDPE. Também exibiram temperatura inicial de cristalização ligeiramente menor em relação às amostras de HDPE e UHMWPE.

Sugere-se que porções de cadeias dentre as misturas poliméricas sintetizadas possuem longas sequências metilênicas. Isso representa mais um indicativo da proximidade nos valores de massa molar com os polímeros HDPE e UHMWPE.

Para melhor entendimento da microestrutura das sequências metilênicas dos novos polímeros sintetizados foram executadas análises de ressonância magnética nuclear do ^{13}C em solução e ^{1}H no estado sólido.

6.7 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (^{13}C-NMR)

Com a pesquisa de novos catalisadores, como o catalisador heterotrinuclear Ti(IV)/Ni(II)/Ti(IV) sintetizado nesta Tese, que permite grande controle da microestrutura da cadeia, se faz necessária uma acurada caracterização dos polímeros sintetizados.

Muitos métodos analíticos têm sido desenvolvidos, tanto para detecção da presença de ramificações quanto para sua quantificação. Geralmente, os métodos que são sensíveis a este tipo de caracterização requerem calibração com o uso de padrão externo para se atingir alto nível de precisão. Além disso, no caso dos polietilenos de alta massa molar há a grande dificuldade em dissolver a amostra e as análises de caracterização têm que ser conduzidas em altas temperaturas.

A análise de ^{13}C-NMR leva a resultados quantitativos quanto aos índices de ramificações sem o uso de padrões externos. Isto se deve a área do pico observado ser diretamente proporcional ao número de spins no núcleo, contribuindo para a formação do pico. A intensidade do pico referente à cadeia metilênica —[CH_2—

CH_2]— atua como um padrão interno, e dessa forma, o grau de ramificações pode ser determinado por simples integração do espectro. Por esta razão a análise por ^{13}C-NMR se tornou um método padrão para identificação do índice de comonômero e determinação de ramificações em poliolefinas (LIU *et al*., 1999; WIGNALL *et al*., 2000).

A Figura 36 apresenta o espectro de ^{13}C-NMR dos polímeros comerciais LDPE e LLDPE, bem como, os novos polímeros sintetizados nesta Tese. É possível visualizar uma similaridade nos descolamentos químicos entre as amostras sintetizadas de PE-N1C1, PE-C1-25, PE-C1-50 e PE-C1-70, que ocorreram nas mesmas regiões no espectro, diferenciando somente quanto à intensidade dos picos. Já as amostras de LLDPE e LDPE (comerciais) apresentaram um perfil distinto no qual apresentaram deslocamentos químicos em ~38,30 δ (ppm), referente à ramificações acima de 6 carbonos (SEGER; MACIEL, 2004).

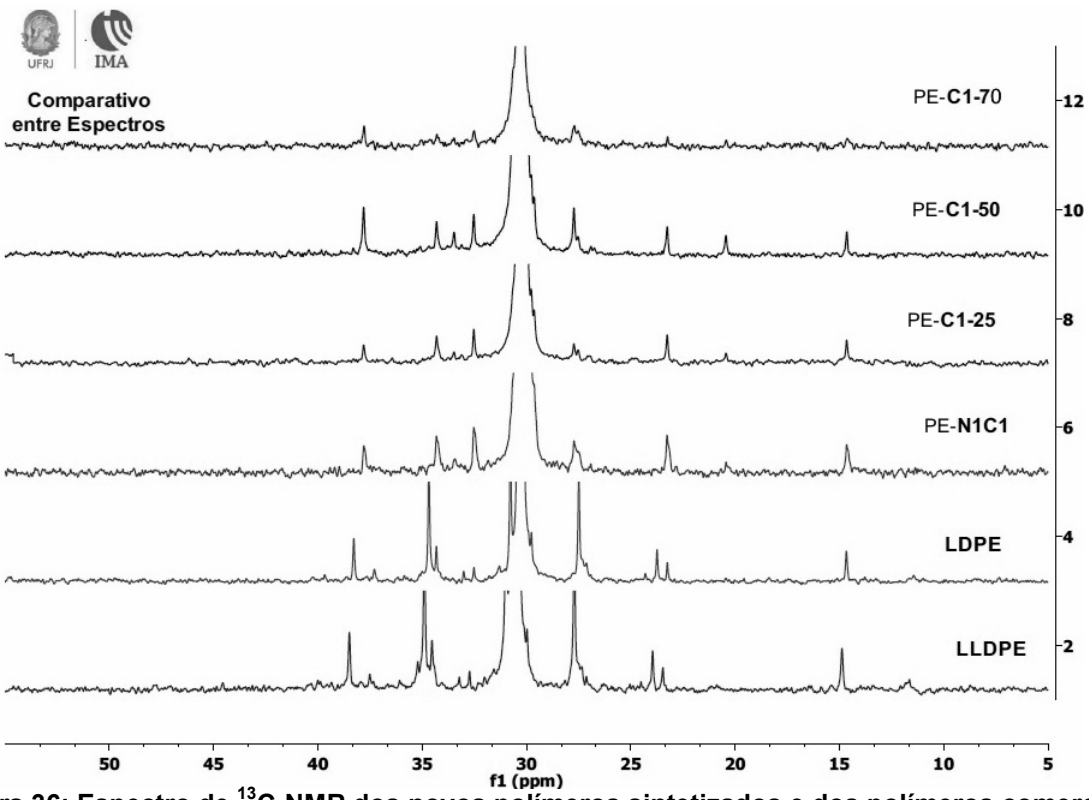

Figura 36: Espectro de ^{13}C-NMR dos novos polímeros sintetizados e dos polímeros comerciais LLDPE e LDPE

A partir dos dados da Figura 36, os descolamentos químicos foram caracterizados de acordo com a literatura como ramificações na cadeia principal. Quatro grupos alquila foram detectados: Metil, propil, butil e pentil. Não foi

encontrado em nenhum dos PE sintetizados a presença do deslocamento referente a ramificações acima de 6 carbonos. No Anexo 6 são reportados os descolamentos químicos de acordo com os valores em ppm para cada grupo de ramificação.

Na Tabela 9 são apresentados em percentuais os teores de cada grupo de ramificações na cadeia polimérica, bem como o grau de cristalinidade obtido por XRD. Foi estimado também por FTIR o teor do grupo vinil terminal em relação às temperaturas utilizadas em cada polimerização, calculando-se assim M_n. Além disso, foi também tabelado o teor total de ramificações de cadeias curtas (SBC) por 1000 átomos de carbono.

Tabela 10: Índices de grupo vinil terminal e ramificações na cadeia polimérica produzida pelo catalisador mononuclear e com o novo catalisador hererotrinuclear

Amostra	Temp (ºC)	M_n (10^5g/mol)	X_c XRD(%)	SCB/1000 C	Metil (%)	Propil (%)	Butil (%)	Pentil (%)
PE-N1C1	25	1,2	50	54	22	41	15	21
PE-C1-25	25	1,2	54	64	25	43	15	17
PE-C1-50	50	1,9	53	61	36	35	6	22
PE-C1-70	70	9,8	52	69	53	24	2	21

M_n calculado pelo teor de grupo vinil terminal

Na cadeia de alguns PE podem ser encontrados dois tipos de terminais de cadeia: um grupo metil ao final da cadeia ou um terminal olefínico (vinil). O grupo vinil terminal pode ser reinserido, produzindo ramificações, no qual este último compete com a inserção de monômero.

Isto ocorre a partir de repetidas reações de eliminação do Hβ formando o grupo vinil que logo em seguida é reinserido. Catalisadores que contém níquel em sua estrutura predominantemente produzem grupo metil como principal ramificação (JURKIEWICZ *et al*., 1999).

Neste cenário, a eliminação de cadeias com terminal vinílico formando macromonômeros, provavelmente produzidos pelo centro catalítico de níquel podem ser recapturados pelo sítio de titânio, por meio da interação cooperativa entre os centros metálicos através de interações agósticas C-H···M^+ entre o metal eletrofílico e a ligação C-H, que é rica em elétrons. Estas interações agósticas são bem estabelecidas em centros metálicos que possuem subnível d^0. A Figura 37 exibe um modelo das reações de transferências e reinserção de cadeia quanto à formação da

ramificação do grupo etil [1] e reinserção macromolecular [2] estudadas por Li e Marks, (2006).

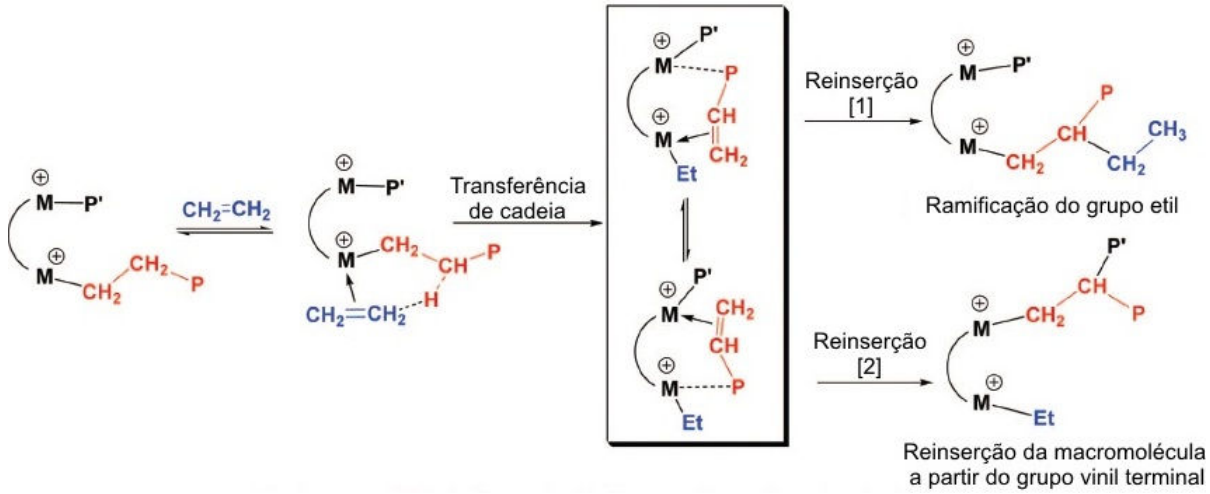

Figura 37: Estratégia proposta para formação de ramificações do grupo etil e reinserção da cadeia macromolecular através de complexo heterodinuclear com metais do grupo 4
Fonte (LI; MARKS, 2006)

As amostras PE-N1C1 e PE-C1-25, ambas polimerizadas a 25 ºC apresentaram massa molar numérica media M_n (teores de grupo vinil terminal) e índices de ramificações na cadeia polimérica similares. A amostra PE-C1-25 exibiu ligeiramente maior concentração para os grupos metil e propil e menor teor de grupos pentil em relação ao polímero obtido com o catalisador à base de níquel. Aparentemente, o catalisador C1 reduziu a incorporação de ramificações mais longas.

Entre as ramificações apresentadas (Tabela 9) as amostras PE-N1C1 e PE-C1-25 exibiram grande quantidade de ramificações do grupo butil. Wignall e colaboradores (2000) observaram que as ramificações de tamanho acima do grupo butil são capazes de romper o empacotamento das cadeias do polietileno, promovendo assim, diminuição da temperatura fusão das cadeias poliméricas.

Este dado foi comprovado experimentalmente neste trabalho. As amostras PE-N1C1 e PE-C1-25 apresentaram menor transição térmica. Por TGA foram observadas menores temperaturas de degradação térmica, pois as ramificações butil e pentil contribuíram para tornar a estrutura cristalina mais defeituosa, facilitando a degradação térmica em menores temperaturas, como observado na análise termogravimétrica (COLLINS *et al*., 2015).

Tal comportamento térmico é atribuído à presença de maiores índices de ramificações acima de três carbonos. O aumento no teor de ramificações surge possivelmente a partir da recaptura de grupos terminais vinílicos presentes nas cadeias poliméricas que se encontram nas vizinhanças, próximo aos centros metálicos após reações de transferência de cadeia. Este processo auxilia na reinserção intramolecular e o crescimento da cadeia polimérica com a nova ramificação (COLLINS *et al*., 2015).

As ramificações dos grupos propil, butil e pentil presentes na estrutura foram expulsas do empacotamento das cadeias que também contém ramificações do tipo metil, formando frações de cadeias com cristais muito irregulares, de menor transição térmica e com diferentes temperaturas de fusão, conforme os resultados de DSC apresentados anteriormente.

Com o aumento da temperatura de polimerização observou-se aumento de M_n (diminuição dos índices do grupo vinil terminal) e aumento do teor de ramificação do tipo metil. Atingiram-se teores máximos para a amostra PE-C1-70. No entanto, efeito reverso foi observado quanto à presença do grupo butil, no qual diminuiu para maiores temperaturas de polimerização. Esses resultados demonstraram a capacidade do novo catalisador heterotrinuclear Ti(IV)/Ni(II)/Ti(IV) de controlar a microestrutura, gerando diferentes índices de ramificações frente à variação de temperatura de processo.

A literatura mostra que catalisadores à base de Fenóxi-Imina (FI) com substituintes 3,5-di-*terc*-butil e Ti(IV) como metal de coordenação possuem atividade e massa molar elevadas quando as polimerizações são conduzidas a 25 ºC (MATSUI;FUJITA, 2001; NAKAYAMA *et al*., 2006).

No entanto, pelo fato deste novo catalisador gerar índice de grupo vinil terminal inferior para reações conduzidas a 70 ºC; produziu-se maior quantidade de reações de reinserção, aumentando a massa molar para a amostra PE-C1-70.

Nesta condição de polimerização, o grupo vinil terminal está relacionado com crescimento da sequência metilênica pela competição entre reações de inserção de monômero e reinserção da macromolécula, indicando que as taxas de inserção e/ou reinserção fora(m) superior(es) à taxa de terminação (MOUNTFORD *et al*., 2015).

Os polímeros correspondentes também apresentaram menor tamanho do cristalito e maior largura máxima a meia alturado pico (Tabela 5, XRD). Como

relatado, as ramificações com grupo metil poderiam ser acomodadas como defeitos dentro da rede cristalina, modificando o tamanho do cristalito levando a uma estrutura cristalina mais imperfeita (WAGENER *et al*., 2006).

Foi possível relacionar o menor grau de cristalinidade e a maior concentração de SCB/1000 C para a amostra PE-C1-70 entre os polímeros sintetizados, pois o grau de cristalinidade irá depender da regularidade estrutural da cadeia e da massa molar. A introdução de unidades estruturais não cristalizáveis na cadeia irá ocasionar uma redução no grau de cristalinidade (SHIRAYAMA *et al*., 1972).

Os resultados apresentados indicam efeito de cooperatividade entre os centros metálicos de Ti(IV)/Ni(II)/Ti(IV). O centro catalítico de níquel foi responsável pelas transferências de Hβ, provendo entre outras reações, a formação do grupo vinil terminal. Por outro lado, o centro catalítico à base de titânio foi responsável pela reinserção da macromolécula através do grupo vinil terminal gerado e contribuição na formação das ramificações.

6.8 RELAXOMETRIA POR ^{1}H-NMR

Na ressonância, a energia é transferida da radiação de radiofrequência emitida para o núcleo. Assim, ocorre uma mudança na orientação do spin do núcleo, ou seja, muda a população de *spins* nos vários níveis de energia. Como a absorção de energia afeta a população de spin nuclear, um fator importante é o modo como ocorre o retorno do núcleo excitado ao estado de equilíbrio. Quando a frequência de ressonância é retirada, os núcleos excitados voltam ao estado fundamental emitindo energia na região de radiofrequência. Este processo de retorno ao equilíbrio é denominado de processo de relaxação (PARKINSON *et al*., 2014).

Em polímeros semi-cristalinos, a região cristalina é interligada ao domínio amorfo. Dependendo das condições de cristalização, espessura da lamela e massa molar, uma cadeia oriunda de estruturas organizadas pode cruzar transversalmente uma fase intermediária até a fase amorfa. O somatório dessas contribuições relativas às cadeias que se encontram fora das regiões cristalinas mais organizadas pode promover o entrelaçamento entre estas (*entanglements*) na fase intermediária. O teor dessas cadeias nessa região de menor organização exibe uma forte dependência das condições de síntese do polímero, influenciando na topologia

dessas cadeias, e assim, influenciando no comportamento de fusão e cristalização de toda estrutura (ROTZINGER *et al*., 1989).

A técnica de NMR no estado sólido foi escolhida por ser capaz de identificar três diferentes estruturas químicas existentes no PE, que correspondem à relaxação da fase cristalina, intermediária e fase amorfa, bem como a quantificação da espessura lamelar. Na Tabela 10, as três fases foram avaliadas com relação aos tempos de relaxação. Os gráficos com os tempos de relaxação são apresentados no Anexo 7.

Tabela 11: Resultados de relaxometria por ^{1}H-NMR dos polímeros sintetizados

Amostra	X_c XRD (%)	Fase Cristalina (%)	Fase Intermediária (%)	Fase Amorfa (%)	[a]Espessura Lamelar (nm)
PE-N1C1	50	54	26	20	40
PE-C1-25	54	36	40	24	44
PE-C1-50	53	40	35	25	42
PE-C1-70	52	43	30	27	35

[a]Calculado segundo a Eq. 10

O polímero PE-N1C1 sintetizado com o catalisador monometálico exibiu maior percentual de fase cristalina e menor percentual de fase intermediária e amorfa. O polímero PE-C1-25, sintetizado com o catalisador heterotrinuclear apresentou o menor percentual de fase cristalina e fase amorfa, porém maior concentração de fase intermediária e espessura lamelar.

O polímero PE-C1-50 exibiu comportamento intermediário. A amostra PE-C1-70 apresentou maior percentual de fase cristalina e menor concentração de fase intermediária entre os polímeros sintetizados. Contudo, maior concentração de fase amorfa e menor espessura lamelar entre todos os polímeros sintetizados.

Através dos resultados dos polímeros obtidos com o catalisador heterotrinuclear, é plausível destacar uma relação direta entre a concentração da fase intermediária e a espessura lamelar. Desse modo, a fase intermediária do polímero PE-C1-25 apresentou maior concentração de cadeias entrelaçadas entre si e sem organização, o que pode ser atribuído ao entrelaçamento entre as ramificações acima de 3 carbonos presentes em maior concentração para este polímero, contribuindo para o aumento da espessura lamelar. A maior espessura lamelar está relacionada ao maior grau de cristalinidade para PE-C1-25. No entanto,

essa relação se mostrou inversamente proporcional ao percentual de fase cristalina contida neste polímero.

Se forem observadas as duas temperaturas de fusão por DSC do polímero PE-C1-25 (Tabela 7), após eliminação da história térmica, o primeiro pico de fusão cristalina ocorreu em 71 ºC. Esta foi a menor T_m registrada entre os polímeros sintetizados. Esta menor temperatura de fusão foi reflexo da menor concentração de fase cristalina e maior concentração de fase intermediária neste polímero.

Para os polímeros sintetizados, a espessura lamelar total não foi o fator determinante para se atingir maior valor de T_m, mas sim a concentração de fase cristalina. De fato, a amostra PE-C1-25 apresentou menor percentual (36%).

Como discutido anteriormente, o polímero PE-C1-70 apresentou menor índice de grupo vinil terminal para reações conduzidas a 70 ºC. Nesta condição de polimerização, o grupo vinil terminal está relacionado com o crescimento da sequência metilênica a partir de reações de competição entre reinserção de macromonômero e inserção de etileno e na produção de ramificações. Em destaque, a formação do grupo metil em maior concentração.

A inserção do grupamento metil dentro da fase cristalina indicou que elevada concentração dessas ramificações cooperou na produção de cristalitos menores, como mostrado na Tabela 7 e em maior concentração (maior largura à meia altura, DSC). Portanto, menor espessura lamelar (35 nm) e menor grau de cristalinidade. Contudo, a concentração da fase cristalina superior (43%) mostrou que maior concentração de grupo vinil contribuiu para o aumento das sequências metilênicas influenciando no comportamento de empacotamento da fase rígida, e assim, ocorreu maior temperatura de fusão entre os polímeros sintetizados.

6.9 ANÁLISE DINÂMICO-MECÂNICA (DMTA)

Alguns polietilenos exibem três processos distintos de transições, que podem ser observados pela análise termo dinâmico-mecânica e são designadas como relaxações-γ, β, α em ordem crescente de temperatura.

Na Figura 38 são exibidos os resultados de modulo de armazenamento (a) e modulo de perda (b) em função da temperatura na frequência de 1 Hz para os polímeros sintetizados com o catalisador C1. Não foi possível preparar filme para análise da amostra PE-N1C1, pois ele se mostrou muito quebradiço. Pode-se

verificar que houve grande diferença dos valores de E' a baixas temperaturas entre os três polímeros sintetizados com o catalisador heterotrinuclear a diferentes temperaturas de polimerização. Quanto maior a temperatura de polimerização, menor foi o valor do módulo, no entanto foi observado um menor decaimento de E' com o aumento da temperatura de análise.

As relaxações-γ, β, α em função da temperatura foram assinaladas no gráfico do módulo de perda.

A relaxação-γ geralmente ocorre entre -150 ºC e -100 ºC (Tγ). Este tipo de relaxação está relacionado com a movimentação da cadeia na região amorfa, sendo considerado por muitos autores como o valor da temperatura de transição vítrea. É descrito na literatura que a transição-γ está associada com a movimentação de três a quatro unidades de CH_2 na cadeia polimérica na região amorfa (MOHANTY *et al*., 2006; ROCHA *et al*., 2016).

De acordo com a Figura 38(b), a amostra PE-C1-25 apresentou temperatura mais baixa para Tγ e também exibiu pico de maior intensidade. Esta maior intensidade está relacionada com a maior flexibilidade da cadeia na fase amorfa e isto pode ser devido à presença de ramificações mais longas que as do tipo metila (KYU *et al*., 1987). Já o PE-C1-70 apresentou resultado inverso, exibindo maior temperatura Tγ, indicando maior incorporação de ramificações curtas, e assim, restringindo a mobilidade de algumas unidades de CH_2 na região amorfa.

A transição-β (Tβ) tem sido universalmente detectada em PE ramificados. Normalmente é registrada entre -30 ºC e 10 ºC. A verdadeira origem desta transição resulta da movimentação de unidades de cadeia na região de interface cristalino-amorfo. A magnitude desta relaxação aumenta com o aumento do índice e o comprimento da ramificação e a temperatura tende a se deslocar para menores temperaturas. Foi atribuído à transição β como um fenômeno de fronteira associado com movimentações vibracionais e distorcionais de fase não-cristalina (CERRADA *et al*., 2000; MD. SALLEH *et al*., 2014).

A amostra PE-C1-25 apresentou Tβ em menor temperatura, mas a transição foi mais intensa. Este resultado está de acordo com os resultados da Tabela 11, nos quais esse polímero apresentou maior percentual de fase intermediária entre os polímeros sintetizados. Nesta região as ramificações se encontram entrelaçadas umas às outras. Neste polímero, a região de interface cristalino-amorfo se apresentou mais intensa por conta da maior concentração de ramificações acima de

3 carbonos, que foram expulsas do retículo cristalino e consequentemente, exibindo maior espessura lamelar (Tabela 10, ^{1}H-NMR), corroborando o resultado de DTMA.

Resultado oposto foi observado para o polímero PE-C1-70, que apresentou menor índice de ramificações acima de 3 carbonos, menor percentual de fase intermediária e menor espessura lamelar, dessa forma, teve sua mobilidade suprimida (intensidade da transição-β muito baixa), e com isso, maior temperatura em Tβ. A amostra PE-C1-50 exibiu comportamento intermediário.

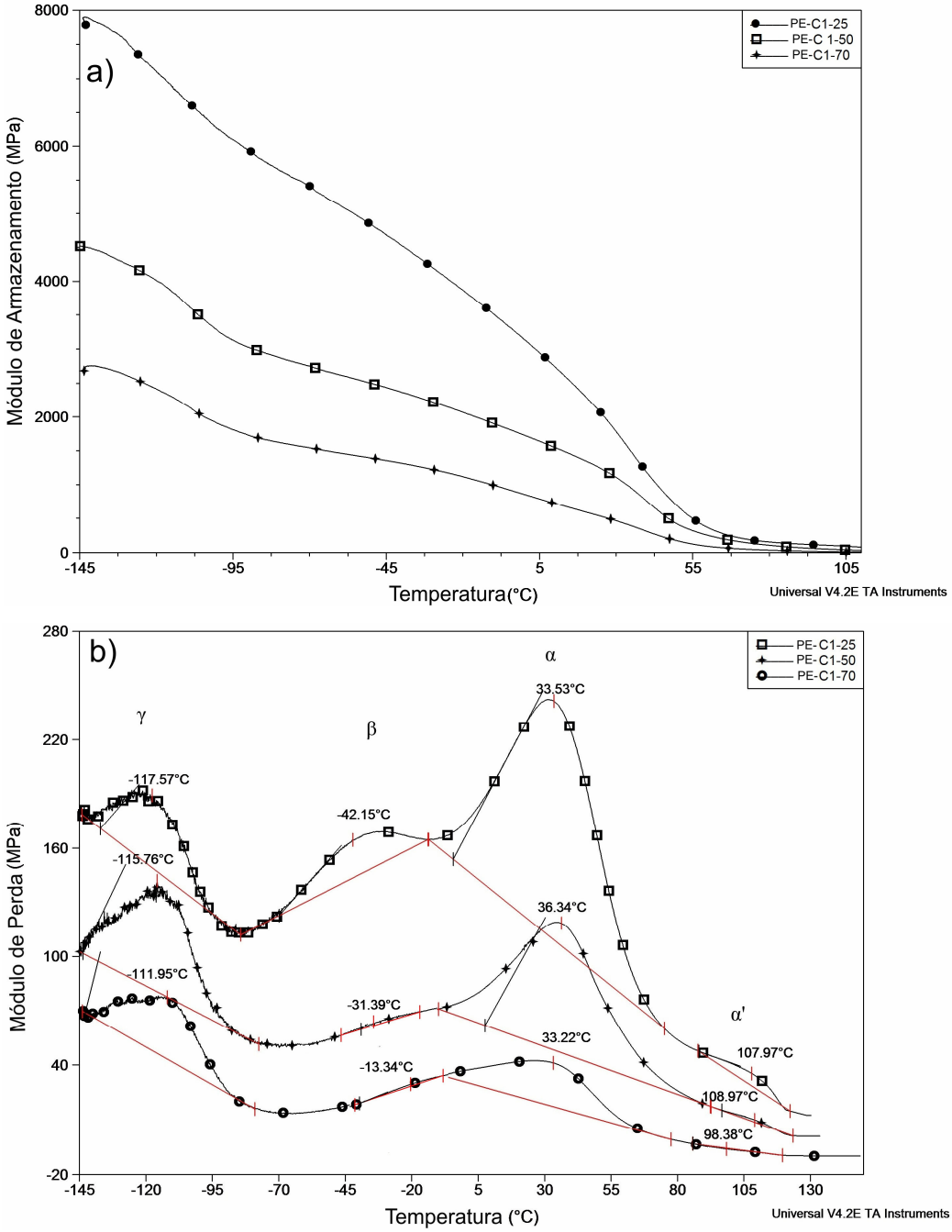

Figura 38: Dependência dos módulos de armazenamento (a) e de perda (b) (com o assinalamento das relaxações-*γ, β, α*) dos polímeros PE-C1-25, 50 e 70 em função da temperatura analisados na freqüência de 1Hz

A relaxação-α é atribuída a movimentos de vibração ou orientação dentro do cristal. A Tα varia com o grau de cristalinidade. Em geral, polietileno linear apresenta elevada temperatura para esta transição. No entanto, polietilenos ramificados exibem uma tendência de diminuição da temperatura ou até mesmo o não aparecimento da transição (STARCK; LÖFGREN, 2002).

Pode ser visto na Figura 38(b) a presença de duas relaxações (Tα e Tα') na região de relaxações-α. É de conhecimento que alguns polímeros cristalinos apresentam duas subrelaxações nesta região. Essas relaxações são atribuídas a processos de reorientação dentro da lamela e movimentações internas nos cristais relacionados aos cristalitos, respectivamente (KYU *et al*., 1987).

O polímero PE-C1-25 exibiu maior intensidade para a relaxação-α. A maior intensidade da relaxação-α está relacionada com o aumento de defeitos da fase cristalina. Este dado corrobora com o resultado de maior intensidade da relaxação-γ para esta amostra, que correspondente a defeitos na lamela (DANCH *et al*., 2003). Embora os cristalitos para esse polímero possuam maior tamanho (Tabela 5), os resultados de DMTA indicam que eles são mais defeituosos, acarretando em menor transição térmica.

O polímero PE-C1-50 apresentou maior temperatura em ambos Tα e Tα'. Isto indica que entre os polímeros sintetizados, esta amostra exibiu menor mobilidade dos segmentos cristalinos. Este polímero também apresentou menor índice de SBC/1000C (Tabela 9, ^{13}C-NMR) e maior tempo de relaxação da fase cristalina. Isto demonstra que a menor concentração de ramificações na cadeia atuou produzindo menor efeito de cooperatividade entre os segmentos cristalinos e a fase amorfa, diminuindo assim os efeitos de rearranjo intramolecular, devido à diminuição da flexibilidade da cadeia em algumas regiões (NIAOUNAKIS; KONTOU, 2005).

O polímero PE-C1-70 apresentou relaxações registradas em menores temperaturas Tα e Tα' entre os polímeros sintetizados. Isto se deve ao menor grau de cristalinidade (Tabela 5) e maior índice de ramificações do tipo metila na cadeia (Tabela 9).

6.9.1 Módulo de armazenamento e Tan δ em diferentes faixas de frequências

O módulo de armazenamento e fator de amortecimento Tan δ foram plotados em função da temperatura na faixa de 25 ºC a 100 ºC (Figura 39). Foi proposto um estudo a partir da variação de frequência para melhor entendido do comportamento viscoelástico dos novos polímeros sintetizados.

Foram utilizados onze faixas de frequências (1; 1,6; 2,5; 3; 6,3; 10; 15,8; 25; 39,8; 63; 100 Hz) para avaliar o efeito na propriedade dinâmica dos polímeros, onde a ordem foi determinada pelo programa TA Instruments Thermal Analysis®. Para cada faixa de temperatura exibida no gráfico módulo de armazenamento X temperatura na Figura 39, foi realizada a varredura de frequência de 1 até 100 Hz.

Foi observado aumento no módulo de armazenamento com o aumento da frequência para todos os polímeros sintetizados. Como pode ser observado na Figura 39, ocorreu diminuição do módulo com o aumento da temperatura para as amostras PE-C1-25 e PE-C1-70 em todas as frequências analisadas.

Verificou-se incomum aumento do módulo com o aumento da temperatura para a amostra PE-C1-50, sendo este efeito mais pronunciado para temperaturas entre 45-70 ºC e 100 ºC (Anexo 8). Este efeito pode ser devido à existência de diferentes sequências de PE linear e ramificado na mesma cadeia.

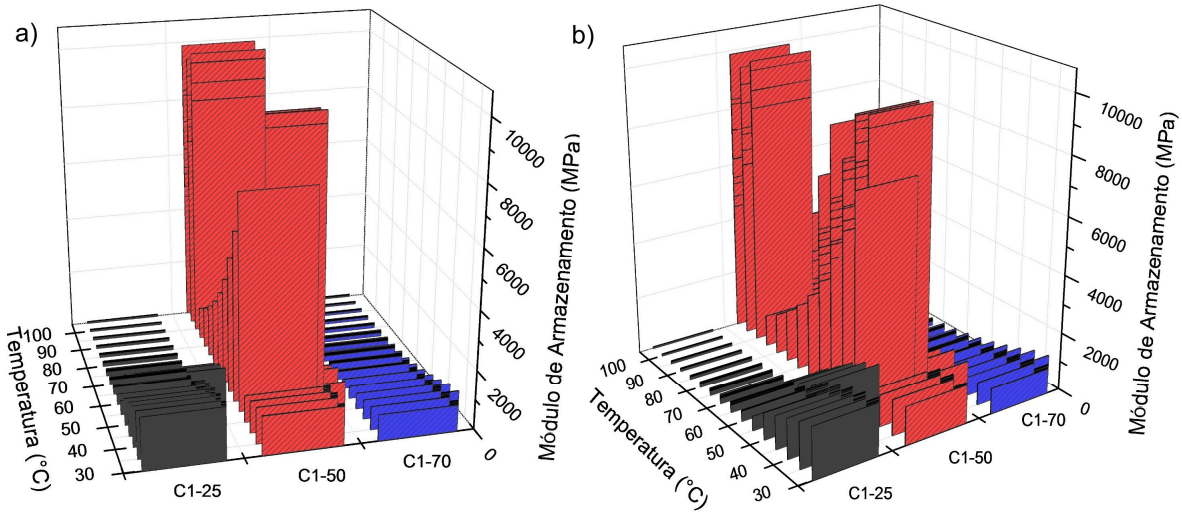

Figura 39: Resultado do módulo de armazenamento em função da temperatura a partir dos perfis a) e b) para as amostras PE-C1-25, 50 e 70. Cada faixa temperatura foi variada a frequência de 1 a 100 Hz

A tendência geral para as transições de relaxação é de se deslocarem para maiores temperaturas com o aumento da frequência (SEWDA; MAITI, 2013). As

Figuras 40-42 apresentam as relaxações na faixa de 25 a 100 ºC para PE-C1-25, 50 e 70.

Foi observado o aumento da temperatura de relaxação T_α com o aumento da frequência para todos os polímeros. Este efeito foi mais pronunciado para o polímero PE-C1-50 (1 Hz, T_α= 75 ºC; 100 Hz, T_α= 90 ºC) modificando a T_α, tornando PE-C1-50 mais rígido em maiores temperaturas.

Entre 65 e 85 ºC foi observada abrupta queda do módulo de armazenamento, muito possivelmente por conta da fusão de cristais menores que ocorreu a 78 ºC (Tabela 7). Esta faixa de temperatura variou entre as frequências analisadas, o qual influenciou também na temperatura de fusão do polímero, e, portanto, na queda do módulo de armazenamento nesta região.

Conforme mostrado na Figura 38(b), o polímero PE-C1-50 exibiu relaxações α e α' em temperaturas superiores aos outros polímeros. Essas relaxações estão relacionadas a processos de reorientação dentro da lamela e movimentações internas nos cristais. Isto indica que o aumento da frequência auxiliou na reorientação, e dessa forma, promoveu mudança nas relaxações deste polímero acima da temperatura de relaxação-α.

As Figuras 40-42 também exibem os valores de Tan δ dos polímeros PE-C1-25, 50 e 70 em função da temperatura para as onzes faixas de frequências citadas acima. O valor de Tan δ (Anexo 10) é a razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento o qual prevê relativa contribuição das componentes viscosa e elástica de um material viscoelástico, respectivamente (YANG *et al*., 2007).

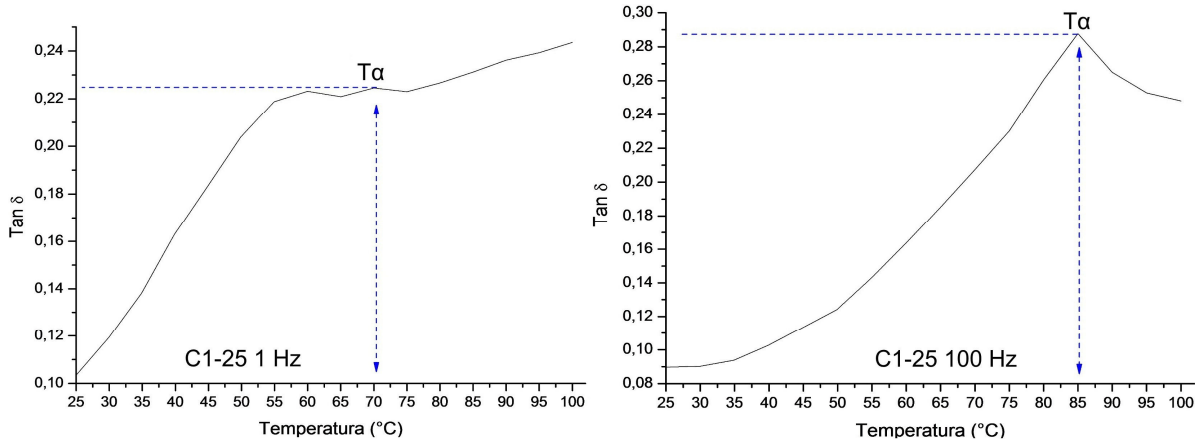

Figura 40: Resultado do valor de Tan δ em função da temperatura da amostra PE-C1-25 em 1 e 100 Hz

A amostra PE-C1-70 apresentou maior valor de Tan δ em todas as temperaturas analisadas até a frequência 1,6 Hz, exibindo um comportamento mais flexível em baixa frequência.

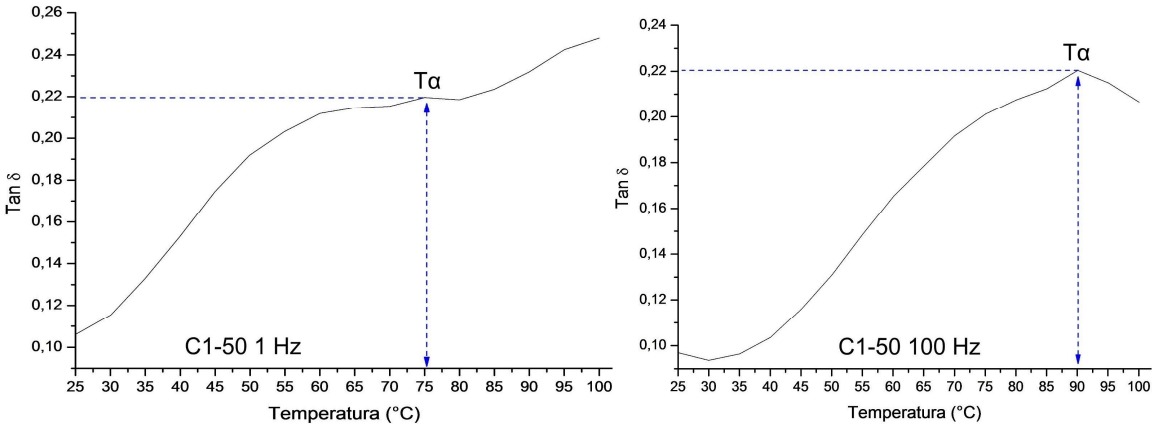

Figura 41: Resultado do valor de Tan δ em função da temperatura da amostra PE-C1-50 em 1 e 100 Hz

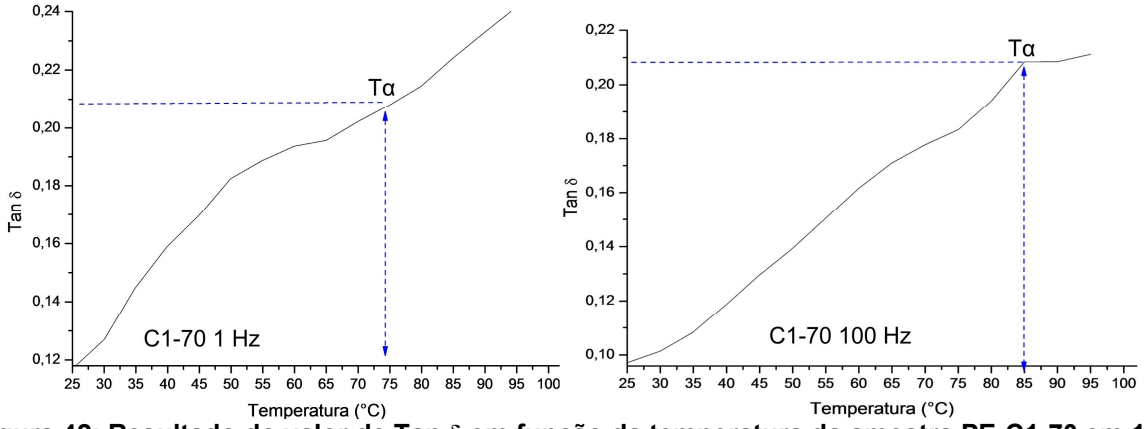

Figura 42: Resultado do valor de Tan δ em função da temperatura da amostra PE-C1-70 em 1 e 100 Hz

No entanto, entre 2,5 e 100 Hz foi observado valor de Tan δ superior para o polímero PE-C1-25 a partir de 55 ºC e queda para as amostras PE-C1-50 e 70.

Verificou-se que a partir de 2,5 Hz a amostra PE-C1-25 em baixas temperaturas exibiu um comportamento mais rígido. Este comportamento se deu em virtude do aumento da frequência. Porém, com a elevação da temperatura, PE-C1-25 assumiu um comportamento mais flexível entre os polímeros analisados. Como tempo e temperatura são equivalentes, logo esse comportamento foi influenciado pelo aumento do tempo de ensaio (JAHANI *et al*., 2015).

Isto indica que o aumento da frequência alterou o comportamento viscoelástico dos polímeros sintetizados. As amostras PE-C1-50 e 70 exibiram um

comportamento mais elástico, em contrapartida, verificou-se um comportamento mais viscoso para PE-C1-25.

6.9.2 Variação da viscoelasticidade com a frequência

As informações citadas anteriormente são corroboradas a partir dos dados da Figura 43 que apresenta o *cross-over point* para o módulo de armazenamento *versus* viscosidade complexa em função da freqüência (CRUZ *et al*., 2008) para os polímeros PE-C1-25, PE-C1-50 e PE-C1-70.

Com o aumento da frequência ocorreu aumento do cisalhamento no material. Por conta disso, a viscosidade complexa decresceu. Ao mesmo tempo, o valor do módulo de armazenamento elevou-se com o aumentou com a frequência.

Foi confirmada maior região viscosa para o polímero PE-C1-25. O *cross-over point* também indicou a relação entre os polímeros quanto à massa molar (MM) e distribuição da massa molar (DMM).

Através da posição do *cross-over point* detectou-se maior massa molar e menor distribuição da massa molar para o polímero PE-C1-70. Já a amostra PE-C1-50 apresentou massa molar intermediária. PE-C1-25 exibiu menor massa molar e maior distribuição da massa molar entre os polímeros sintetizados.

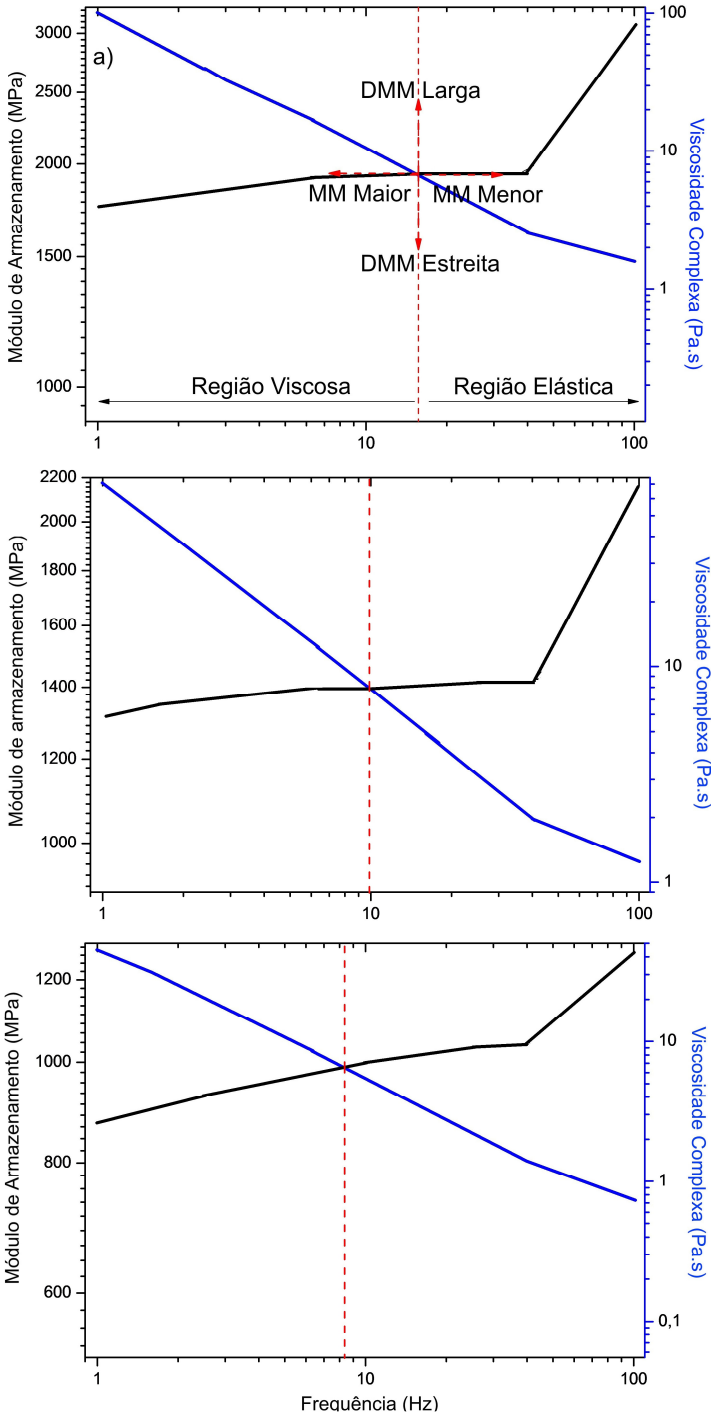

Figura 43: Curvas de viscosidade complexa, módulo de armazenamento indicando como *cross-over point* se desloca com a variação da MM, DMM e a viscoelasticidade em função da frequência para a) PE-C1-25 b) PE-C1-50 c) PE-C1-70

7 REOLOGIA DOS POLÍMEROS PE-C1-25, 50 E 70 E HDPE COMERCIAL

No processamento de termoplásticos, seja por extrusão ou injeção, o polímero fundido circula em espaços com estreitas dimensões, produzindo tensões

de cisalhamento que variam à medida que esse sofre deformações durante o trajeto até a matriz ou até a cavidade do molde.

A reometria rotacional permite avaliar a propriedade viscoelástica dos polímeros e correlacioná-las com suas estruturas. A viscosidade complexa (η^*) é uma propriedade reológica dependente do tempo em que o material é submetido a campos deformacionais em regime não permanente. Desse modo, o polímero sujeito a uma deformação em cisalhamento oscilatório, apresentará uma viscosidade complexa com duas componentes. Uma, devido à contribuição viscosa, e outra, à contribuição elástica. Esta propriedade depende da temperatura, massa molar, distribuição da massa molar e tamanho das ramificações na cadeia polimérica (LOHSE *et al*., 2002; MD. SALLEH *et al*., 2014).

A Figura 44 apresenta comparativamente as curvas de viscosidade complexa dos polímeros PE-C1-25, 50 e 70 sintetizados pelo novo complexo heterotrinuclear Ti(IV)/Ni(II)/Ti(IV). O polímero comercial HDPE também foi analisado e o resultado também é apresentado no gráfico. Todas as análises foram executadas a 210 ºC em frequências de 0,01 a 1000 rad/s.

O erro da análise foi determinado pelo valor de R-quadrado (R^2), sendo esses superiores a 0,9001. O valor R^2, também conhecido como coeficiente de determinação, varia de 0 a 1, e revela a proximidade dos valores estimados da linha de tendência em correspondência com os pontos do ensaio. Uma linha de tendência é mais confiável quanto mais próximo de 1 for o valor de R^2. O Anexo 11 apresenta as linhas de tendência para as curvas interpoladas de cada polímero.

Observou-se uma variação no decaimento da viscosidade entre os polímeros exibidos na Figura 44. O polímero linear HDPE apresentou um *plateau* newtoniano entre 0,01 e 0,183 rad/s antes do início do decaimento da viscosidade. Verificou-se que os polímeros sintetizados (os quais foram caracterizados como misturas complexas de cadeias poliméricas com diferentes microestruturas) exibiram decaimento da viscosidade já a partir de 0,01 rad/s.

O polímero PE-C1-25 exibiu maior fluência, ou seja, menor viscosidade complexa (15.200 Pa.s em ω = 0,01 rad/s) em toda a faixa de frequência estudada. Dentre as três amostras, a PE-C1-25 apresentou menores temperaturas de degradação térmica e fusão como mostrado anteriormente, confirmando a presença de estruturas muito ramificadas. Além disso, os dados de DMTA também indicaram maior região viscosa e menor massa molar para este polímero.

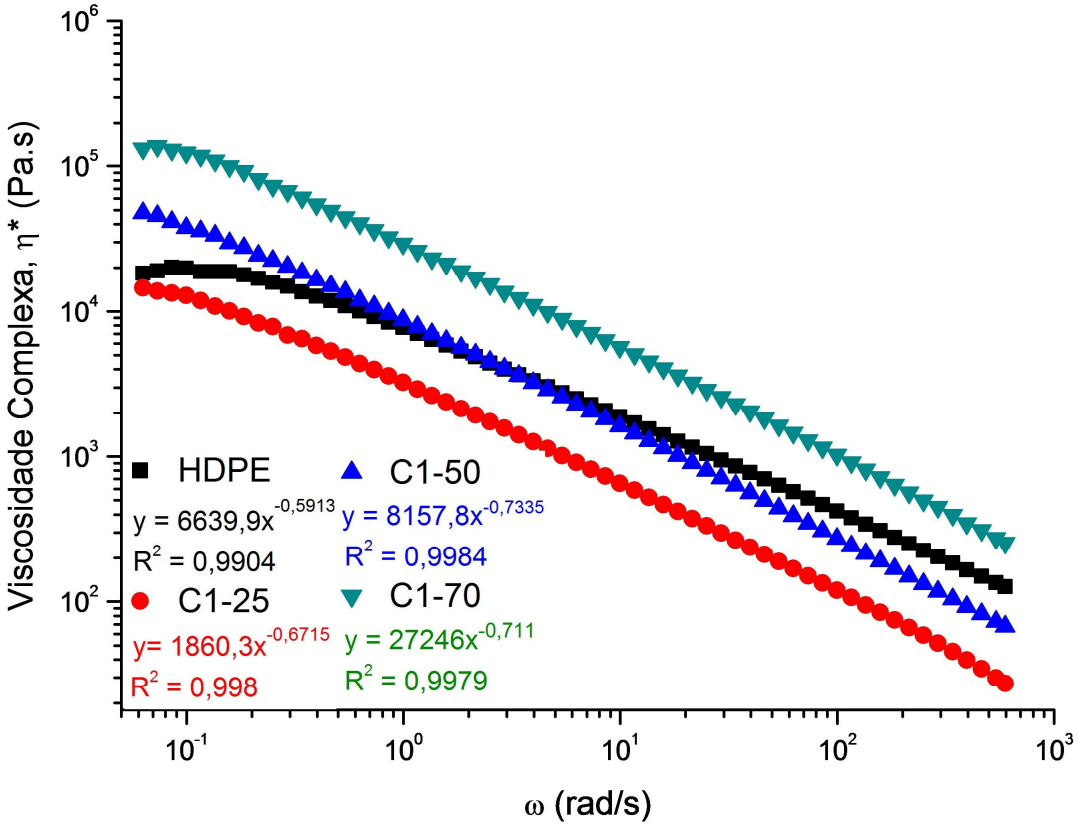

Figura 44: Variação da viscosidade complexa em função da frequência angular para PE-C1-25, 50, 70 e o HDPE

Apesar de o HDPE ter apresentado menor viscosidade complexa inicial, 19.200 Pa.s, em comparação ao polímero PE-C1-50 (49.200 Pa.s), foi observado um decaimento menos acentuado da curva de viscosidade complexa para o HDPE. Foi caracterizada, para PE-C1-50, a presença de cadeias de diferentes temperaturas de fusão, diferentes valores de massa molar. Portanto, as cadeias de menor massa molar atuaram como moléculas lubrificantes, gerando maior decaimento da curva de viscosidade complexa de PE-C1-50 em relação ao HDPE.

O polímero PE-C1-70 exibiu viscosidade complexa mais elevada, de 139.000 Pa.s, indicando maior massa molar entre os polímeros sintetizados e o polímero comercial HDPE. Este resultado está de acordo com os dados de DMTA, que sinalizaram maior massa molar e menor polidispersão para este polímero entre os polímeros sintetizados com o novo catalisador heterotrinuclear Ti(IV)/Ni(II)/Ti(IV).

Além da elevada massa molar, promovendo boa propriedade mecânica, PE-C1-70 tem como diferencial a inserção controlada em maior teor de ramificações do tipo metil na cadeia principal, o qual gerou maior percentual de região amorfa, uma vez que diminuiu o tamanho do cristalito, bem como baixo grau de cristalinidade.

Este conjunto de fatores contribui para o processamento, tanto por injeção quanto por extrusão do fundido.

Portanto, os polímeros sintetizados pelo catalisador heterotrinuclear possuem menor faixa de comportamento newtoniano e maior relaxação em frequências angulares mais altas (menores viscosidades) em relação ao HDPE. Isto mostra que são mais fáceis de serem processados. Possivelmente há mais entrelaçamentos moleculares devido às ramificações de cadeia que o HDPE. Contudo, há orientação molecular em altas frequências reduzindo a viscosidade.

8 CONCLUSÃO

Foram sintetizados dois complexos neste trabalho. Um catalisador monometálico à base de níquel e o inovador complexo heterotrinuclear de Ti(IV)/Ni(II)/Ti(IV). Os resultados das análises de espectroscopia corroboram as estruturas dos complexos propostos nesta Tese. Os complexos apresentaram-se ativos na polimerização de etileno e os rendimentos variaram de acordo com a temperatura de polimerização.

Todos os polímeros apresentaram comportamento térmico bimodal, tanto no TGA como no DSC. A temperatura de fusão e a largura a meia alturado pico de fusão foram superiores para polimerização a 70 ºC. A partir da análise por XRD foram caracterizados os planos cristalinos (110) e (200) característicos para polietileno, bem como foi estimado menor tamanho dos cristalitos para polimerizações realizadas a 70 ºC, por isso ele apresenta menor módulo de armazenamento, como mostrado na análise de DTMA.

Através das caracterizações por relaxometria de ^{1}H e espectrometria de ^{13}C-NMR foi possível investigar o teor de fase cristalina e os teores e tipos de ramificações nestes polímeros. Foram observados com os polímeros obtidos pelo catalisador heterotrinuclear C1, comportamentos muito diferentes em relação ao catalisador precursor mononuclear, N1C1.

Verificou-se inserção controlada de ramificações na cadeia principal dos polietilenos sintetizados com catalisador heterotrinuclear. Isto se deve a produção em maior concentração do grupo vinil que induziu a competição entre inserção de monômero e reinserção da macromolécula, contribuindo para o aumento da massa molar e maior controle do comprimento das sequências metilênicas, gerando temperatura de fusão mais próxima entre as cadeias. Este fenômeno indicou o efeito de cooperatividade entre os centros catalíticos Ti(IV)/Ni(II)/Ti(IV). Este efeito foi mais pronunciado para as polimerizações a 70 ºC.

O estudo dinâmico-mecânico dos polímeros sintetizados com o catalisador heterotrinuclear exibiram as transições moleculares, bem como, as regiões viscosa e elástica de cada amostra em função da variação da frequência, onde foi mostrado aumento da transição alfa com aumento da frequência. Estes resultados auxiliarão durante o plastificação destes materiais frente à variação taxa de cisalhamento durante o processo de extrusão ou injeção. O polímero sintetizado a 25 ºC exibiu

menor massa molar, maior polidispersão e maior região viscosa. A síntese a 50 ºC produziu polímero com comportamento intermediário quanto à região viscoelástica, enquanto que o polietileno obtido a 70 ºC verificou-se maior região elástica, maior massa molar e menor polidispersão.

O estudo reológico contribuiu para a confirmação dos dados obtidos por DMTA. Todos os polímeros, mesmo com elevados índices de ramificações na cadeia polimérica, apresentaram viscosidade complexa próxima ao polímero comercial HDPE, com destaque para o polímero obtido a 70 ºC, onde foi observada viscosidade complexa superior a do HDPE testado em baixas frequências angulares, contudo, em altas frequências a viscosidade tende a ser menor do que a do polímero comercial.

Todos os resultados mostrados nesta Tese fazem deste novo catalisador uma elegante opção de inovação para catálise polimérica e faz destes novos polímeros sintetizados fortes competidores em relação aos *grades* de polietilenos existentes no mercado atual.

9 SUGESTÕES

Esta Tese de Doutorado explorou principalmente a síntese do novo catalisador heterotrinuclear Ti(IV)/Ni(II)/Ti(IV) e sua caracterização, estabelecendo condições de preparo que permitam o controle das propriedades dos polímeros.

Algumas correlações foram feitas entre o efeito de cooperatividade do pré-catalisador e as propriedades do polímero, porém um estudo mais detalhado da microestrutura do polímero é necessário. Por exemplo, o fracionamento dos polietilenos e a análise das frações poderá aumentar a compreensão das propriedades e do comportamento do novo sistema catalítico. Portanto, uma vez que os materiais aqui descritos apresentam estruturas e propriedades interessantes, é válido o interesse em aprofundar a sua caracterização.

Além disso, é importante efetuar um estudo variando a pressão de polimerização, e avaliar se haverá a produção de diferentes teores de ramificações e aumento da atividade catalítica.

REFERÊNCIAS

AGARWAL, V. VAN ERP, B. T. BALZANO, L. MARKUS GAHLEITNER, M. PARKINSON, M. GOVAERT, E. L. LITVINOV, V. KENTGENS, M. P. A. The chemical structure of the amorphous phase of propylene ethylene random copolymers in relation to their stress-strain properties. **Polymer**, [S.l.], v. 55, p. 896-905, 2014. Disponível em: <http://www-sciencedirect-com.ez29.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0032386113011671>. Acesso em: 12 set 2016.

ALBIZZATI, E. GALIMBERTI, M. Catalysts for olefins polymerization. **Catalysis Today**, [S. l.], v. 41, p. 159-168, 1998. Disponível em: <http://www-sciencedirect-com.ez29.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0920586198000467>. Acesso em: 23 mai 2016.

ALEXANDRE, M. PLUT, M. DUBOIS, P. JÉROME, R. Synthesis and characterization of the composites. **Macromolecular Chemistry Physics,** v. 202, p. 2239-2246, 2001. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/15213935%2820010701%29202:11%3C2239::AID-MACP2239%3E3.0.CO;2-8/pdf>. Acesso em: 29 mai. 2014.

