

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PPGQB

Gilvan Epifânio Silva Lima

**AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DE NOVOS COMPLEXOS À BASE DE
Co(II), Mn(II) E Fe(II) PARA POLIMERIZAÇÃO OXIDATIVA**

Maceió
2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PPGQB
GRUPO DE CATALISE E REATIVIDADE QUÍMICA - GCAR

Gilvan Epifânio Silva Lima

**AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DE NOVOS COMPLEXOS À BASE DE
CO(II), MN(II) E FE(II) PARA POLIMERIZAÇÃO OXIDATIVA**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, para a obtenção do Título de Doutor em Química.

Orientadora: Prof^a. Dra. Simoni M. Plentz Meneghetti

Coorientador: Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti

Maceió
2013

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecária Responsável: Fabiana Camargo dos Santos

L732a Lima, Gilvan Epifânio Silva.
Avaliação da atividade catalítica de novos complexos à base de Co (II), Mn (II) e Fe (II) para polimerização oxidativa / Gilvan Epifânio Silva Lima. – 2013.
131 f. : il.

Orientadora: Simoni M. Plentz Meneghetti.
Coorientador: Mario Roberto Meneghetti.
Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2013.

Bibliografia: f. 92-99.
Apêndices: f. 100-131.

1. Complexos metálicos. 2. Resinas alquídicas. 3. Polimerização oxidativa. 4. Infravermelho – Espectroscopia. 5. Ligantes nitrogenados .
I. Título.

CDU: 544.47:66.095.26



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA

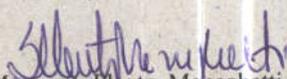


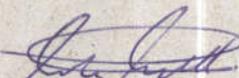
BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1144
Email: ppgqb.ufal@gmail.com

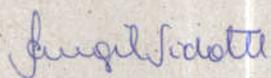
FOLHA DE APROVAÇÃO

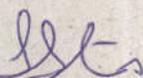
Membros da Comissão Julgadora da Defesa de Tese do Doutorando GILVAN EPIFÂNIO SILVA LIMA, intitulada: "Avaliação da Atividade Catalítica de Novos Complexos à base de Co(II), Mn(II) e Fe(II) para Polimerização Oxidativa", apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas em 05 de julho de 2013, às 14:00, na Sala de Reuniões do IQB/UFAL.

COMISSÃO JULGADORA

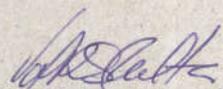

Prof.^a Dr.^a Simoni Margareti Plentz Meneghetti - Orientadora
Orientadora - PPGQB/IQB/UFAL


Prof. Dr. Mário Roberto Meneghetti -
Coorientador PPGQB/UFAL


Prof.^a Dr.^a Izabel Cristina Riegel Vidotti
Departamento de Química / UFPR


Prof.^a Dr.^a Iêda Maria Garcia dos Santos
Departamento de Química/UFPB


Prof. Dr. Josealdo Tonholo
PPGQB/IQB/UFAL


Prof.^a Dr.^a Valéria Rodrigues dos Santos Malta
PPGQB/IQB/UFAL

Dedico este trabalho a todos que confiaram
em mim e principalmente à minha Família

AGRADECIMENTOS

Agradeço antes de tudo a Deus, por tudo.

A minha família que sempre esteve do meu lado, nas alegrias e nas dificuldades impostas pela vida, me aconselhando e ajudando nas horas que precisei.

A minha orientadora Prof^ª. Dra. Simoni M. Plentz Meneghetti, pela paciência, pelos ensinamentos nesses anos de doutorado, por me orientar neste trabalho e me mostrar que devemos ser humildes, reconhecendo os erros e procurando corrigí-los da melhor forma possível.

Ao Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti, pelos ensinamentos mostrados nas reuniões para discutir sobre o trabalho e pela paciência.

A todos os professores do Instituto de Química e Biotecnologia e ao Programa Pós-Graduação em Química e Biotecnologia que de alguma forma contribuíram para o meu aprendizado.

A todos os meus colegas de sala de aula, e aos meus companheiros da Pesquisa Química do Laboratório, Roberta Dantas, Roberta Alencar, Jhosianna, Monique Gabriela, Daniela Costa, Daniela Padilha, Soraya, Luis Carlos, Nereu, Yariadner, Zaira, Everton, Jailma, pelos incentivos, questionamentos, momentos de alegria e, acima de tudo, pela amizade e atenção demonstradas.

E um muito obrigado aos meus amigos Nilda, Humberto e Renata que sempre estiveram ao meu lado nos momentos alegres e tristes, e por terem me ajudado de alguma forma a desenvolver este trabalho e pelos conselhos. Hoje só posso escrever MUITO OBRIGADO!!!

Agradeço de forma especial ao Laboratório da Eletroquímica pela realização de análises na região do UV-vis.

Resumo

O objetivo principal desse estudo é o desenvolvimento de novos catalisadores para a polimerização oxidativa, que possam futuramente, ser aplicados na indústria de revestimentos, afim de acelerar o processo de polimerização oxidativa de óleos vegetais, sem comprometer a qualidade final do material. Este estudo foi conduzido em duas etapas. Na primeira, os ligantes nitrogenados 2,2'-dipiridil, 4,4'-dimetil 2,2'-dipiridil, 6,6'-dimetil 2,2'-dipiridil; 1,10'-fenantrolina, 4-metil-1,10'-fenantrolina e 5,6-metil-1,10'-fenantrolina foram coordenados aos precursores metálicos, produzindo assim os novos catalisadores a base de cobalto, manganês e ferro. A estequiometria apropriada para obtenção dos complexos modificados foi determinada com sucesso, através da espectroscopia na região do ultra-violeta visível. Em uma segunda etapa, esses complexos foram empregados em reações de polimerização oxidativa do óleo de linhaça, a fim de avaliar sua atividade catalítica utilizando o acompanhamento da evolução da viscosidade e complementando com a espectroscopia no infravermelho médio. Os principais resultados desse trabalho são a obtenção de três famílias de complexos, a base de cobalto, manganês e ferro, modificados com ligantes nitrogenados. Na maioria dos casos, os sistemas catalíticos a base de manganês e ferro modificados, apresentaram eficiência superior àqueles de cobalto. No caso dos ligantes fenantrolínicos, a presença do ligante contendo duas metilas conduziu a melhores resultados, provavelmente devido a efeitos eletrônicos ou de compatibilidade entre catalisador-substrato. A estratégia de utilização de ligantes nitrogenados mostrou-se muito eficaz, no sentido de acelerar a reação de polimerização oxidativa.

Palavra-chave: Complexos metálicos. Cobalto. Manganês. Ferro. Resinas Aquídicas. Polimerização Oxidativa. Infravermelho.

Abstract

The main aim of this study was to develop new catalysts for the oxidative polymerization of vegetable oils, and may be applied in the coatings industry, in order to control the cure process oil resins, without compromising the final quality of the material. This study was conducted in two parts. At first, the nitrogen-based ligands 2,2'-bipyridyl, 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridyl, 6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridyl, 1,10-phenanthroline, 4-methyl-1,10-phenanthroline, 5,6-dimethyl-1,10-phenanthroline were coordinated to the metal center of the catalyst precursor, producing new complexes based on cobalt, manganese and iron. The right ratio of ligands attached at the metal center was determined by ultraviolet spectroscopy, and adopted during the oxidative polymerization reactions of linseed oil in order to evaluate catalytic properties by the evolution of the viscosity of the reaction medium. Additionally, infrared spectroscopy was used to verify the evolution of some chemical groups during the polymerization process. It was possible to observe that the manganese and iron catalytic systems, modified by the presence of the nitrogen-based ligands, were more efficient than those of based on cobalt. The addition of 5,6-dimethyl-1,10-phenanthroline in the reaction mixture led to better results in terms of increase of the viscosity rate, probably due to electronic effects, or due the compatibility of the catalyst-substrate. The adoption of nitrogen-based ligands in the reaction medium, in order to accelerate the oxidative polymerization process is very promising.

Keyword: Metal Complexes. Cobalt. Manganese. Iron. Aquídicas resins. Oxidative polymerization. Infrared.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura geral de uma resina alquídica, onde R corresponde à cadeia de ácido graxo correspondente.....	20
Figura 2 - Síntese de resina alquídica via alcoólise. a = reação de transesterificação; b = Reação de policondensação ou poliesterificação. R corresponde à cadeia de carbonos do ácido graxo.....	20
Figura 3 - Reação de resina alquídica via reação de acidólise.....	21
Figura 4 - Estrutura química de um óleo vegetal. a = R ₁ , R ₂ e R ₃ podem ser os carboxilatos originários dos ácidos graxos reagidos com o glicerol; b = estrutura do óleo de linhaça.....	23
Figura 5 - Processo oxidativo levando a película de tinta seca.....	25
Figura 6 - Reações de química que ocorre na etapa de oxidação.....	26
Figura 7 - Reações de formação de hidroperóxidos.....	27
Figura 8 - Reações de decomposição de hidroperóxidos.....	28
Figura 9 - Reações de formação da cadeia polimérica.....	29
Figura 10 - Reações dos radicais com as ligações duplas.....	29
Figura 11 - Estruturas das duas séries de ligantes piridínicos e fenantrolínicos utilizados no estudo.....	35
Figura 12 - Sistema reacional para reação de polimerização oxidativa do óleo de linhaça.....	41
Figura 13 - a) Sistema para determinação da viscosidade cinemática; b) sistema esquemático do viscosímetro.....	43
Figura 14 - Estruturas dos complexos precursores e ligantes orgânicos.....	44
Figura 15 - Espectro na região do UV-visível: a : para 2,2'-dipiridina; b : para 2-etil hexanoato de Co (II).....	46
Figura 16 - a = espectros na região do UV-visível para o 2-etil hexanoato de Co (II) (1) com diferentes quantidades de ligante A , complexo (1A); b = quantidade de ligante A absorção a 360nm.....	47
Figura 17 - Reações de complexação do carboxilatos de Co (II) com os ligantes 2,2'-dipiridil e 1,10-fenantrolina.....	49
Figura 18 - Espectro na região do infravermelho: a = 2-etil hexanoato de Co (II) (1) e b = 2,2'-dipiridil (A) e c = complexo 1A	51

Figura 19 - Resultados de viscosidade cinemática em função do tempo reacional, para a reação do óleo de linhaça na ausência e na presença de 0,6 mmol do catalisador 1	52
Figura 20 - Gráfico ln da viscosidade em função do tempo reacional para a reação do óleo de linhaça com 0,6 mmol do catalisador 1	53
Figura 21 - 1: Espectro na região do infravermelho do óleo de linhaça polimerizado com atribuições das principais bandas de absorção em (a), (b), (c) e (d). 2: Espectro na região do infravermelho do óleo de linhaça puro.....	56
Figura 22 - Espectro no infravermelho obtido para acompanhamento da reação. A absorbância da banda (a) a $\sim 3472\text{ cm}^{-1}$ e da banda (b) a $\sim 3011\text{ cm}^{-1}$	57
Figura 23 - Espectro no infravermelho obtido para acompanhamento da reação. As absorbâncias das bandas (c) e (d), respectivamente a $\sim 973\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 988\text{ cm}^{-1}$	57
Figura 24 - Resultados de viscosidade cinemática em função do tempo reacional, para a reação do óleo de linhaça com os precursores 1, 2 e 3 (0,6 mmol do catalisador, 80°C).....	58
Figura 25 - Espectro na região do infravermelho médio para o experimento conduzido com 2-etil hexanoato de Co (1) nos tempos de reação: a) 0 hora; b) 9 horas e c) 18 horas. As bandas de absorção assinaladas correspondem a (a) $\sim 3472\text{ cm}^{-1}$ e (b) $\sim 3011\text{ cm}^{-1}$	59
Figura 26 - Absorbância da banda em 3472 cm^{-1} em função do tempo de reação para os experimentos 2-etil hexanoato de Co(II) (1), 2-etil hexanoato de Mn(II) (2), 2-etil hexanoato de Fe(II) (3) e sem catalisador, onde a = etapa de oxidação e b = etapa de polimerização.....	61
Figura 27 - Espectro na região do infravermelho médio para o experimento conduzido com 2-etil hexanoato de Co (II) nos tempos de reação: a) 0 hora; b) 9 horas e c) 18 horas. As bandas de absorção assinaladas correspondem a (c) $\sim 988\text{ cm}^{-1}$ e (d) $\sim 973\text{ cm}^{-1}$	62

Figura 28 - Gráficos para os experimentos 2-etil hexanoato de Co (II) (1), 2-etil hexanoato de Mn (2), 2-etil hexanoato de Fe (II) (3) e sem catalisador.....	63
Figura 29 - Resultados de viscosidade cinemática em função do tempo reacional, com os complexos 1, 1A, 1B e 1C (0,6 mmol do catalisador, 80°C).....	66
Figura 30 - Resultados de viscosidade cinemática em função do tempo reacional, para a reação com os complexos 2, 2A, 2B e 2C (0,6 mmol do catalisador, 80°C).....	69
Figura 31 - Resultados de viscosidade cinemática em função do tempo reacional, para a reação com os complexos 3, 3A, 3B e 3C (0,6 mmol do catalisador, 80°C).....	73
Figura 32 - Reações de complexação do carboxilatos de Co (II) com o ligante 2,2'-dipiridil.....	77
Figura 33 – Estrutura molecular de $[Mn_2^{II}Mn_2^{III}O_2(2\text{-etil-hexanoato})_6(bpy)_2]$, determinada por cristalografia de raios-X.....	78
Figura 34 - Resultados de viscosidade cinemática em função do tempo reacional, para a reação com os complexos 1, 1D, 1E (0,6 mmol do catalisador, 80°C).....	80
Figura 35 - Resultados de viscosidade cinemática em função do tempo reacional, para a reação com os complexos 2, 2D, 2E e 2F (0,6 mmol do catalisador, 80°C).....	83
Figura 36 - Resultados de viscosidade cinemática em função do tempo reacional, para a reação com os complexos 3, 3D, 3E e 3F (0,6 mmol do catalisador, 80°C).....	86