BAHULEYAN B. K. LEE, K. J. LEE,S. H. LIU, Y. ZHOU, KIM, W. Trinuclear Fe(II)/Ni(II) complexes as catalysts for ethylene polymerizations. **Catalysis Today.** [S.I.], v. 164, n. 1, p. 80-87, 2011.Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586110007339>. Acesso em: 02 jun. 2014.

BENSASON, S. MINICK, J. MOET, A. CHUM, S. HILTNER, A. BAER, E.. Classification of homogeneous ethylene-octene copolymers based on comonomer content. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, [S.I.], v. 34, p. 1301-1315, 1996. Disponível em: <http://onlinelibrary-wiley-com.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1002/(SICI)1099-0488(199605)34:7%3>. Acesso em: 8 abr 2016.

BOMFIM, S. A. J. **Polimerização de olefinas com catalisadores de níquel: estudo dos modos de inserção, controle de cristalinidade e preparo de elastômeros termoplásticos**. 2007. 164f. Tese (Doutorado)Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

BOSCH, B. ERKER, G. FRÖHLICH, R. The synthesis of substituted bis [(diarylphosphinomethyl)cyclopentadienyl]zirconocene dichloride complexes for the preparation of heterodimetallic complexes containing early/late transition metal combinations. **Inorganica Chimica Acta**, [S.l.], v. 270, p. 446-458, 1998. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0020169397060027#>. Acesso em: 30 mai. 2014.

BRAUNSTEIN, P. DURAND, J. KNORR, M. STROHMANN, C. Heterobimetallic intermediates in alkene insertion reactions into a Pd–acetyl bond. **Chemical Communication,** p.211-212, 2001. DOI: 10.1039/b007171o. Disponível em: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2001/CC/B007171O>. Acesso em: 31 mai. 2014.

BUSICO, V. CIPULLO, R. PELLECCHIA, R. TALARICO, G. RAZAVI, A. Hafnocenes and MAO: Beware of trimethylaluminum. **Macromolecules**, v. 42, p. 1789–1791, 2009. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ma900066n>. Acesso em: 23 abr. 2014.

CERRADA, M. L. BENAVENTE, R. PEÑA, B. PÉREZ, E. The effect of thermal treatment on the structure and relaxation processes of olefinic polymers synthesized with metallocene catalysts. **Polymer**, [S.l.], v. 41 p. 5957-5965, 2000. Disponível em: <http://www-sciencedirect-com.ez29.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0032386199007570>. Acesso em: 2 jan 2017.

CHADWICK A. A. NIEMANTSVERDRIET, J. C. HANS, J. W. THÜNE, P. C. Investigation of planar Ziegler-Natta model catalysts using attenuated total reflection infrared spectroscopy. **Catalysis Letters**, [S.l.], v. 130, n. 3-4, p. 278-285, 2009. Disponível em: <http://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2Fs10562-009-0002-3>. Acesso em: 7 jun. 2012

CHAUDHURI, S. PATRA, S. C. SAHA, P. SAHA ROY, A. MAITY, S. BERA, S. SARDAR SAHA, P. GHOSH, S. WEYHERMÜLLERC, T. PRASANTA, G. Zinc(II), iron(II/III) and ruthenium(II) complexes of *o*-phenylenediamine derivatives: oxidative dehydrogenation and photoluminescence. **Dalton transactions**, [S.l.], v. 42, p. 15028–15042, 2013. Disponível em: <http://pubs.rsc.org/EN/content/articlehtml/2013/dt/c3dt51771c>. Acesso em: 29 abr. 2014.

CHEN, E. Y. X. MARKS, T. J. Cocatalysts for metal-catalyzed olefin polymerization: activators, activation processes, and structure-activity relationships. **Chemical Reviews**, Washington, v. 100 p. 1391-1434, 2000. Disponível em: <http://pubs-acs-org.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1021/cr980462j>. Acesso em: 14 jun 2016.

CHRISSOPOULOU, K. ALTINTZI, I. ANASTASIADIS, S. H. GIANNELIS, E. P. PITSIKALIS, M. HADJICHRISTIDIS, N. THEOPHILOU, N. Controlling the miscibility of polyethylene/layered silicate nanocompósitos by altering the polymer/surfaceinteractions. **Polymer**, [S.l.], v. 46, n. 26 p. 12440-12451, 2005. Disponível em: <http://ac.els-cdn.com/S0032386105015752/1-s2.0-S0032386105015752-main.pdf?_tid=51f55c7a-96df-11e2-8a68 00000aab0f26&a>. Acesso em: 13 ago 2014.

COLLINS, A. R. RUSSELL, F. A. MOUNTFORD, P. Group 4 metal complexes for homogeneous olefin polymerisation: a short tutorial review. **Applied Petrochemical Research**, [S.l.], v.5, p.153-171, 2015. Disponível em: <http://link.springer.com/article/10.1007/s13203-015-0105-2> Acesso em: 24 out. 2016.

CRUZ, A. S. FARAH, M. ZANIN, M. BRETAS, E. S. R. Avaliação das propriedades reológicas de blendas de PEAD virgem/PEAD reciclado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Paulo, v. 18, p. 144-151, 2008. Disponível em: http://www.scielo.br/pdf/po/v18n2/a12v18n2.pdf>. Acesso em: 6 out 2015.

DANCH, A. OSOBA, W. STELZER, F. On the α-relaxation of the constrained amorphous phase in poly(ethylene). **European Polymer Journal**, [S.l.], v. 39, p. 2051-2058, 2003. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305703001320>. Acesso em: 1 jan 2017.

DAS, D. PRATIHAR, S. ROY, S. Heterobimetallic Pd-Sn Catalysis: A Suzuki, Tandem Ring-Closing Sequence toward Indeno[2,1‑*b*]thiophenes andIndeno[2,1‑*b*]indoles. **Organic Letters**, [S.l.], v. 14, p. 4870-4873, 2012. Disponível em: <http://pubs-acs-org.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1021/ol3021995>. Acesso em: 4 out. 2016.

DE ROSA, C. AURIEMMA, F. Structure and physical properties of syndiotactic polypropylene: A highly crystalline thermoplastic elastomer. **Progress in Polymer Science**, [S.l], v. 31, n. 2, p. 145-237, fev. 2006. Disponível em: http://www-sciencedirect-com.ez29.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S00796700050>. Acesso em: 2 fev 2015.

DE SOUZA, F. G. SOARES, B. G. PINTO, J. C. Electrical surface resistivity of conductive polymers – A non-Gaussian approach for determination of confidence intervals. **European Polymer Journal**, [S.l.], v.44, p. 3908–3914, 2008. Disponível em: http://www-sciencedirect-com.ez29.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0014305708003510. Acesso em: 13 mai. 2014.

DOLINSKY, M. C. B. LIN, W. O. DIAS, M. L. Ethylene polymerization with nickel complexes containing aminophosphine ligands. **Journal of Molecular Catalysis A:** Chemical, [S.l], v. 258, n. 1-2, p. 267-274, out 2006. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381116906008557>. Acesso em: 03 dez. 2012

DOYLE, J. D. GIBSON, C. V. WHITE, P. J. A. Synthesis and structures of bimetallic and polymeric zinc coordination compounds supported by salicylaldiminato and anilido–aldimine ligands. **Dalton Transactions**, [S.l.], p. 558-363, 2007. Disponível em: <http://pubs-rsc org.ez29.periodicos.capes.gov.br/en/content/articlelanding/2007/dt/b615080b/>. Acesso em: 4 out. 2016.

ECKERT, C. XU, W. XIONG, W. LYNCH, S. UNGERER, J. TAO, L. GILL, R. MANESS, P. YU, J. Ethylene-forming enzyme and bioethylene production. **Biotechnology for Biofuels**, v. 33, p. 1-11, 2014. Disponível em: <http://biotechnologyforbiofuels.biomedcentral.com.ez29.periodicos.capes.gov.br/articles/10.1186/1754-6834-7-33>. Acesso em: 7 ago 2016.

EL-AYAAN, U. MURATA, F. EL-DERBY, S. FUKUDA, Y. Synthesis, structural and solvent influence studies on solvatochromic mixed-ligand copper(II) complexes with the rigid nitrogen ligand: bis[N-(2,4,6-trimethylphenyl)imino]acenaphthene. **Journal of Molecular Structure**, [S.l.], v. 692, p. 209-216, 2004. Disponível em: <http://www-sciencedirect-com.ez29.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0022286004000869>. Acesso em: 13 nov. 2016.

FATOU, J. G. MARCO, C. MANDELKERN, L. The Influence of Molecular Weight on the Regime Crystallization of Linear Polyethylene. **Polymer**, [S.I.], v. 31, p. 1685-1693, 1990. Disponível em: <http://www-sciencedirect-com.ez29.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/0032386190901863>. Acesso em: 05 dez. 2016.

FERNANDES, R. M. **Síntese e avaliação de catalisadores metalocênicos suportados em argilas brasileiras para a preparação de nanocompósitos de polipropileno**. 2006. 120f. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

FIM, C. F. **Novo catalisador de zircônio para a polimerização de olefinas**. 2007. 95f. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio de Grande do Sul, 2007. Disponível em: <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/12881>. Acesso em: 2 out. 2015.

GALLAND, B. G. SOUZA, F. R. MAULER, S. R. NUNES, F. F. ^{13}C NMR determination of the composition of linear low-density polyethylene obtained with [η^3-Methallyl-nickel-diimine]PF_6 Complex. **Macromolecules**, Washington, v. 32, p. 1620-1625, 1999. Disponível em: <http://pubs-acs-org.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1021/ma981669h>. Acesso em: 16 jun 2016.

GAO, Y. ZHANG, R. LV, LIU, Q. W. WANG, X. SUN, P. H. WINTER, H. XUE, G. Critical effect of segmental dynamics in polybutadiene/clay nanocomposites characterized by solid state ^1H NMR spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 118, p. 5606-5614, 2014. Disponível em: <http://pubs-acs-org.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1021/jp5013472>. Acesso em: 9 set 2016.

GAVRILOVA, A. L. BOSNICH, B. Principles of mononucleating and binucleating ligand design. **Chemical Reviews**, [S.I.], v. 104, p. 349-383, 2004. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr020604g>. Acesso em: 01 jun. 2014.

GÖSCHEL, U. ULRICH, C. Mechanical relaxation of medical grade uhmwpe of different crosslink density as prepared by electron beam irradiation. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 113, p. 49-59, 2009. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.29852/full>. Acesso em: 15 nov. 2016.

GROVE, D. M. VAN KOTEN, G. UBBELS, .H. J. C. ZOET, R. Organonickel(II) complexes of the terdentate monoanionic ligand o, o'-bis[(dimethylamino)methyl]phenyl (N-C-N). Syntheses and the X-ray crystal structure of the stable nickel(II) formate [Ni(N-C-N)O,CH]. **Organometallics**, Washington, v. 3, p. 1003-1009, 1984. Disponível em: <http://pubs-acs-org.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1021/om00085a007>. Acesso em: 2 jan 2017.

HAAK, M. R. WEZENBERG, J. S.KLEIJ, W. A. Cooperative multimetallic catalysis using metallosalens. **Chemical Communications**, Cambridge, v. 46, p. 2713-2723, 2010. Disponível em: <http://pubsrscorg.ez29.periodicos.capes.gov.br/en/content/articlehtml/2010/cc/c001392g>. Acesso em: 4 out. 2016.

HAMMAWA, H., WANKE, S. E. Influence of support friability and concentration of α-olefins on gas-phase ethylene polymerization over polymer-supported metallocene/methylaluminoxane catalysts. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 104, p. 514–527, 2007. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.25527/full>. Acesso em: 04 mai. 2014.

HELLDÖRFER, M. MILIUS, W. ALT, H. G. The influence of halogen substituents at the ligand framework of (α-diimine) nickel (II) catalyst precursors on their behavior in ethylene oligomerization and polymerization. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [S.l.], v. 197, p. 1-13, 2003. Disponível em: < http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381116902005198>. Acesso em: 15 nov 2016.

HEURTEFEU, B. BOUILHAC, C. CLOUTET, É. TATON, D., DEFFIEUX, A. CRAMAIL, H. Polymer support of “single-site” catalysts for heterogeneous olefin polymerization. **Progress in Polymer Science**, [S.l.], v. 36, p. 89–126, 2011. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007967001000095X>. Acesso em: 02 mai. 2014.

HO, H. H. J. CHOY, S. W. S. MACGREGOR, A. S. MESSERLE, A. B. Cooperativity in bimetallic dihydroalkoxylation catalysts built on aromatic scaffolds: Significant rate enhancements with a rigid anthracene scaffold. **Organometallics**. [S.l.], v. 30, p. 5978-5974, 2011. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/om2007826>. Acesso em: 30 mai. 2014.

HOA, H. H. J. HODGSONA, R. WAGLERB, J. MESSERLE, B. A. Highly efficient Rh(I) and Ir(I) single and dual metal catalysed dihydroalkoxylation reactions of alkyne diols. **Dalton Transactions**, [S.l.], v. 39, p. 4062-4069, 2010. Disponível em: <http://pubs-rscorg.ez29.periodicos.capes.gov.br/en/content/articlehtml/2010/dt/b926773e>. Acesso em: 4 out. 2016.

ITTEL, D. S. DAVIDARTHUR, S. CITRON, D. J. **Preparation of transition metal imine complexes.** US 6,232,259 B1, 29 mar. 1999, 15 mai. 2001.

ITTEL, S. D. JOHNSON, L. K. BROOKHART, M. Late-metal catalysts for ethylene homo- and copolymerization. **Chemical reviews**, Washington, v. 100, n. 4, p. 1169-204, 12 abr. 2000. Disponível em: <http://pubs-acs-org.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1021/cr9804644>. Acesso em: 15 fev 2016.

IWASHITA, N. PARK, R. C. FUJIMOTO, H. SHIRAISHI, M. INAGAKI, M. Specification for a standard procedure of X-ray diffraction measurements on carbon materials. **Carbon**, [S.l.], v. 42, p. 701-714, 2004. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622304001046>. Acesso em: 9 set. 2016.

JAHANI, Y. GHETMIRI, M. VASEGHI, R. M. The effects of long chain branching of polypropylene and chain extension of poly(ethylene terephthalate) on the thermal behavior, rheology and morphology of their blends. **RSC Advances**, [S.l.], v. 5, p. 21620-21628, 2015. Disponível em: <http://pubs-rsc-org.ez29.periodicos.capes.gov.br/is/content/articlehtml/2015/ra/c5ra00030k>. Acesso em; 15 jan 2017.

JOHNSON, L. K. KILLIAN, C. M. BROOKHART, M. New Pd (II)- and Ni (II)-based catalysts for polymerization of ethylene and α-olefins. **Journal of the American Chemical Society,** Washington, n. 10, p. 6414-6415, 1995.

JONES, R. L. ARMOUSH, M. Z. HARJATI, T. ELDER, M. HUMMEL, A. A. SULLIVAN, J. Catalysts for UHMWPE and UHMWPE-copolymers. **Inorganica Chimica Acta**, [S.I.], v. 364, p. 275–281, 2010. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0020169310005918>. Acesso em: 03 mai. 2014.

JURKIEWICZ, A. EILERTS, W. N. HSIEH, T. E. ^{13}C NMR Characterization of short chain branches of nickel catalyzed polyethylene. **Macromolecules**, Washington, v. 32, p. 5471-5476, 1999. Disponível em: <http://pubs-acs-org.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/full/10.1021/ma990339+>. Acesso em: 9 out 2016.

KAIVALCHATCHAWAL, P. SUTTIPITAKWONG, P. SAMINGPRAI, S. PRASERTHDAM, P. JONGSOMJIT, B. The influence of comonomer on ethylene/α-olefin copolymers prepared using [Bis(N-(3-*tert* butylsalicylidene)anilinato)] titanium (IV) dichloride complex. **Molecules**, [S.I.], v. 16, p. 1655-1666, 2011. Disponível em: <http://www.mdpi.com/1420-3049/16/2/1655>. Acesso em: 07 jun. 2014.

KAMINSKY, W. LABAN, A. Metallocene catalysis. **Applied Catalysis A:** general, [S.I.], v. 222, n. 1-2, p. 47-61, dez. 2001. Disponível em: <http://ac.els-cdn.com/S0926860X01008298/1-s2.0-S0926860X01008298-main.pdf?_tid=2c9bd. Acesso em: 3 abr 2016.

KAYA, I. VILAYETOGLU, A. R., MART, H. The synthesis and properties of oligosalicylaldehyde and its Schiff base oligomers. **Polymer**, [S.I.], v. 42, p. 4859–4865, 2001. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386100008831>. Acesso em: 13 mai. 2014.

KHASRAGHI, S. S. REZAEI, M. Preparation and characterization of UHMWPE/HDPE/MWCNT melt-blended nanocomposites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, [S.I.], v 28, p 305–326, 2015. Disponível em: <http://jtc.sagepub.com.ez29.periodicos.capes.gov.br/content/early/2013/05/06/0892705713484745.abstract>. Acesso em: 16 set. 2016.

KHOSHSEFAT, M. ZOHURI, H. G. RAMEZANIAN, N. AHMADJO, S. HAGHPANAH, M. Polymerization of ethylene using a series of binuclear and a mononuclear Ni (II)-based catalysts. **Journal of Polymer Science, Part A:** Polymer Chemistry, [S.I.], v. 54, p. 3000-3011, 2016. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pola.28186/full>. Acesso em: 07 ago 2016.

KISSIN, Y. V. MINK, R. I. NOWLIN, T. E. Ethylene polymerization reactions with Ziegler-Natta catalysts. I. Ethylene polymerization kinetics and kinetic mechanism. **Journal of Polymer Science Part A:** Polymer Chemistry, [S.I.], v. 37, n. 23, p. 4255-4272, 1999.

KOLESOV, S. I. ANDROSCH, R. RADUSCH, H. Effect of crystal morphology and crystallinity on the mechanical α and β-relaxation processes of short-chain branched polyethylene. **Macromolecules**, Washington, v. 38, p. 445-453, 2005. Disponível em: < http://pubs-acs-org.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1021/ma0493776>. Acesso em: 16 nov 2016.

KURTZ, M. S. **The UHMWPE handbook: ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacement**. Califórnia: Elsevier Academic Press., 2004. 379f.

KYU, T. HU, S. STEIN, R. S. Characterization and properties of polyethylene blends 11. linear low-density with conventional low-density polyethylene. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, [S.I.], v. 25, p. 89-103, 1987. Disponível em: <http://onlinelibrary-wiley-com.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1002/polb.1987.090250107>. Acesso em: 3 jan 2017.

LAMBERTI, M. GLIUBIZZI, R. MAZZEO, M. TEDESCO, C. PELLECCHIA, C. Bis (phenoxyimine) zirconium and -titanium catalysts effording prevailingly syndiotactic polypropylenes via opposite modes of monomer insertion. **Macromolecules**, Washington, v. 37, p. 276-282, 2004. Disponível em: <http://pubs-acs-org.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1021/ma035120g>. Acesso em 3 nov 2015.

LI, H. LI, L. SCHWARTZ, D. J. METZ, M. V. MARKS, T. J. LIABLE-SANDS, L. RHEINGOLD, A. L. Coordination copolymerization of severely encumbered isoalkenes with ethylene: Enhanced enchainment mediated by binuclear catalysts and cocatalysts. **Journal American Chemical Society**, [S.I.], v. 127, p. 14756-14768, 2005. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja052995x>. Acesso em: 01 jun. 2014.

LI, H. MARKS, J. T. Nuclearity and cooperativity effects in binuclear catalysts and cocatalysts for olefin polymerization. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, [S. l.], v. 103 p. 15295-15302, 2006. Disponível em: < http://www.pnas.org.ez29.periodicos.capes.gov.br/content/103/42/15295.short>. Acesso em: 17 set 2016.

LINDEMAN, L. P. ADAMS, J. Q. Carbon 13 nuclear magnetic resonance spectrometry, **Analytical Chemistry**, [S.l.], v. 43, p. 1245-1252, 1971. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac60304a002?prevSearch=Carbon%2B13%2Bnuclear%2Bmagnetic%2Bresonance%2Bspectrometry&searchHistoryKey=>. Acesso em: 13 mar. 2014.

LIU, S. MOTTA, A. DELFERRO, M. MARKS, J. T. Synthesis, characterization, and heterobimetallic cooperation in a titanium−chromium catalyst for highly branched polyethylenes. **American Chemical Society**, Washington, v. 135, p. 8830-8833, 2013. Disponível em: <http://pubs-acs-org.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1021/ja4039505>. Acesso em: 21 dez 2016.

LIU, W. RAY, G. D. RINALDI, L. P. Resolution of signals from long-chain branching in polyethylene by 13C NMR at 188.6 MHz. **Macromolecules**, [S.l.], v. 32, p. 3817-3819, 1999. Disponível em: <http://pubs-acs-org.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/pdf/10.1021/ma990009p>. Acesso em: 12 out 2016.

LOHSE, D. J. MILNER, S. T. FETTERS, L. J. XENIDOU, M. HADJICHRISTIDIS, N. MENDELSON, R. A. GARCÍA-FRANCO, C. A. LYON, M. K. Well-defined, model long chain branched polyethylene. 2. melt rheological behavior. **Macromolecules**, Washington, p. 35, v. 3066-3075, 2002. Disponível em: <http://pubs-acs-org.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1021/ma0117559>. Acesso em: 05 jan 2017.

LOOS, J., ARNDT-ROSENAU, M., WEINGARTEN, U., KAMINSKY, W., & LEMSTRA, P. J. Melting behavior of nascent polyolefins synthesized at various polymerization conditions. **Polymer Bulletin**, [S.l.], v. 48, p.191–198, 2002. Disponível em: <http://link.springer.com/article/10.1007/s00289-002-0022-2#page-1>. Acesso em: 13 abr. 2014.

LOPEZ-VALBUENA, M. J. ESCUDERO-ADAN C. E. BENET-BUCHHOLZ J. FREIXA Z. VAN LEEUWEN, M. N. W. P. An approach to bimetallic catalysts by ligand design. **Dalton Transactions**, [S.l.], v. 39, p. 8560-8574, 2010. Disponível em: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2010/dt/c0dt00011f>. Acesso em: 01 jun. 2014.

LUO, X. XIE, S. LIU, J. HU, H. JIANG, J. HUANG, W. GAO, H. ZHOU, D. LÜ, Z. YAN, D. The Relationship between the degree of branching and glass transition temperature of branched polyethylene: experiment and simulation. **Polymer Chemistry**, [S. l.], v. 5, p. 1305-1312, 2014. Disponível em: < http://pubs-rsc-org.ez29.periodicos.capes.gov.br/en/content/articlehtml/2013/py/c3py00896g>. Acesso em: 20 nov 2016.

MAKIO, H. TERAO, H. WASHITA, A. FUJITA, T. FI Catalysts for olefin polymerization—A comprehensive treatment. **Chemical Reviews**, [S.l.], v. 111, p. 2363-2449, 2011. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr100294r>. Acesso em: 03 jun. 2014.

MALDANIS, J. R. WOOD, S. J. CHANDRASEKARAN, A. RAUSCH, D. M. CHIEN, W. C. J. The formation and polymerization behavior of Ni(II)-diimine complexes using various aluminum activators. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 645, 158-167, 2002. Disponível em: <http://www-sciencedirect-com.ez29.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0022328X01013407>. Acesso em: 13 nov. 2016.

MALDANIS, R. J. WOOD, J. S. CHANDRASEKARAN, A. RAUSCH, M. D. CHIEN, J. C. The formation and polymerization behavior of Ni (II) α-diimine complexes using various aluminum activators. **Journal of Organometallic Chemistry**, [S.l.] v. 645, n. 1-2, p. 158-167, fev. 2002. Disponível em: <http://ac.els-cdn.com/S0022328X01013407/1-s2.0-S0022328X01013407main.pdf?_tid=0c29a7fc>. Acesso em: 6 mai 2015.

MARQUES, M. D. F. V. JUNIOR, P. A. C. GUIMARÃES, M. J. C. COUTINHO, F. M. B. Catalisadores metalocênicos: aspectos gerais e heterogeneização. **Polímeros: Ciência e tecnologia**, [S.l.], p. 26-40, jul/set. 1998. Disponível em: <http://www.scielo.br/pdf/po/v8n3/8300.pdf>. Acesso em: 21 ago. 2012.

MATSUI, S. FUJITA, T. FI Catalysts: Super active new ethylene polymerization catalysts. **Catalysis Today**, [S.l.], v. 66, p. 63-73, 2001. Disponível em: http://www-sciencedirect-com.ez29.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0>. Acesso em: 7 out 2016.

MD. SALLEH, F. HASSAN, A. YAHYA, R. AZZAHARI, D. A. Effects of extrusion temperature on the rheological, dynamic mechanical and tensile properties of kenaf fiber/hdpe composites. **Composites: Part B**, [S.l.], v. 58, p. 259-266, 2014. Disponível em: <http://www-sciencedirect-com.ez29.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S1359836813006434>. Acesso em: 10 jan 2017.

MEYER, C. D. JOINER, C. S. STODDART, J. F. Template-directed synthesis employing reversible imine bond formation. **Chemical Society Reviews**, [S.l.], v. 36, n. 11, p. 1705, 2007. Disponível em: <http://pubs.rsc.org.ez29.periodicos.capes.gov.br/en/content/articlepdf/2007/cs/b513441m?page=search>. Acesso em: 07 nov. 2012.

MIRABELLA JR, M. F. FORD, A. M. Characterization of Linear Low-Density Polyethylene: Cross-Fractionation According to Copolymer Composition and Molecular Weight. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**. [S.l.], v. 25, p. 777-790, 1987. Disponível em: <http://onlinelibrary-wiley-com.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1002/polb.1987.090250407/full>. Acesso em: 12 out.

MITANI, M. NAKANO, T. FUJITA, T. Unprecedented living olefin polymerization derived from an attractive interaction between a ligand and a growing polymer chain. **Chemistry - A European Journal**, [S.l.], v. 9, p. 2396–2403, 2003. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.200304661/abstract>. Acesso em: 10 jun. 2014.

MOHANTY, S. VERMA, K. S. NAYAK, K. S. Dynamic mechanical and thermal properties of mape treated jute/HDPE composites. **Composites Science and Technology**, [S.l.], v. 66, p. 538–547, 2006. Disponível em: <http://www-sciencedirect-com.ez29.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0266353805002Acesso em: 18 jan 2017.

MONSHI, A. FOROUGHI, R. M. MONSHI, R. M. Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD. **World Journal of Nano Science and Engineering**, [S.l.], v. 2, p. 154-160, 2012. Disponível em: <http://www.scirp.org/journal/PaperInformation.aspx?PaperID=23195>. Acesso em: 13 out. 2016.

NAKATA, N. SAKASHITA, M. KOMATSUBARA, C. ISHII, A. Synthesis, structure, and catalytic activity of bimetallic Pt(II)–Ir(III) complexes bridged by cyclooctane-1,2-dithiolato ligands. **European Journal of Inorganic Chemistry**, [S.l.], p. 447-453, 2010. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ejic.200900958/full>. Acesso em: 30 mai. 2014.

NAKAYAMA, Y. SAITO, J. BANDO, H. FUJITA, T. $MgCl_2$/R'nAl$(OR)_{3-n}$: An excellent activator/support for transition-metal complexes for olefin polymerization. **Chemistry - A European Journal**, [S.l.], v. 12, p. 7546-7556, 2006. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.200600355/abstract>. Acesso em: 06 jun. 2013.

NAM, J. SEFERIS, C. J. A Composite methodology for multistage degradation of polymers. **Journal of Polymer Science:** Part B Polymer Physics, [S.l.] v. 29, p. 601-608, 1991. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/polb.1991.090290509/full>. Acesso em: 15 set. 2016.

NEJAD, H. FERRARI, M. PENNINI, P. CECCHIN, G. Ethylene homo- and copolymerization over $MgCl_2$-$TiCl_4$ catalysts: Polymerization kinetics and polymer particle morphology. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 108, p. 3388–3402, 2008. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.27964/full>. Acesso em: 15 mai.2014.

NELANA, S. M. DARKWA, J. GUZEI, I. A. MAPOLIE, S. F. Ethylene polymerization catalyzed by substituted pyrazole nickel complexes. **Journal of Organometallic Chemistry**, [S.l.], v. 689, p. 1835-1842, mar. 2004. Disponível em: http://ac.els-cdn.com/S0022328X04001706/1-s2.0-S0022328X04001706-main.pdf?_tid=e7>. Acesso em: 5 abr 2016.

NIAOUNAKIS, M. KONTOU, E. Effect of LDPE on the thermomechanical properties of LLDPE-based films. **Journal of Polymer Science: Part B:** Polymer Physics, [S.I.], v. 43, 171-1727, 2005. Disponível em: <http://onlinelibrary-wiley-com.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1002/polb.20473/full>. Acesso em: 5 nov 2016.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. 4. Ed. New York: John Wiley & Sons (Ed), 2004. 839f.

PADMANABHAN, S. SARMA, K. R. SHARMA, S. Synthesis of ultrahigh molecular weight polyethylene using traditional heterogeneous Ziegler−Natta catalyst systems. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 4866–4871, 2009. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie802000n>. Acesso em: 13 mai. 2014.

PANCHENKO, V. N. SEMIKOLENOVA, N. V. DANILOVA, I. G. PAUKSHTIS, E. A. ZAKHAROV, V. A. IRS study of ethylene polymerization catalyst SiO_2/methylaluminoxane/zirconocene. **Journal of Molecular Catalysis A:** Chemical, v. 142, p. 27–37, 1999. Disponível em: <http://www-sciencedirect-com.ez29.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S1381116998002751>. Acesso em: 03 mar.2014.

PARK, J. HONG, S. Cooperative bimetallic catalysis in asymmetric transformations. **Chemical Society Review**, [S.I.], v. 41, p. 6931–6943, 2012. Disponível em: < http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2012/cs/c2cs35129c>. Acesso em: 01 jun. 2014.

PATNAIK, P. **Dean's Analytical Chemistry Handbook**. 2. Ed. New York: McGraw-Hill Professional (Ed), 2004. 1280f.

PAUL, D. R. ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**. [S.I.], v. 49, p. 3187-3204, 2008. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386108003157#>. Acesso em: 28 mai. 2014.

PERUCH, F. CRAMAIL, H. DEFFIEUX, A. Kinetic and UV-Visible spectroscopic studies of hex-1-ene polymerization initiated by an r-diimine-[n,n] nickel dibromide/MAO catalytic system. **Macromolecules**, Washington, v. 32, p. 7977-7983, 1999. Disponível em: < http://pubs-acs-org.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1021/ma990530j>. Acesso em: 15 jan 2017.

POPENEY, C. GUAN, Z. Ligand electronic effects on late transition metal polymerization catalysts. **Organometallics**, Washington, n. 10, p. 1145-1155, 2005. Disponível em:http://pubs.acs.org.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/pdfplus/10.1021>. Acesso em: 12 set 2015.

PREEDY, E. J. A Study of branching in ethylene copolymers by X-ray diffraction. **British Polymer Journal**, [S.l.], v. 5, p. 13-19, 1973. Disponível em: < http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pi.4980050103/abstract>. Acesso em: 10 dez. 2016.

PREISHUBER-PFLUGL, P. BROOKHART, M. Catalysts for polymerization of ethylene. Highly active supported nickel diimine catalysts for polymerization of ethylene. **Macromolecules**, v. 35, p. 6074-6076, 2002. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ma020230t>. Acesso em: 03 mai. 2014.

PRINCE, E. **International Tables for X-Ray Crystallography**, vol. C. 3 Ed. Drodrecht: Springer (Ed), p.818-883, 2004.

QIU, W. SWOREN, J. PYDA, M. NOWAK-PYDA, E. HABENSCHUSS, A. WAGENER, B. K. WUNDERLICH, B. Effect of the precise branching of polyethylene at each 21st CH_2 group on its phase transitions, crystal structure, and morphology, **Macromolecules**, Washington, v. 39, p. 204-217, 2006. Disponível em: <http://pubs-acs-org.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1021/ma052010w>. Acesso em: 10 dez. 2016.

ROCHA, M. F. L. **Efeitos estéreo e eletrônico dos ligantes do tipo bis-(aril)-imino-piridina em complexos de níquel na polimerização de etileno**. 2013. 93f. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

ROCHA, M. F. L. CORDEIRO, B. S. FERREIRA, C. L. RAMOS, H. J. F. MARQUES, F. M. Effect of carbon fillers in ultrahigh molecular weight polyethylene matrix prepared by twin-screw extrusion. **Materials Sciences and Applications**, [S.l.], v. 7, p. 863-880, 2016. Disponível em: <http://file.scirp.org/pdf/MSA_2016121415511362>. Acesso em: 28 dez 2016.

ROSE, J. M. CHERIAN, A. E. COATES, G. W. Living polymerization of alpha-olefins with an alpha-diimine Ni (II) catalyst: formation of well-defined ethylene-propylene copolymers through controlled chain-walking. **Journal of the American Chemical Society,** Washington, [S.l.], v. 128, n. 13, p. 4186-4187, 2006. Disponível em: <http://pubs-acs-org.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1021/ja058183i>. Acesso em: 2 jan 2015.

ROTZINGER, P. B. CHANZY, D. H. SMITH, P. High strength/high modulus polyethylene: synthesis and processing of ultra-high molecular weight virgin powders. **Polymer**, [S.l.], v. 30, p. 1814-1819, 1989. Disponível em: <http://www-sciencedirect-com.ez29.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/0032386189903509>. Acesso em: 15 nov. 2016.

SABATER, S. MATA, J. A. PERIS, E. Heterobimetallic Iridium–Ruthenium Assemblies through an Ambidentate Triazole-Diylidene Ligand: Electrochemical Properties and Catalytic Behavior in a Cascade Reaction. **Organometallic**, [S.l.], v. 31, p. 6450-6456, 2012. Disponível em: <http://pubs-acs-org.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1021/om300675p>. Acesso em: 4 out. 2016.

SCHLEIS, T. SPANIOL, T. P. OKUDA, J. HEINEMANN, J. MU, R. Ethylene polymerization catalysts based on nickel (II) 1 , 4-diazadiene complexes : the influence of the 1, 4- diazadiene backbone substituents on structure and reactivity 1. **Journal of Organometallic Chemistry**, [S.l.], v. 569, p. 159-167, 1998. Disponível em: <http://www-sciencedirect-com.ez29.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0022328X98007840>. Acesso em: 8 out 2015.

SEGER, R. M. MACIEL, E. G. Quantitative ^{13}C NMR analysis of sequence distributions in poly(ethylene-co-1-hexene). **Analytical Chemitry**, Washington, v. 76, p. 5734-5747, 2004. Disponível em: <http://pubs-acs-org.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1021/ac040104i>. Acesso em: 22 dez 2016.

SEVERN, J. R. CHADWICK, J. C. Immobilisation of homogeneous olefin polymerisation catalysts. Factors influencing activity and stability. **Dalton transactions**, v. 42, p. 8979–87, 2013. Disponível em: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2013/dt/c3dt33098b>. Acesso em: 15 abr. 2014.

SEWDA, K. MAITI, S. N. Dynamic mechanical properties of high density polyethylene and teak wood flour composites. **Polymer Bulletin**, [S.l.], v. 70, p. 2657-2674, 2013. Disponível em: <http://link-springer-com.ez29.periodicos.capes.gov.br/article/10.1007/s00289-013-0941-0>. Acesso em: 28 dez 2016.

SHAH, L. P. Melt rheology and its role in plastics processing. **Journal of Vinyl & Additive Technology**. [S. l.], v. 3, p. 1-2, 1997. Disponível em: <http://onlinelibrary-wiley-com.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1002/vnl.10172/f>. Acesso em: 6 jun 2016.

SHINDOH, N. TAKEMOTO, Y. TAKASU, K. Auto-tandem catalysis: a single catalyst activating mechanistically distinct reactions in a single reactor. **Chemistry - A European Journal**, [S.l.], v. 15, p. 12168–12179, 2009. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/chem.200901486/full>. Acesso em: 31 mai.2014.

SHIRAYAMA, K. KITA, S. WATABE, H. Effects of branching on some properties of ethylene/α-olefin copolymers. **Die Makromolekulare Chemie**, [S.l.], v. 151, p. 97-120, 1972. Disponível em: <http://onlinelibrary-wiley-com.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1002/macp.1972.021510108/abstract>. Acesso em: 27 dez 2016.

SHOLL, D. STECKEL, A. J. **Density Functional Theory:** A pratical introduction. 3. Ed. New York: John Wiley & Sons (Ed), 2009. 252f.

SHU, D. MOUAT, R. A. STEPHENSON, J. C. INVERGO, M. A. DELFERRO, M. MARKS, J. T. Ligand-unsymmetrical phenoxyiminato dinickel catalyst for highmolecular weight long-chain branched polyethylenes. **ACS Macro Letters**, Washington, v. 4, p. 1297-1301, 2015. Disponível em: <http://pubs-acs-org.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1021/acsmacrolett.5b00781>. Acesso em: 18 jan 2017.

SILVA, F. M. **Estudo sobre a produção de resinas poliolefínicas:** pré-polimerização e síntese de copolímeros de propeno/1-buteno. 2006. 254f. Tese (Doutorado) Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

SODHI, G. S. SHARMA, A. K. KAUSHIK, N. K. Halide and complex halogen anions as salts of oxinate chelates of titanium(IV). **Journal of Organometallic Chemistry**, [S.I.], v. 238, p. 177-183, 1982. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022328X00848019?np=y>. Acesso em: 28 dez 2016.

STARCK, P. LÖFGREN, B. Thermal properties of ethylene long chain α-olefin copolymers produced by metallocenes. **European Polymer Journal**, [S.I.], v. 38, p. 97-107, 2002. Disponível em: <http://www-sciencedirect-com.ez29.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0014305701001744>. Acesso em: 29 nov 2016.

SUN, J. CHENG, Z. NIE, Y. SCHUMANN, H. HUMMERT, M. Novel titanium complexes bearing two chelating phenoxy-imine ligands and their catalytic performance for ethylene polymerization. **Applied Organometallic Chemistry**, [S.I.], v. 21, p. 268–274, 2007. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aoc.1185/full>. Acesso em: 21 abr. 2014.

SUZUKI, Y. ANAKA, H. OSHIKI, T. TAKAI, K. FUJITA, T. Titanium and zirconium complexes with non-salicylaldimine-type imine–phenoxy chelate ligands: Syntheses, structures, and ethylene-polymerization behavior. **Chemistry an Asial Journal**, [S.I.], v. 1, p. 878-887, 2006. Disponível em: <http://onlinelibrary-wiley-com.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/10.1002/asia.200600256/full>. Acesso em: 2 nov. 2016.

TIAN, J. HUSTAD, P. D. COATES, G. W. A new catalyst for highly syndiospecific living olefin polymerization: homopolymers and block copolymers from ethylene and propylene. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, n. 123, p. 5134-5135, 2001.

TODA, A. HIKOSAKA, M. YAMADA, K. Superheating of the melting kinetics in polymer crystals: a possible nucleation mechanism. **Polymer**, [S.I.], v. 43, p. 1667-1679, 2002. Disponível em: <http://www-sciencedirect-com.ez29.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S0032386101007339>. Acesso em: 15 nov. 2016.

USAMI T. TAKAYAMA, S. Fine-branching structure in high-pressure, low-density polyethylenes by 50.10-MHz carbon-13 NMR analysis, **Macromolecules**, [S.l.], v. 17, p. 1756–1761, 1984. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00139a022>. Acesso em: 13 mar. 2014.

VAN DEN BEUKEN, K. E. FERINGA, L. B. Bimetallic catalysis by late transition metal complexes. **Tetrahedron**, [S.l.], v. 54, p. 12985-13011, 1998. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040402098003196#>. Acesso em: 31 mai 2014.

VATANKHAH-VARNOOSFADERANI, M. POURMAHDIAN, S. AFSHAR-TAROMI, F. High performance bulky α-diimine nickel(II) catalysts for ethylene polymerization. **Iranian Polymer Journal**, [S.l.], v.20 p. 897-912, 2011. Disponível em: <http://www.sid.ir/En/VEWSSID/J_pdf/813201113704.pdf>. Acesso em: 06 dez. 2016.

WADUD, B. E. S. BAIRDA, G. D. Shear and extensional rheology of sparsely branched metallocene-catalyzed polyethylenes. **The Society of Rheology**, [S. l.], v. 44, p. 1151, 2000. Disponível em: <http://sor-scitation-org.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/pdf/10.1122/1.1289280>. Acesso em: 18 nov 2016.

WHEATLEY, N. KALCK, P. Structure and reactivity of early-late heterobimetallic complexes. **Chemical Reviews**, [S.l.], v. 99, p. 3379-3419, 1999. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/cr980325m>. Acesso em: 30 mai. 2014.

WIGNALL, G. D. ALAMO, R. G. LONDONO, J. D. MANDELKERN, L. KIM, M. H. LIN, J. S. BROWN, G. M. Morphology of blends of linear and short-chain branched polyethylenes in the solid state by small-angle neutron and X-ray scattering, differential scanning calorimetry, and transmission electron microscopy. **Macromolecules**, Washigton, v. 33, p. 551-561, 2000. Disponível em: <http://pubs-acs-org.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1021/ma9912655>. Acesso em: 08 out. 2016.

WOOD-ADAMS, M. P. DEALY, M. J. DEGROOT, W. A. REDWINE, D. O. Effect of molecular structure on the linear viscoelastic behavior of polyethylene. **Macromolecules**, Washington, v. 33, p. 7489-7499, 2000. Disponível em: <http://pubs-acs-org.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1021/ma991533z>. Acesso em: 19 nov 2016.

YANG, S. TAHA-TIJERINA, J. SERRATO-DIAZ, V. HERNANDEZ, K. LOZANO, K. Dynamic Mechanical and thermal analysis of aligned vapor grown carbon nanofiber reinforced polyethylene. **Composites:** Part B, [S.l.], v. 38, p. 228-235, 2007. Disponível em: <http://www-sciencedirect-com.ez29.periodicos.capes.gov.br/science/article/pii/S1359836806000758>. Acesso em: 5 jan 2017.

ZAPATA, P. A., QUIJADA, R., LIEBERWIRTH, I., BENAVENTE, R. Polyethylene nanocomposites obtained by in situ polymerization via a metallocene catalyst supported on silica nanospheres. **Macromolecular Reaction Engineering**, [S.l.], v. 5, p. 294–302, 2011. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/mren.201100013/full>. Acesso em: 16 abr. 2014.

ZHANG, J. WANG, X. JIN, G. X. Polymerized metallocene catalysts and late transition metal catalysts for ethylene polymerization. **Coordination Chemistry Reviews**, [S.l.], v. 250, p. 95-109, 2006. Disponível em: <http://ac.els-cdn.com/S0010854505001487/1-s2.0-S0010854505001487-main.pdf?_tid=f9e1d9b8-999b-11e2-9107-00000aab0f26&acdnat=1364690776_f3ed1cbec805ce0942ddb62d2e1c791c>. Acesso em: 26 set. 2012.

ZHURAVLEV, E. MADHAVI, V. LUSTIGER, A. ANDROSCH, R. SCHICK, C. Crystallization of Polyethylene at Large Undercooling. **ACS Macro Letters**, Washington, v. 5, p. 365-370, 2016. <http://pubs-acs-org.ez29.periodicos.capes.gov.br/doi/abs/10.1021/acsmacrolett.5b00889>. Acesso em: 5 nov. 2016.

ANEXO A: DIFRAÇÃO DE RAIOS X (XRD)

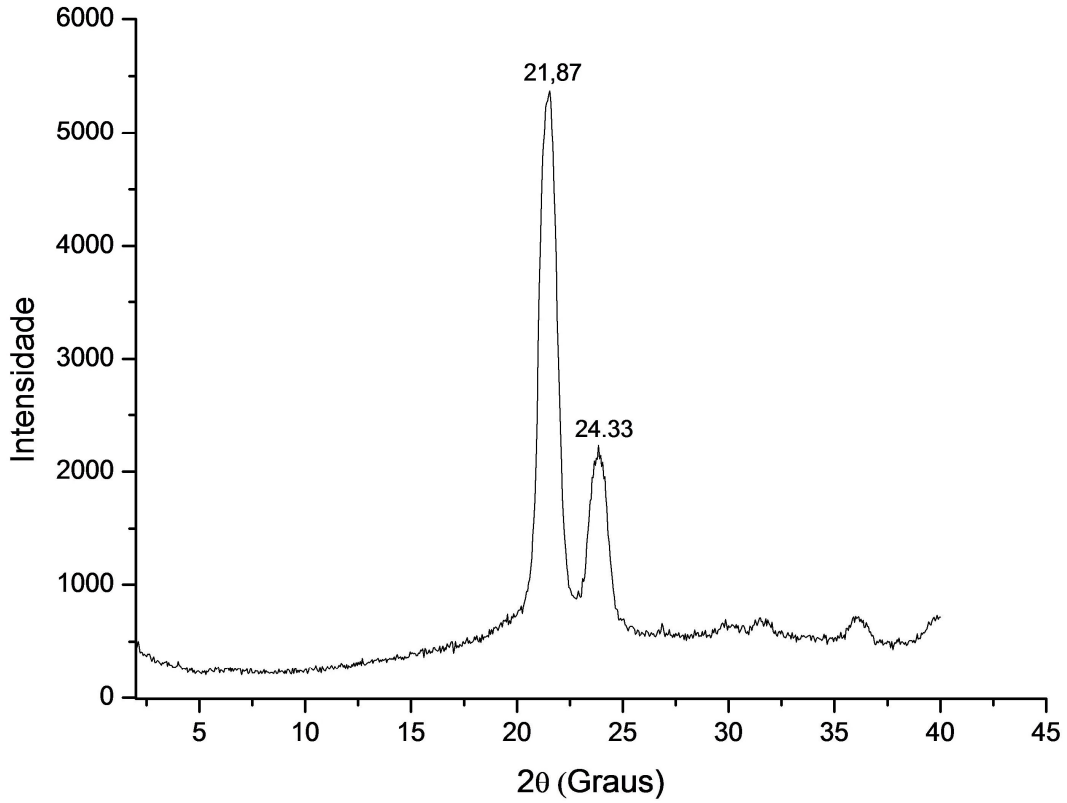

Figura 45: Difração de raios X do PE sintetizado com o catalisador mononuclear à base de Ni(II)

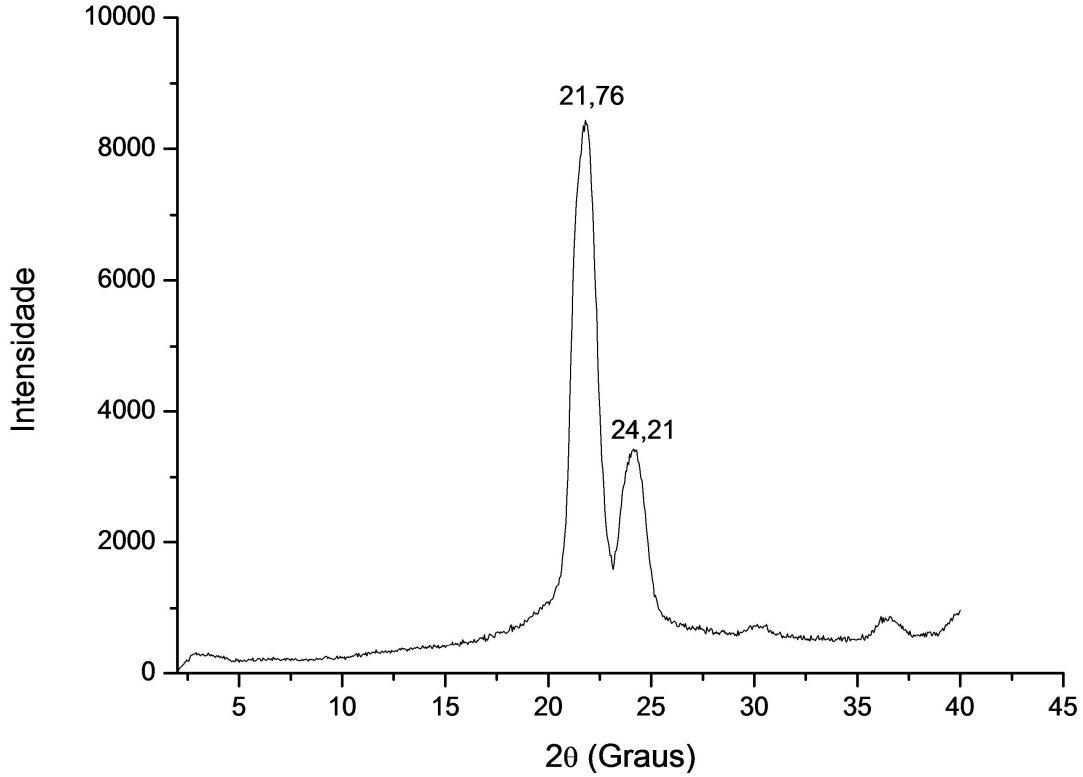

Figura 46: Difração de raios X da amostra PE-C1-25 sintetizado com o catalisador heterotrinuclear

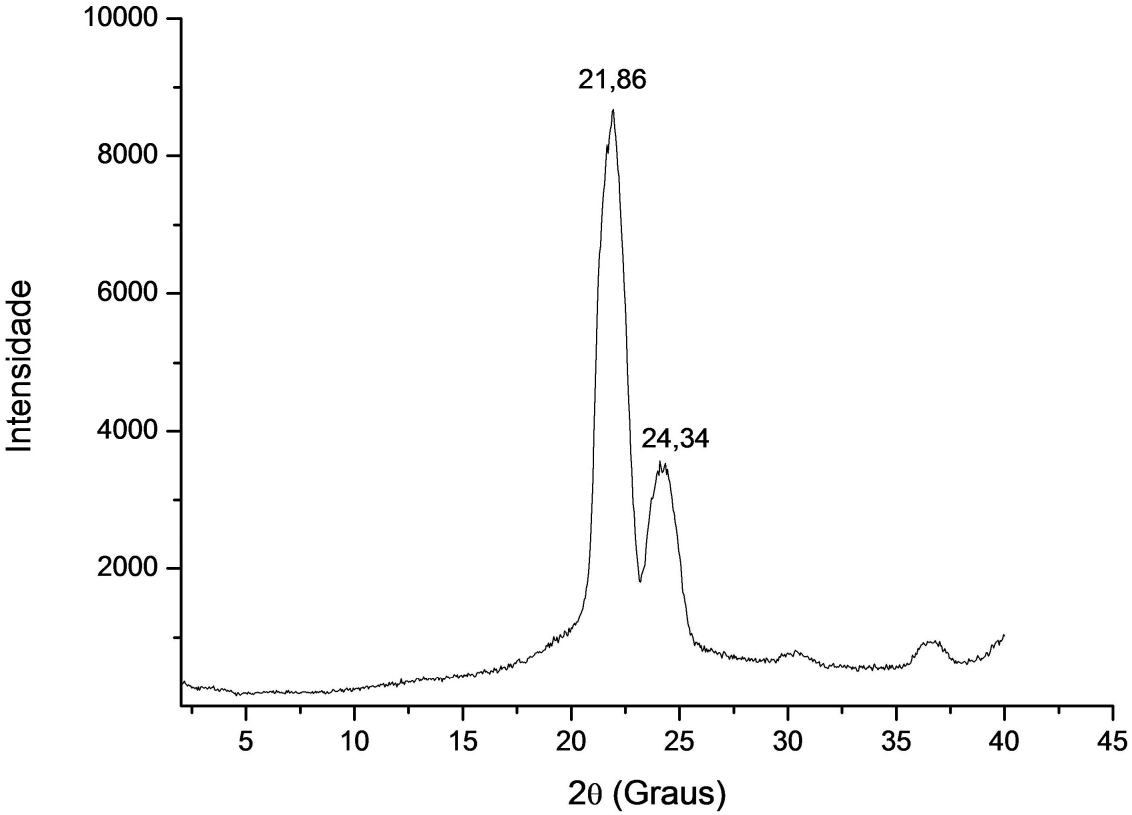

Figura 47: Difração de raios X da amostra PE-C1-50 sintetizado com o catalisador heterotrinuclear

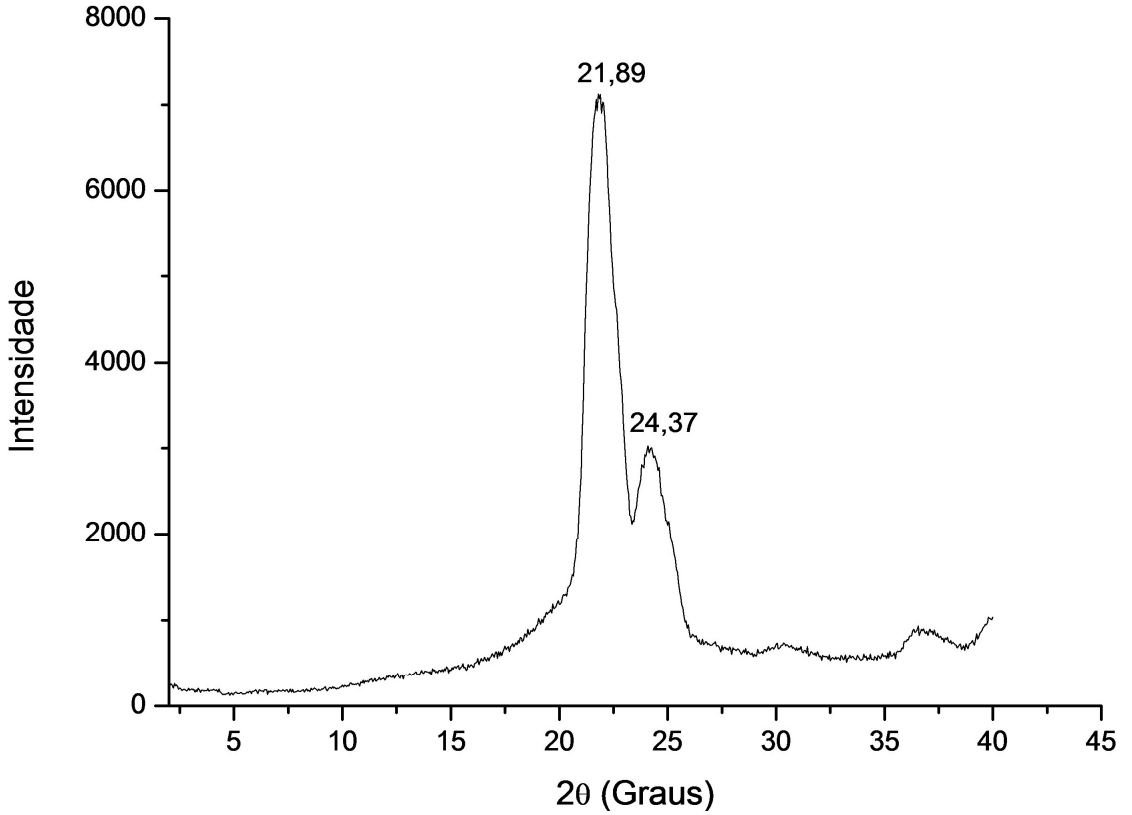

Figura 48: Difração de raios X da amostra PE-C1-70 sintetizado com o catalisador heterotrinuclear

ANEXO B: ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

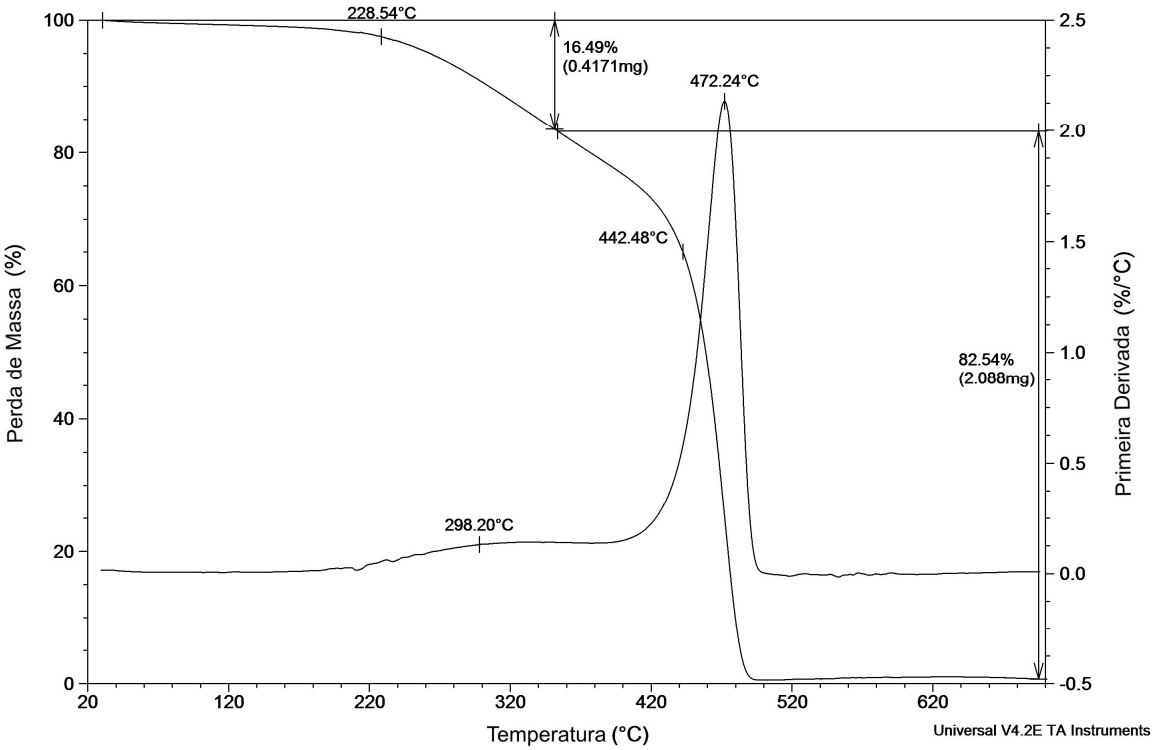

Figura 49: Curva de degradação térmica e primeira derivada da amostra PE-N1C1

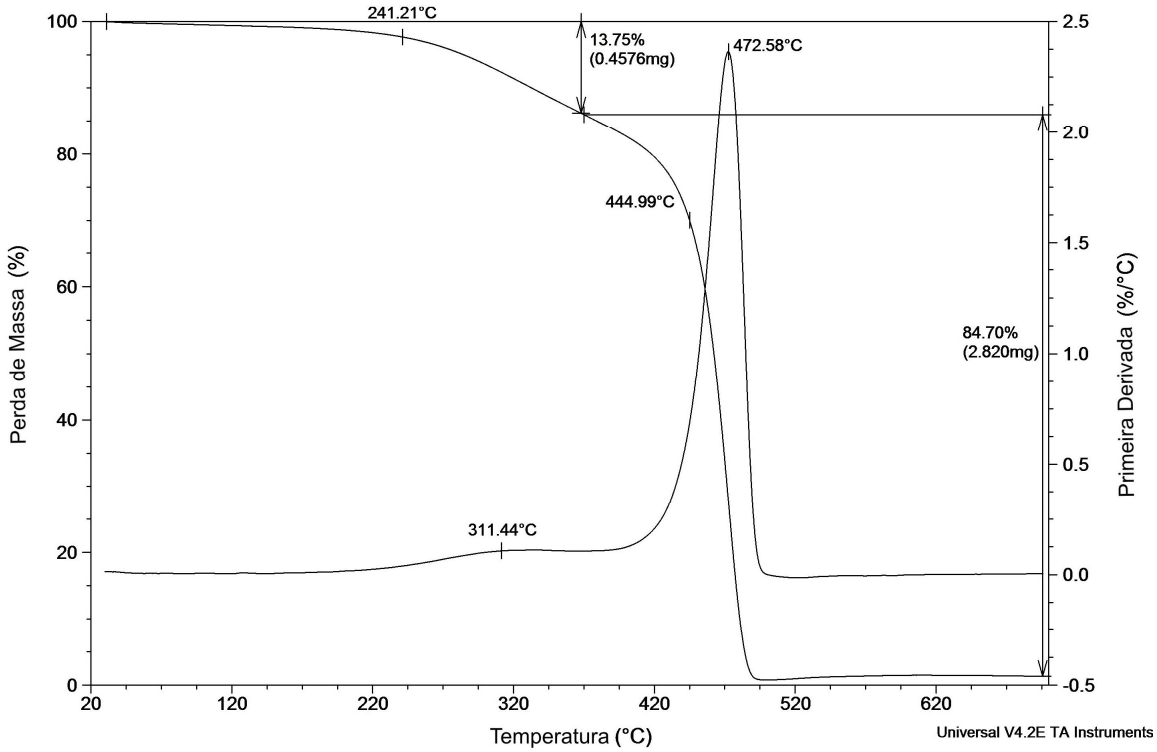

Figura 50: Curva de degradação térmica e primeira derivada da amostra PE-C1-25

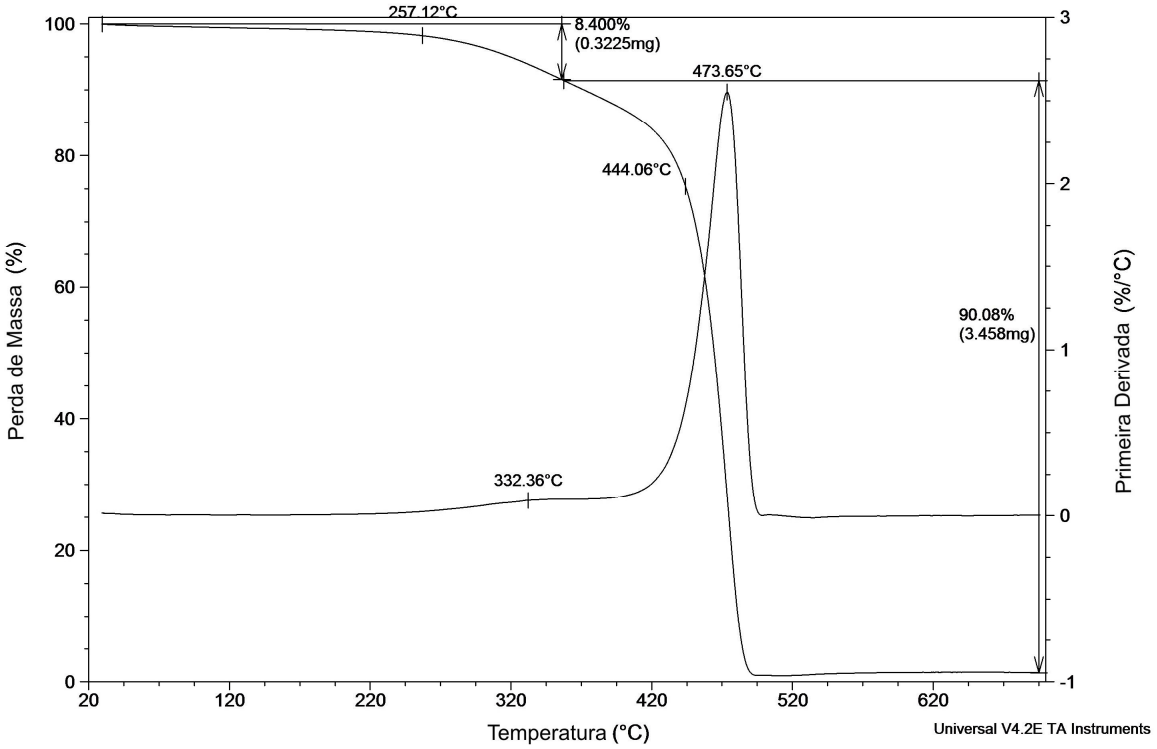

Figura 51: Curva de degradação térmica e primeira derivada da amostra PE-C1-50

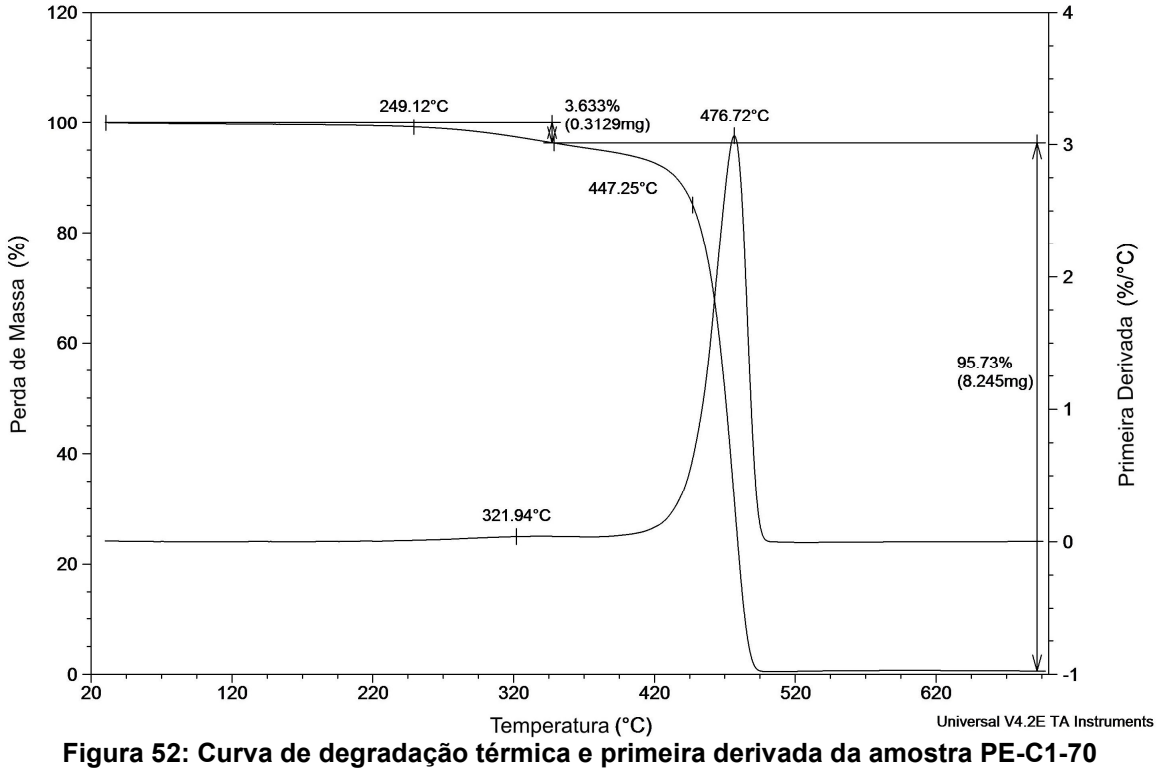

Figura 52: Curva de degradação térmica e primeira derivada da amostra PE-C1-70

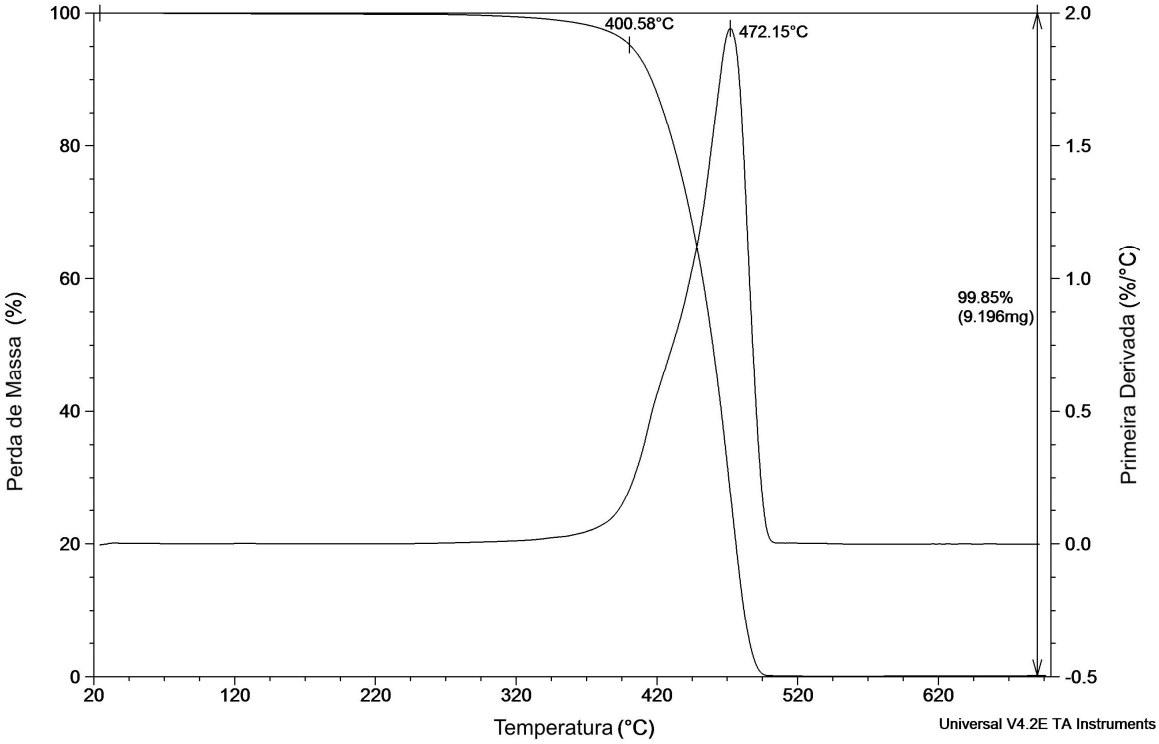

Figura 53: Curva de degradação térmica e primeira derivada da amostra LLDPE

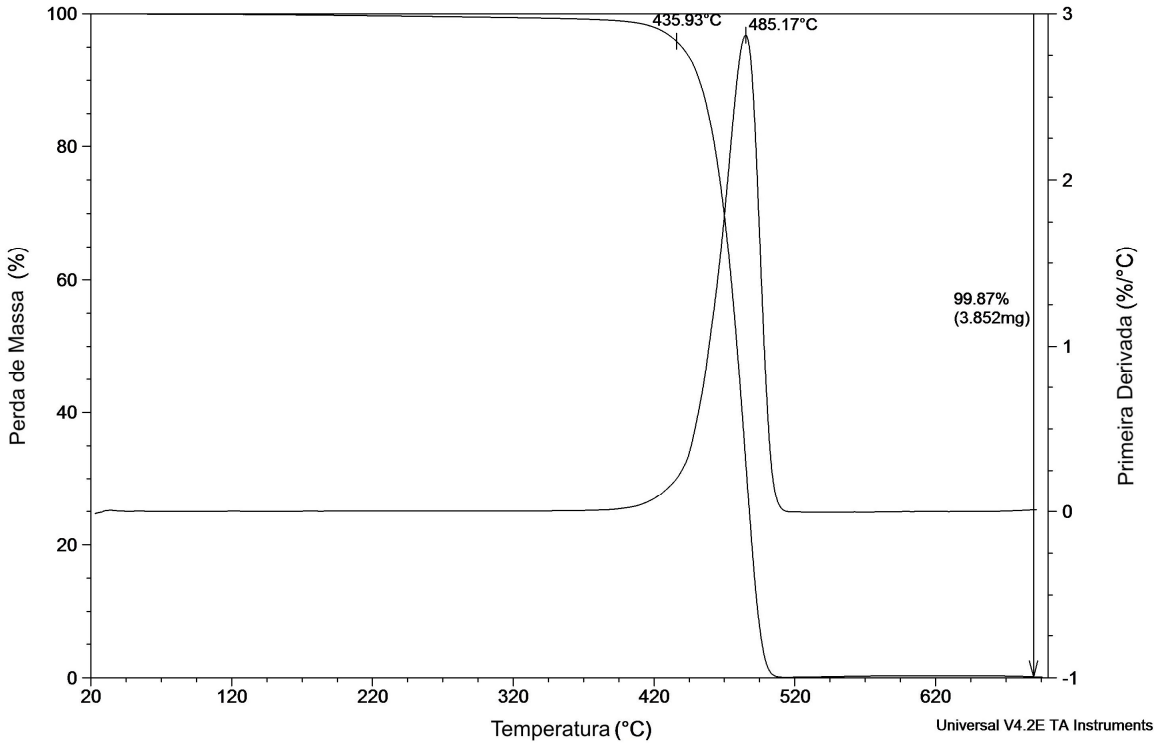

Figura 54: Curva de degradação térmica e primeira derivada da amostra LDPE

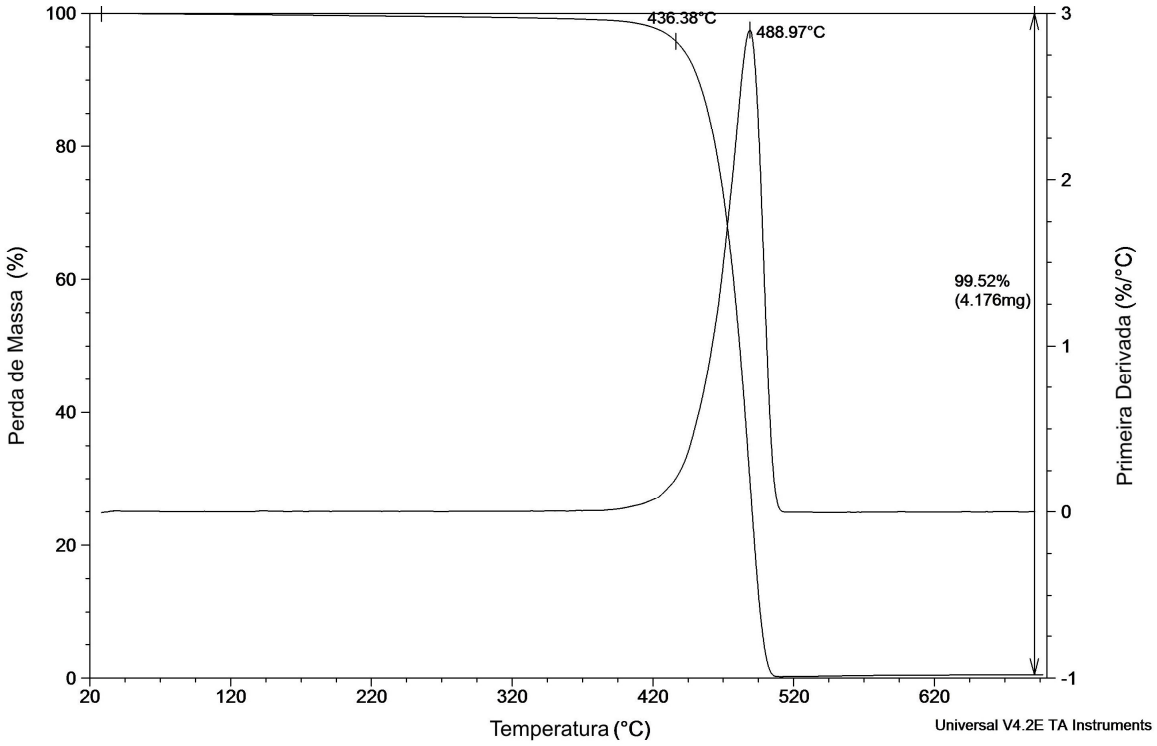

Figura 55: Curva de degradação térmica e primeira derivada da amostra HDPE

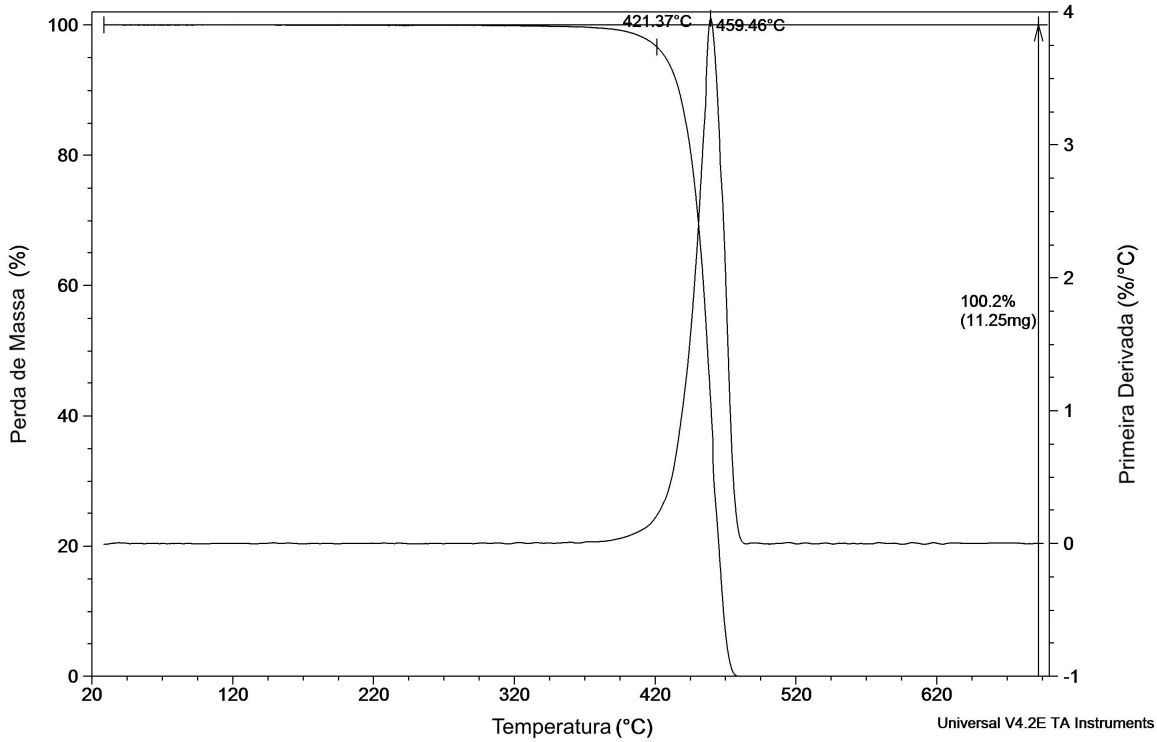

Figura 56: Curva de degradação térmica e primeira derivada da amostra UHMWPE

ANEXO C: CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL (DSC)