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Reações genéricas de oxidação e redução do metal.....	31
Equação 2 - Redução do Pb^{4+}/Pb^{2+}	31
Equação 3 - Redução do Cr^{3+}/Cr^{4+}	31
Equação 4 - Reações de oxidação e redução do cobalto.....	32
Equação 5 - Reação do Co com o substrato insaturado.....	32
Equação 6 - Reação com Oxigênio Molecular.....	32
Equação 7 - Calculo da Viscosidade Cinemática.....	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de óleo, teor, classificação e as propriedades das resinas.....	21
Tabela 2 - Classificação de alguns óleos, quanto a sua reatividade.....	22
Tabela 3 - Carboxilatos, sua fórmula mínima, número de insaturações, estrutura e composição do óleo de linhaça.....	24
Tabela 4 - Materiais utilizados neste trabalho com os respectivos fornecedores e porcentagem em pureza.....	37
Tabela 5 - Principais especificações técnicas do secante Liosec HC Cobalto 6%.....	38
Tabela 6 - Principais especificações técnicas do secante Liosec HC Manganês 6%.....	39
Tabela 7 - Principais especificações técnicas do secante Liosec HC Ferro 6%.....	39
Tabela 8 - Estequiometria de formação dos complexos em estudo e máximos de absorção observados nos espectros obtidos na região do UV-vis.....	48
Tabela 9 - Bandas de absorção na região do infravermelho médio, relativas aos estiramentos C=O dos carboxilatos.....	50
Tabela 10 - Constantes aparentes de velocidade, relativas aos resultados de logaritmo natural da viscosidade em função do tempo (h), obtidas para as etapas de oxidação e polimerização para os experimentos envolvendo os complexos 1, 2 e 3	59
Tabela 11 - Constantes parentes de velocidade, relativas à formação de hidroperóxidos no meio reacional, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os precursores (1), (2) e (3)	60
Tabela 12 - Constantes aparentes de velocidade, relativas ao consumo das ligações duplas carbono-carbono <i>cis</i> , obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os precursores (1), (2) e (3)	64
Tabela 13 - Constantes parentes de velocidade, relativas à formação das ligações duplas carbono-carbono <i>trans</i> e conjugadas <i>trans, trans</i> , obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os precursores (1), (2) e (3)	65
Tabela 14 - Constantes aparentes de velocidade, relativas aos resultados de logaritmo natural da viscosidade em função do tempo (h), obtidas para as etapas de oxidação e polimerização para os experimentos envolvendo os complexos 1, 1A, 1B e 1C	66
Tabela 15 - Constantes aparentes de velocidade, relativas à formação de hidroperóxidos no meio reacional, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os experimentos 1 e 1A	67

Tabela 16 - Constantes aparentes de velocidade, relativas ao consumo das ligações duplas carbono-carbono <i>cis</i> , obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os 1 e 1A	68
Tabela 17 - Constantes parentes de velocidade, relativas à formação das ligações duplas carbono-carbono <i>trans</i> e conjugadas <i>trans, trans</i> , obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os 1 e 1A	68
Tabela 18 - Constantes aparentes de velocidade, relativas aos resultados de logaritmo natural da viscosidade em função do tempo (h), obtidas para as etapas de oxidação e polimerização para os experimentos envolvendo os complexos 2, 2A e 2C	69
Tabela 19 - Constantes aparentes de velocidade, relativas à formação de hidroperóxidos no meio reacional, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os experimentos 2, 2A e 2C	69
Tabela 20 - Constantes aparentes de velocidade, relativas ao consumo das ligações duplas carbono-carbono <i>cis</i> , obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os 2, 2A e 2C	71
Tabela 21 - Constantes parentes de velocidade, relativas à formação das ligações duplas carbono-carbono <i>trans</i> e conjugadas <i>trans, trans</i> , obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os 2, 2A e 2C	72
Tabela 22 - Constantes aparentes de velocidade, relativas aos resultados de logaritmo natural da viscosidade em função do tempo (h), obtidas para as etapas de oxidação e polimerização para os experimentos envolvendo os complexos 3, 3A, 3B e 3C	73
Tabela 23 - Constantes aparentes de velocidade, relativas à formação de hidroperóxidos no meio reacional, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os experimentos 3, 3B, e 3C	74
Tabela 24 - Constantes aparentes de velocidade, relativas ao consumo das ligações duplas carbono-carbono <i>cis</i> , obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os 3, 3B e 3C	75
Tabela 25 - Constantes parentes de velocidade, relativas à formação das ligações duplas carbono-carbono <i>trans</i> e conjugadas <i>trans, trans</i> , obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os precursores 3, 3B e 3C	75
Tabela 26 - Constantes aparentes de velocidade, relativas aos resultados de logaritmo natural da viscosidade em função do tempo (h), obtidas para as etapas de oxidação e polimerização para os experimentos envolvendo os complexos 1, 1A, 1B, 1C, 2, 2A, 2C, 3, 3A, 3B e 3C	76
Tabela 27 - Constantes aparentes de velocidade, relativas aos resultados de logaritmo natural da viscosidade em função do tempo (h), obtidas para as etapas de oxidação e polimerização para os experimentos envolvendo os complexos 1, 1D, 1E	80

Tabela 28 - Constantes aparentes de velocidade, relativas à formação de hidroperóxidos no meio reacional, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os experimentos 1, 1D, 1E	81
Tabela 29 - Constantes aparentes de velocidade, relativas à formação de hidroperóxidos no meio reacional, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os experimentos 1, 1D, 1E	82
Tabela 30 - Constantes parentes de velocidade, relativas à formação das ligações duplas carbono-carbono <i>trans</i> e conjugadas <i>trans, trans</i> , obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os precursores 1, 1D e 1E	82
Tabela 31 - Constantes aparentes de velocidade, relativas aos resultados de logaritmo natural da viscosidade em função do tempo (h), obtidas para as etapas de oxidação e polimerização para os experimentos envolvendo os complexos 2, 2D, 2E e 2F	83
Tabela 32 - Constantes aparentes de velocidade, relativas à formação de hidroperóxidos no meio reacional, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os experimentos 2, 2D, 2E e 2F	84
Tabela 34 - Constantes aparentes de velocidade, relativas ao consumo das ligações duplas carbono-carbono <i>cis</i> , obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os 2, 2D, 2E, 2F	85
Tabela 35 - Constantes parentes de velocidade, relativas à formação das ligações duplas carbono-carbono <i>trans</i> e conjugadas <i>trans, trans</i> , obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os precursores 2, 2D, 2E e 2E	85
Tabela 36 - Constantes aparentes de velocidade, relativas aos resultados de logaritmo natural da viscosidade em função do tempo (h), obtidas para as etapas de oxidação e polimerização para os experimentos envolvendo os complexos 3, 3D, 3E e 3F	86
Tabela 37 - Constantes aparentes de velocidade, relativas à formação de hidroperóxidos no meio reacional, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os experimentos 3	87
Tabela 38 - Constantes aparentes de velocidade, relativas ao consumo das ligações duplas carbono-carbono <i>cis</i> , obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os 3, 3D e 3E	87
Tabela 39 - Constantes parentes de velocidade, relativas à formação das ligações duplas carbono-carbono <i>trans</i> e conjugadas <i>trans, trans</i> , obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os precursores 3, 3D e 3E	88
Tabela 40 - Constantes aparentes de velocidade, relativas aos resultados de logaritmo natural da viscosidade em função do tempo (h), obtidas para as etapas de oxidação e polimerização para os experimentos envolvendo os complexos 1, 1D, 1E, 2, 2D, 2E, 2F, 3, 3D, 3E e 3F	89

LISTA DE ABREVIATURAS

ASTM – American Society for Testing and Materials

FTIR – Fourier Transform InfraRed ou Infravermelho por Transformada de Fourier

THF – Tetrahidrofurano

UV-Visível – ultravioleta visível

1A - 2,2'-dipiridina (**A**) ao 2-etil hexanoato de cobalto (II) (**1**)

1B - 4,4'-dimetil-2,2'-dipiridina (**B**) ao 2-etil hexanoato de cobalto (II) (**1**)

1C - 6,6'-dimetil-2,2'-dipiridina (**C**) ao 2-etil hexanoato de cobalto (II) (**1**)

1D - 1,10'-fenantrolina (**D**) ao 2-etil hexanoato de cobalto (II) (**1**)

1E - 4-metil-1,10'-fenantrolina (**E**) ao 2-etil hexanoato de cobalto (II) (**1**)

1F - 5,6-dimetil-1,10'-fenantrolina (**F**) ao 2-etil hexanoato de cobalto (II) (**1**)

2A - 2,2'-dipiridina (**A**) ao 2-etil hexanoato de manganês (II) (**2**)

2B - 4,4'-dimetil-2,2'-dipiridina (**B**) ao 2-etil hexanoato de manganês (II) (**2**)

2C - 6,6'-dimetil-2,2'-dipiridina (**B**) ao 2-etil hexanoato de manganês (II) (**2**)

2D - 1,10'-fenantrolina (**D**) ao 2-etil hexanoato de manganês (II) (**2**)

2E - 4-metil-1,10'-fenantrolina (**E**) ao 2-etil hexanoato de manganês (II) (**2**)

2F - 5,6-dimetil-1,10'-fenantrolina (**F**) ao 2-etil hexanoato de manganês (II) (**2**)

3A - 2,2'-dipiridina (**A**) ao 2-etil hexanoato de ferro (II) (**3**)

3B - 4,4'-dimetil-2,2'-dipiridina (**B**) ao 2-etil hexanoato de ferro (II) (**3**)

3C - 6,6'-dimetil-2,2'-dipiridina (**C**) ao 2-etil hexanoato de ferro (II) (**3**)

3D - 1,10'-fenantrolina (**D**) ao 2-etil hexanoato de ferro (II) (**3**)

3E - 4-metil-1,10'-fenantrolina (**E**) ao 2-etil hexanoato de ferro (II) (**3**)

3F - 5,6-dimetil-1,10'-fenantrolina (**F**) ao 2-etil hexanoato de cobalto (II) (**3**)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	Tintas e as resinas alquídicas	19
1.2	A composição e estrutura de óleo de linhaça	23
1.3	Mecanismo de reação de polimerização oxidativa (Secagem ou Cura)	25
1.3.1	Processo de oxidação.....	26
1.3.2	Etapa de polimerização.....	28
1.4	Catalisadores para a polimerização oxidativa (secantes)	29
1.5	Mecanismo de ação dos secantes	30
1.5.1	Reação com o substrato.....	32
1.5.2	Reação com o oxigênio molecular.....	32
1.6	Uso de complexos de cobalto, manganês e ferro na polimerização ..	33
2	OBJETIVOS	36
3	PARTE EXPERIMENTAL	37
3.1	Reagentes, solventes, gases e vidrarias	37
3.2	Catalisadores metálicos e ligantes nitrogenados	38
3.2.1	Seleção de catalisadores.....	38
3.3	Preparação e caracterizações dos complexos metálicos por espectroscopia na região do UV visível	40
3.4	Formação de novos complexos metálicos	40
3.5	Estudo dos complexos metálicos nas reações de polimerização Oxidativa	41
3.6	Metodologia usada no estudo cinético	42
3.6.1	Viscosidade cinemática.....	43
3.6.2	Espectroscopia na região do infravermelho.....	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1	Considerações iniciais	44
4.3	Síntese de novos complexos metálicos	45
4.3.1	Coordenação dos ligantes da família das dipiridinas ao precursor de cobalto (II) (1).....	45
4.4	Resultados das reações de polimerização oxidativa aplicando os novos complexos e precursores metálicos	52

4.4.1	Considerações iniciais sobre a caracterização empregando Viscosidade cinemática.....	52
4.4.2	Considerações iniciais sobre a caracterização empregando a espectroscopia no infravermelho médio.....	55
4.4.3	Reações de polimerização oxidativa na presença dos precursores Metálicos 1, 2 e 3	58
4.4.4	Modificação dos complexos com ligantes da família da dipirina: reações de polimerização na presença dos complexos 1, 1A, 1B e 1C	66
4.4.4.1	Acompanhamento por espectroscopia na região do infravermelho.....	67
4.4.5	Reações de polimerização na presença dos complexos 2, 2A e 2C	69
4.4.5.1	Acompanhamento da banda de absorção atribuída a hidroperóxidos por espectroscopia na região do infravermelho.....	70
4.4.6	Reações de polimerização oxidativa na presença dos complexos 3, 3A, 3B e 3C	72
4.4.6.1	Acompanhamento das bandas de absorção por espectroscopia na região do infravermelho.....	74
4.4.7	Comparativo entre as reações de polimerização oxidativa realizadas na presença dos complexos precursores e modificados com os ligantes da família da dipiridina: 1, 1A, 1B, 1C, 2, 2A, 2C, 3, 3A, 3B e 3C	76
4.4.8	Modificação dos Ccomplexos com ligantes da família da fenatrolina: reações de polimerização na presença dos complexos 1, 1D e 1E	79
4.4.8.1	Acompanhamento da banda de absorção atribuída a hidroperóxidos e das bandas de absorção atribuídas às ligações duplas cis, dupla trans e conjugadas trans,trans por espectroscopia na região do infravermelho.....	81
4.4.9	Comparativo das reações de polimerização oxidativa na presença dos novos complexos 2, 2D, 2E, 2F	83
4.4.9.1	Acompanhamento da banda de absorção atribuída a hidroperóxido e das bandas de absorção atribuídas às ligações duplas cis, dupla trans e conjugadas trans,trans por espectroscopia na região do infravermelho.....	84

4.4.10	Comparativo das reações de polimerização oxidativa na presença dos novos complexos 3 , 3D , 3E e 3F	86
4.4.10.1	Acompanhamento da banda de absorção atribuída a hidroperóxidos e das bandas de absorção atribuídas às ligações duplas cis, dupla trans e conjugadas trans,trans por espectroscopia na região do infravermelho.....	87
4.4.11	Comparativo entre as reações de polimerização oxidativa realizadas na presença dos complexos precursores e modificados com os ligantes da família da fenantrolina: 1 , 1D , 1E , 2 , 2D , 2E , 2F , 3 , 3D , 3E e 3F	88
5	CONCLUSÕES	90
6	PRODUÇÃO TÉCNICO-CIENTÍFICA	91
7	PERSPECTIVAS	91
	REFERÊNCIAS	92
	Apêndice A	98
	Apêndice B	107
	Apêndice C	125

1 INTRODUÇÃO

Atualmente os polímeros têm uma grande utilização e são aplicados nos mais diversos segmentos, desde esmaltes arquitetônicos, bem como na construção civil, indústria automotiva, produção de eletroeletrônicos e embalagens ¹, tintas para casas (interior e exterior), revestimentos de secagem ao ar e de secagem em estufa e esmaltes para maquinaria ².

O grande avanço ocorrido a partir do século XX no desenvolvimento tecnológico da área de tintas e afins, a qual constitui uma importante aplicação dos polímeros, levou a um maior interesse no estudo desta área. A diversidade de materiais poliméricos empregados neste segmento da indústria química é bastante ampla, devido à grande variedade de substratos que necessitam de pintura, estando entre os mais importantes as resinas alquídicas, poliésteres, epóxis, acrílicas e vinílicas.

O objetivo deste trabalho foi desenvolver novos catalisadores para aplicação em reações de polimerização oxidativa de substratos insaturados. O óleo de linhaça foi usado como modelo no lugar das resinas alquídicas, pois essas últimas formam um material sólido ao sofrerem o processo de polimerização oxidativa, o que dificulta o estudo em escala laboratorial.

Os catalisadores metálicos usados nas indústrias de tintas são complexos também chamados de secantes. Dentre esses, tem destaque os complexos a base de cobalto (II), porém há relatos na literatura que os mesmos possuem propriedades cancerígenas e teratogênicas ³⁻⁵. Por tal motivo, estudos visando o desenvolvimento de complexos que possam substituir os de cobalto são de máximo interesse tecnológico. Nesse trabalho serão apresentados os resultados obtidos com os complexos de ferro (II) e de manganês (II) em comparação àqueles obtidos com o emprego de cobalto (II).

Os complexos modificados, investigados neste trabalho, nunca foram estudados em sistemas semelhantes de reações de polimerização oxidativa, mostrando o ineditismo desses sistemas. Em função dos resultados obtidos neste trabalho, foi realizado um pedido de patente e publicação de artigo em revista.