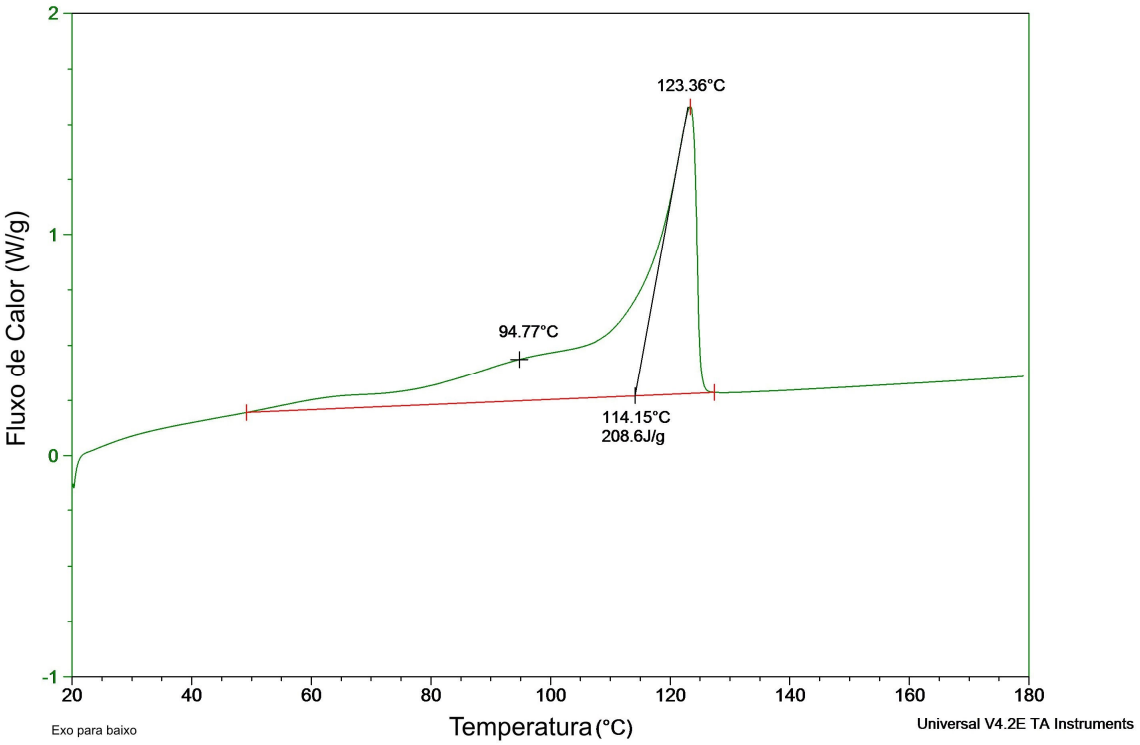

Figura 57: Temperatura de fusão PE-N1C1 5ºC/min - 1º aquecimento

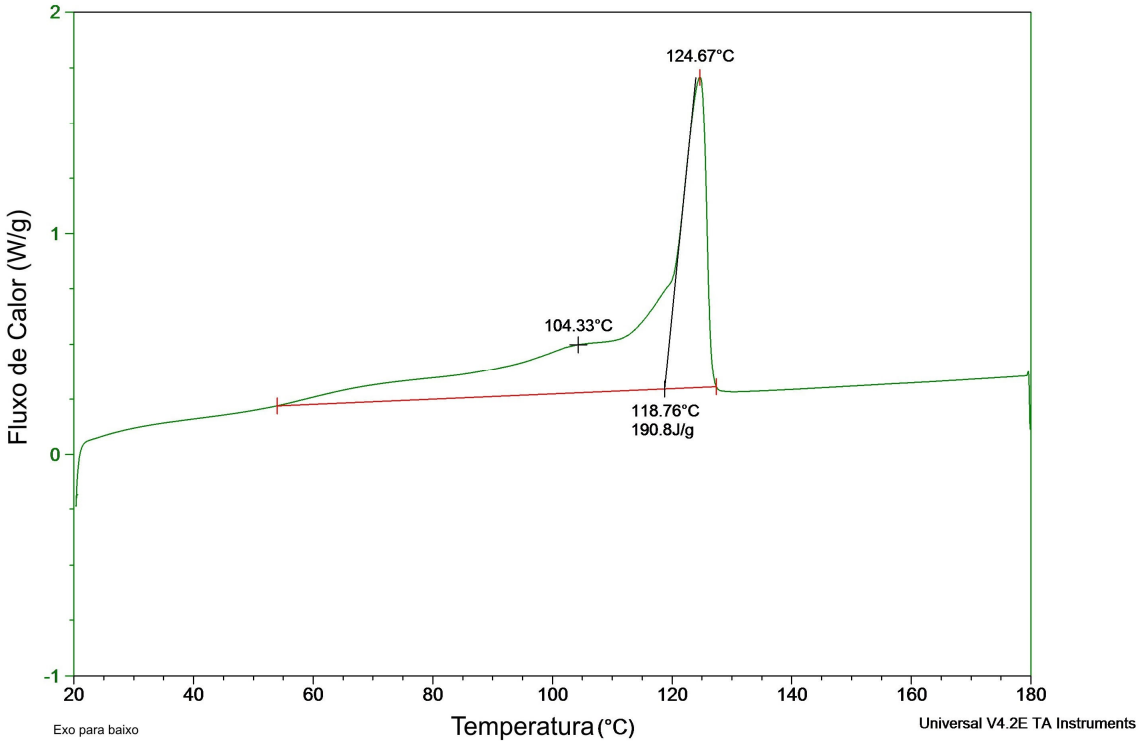

Figura 58: Temperatura de fusão PE-N1C1 5ºC/min - 2º aquecimento

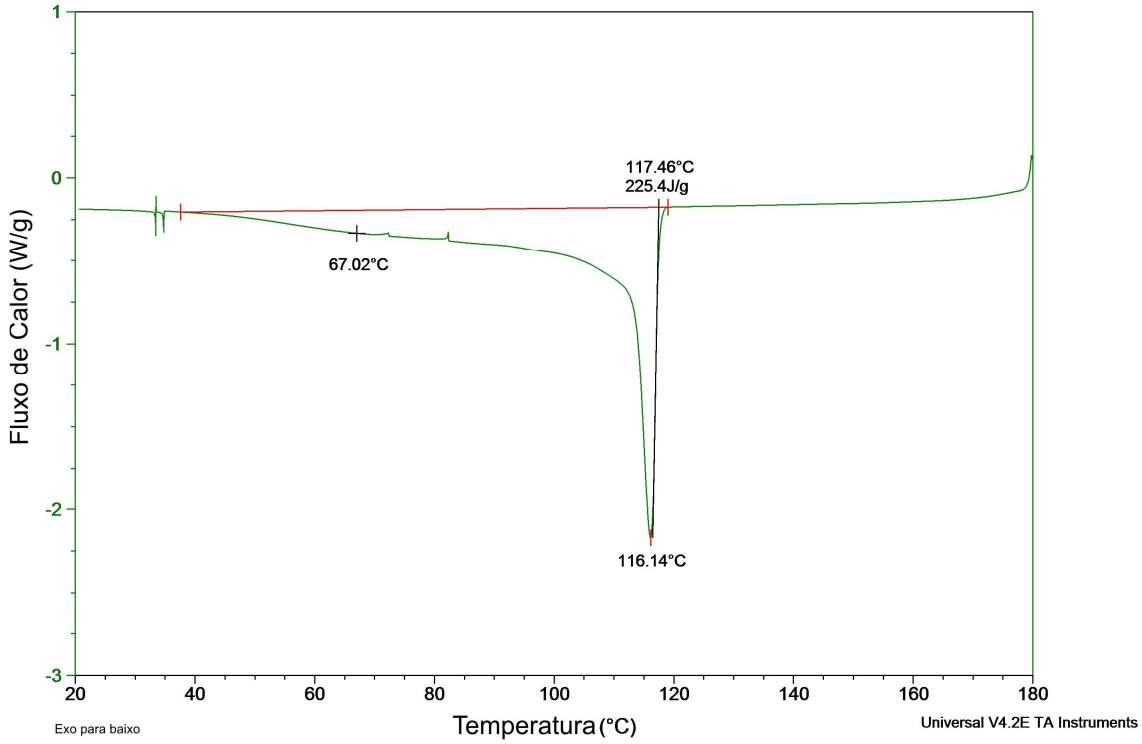

Figura 59: Temperatura de cristalização PE-N1C1 5ºC/min

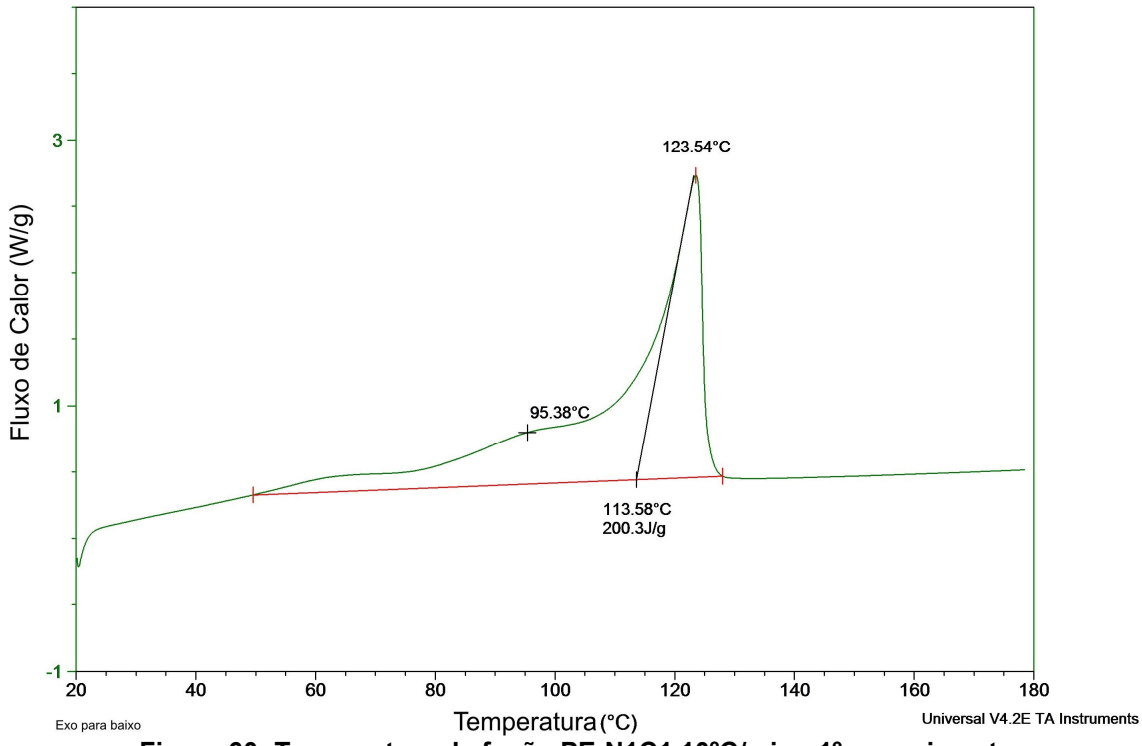

Figura 60: Temperatura de fusão PE-N1C1 10ºC/min - 1º aquecimento

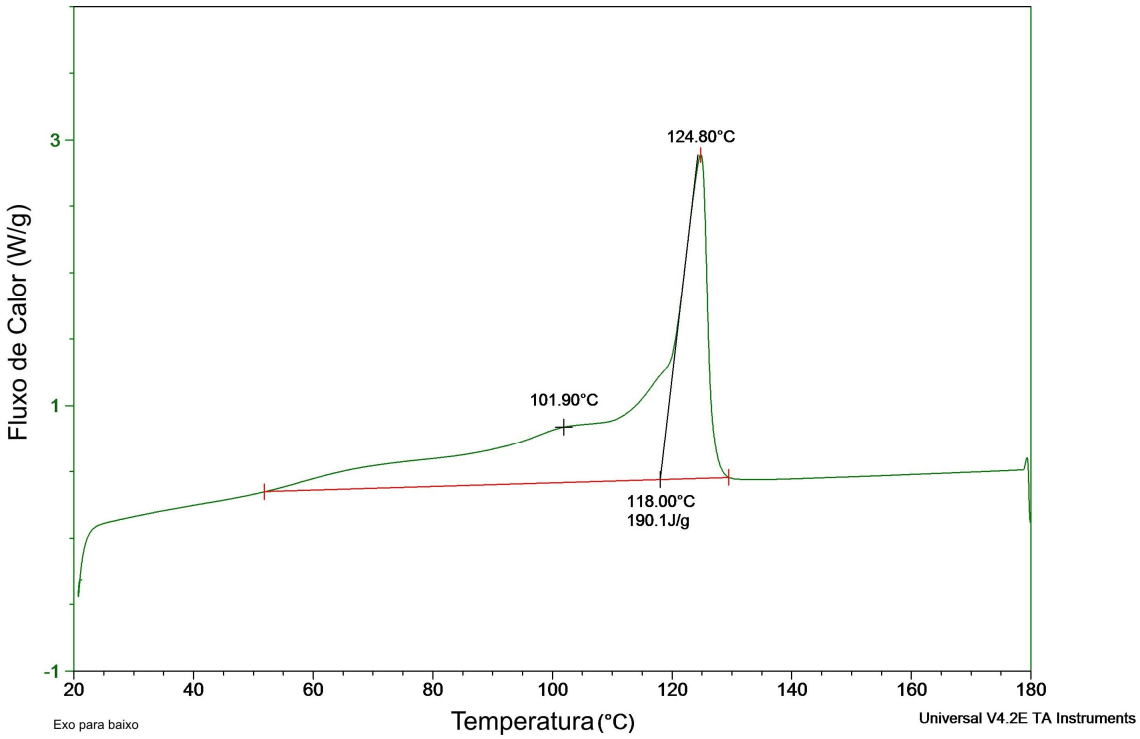

Figura 61: Temperatura de fusão PE-N1C1 10ºC/min - 2º aquecimento

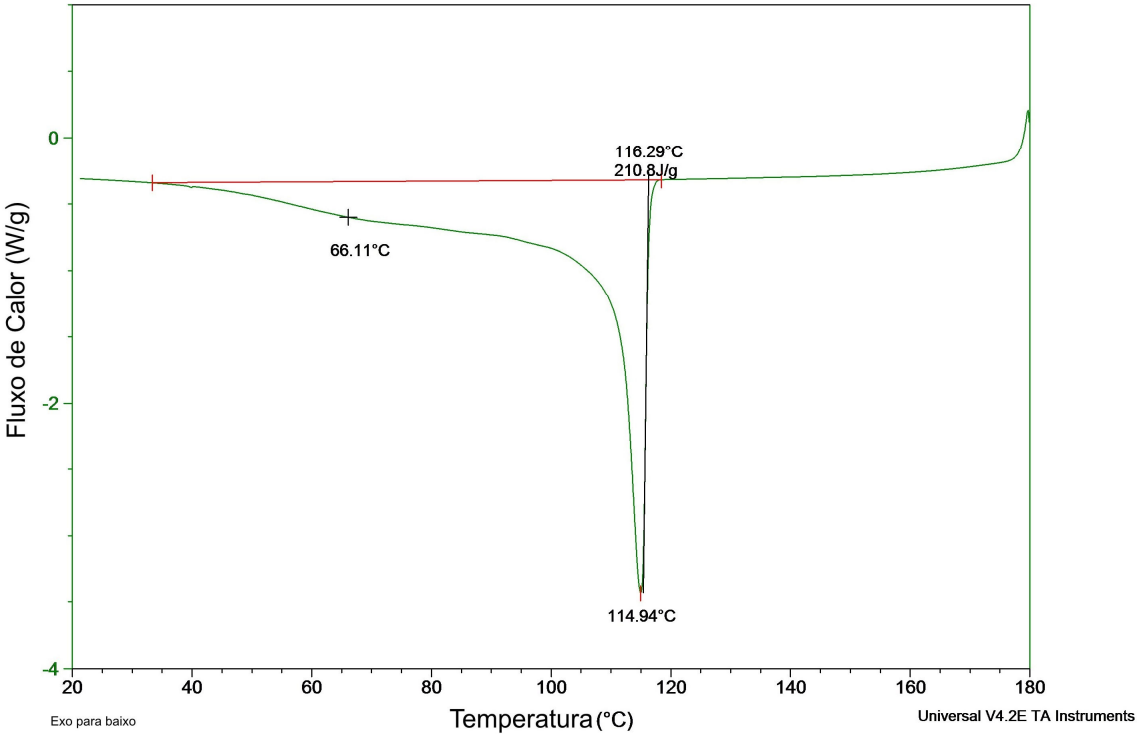

Figura 62: Temperatura de cristalização PE-N1C1 10ºC/min

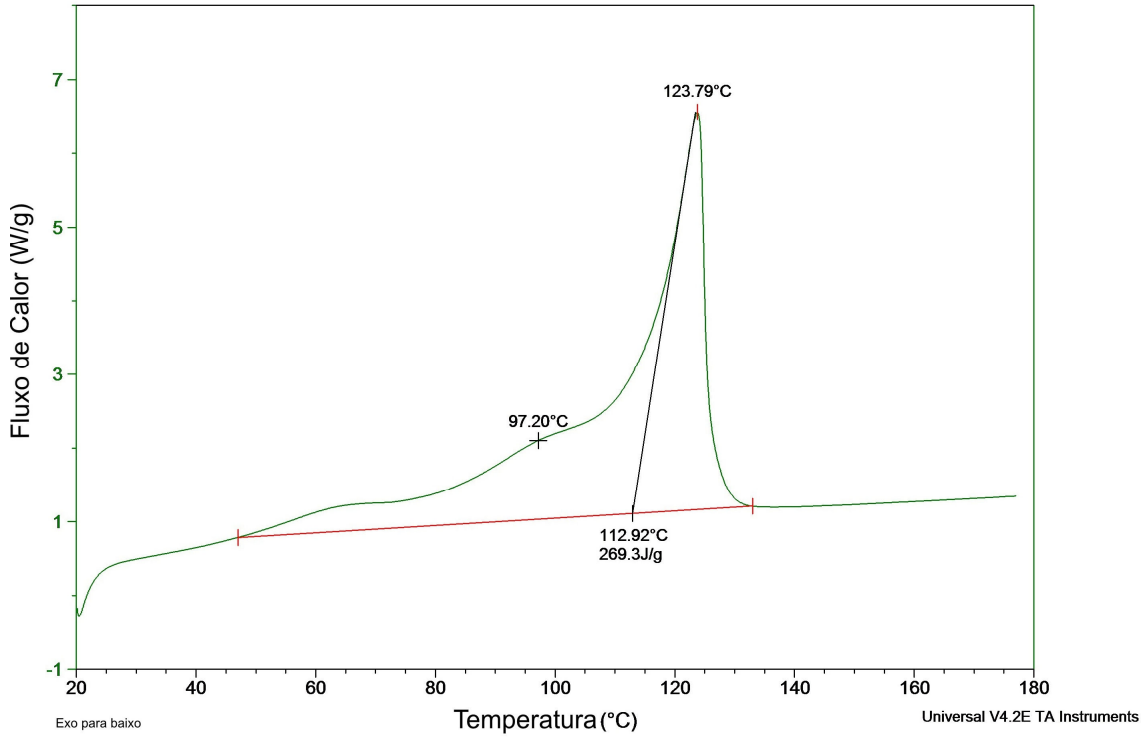

Figura 63: Temperatura de fusão PE-N1C1 20ºC/min - 1º aquecimento

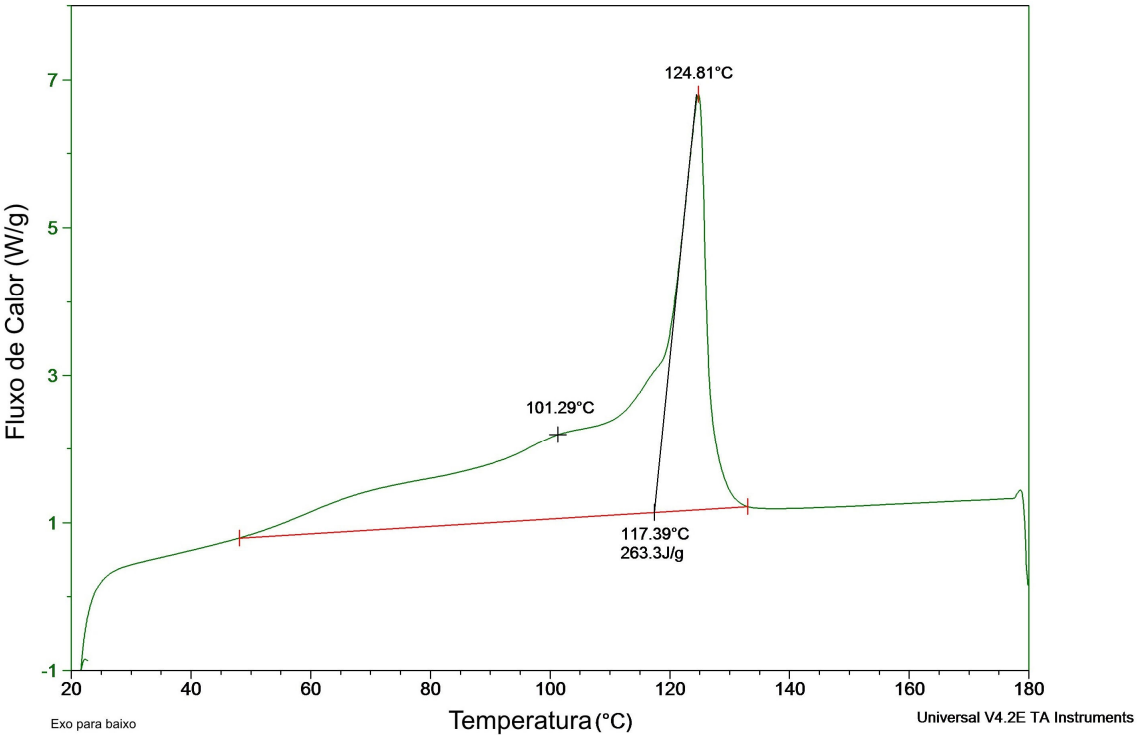

Figura 64: Temperatura de fusão PE-N1C1 20ºC/min - 2º aquecimento

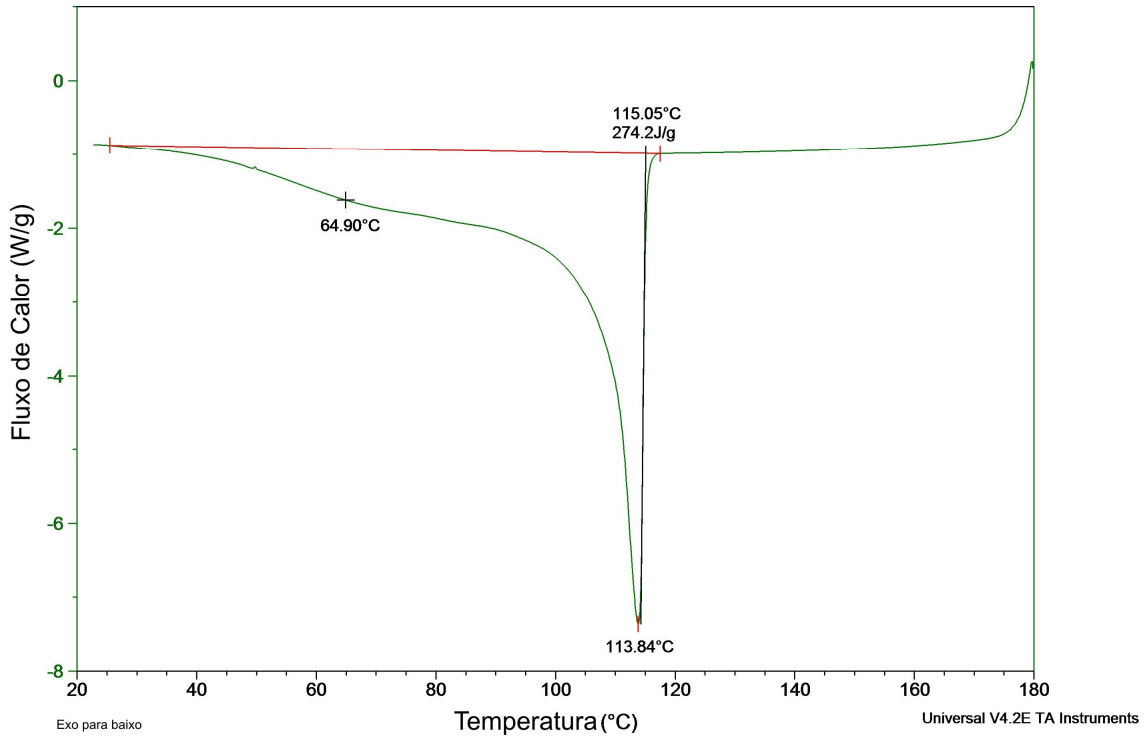

Figura 65: Temperatura de cristalização PE-N1C1 20ºC/min

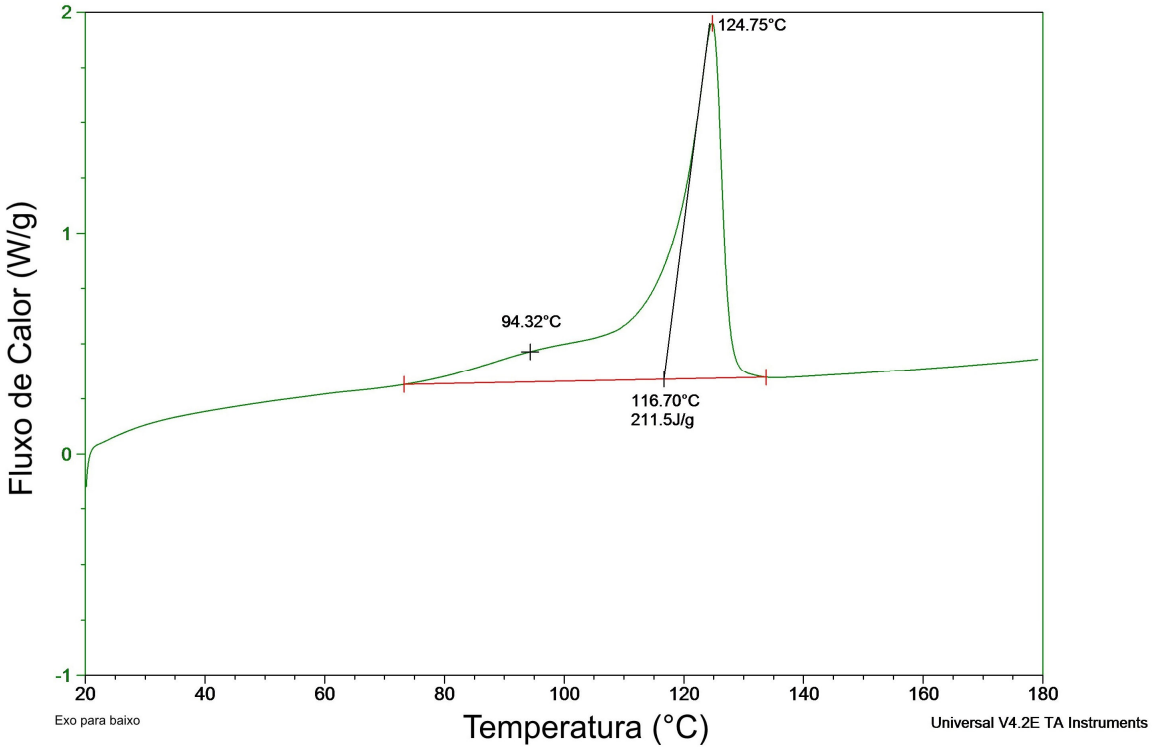

Figura 66: Temperatura de fusão PE-C1-25 5ºC/min - 1º aquecimento

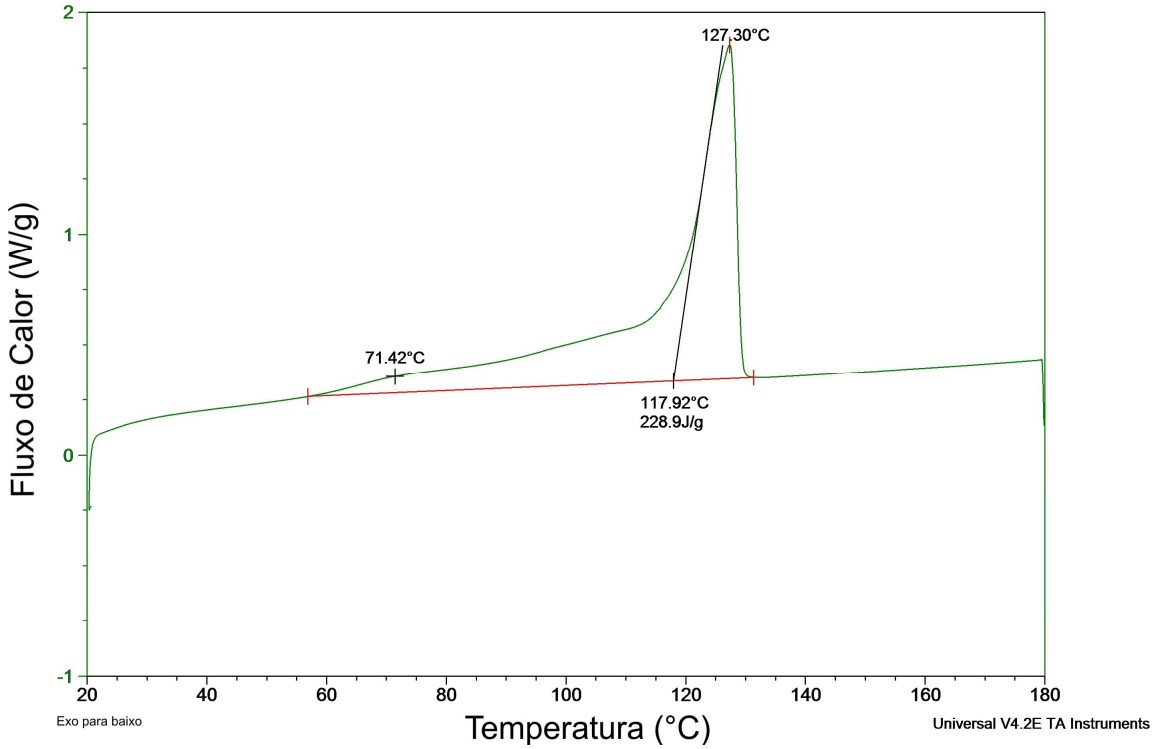

Figura 67: Temperatura de fusão PE-C1-25 5ºC/min - 2º aquecimento

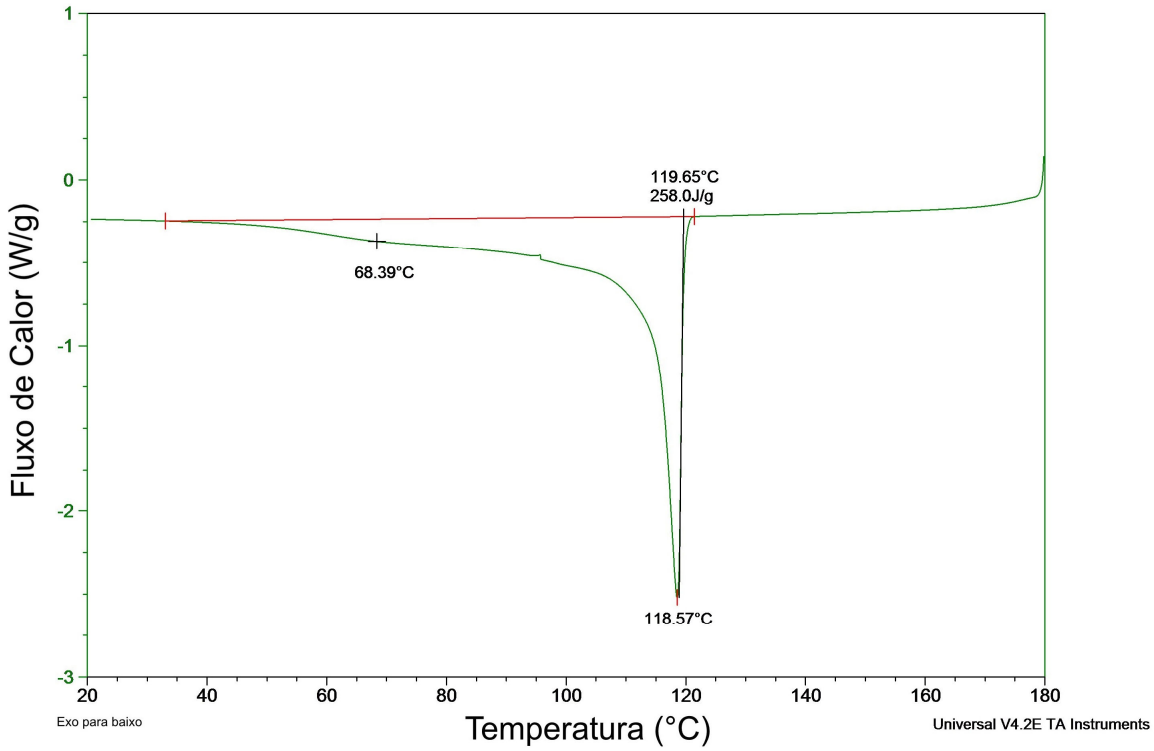

Figura 68: Temperatura de cristalização PE-C1-25 5ºC/min

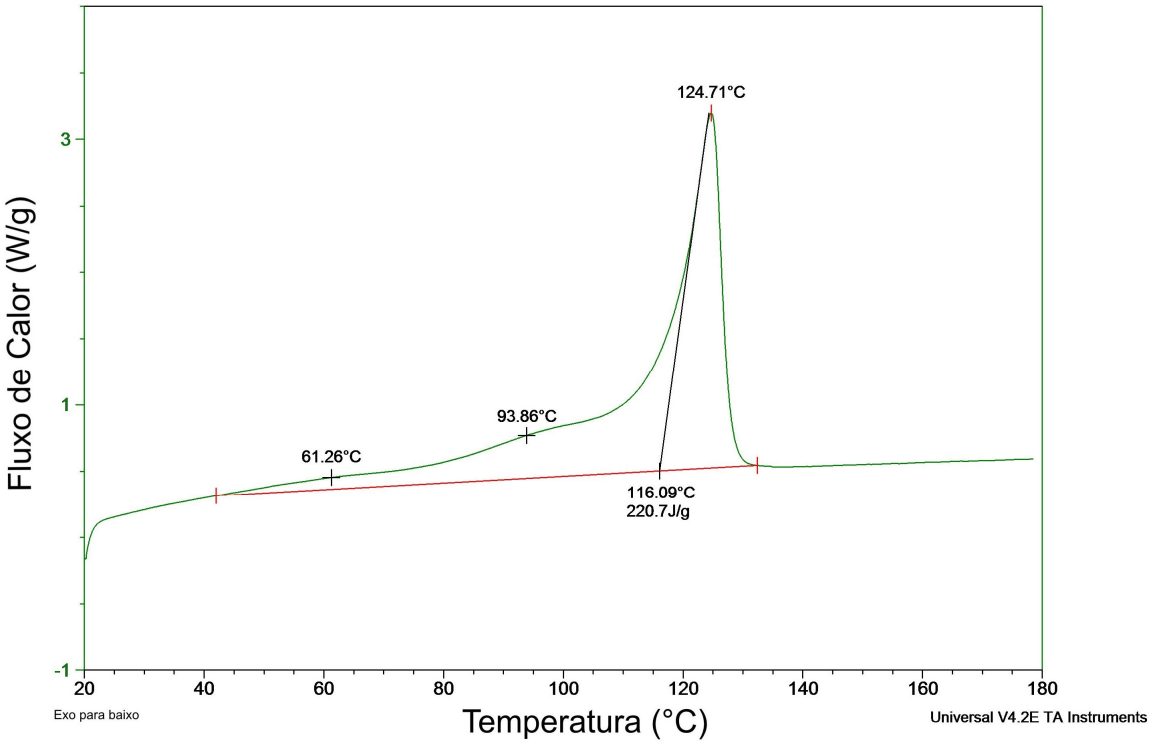

Figura 69: Temperatura de fusão PE-C1-25 10ºC/min - 1º aquecimento

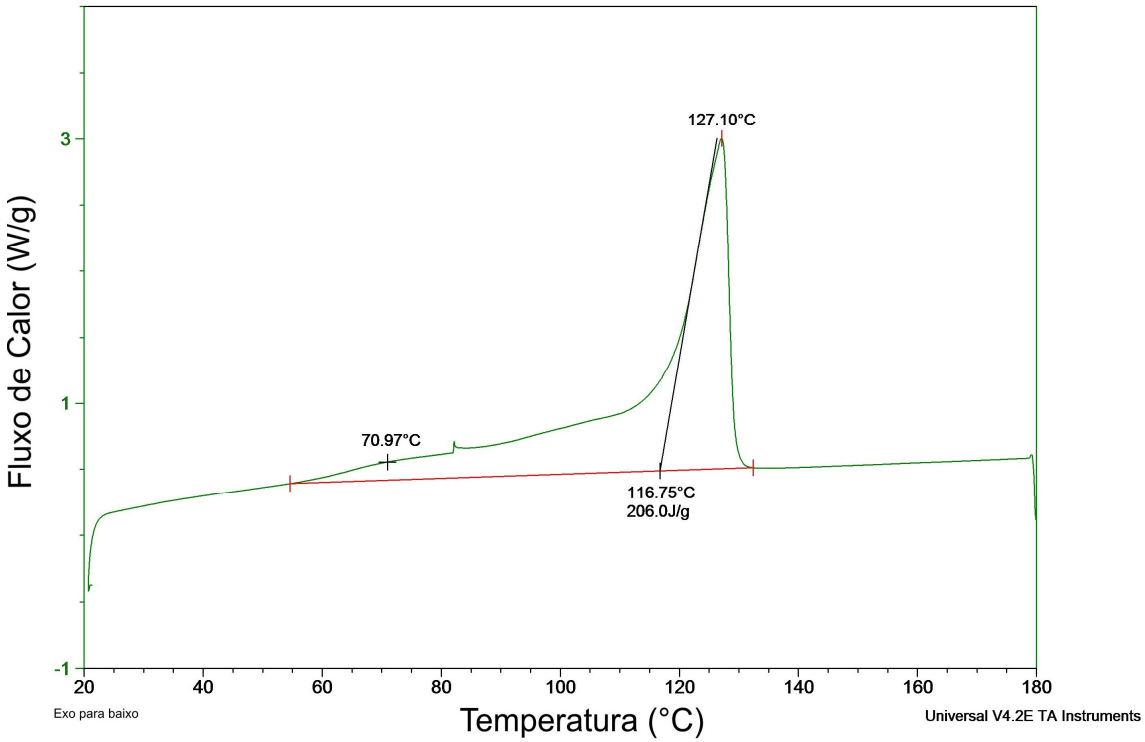

Figura 70: Temperatura de fusão PE-C1-25 10ºC/min - 2º aquecimento

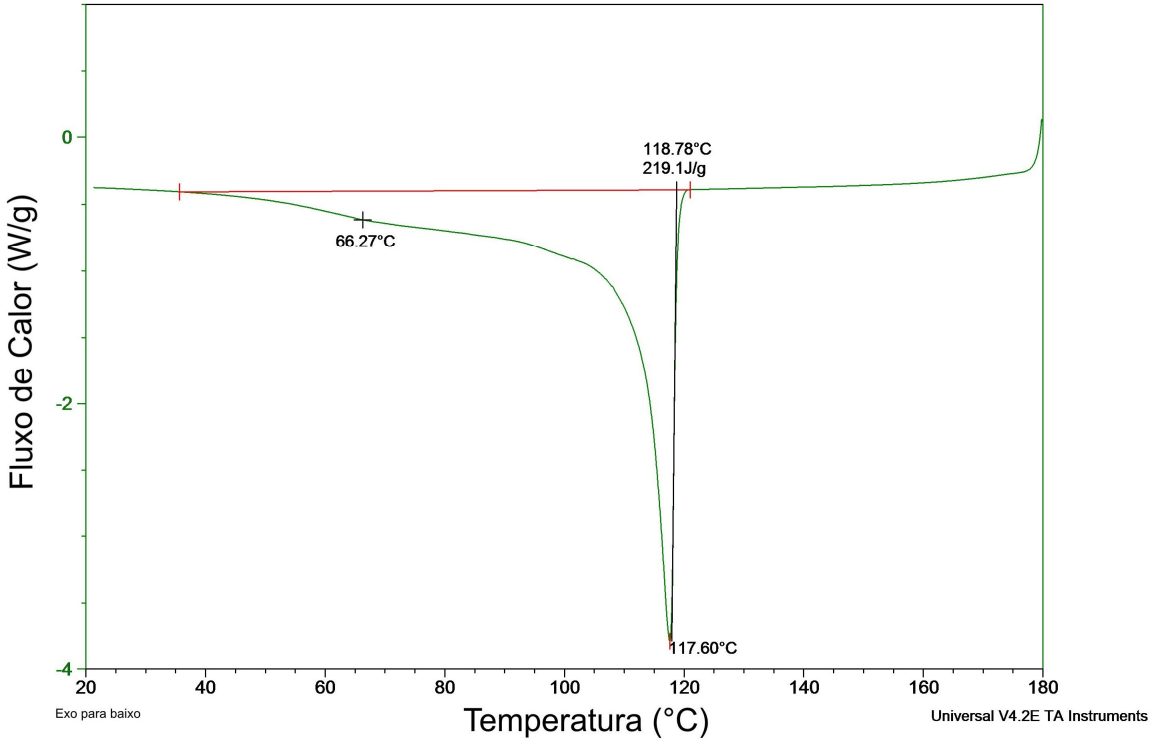

Figura 71: Temperatura de cristalização PE-C1-25 10ºC/min

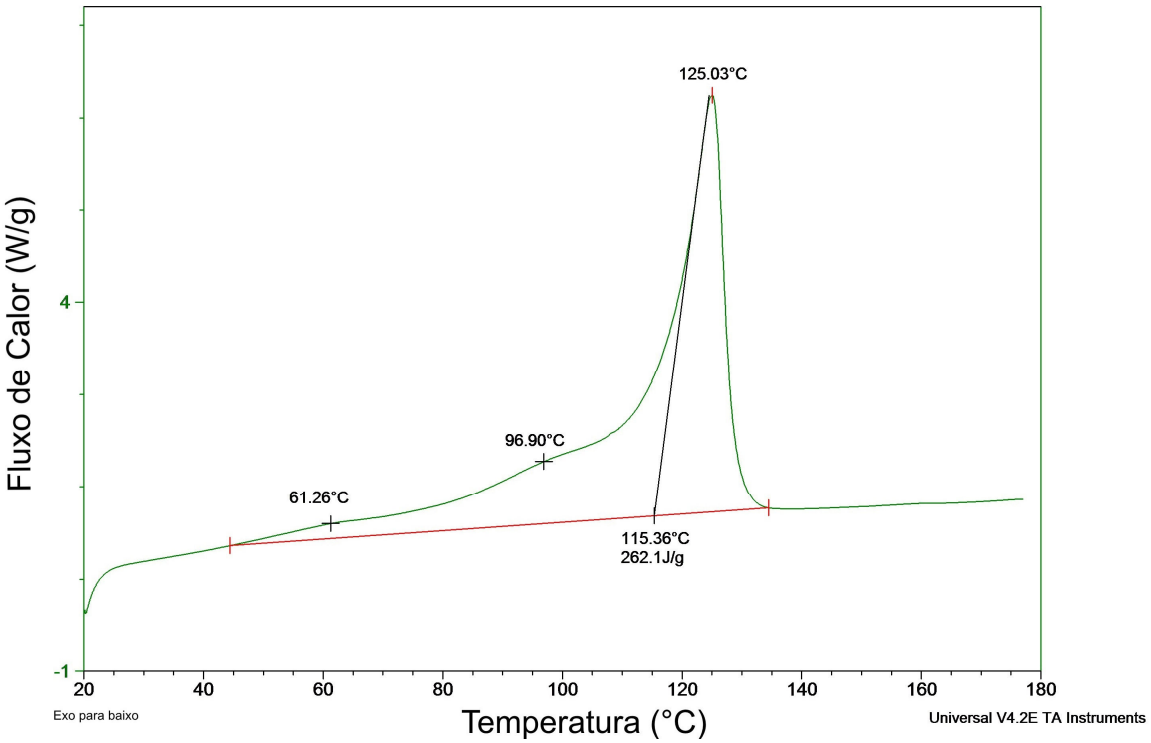

Figura 72: Temperatura de fusão PE-C1-25 20ºC/min - 1º aquecimento

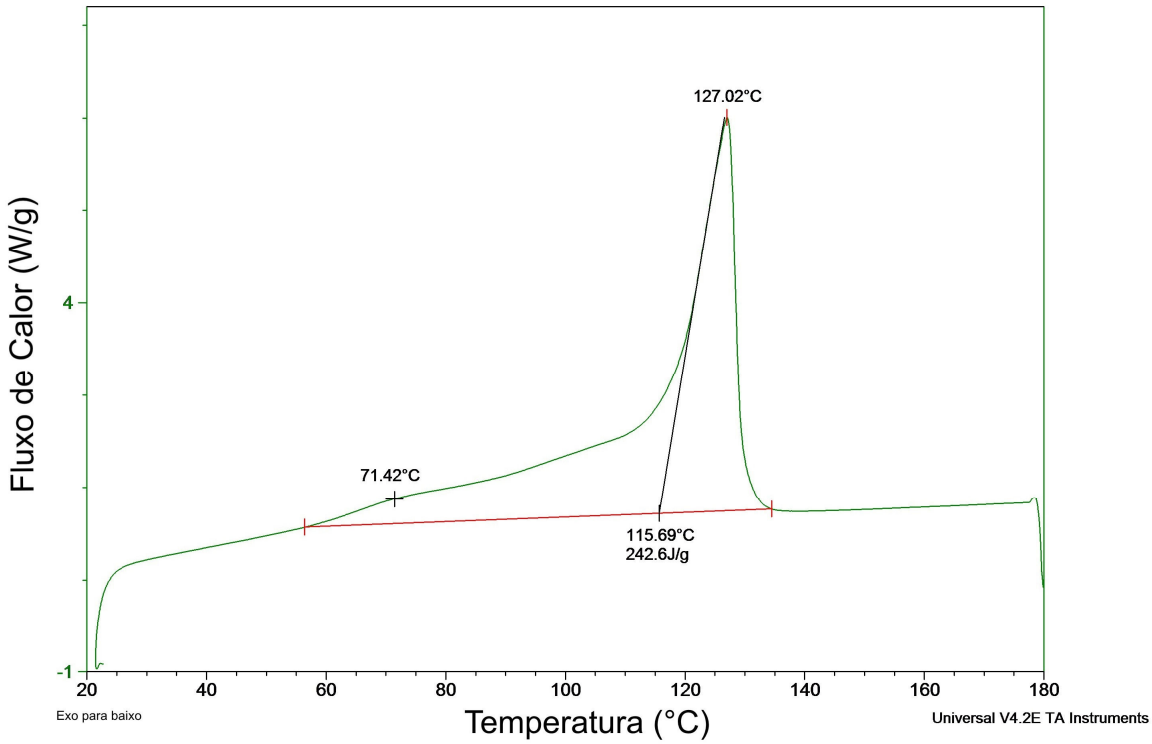

Figura 73: Temperatura de fusão PE-C1-25 20ºC/min - 2º aquecimento

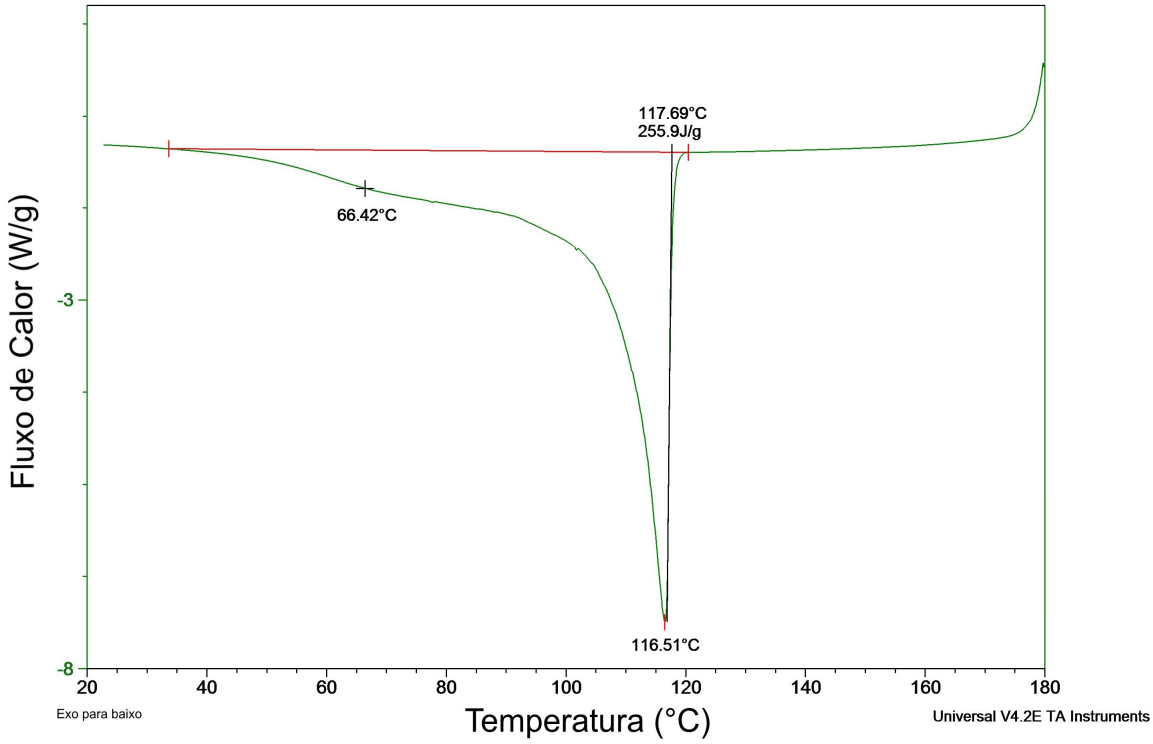

Figura 74: Temperatura de cristalização PE-C1-25 20ºC/min

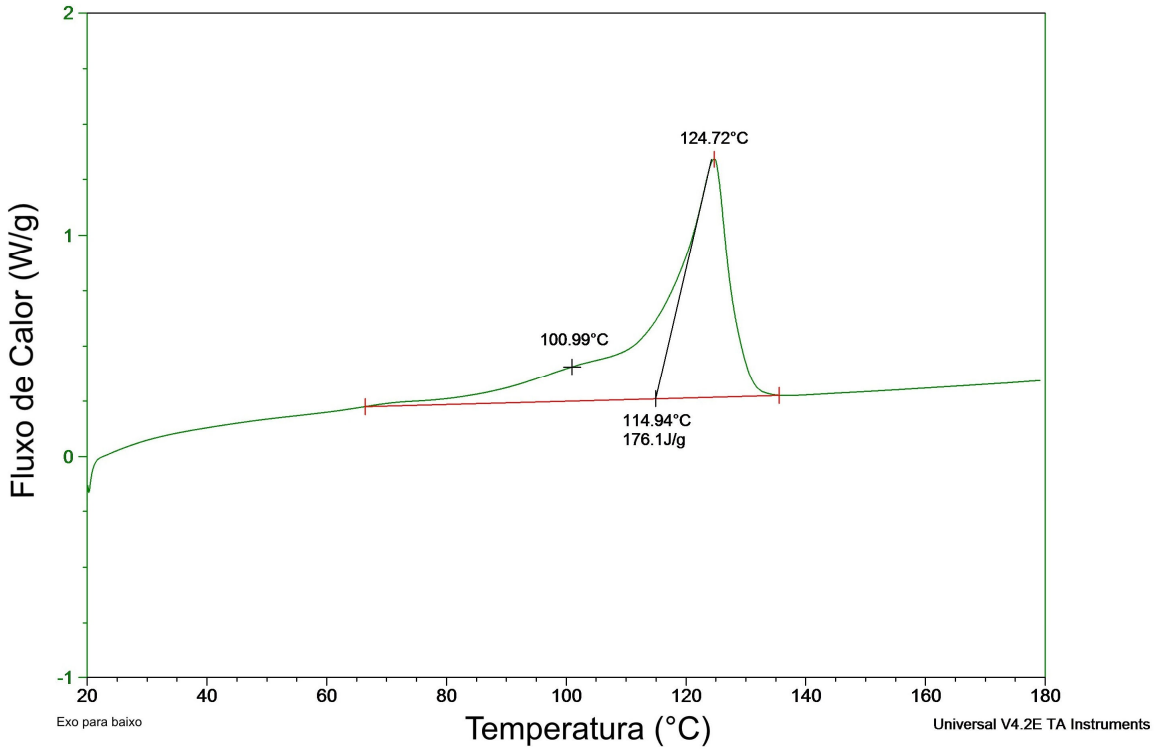

Figura 75: Temperatura de fusão PE-C1-50 5ºC/min - 1º aquecimento

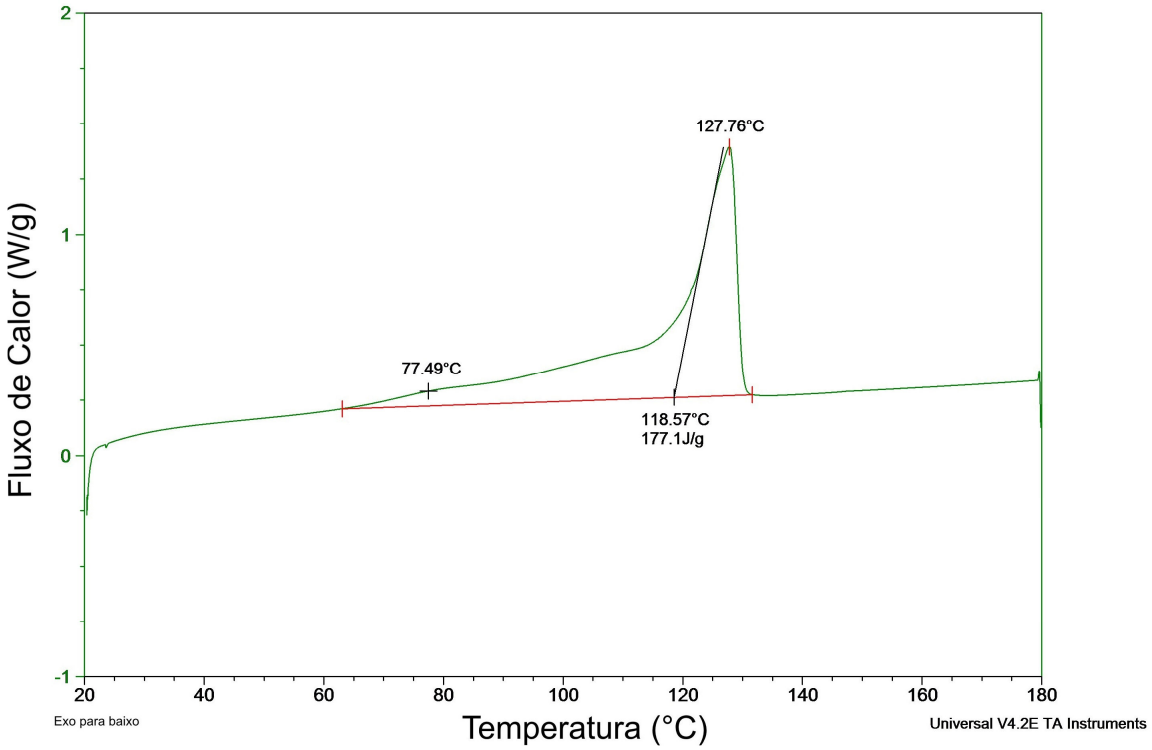

Figura 76: Temperatura de fusão PE-C1-50 5ºC/min - 2º aquecimento

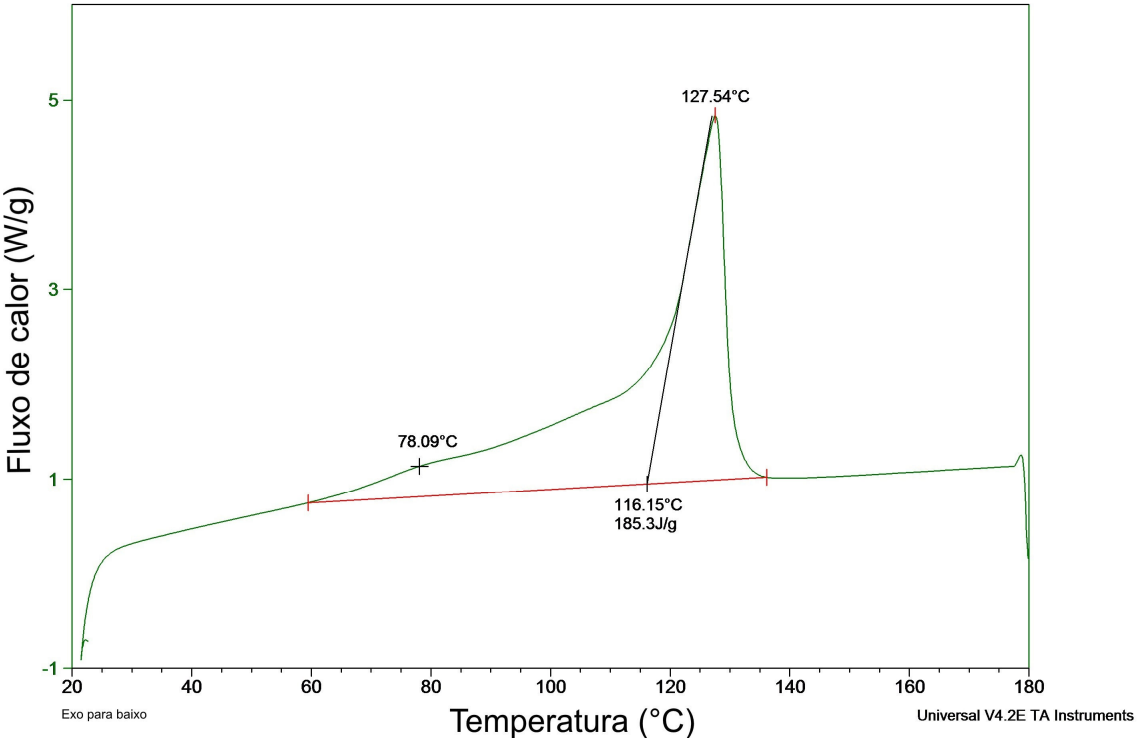

Figura 77: Temperatura de cristalização PE-C1-50 5ºC/min

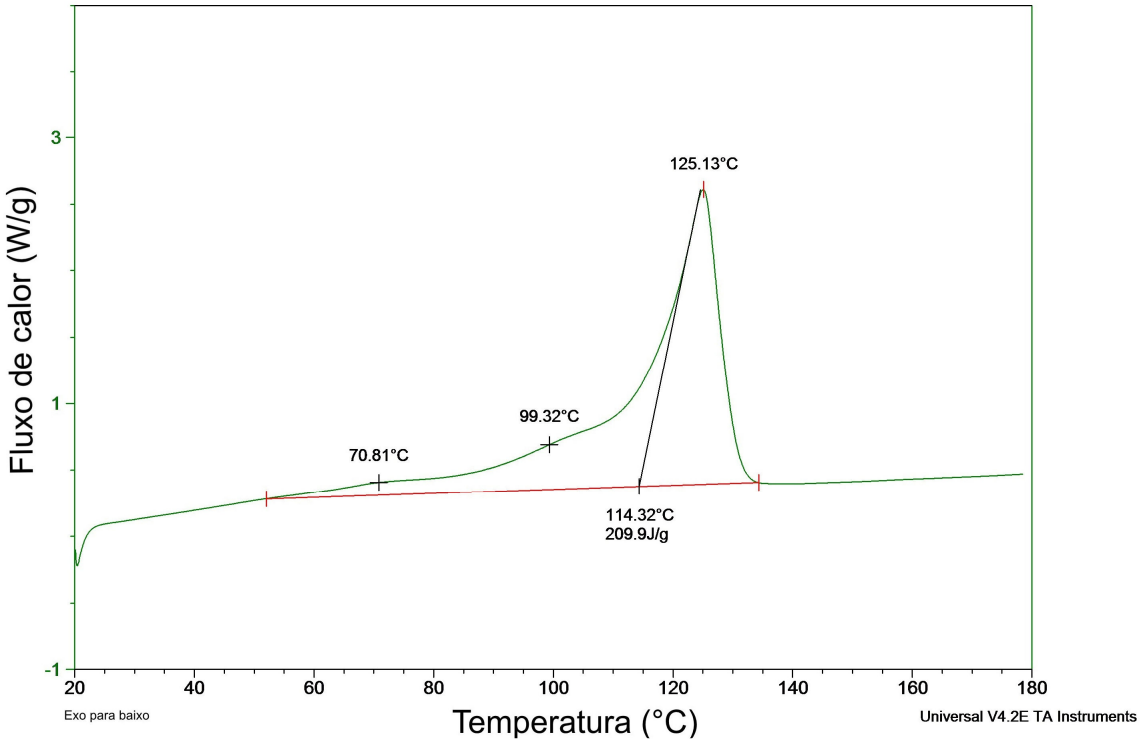

Figura 78: Temperatura de fusão PE-C1-50 10ºC/min - 1º aquecimento

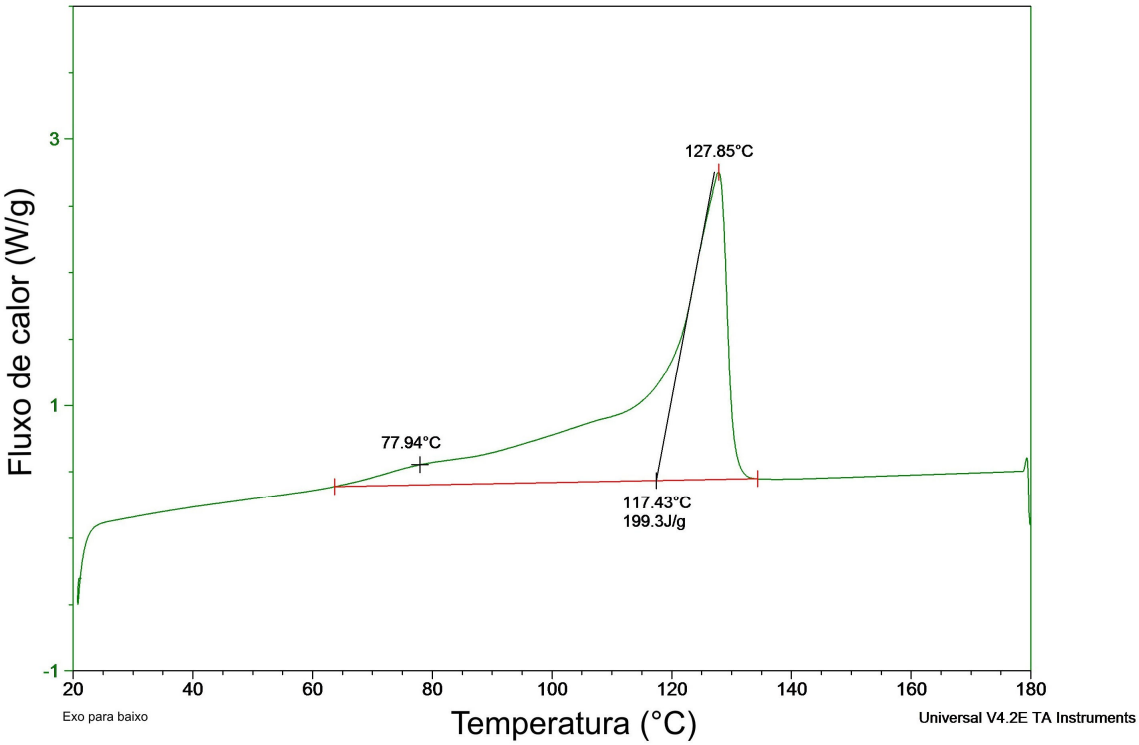

Figura 79: Temperatura de fusão PE-C1-50 10ºC/min - 2º aquecimento

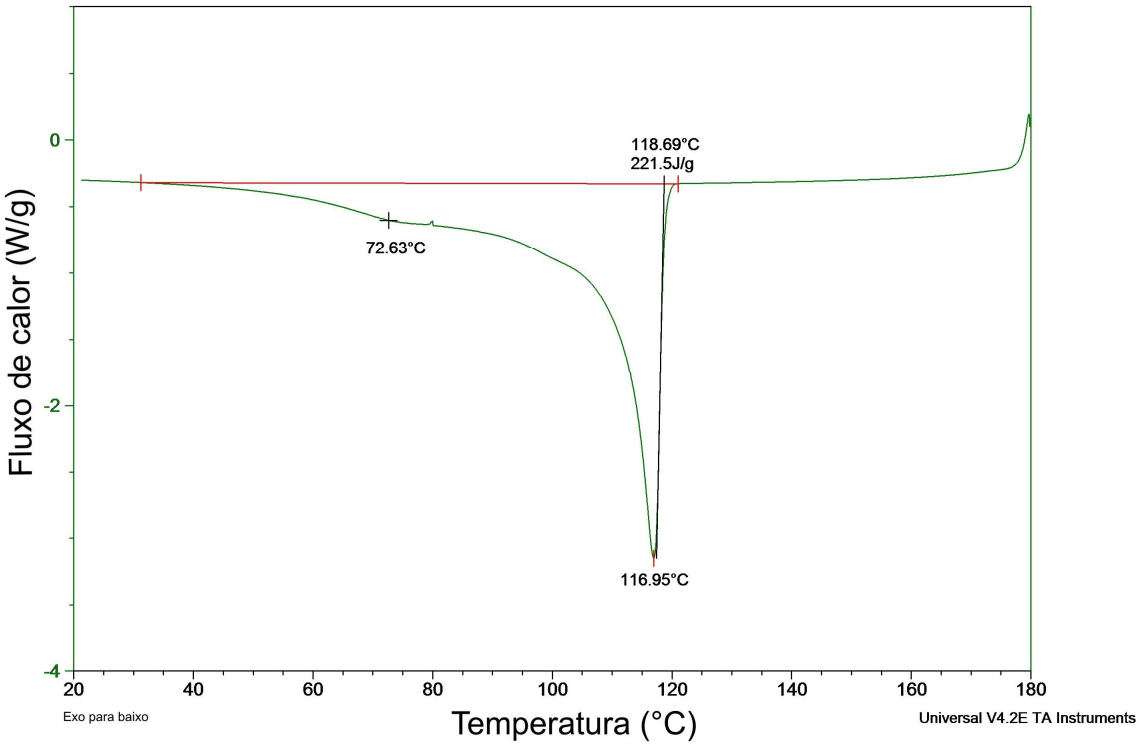

Figura 80: Temperatura de cristalização PE-C1-50 10ºC/min

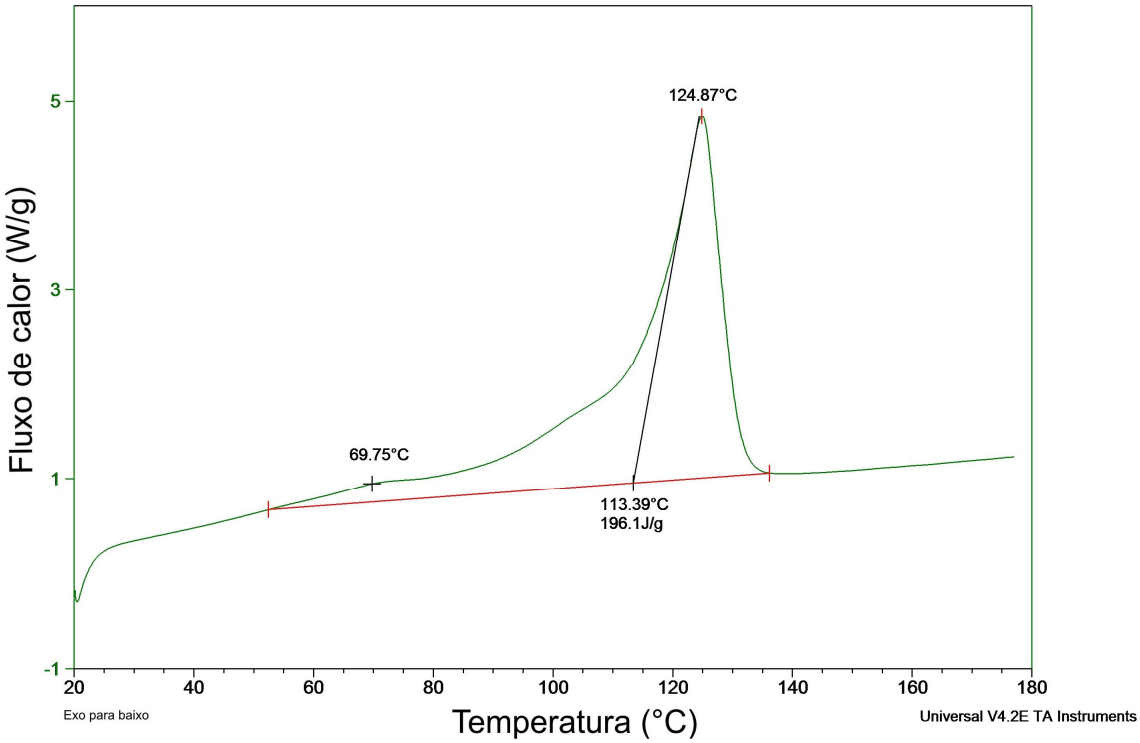

Figura 81: Temperatura de fusão PE-C1-50 20ºC/min - 1º aquecimento

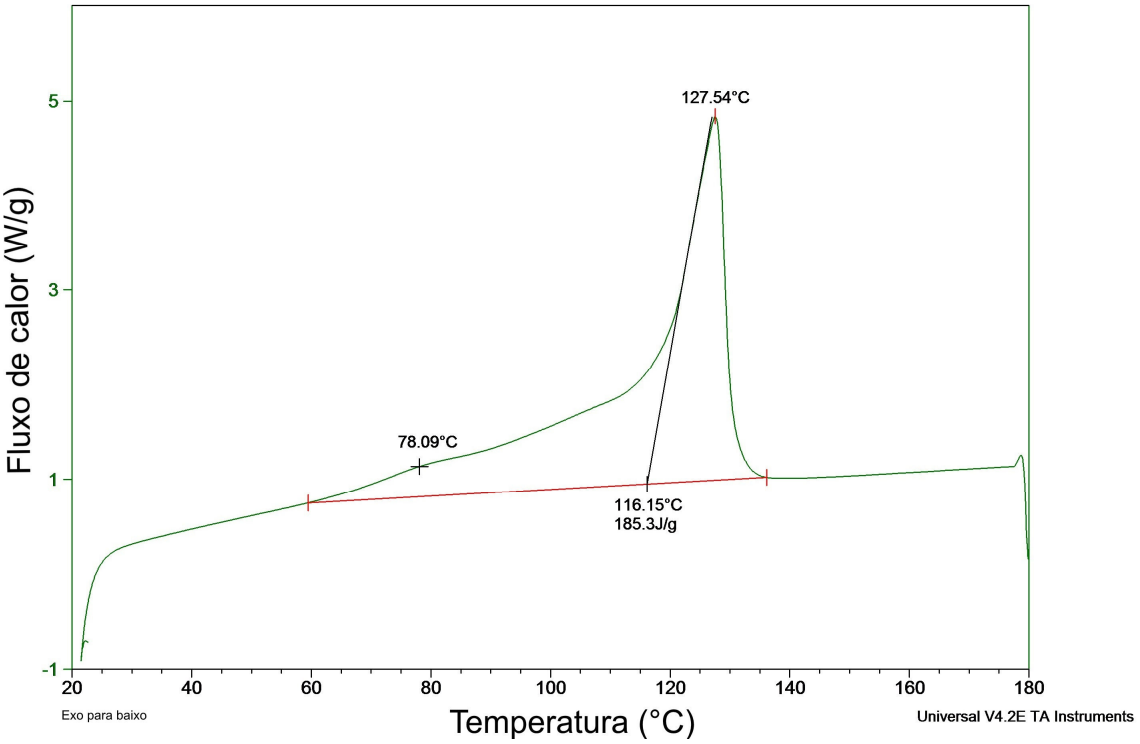

Figura 82: Temperatura de fusão PE-C1-50 20ºC/min - 2º aquecimento

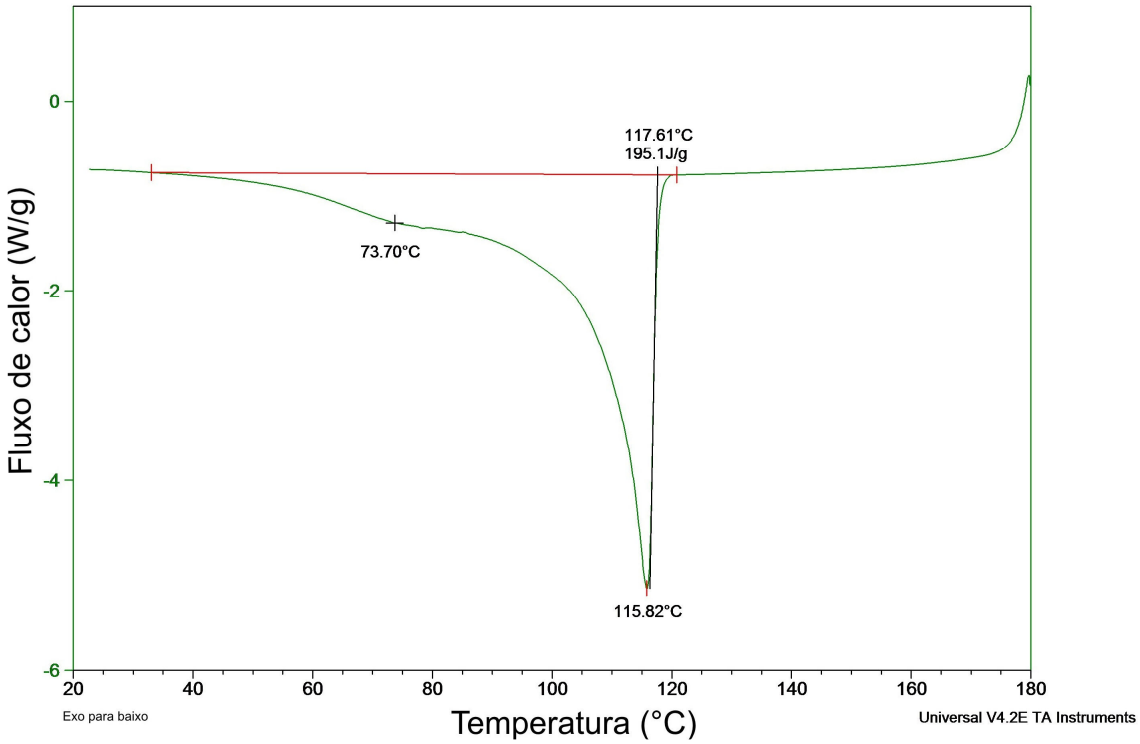

Figura 83: Temperatura de cristalização PE-C1-50 20ºC/min

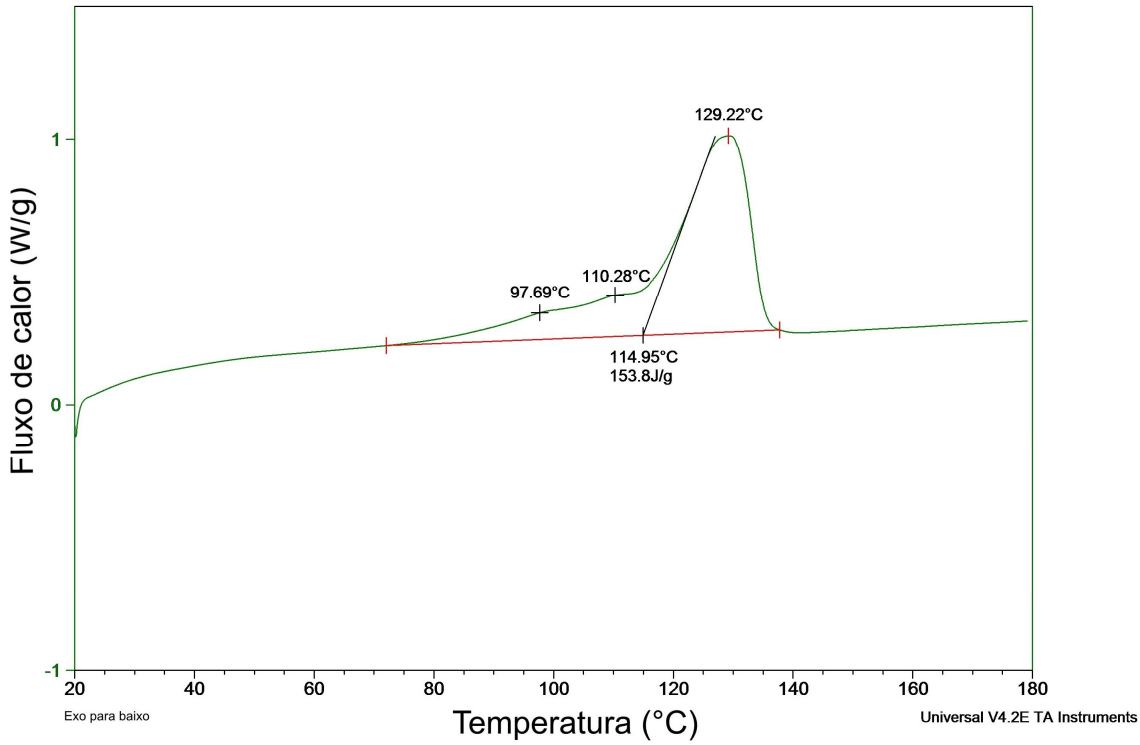

Figura 84: Temperatura de fusão PE-C1-70 5ºC/min - 1º aquecimento

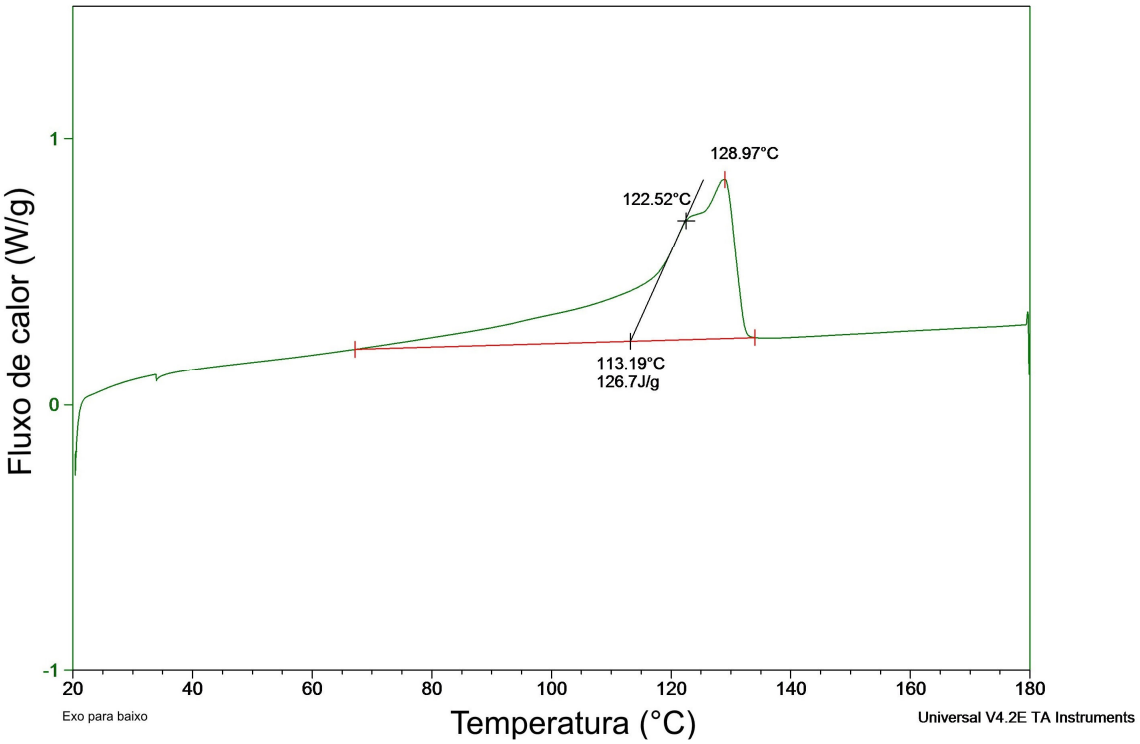

Figura 85: Temperatura de fusão PE-C1-70 5ºC/min - 2º aquecimento

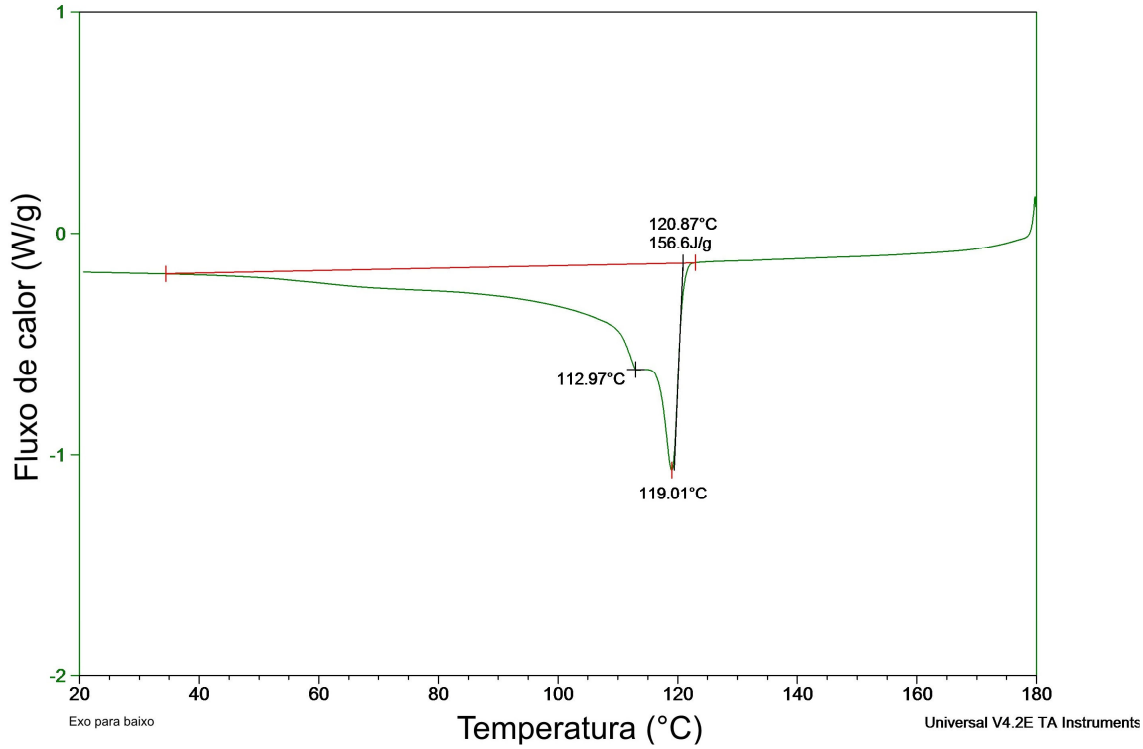

Figura 86: Temperatura de cristalização PE-C1-70 5ºC/min

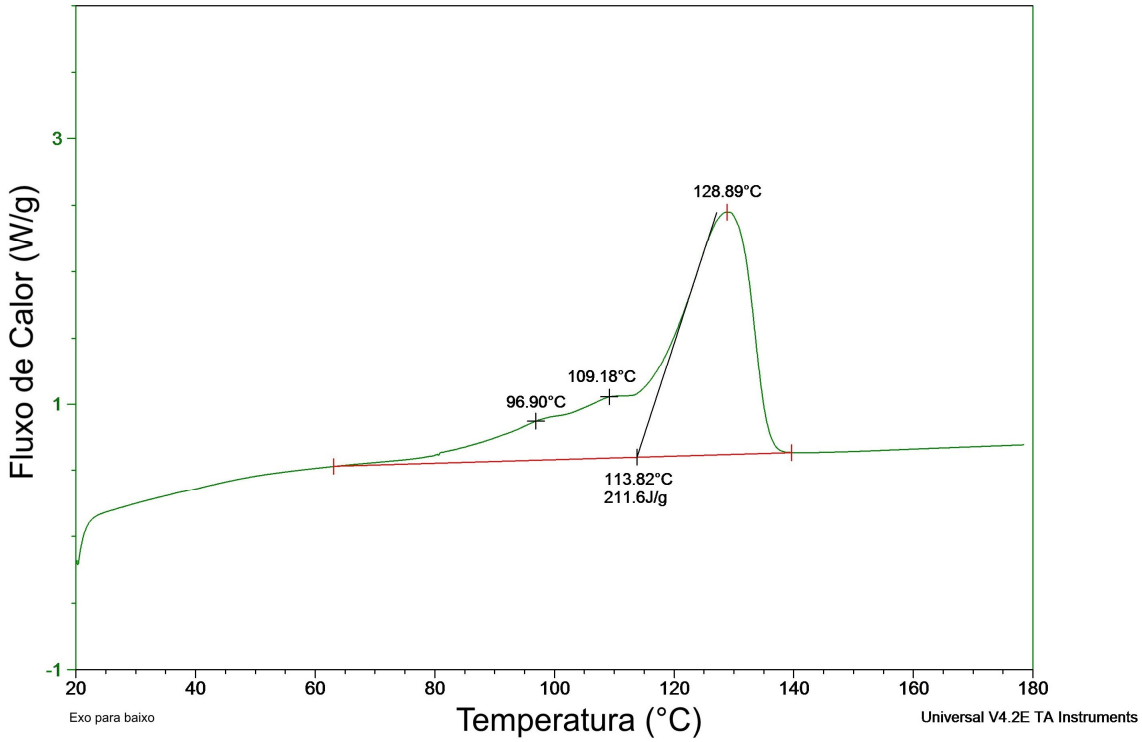

Figura 87: Temperatura de fusão PE-C1-70 10ºC/min - 1º aquecimento

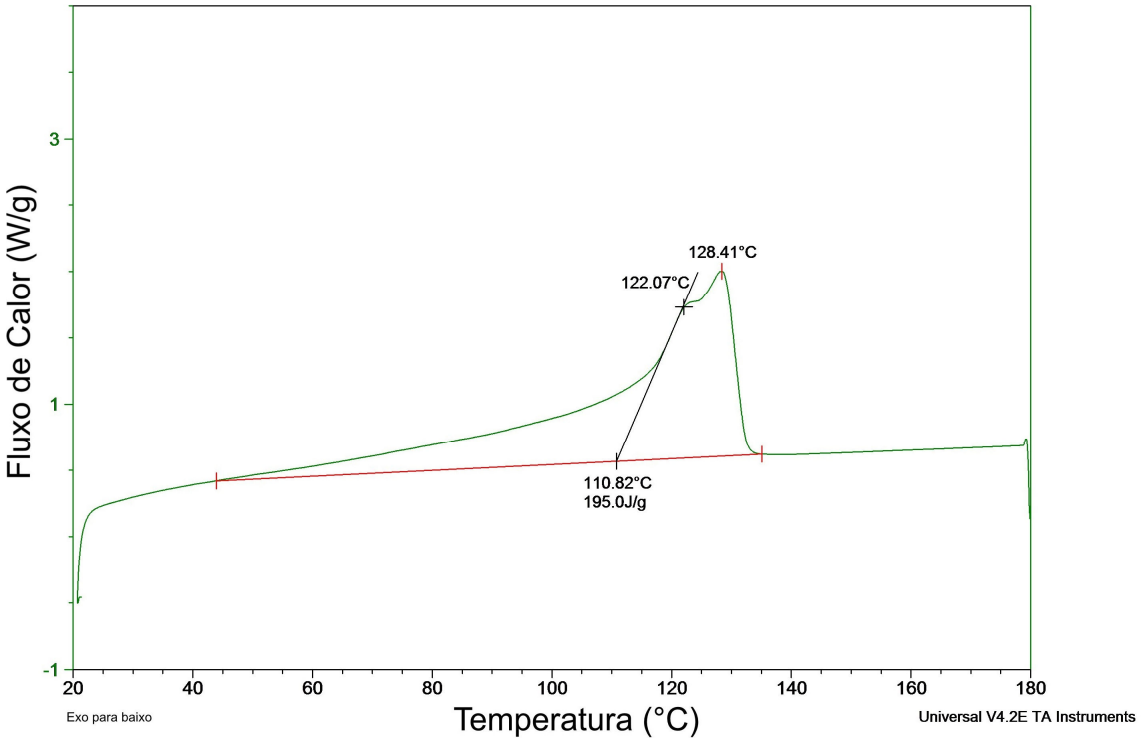

Figura 88: Temperatura de fusão PE-C1-70 10ºC/min - 2º aquecimento

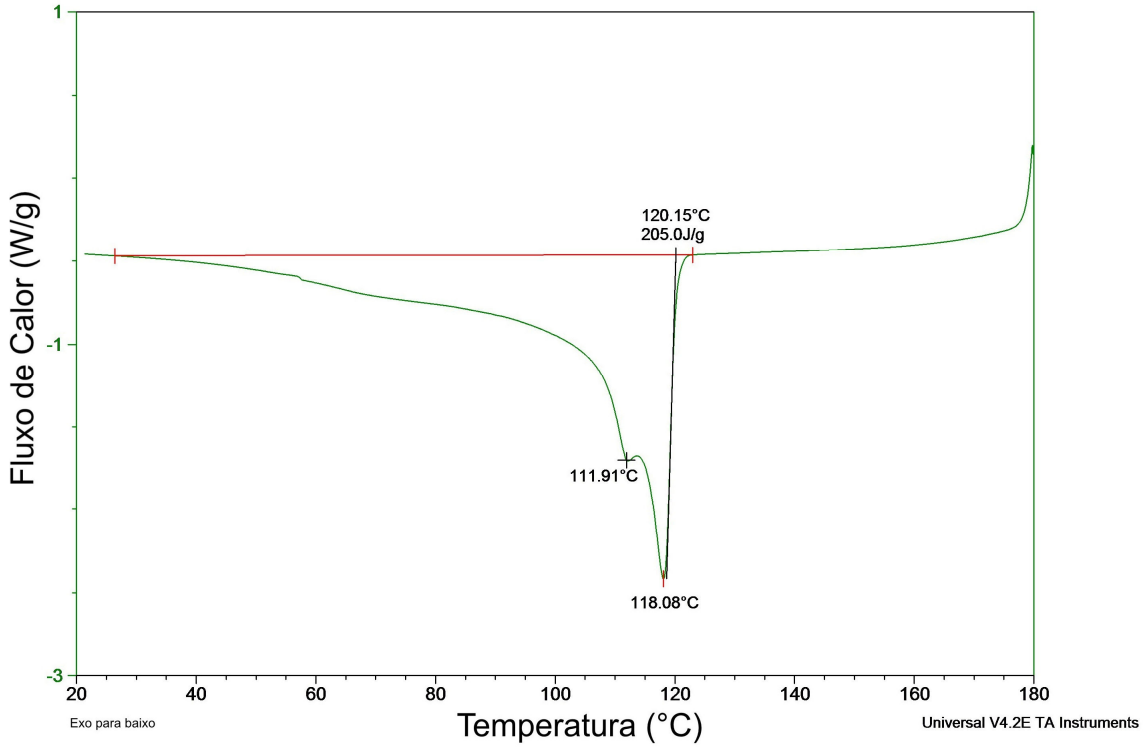

Figura 89: Temperatura de cristalização PE-C1-70 10ºC/min

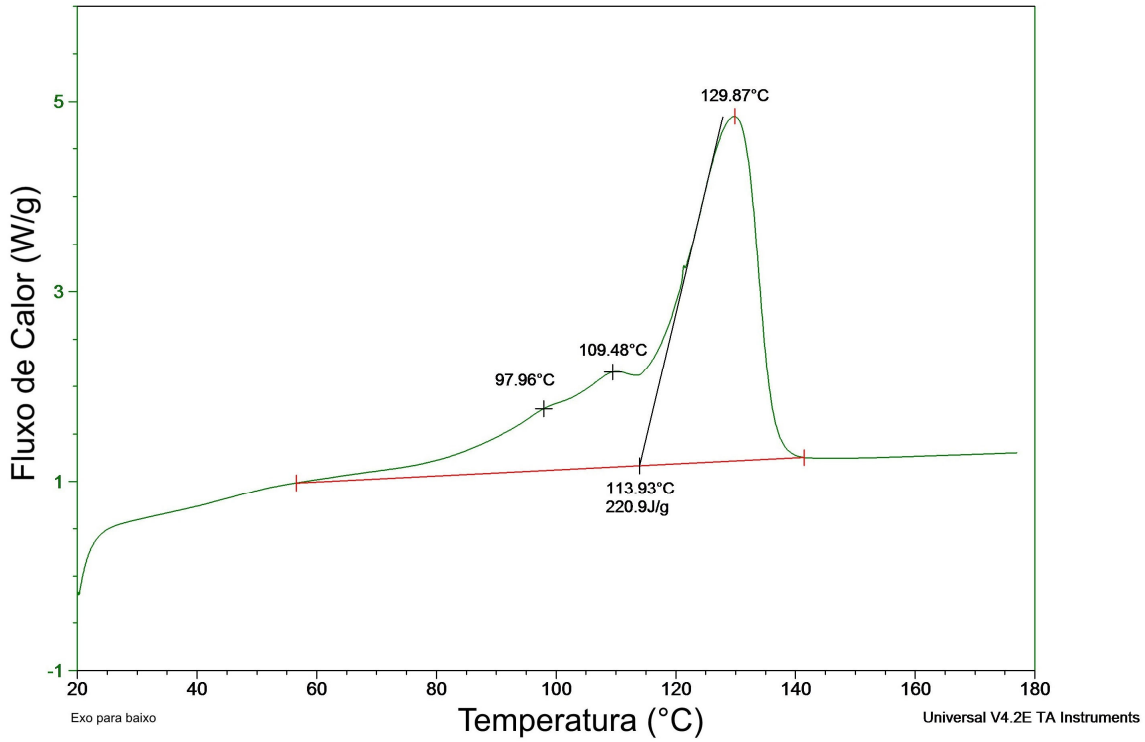

Figura 90: Temperatura de fusão PE-C1-70 20ºC/min - 1º aquecimento

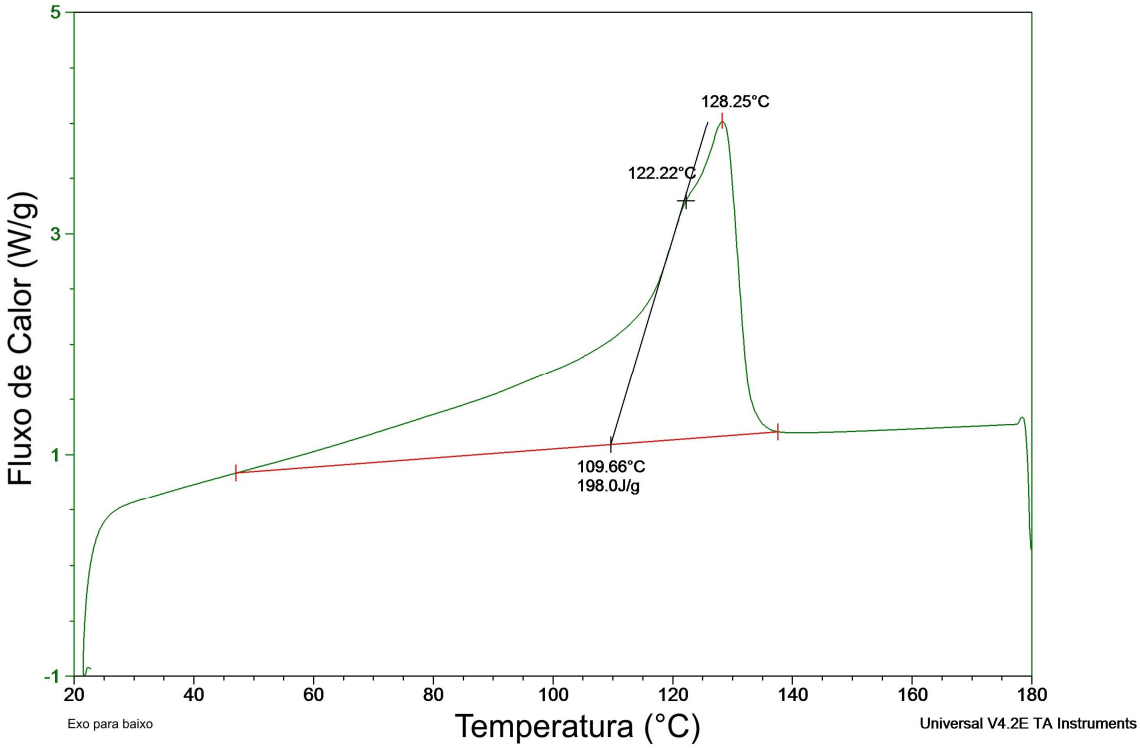

Figura 91: Temperatura de fusão PE-C1-70 20ºC/min - 2º aquecimento

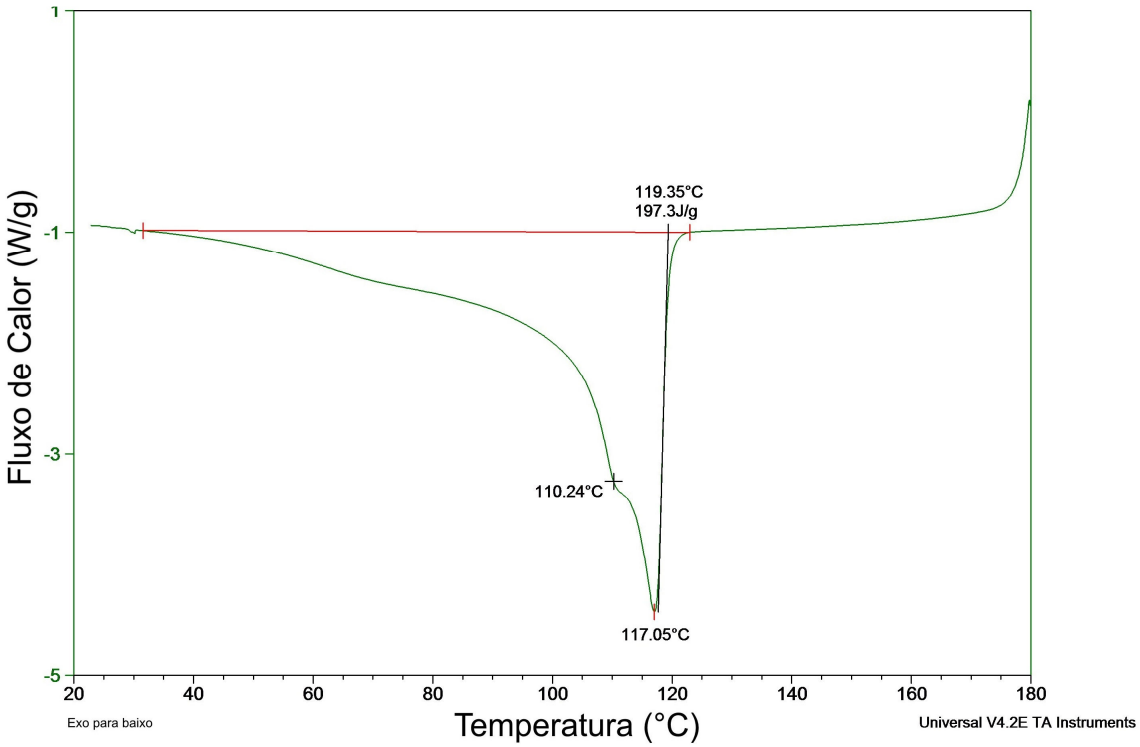

Figura 92: Temperatura de cristalização PE-C1-70 20ºC/min

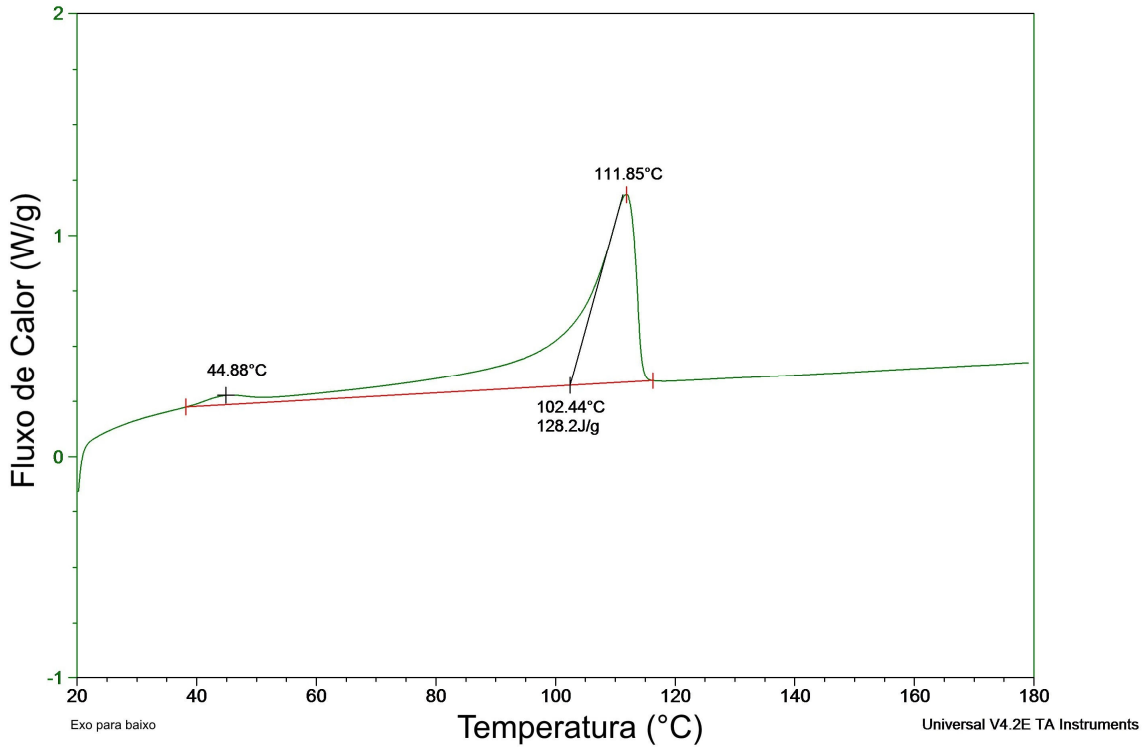

Figura 93: Temperatura de fusão LDPE 5ºC/min

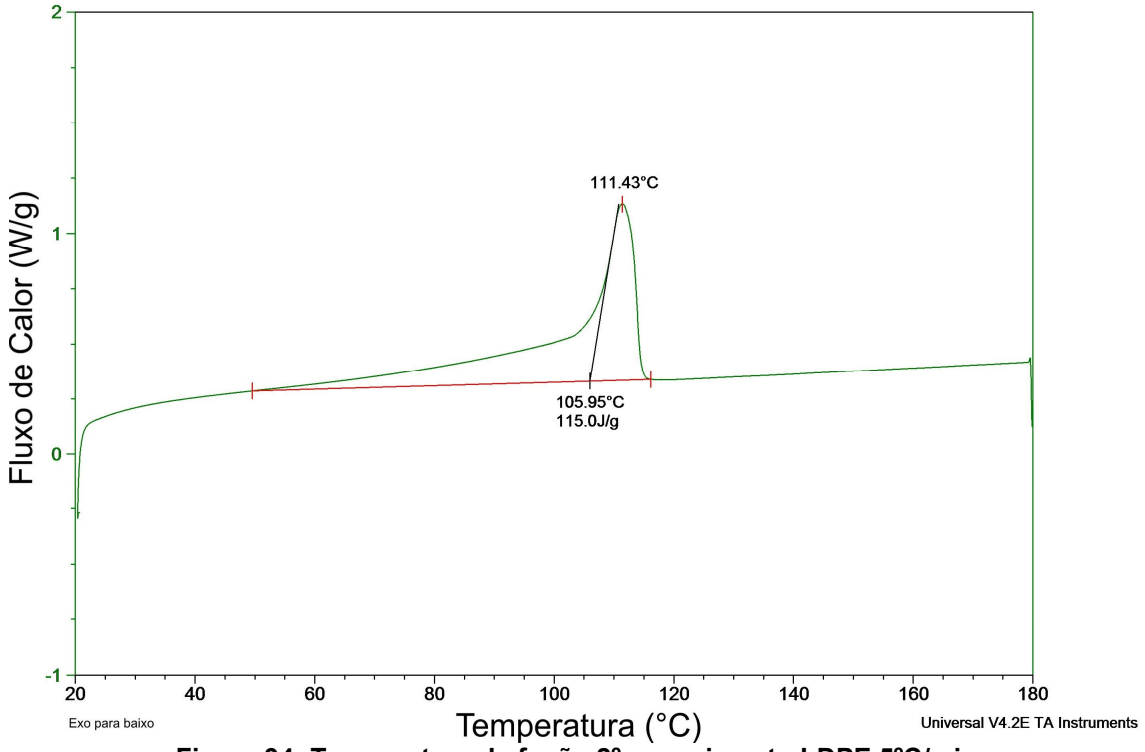

Figura 94: Temperatura de fusão 2º aquecimento LDPE 5ºC/min

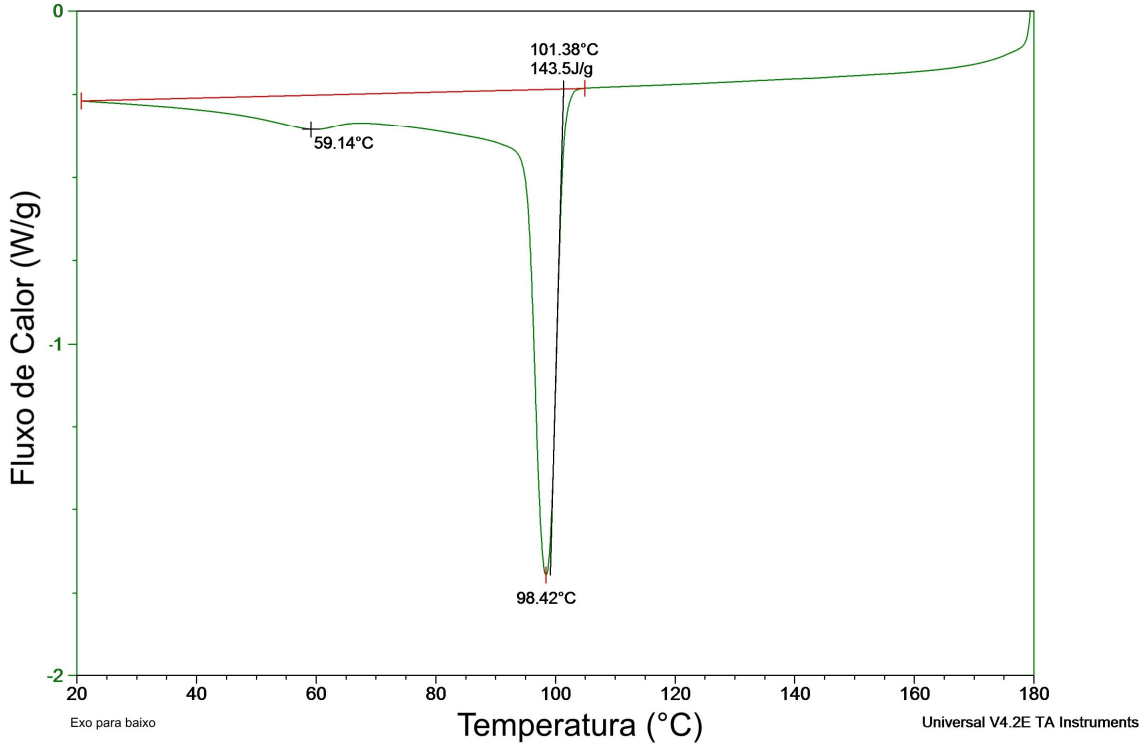

Figura 95: Temperatura de cristalização LDPE 5ºC/min

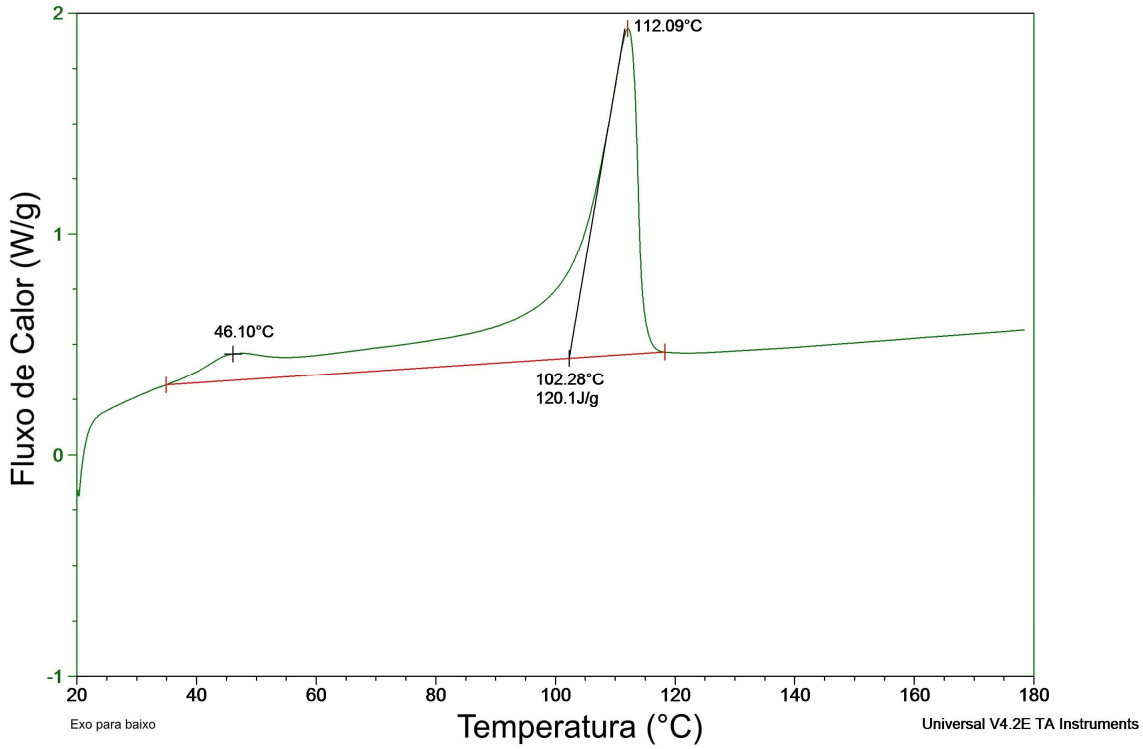

Figura 96: Temperatura de fusão 1º aquecimento LDPE 10ºC/min

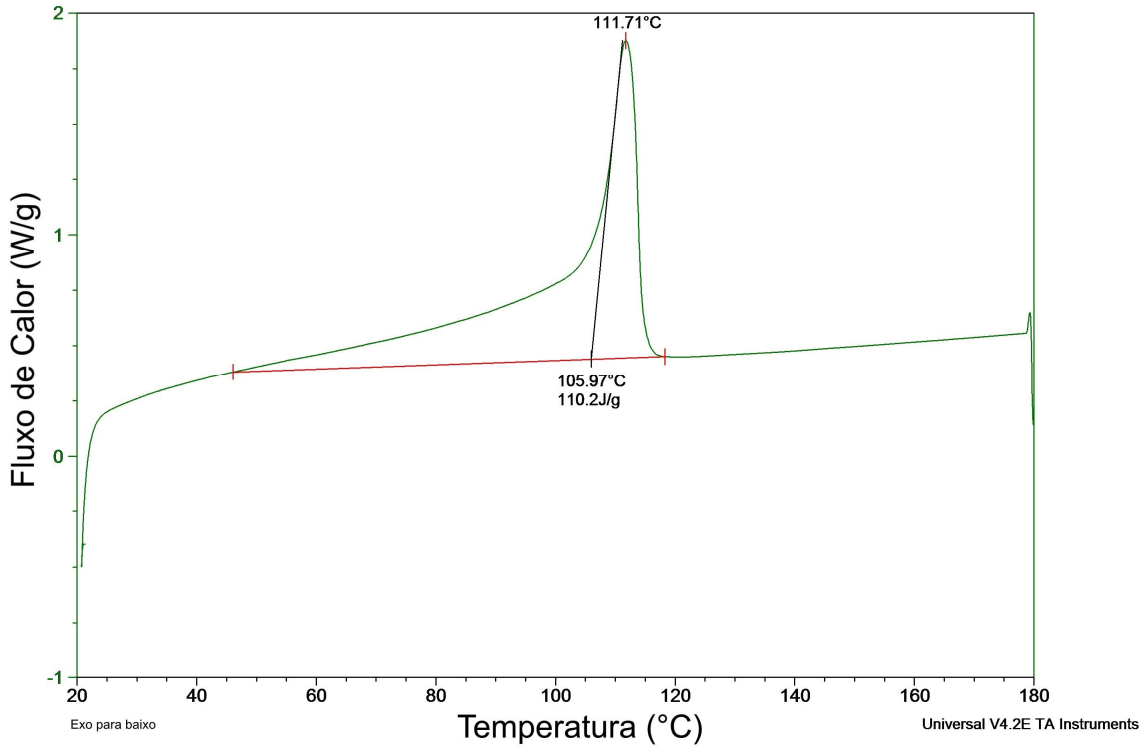

Figura 97: Temperatura de fusão 2º aquecimento LDPE 10ºC/min

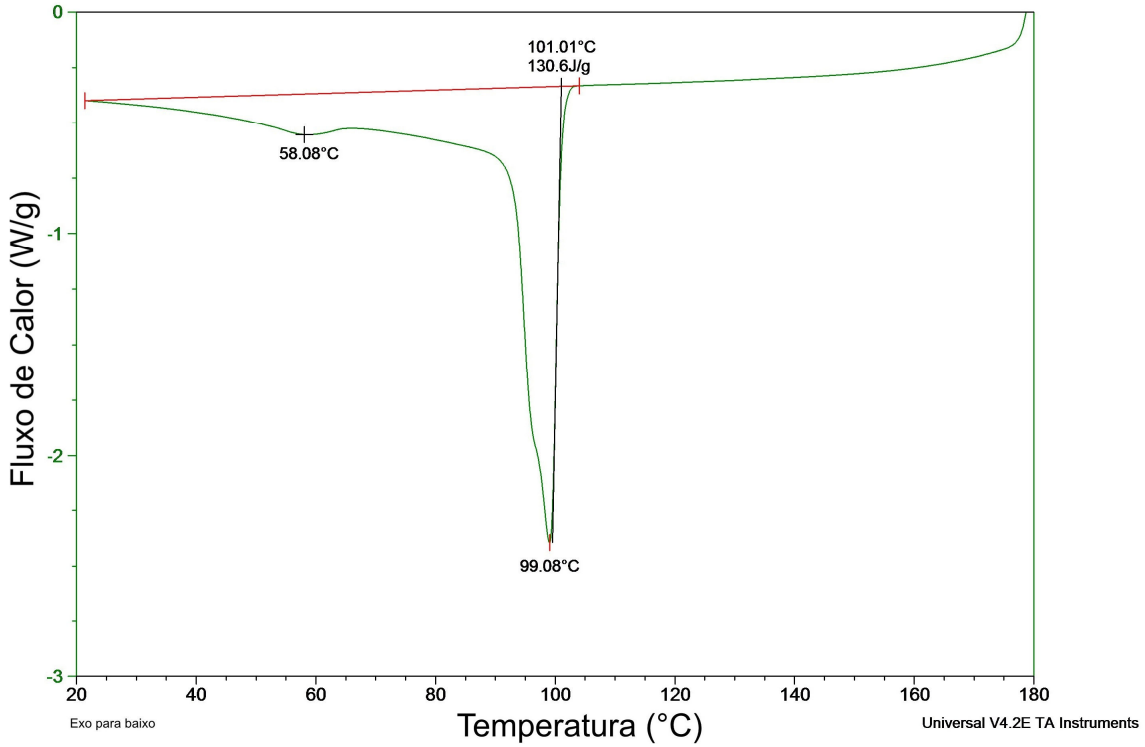

Figura 98: Temperatura de cristalização LDPE 10ºC/min

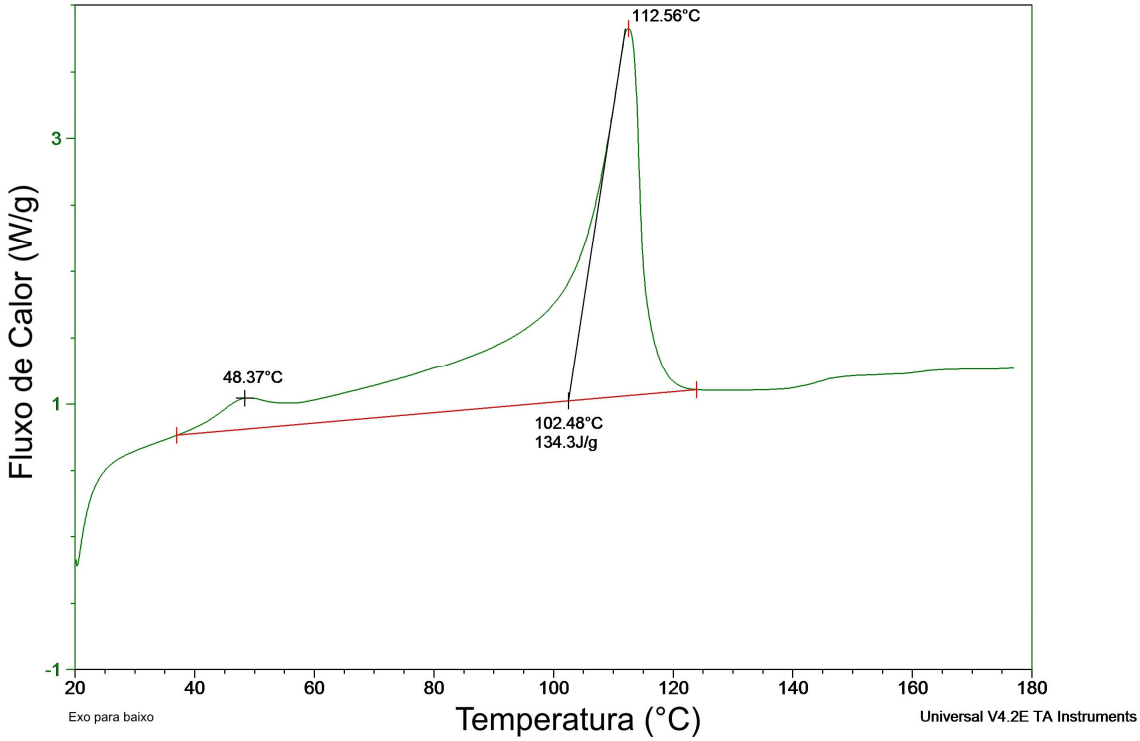

Figura 99: Temperatura de fusão 1º aquecimento LDPE 20ºC/min

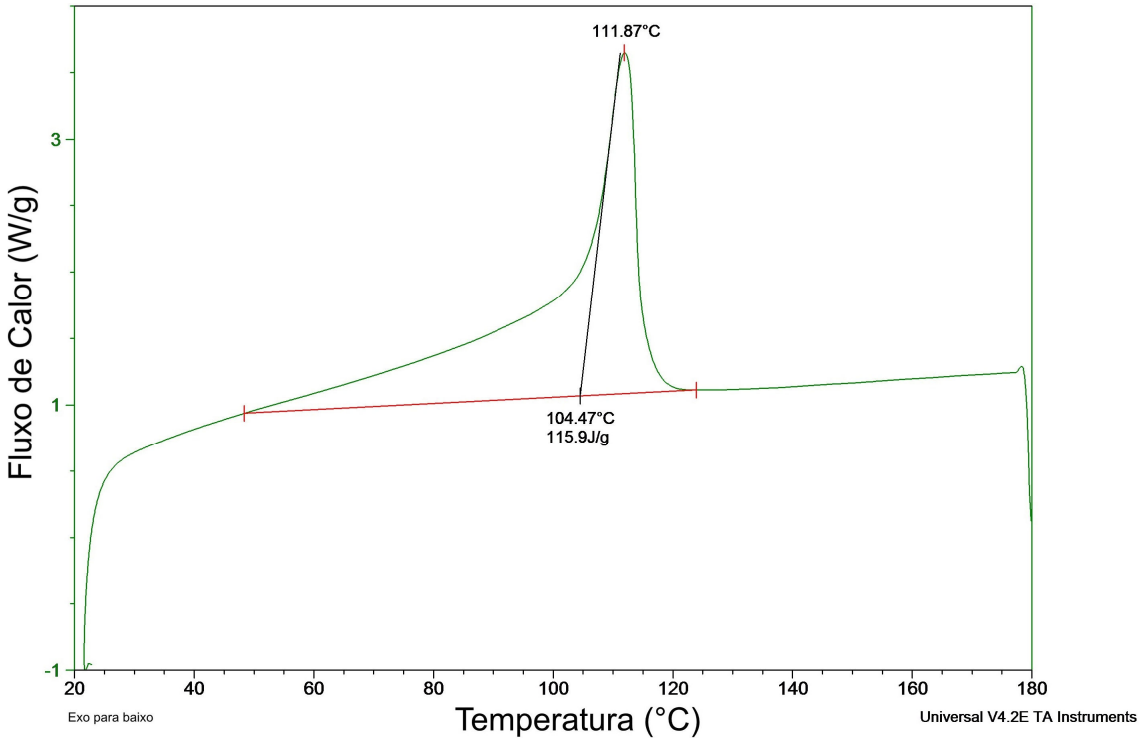

Figura 100: Temperatura de fusão 2º aquecimento LDPE 20ºC/min

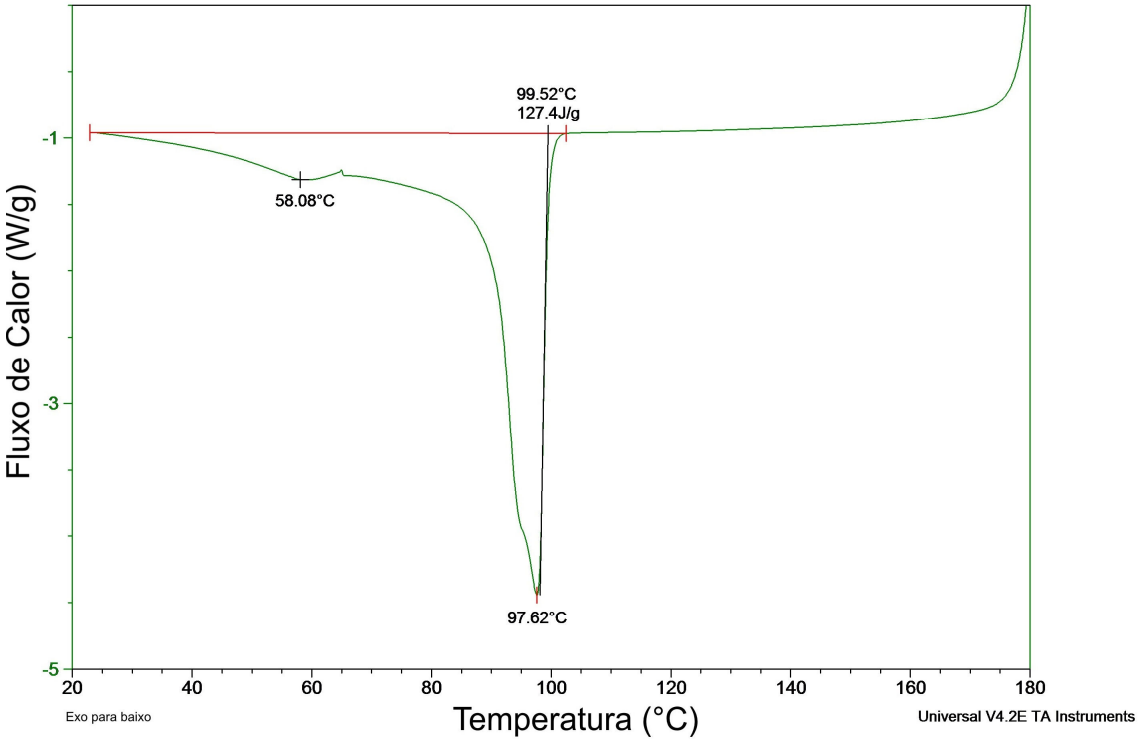

Figura 101: Temperatura de cristalização LDPE 20ºC/min

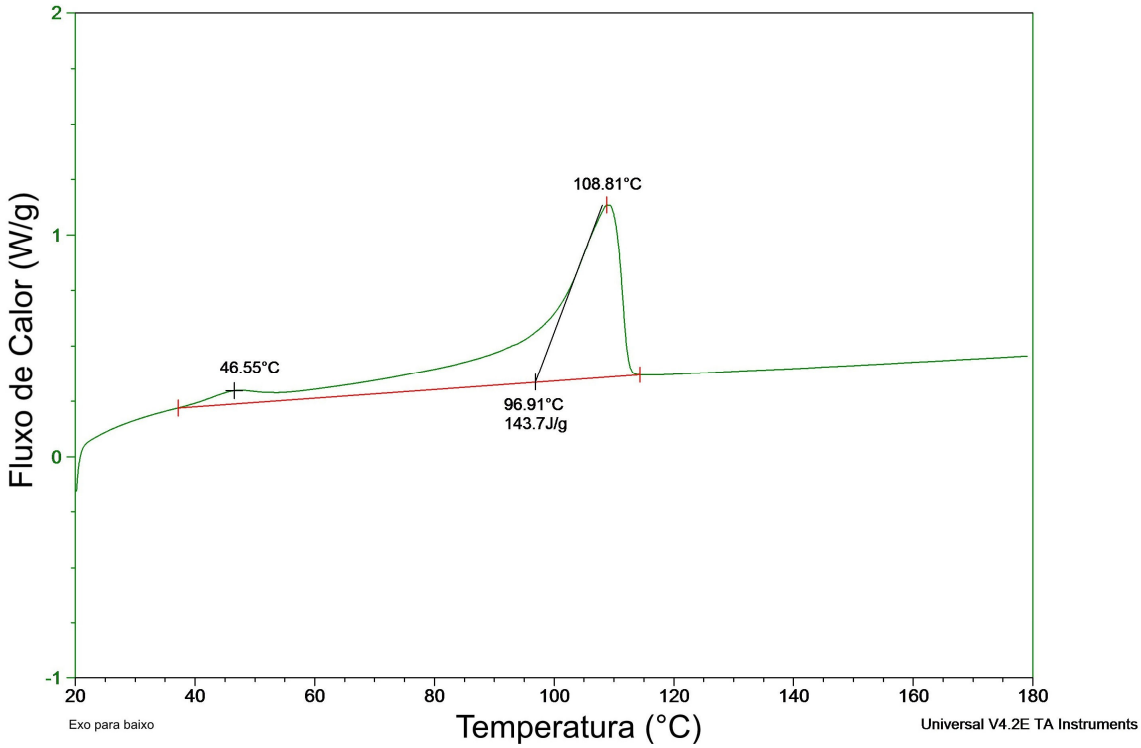

Figura 102: Temperatura de fusão 1º aquecimento LLDPE 5ºC/min

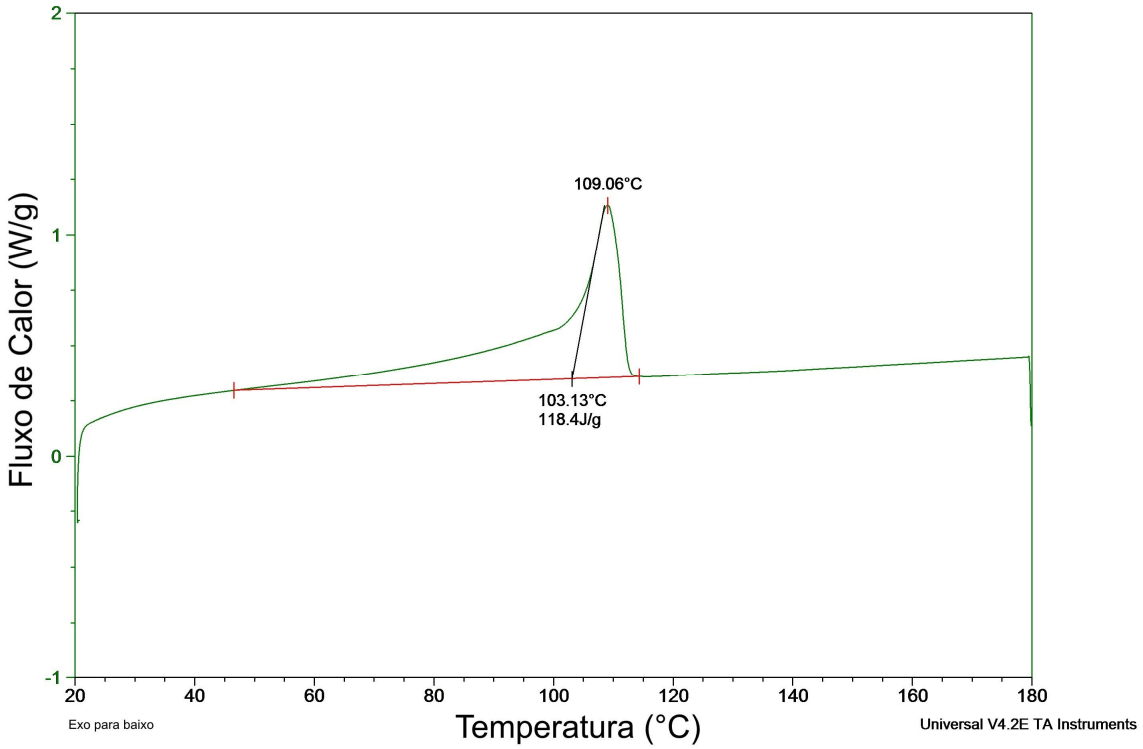

Figura 103: Temperatura de fusão 2º aquecimento LLDPE 5ºC/min

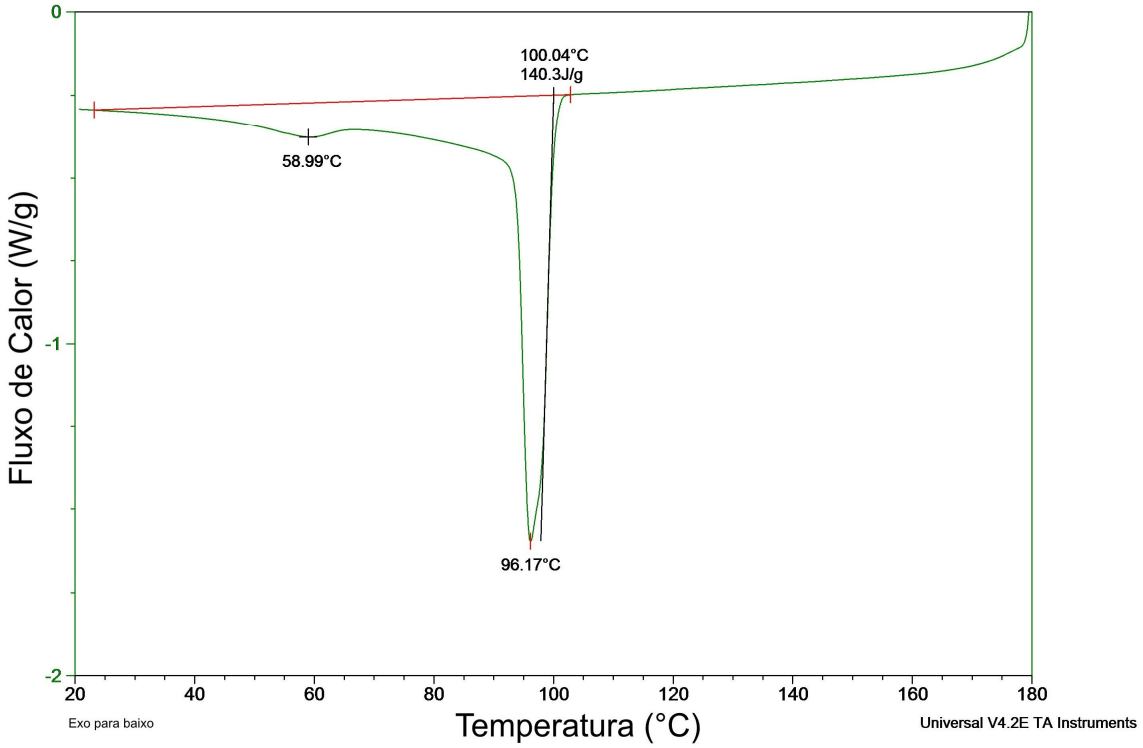

Figura 104: Temperatura de cristalização LLDPE 5ºC/min

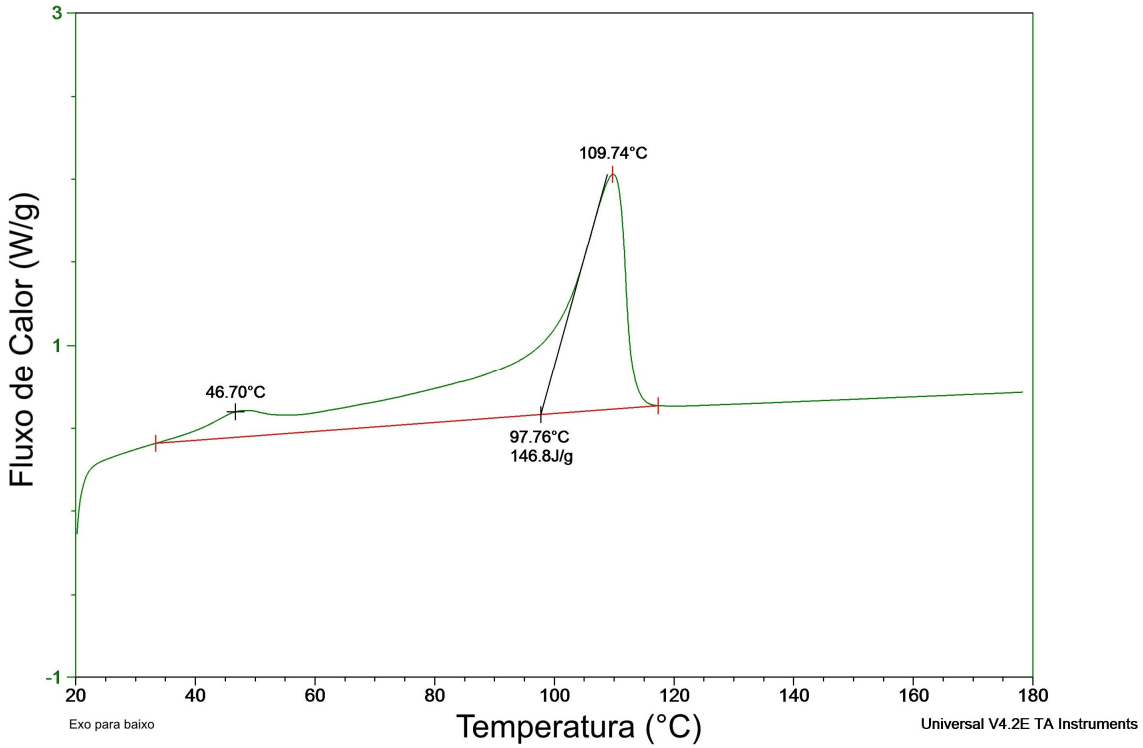

Figura 105: Temperatura de fusão 1º aquecimento LLDPE 10ºC/min

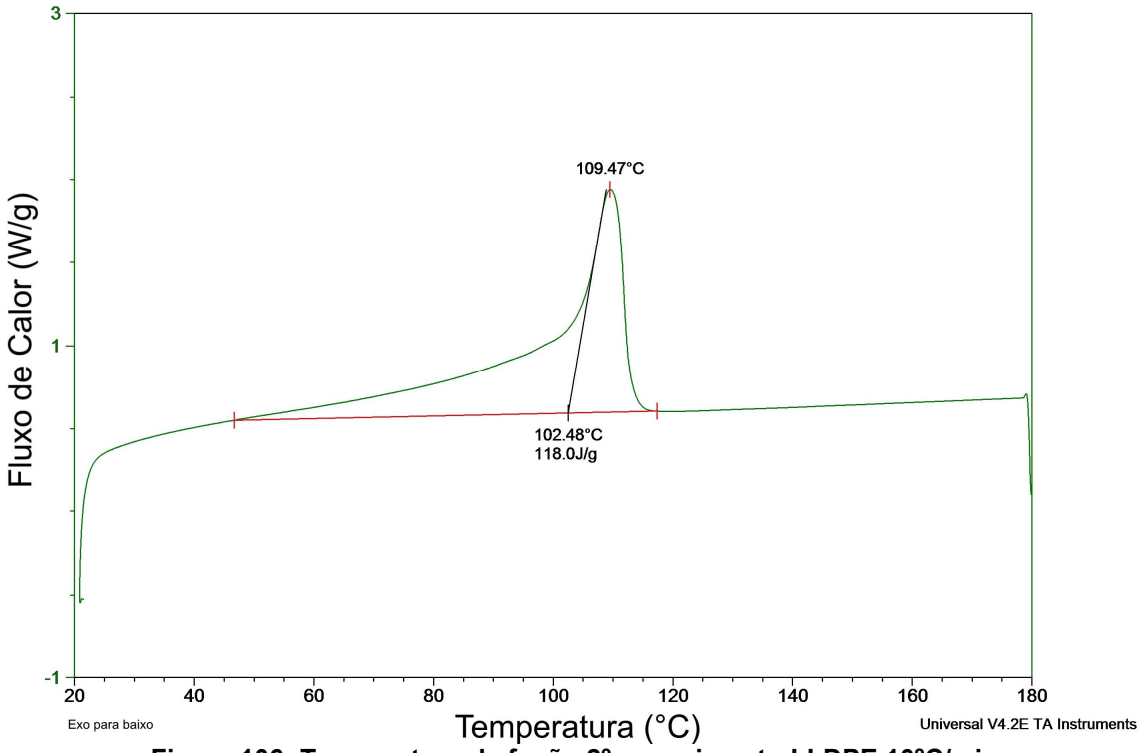

Figura 106: Temperatura de fusão 2º aquecimento LLDPE 10ºC/min

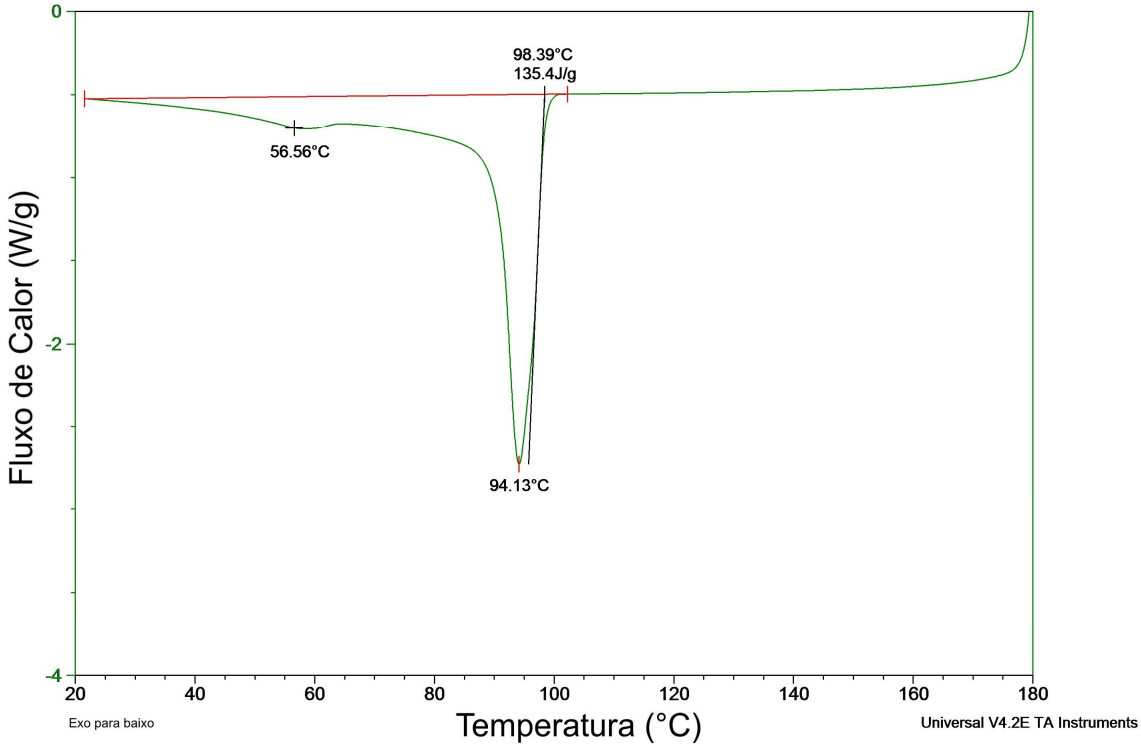

Figura 107: Temperatura de cristalização LLDPE 10ºC/min

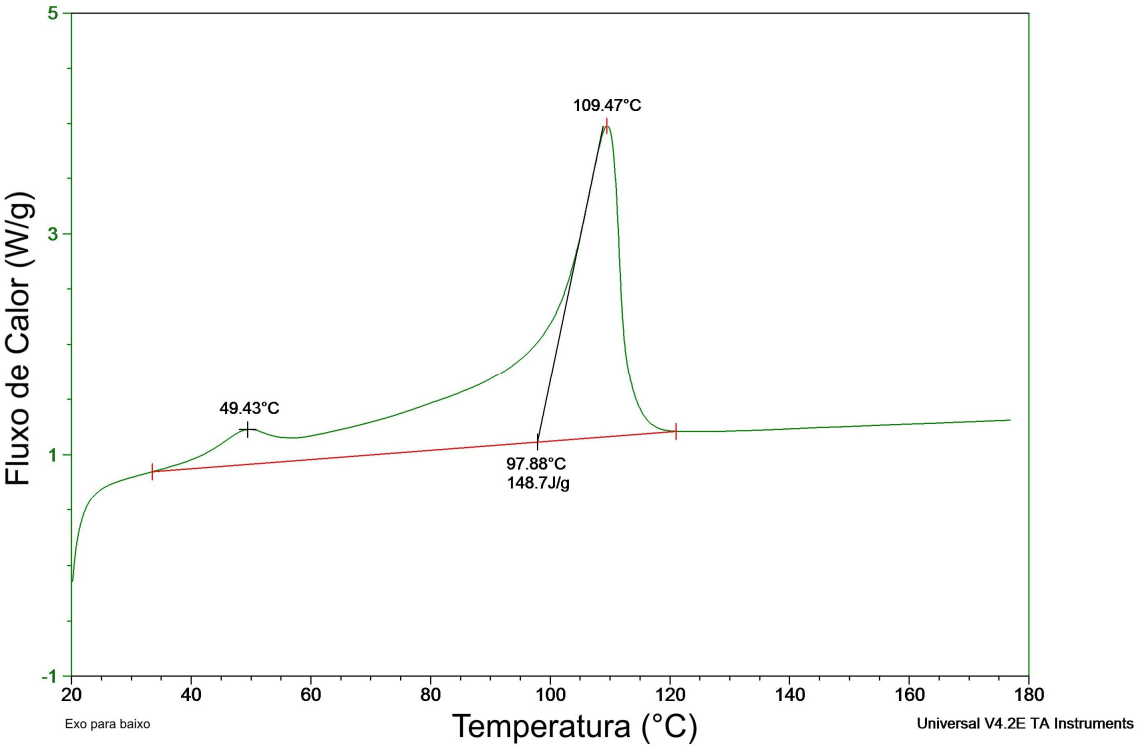

Figura 108: Temperatura de fusão 1º aquecimento LLDPE 20ºC/min

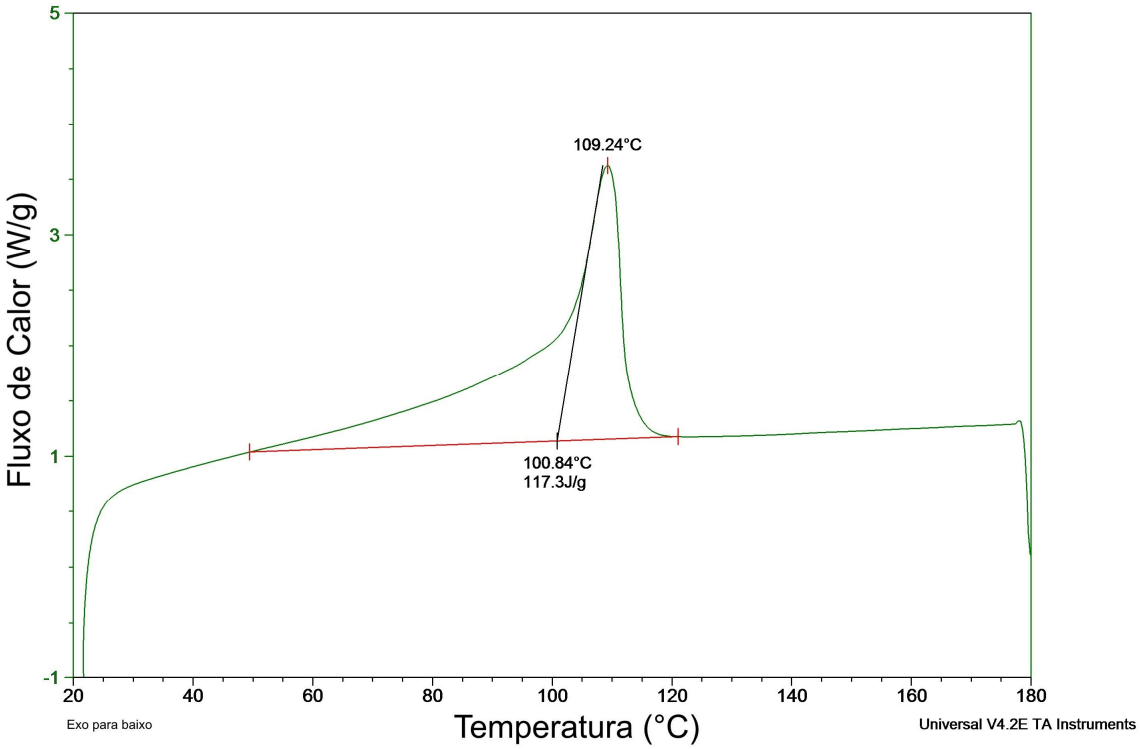