1.1 Tintas e as resinas alquídicas

Tinta é uma mistura líquida, geralmente viscosa, constituída de um ou mais pigmentos dispersos em um aglomerante líquido (RESINA) que, ao sofrer um processo de cura, ou evaporação de solventes, quando estendida em película fina, forma um filme opaco e aderente ao substrato. Esse filme tem a finalidade de proteger e embelezar as superfícies ⁶.

O termo “resinas alquídicas” é aplicado a materiais poliméricos resinosos obtidos pela reação entre poliálcoois e poliácidos. O nome “alquídica” é originário da palavra ALKID, derivada dos termos “ALCOHOL” e “ACID”. Também pode ser definida como poliésteres modificados com ácidos graxos ou óleos vegetais.

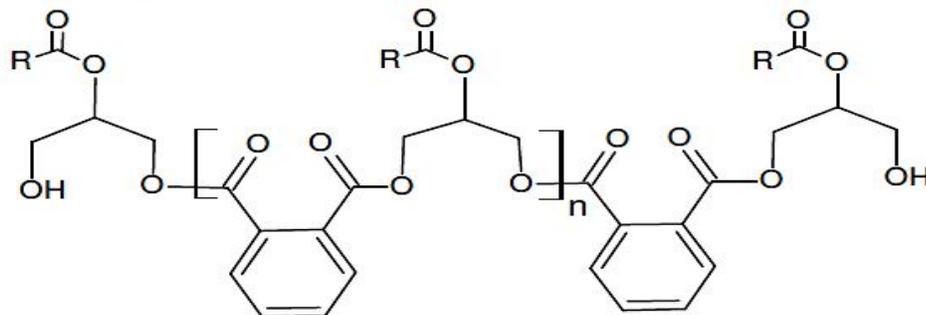
As resinas alquídicas, dentre os diversos tipos de resinas utilizadas na área de tintas, detém até os dias de hoje a maior parcela do mercado mundial para tintas não aquosas. São geralmente caracterizadas pelas excelentes propriedades de brilho, secagem, boa aderência sobre substratos, grande resistência a intempéries, riscos e abrasão e boa dureza e flexibilidade aliadas a baixo custo e excelente compatibilidade com outros tipos de resinas ⁷.

A primeira resina alquídica comercializada no mercado foi produzida pela *General Electric Company* com o nome “*Glypat*”. A partir destes trabalhos, as resinas alquídicas foram ganhando destaque principalmente por fatores econômicos e pela facilidade de aplicação ⁷.

Um dos primeiros exemplos de preparação de resina poliéster se baseia no ácido tartárico e glicerina, como foi relatado por Berzelius por volta de 1847, mas, o polímero resultante era frágil. Em 1901, Watson e Smith usaram o ácido ftálico em vez do ácido tartárico, mas a resina também não era flexível. Em 1914, Kienle usou ácidos graxos na preparação da resina poliéster e a resina resultante exibiu propriedades promissoras ⁸.

A Figura 1 apresenta a estrutura geral de uma resina alquídica. Estas resinas podem ser sintetizadas via processo envolvendo diretamente os ácidos graxos ou por acidólise e alcoólise ⁹⁻¹¹.

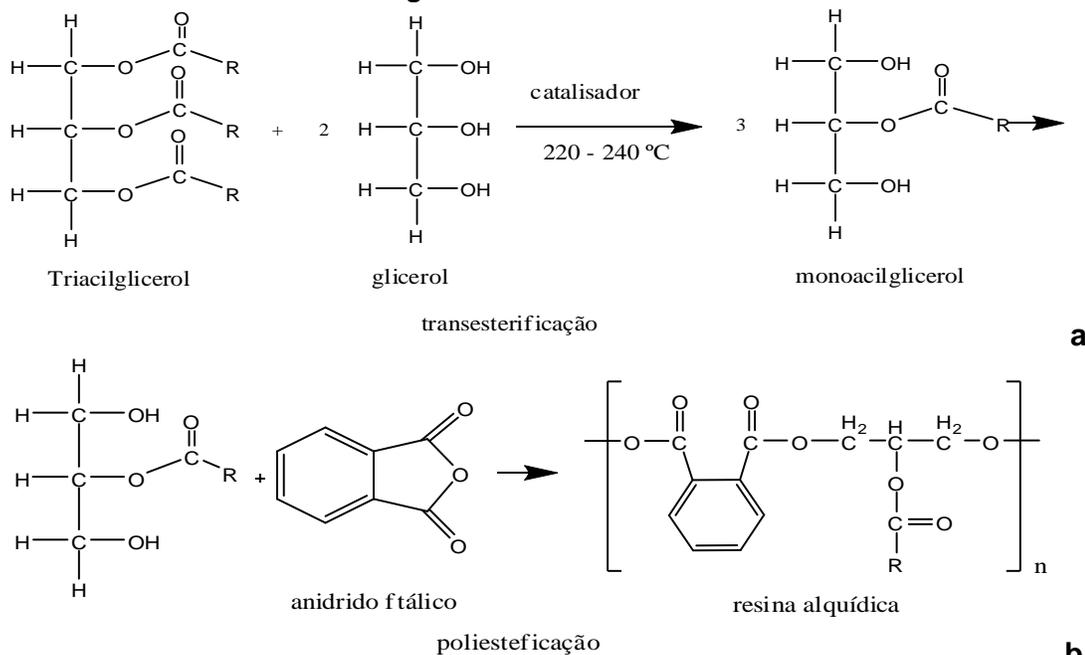
Figura 1 - Estrutura geral de uma resina alquídica, onde R corresponde à cadeia de ácido graxo correspondente.



Fonte: Modificado de Suarez (2007)

A reação de alcoólise consiste primeiramente em uma transesterificação de um triacilglicerídeo com o glicerol formando um monoacilglicerídeo, seguido de uma poliesterificação com o ácido ftálico produzindo assim a resina alquídica, conforme Figura 2 ¹². Entre os poliálcoois empregados para a preparação de resinas alquídicas, destaca-se o glicerol, seguido de pentaeritritol, em presença de catalisador ⁹.

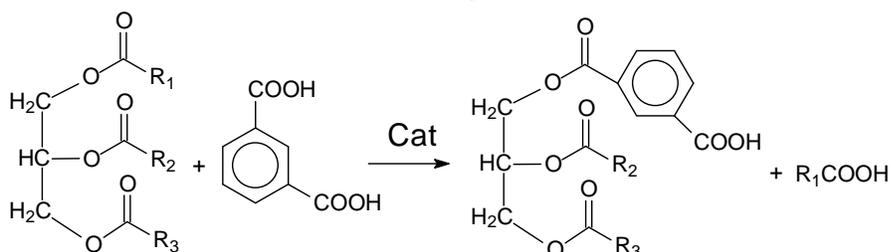
Figura 2 - Síntese de resina alquídica via alcoólise. a = Reação de transesterificação; b = Reação de policondensação ou poliesterificação. R corresponde à cadeia de carbonos do ácido graxo.



Fonte: Nicolau (2009)

Na síntese de resinas alquídicas, via reação de acidólise, o triacilglicerídeo reage com um poliácido para formação de ácido graxo e um semi-éster do poliácido empregado, muito mais solúvel que o respectivo ácido, para em seguida participar da reação de poliesterificação - Figura 3. Os acilglicerídeos e seus ácidos graxos constituem um grupo de matérias-primas importantes, pois afetam diretamente a secagem, flexibilidade, retenção de cor e brilho, solubilidade e custo ^{11,13}.

Figura 3 – Síntese de resina alquídica via reação de acidólise.



Fonte: Suarez (2007)

De acordo com o teor e o tipo de ácido graxo usado na síntese, as resinas alquídicas podem ser classificadas como resina alquídica curta, média ou longa em óleo ¹⁴. Adicionalmente, na Tabela 1. são apresentados alguns exemplos de óleos empregados na síntese de resinas alquídicas, com sua classificação e suas propriedades finais de aplicação.

Tabela 1 - Tipos de óleo, teor, classificação e as propriedades das resinas.

Óleo	Teor(%)	Classificação	Propriedades
Linhaça Soja	> 55	Longa	- Solúvel em solventes alifáticos. - Películas flexíveis com brilho e durabilidade razoável.
Girassol Soja Linhaça	45 – 55	Média	- Solúvel em solventes alifáticos ou alifático–aromáticos. - Boa secagem, durabilidade e brilho.
Coco Mamona	< 45	Curta	- Utilizado em vários sistemas em estufa combinada com melaminas (resinas aminicas)

Fonte: Brady (1987)

A medida da insaturação de óleos e gorduras pode ser realizada pelo o índice de iodo, que é definido como a quantidade de halogênio, em gramas, calculado como iodo absorvido por 100 gramas de óleo. Baseado no valor do índice de iodo os óleos vegetais podem ser classificados em secativos, semi-secativos ou não-secativos, conforme a Tabela 2 ^{11,15}.

O poder secativo de um óleo está diretamente ligado às insaturações que lhes conferem reatividade química, principalmente com o oxigênio do ar, através da auto-oxidação ¹⁶.

Tabela 2 - Classificação de alguns óleos, quanto a sua reatividade.

CLASSIFICAÇÃO	ÍNDICE DE IODO (g I ₂ /100 g amostra)	ÓLEOS
Secativo	180	Linhaça
	170	Tungue
Semi-secativo	130	Soja
	130	Girassol
Não secativo	85	Mamona cru
	9	Coco

Fonte: Fazenda (1995)

1.2 A composição e estrutura de óleo de linhaça

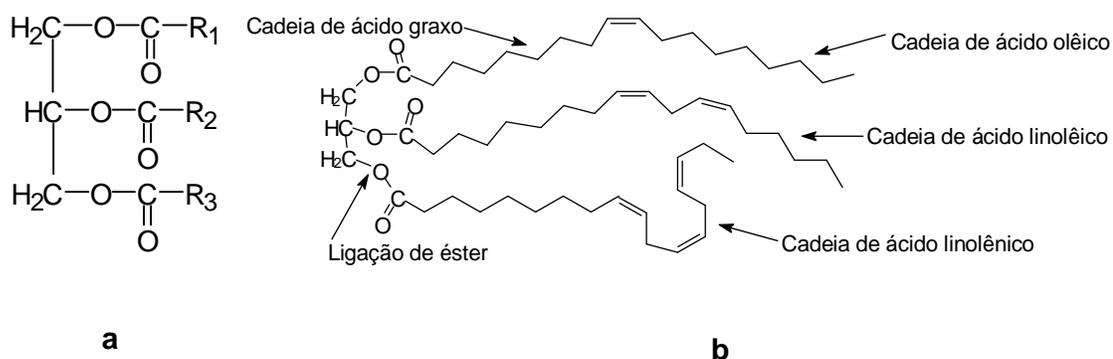
O óleo de linhaça é um óleo vegetal de coloração alaranjada e sabor levemente amargo. A semente de linhaça é um alimento originário da planta do linho, pertencente à família das Lináceas (*Linum usitatissimum*). A humanidade tem consumido a semente de linhaça desde a antiguidade e a evidência de seus benefícios nutricionais é indiscutível. Como notável antioxidante e imunoestimulante, previne doenças degenerativas, cardiovasculares e apresenta excelentes resultados no tratamento da tensão pré-menstrual e menopausa e na redução dos riscos de câncer de mama, próstata e pulmão ¹⁶.

Como a linhaça é cultivada em várias áreas geográficas, incluindo Europa, América do Norte e América do Sul (principalmente Argentina) e Ásia (especialmente a Índia), o óleo de linhaça prensado a partir das sementes apresenta variação natural na composição, que reflete no crescimento, condições agronômicas e

ambientais¹⁶. Em particular, o clima afeta a abundância de ácidos graxos insaturados no óleo e em climas frios, maior será o teor de insaturações presentes¹⁷.

Óleos vegetais, fonte de triacilglicerídeos, são ésteres do glicerol com ácidos graxos e sua estrutura geral está representada na Figura 4a¹⁸⁻²⁰. A representação de uma estrutura típica do óleo de linhaça, com os principais ácidos graxos existentes em sua composição, que são os ácidos oléico, linoléico e linolênico, se encontra na Figura 4b.

Figura 4 - Estrutura química de um óleo vegetal. a - R₁, R₂ e R₃ podem ser os carboxilatos originários dos ácidos graxos reagidos com o glicerol e b - estrutura do óleo de linhaça.



Fonte: Modificado de Suarez (2007)

Desde o início do século XV, o óleo de linhaça tem sido utilizado como óleo secativo em tintas artísticas. O uso dos óleos vegetais para diversos fins levou à necessidade de se avaliar melhor o seu grau de resistência, principalmente sua estabilidade ao armazenamento e tensão térmica que podem provocar a degradação e perda da qualidade do produto¹⁶.

Neste trabalho, o óleo de linhaça foi usado como modelo de resinas alquídicas por dois motivos: (i) o óleo contém os mesmos tipos de grupamentos funcionais envolvidos no processo de cura das resinas alquídicas; e (ii) o material resínico ao polimerizar forma um material que varia de viscoso a sólido e insolúvel, o que dificultaria o acompanhamento da evolução reacional¹⁸⁻²⁰. A Tabela 3 apresenta os carboxilatos e a porcentagem de cada um que compõe o óleo de linhaça.

Tabela 3 - Carboxilatos, sua fórmula mínima, número de insaturações, estrutura e composição do óleo de linhaça.

CARBOXILATO	FÓRMULA MÍNIMA	Nº DE INSATURAÇÃO	ESTRUTURA	% NA COMPOSIÇÃO DO ÓLEO DE LINHAÇA
Linolenato	C ₁₈ H ₂₉ O ₂	3	CH ₃ -CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ - HC=CH (CH ₂) ₇ COO ⁻	52
Linoleato	C ₁₈ H ₃₁ O ₂	2	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CH-CH ₂ - CH=CH(CH ₂) ₇ COO ⁻	16
Oleato	C ₁₈ H ₃₃ O ₂	1	CH ₃ -(CH ₂) ₇ -CH=CH-(CH ₂) ₇ COO ⁻	22
Estearato	C ₁₈ H ₃₅ O ₂	0	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ -COO ⁻	4
Palmitato	C ₁₆ H ₃₁ O ₂	0	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COO ⁻	6

Fonte: Modificado de Minazzi-Rodrigues et al. (1991)

Esse óleo é excelente para produzir resinas, pois a composição de aproximadamente 52% do carboxilato linolenato, que possui 3 insaturações, lhe confere características secativas (óleo secativo) sendo que seu índice de iodo situa-se entre 155 e 205 g I₂/100 g óleo ¹⁸.

Normalmente, num processo de secagem do filme de uma pintura, primeiramente ocorre a evaporação do solvente (secagem física). Porém, em muitos casos ocorre uma segunda etapa, na qual tem lugar um processo envolvendo uma série de reações químicas, como exemplo, a polimerização oxidativa ²².

O entendimento dos processos de secagem de revestimentos alquídicos é muito importante para a formulação e para concepção de novos tipos de tintas com propriedades otimizadas, como citado anteriormente. No caso das resinas alquídicas, o tipo e a quantidade de ácido graxo insaturado utilizado durante sua síntese tem papel fundamental em suas propriedades finais, já que o número de grupos alílicos presentes na cadeia de ácido graxo tem uma grande influência sobre a taxa de oxidação e polimerização ²³.

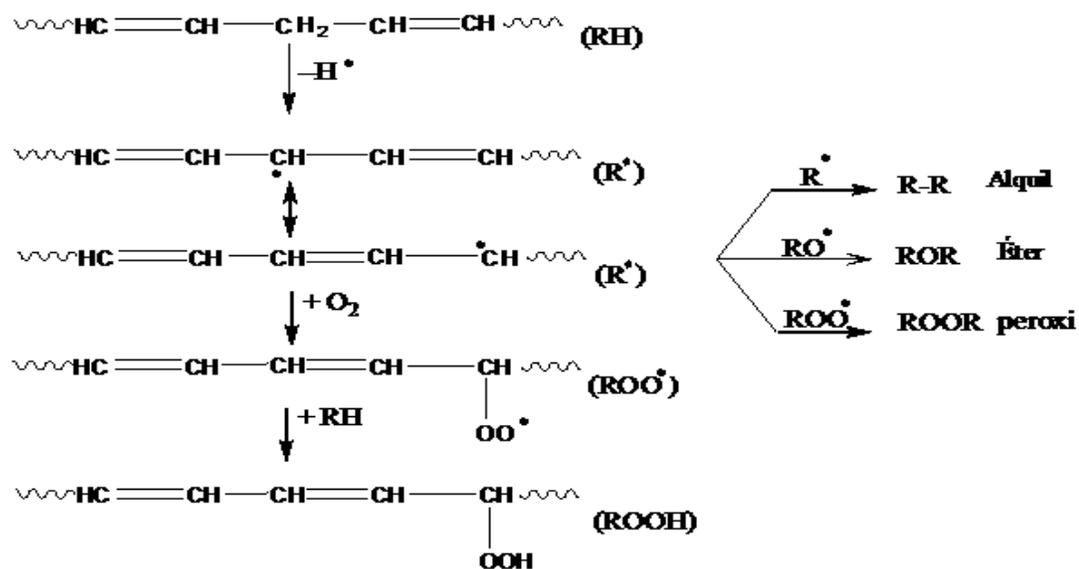
1.3 Mecanismo de reação de polimerização oxidativa (Secagem ou Cura)

A secagem dos revestimentos alquídicos envolve a oxidação de ácidos graxos insaturados, tal como o ácido linoléico. A reação de reticulação geralmente ocorre na presença de catalisadores de cobalto, ou outros metais, e já foi investigada por vários autores, sendo que estudos mecanísticos requerem frequentemente o emprego de compostos modelo²³⁻²⁵.

A auto-oxidação do radical dieno conduzindo a uma película de tinta seca é ilustrado, de forma simplificada, na Figura 5. A reação é iniciada por abstração de hidrogênio do grupo metileno ativado pelo posição das duas duplas. O radical R^\bullet por reação com oxigênio molecular, leva à formação de espécies hidroperóxido (ROOH). Estes hidroperóxidos decompõem-se em uma reação catalisada por alcóxidos metálicos em radicais RO^\bullet e ROO^\bullet . Através de recombinação dos radicais, um polímero tridimensional é formado, o qual é responsável pelo endurecimento das tintas²⁶.

A formação de cadeia tridimensional aumenta a massa molar média e a viscosidade do óleo e proporciona a formação de filme que se torna seco, ao toque, em poucos dias. Apesar disso, as reações continuam se processando simultaneamente por muitos anos^{27,28}.

Figura 5 - Processo oxidativo levando a película de tinta seca.



O processo de auto-oxidação requer baixa energia de ativação ²⁸ e envolve um grande número de reações autocatalíticas ²⁹ devido às energias de oxidação e redução dos metais serem próximas e à instabilidade dos radicais livres, fatores que facilitam o andamento das reações. Este processo pode ser dividido em duas etapas: a oxidação (iniciação e propagação) e polimerização (terminação) ³⁰.

1.3.1 Processo de oxidação

O processo de oxidação é a etapa inicial que leva à polimerização oxidativa e ocorre através da sucessão de várias reações químicas que envolvem um período de indução, seguido da formação e decomposição de hidroperóxidos. No período de indução, os antioxidantes naturais presentes no sistema são consumidos, para que se inicie o processo de oxidação propriamente dito ^{19,31,32}.

A etapa de formação e decomposição de hidroperóxidos envolve um processo reacional chamado de iniciação e de propagação, respectivamente. A iniciação pode ocorrer com a ação de alguma espécie metálica presente no substrato ou por decomposição térmica.

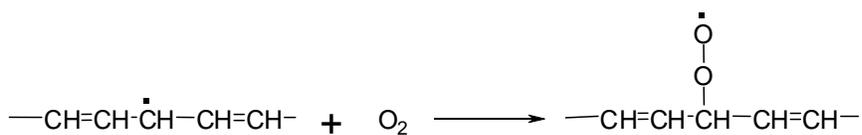
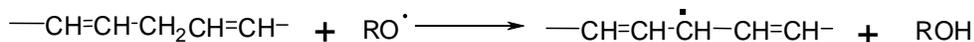
A etapa de propagação pode ocorrer com abstração do hidrogênio metilênico pelo radical anteriormente formado ou pela ação de uma molécula de oxigênio presente no meio reacional, havendo formação de outros radicais, assim, garantindo a continuidade do processo ²¹, como mostra o Figura 6.

Figura 6 - Reações de química que ocorre na etapa de oxidação.

Iniciação



Propagação

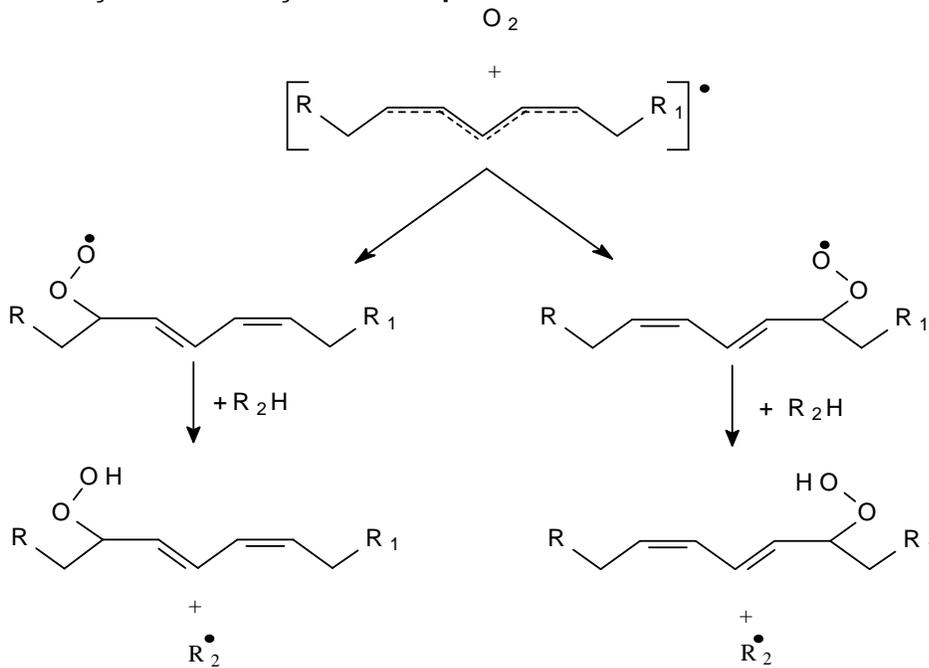


Fonte: adaptado de Kalenda, P., et al. (2006)

É importante salientar que à medida que o processo reacional avança, a quantidade e a complexidade dos hidroperóxidos formados vai aumentando. A evolução da etapa de oxidação depende de uma série de fatores, tais como ¹¹: a quantidade de insaturações (cadeias mono-olefínicas, di-olefínicas, etc.); o tipo de insaturações (ligações duplas conjugadas ou não conjugadas e tripla ligação); o arranjo geométrico dos substituintes nas duplas ligações (configuração *cis* ou *trans*) e ainda temperatura e umidade.

A associação do uso de um iniciador com capacidade de abstração de hidrogênio a uma substância que tenha hidrogênios lábeis na sua estrutura permite iniciar uma reação que conduz à formação de uma cadeia polimérica. Assim, a estirenização, a vinilização e a acrilização de óleos vegetais que contenham ácidos graxos com duplas isoladas podem ser efetuadas através da abstração de um hidrogênio do grupo metilênico vizinho à insaturação, originando um radical livre que pode iniciar a polimerização em cadeia. O radical formado, que é estabilizado por ressonância, reage com uma molécula de oxigênio. Caso R seja diferente de R₁ pode ocorrer a formação de dois hidroperóxidos conjugados diferentes ^{33,34, 38}, conforme Figura 7.

Figura 7 - Reações de formação de hidroperóxidos.

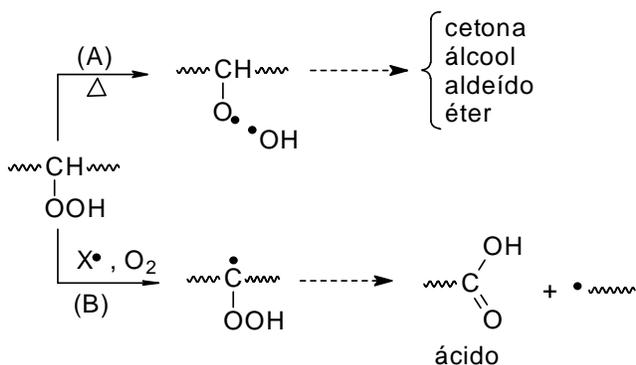


Fonte: adaptado de Abdalla, D.S.P.; Lima, E.S. (2001)

A decomposição dos hidroperóxidos pode ocorrer por dois mecanismos diferentes, segundo mostrado na Figura 8²⁶. O primeiro mecanismo (A) envolve uma decomposição homolítica dos hidroperóxidos e o segundo (B) uma oxidação induzida. Admite-se a ocorrência da segunda possibilidade em temperaturas abaixo de 40 °C²⁶.

Fica claro que, além da formação dos radicais livres capazes de dar sequência ao processo reacional, são formadas espécies voláteis (éter, aldeídos, cetonas e álcoois), responsáveis pelo odor pungente, ou seja, são compostos indesejáveis observado durante o processo de polimerização oxidativa^{35,36}.

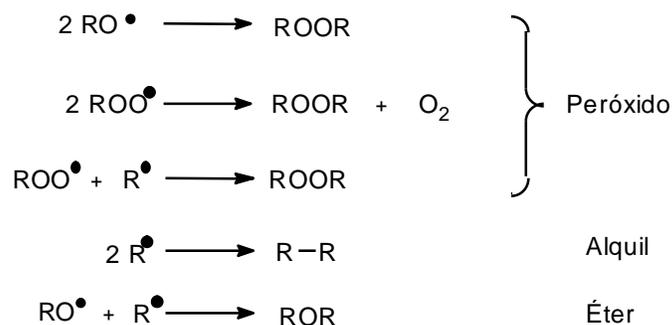
Figura 8 - Reações de decomposição de hidroperóxidos.



Fonte: Malléjol, J., et al. 2000.

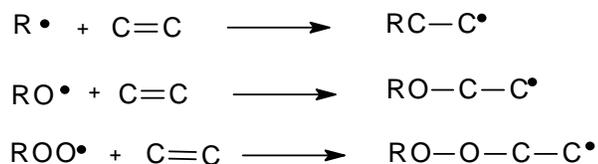
1.3.2 Etapa de Polimerização

Esta etapa chamada de polimerização ou terminação é a etapa final do processo, na qual ocorre um aumento da cadeia e conseqüentemente um aumento do peso molecular através da formação de rede tridimensional, como já mencionado anteriormente. Nessa etapa, ocorre a recombinação dos radicais complexos formados na etapa de oxidação, conforme a Figura 9 e esse processo é o responsável pelo endurecimento da pintura^{26,37}.

Figura 9 - Reações de formação da cadeia polimérica.

Fonte: Mallégo, J., et al. (2000)

Cabe salientar que o mecanismo de recombinação de radicais não é o único na formação da rede tridimensional, pois também pode ocorrer a adição de radicais a ligações duplas remanescentes, formando outros radicais mais complexos, conforme mostrado no Figura 10, com recombinação em seguida, finalizando o processo ³⁶.

Figura 10 - Reações dos radicais com as ligações duplas.

Fonte: Mallégo, J., et al. (2001)

1.4 Catalisadores para a polimerização oxidativa (secantes)

Os catalisadores empregados na polimerização oxidativa de sistemas insaturados são, frequentemente, carboxilatos de metais representativos ou de transição, também conhecidos como sabões metálicos, e são utilizados nessa forma para garantir solubilidade no meio resínico ³⁹⁻⁴³. Geralmente, na fabricação destes catalisadores, usualmente chamados de secantes, são empregados ácidos carboxílicos naturais ou sintéticos.

Os secantes de ácidos sintéticos, que podem ser adquiridos com elevado grau de pureza quando comparados aos derivados dos ácidos naturais, são amplamente empregados. Entre os ácidos sintéticos, o ácido 2-etil hexanóico é o

mais recomendado por possuir odor reduzido, cor mais clara, menor viscosidade, maior estabilidade, solubilidade e baixo custo, em relação aos demais ⁴⁴.

Considerando que a reação de polimerização oxidativa pode ser dividida em etapa de oxidação e polimerização ^{19,20,32,45}, os secantes são classificados como: primários, secundários e auxiliares, de acordo com a atuação destes em uma das duas etapas ⁴⁶.

Na etapa de oxidação atuam os secantes chamados de primários e os exemplos típicos de secantes a base dos metais Co^{2+} , Mn^{2+} , Ce^{3+} , V^{3+} e Fe^{2+} .

Na etapa de polimerização atuam os secantes chamados de secundários e representam este grupo o Pb^{2+} , Zr^{4+} , Al^{3+} , Bi^{3+} , entre outros. Seu uso isolado não tem um grande efeito catalítico no processo de polimerização oxidativa e estes favorecem a ação dos secantes primários, mas a sua ação não pode ser considerada completamente elucidada ²⁷.

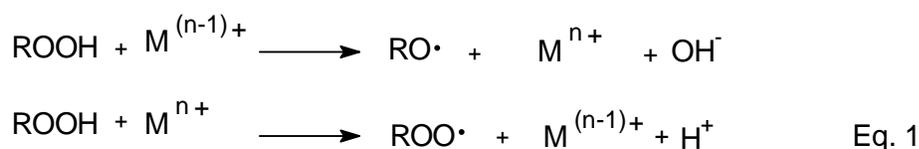
Além dos catalisadores citados até aqui existem também os chamados de auxiliares, tais como: Ca^{2+} , K^+ , Li^+ e Zn^{2+} , que têm ação sobre os secantes primários, modificando seu comportamento. Esses secantes não sofrem variação de seu estado de oxidação e podem atuar como geradores de bases fortes, que neutralizam grupamentos ácidos formados que podem impedir o adequado desempenho dos demais secantes ⁴⁷.

Os secantes primários e secundários podem sofrer variação do seu estado de oxidação. São exceções o Zr^{4+} e Al^{3+} , que mantêm seu estado de oxidação e são considerados, em muitas classificações, como secantes de coordenação ^{32,48,49}.