Figura 109: Temperatura de fusão 2º aquecimento LLDPE 20ºC/min

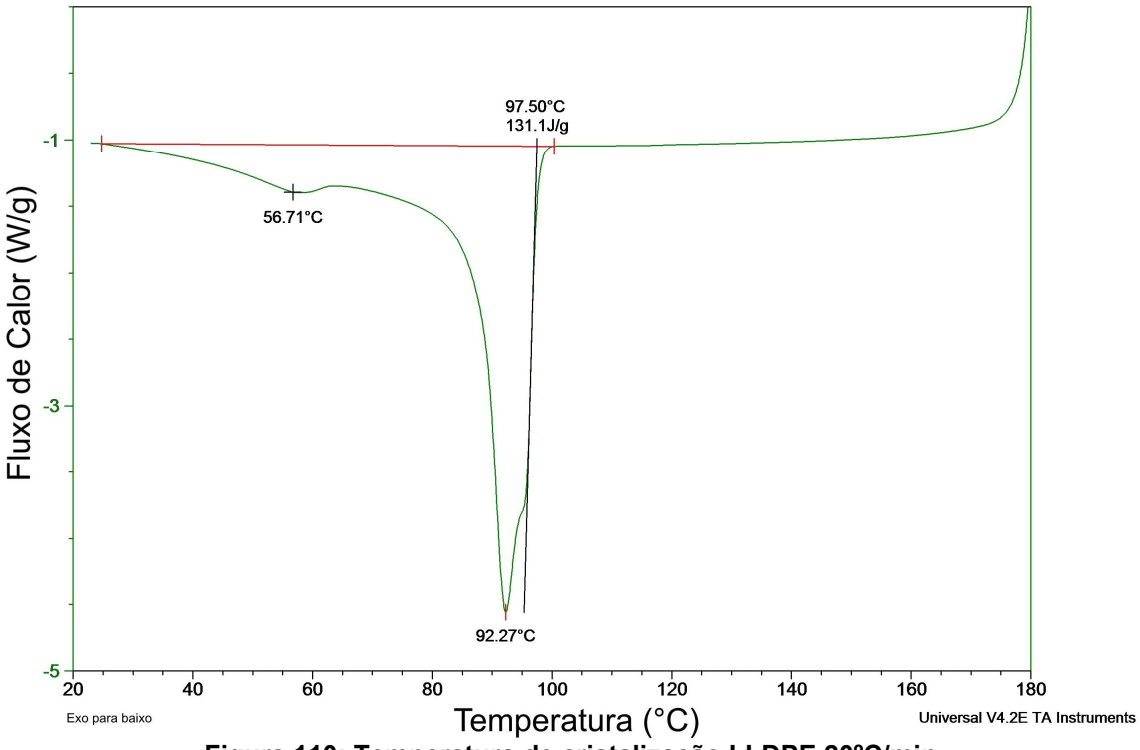

Figura 110: Temperatura de cristalização LLDPE 20ºC/min

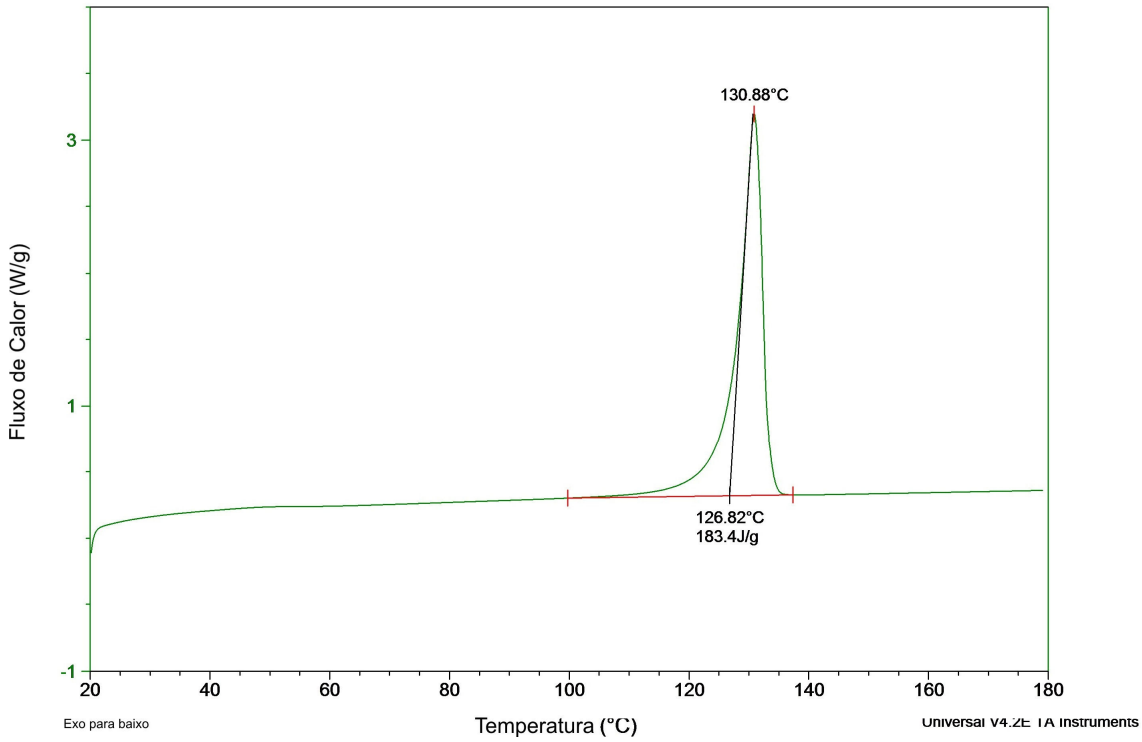

Figura 111: Temperatura de fusão 1º aquecimento HDPE 5ºC/min

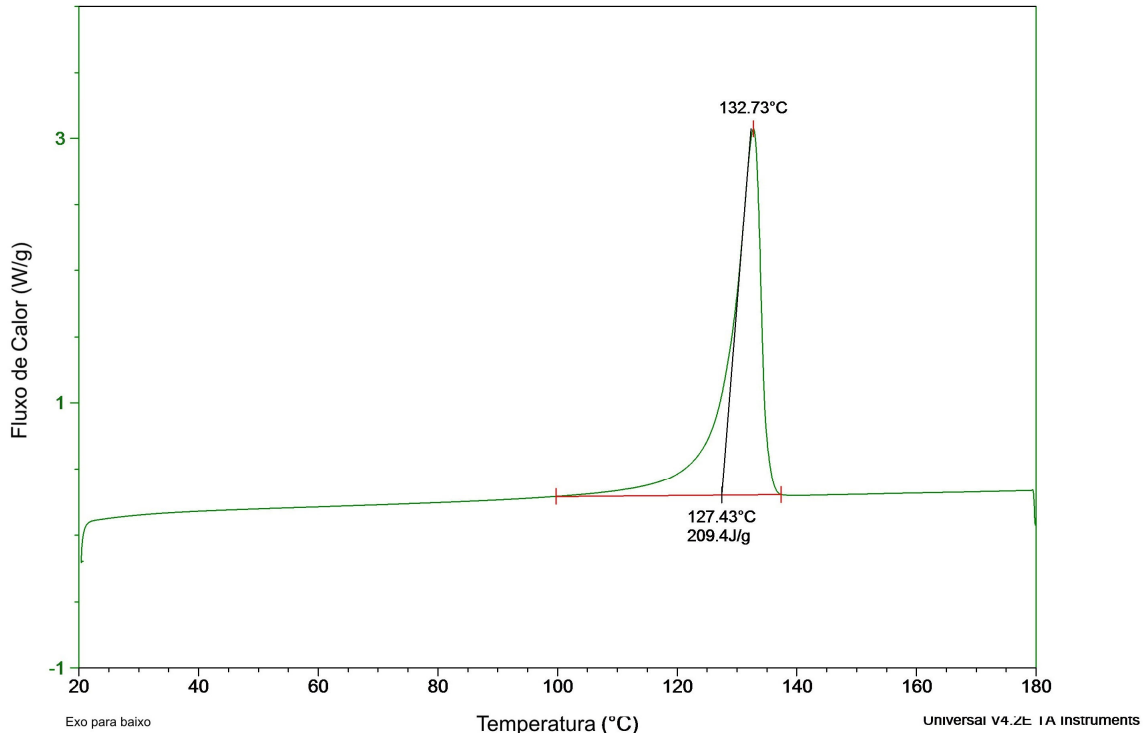

Figura 112: Temperatura de fusão 2º aquecimento HDPE 5ºC/min

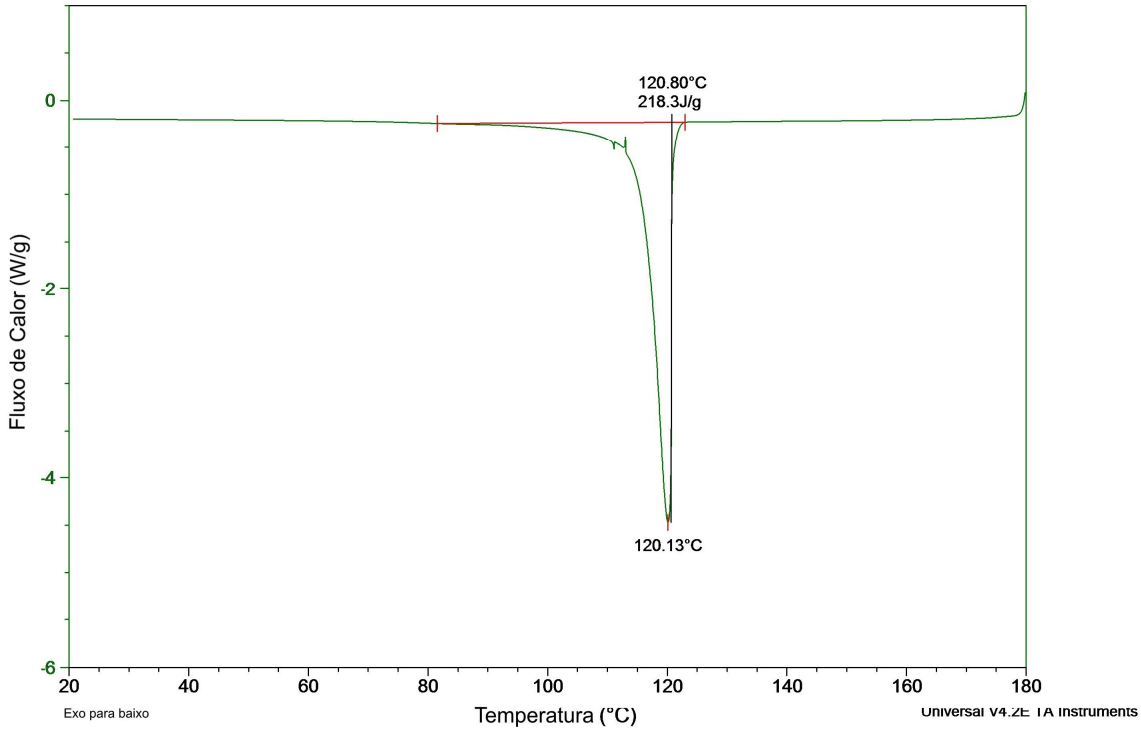

Figura 113: Temperatura de cristalização HDPE 5ºC/min

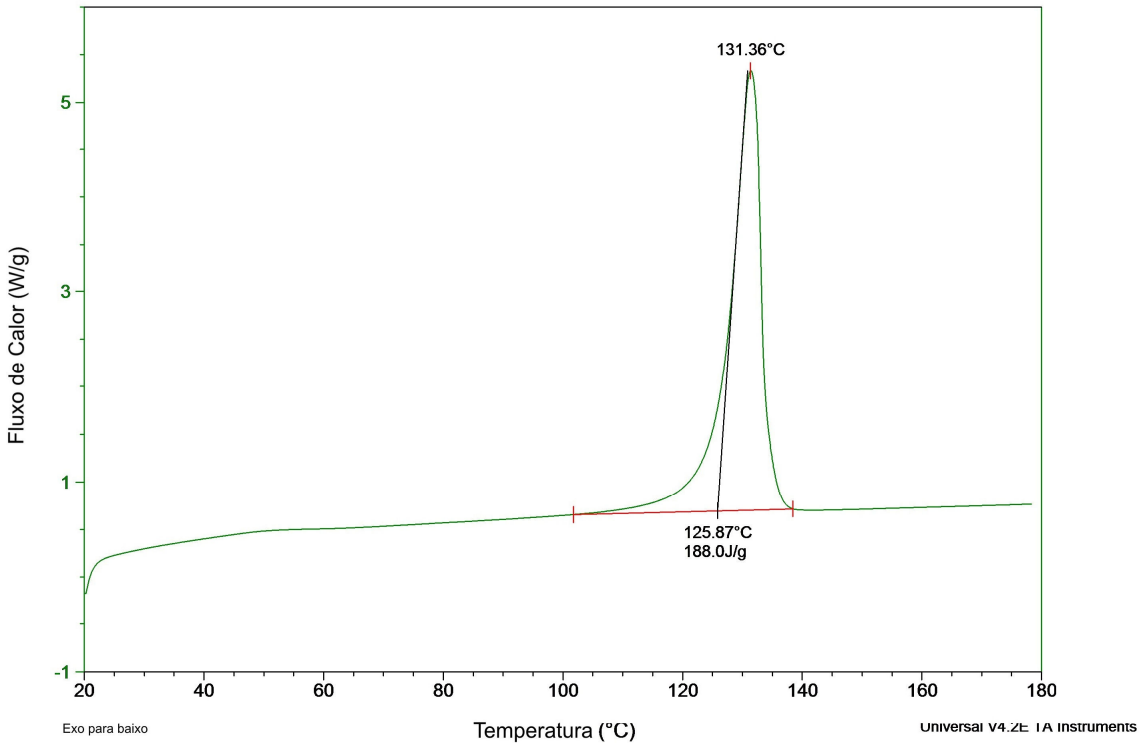

Figura 114: Temperatura de fusão 1º aquecimento HDPE 10ºC/min

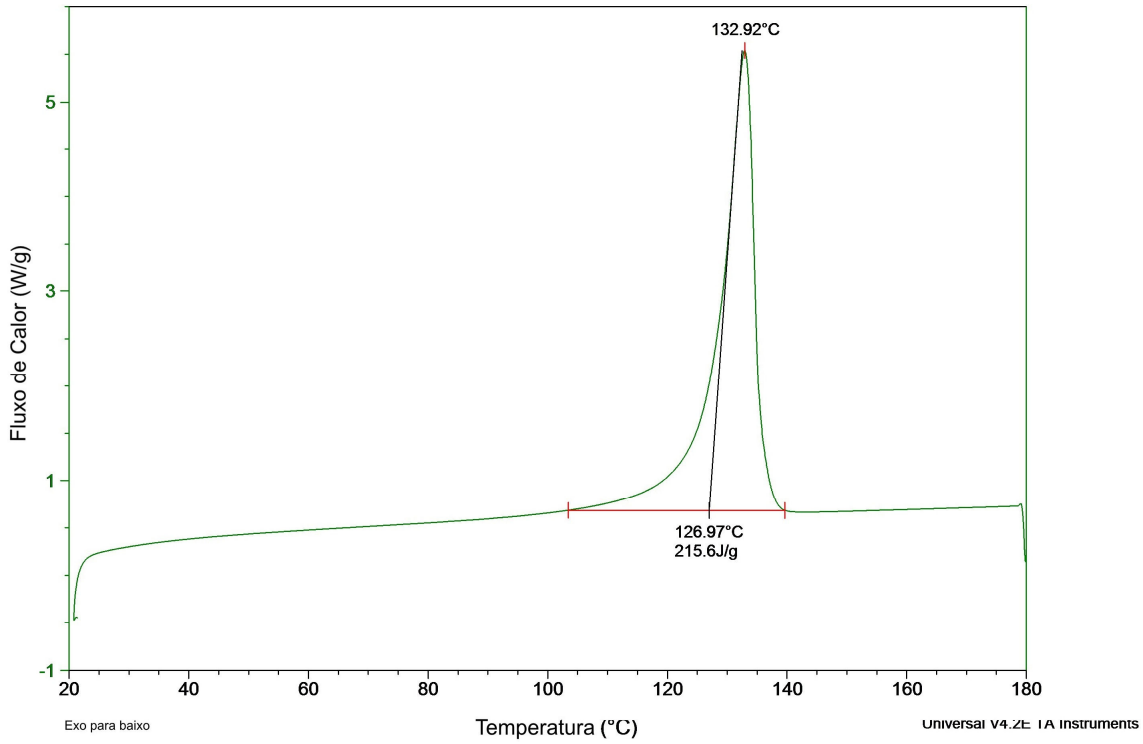

Figura 115: Temperatura de fusão 2º aquecimento HDPE 10ºC/min

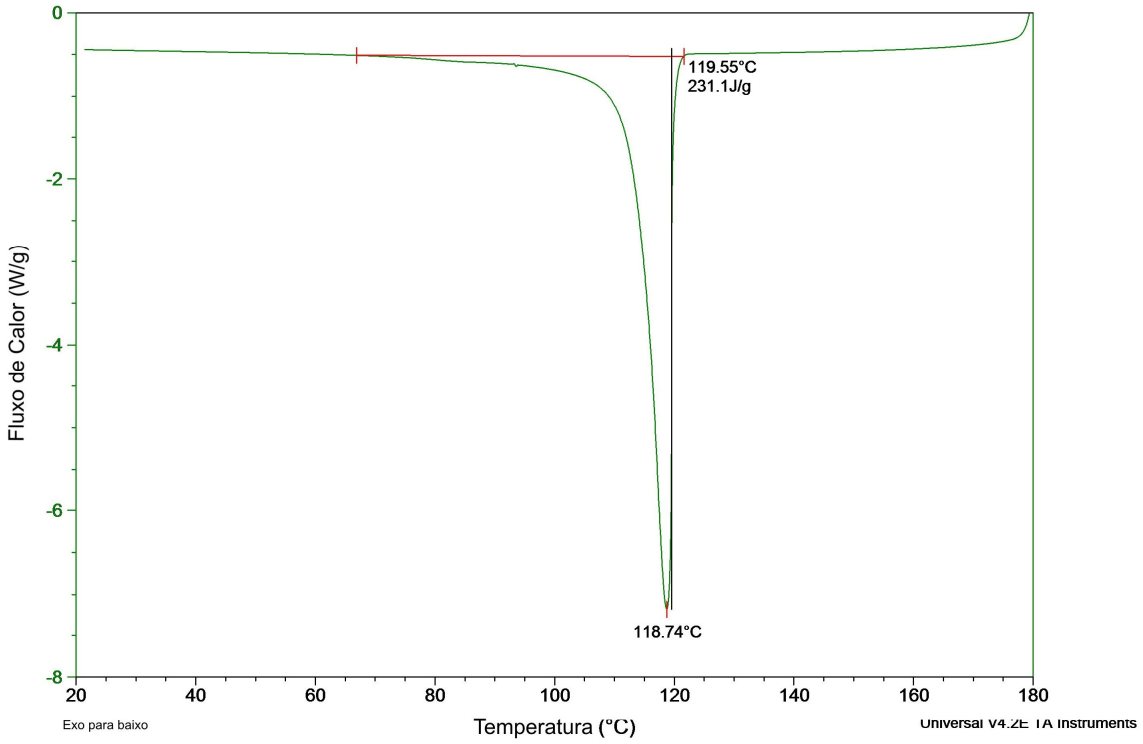

Figura 116: Temperatura de cristalização HDPE 10ºC/min

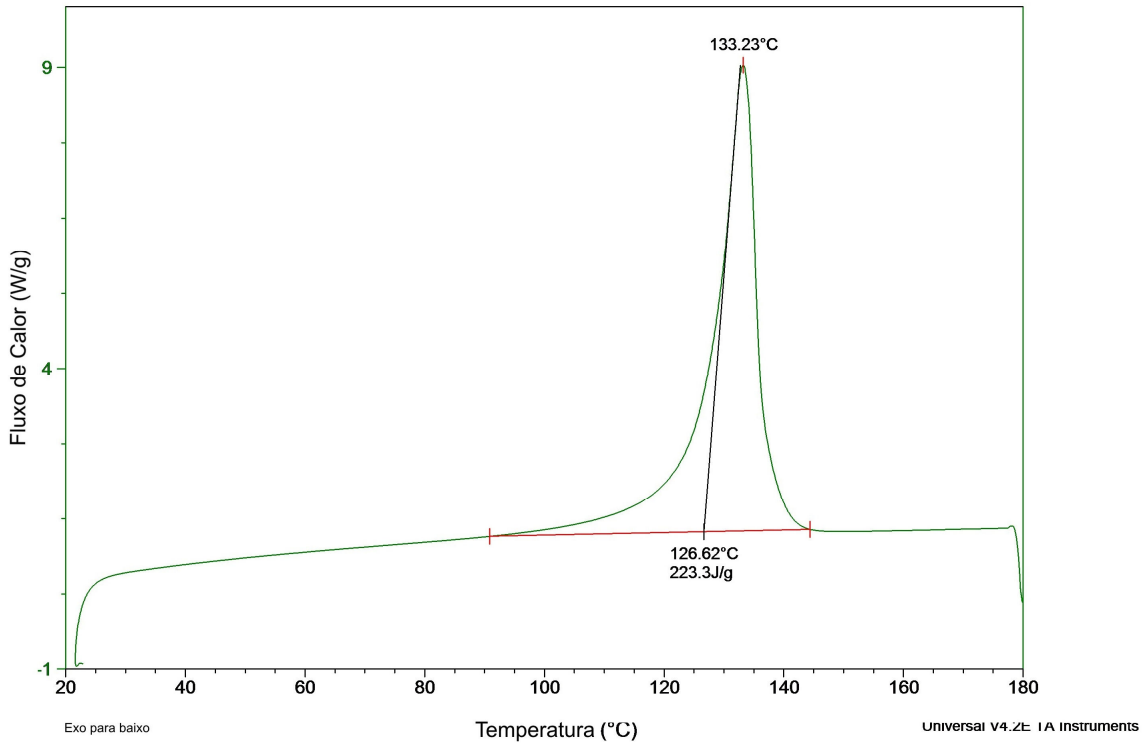

Figura 117: Temperatura de fusão 1º aquecimento HDPE 20ºC/min

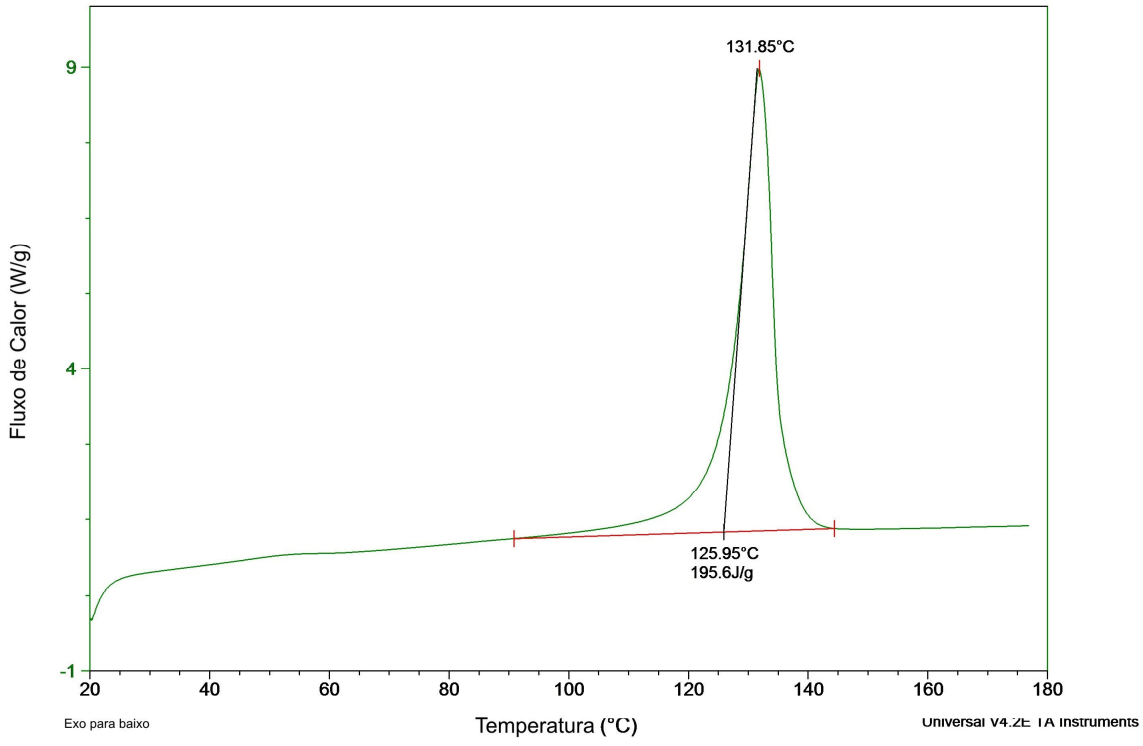

Figura 118: Temperatura de fusão 2º aquecimento HDPE 20ºC/min

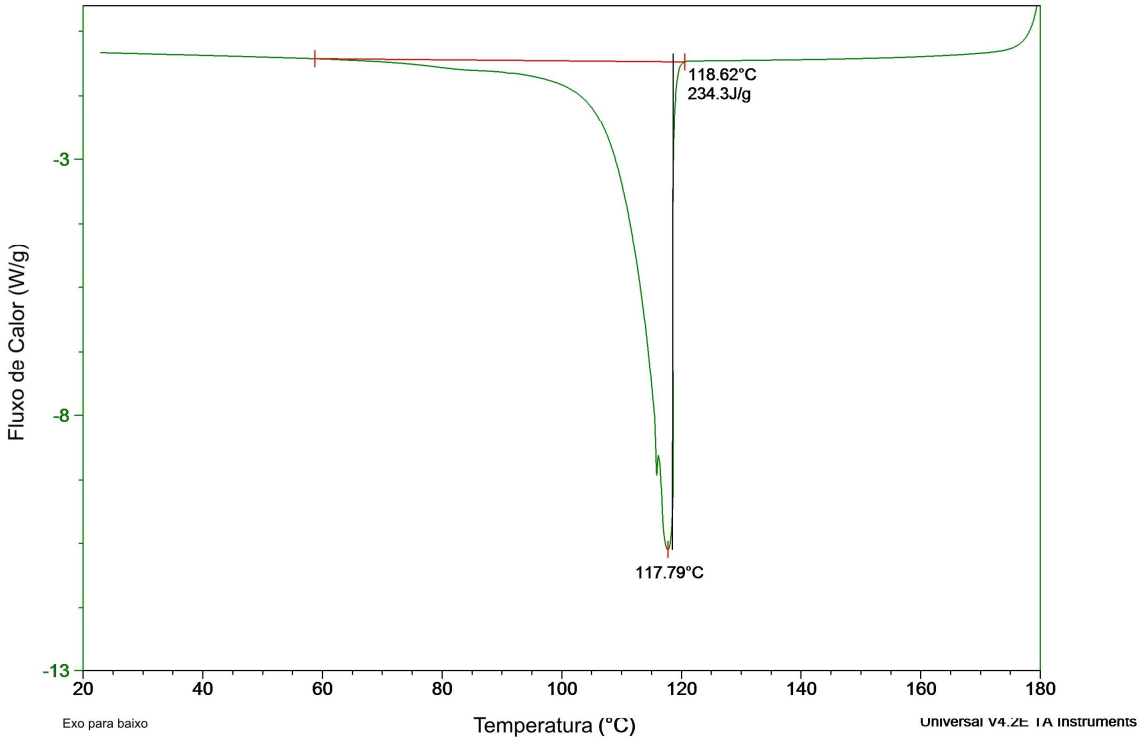

Figura 119: Temperatura de cristalização HDPE 20ºC/min

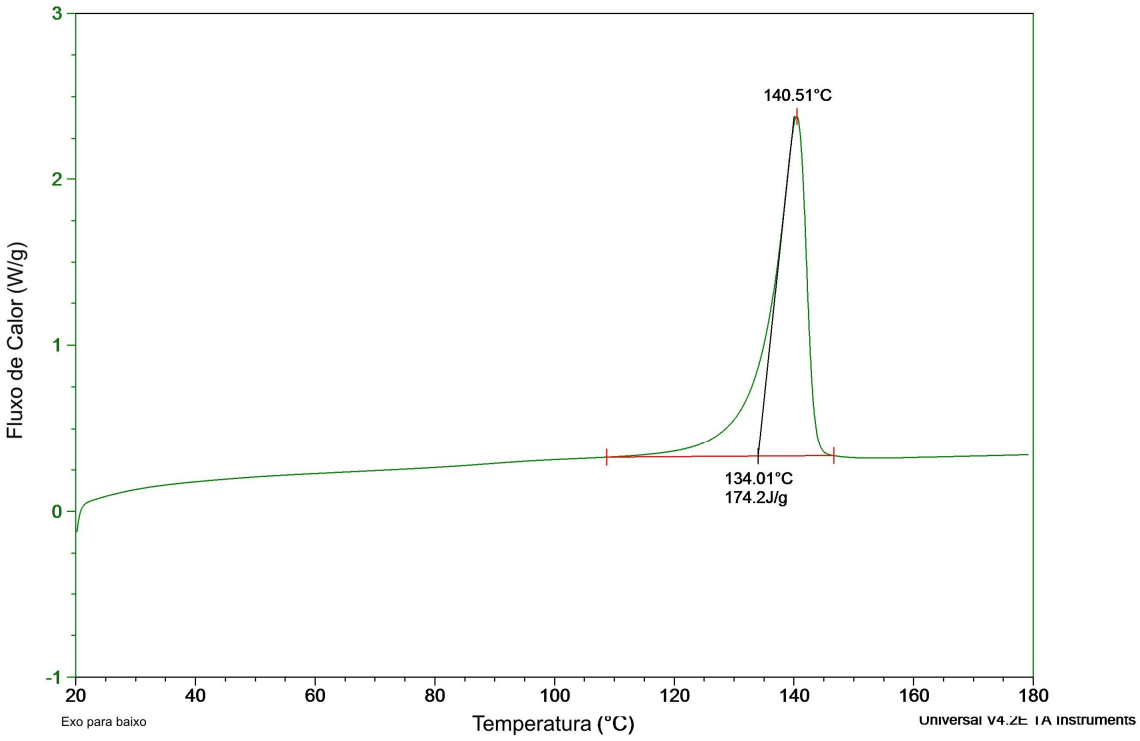

Figura 120: Temperatura de fusão 1º aquecimento UHMWPE 5ºC/min

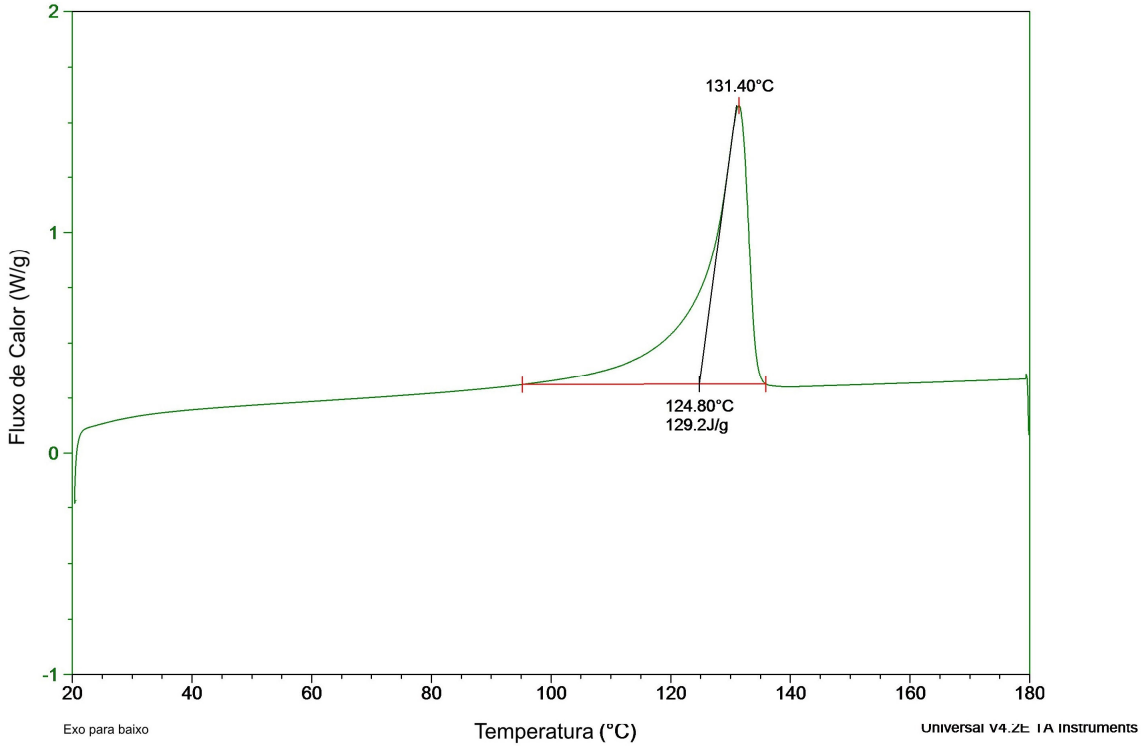

Figura 121: Temperatura de fusão 2º aquecimento UHMWPE 5ºC/min

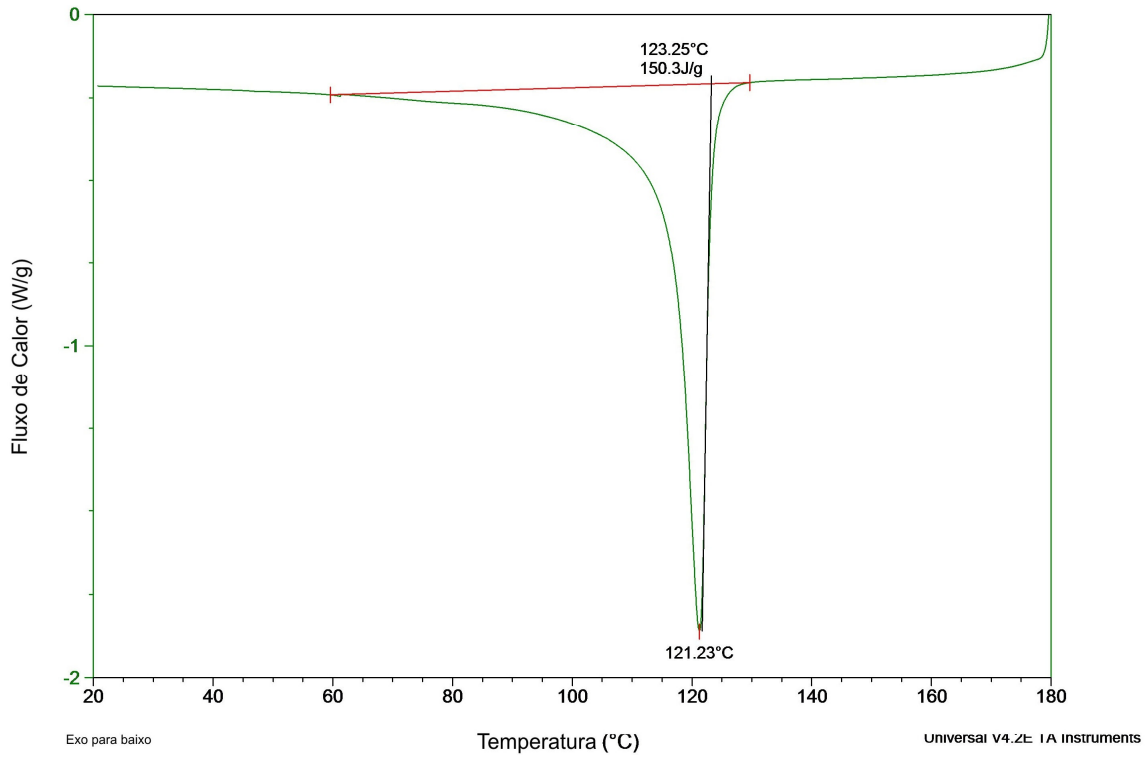

Figura 122: Temperatura de cristalização UHMWPE 5ºC/min

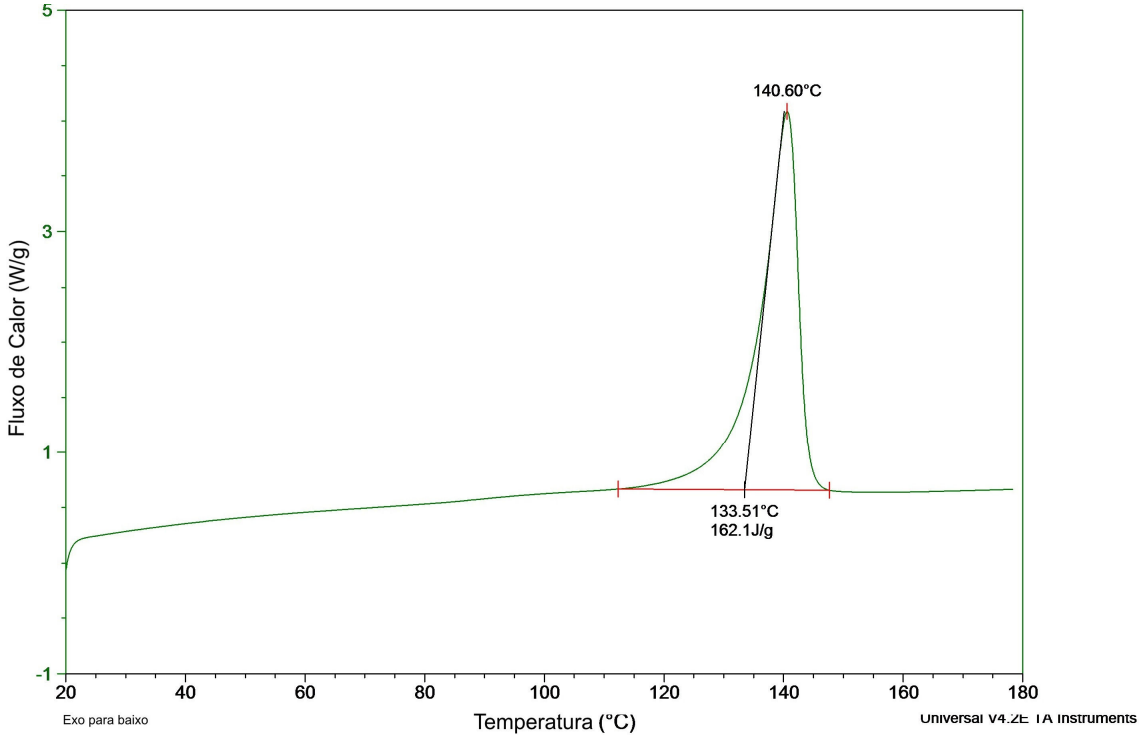

Figura 123: Temperatura de fusão 1º aquecimento UHMWPE 10ºC/min

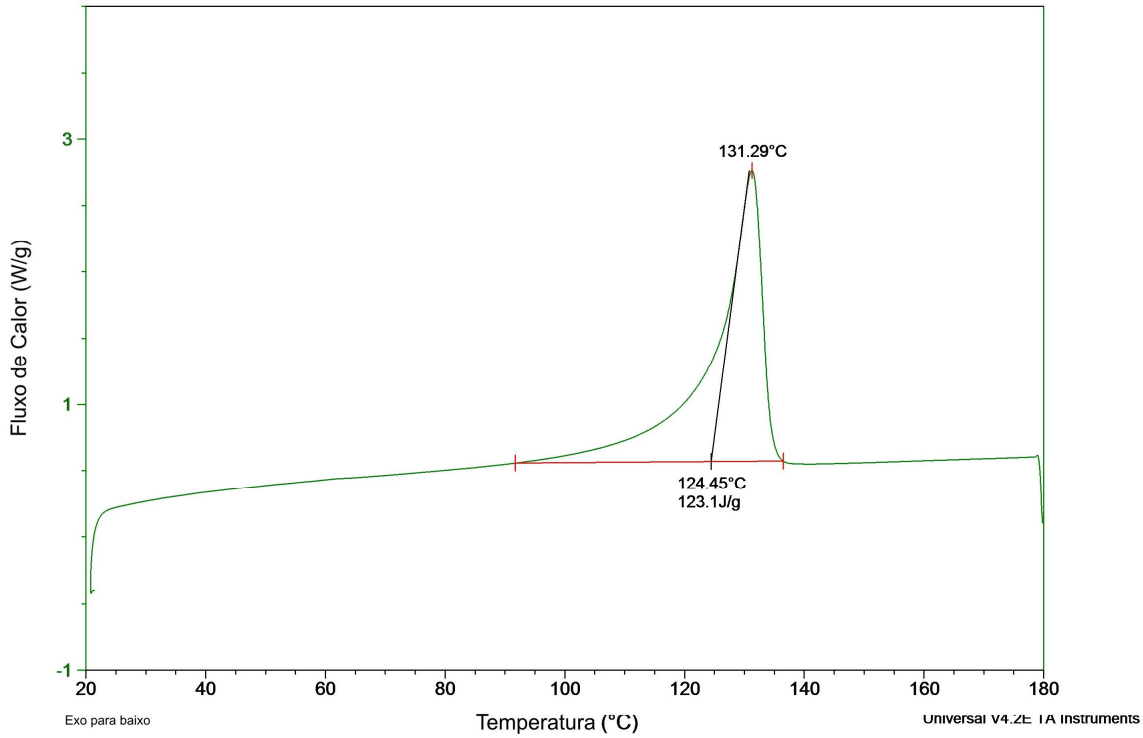

Figura 124: Temperatura de fusão 2º aquecimento UHMWPE 10ºC/min

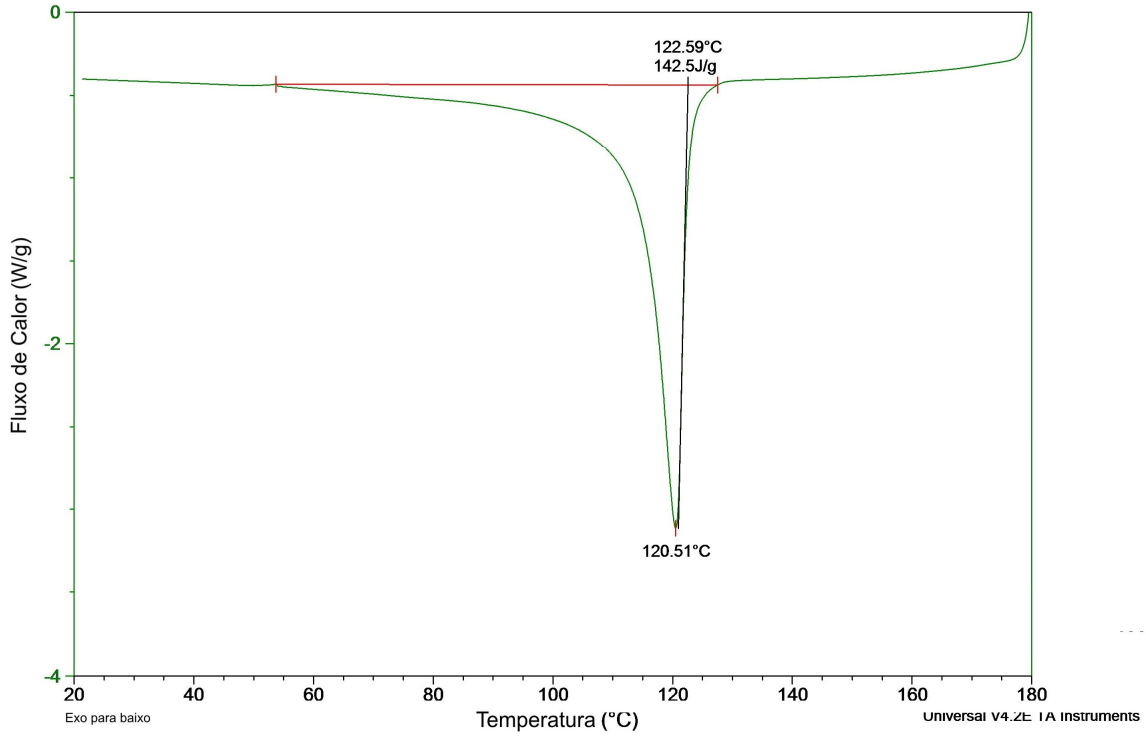

Figura 125: Temperatura de cristalização UHMWPE 10ºC/min

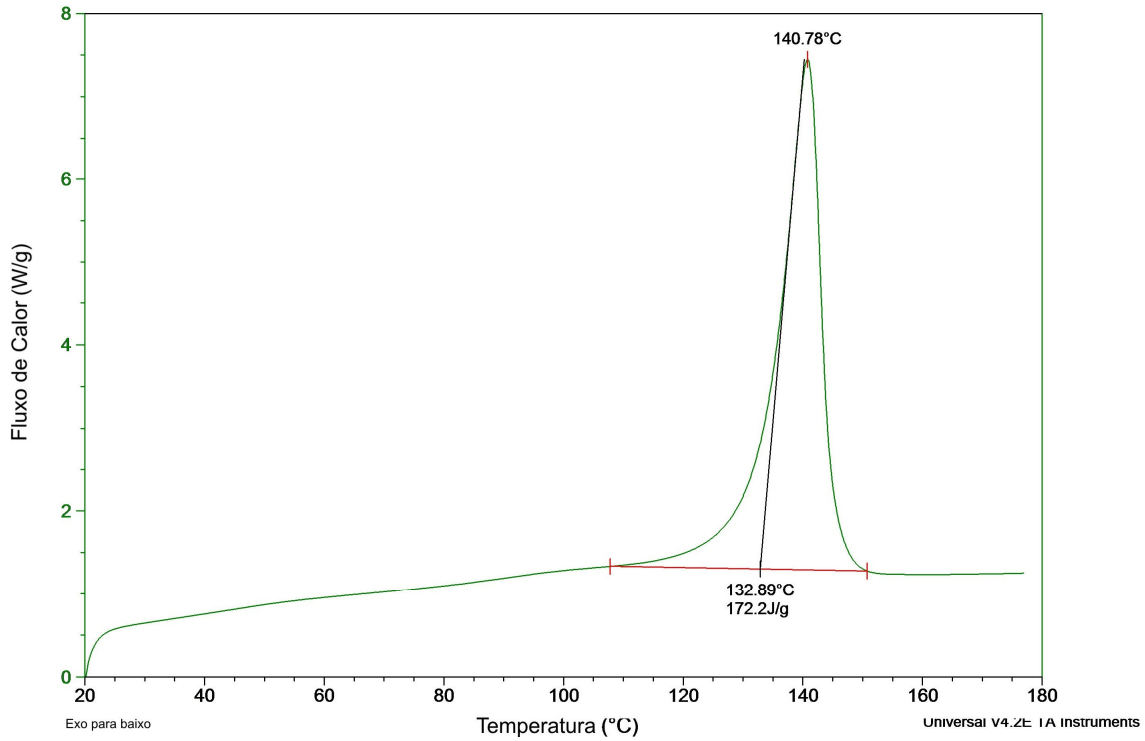

Figura 126: Temperatura de fusão 1º aquecimento UHMWPE 20ºC/min

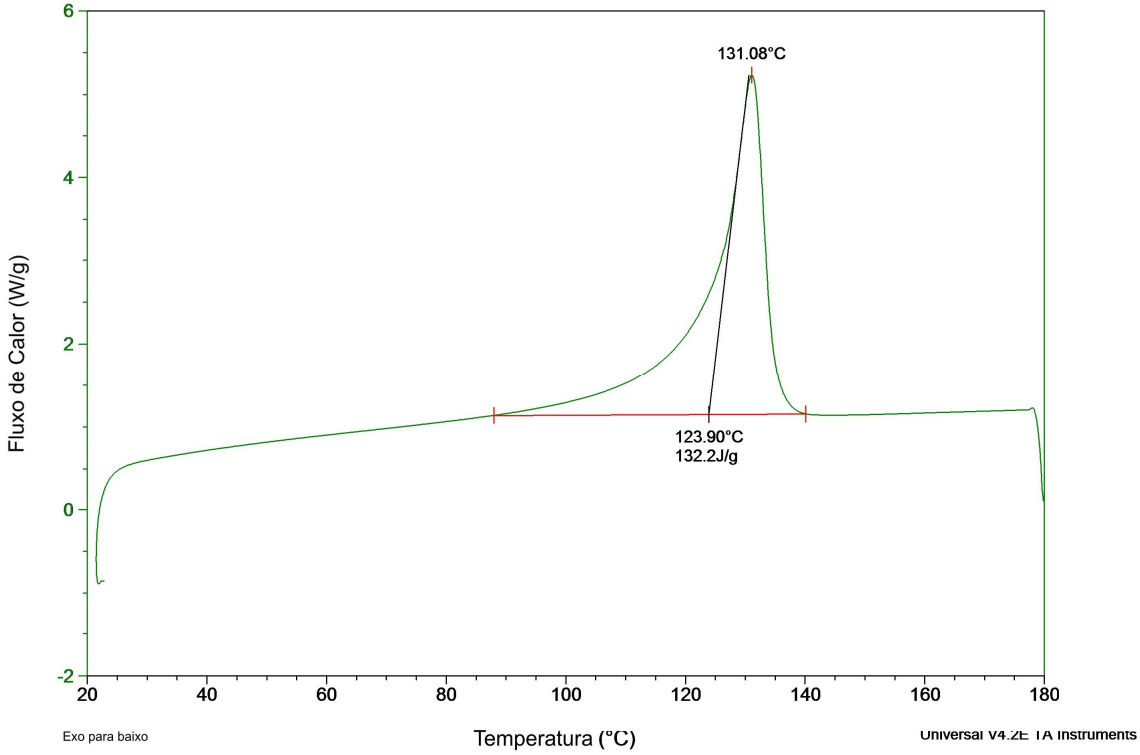

Figura 127: Temperatura de fusão 2º aquecimento UHMWPE 20ºC/min

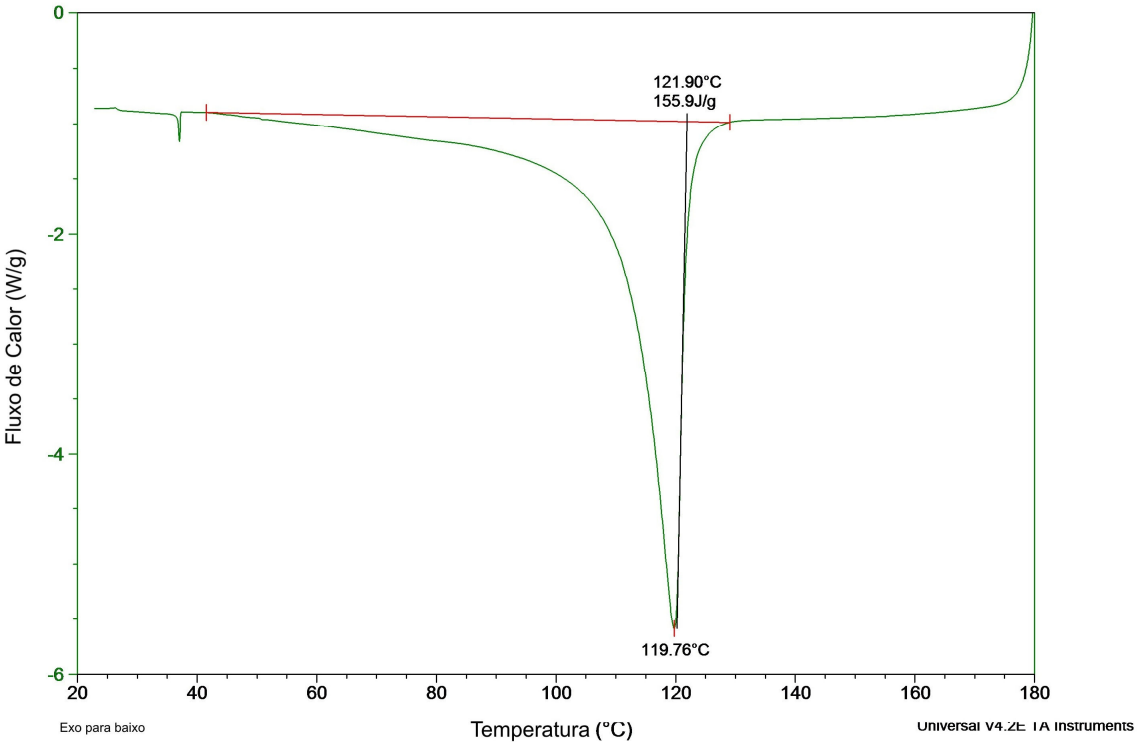

Figura 128: Temperatura de cristalização UHMWPE 20ºC/min

ANEXO D: LARGURA A MEIA ALTURADO PICO NO 2º EVENTO DE FUSÃO POR DSC

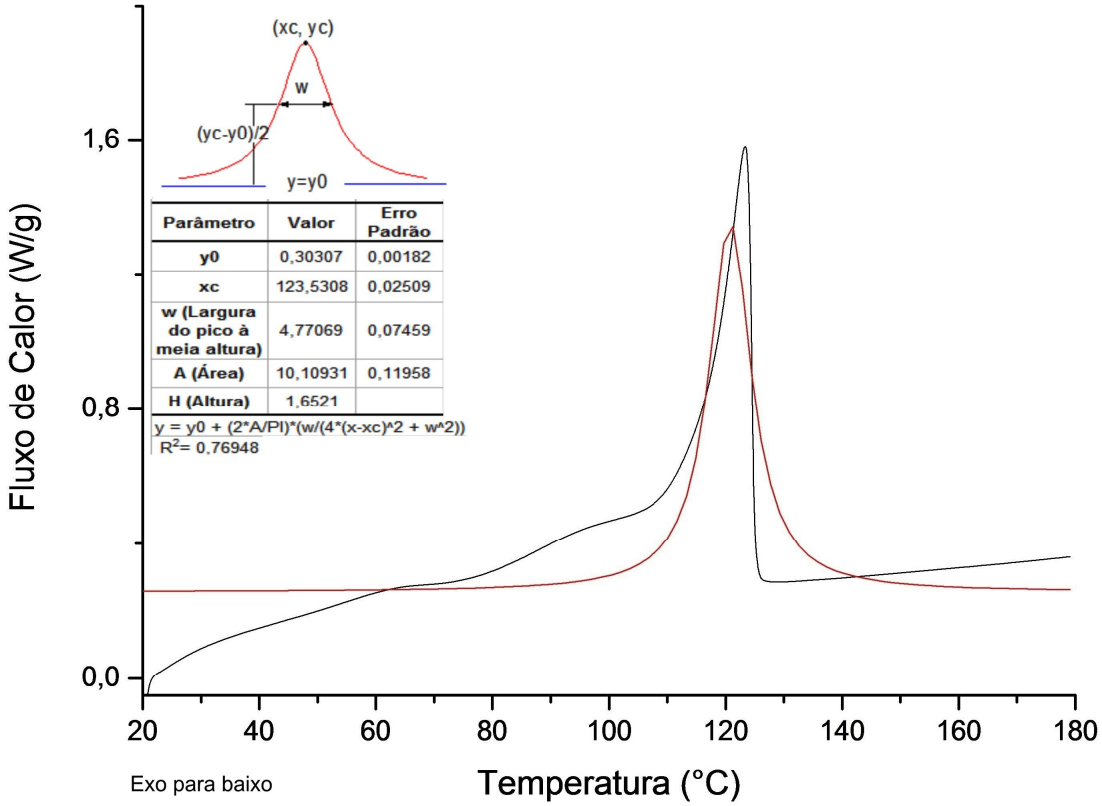

Figura 129: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão PE-N1C1 5ºC/min

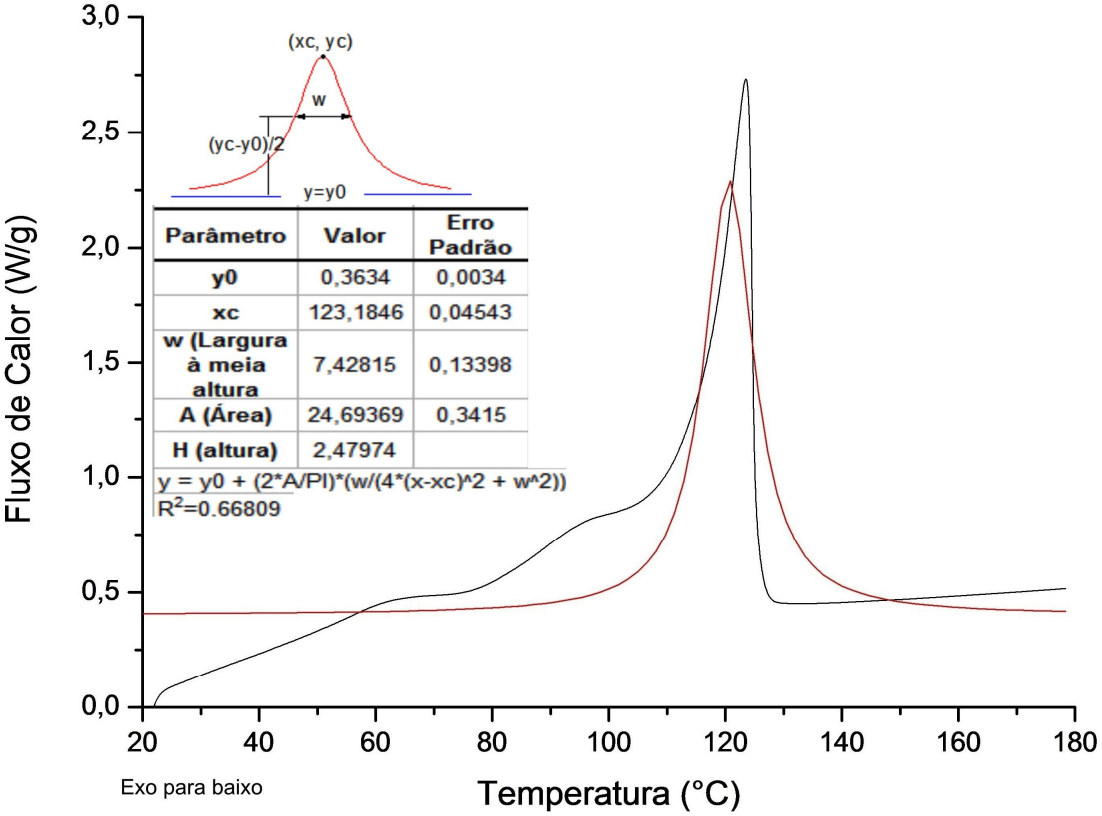

Figura 130: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão PE-N1C1 10ºC/min

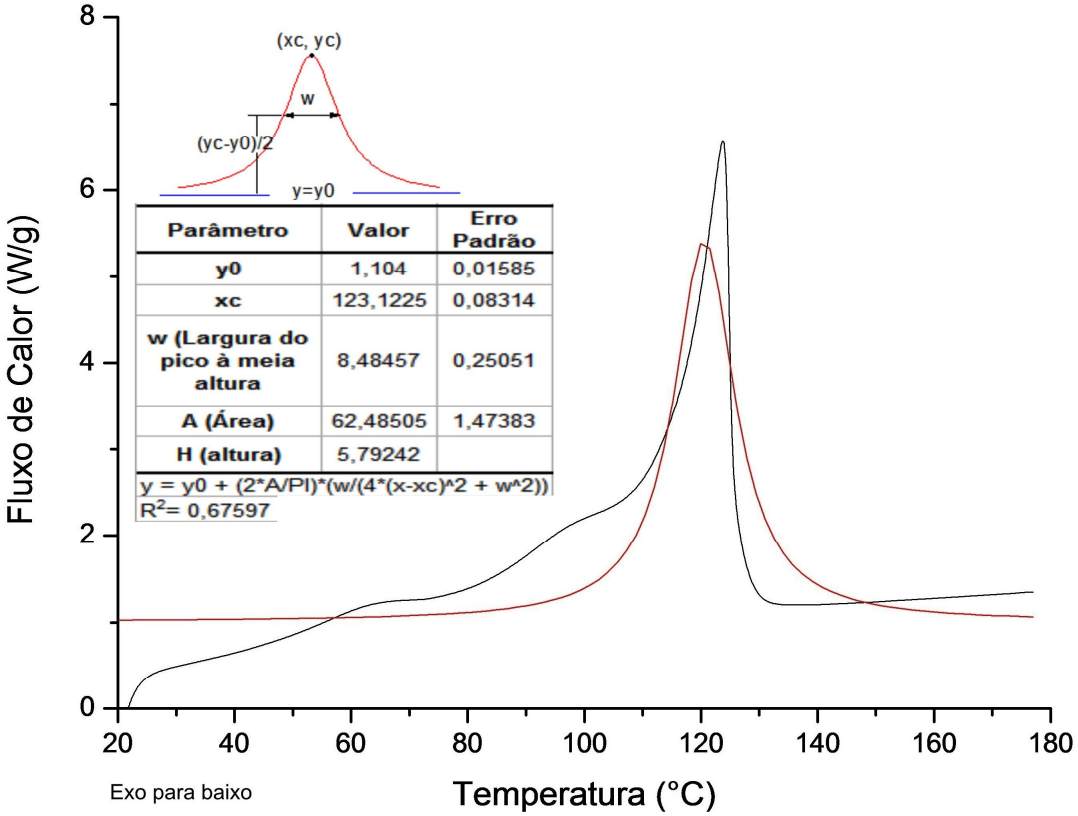

Figura 131: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão PE-N1C1 20ºC/min

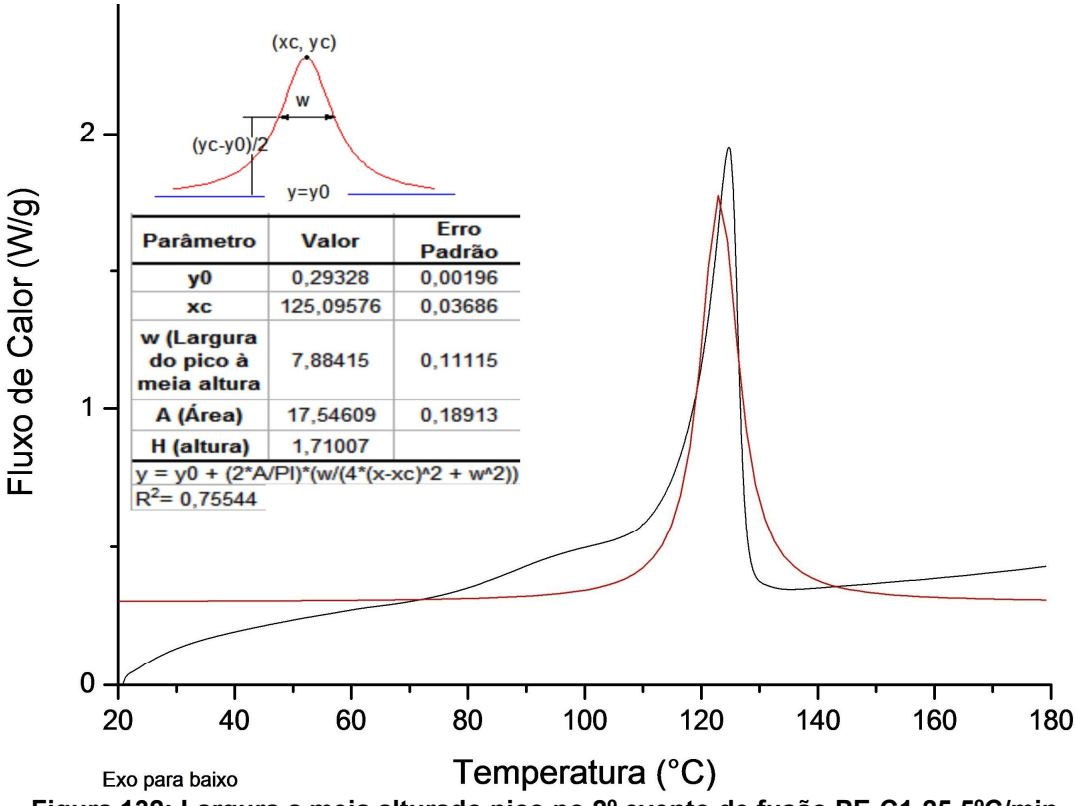

Figura 132: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão PE-C1-25 5ºC/min

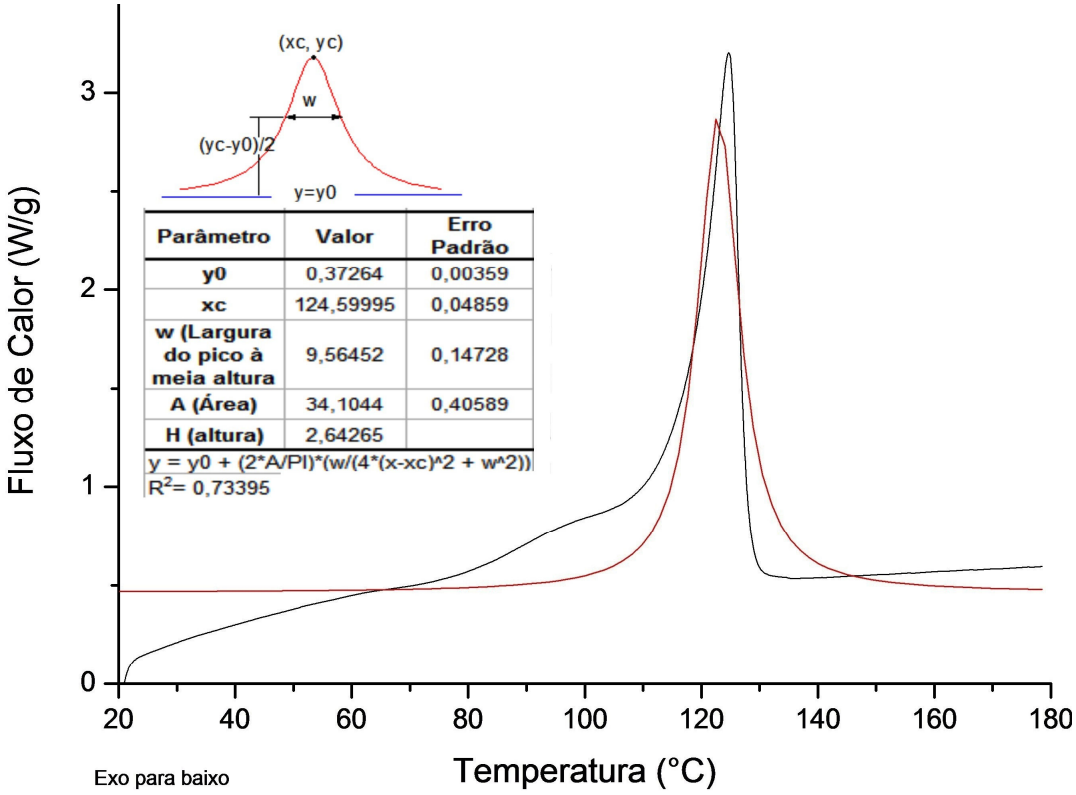

Figura 133: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão PE-C1-25 10ºC/min

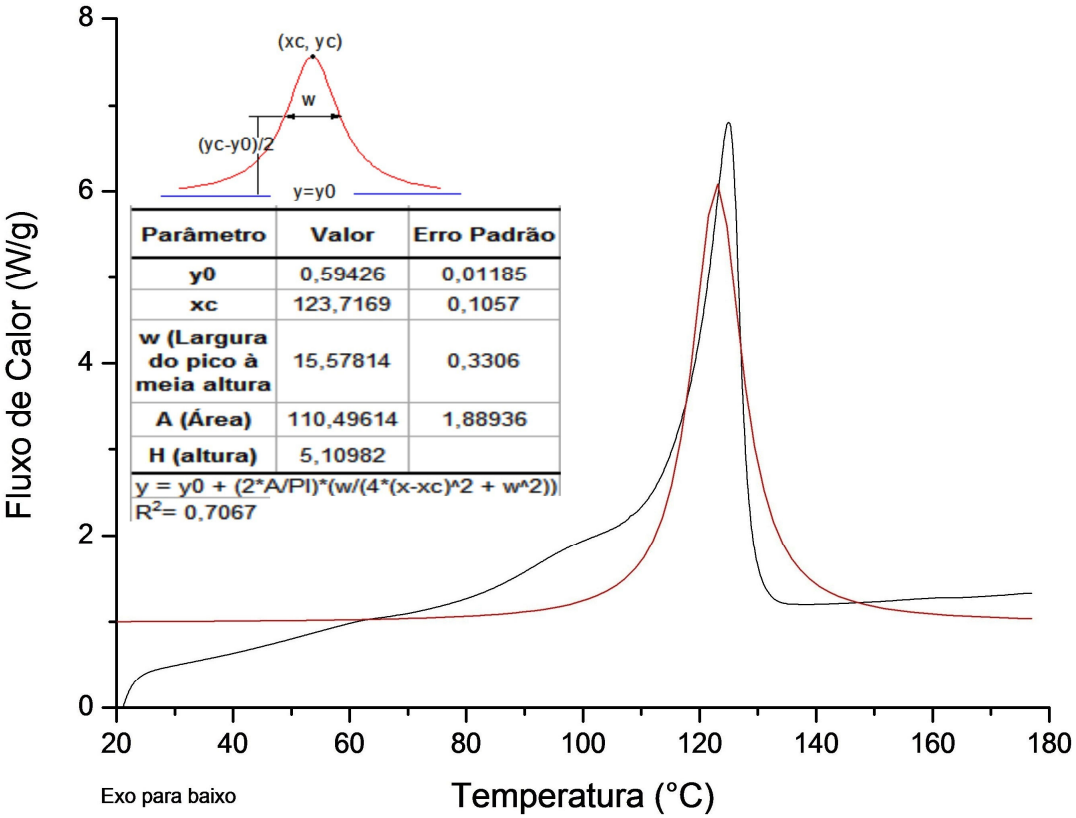

Figura 134: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão PE-C1-25 20ºC/min

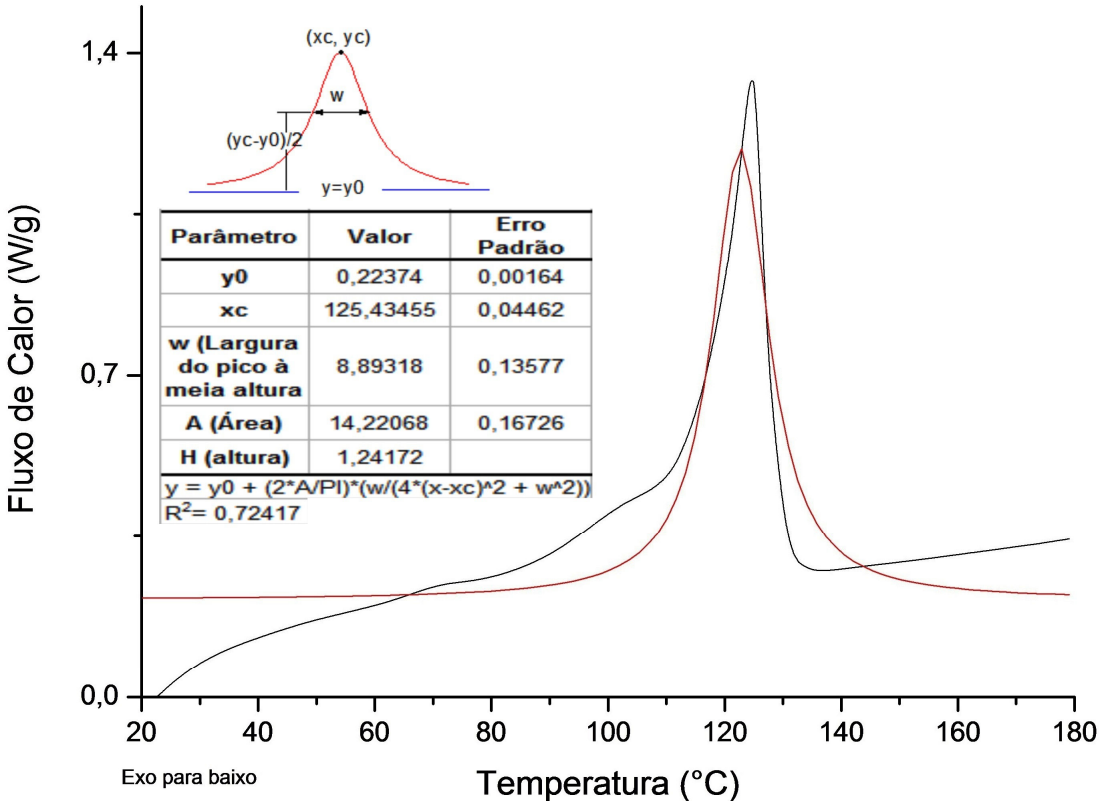

Figura 135: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão PE-C1-50 5ºC/min

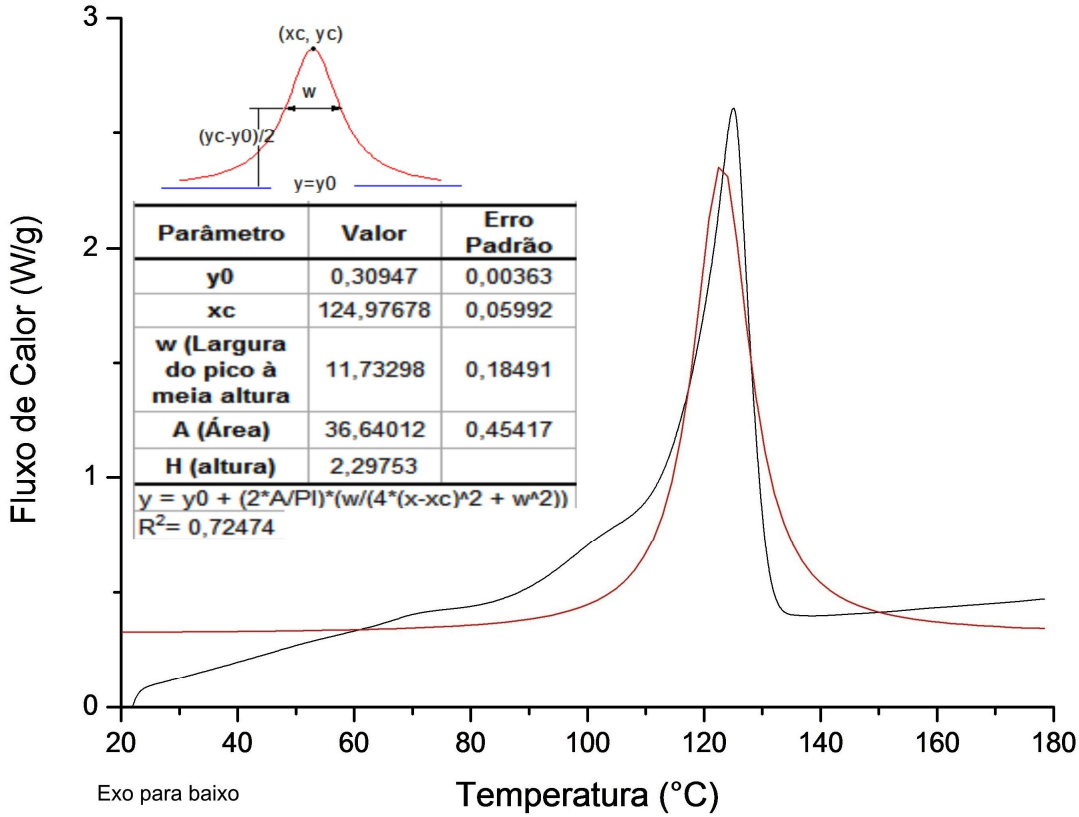

Figura 136: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão PE-C1-50 10ºC/min

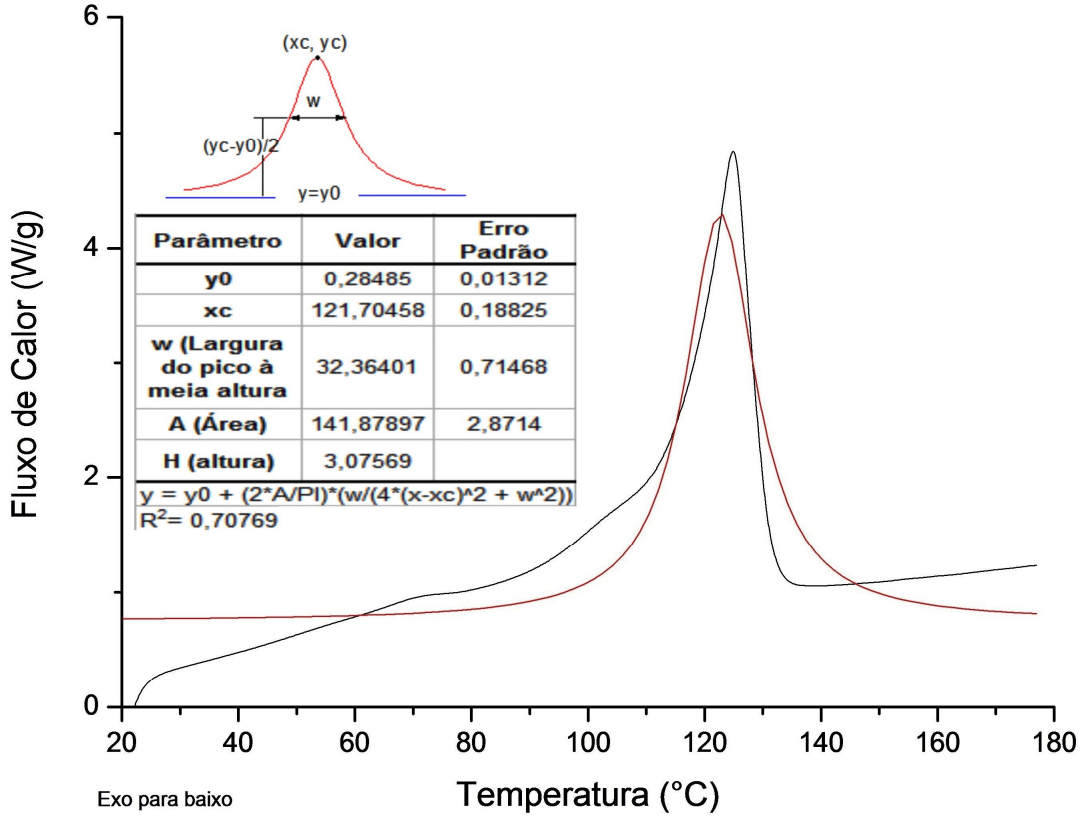

Figura 137: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão PE-C1-50 20ºC/min

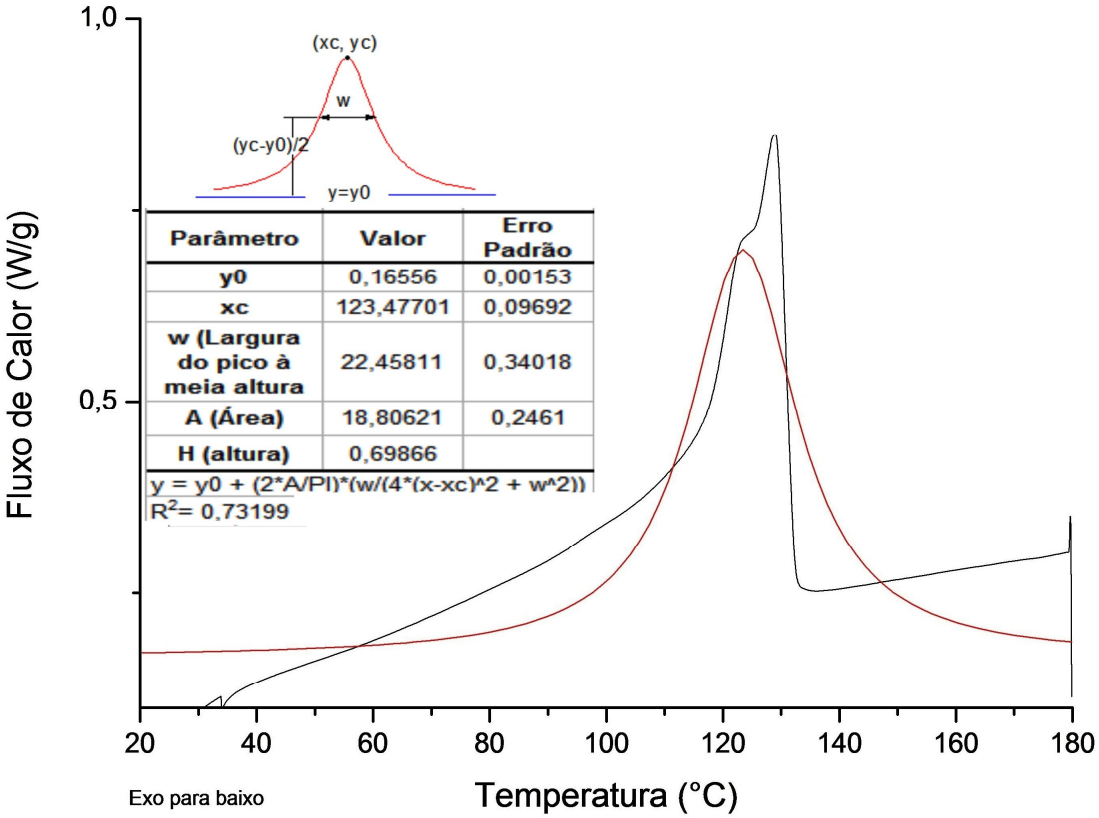

Figura 138: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão PE-C1-70 5ºC/min

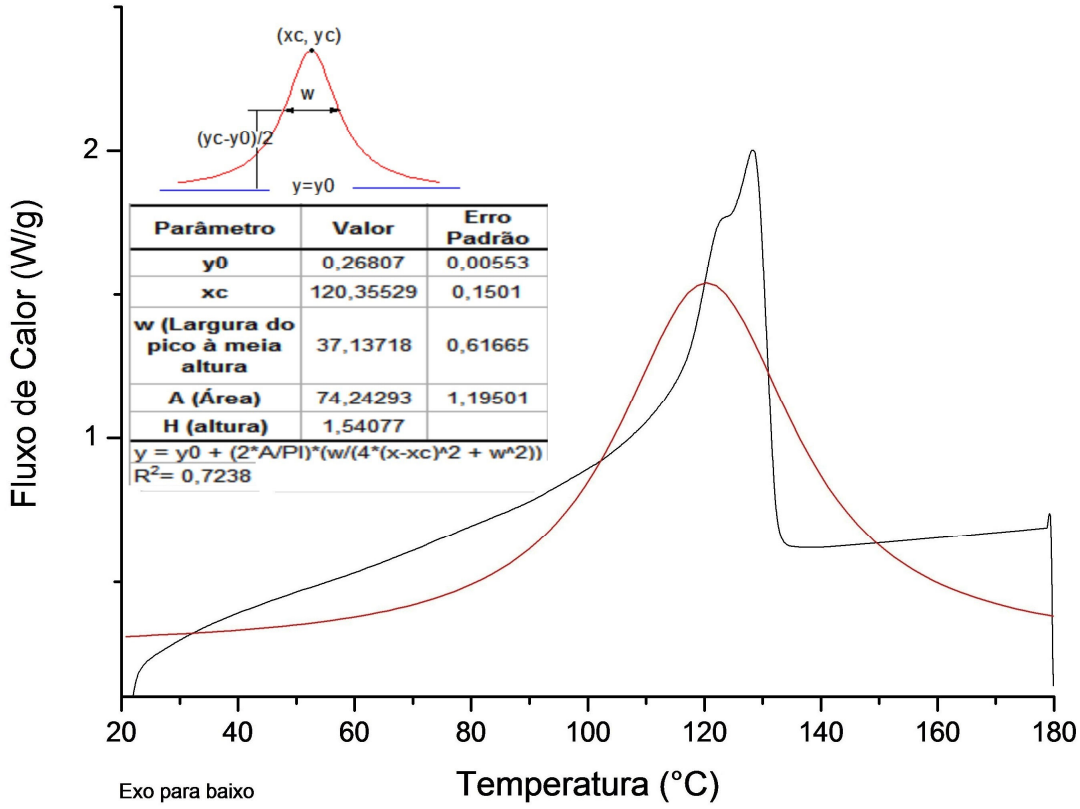

Figura 139: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão PE-C1-70 10ºC/min

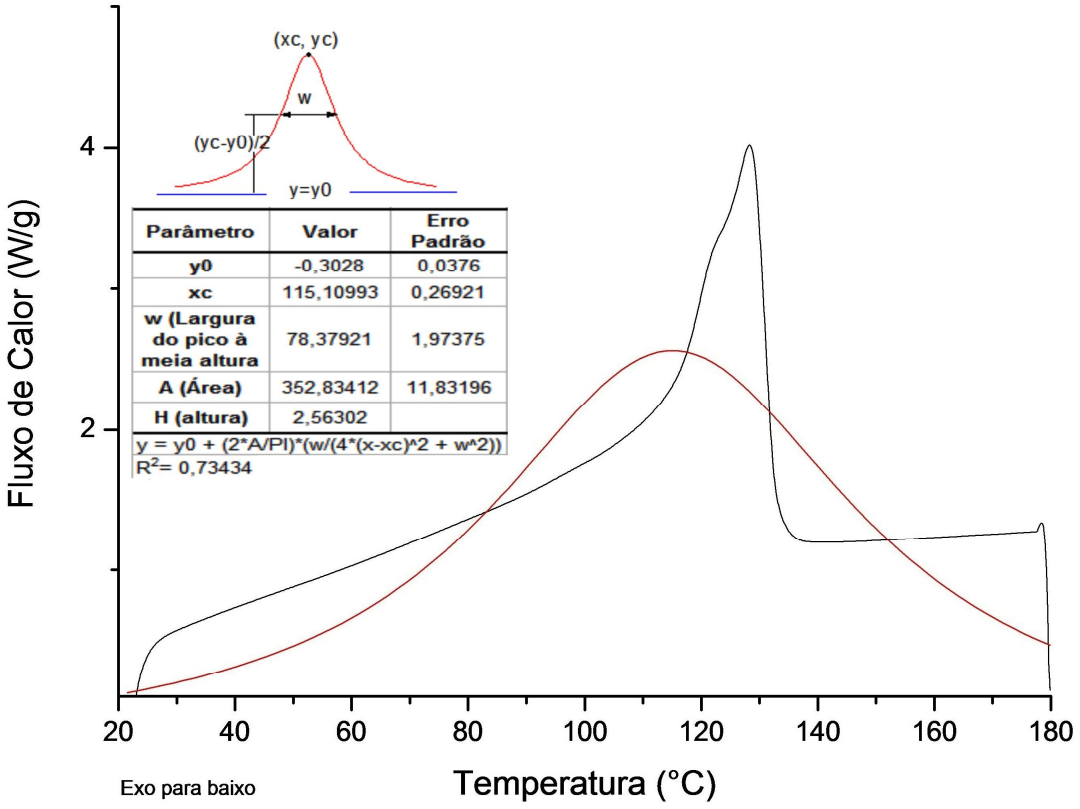

Figura 140: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão PE-C1-70 20ºC/min

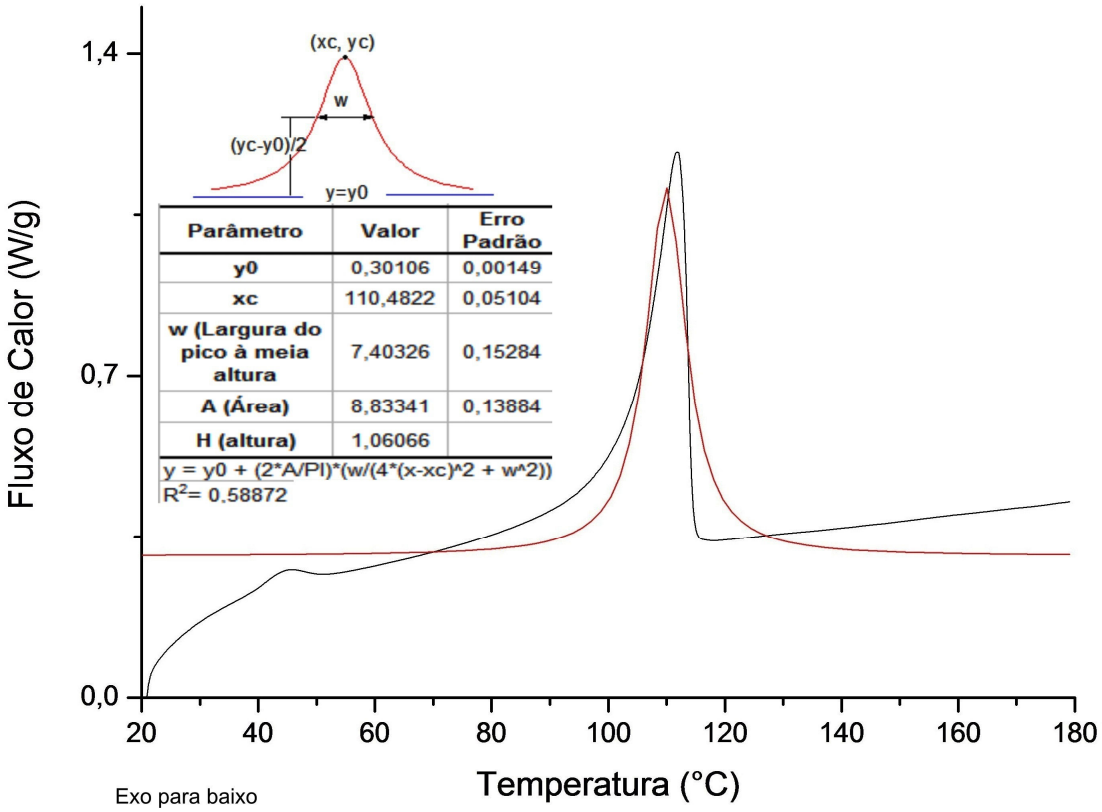

Figura 141: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão LDPE 5ºC/min

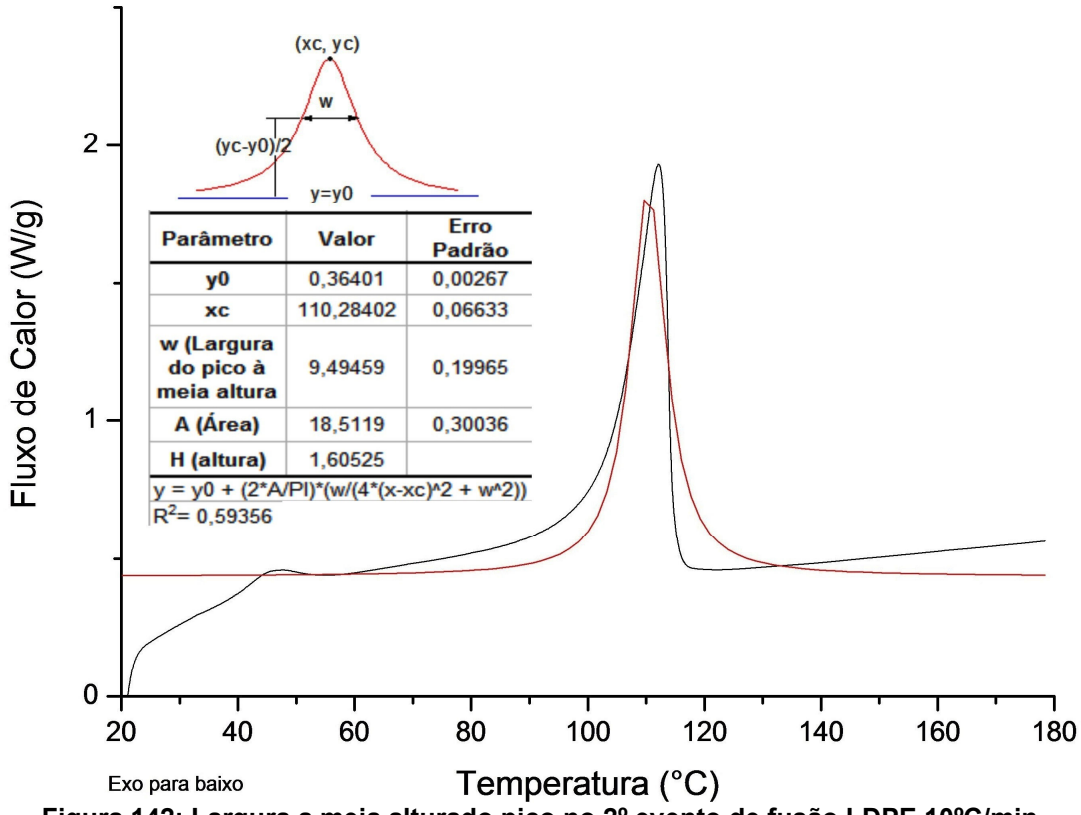

Figura 142: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão LDPE 10ºC/min

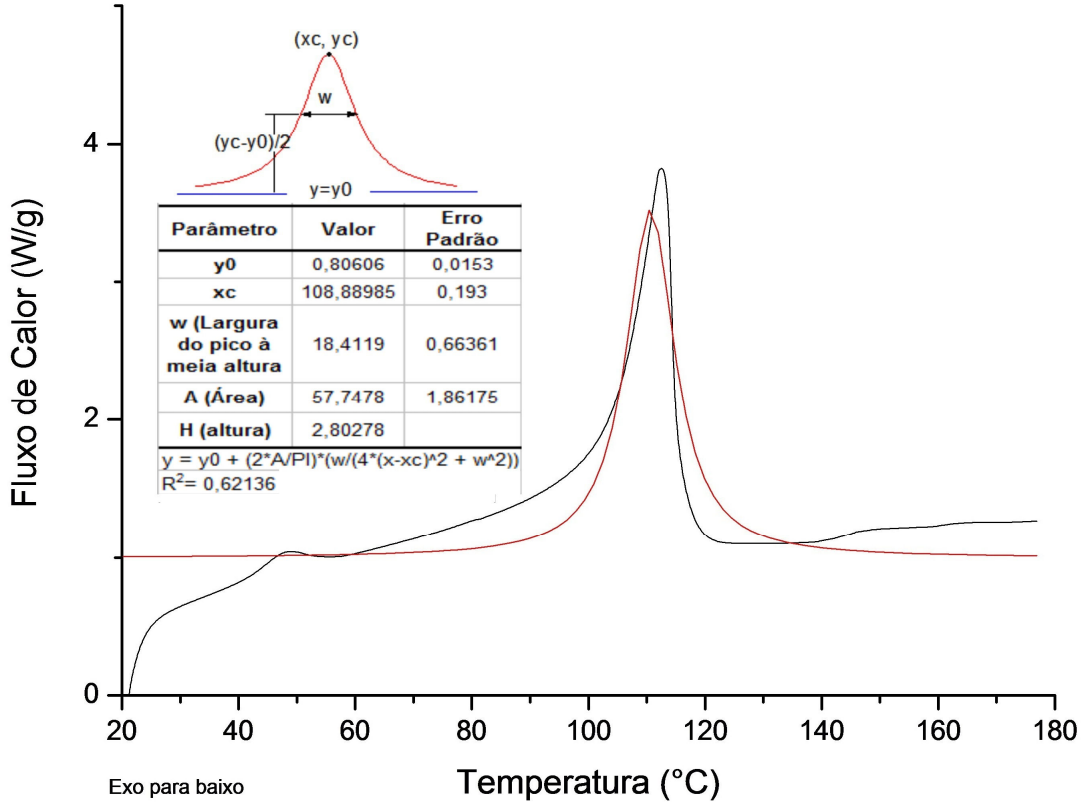

Figura 143: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão LDPE 20ºC/min

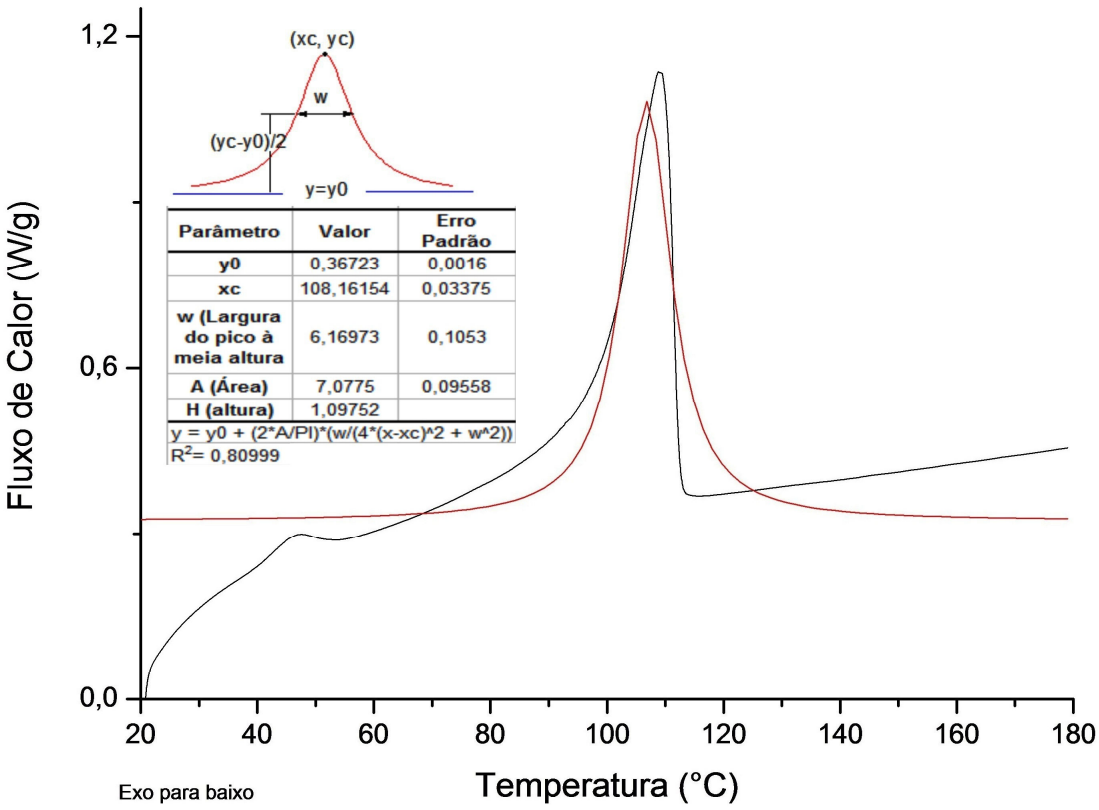

Figura 144: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão LLDPE 5ºC/min

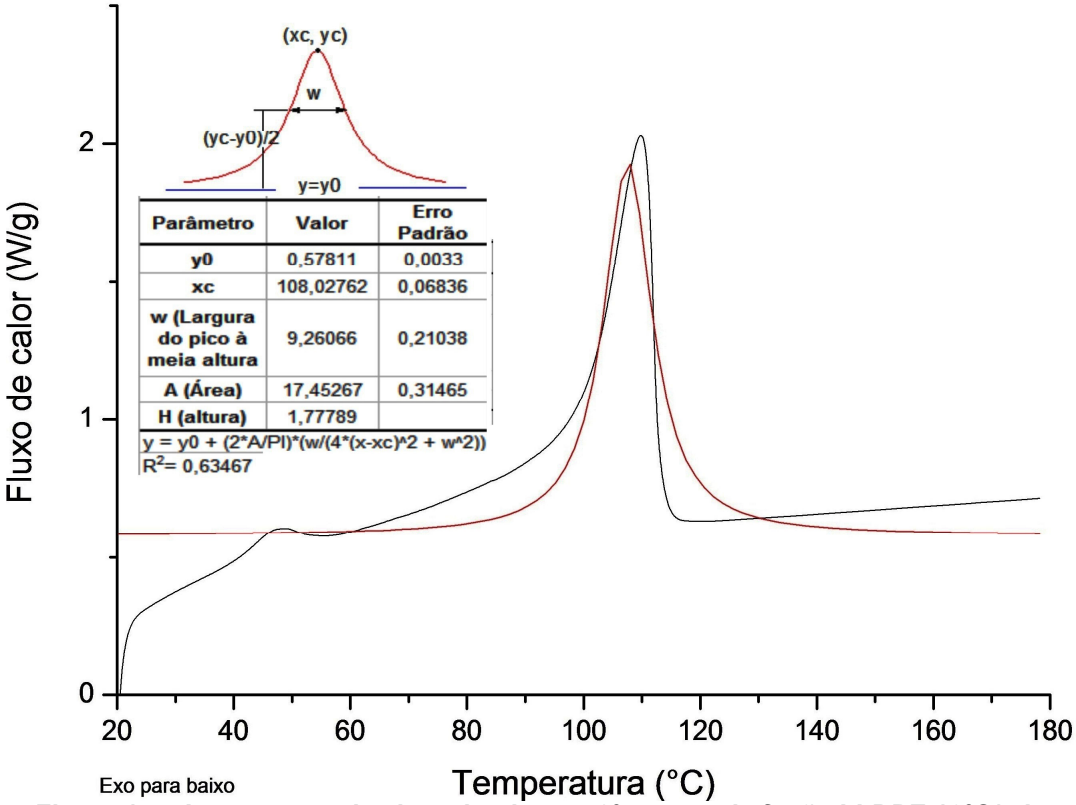

Figura 145: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão LLDPE 10ºC/min

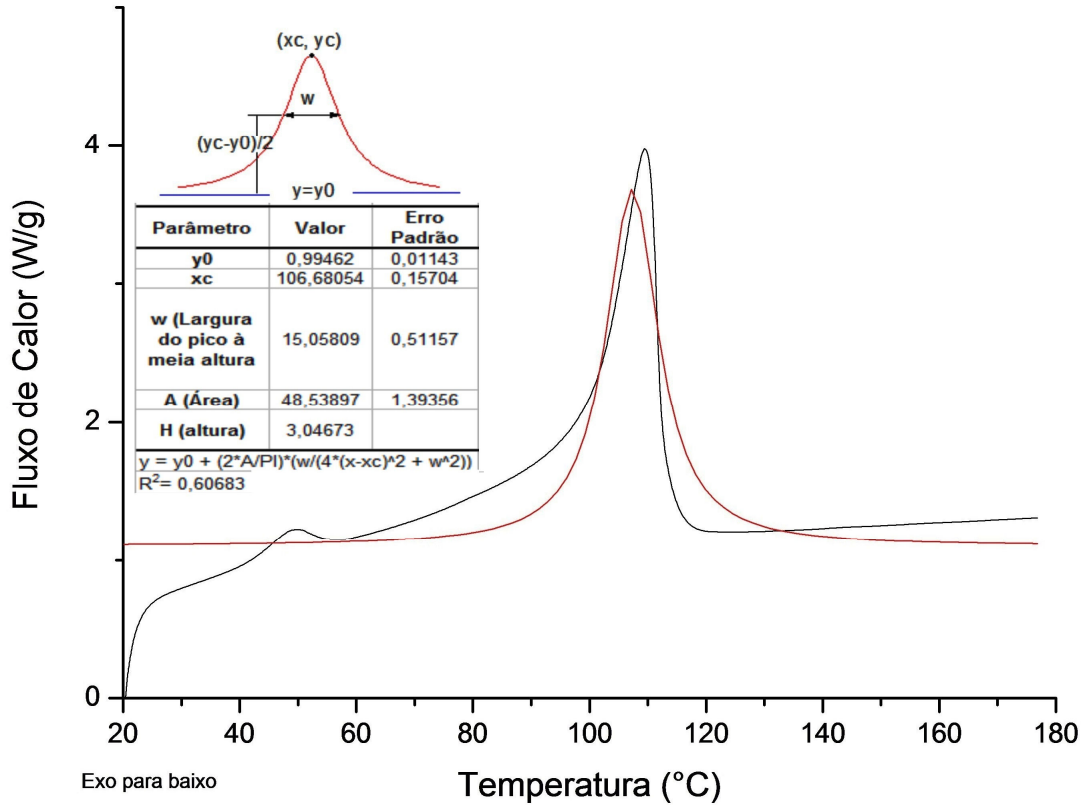

Figura 146: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão LLDPE 20ºC/min

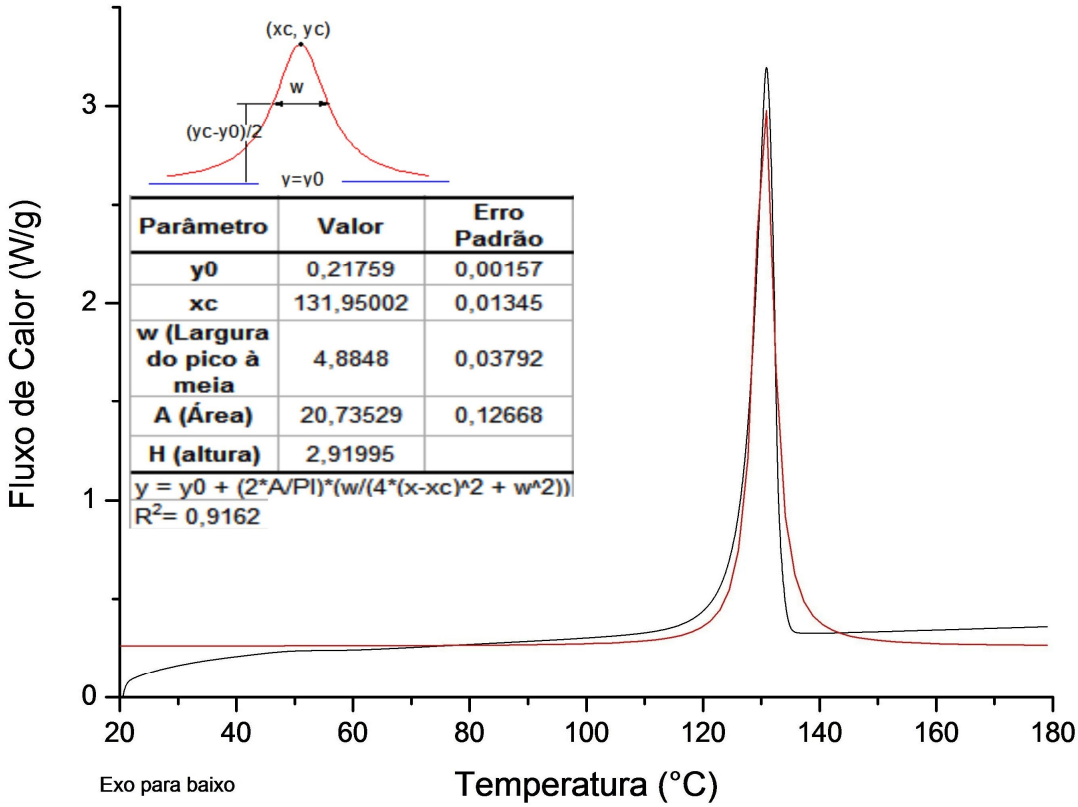

Figura 147: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão HDPE 5ºC/min

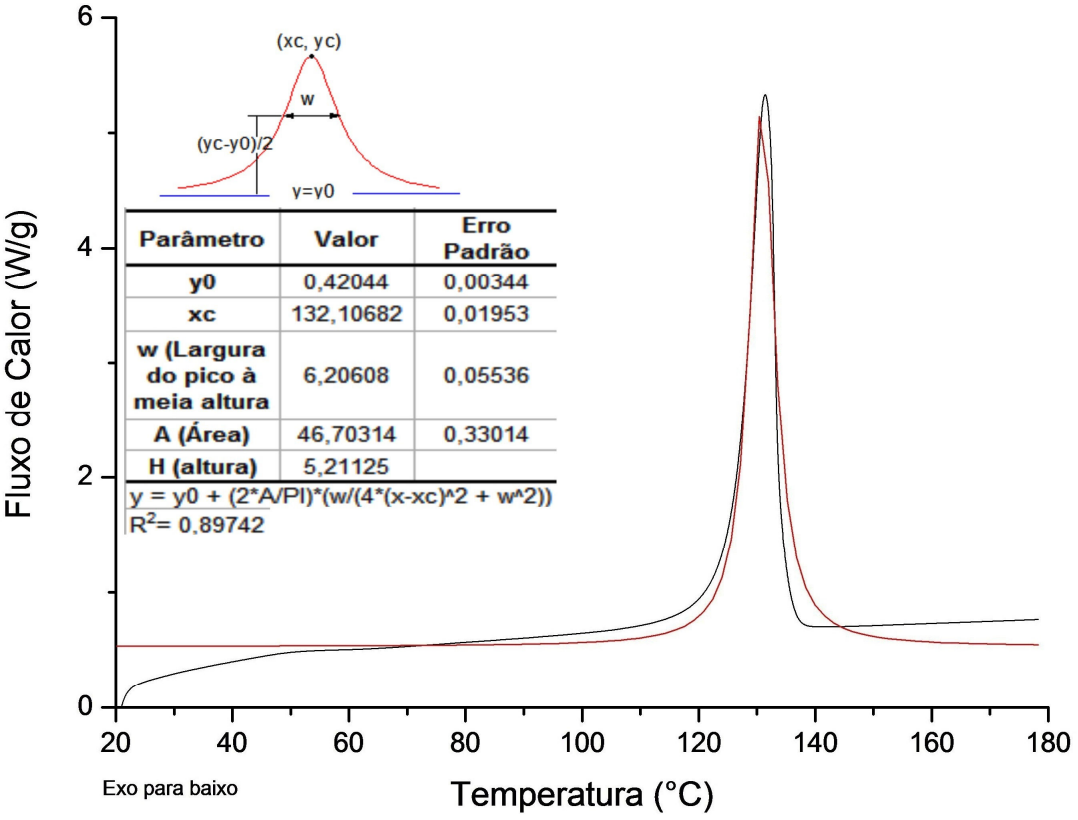

Figura 148: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão HDPE 10ºC/min

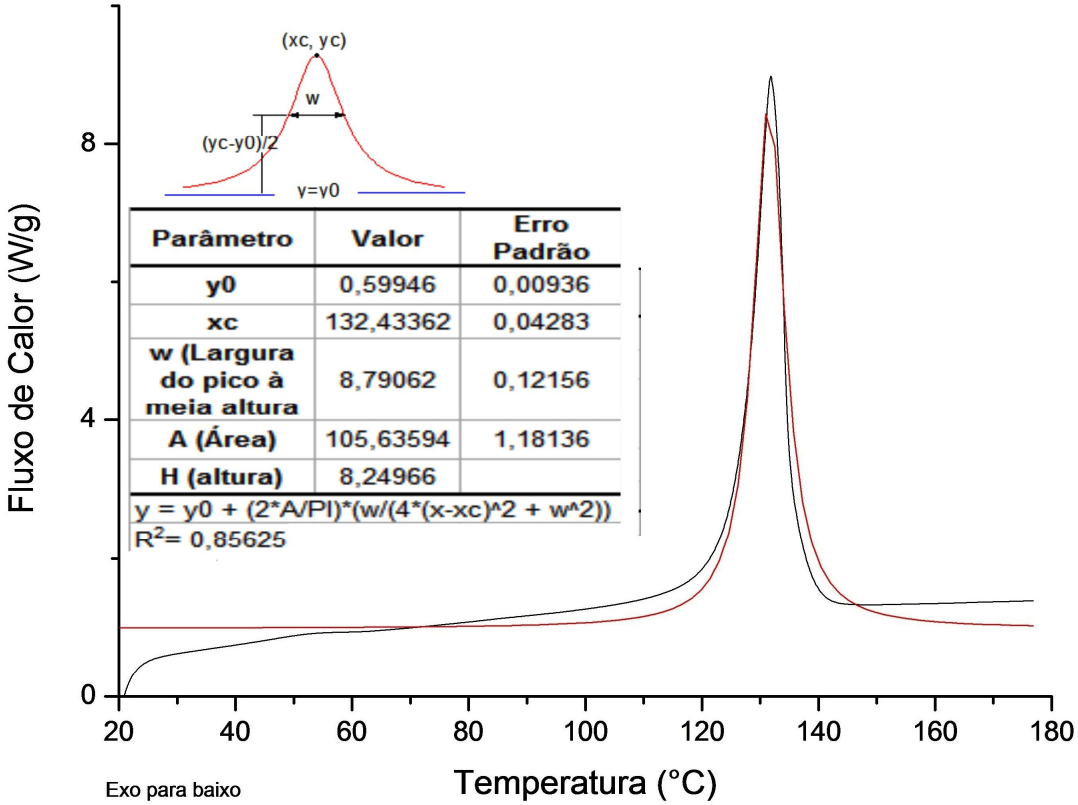

Figura 149: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão HDPE 20ºC/min

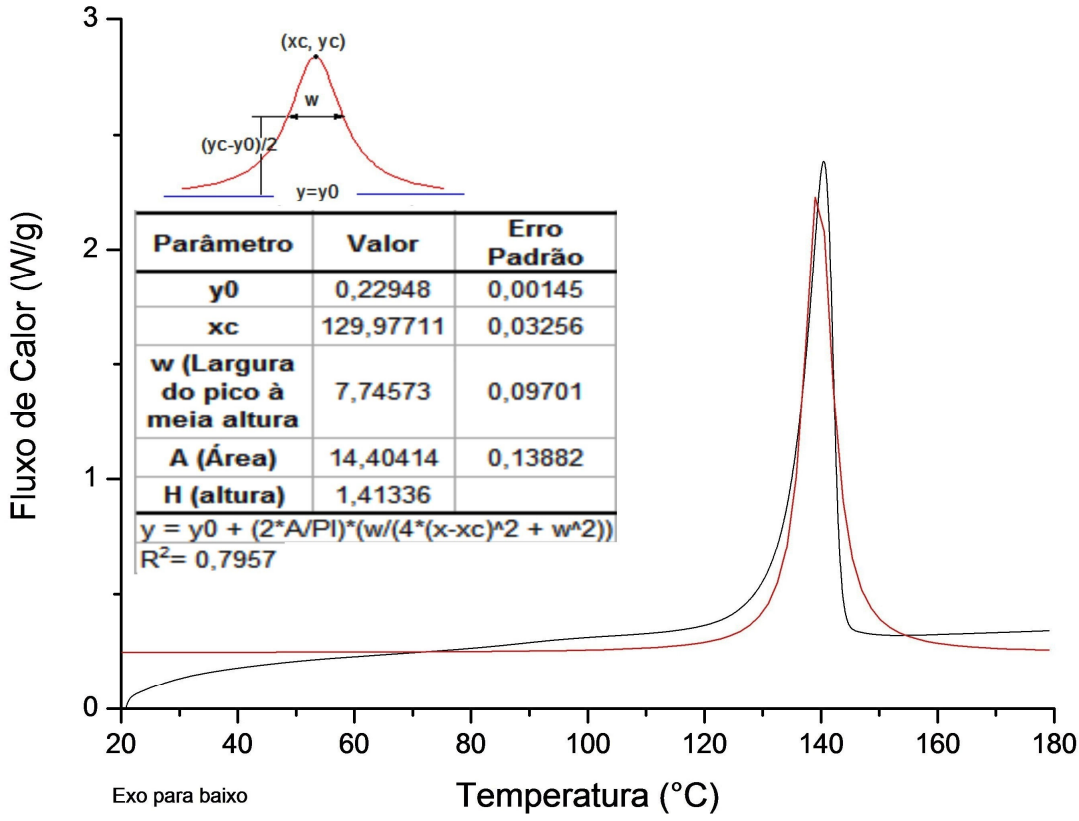

Figura 150: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão UHMWPE 5ºC/min

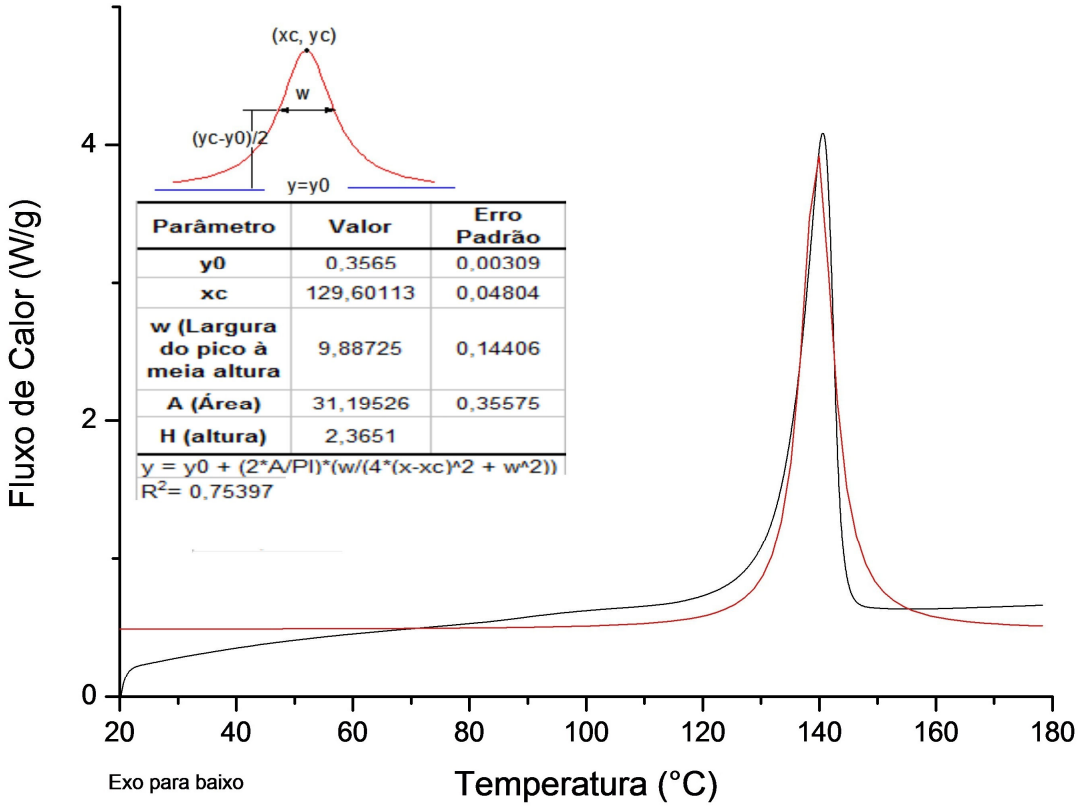

Figura 151: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão UHMWPE 10ºC/min

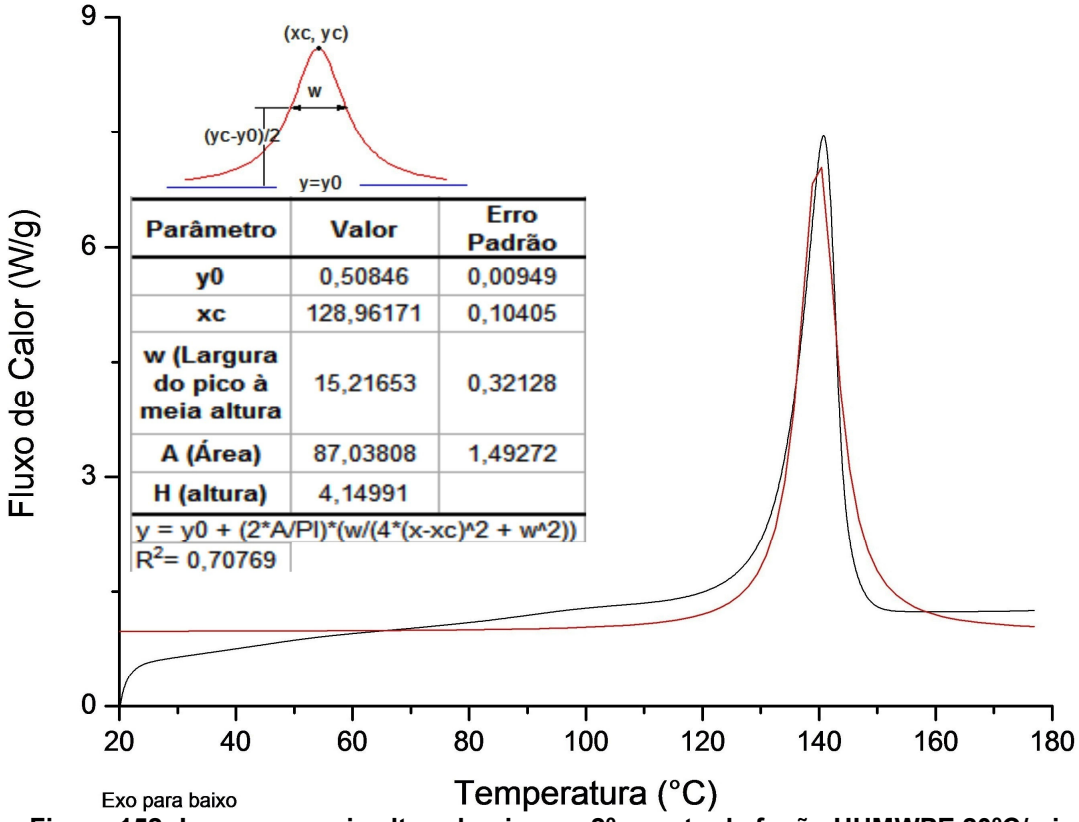

Figura 152: Largura a meia alturado pico no 2º evento de fusão UHMWPE 20ºC/min

ANEXO E: FTIR DO FILME POLIMÉRICO

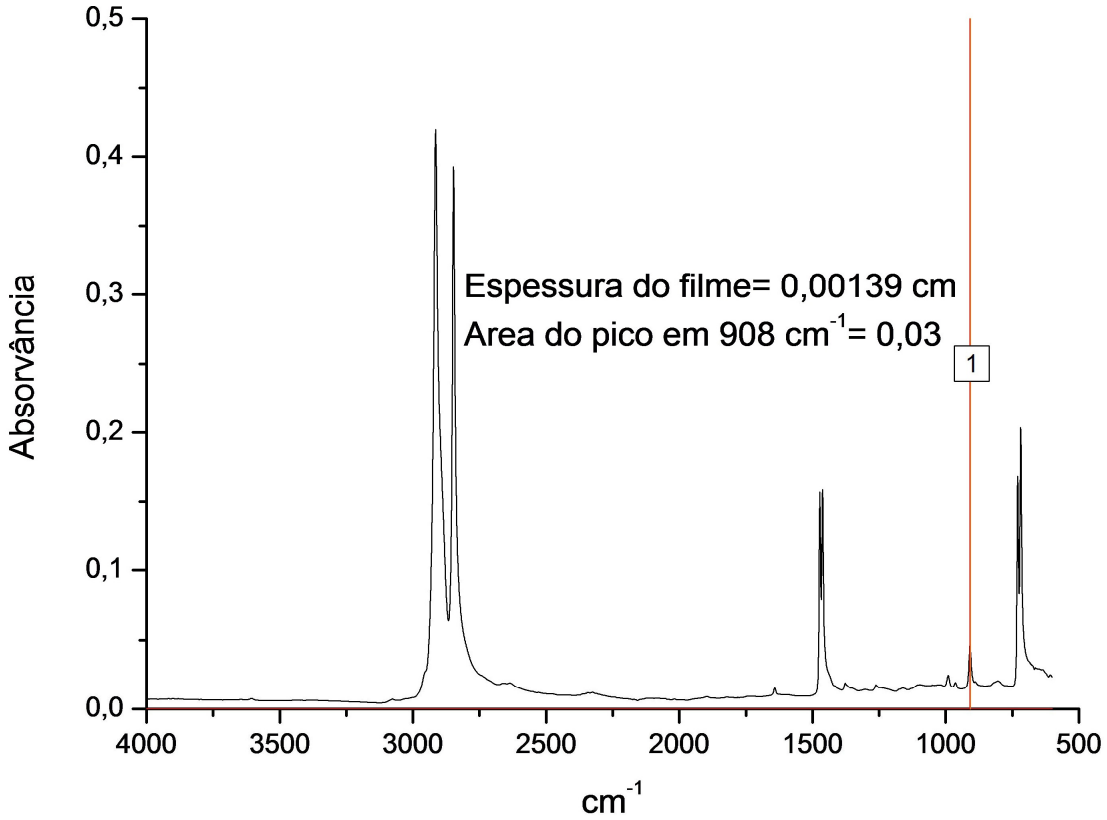

Figura 153: Espectroscopia por FTIR do filme polimérico PE-N1C1 para estimativa da concentração do grupo vinil