1.5 Mecanismo de ação dos secantes

Na etapa de iniciação um mecanismo de oxi-redução, ou seja, transferência de elétrons, é proporcionado pela presença de metais no meio reacional que é usualmente aceito para explicar o início do processo de polimerização oxidativa bem como a formação dos hidroperóxidos ³⁰.

Na etapa de decomposição de hidroperóxidos, os catalisadores de oxi-redução agem com mais eficiência, sendo que as reações de oxidação e redução do metal, de forma geral, que representam esta etapa do processo, são mostradas no Equação 1 ³⁰.



Fonte: Sheldon, R. A., et al. (2001)

Cabendo salientar que a atuação dos metais pode ser de três maneiras gerais: apenas sofrer redução, apenas sofrer oxidação ou sofrer oxidação e redução³⁰. Equação 1.1 mostra as etapas de oxi-redução de uma maneira geral

Quando um metal é um forte oxidante, ele reage estequiometricamente no sentido de sua redução. Nesta categoria, podem-se incluir o chumbo que uma vez oxidado, tem grande tendência a se reduzir pela Equação 2⁴⁹.



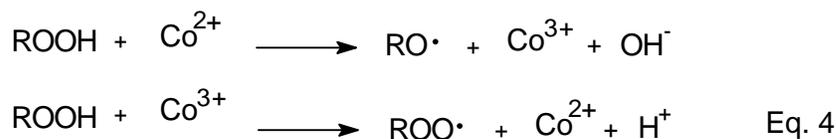
Fonte: Shriver, D. F; et al., 2nd ed.(1994)

Do mesmo modo, quando um metal é um forte redutor ele tende a incrementar a reação estequiometricamente, como é o caso do Cr^{3+} , demonstrado na Equação 3.



Fonte: Shriver, D. F; et al., 2nd ed. (1994)

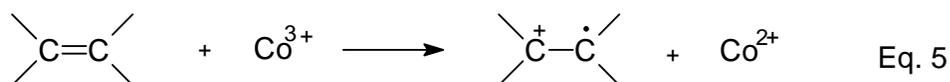
Alguns metais possuem estados de oxidação de comparável estabilidade e realizam as duas reações cataliticamente. O cobalto é um bom exemplo desta classe de metais e é citado como excelente catalisador de decomposição de hidroperóxidos, uma vez que possui seus dois estados de oxidação com comparável estabilidade, promove as reações mostradas na Equação 1, cataliticamente e não estequiometricamente, conforme exemplificado pelas reações de oxidação e redução do cobalto⁵⁰ na Equação 4.



Fonte: Oyman, Z.O., et al. (2005)

1.5.1 Reação com o substrato

A proposição de reação entre o metal e o substrato pressupõe a possibilidade do metal ativar diretamente a ligação dupla carbono-carbono^{26,51}. A reação está esquematizada pela Equação 5:

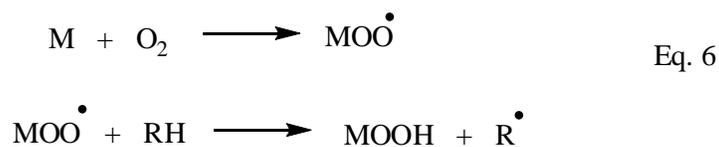


Fonte: Soucek, M.D., et al. (2012)

Esta reação seria muito favorecida em um meio aquoso, devido à polaridade do meio que estabiliza o cátion radical, mas no meio reacional alquídico/óleo, ela seria de difícil ocorrência e a reação dos metais com os hidroperóxidos seria muito mais viável.

1.5.2 Reação com o oxigênio molecular

Admite-se, nesta hipótese, que o oxigênio do ar seja ativado pelo metal com formação de um complexo. Este complexo, com o oxigênio coordenado ao metal conforme a reação de formação, mostrada na Equação 6, possuiria propriedades similares aos hidroperóxidos, em termos de transferência de elétrons^{29,30,51}.



Fonte: Soucek, M.D., et al. (2012)

Muitos complexos de oxigênio com metais são conhecidos, mas sua ação catalítica na polimerização oxidativa é questionável uma vez que muitos estudos mostram que as reações de oxidação de compostos insaturados na presença destes complexos e sem nenhum traço de hidroperóxidos, não se efetivam^{29,30}.

1.6 Uso de complexos de cobalto, manganês e ferro na polimerização

Os secantes primários a base de carboxilatos de cobalto, por exemplo, o 2-etil hexanoato de cobalto (II), são os catalisadores mais eficazes⁵³ e, comercialmente, são os mais disponíveis para a secagem oxidativa de pinturas alquídicas. Porém, tais compostos de cobalto têm efeitos carcinogênicos e teratogênicos^{3,4}. Devido a este fato, é desejável substituir os complexos de cobalto usados em tintas por alternativas mais apropriadas, que sejam menos tóxicas e que não conduzam a problemas de saúde ocupacional^{54,55}.

Entretanto, uma mudança do catalisador empregado na formulação de uma tinta alquídica tem um forte impacto, não somente nas reações químicas que ocorrem, mas como também no comportamento completo de cura e na estrutura final resultante da rede tridimensional⁵⁶.

Os catalisadores de secagem a base de manganês e ferro, disponíveis comercialmente como secantes para tintas alquídicas são os chamados carboxilatos de manganês e ferro. Sua atividade catalítica é, entretanto, muito mais baixa do que as do carboxilatos de cobalto. Conseqüentemente, as pinturas alquídicas que contêm carboxilatos de manganês e ferro sofrem geralmente uma secagem lenta que conduz a propriedades indesejáveis da película⁵⁵.

Porém, a substituição do secante a base de cobalto por manganês ou ferro é uma alternativa promissora. Para isso é necessário investigações com vistas ao desenvolvimento de sistemas catalíticos que permitam a melhoria do processo de polimerização oxidativa. Uma alternativa é a utilização de ligantes quelantes, tais como, a dipiridina ou *o*-fenantrolina, objeto desse estudo^{57,60}.

As estratégias mais promissoras para o desenvolvimento de novos catalisadores são: (i) a modificação dos sistemas comercialmente conhecidos, como os carboxilatos; (ii) o desenvolvimento de novos catalisadores de natureza diferente dos atualmente empregados^{33,36}.

Alinhado a essas duas estratégias está a adição de alguns ligantes nitrogenados, à esfera de coordenação de complexos comumente empregados ou com potencialidade frente às reações de polimerização oxidativa^{33,35}.

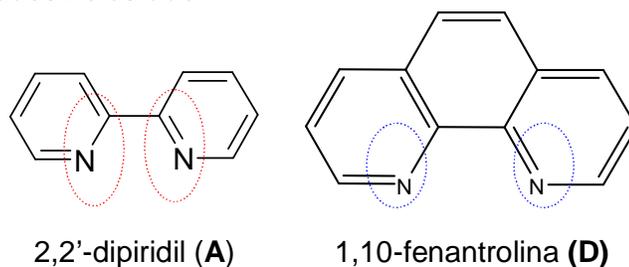
Duas razões podem ser apontadas para o possível papel desempenhado pela adição desses ligantes nitrogenados:

- O incremento da solubilidade dos complexos comumente empregados, garantindo a possibilidade de estocagem da tinta e maior compatibilidade no meio reacional.
- A alteração das características estéreas e eletrônicas dos complexos, de maneira a modificar seu comportamento frente a reações de polimerização oxidativa, cujos mecanismos envolvidos foram discutidos anteriormente.

Porém o mecanismo de ação, sobre a reação de polimerização oxidativa, de novos complexos formados pela adição de ligantes quelantes nitrogenados a centros metálicos, ainda é objeto de estudos e não está completamente esclarecido. Devido a alguns autores apontarem para a possibilidade^{34,56,62,63}, no caso de complexos de manganês modificados com *o*-fenantrolina, de uma ação sobre a etapa de formação de hidroperóxidos, através da coordenação e ativação eficiente do oxigênio molecular^[35].

Pelo exposto aqui, a nossa proposta de estudo foi desenvolver um estudo no qual utilizássemos uma série de ligantes dipiridínicos e uma de fenantrolínicos^[61,62] em reações de polimerização oxidativa (Figura 11), pois dados da literatura indicam o potencial do uso de ligantes quelantes nitrogenados no^{56,62,63,64}, incremento do efeito catalítico de complexos usuais, sobre as reações de polimerização oxidativa^{34,51,54}.

Figura 11 - Estruturas das duas séries de ligantes piridínicos e fenantrolínicos utilizados no estudo.



Fonte: GERLOCH, M; CONSTABLE, E.C. 1994.

Estes ligantes possuem características estruturais e eletrônicas possíveis de serem aproveitadas eficazmente em processos de polimerização oxidativa, e foram associados ao manganês, ferro e ao cobalto (secantes primários), na forma de 2-etil hexanoatos, constituindo um potencial e inovador sistema catalítico para polimerização oxidativa.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Desenvolver novos catalisadores a base de complexos metálicos para aplicação na reação de polimerização oxidativa de substratos insaturados.

Aplicar novos catalisadores em reações de polimerização oxidativa do óleo de linhaça (modelo de substrato insaturado). Os complexos precursores metálicos usado neste trabalho foram os de cobalto (II), manganês (II) e ferro (II) contendo o ligante 2-etil hexanoato. Os mesmos foram modificados com os ligantes da família da dipiridina: 2,2'-dipiridil, 4,4'-dimetil 2,2'-dipiridil, 6,6'-dimetil 2,2'-dipiridil; e da série da fenatrolina: 1,10'-fenantrolina, 4-metil-1,10'-fenantrolina e 4-metil-1,10'-fenantrolina.

2.2 Específicos

- Ampliar conhecimentos científicos sobre a cinética e o mecanismo das reações de polimerização oxidativa de óleos vegetais;
- Sintetizar e caracterizar novos complexos metálicos;
- Realizar um estudo sobre a utilização de novos complexos metálicos no processo de polimerização oxidativa.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes, solventes, gases e vidrarias

Todos os reagentes e solventes utilizados foram de grau P.A. O grau de pureza e origem destes se encontram listados na Tabela 4. Solventes como tetraidrofurano, tolueno e hexano foram secos sob Na/benzofenona e destilados antes do uso^{67,68}. Os demais reagentes foram submetidos a vácuo dinâmico antes de seu uso. O gás utilizado nas reações de síntese foi o ar sintético super seco com pureza 99,9 % obtido da White Martins.

Tabela 4 - Materiais utilizados neste trabalho com os respectivos fornecedores e porcentagem em pureza.

Reagentes e Solventes	Fornecedor	Pureza (%)	Teor de metal (%)
2-etil hexanoato de cobalto (II)	Miracema - Nuodex	-	6 % de Co
2-etil hexanoato de Ferro (II)	Miracema - Nuodex	-	6 % de Fe
2-etil hexanoato d manganês(II)	Miracema - Nuodex	-	6 % de Mn
2,2' – Dipiridil	Acros Organics	99	-
4,4'-dimetil-2,2' – Dipiridil	Acros Organics	99	-
6,6'-dimetil-2,2' – Dipiridil	Acros Organics	99	-
1,10'-Fenantrolina	Sigma-Aldrich	99	-
4-metil-1,10'-fenantrolina	Sigma-Aldrich	99	-
5,6'-dimetil-1,10-fenantrolina	Sigma-Aldrich	99	-
Tetraidrofurano	Dinâmica	99	-
Tolueno	Vetec	99,5	-
Diclorometano	Dinâmica	99,5	-
Clorofórmio deuterado	Acros Organics	99,8	-

Quando necessário, os solventes foram secos sob refluxo sobre um agente dessecante adequado⁶⁷ e, após, estocados sob atmosfera inerte em Schlenks.

Fonte: Autor.

Os equipamentos utilizados foram:

- Espectrofotômetro MultiSpec 1501 Shimadzu (Laboratório de Eletroquímica, do Instituto de Química e Biotecnologia da UFAL). As medidas foram realizadas em cubetas de quartzo com caminho ótico de 1 cm ou 0,5 cm, empregando tolueno ou clorofórmio como solvente.
- Espectrofotômetro FT-IR Varian 660 - IR e espectrofotômetro FT-IR Nicole, ambos se encontra no GCAR - Grupo de Catalise e Reatividade, do Instituto de Química e Biotecnologia da UFAL, operando na região do infravermelho médio (400 a 4000 cm^{-1}) com resolução de 4 cm^{-1} .

3.2 Catalisadores metálicos e ligantes nitrogenados

As reações de polimerização foram realizadas com precursores usados na forma em que foram recebidos e, quando previsto, foram modificados “in situ” com adição de ligantes nitrogenados, segundo estequiometria previamente determinada.

3.2.1 Seleção de catalisadores

Os catalisadores empregados nesse estudo foram os 2-etil hexanoato de cobalto (II), manganês (II) e ferro (II). Estes catalisadores foram obtidos comercialmente e empregados sem purificação prévia.

O catalisador comercial 2-etil hexanoato de cobalto possui o nome comercial de Liosec HC Cobalto 6%. Ele é uma solução de sais de cobalto (II) de ácido octanóico sintético, em solventes adequados e algumas especificações técnicas deste catalisador são mostradas na Tabela 5³².

Tabela 5 - Principais especificações técnicas do secante Liosec HC Cobalto 6%.

Teor de Cobalto	ASTM D- 2373/90	5,9 – 6,1
Aspecto	Visual	Líquido brilhante azul
Viscosidade Gardner a 25°C	ASTM D- 1545/89	A Máxima
Odor		Leve
Peso específico a 25° C	ASTM D- 1298/85	0,88 – 0,96
Teste de estabilidade ao ar	ASTM D-564/91	Perfeito

ASTM - American Society for Testing and Materials
Fonte: Autor.

O catalisador comercial 2-etil hexanoato de manganês possui o nome comercial de Liosec HC Manganês 6%. Este é uma solução de sais de manganês (II) de ácido octanóico sintético, em solventes adequados e algumas especificações técnicas deste catalisador são mostradas na Tabela 6 ³².

Tabela 6 - Principais especificações técnicas do secante Liosec HC Manganês6%.

Teor de manganês	ASTM D- 2375/90	5,9 – 6,1
Aspecto	Visual	Líquido transparente marrom escuro
Viscosidade Gardner a 25°C	ASTM D- 1545/89	A Máxima
Odor		Leve
Peso específico a 25° C	ASTM D- 1298/85	0,88 – 0,92
Teste de estabilidade ao ar	ASTM D-564/91	Perfeito

ASTM - American Society for Testing and Materials

Fonte: Autor.

O catalisador comercial 2-etil hexanoato de ferro possui o nome comercial de Liosec HC Fe 6%. Este é uma solução de sais de ferro (II) de ácido octanóico sintético, em solventes adequados e algumas especificações técnicas deste catalisador são mostradas na Tabela 7 ³².

Tabela 7 - Principais especificações técnicas do secante Liosec HC Ferro 6%.

Teor de ferro	ASTM D- 2375/90	5,9 – 6,1
Aspecto	Visual	Líquido transparente âmbar escuro
Viscosidade Gardner a 25°C	ASTM D- 1545/89	D Máxima
Odor		Leve
Peso específico a 25° C	ASTM D- 1298/85	0,88 – 0,94
Teste de estabilidade ao ar	ASTM D-564/91	Perfeito

ASTM - American Society for Testing and Materials

Fonte: Autor.

3.3 Preparação e caracterizações dos complexos metálicos por espectroscopia na região do UV-visível.

Devido ao uso de ligantes inéditos, como já mencionado anteriormente, necessitou-se fazer a determinação estequiométrica de formação dos complexos. Essa estequiometria foi determinada pelo método desenvolvido por Yoe e Jones^{69,70} através da análise por espectroscopia na região do UV-visível, descrito a seguir. Este método está baseado na determinação espectrofotométrica da composição do complexo, ou seja, método da razão molar.

Para tanto, foi realizada a análise por espectroscopia na região do UV-visível, pois houve a necessidade de obter a relação molar metal-ligante para os novos complexos (estequiometria de formação dos complexos). Além disso, também foi utilizada espectroscopia na região do infravermelho médio para caracterização de todos os complexos.

As amostras analisadas foram preparadas com o seguinte procedimento: inicialmente preparou-se uma solução do precursor metálico de concentração 5×10^{-3} mol/L e transferiu-se alíquotas de 10 mL desta solução para 7 tubos com tampa. Em seguida, preparou-se as diferentes soluções dos novos complexos adicionando as quantidades molares de ligantes de $1,0 \times 10^{-5}$ mol; $2,0 \times 10^{-5}$ mol; $3,0 \times 10^{-5}$ mol; $4,0 \times 10^{-5}$ mol; $5,0 \times 10^{-5}$ mol; $1,0 \times 10^{-4}$ mol; $1,5 \times 10^{-4}$ mol, sendo que cada uma dessas quantidades corresponde a uma relação molar^[50]. Essas soluções preparadas contêm a concentração de precursor constante e variadas quantidades de ligantes piridínicos e fenantrolínicos.

Com esta análise, foi obtida a estequiometria dos novos complexos através da formação de um patamar no gráfico da sobreposição das alíquotas das diferentes concentrações de ligante “versus” a absorvância no comprimento de onda máximo.

3.4 Formação de novos complexos metálicos

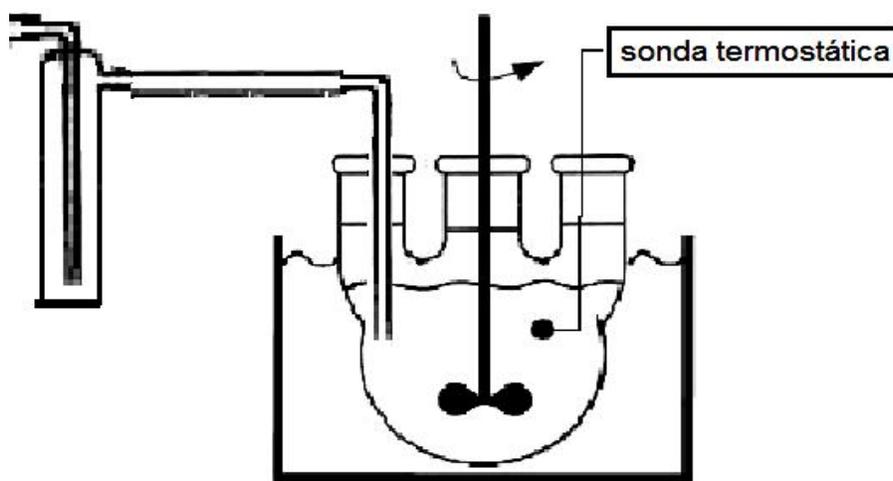
Para o estudo através da espectroscopia na região do infravermelho médio, os complexos foram sintetizados seguindo o procedimento: em um frasco de vidro foram adicionadas as quantidades adequadas de ligante e complexo precursor (conforme estequiometria determinada por UV-vis: $3,56 \times 10^{-4}$ mol de ligante e precursor para complexos com estequiometria ligante:precursor de 1:1 e $7,12 \times 10^{-4}$ mol

de ligante e $3,56 \times 10^{-4}$ mol de precursor para complexos com estequiometria ligante:precursor de 2:1), seguido de 1 mL de solvente (diclorometano ou THF), que foram mantidos sob agitação magnética por um período de 24 horas. Ao término da reação, os produtos foram acondicionados em um freezer (6 °C) onde permaneceram por três dias, tempo suficiente para que fosse observada a formação de cristais ou precipitados. O sólido foi isolado e lavado várias vezes com diclorometano a frio. Após, foram secos a vácuo e acondicionados para a devida caracterização. Estes novos complexos foram avaliados por FT-IR.

3.5 Estudo dos complexos metálicos nas reações de polimerização oxidativa

O sistema reacional foi constituído por um balão de 250 mL de três bocas, com fluxo de ar sintético e agitação mecânica interna controlada, conforme Figura 12. A temperatura foi mantida constante a 80° C através da utilização de um banho de óleo munido de sonda termostática.

Figura 12 - Sistema reacional para reação de polimerização oxidativa do óleo de linhaça.



Fonte: Autor.

O procedimento experimental da reação de polimerização oxidativa iniciou-se com a introdução de 150 g de óleo de linhaça no balão, o qual foi aquecido a 80 °C. Todos os complexos modificados estudados foram gerados “*in situ*”. Para tanto os complexos metálicos foram pesados e misturados com uma solução do ligante solubilizado em 5 mL de diclorometano. E em seguida esta solução de metal/ligante

foi adicionada ao óleo aquecido e imediatamente agitado a 650 rpm e sob fluxo de ar sintético. Foi adaptado um sistema para liberar o diclorometano evaporou.

Os tempos reacionais dos experimentos foram de 18 horas e em intervalos regulares de três horas foram retiradas alíquotas de 7 mL. Quando necessário interromper uma reação e reiniciá-la em um dia subsequente, foi realizada uma inertização do sistema reacional. Este procedimento se deu através de um borbulhamento de argônio na massa reacional a 80 °C por 30 minutos, com subsequente abaixamento de temperatura (freezer). No dia seguinte, o sistema foi levado novamente a 80 °C e reiniciado o borbulhamento de ar sintético para prosseguimento dos estudos. Tal procedimento mostrou-se bastante eficaz para suspender a reação, pois através da reavaliação da viscosidade cinemática, verificou-se que esse parâmetro mantinha-se inalterado.

3.6 Metodologia usada no estudo cinético

O estudo cinético foi realizado para o sistema reacional do qual foram retiradas 9 alíquotas de 7 mL de cada reação de polimerização oxidativa em tempos de 3 horas, com caracterização pelas seguintes análises:

- > Viscosidade Cinemática;
- > Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio;

A reatividade dos catalisadores para reações de polimerização foi avaliada através da viscosidade cinemática observando a evolução da reação em função do tempo, sabendo que o aumento da viscosidade significa aumento da massa molecular.

Por espectroscopia no infravermelho, foram acompanhadas bandas de absorção que traduzem, no meio reacional, a formação de hidroperóxidos e também o consumo das insaturações cis e a formação de ligações insaturadas trans e conjugadas trans, trans.

As metodologias e os instrumentos utilizados no acompanhamento cinético da reação de polimerização oxidativa do óleo de linhaça estão descritas a seguir.

3.6.1 Viscosidade Cinemática

A determinação da viscosidade cinemática foi realizada com um viscosímetro de Ostwald marca Cannon-Fenske a 80 °C. Foram colocados 7 mL de amostra no viscosímetro e determinado o tempo de escoamento desta amostra (em segundos) através de um capilar ⁷¹, conforme Figura 13. Admite-se um erro relativo de 2% para essa metodologia. Ao determinar o tempo de escoamento, usa-se a fórmula da Equação 7 para calcular a viscosidade cinemática do processo reacional de polimerização ⁷²⁻⁷⁴.

$$\text{Cálculo: } \text{Viscosidade (cSt)} = T \times C \quad \text{Eq. 7}$$

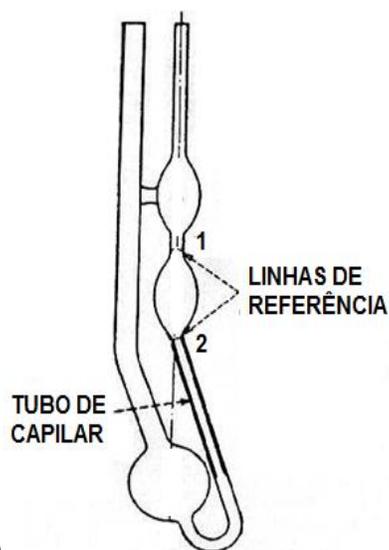
Onde: T = tempo de escoamento entre marcas 1 e 2 (segundos)

C = constante do viscosímetro

Figura 13 – a) Sistema para determinação da viscosidade cinemática; b) sistema esquemático do viscosímetro.



a)



b)

Fonte: Autor.

3.6.2 Espectroscopia na região do infravermelho

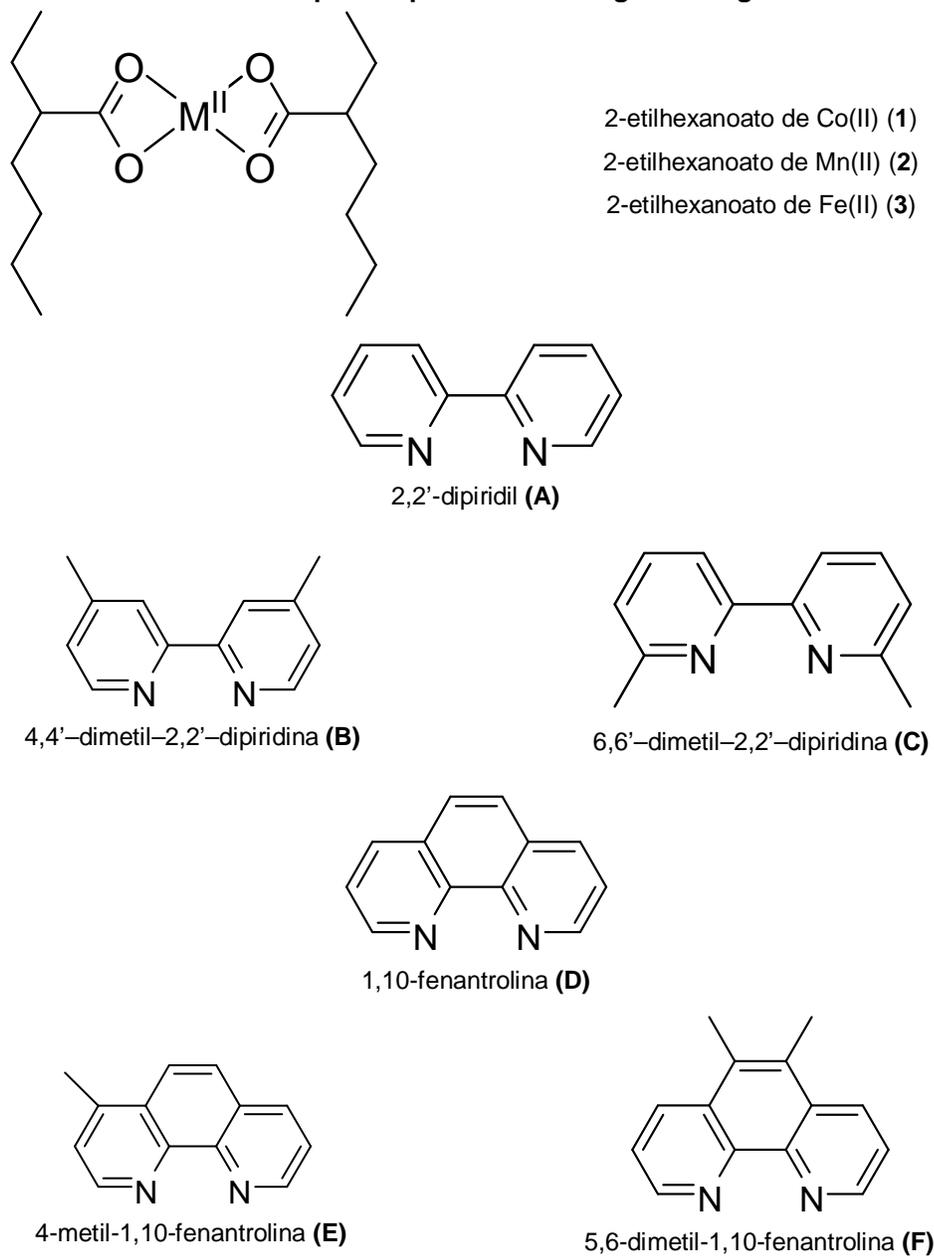
A espectroscopia na região do infravermelho permite o monitoramento de algumas bandas de absorção relativas às ligações duplas envolvidas no processo de polimerização oxidativa. Para isso, usou-se o equipamento espectrofotômetro FT-IR 200 da Nicolet.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Considerações iniciais

Os complexos metálicos precursores e os ligantes orgânicos nitrogenados utilizados nesse estudo estão apresentados na Figura 14, acompanhados de sua nomenclatura e identificação que será empregada no decorrer dos estudos.

Figura 14 - Estruturas dos complexos precursores e ligantes orgânicos



Fonte: Autor.

4.3 Síntese de novos complexos metálicos

Como já exposto, os ligantes piridínicos e fenantrolínicos são ligantes nitrogenados com grande possibilidade de incrementar a atividade catalítica dos precursores metálicos no processo polimerização oxidativa. Por esse motivo fizemos um estudo sobre a coordenação destes com centros metálicos usados comumente na secagem de tintas alquídicas. Nesse sentido houve a necessidade de fazermos primeiramente uma investigação sobre a coordenação dos mesmos aos centros metálicos.

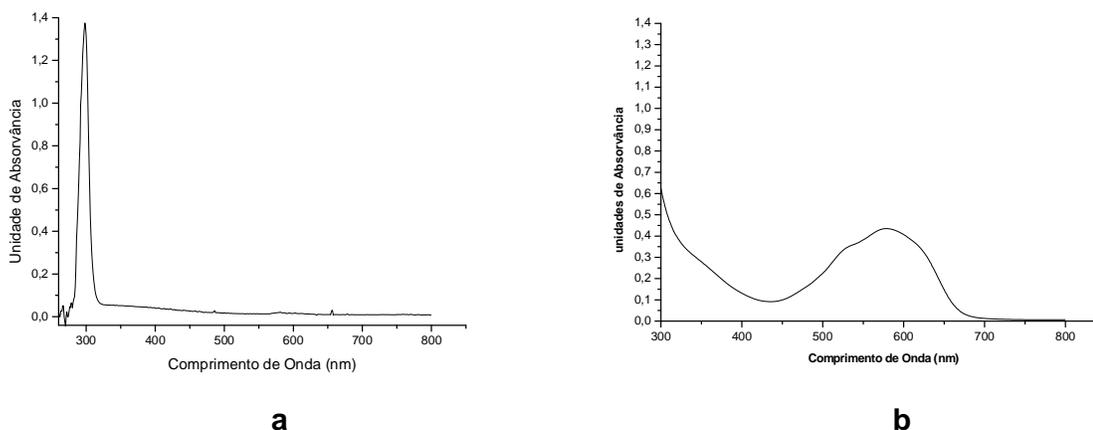
Os novos catalisadores foram empregados nas reações de polimerização oxidativa e os resultados serão discutidos, salientando que os complexos foram gerados “*in situ*”, pois na indústria qualquer modificação química dos secantes (normalmente 2-etil hexanoatos metálicos) é realizada dessa forma, com a adição de ligante durante a fabricação da tinta ou precedendo sua aplicação.