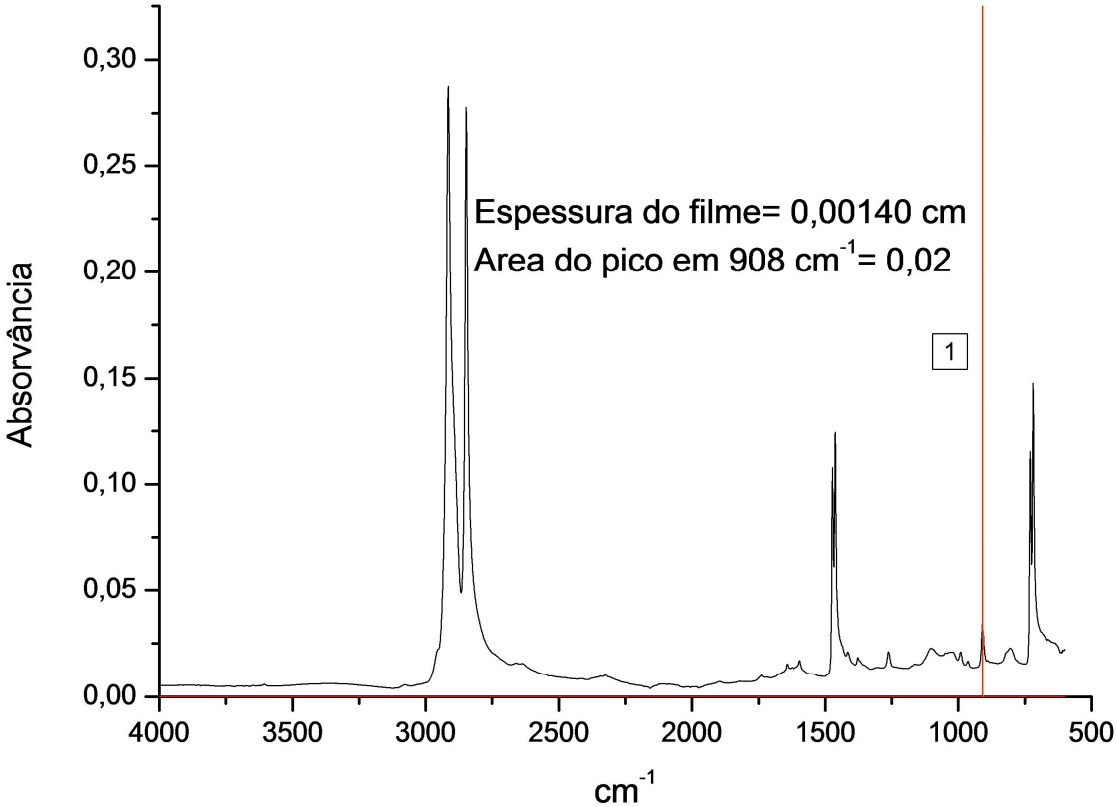

Figura 154: Espectroscopia por FTIR do filme polimérico PE-C1-25 para estimativa da concentração do grupo vinil

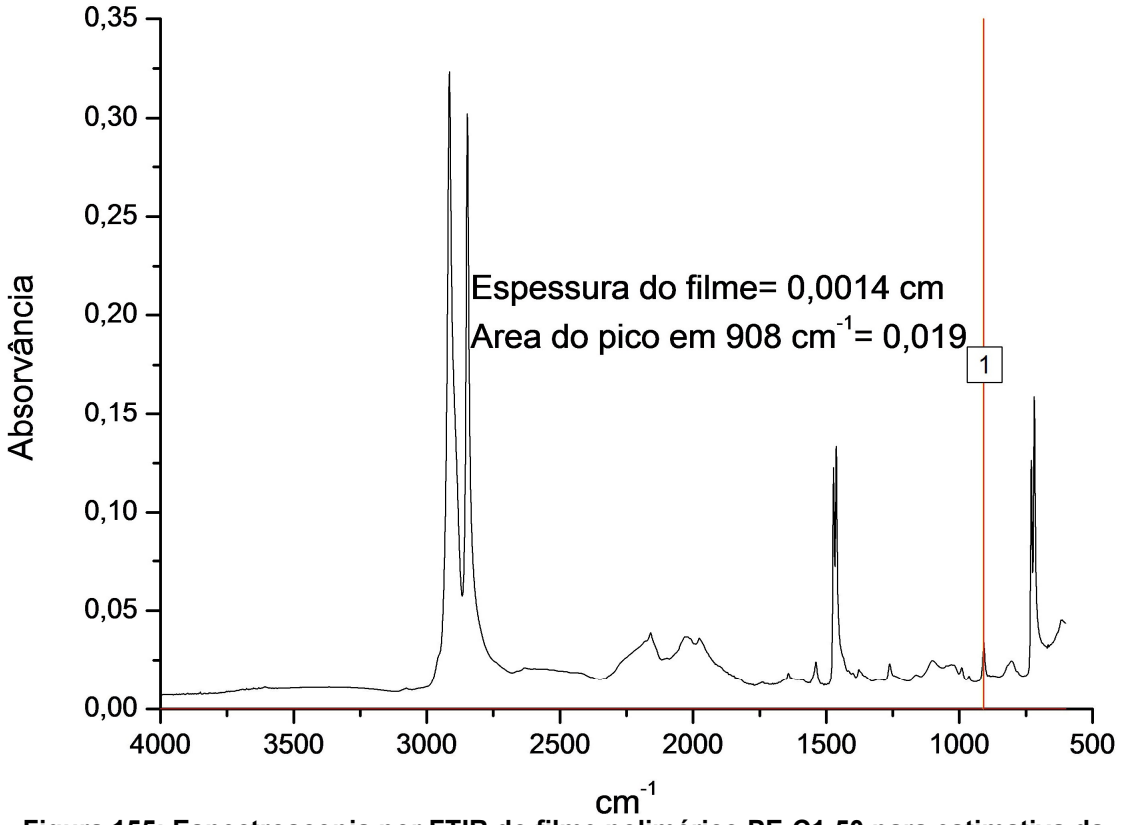

Figura 155: Espectroscopia por FTIR do filme polimérico PE-C1-50 para estimativa da concentração do grupo vinil

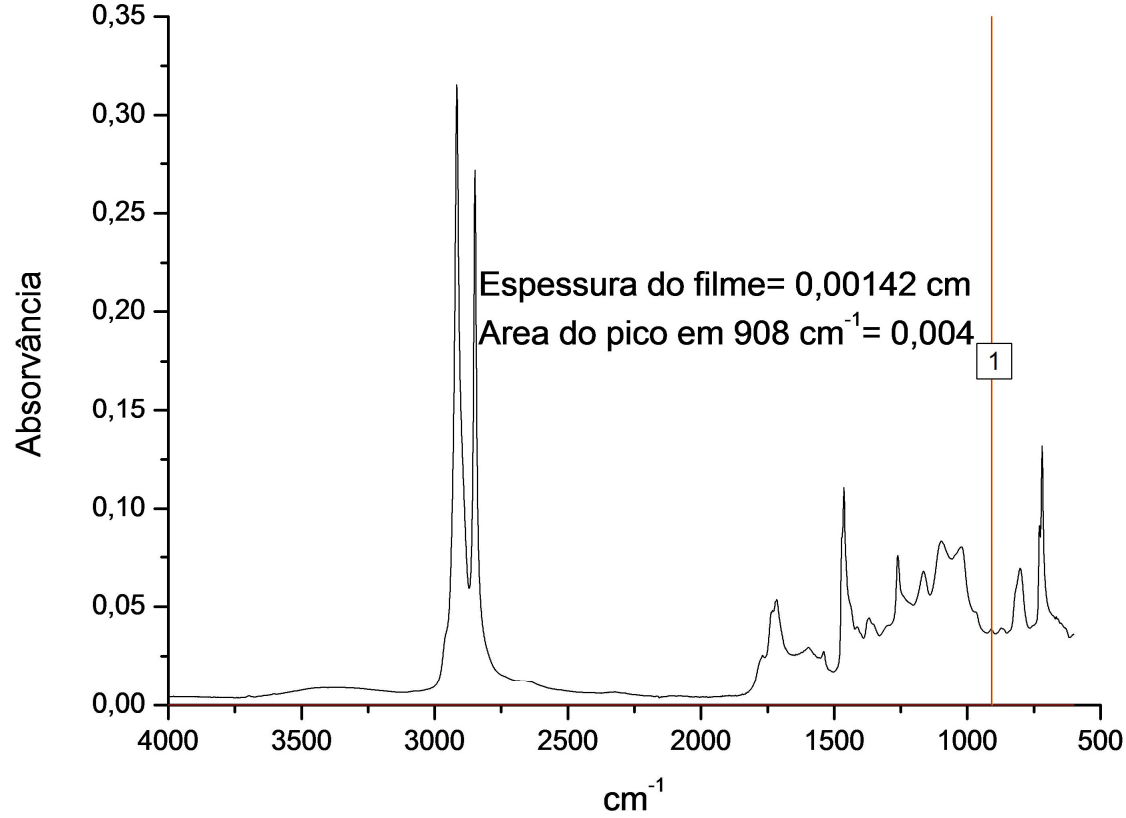

Figura 156: Espectroscopia por FTIR do filme polimérico PE-C1-70 para estimativa da concentração do grupo vinil

ANEXO F: ATRIBUIÇÕES DOS DESCOLAMENTOS QUÍMICOS POR ^{13}C-NMR

Amostra	Grupo	Atribuição	Integral	δ (ppm)
N1C1	Propil	$1B_3$	0,78	14,65
	Butil	$2B_4$	0,96	23,26
	Metil	1,6-*β*'B1	1,38	27,72
	Pentil	$3B_5$	1,21	32,52
	Propil	αB_3	1,14	34,32
	Propil	BrB_3	0,68	37,80
C1-25	Propil	$1B_3$	1,11	14,65
	Propil	$2B_3$	0,51	20,39
	Butil	$2B_4$	1,14	23,25
	Metil	1,6-*β*'B1	1,37	27,73/27,52
	Pentil	$3B_5$	1,37	32,53
	Metil	1,4-BrB_1	0,57	33,47
	Propil	BrB_3	0,59	37,81
C1-50	Propil	$1B_3$	0,28	14,64
	Propil	$2B_3$	0,33	20,44
	Butil	$2B_4$	0,47	23,25
	Metil	1,6-*β*'B1	1,65	27,73
	Pentil	$3B_5$	1,60	32,53
	Metil	1,4-BrB_1	1,01	33,47
	Propil	αB_3	1,11	34,31
	Propil	BrB_3	1,15	37,81
C1-70	Propil	$1B_3$	0,36	14,66
	Butil	$2B_4$	0,17	23,23
	Metil	1,6-*β*'B1	3,83	27,70
	Pentil	$3B_5$	1,50	32,51
	Propil	BrB_3	1,38	37,79

ANEXO G: RELAXOMETRIA DE ^{1}H-NMR

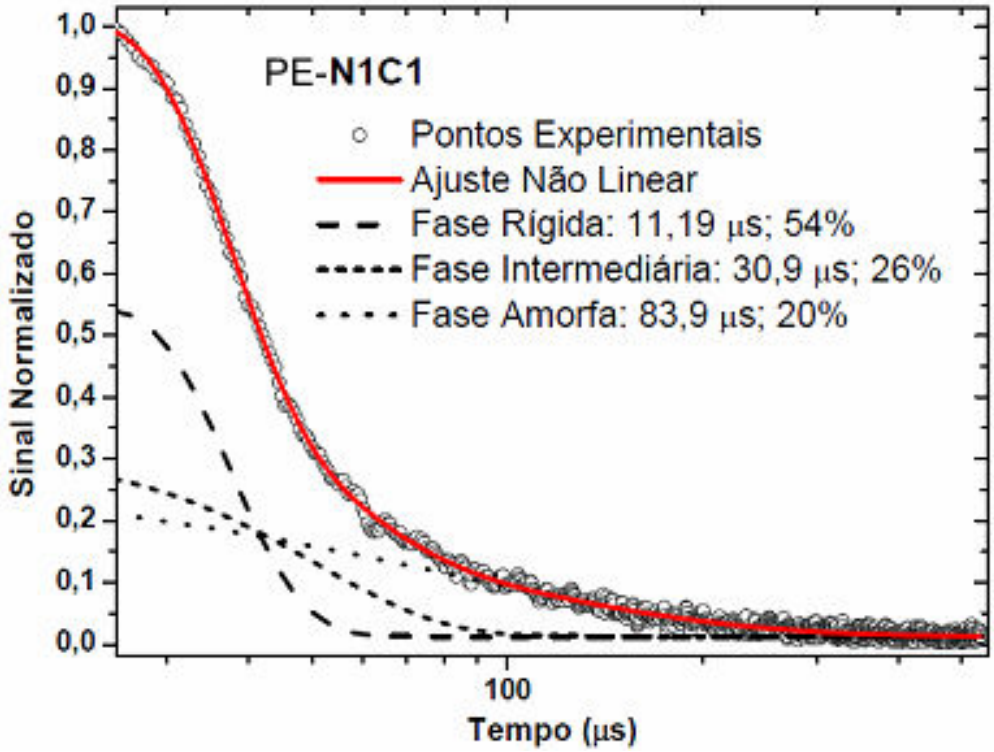

Figura 157: FIDs refocados por MSE para a amostra PE-N1C1 de acordo com as Equações 6 e 7

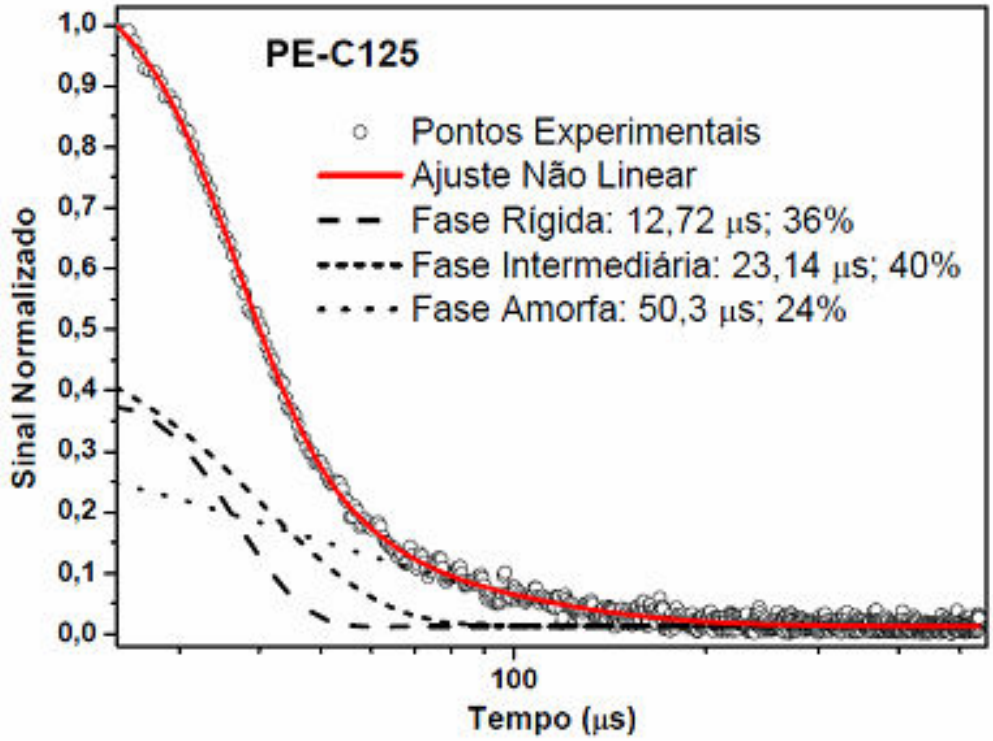

Figura 158: FIDs refocados por MSE para a amostra PE-C1-25 de acordo com as Equações 6 e 7

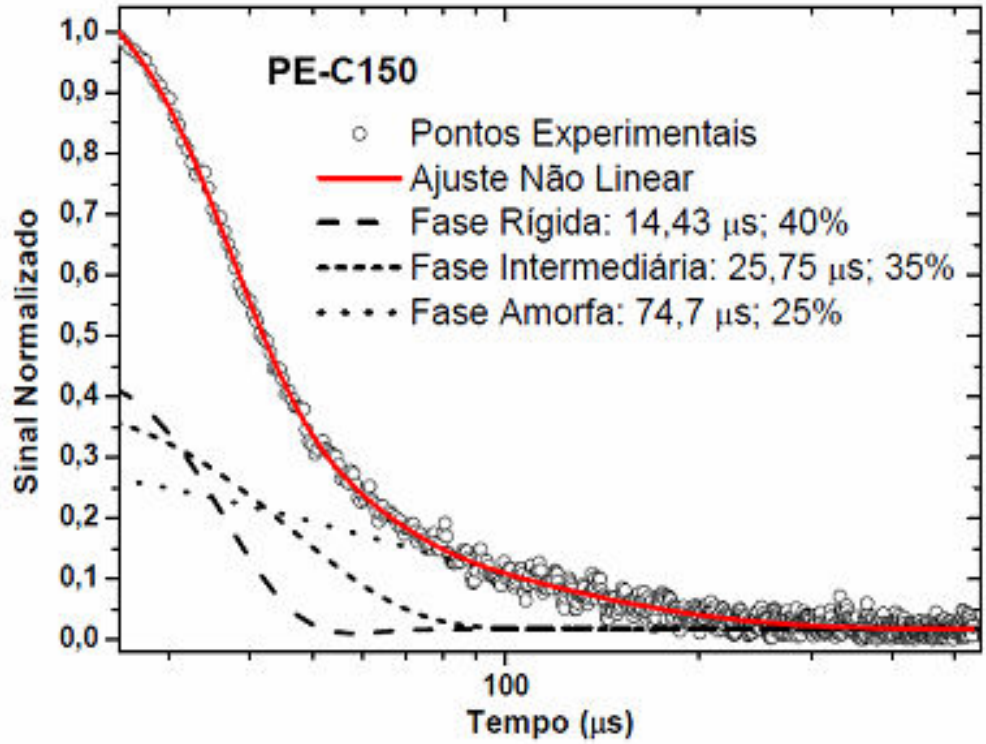

Figura 159: FIDs refocados por MSE para a amostra PE-C1-50 de acordo com as Equações 6 e 7

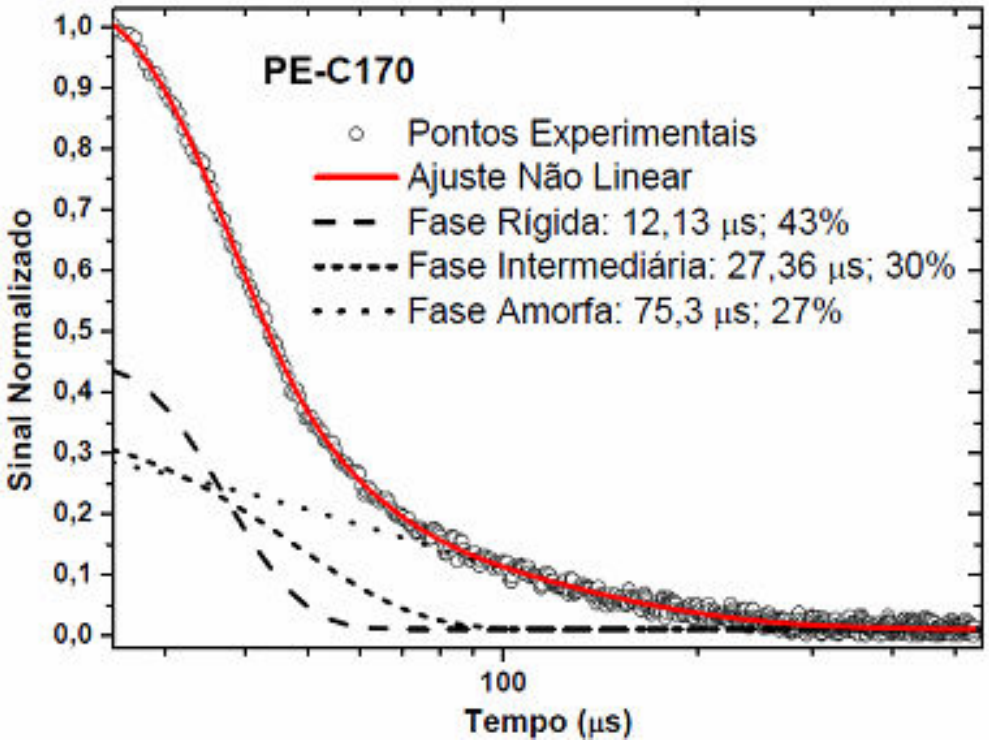

Figura 160: FIDs refocados por MSE para a amostra PE-C1-70 de acordo com as Equações 6 e 7

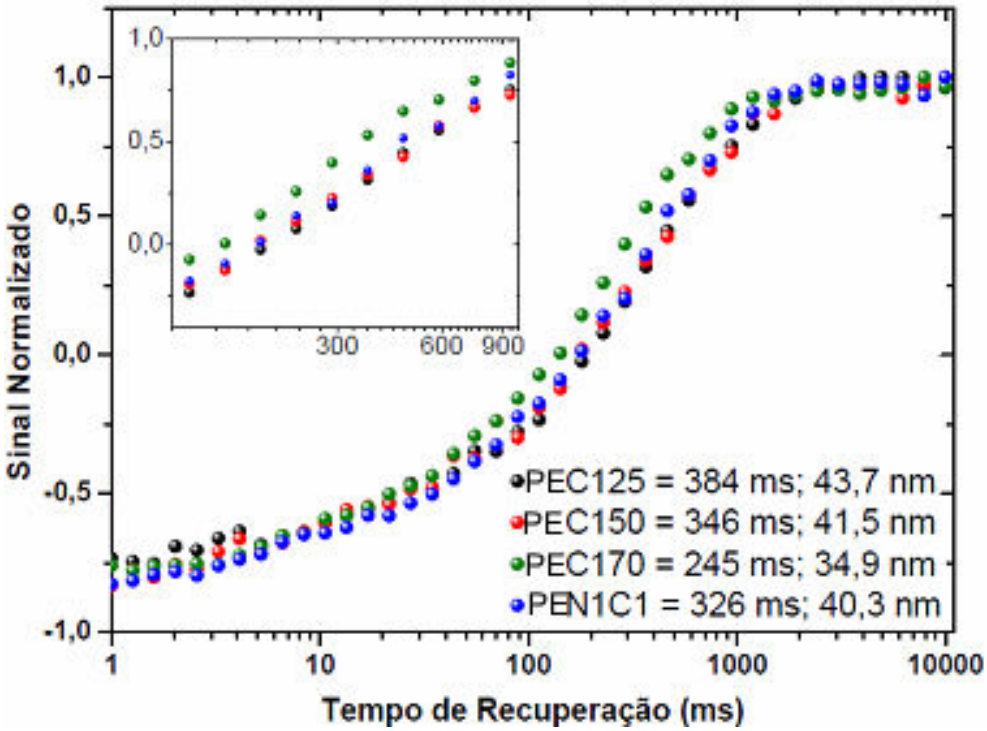

Figura 161: Tempos de relaxação longitudinal dos polímeros sintetizados obtidas por Inversão-Recuperação de acordo com as Equações 8 e 9

ANEXO H: MÓDULO DE ARMAZENAMENTO 1 A 100 HZ (MPA)

Tabela 12: Módulo de armazenamento das amostras PE-C1-25, C1-50 e C1-70 de 1 a 100Hz

Frequência= 1 Hz	PE-C1-25	Frequência= 1 Hz	PE-C1-50	Frequência= 1 Hz	PE-C1-70
Temperatura (ºC)	Módulo de Armazenamento (MPa)	Temperatura (ºC)	Módulo de Armazenamento (MPa)	Temperatura (ºC)	Módulo de Armazenamento (MPa)
25	1742	25	1304	25	866,7
30	1581	30	1226	30	779,6
35	1367	35	1072	35	643,3
40	1133	40	906	40	524,1
45	901,7	45	7332	45	422,3
50	478,5	50	5816	50	336,2
55	341,3	55	4639	55	273,6
60	240,9	60	3621	60	221,4
65	174,6	65	2872	65	179,4
70	130,6	70	2263	70	146
75	100,6	75	1792	75	118,4
80	79,8	80	1403	80	94,36
85	64,6	85	1094	85	73,87
90	52,9	90	8341	90	57,15
95	43,3	95	6167	95	42,8
100	35,08	100	4469	100	31,62
		Frequência= 1,6 Hz			
25	1789	25	1337	25	895,6
30	1630	30	1260	30	807,2
35	1423	35	1116	35	672,4
40	1191	40	9466	40	550
45	952,3	45	7711	45	443,2
50	507,9	50	6138	50	354,8
55	365,1	55	493	55	290
60	255,9	60	3835	60	234,1
65	184,8	65	3039	65	190,4
70	138,4	70	2404	70	155,2
75	106,4	75	1899	75	125,6
80	84,01	80	1495	80	101
85	68,34	85	1168	85	79,08
90	55,87	90	8952	90	61,51
95	45,77	95	6675	95	46,47
100	37,27	100	4845	100	34,42
		Frequência= 2,5 Hz			
25	1818	25	1346	25	921,8
30	1662	30	1289	30	834,6
35	1481	35	1156	35	700,5
40	1243	40	9884	40	576
45	990,6	45	8047	45	463,1
50	553,9	50	6542	50	377,4
55	381,2	55	5137	55	303,3
60	273	60	406	60	246,3
65	196,8	65	3226	65	201,4
70	146,7	70	2552	70	164,3
75	112,6	75	2018	75	133,4

80	88,55	80	1594	80	107,6
85	71,93	85	1249	85	84,85
90	58,9	90	9637	90	66,32
95	48,3	95	7233	95	50,34
100	39,41	100	5296	100	37,51
	C1-25	**Frequência= 3 Hz**	**C1-50**		**C1-70**
25	1831	25	1352	25	931,5
30	1683	30	1307	30	845,5
35	1503	35	1171	35	712,5
40	1266	40	1003	40	586,3
45	1015	45	8204	45	471,6
50	557	50	6608	50	382,5
55	389,7	55	5244	55	311,1
60	279,7	60	4157	60	252,9
65	201,4	65	331	65	206,7
70	150,5	70	2617	70	169,1
75	115,2	75	2076	75	137,3
80	90,56	80	1638	80	110,7
85	73,52	85	1286	85	87,71
90	60,18	90	9947	90	68,75
95	49,32	95	7492	95	52,24
100	40,25	100	5526	100	39,18
		Frequência= 6,3 Hz			
25	1890	25	1390	25	970,4
30	1760	30	1360	30	886,5
35	1576	35	1224	35	752,3
40	1341	40	1061	40	622,8
45	1097	45	8794	45	506,2
50	606,4	50	712	50	411,6
55	427,4	55	5685	55	335,4
60	307,1	60	4549	60	274,7
65	221,5	65	362	65	225,1
70	165,3	70	2868	70	184,3
75	126,1	75	227	75	149,8
80	98,76	80	180	80	121,7
85	80,17	85	1415	85	96,69
90	65,61	90	1101	90	76,26
95	53,85	95	8346	95	58,43
100	44,03	100	6187	100	44,08
		Frequência= 10 Hz			
25	1906	25	1382	25	990,3
30	1784	30	1378	30	914,5
35	1607	35	1253	35	773,7
40	1390	40	1091	40	644,5
45	1147	45	9232	45	533,3
50	645,8	50	7446	50	431
55	454,9	55	5983	55	352,8
60	328,2	60	4807	60	289,2
65	236,7	65	384	65	237,5
70	176,4	70	3045	70	194,7
75	134,3	75	2418	75	158,8
80	104,7	80	192	80	129,1
85	84,83	85	1513	85	103,4

90	69,52	90	1182	90	81,59
95	57	95	9001	95	62,88
100	46,77	100	675	100	47,61
		Frequência= 15,8 Hz			
25	1924	25	1392	25	1010
30	1810	30	1399	30	935,9
35	1640	35	1283	35	794,2
40	1437	40	1121	40	667,6
45	1185	45	9481	45	549,9
50	672,1	50	7741	50	449
55	476,8	55	6255	55	368,7
60	345,8	60	5045	60	302,9
65	250,7	65	4049	65	249,1
70	186,9	70	321	70	204,5
75	142,3	75	2554	75	167,2
80	110,9	80	2029	80	136,2
85	89,7	85	1604	85	109,3
90	73,34	90	1255	90	86,59
95	60,25	95	9592	95	67,12
100	50,12	100	7211	100	50,93
		Frequência= 25 Hz			
25	1923	25	1384	25	1025
30	1818	30	1405	30	952,9
35	1669	35	1306	35	818,6
40	1478	40	1153	40	695,3
45	1218	45	9678	45	566,7
50	700,4	50	8001	50	466,1
55	498,7	55	6505	55	384,5
60	363,8	60	5275	60	316,5
65	264,9	65	425	65	260,9
70	197,9	70	3382	70	214,5
75	151	75	2696	75	175,5
80	119,3	80	2147	80	143,3
85	96,62	85	170	85	115,3
90	78,94	90	133	90	91,73
95	64,75	95	1024	95	71,9
100	52,97	100	772	100	54,54
		Frequência= 39,8 Hz			
25	1913	25	1376	25	1030
30	1811	30	1406	30	959,6
35	1673	35	1300	35	829,7
40	1470	40	1161	40	704,9
45	1233	45	9739	45	579,5
50	714,4	50	8123	50	478,5
55	513,6	55	6654	55	396,2
60	377,1	60	5433	60	327,5
65	277	65	4403	65	270,8
70	210,9	70	3521	70	223,1
75	161,4	75	2818	75	183,2
80	125,4	80	2247	80	150,1
85	101,4	85	1782	85	121,4
90	83,08	90	1398	90	96,62
95	68,21	95	1079	95	75,77
100	55,81	100	8156	100	57,83

		Frequência= 63 Hz			
25	1628	25	1161	25	949
30	1558	30	1210	30	879,7
35	1460	35	1128	35	759
40	1294	40	1016	40	650,2
45	1121	45	8773	45	548,7
50	659	50	742	50	458,4
55	487	55	6164	55	381,9
60	367,5	60	5107	60	318
65	274,7	65	4198	65	265,7
70	209,3	70	3405	70	220,6
75	162,1	75	2757	75	182,3
80	127,2	80	2217	80	150,2
85	103,3	85	1768	85	122,2
90	84,8	90	1403	90	97,84
95	69,55	95	109	95	77,23
100	56,93	100	8324	100	59,03
		Frequência= 100 Hz			
25	3027	25	2130	25	1353
30	2807	30	2255	30	1263
35	2502	35	2016	35	1054
40	2115	40	1717	40	889,2
45	1730	45	1411	45	735,2
50	951,7	50	1141	50	599
55	649	55	9049	55	487,6
60	466,5	60	7193	60	398,2
65	335,3	65	5704	65	326,8
70	247,6	70	448	70	267,4
75	186,7	75	3523	75	218,1
80	143,3	80	276	80	177,4
85	116,6	85	2155	85	142,6
90	98,59	90	1673	90	113,6
95	81,42	95	1302	95	90,13
100	66,49	100	9886	100	68,7

ANEXO I: MÓDULO DE PERDA 1 A 100 HZ (MPA)

Tabela 13: Módulo de perda das amostras PE-C1-25, C1-50 e C1-70 de 1 a 100Hz

	PE-C1-25	Frequência = 1 Hz	PE-C1-50		PE-C1-70
Temperatura (ºC)	Módulo de Perda (MPa)	Temperatura (ºC)	Módulo de Perda (MPa)	Temperatura (ºC)	Módulo de Perda (MPa)
25	180,5	25	138,2	25	101,2
30	188,7	30	141,5	30	98,95
35	189,3	35	142,6	35	93,29
40	185,1	40	138,7	40	83,38
45	165,7	45	128	45	71,68
50	97,67	50	111,6	50	61,34
55	74,68	55	94,32	55	51,66
60	53,77	60	76,71	60	42,9
65	38,56	65	61,63	65	35,12
70	29,33	70	48,74	70	29,52
75	22,44	75	39,36	75	24,64
80	18,09	80	30,68	80	20,25
85	14,94	85	24,47	85	16,56
90	12,49	90	19,34	90	13,31
95	10,36	95	14,94	95	10,34
100	8,544	100	11,08	100	7,784
		Frequência= 1,6 Hz			
25	170,6	25	128,6	25	97,77
30	178,9	30	133,2	30	95,77
35	183,4	35	136,5	35	90,54
40	180,1	40	135,6	40	82,22
45	166,2	45	127,5	45	72,25
50	99,55	50	113,6	50	61,64
55	77,06	55	97,61	55	52,46
60	56,48	60	79,46	60	43,7
65	41,5	65	64,21	65	36,39
70	31,22	70	50,95	70	30,42
75	24,03	75	40,56	75	25,4
80	19,03	80	32,19	80	21,1
85	15,6	85	25,68	85	17,25
90	12,92	90	20,22	90	13,97
95	10,72	95	15,59	95	10,94
100	8,825	100	11,71	100	8,37
		Frequência= 2,5 Hz			
25	159,5	25	121,8	25	93,5
30	168,9	30	125,9	30	92
35	174,4	35	130,4	35	88,45
40	175,5	40	131,4	40	81,69
45	163,2	45	126	45	72,3
50	103	50	115	50	63,21
55	78,26	55	98,7	55	53,54
60	59,24	60	82,19	60	44,99
65	43,95	65	67,07	65	37,6
70	33,15	70	53,41	70	31,48
75	25,49	75	42,62	75	26,24
80	20,07	80	33,74	80	21,79
85	16,36	85	26,88	85	17,89

90	13,5	90	21,18	90	14,54
95	11,16	95	16,35	95	11,45
100	9,172	100	12,36	100	8,854
		Frequência= 3 Hz			
25	155,7	25	119	25	91,78
30	165,3	30	122,5	30	90,97
35	171,9	35	127	35	87,02
40	172,2	40	129,5	40	81,07
45	163,6	45	125,6	45	71,75
50	101,9	50	113,8	50	63,17
55	78,75	55	99,18	55	54,1
60	59,8	60	83,63	60	45,73
65	44,57	65	67,73	65	38,43
70	34,06	70	54,69	70	32,21
75	26,21	75	43,41	75	26,76
80	20,52	80	34,49	80	22,11
85	16,69	85	27,28	85	18,11
90	13,73	90	21,6	90	14,73
95	11,34	95	16,68	95	11,67
100	9,302	100	12,67	100	9,054
		Frequência= 6,3 Hz			
25	136,1	25	104,7	25	85,26
30	145,6	30	108,8	30	84,29
35	153,5	35	115	35	81,97
40	158,8	40	119,4	40	77,37
45	154,9	45	118,4	45	70,44
50	99,03	50	111,5	50	62,57
55	79,39	55	99,68	55	54,39
60	62,44	60	85,72	60	46,57
65	47,73	65	71,1	65	39,45
70	36,78	70	57,63	70	33,12
75	28,47	75	45,99	75	27,63
80	22,38	80	36,69	80	23,08
85	18,16	85	29,07	85	18,97
90	14,87	90	22,9	90	15,48
95	12,2	95	17,67	95	12,29
100	9,953	100	13,36	100	9,573
		Frequência= 10 Hz			
25	127,1	25	99,32	25	82,43
30	135,1	30	101,3	30	80,54
35	142,8	35	107,2	35	78,69
40	148,9	40	112,1	40	74,59
45	148,2	45	113	45	69,2
50	96,66	50	108,2	50	61,88
55	78,87	55	98,88	55	54,57
60	63,42	60	86,53	60	47,09
65	49,38	65	72,96	65	40,18
70	38,53	70	59,61	70	33,88
75	30,09	75	48	75	28,4
80	23,69	80	38,39	80	23,69
85	19,23	85	30,43	85	19,56
90	15,76	90	23,97	90	15,94
95	12,91	95	18,47	95	12,72
100	10,53	100	14,03	100	9,895

		Frequência= 15,8 Hz			
25	118,6	25	92,69	25	79,79
30	123,8	30	93,83	30	77,48
35	132	35	99,17	35	75,3
40	137,9	40	104,5	40	71,62
45	139,4	45	106,4	45	66,78
50	91,83	50	103,7	50	60,69
55	76,69	55	96,55	55	54,08
60	63,05	60	86,06	60	47,19
65	50,19	65	73,79	65	40,58
70	39,8	70	60,98	70	34,43
75	31,49	75	49,53	75	28,91
80	24,97	80	39,69	80	24,16
85	20,31	85	31,47	85	19,98
90	16,8	90	24,74	90	16,32
95	14,16	95	19,05	95	13
100	11,69	100	14,46	100	10,16
		Frequência= 25 Hz			
25	111,6	25	88,07	25	77,22
30	114,9	30	89,61	30	74,29
35	119,7	35	91,21	35	71,61
40	124,5	40	95,14	40	68,47
45	128,9	45	98	45	63,97
50	86,19	50	97,62	50	58,83
55	73,51	55	92,64	55	53,04
60	61,89	60	84,28	60	46,81
65	50,52	65	73,63	65	40,7
70	41,25	70	61,84	70	34,79
75	34,33	75	50,84	75	29,35
80	27,24	80	40,99	80	24,62
85	21,77	85	32,6	85	20,44
90	17,62	90	25,6	90	16,88
95	14,3	95	19,81	95	13,44
100	11,52	100	14,93	100	10,37
		Frequência= 39,8 Hz			
25	113,5	25	93,29	25	75,61
30	112,3	30	100,8	30	72,02
35	112,4	35	91,13	35	68,3
40	114,8	40	89,45	40	64,54
45	116,2	45	89,79	45	60,32
50	78,51	50	89,19	50	55,93
55	68,56	55	86,14	55	51,05
60	59,59	60	80,17	60	45,61
65	51,64	65	71,48	65	40,23
70	41,9	70	61,26	70	34,78
75	33,52	75	51,22	75	29,63
80	27,04	80	41,72	80	24,92
85	22,27	85	33,3	85	20,66
90	18,32	90	26,16	90	16,88
95	14,91	95	20,16	95	13,58
100	12,05	100	15,28	100	10,58
		Frequência= 63 Hz			
25	90,76	25	68	25	64,76
30	95,06	30	70,99	30	66,72

35	96,38	35	71,39	35	62,22
40	96,23	40	70,23	40	57,76
45	96,68	45	71,43	45	54,48
50	71,43	50	71,12	50	49,86
55	58,36	55	69,62	55	45,07
60	51,04	60	65,93	60	40,84
65	43,56	65	60,2	65	35,94
70	36,79	70	53,42	70	31,43
75	30,8	75	45,93	75	27,11
80	25,51	80	38,13	80	22,99
85	21,31	85	30,61	85	19,21
90	17,65	90	24,57	90	15,79
95	14,37	95	18,99	95	12,73
100	11,49	100	14,41	100	9,856
		Frequência= 100 Hz			
25	271,7	25	206,5	25	128,4
30	253,3	30	211,2	30	122,2
35	234,6	35	194,3	35	106,9
40	216,7	40	177,9	40	96,17
45	195,6	45	163,3	45	87
50	117,8	50	149,2	50	77,42
55	92,54	55	134,2	55	67,74
60	76,12	60	118,7	60	59,7
65	61,91	65	101,8	65	52,74
70	51,2	70	85,79	70	45,68
75	42,88	75	70,84	75	38,72
80	37,23	80	57,23	80	32,49
85	33,47	85	45,74	85	27,62
90	26,18	90	36,84	90	23,65
95	20,61	95	27,98	95	18,79
100	16,51	100	20,44	100	14,5

ANEXO J: VALORES DE TAN Δ 1 A 100 HZ

Tabela 14: Tan δ PE-C1-25, C1-50 e C1-70 de 1 a 100Hz

	PE-C1-25	Frequência= 1 Hz	PE-C1-50		PE-C1-70
Temperatura (ºC)	Tan δ	Temperatura (ºC)	Tan δ	Temperatura (ºC)	Tan δ
25	0,1036	25	0,106	25	0,1169
30	0,1194	30	0,1154	30	0,1269
35	0,1386	35	0,1331	35	0,1451
40	0,1634	40	0,1532	40	0,1591
45	0,1838	45	0,1747	45	0,1698
50	0,2042	50	0,192	50	0,1825
55	0,2188	55	0,2033	55	0,1888
60	0,2232	60	0,2119	60	0,1937
65	0,2209	65	0,2146	65	0,1957
70	0,2246	70	0,2154	70	0,2022
75	0,223	75	0,2196	75	0,2081
80	0,2267	80	0,2186	80	0,2146
85	0,2312	85	0,2236	85	0,2242
90	0,2362	90	0,2319	90	0,2329
95	0,2393	95	0,2423	95	0,2416
100	0,2436	100	0,248	100	0,2462
		Frequência= 1,6 Hz			
25	0,0954	25	0,09616	25	0,1093
30	0,1097	30	0,1057	30	0,1186
35	0,129	35	0,1224	35	0,1347
40	0,1513	40	0,1433	40	0,1495
45	0,1746	45	0,1654	45	0,1631
50	0,1961	50	0,1852	50	0,1738
55	0,2112	55	0,198	55	0,1809
60	0,2208	60	0,2072	60	0,1867
65	0,2245	65	0,2113	65	0,1911
70	0,2256	70	0,212	70	0,1961
75	0,2258	75	0,2136	75	0,2023
80	0,2265	80	0,2154	80	0,2089
85	0,2283	85	0,2199	85	0,2181
90	0,2312	90	0,2259	90	0,2271
95	0,2342	95	0,2335	95	0,2355
100	0,2368	100	0,2418	100	0,2432
		Frequência= 2,5 Hz			
25	0,08777	25	0,09052	25	0,1015
30	0,1016	30	0,09768	30	0,1103
35	0,1179	35	0,1129	35	0,1264
40	0,1412	40	0,133	40	0,1419
45	0,1651	45	0,1567	45	0,1561
50	0,1863	50	0,1759	50	0,1675
55	0,2053	55	0,1921	55	0,1765
60	0,217	60	0,2024	60	0,1827
65	0,2234	65	0,2079	65	0,1867
70	0,226	70	0,2093	70	0,1916
75	0,2263	75	0,2112	75	0,1966
80	0,2267	80	0,2117	80	0,2025
85	0,2274	85	0,2152	85	0,2109

90	0,2292	90	0,2198	90	0,2193
95	0,231	95	0,2261	95	0,2274
100	0,2327	100	0,2335	100	0,236
		Frequência= 3 Hz			
25	0,08504	25	0,08797	25	0,09857
30	0,09826	30	0,09373	30	0,1076
35	0,1144	35	0,1085	35	0,1222
40	0,1361	40	0,1292	40	0,1383
45	0,1615	45	0,1532	45	0,1522
50	0,183	50	0,1722	50	0,1652
55	0,2021	55	0,1892	55	0,1739
60	0,2138	60	0,2012	60	0,1809
65	0,2213	65	0,2046	65	0,186
70	0,2263	70	0,209	70	0,1905
75	0,2275	75	0,2091	75	0,1949
80	0,2266	80	0,2106	80	0,1997
85	0,227	85	0,2121	85	0,2064
90	0,2282	90	0,2171	90	0,2142
95	0,2298	95	0,2227	95	0,2233
100	0,2311	100	0,2294	100	0,2311
		Frequência= 6,3 Hz			
25	0,07203	25	0,07538	25	0,08787
30	0,08275	30	0,07997	30	0,09514
35	0,0974	35	0,09398	35	0,109
40	0,1184	40	0,1126	40	0,1242
45	0,1413	45	0,1347	45	0,1392
50	0,1634	50	0,1566	50	0,152
55	0,1858	55	0,1754	55	0,1622
60	0,2033	60	0,1885	60	0,1696
65	0,2155	65	0,1964	65	0,1753
70	0,2225	70	0,201	70	0,1798
75	0,2258	75	0,2026	75	0,1844
80	0,2267	80	0,2038	80	0,1896
85	0,2266	85	0,2054	85	0,1962
90	0,2267	90	0,2081	90	0,203
95	0,2267	95	0,2117	95	0,2103
100	0,226	100	0,2159	100	0,2172
		Frequência= 10 Hz			
25	0,0667	25	0,07188	25	0,08319
30	0,07576	30	0,07352	30	0,08814
35	0,0889	35	0,08556	35	0,1017
40	0,1072	40	0,1028	40	0,1158
45	0,1293	45	0,1225	45	0,1299
50	0,1499	50	0,1454	50	0,1436
55	0,1735	55	0,1653	55	0,1547
60	0,1933	60	0,18	60	0,1628
65	0,2086	65	0,19	65	0,1692
70	0,2185	70	0,1958	70	0,1741
75	0,224	75	0,1985	75	0,1788
80	0,2262	80	0,1999	80	0,1835
85	0,2266	85	0,2011	85	0,1893
90	0,2266	90	0,2029	90	0,1954
95	0,2265	95	0,2051	95	0,2022
100	0,2251	100	0,2079	100	0,2078

		Frequência= 15,8 Hz			
25	0,06164	25	0,06659	25	0,07894
30	0,06839	30	0,06709	30	0,08284
35	0,0805	35	0,07731	35	0,09484
40	0,09601	40	0,09328	40	0,1073
45	0,1177	45	0,1123	45	0,1215
50	0,1368	50	0,134	50	0,1352
55	0,161	55	0,1544	55	0,1467
60	0,1824	60	0,1706	60	0,1558
65	0,2003	65	0,1823	65	0,1629
70	0,213	70	0,19	70	0,1684
75	0,2213	75	0,194	75	0,1729
80	0,2251	80	0,1956	80	0,1775
85	0,2265	85	0,1962	85	0,1828
90	0,229	90	0,1972	90	0,1885
95	0,2351	95	0,1986	95	0,1938
100	0,2333	100	0,2005	100	0,1994
		Frequência= 25 Hz			
25	0,05803	25	0,06362	25	0,0753
30	0,06323	30	0,06377	30	0,078
35	0,07169	35	0,0699	35	0,08755
40	0,0844	40	0,08255	40	0,09861
45	0,1059	45	0,1013	45	0,1129
50	0,1233	50	0,1221	50	0,1263
55	0,1475	55	0,1425	55	0,138
60	0,1702	60	0,1598	60	0,1479
65	0,1908	65	0,1733	65	0,156
70	0,2085	70	0,1829	70	0,1622
75	0,2274	75	0,1886	75	0,1672
80	0,2284	80	0,191	80	0,1719
85	0,2253	85	0,1918	85	0,1774
90	0,2232	90	0,1924	90	0,184
95	0,2209	95	0,1935	95	0,1869
100	0,2175	100	0,1934	100	0,1901
		Frequência= 39,8 Hz			
25	0,05931	25	0,06781	25	0,07338
30	0,06199	30	0,0717	30	0,07506
35	0,0672	35	0,07011	35	0,0824
40	0,0782	40	0,07712	40	0,09168
45	0,09425	45	0,09223	45	0,1041
50	0,1101	50	0,1099	50	0,1169
55	0,1336	55	0,1295	55	0,1289
60	0,1581	60	0,1476	60	0,1393
65	0,1865	65	0,1624	65	0,1485
70	0,1987	70	0,174	70	0,1559
75	0,2077	75	0,1818	75	0,1617
80	0,2156	80	0,1857	80	0,166
85	0,2196	85	0,1869	85	0,1702
90	0,2206	90	0,1871	90	0,1748
95	0,2186	95	0,1869	95	0,1792
100	0,2159	100	0,1874	100	0,183
		Frequência= 63 Hz			
25	0,05575	25	0,05857	25	0,06811
30	0,06101	30	0,05866	30	0,07585

35	0,06603	35	0,06328	35	0,08201
40	0,07438	40	0,06913	40	0,08885
45	0,08628	45	0,08145	45	0,09932
50	0,1086	50	0,09589	50	0,1088
55	0,1199	55	0,113	55	0,118
60	0,139	60	0,1292	60	0,1284
65	0,1587	65	0,1435	65	0,1353
70	0,1759	70	0,157	70	0,1425
75	0,19	75	0,1666	75	0,1488
80	0,2006	80	0,172	80	0,153
85	0,2062	85	0,1731	85	0,1572
90	0,2082	90	0,1751	90	0,1614
95	0,2066	95	0,1742	95	0,1648
100	0,2019	100	0,1731	100	0,167
		Frequência= 100 Hz			
25	0,08976	25	0,09697	25	0,0949
30	0,09026	30	0,09367	30	0,09678
35	0,09376	35	0,0964	35	0,1014
40	0,1025	40	0,1036	40	0,1082
45	0,1131	45	0,1158	45	0,1184
50	0,124	50	0,1308	50	0,1293
55	0,1427	55	0,1483	55	0,139
60	0,1633	60	0,1651	60	0,15
65	0,1848	65	0,1785	65	0,1614
70	0,2069	70	0,1916	70	0,1709
75	0,2298	75	0,2011	75	0,1776
80	0,26	80	0,2074	80	0,1832
85	0,2872	85	0,2123	85	0,1938
90	0,2655	90	0,2203	90	0,2082
95	0,2531	95	0,215	95	0,2085
100	0,2483	100	0,2067	100	0,2111

ANEXO K: COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO

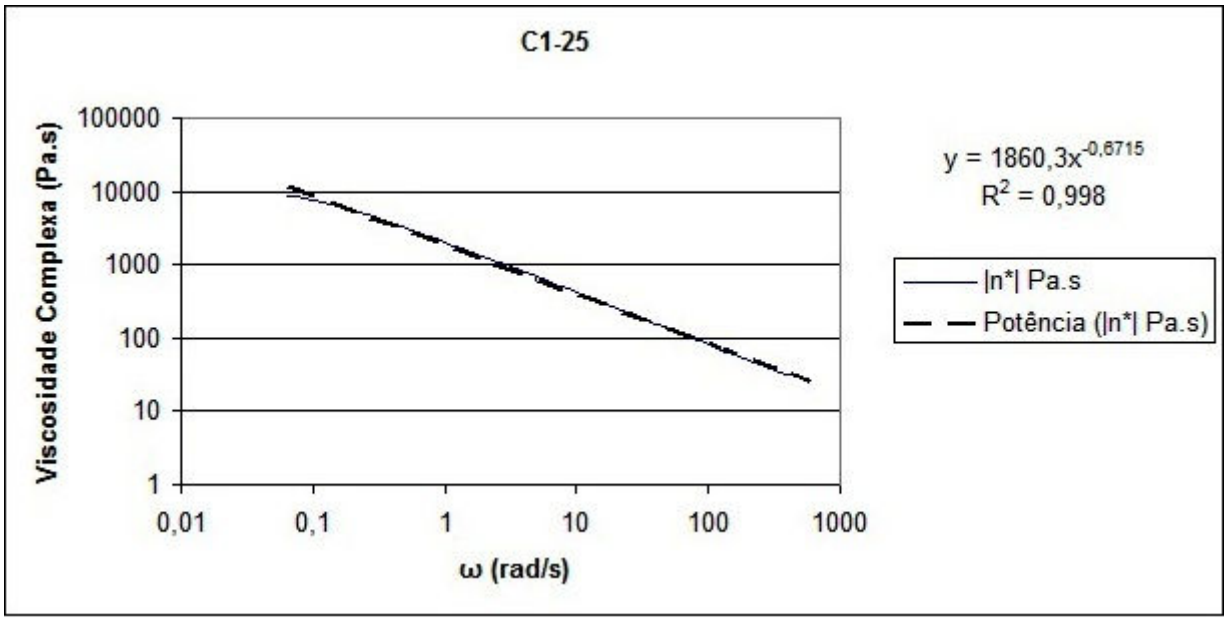

Figura 162: Variação da viscosidade complexa em função da frequência angular para PE-C1-25

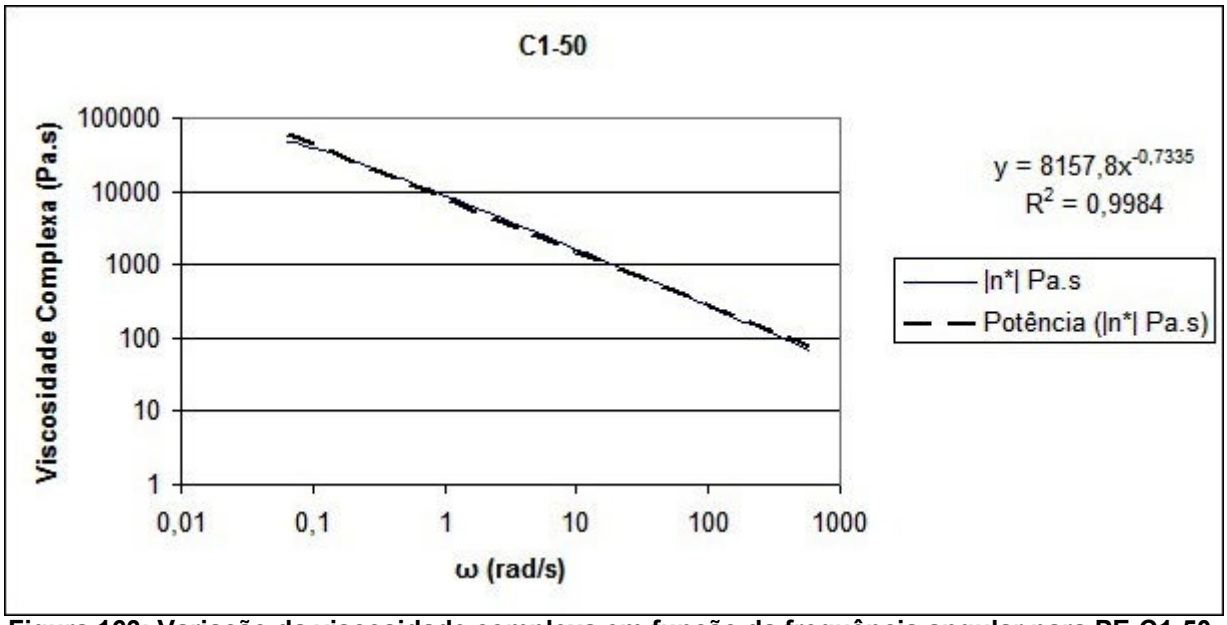

Figura 163: Variação da viscosidade complexa em função da frequência angular para PE-C1-50

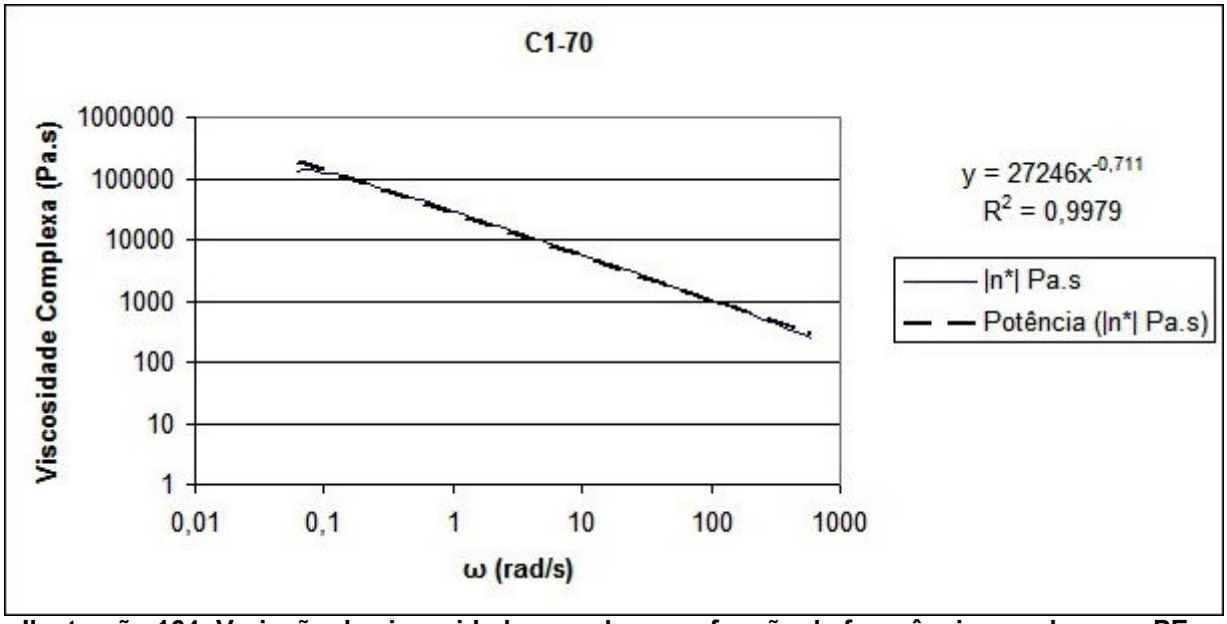

Ilustração 164: Variação da viscosidade complexa em função da frequência angular para PE-C1-70

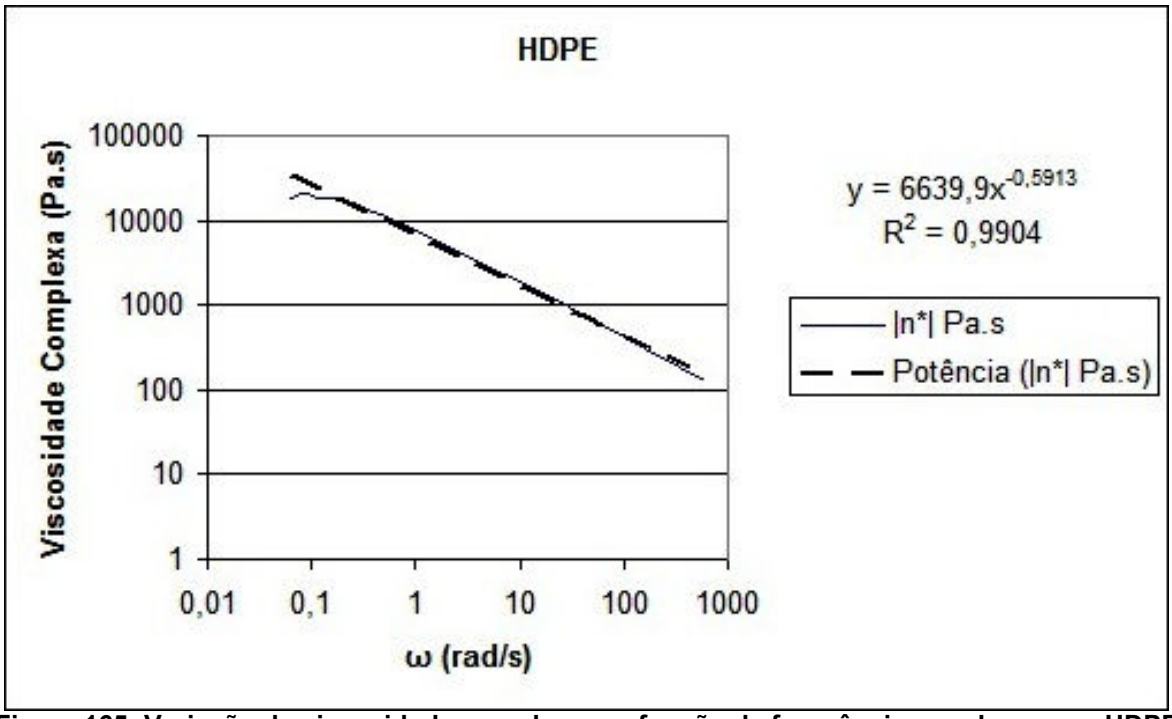

Figura 165: Variação da viscosidade complexa em função da frequência angular para o HDPE