4.3.1 Coordenação dos ligantes da família das dipiridinas ao precursor de cobalto (II) (1)

Os espectros na região do UV-visível foram obtidos para o ligante 2,2'-dipiridil e o precursor metálico 2-etil hexanoato de cobalto (II) e são apresentados nas Figuras 15a e 15b. Observa-se que o ligante orgânico possui um comprimento de onda de máxima absorção em 300 nm, enquanto o precursor metálico apresenta uma banda larga de absorção entre 450 e 700 nm.

A banda de absorção observada no ligante pode ser atribuída às transições $\pi-\pi^*$ da estrutura aromática e às transições $n-\pi^*$ dos pares de elétrons isolados localizados sobre o nitrogênio^{75,76}. As bandas de absorção observadas no complexo metálico precursor, ou no novo complexo, podem ser atribuídas à contribuição das seguintes transições: (i) dos próprios ligantes coordenados ($\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$); (ii) entre metal e o ligante ou vice-versa (transferência de carga) e (iii) transições $d-d$ no centro metálico^{77,78}.

Figura 15: Espectro na região do UV-visível para: a: 2,2'-dipiridina e b: 2-etil hexanoato de Co (II).



Fonte: Autor.

A determinação da estequiometria de formação do complexo metálico modificado foi realizada pelo método desenvolvido por Yoe e Jones^{69,70}, que se baseia na determinação espectrofotométrica da composição do complexo, conhecido como método da razão molar. Esse método necessita que sejam preparadas soluções com concentração constante do precursor e quantidades variáveis do ligante nitrogenado em questão. Os espectros eletrônicos de absorção na região do UV-visível são obtidos para os complexos modificados com as soluções de diferentes concentrações de ligante orgânico.

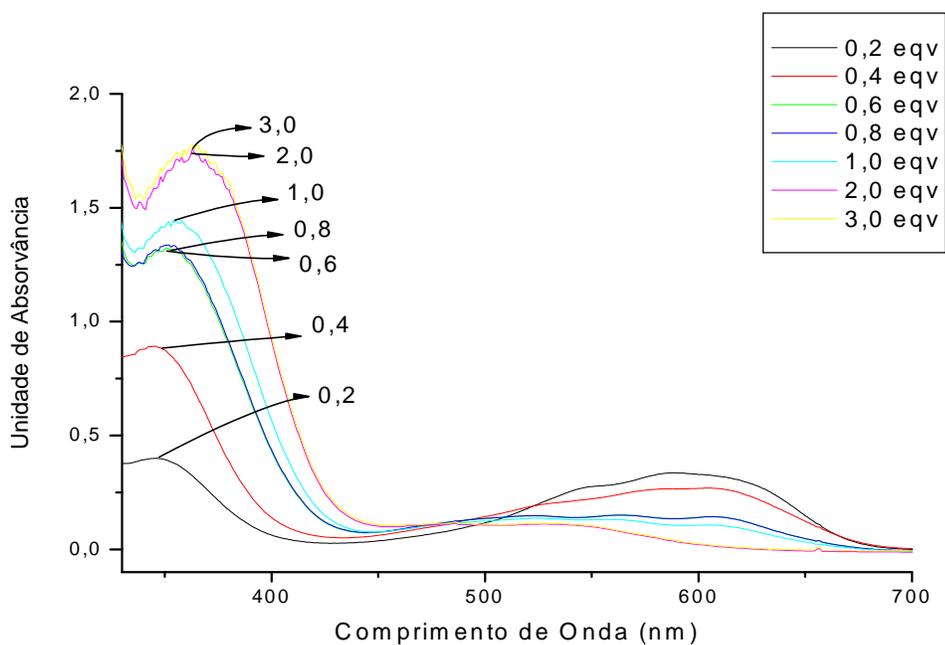
Ao se comparar o espectro da Figura 15a com os da Figura 16a, observa-se que o máximo de absorção do ligante, em 300 nm, desloca-se para aproximadamente 360 nm, indicando que houve formação do complexo.

Para melhor visualização da formação do complexo mostra-se na Figura 4.3b o gráfico de absorvância em função da quantidade de ligante, que apresenta um patamar a partir da adição de 2 equivalentes de ligante, pois a partir dessa concentração de ligante não ocorre aumento da intensidade de absorção em 360 nm.

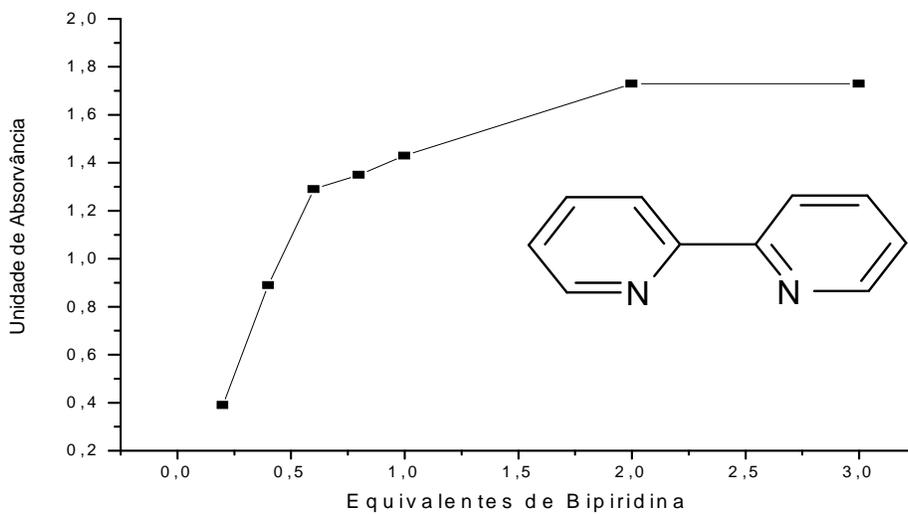
A formação desse patamar indica a estequiometria de coordenação do ligante com o metal, que seria de 2:1. Além disso, é observado um alargamento de bandas de absorção, a partir do momento que a estequiometria adequada do complexo foi atingida. Uma explicação para isso pode estar relacionada ao fato de que o complexo não é uma estrutura estática e rígida e as ligações metal-ligante estão constantemente em vibração. Tais vibrações têm influência sobre as transições

eletrônicas e, nesse caso, o espectro resultante pode ser interpretado como a soma de transições em “diferentes moléculas” exibindo pequenas diferenças estruturais ⁷⁸.

Figura 16 - a = espectros na região do UV-visível para o 2-etil hexanoato de Co (II) (1) com diferentes quantidades de ligante A, complexo (1A); b = quantidade de ligante A a partir da absorção a 360 nm.



a



b

Fonte: Autor.

O complexo precursor 2-etil hexanoato de cobalto (II) (**1**) apresenta máximo de absorção entre 450 e 700 nm (banda bastante larga), como já citado. Com a formação do novo complexo (**1A**), observa-se nessa região, o desaparecimento e o aparecimento de bandas de absorção, relativas às transições eletrônicas (principalmente *d-d*). Devido à complexidade de análise desse conjunto de bandas de absorção, a formação do complexo foi avaliada pela região das transições eletrônicas do ligante, uma vez coordenado ao centro metálico.

A avaliação da formação dos complexos nitrogenados, por espectroscopia na região do UV-vis, foi realizada para todos os ligantes da série da dipiridina e fenantrolina e com os três precursores metálicos (de Cobalto (II), Manganês (II) e Ferro (II)). O resumo dos resultados das estequiometrias de formação de todos os complexos, com suas respectivas bandas de absorção, está apresentado na Tabela 8. Os espectros e gráficos obtidos para as espécies envolvendo a formação dos demais complexos de Co(II), Fe(II) e Mn(II) estão apresentados no Apêndice A.

Tabela 8 - Estequiometria de formação dos complexos em estudo e máximos de absorção observados nos espectros obtidos na região do UV-vis.

Ligante	Complexo precursor	Complexo formado (estequiometria)	λ_{\max} (nm) precursor	λ_{\max} (nm) ligante	λ_{\max} (nm) complexo
A	1	1A (2:1)	450-700	300	360
B	1	1B (2:1)	450-700	300	370
C	1	1C (2:1)	450-700	310	370
D	1	1D (2:1)	450-700	305	380
E	1	1E (2:1)	450-700	250-310	330
F	1	1F (2:1)	450-700	250-310	400
A	2	2A (1:1)	300	300	410
B	2	2B (1:1)	300	300	410
C	2	2C (1:1)	300	310	400
D	2	2D (1:1)	300	305	410
E	2	2E (1:1)	300	250-310	400
F	2	2F (1:1)	300	250-310	500
A	3	3A (1:1)	300-430	300	470
B	3	3B (1:1)	300-430	300	470
C	3	3C (1:1)	300-430	310	470
D	3	3D (1:1)	300-430	305	470
E	3	3E (1:1)	300-430	250-310	470
F	3	3F (1:1)	300-430	250-310	470

Fonte: Autor.

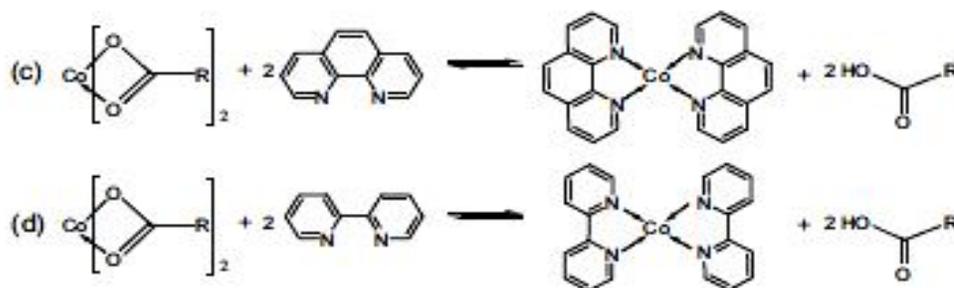
É importante destacar aqui que os complexos modificados de cobalto, seja com os ligantes da família da dipiridina ou da fenantrolina, apresentaram estequiometria de formação ligante:precursor de 2:1, o que não foi observado no caso dos complexos de manganês e ferro (estequiometria 1:1).

A literatura indica que no caso de modificação de carboxilatos de cobalto por dipiridina ou fenantrolina, o meio reacional, a coordenação desses se dá pela descoordenação dos ligantes carboxilatos do centro metálico (permuta) segundo Figura 17^{51,63}.

Para os complexos de manganês e ferro aqui estudados, pode-se sugerir que ao observarmos a coordenação de apenas um ligante quelato ao centro metálico, pelo menos um ligante carboxilato se mantém na esfera de coordenação.

Os possíveis efeitos dessas constatações sobre o comportamento reacional desses complexos será discutido quando analisarmos os resultados das reações de polimerização oxidativa.

Figura 17 - Reações de complexação do carboxilatos de Co (II) com os ligantes 2,2'-dipiridil e 1,10-fenantrolina.



Fonte: Soucek, M. D. et al. 2012.

A fim de confirmar a coordenação do ligante nitrogenado ao centro metálico e confirmar a formação de um novo complexo, foram obtidos os espectros na região do infravermelho médio, para o 2-etilhexanoato de cobalto (II), para o ligante 2,2' – dipiridil e para o complexo formado entre esses dois compostos (Figuras 18a, 18b e 18c).

Observa-se na Figura 18b as absorções relativas a : (i) estiramento de C-H aromático acima de 3054 cm^{-1} ; (ii) estiramento de C-H alifático entre 3000 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} ; (iii) vibrações de estiramento C=O entre 1550 e 1750 cm^{-1} e (iv) deformação fora do plano das ligações C-H aromáticas entre 1039 e 782 cm^{-1} referente ao ligante **A**⁷⁹.

No caso de carboxilatos metálicos, as principais bandas características do estiramento C=O são aquelas relacionadas ao estiramento assimétrico e às devido ao estiramento simétrico ($\nu\text{CO}_{\text{assim}}$ e $\nu\text{CO}_{\text{sim}}$, respectivamente). A primeira é uma banda intensa enquanto a segunda é normalmente fraca ⁷⁹. A formação do novo complexo é avaliada na Figura 18c e observa-se o deslocamento das bandas em 1587 cm^{-1} e 1749 cm^{-1} para 1597 cm^{-1} e 1753 cm^{-1} devido à coordenação no complexo metal-ligante nitrogenado.

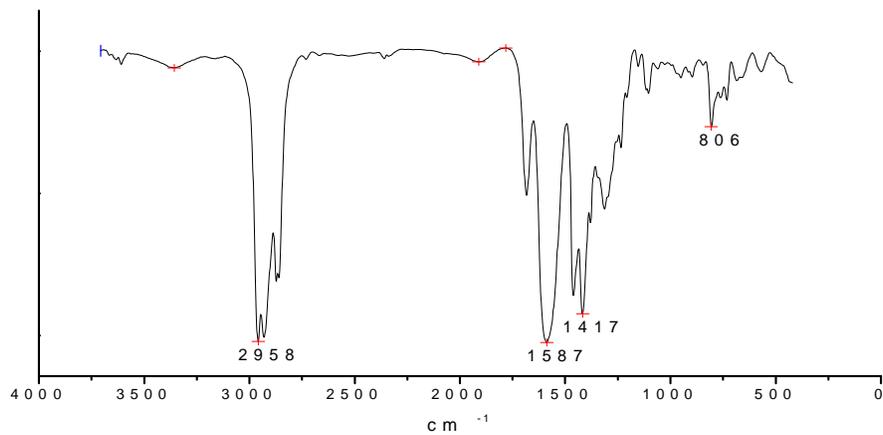
A existência de uma banda de absorção intensa entre 3000 e 2850 cm^{-1} relacionada ao estiramento alifático do CH_3 , CH_2 e CH ⁷⁹, presente no espectro do complexo modificado, indica que ao menos um ligante carboxilato mantém-se coordenado ao centro metálico, confirmando o observado quando da análise da banda do carboxilato. As demais bandas são características do precursor e ligante, com pequenas modificações devido à formação do complexo, Tabela 9 ⁷⁹.

Tabela 9 - Bandas de absorção na região do infravermelho médio, relativas aos estiramentos C=O dos carboxilatos.

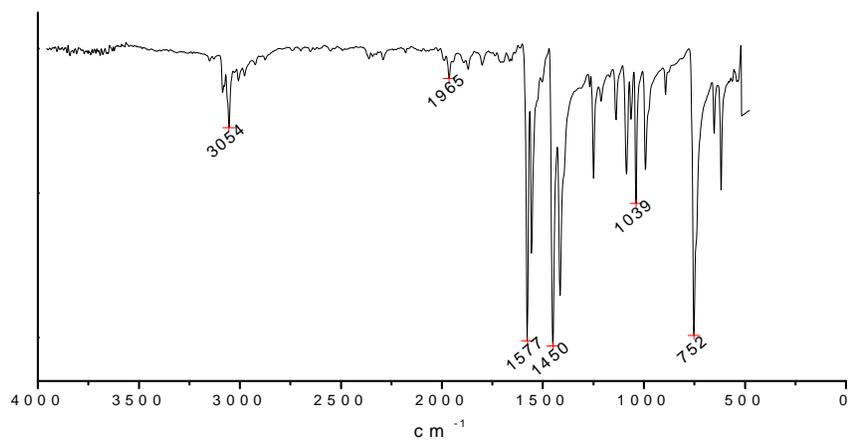
Complexo	$\nu\text{CO}_{\text{assim}} - \nu\text{CO}_{\text{sim}}$ (cm^{-1})
1	1587 – 1749
2	1591 – 1691
3	1594 – 1697
1A	1608 – 1758
1B	1608 – 1755
1C	1535 – 1712
1D	1597 – 1749
1E	1604 – 1755
1F	1592 – 1708
2A	1577 – 1705
2B	1593 – 1702
2C	1574 – 1699
2D	1577 – 1710
2E	1593 – 1604
2F	1589 – 1702
3A	1573 – 1706
3B	1574 – 1713
3C	1577 – 1705
3D	1657 – 1705
3E	1574 – 1712
3F	1569 – 1712

Fonte: Autor.

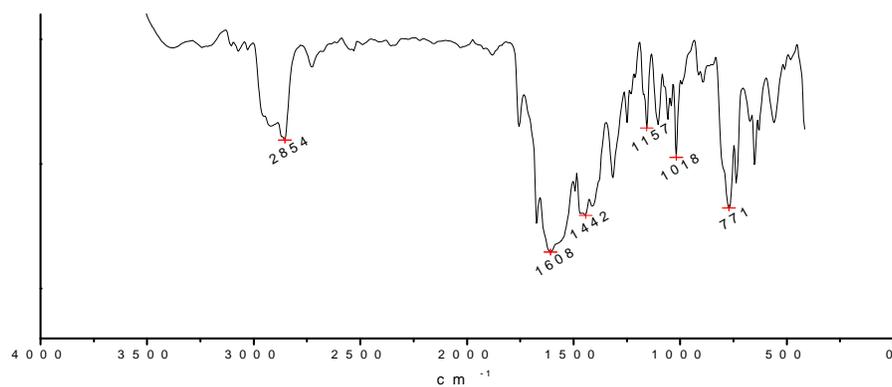
Figura 18 - Espectro na região do infravermelho: a = 2-etil hexanoato de Co (II) (1) e b = 2,2'-dipiridil (A) e c = complexo 1A.



a



b



c

Fonte: Autor.

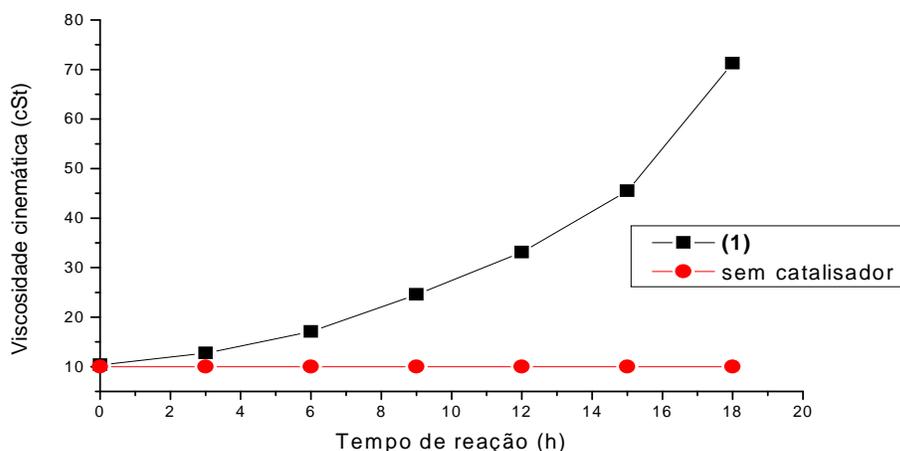
Em relação aos resultados obtidos por espectroscopia na região do infravermelho médio, as absorções relativas aos estiramentos C=O dos carboxilatos são apresentados na Tabela 9. No Apêndice 2 estão apresentados os espectros obtidos para os novos complexos de cobalto (II), manganês (II) e ferro (II).

4.4 Estudo cinético das reações de polimerização oxidativa empregando complexos metálicos

4.4.1 Considerações iniciais sobre a caracterização empregando viscosidade cinemática

Conforme mencionado no início deste trabalho, os catalisadores a base de metais, chamados de secantes, têm a função de acelerar a reação de polimerização oxidativa. A Figura 19 mostra essa influência, através da análise da viscosidade cinemática em função do tempo reacional, e ao se comparar a reação realizada com e sem catalisador, podemos perceber que para a reação realizada na ausência de catalisador não ocorre alteração na viscosidade, enquanto que, para a reação realizada com o emprego do catalisador 2-etil hexanoato de Co (II) (**1**) há uma alteração muito significativa.

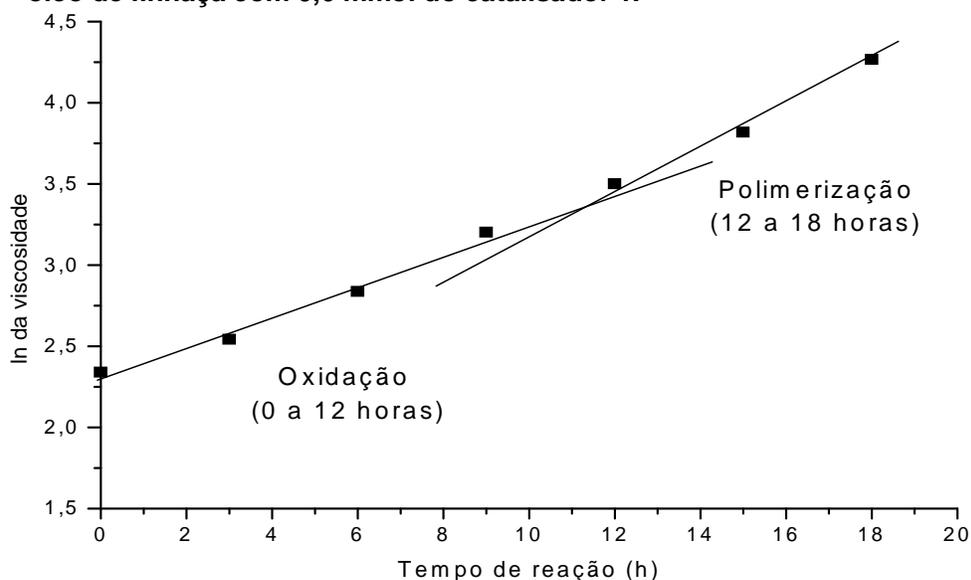
Figura 19 - Resultados de viscosidade cinemática em função do tempo reacional, para a reação do óleo de linhaça na ausência e na presença de 0,6 mmol do catalisador 1.



Fonte: Autor.

O acompanhamento da evolução da viscosidade cinemática é um excelente parâmetro de evolução reacional, pois seu aumento traduz o aumento de peso molecular da macromolécula formada, conforme já foi relatado na literatura^{66,71,70}. O gráfico da Figura 20 apresenta o aumento exponencial da viscosidade em função do tempo reacional, sugerindo uma cinética de primeira ordem. Dados de literatura demonstram precedente para uma cinética de primeira ou pseudo-primeira ordem para este tipo de reação^{78,80-82}.

Figura 20 - Gráfico \ln da viscosidade em função do tempo reacional para a reação do óleo de linhaça com 0,6 mmol do catalisador 1.



Fonte: Autor.

De acordo com a literatura⁸² os dados de logaritmo natural da viscosidade cinemática em função do tempo reacional permite evidenciar duas retas de inclinação distintas, Figura 20. Conforme relatado anteriormente, esse comportamento pode ser atribuído à divisão desse processo reacional em etapa de oxidação e etapa de polimerização^{30,51,82}.

Existem dois fatores a considerar na avaliação dessa reação de polimerização oxidativa, na qual um mecanismo via radicalar, muito complexo, está envolvido. O primeiro refere-se ao fato de que a evolução da viscosidade durante o processo reacional (que traduz, em última instância, a massa molecular do material que está sendo formado) está intimamente ligada à formação e decomposição dos

hidroperóxidos (quantidade e natureza desses). Outro fator é a velocidade com que essas espécies se formam ao longo de todo o período reacional.

Os resultados desse estudo serão discutidos considerando a divisão da reação de polimerização oxidativa em etapa de oxidação (0 a 12 horas) e etapa de polimerização (12 a 18 horas), referindo-se às reações majoritárias que estão ocorrendo em cada período de tempo, sem descartar a possibilidade de que essas etapas possam ocorrer simultaneamente. Além disso, os gráficos de evolução da viscosidade cinemática em função do tempo reacional serão interpretados considerando os valores de constantes aparentes de velocidade (k), obtidas pelo cálculo das inclinações das retas do tipo:

$$\ln \eta = k t$$

O tratamento linear dispensado às sequências de dados é validado pelo cálculo do erro padrão e do valor do R-quadrado (maiores informações no Anexo 4).

A interpretação dos espectros obtidos na região do infravermelho médio será realizada para complementar a técnica de viscosidade cinemática, com vistas a avaliar o desaparecimento ou aparecimento de grupos funcionais.

Como já apresentado na revisão bibliográfica, os complexos dos três metais empregados nesse estudo (cobalto, manganês e ferro) atuam principalmente na etapa de decomposição de hidroperóxidos, ou seja, na etapa de oxidação do processo¹⁸. Porém, é preciso salientar que a maior eficiência de um determinado sistema catalítico nessa etapa poderá se refletir em uma maior eficácia na etapa de polimerização, na qual pode-se observar um aumento significativo de peso molecular das espécies envolvidas (traduzido pelo aumento de viscosidade, no nosso estudo).

Em nosso estudo, as reações de polimerização oxidativa foram conduzidas, a uma temperatura 80 °C por um período de 18 horas. Para todas as reações foram coletadas alíquotas em intervalos de tempos regulares de três horas, nas quais foi determinada a viscosidade cinemática e, em alguns casos, obtidos os espectros na região do infravermelho médio.

Nas reações de polimerização oxidativa do óleo de linhaça, foram utilizados os secantes 2-etil hexanoato de cobalto (II) (**1**), manganês (II) (**2**) e ferro (II) (**3**). Os mesmos foram modificados com os ligantes 2,2'-dipiridil (**A**), 4,4' – dimetil – 2,2' –

dipiril (**B**), 4,4' – dimetil – 2,2' – dipiril (**C**), dando origem aos novos complexos **1A**, **1B**, **1C**, **2A** e **2C**, **3A**, **3B** e **3C**. Também foi empregada ligantes da família da fenantrolina (1,10'-fenantrolina (**D**), 4-metil-1,10'-fenantrolina (**E**), 5,6-dimetil-1,10'-fenantrolina (**F**)), dando origem aos complexos **1D**, **1E**, **1F**, **2D**, **2D** e **2F**, **3D**, **3E** e **3F**.

Esses ligantes foram selecionados, em função de seu potencial no estudo catalítico, podendo melhorar a solubilidade dos catalisadores e/ou atividade, e ao mesmo tempo por serem inéditos no estudo da reação de polimerização oxidativa. O estudo foi realizado para verificar a influência dos diferentes ligantes, do ponto de vista de efeitos estéreos e eletrônicos.

É preciso ainda ressaltar que poucos estudos relatam a utilização dos dados de viscosidade cinemática no acompanhamento de reações de polimerização oxidativa⁸⁶. Esta é uma metodologia confiável, de fácil execução e que pode substituir perfeitamente, em etapas de caracterização exploratória, metodologias mais complexas e mais onerosas.

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para as reações de polimerização oxidativa utilizando os novos complexos produzidos, respeitando as estequiometrias de formação, determinadas anteriormente (Tabela 8 página 48).

4.4.2 Considerações iniciais sobre a caracterização empregando a espectroscopia no infravermelho médio

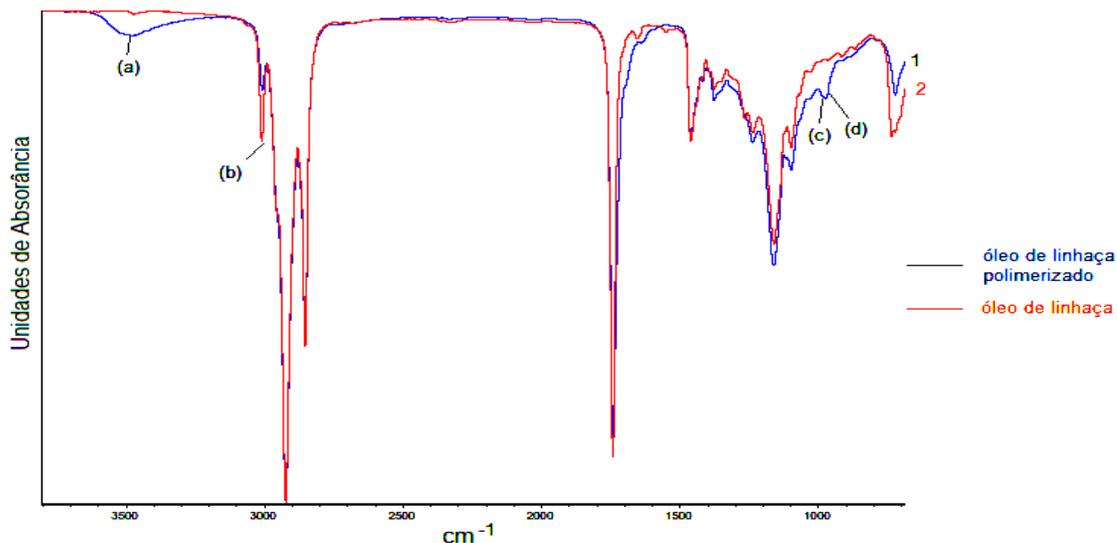
A técnica de espectroscopia na região do infravermelho médio foi usada nas reações de polimerização para acompanhar a evolução das bandas de absorção relativas a hidroperóxidos e bandas de absorção atribuídas às ligações duplas *cis,trans* e ligações conjugadas *trans,trans*.

A determinação das principais bandas de absorção, que podem ser observadas na região do infravermelho médio, foi realizada através do comparativo entre o óleo de linhaça puro e polimerizado com o catalisador 2-etil hexanoato de ferro (II), como se encontra na Figura 21.

A região do infravermelho na qual ocorrem as absorções das vibrações de estiramento de vários tipos de grupamentos OH, se encontra compreendida entre 3000 e 3500 cm^{-1} . Nesse estudo de reação de polimerização oxidativa, tem-se a

possibilidade de formação de grupamentos OH não somente devido à formação de hidroperóxidos no meio reacional. A avaliação da formação ou consumo dos grupamentos hidroperóxido, pela análise da banda de absorção a 3472 cm^{-1} , foi possível devido a informações disponíveis na literatura^{73, 86, 87}.

Figura 21 - 1: Espectro na região do infravermelho do óleo de linhaça polimerizado com atribuições das principais bandas de absorção em (a), (b), (c) e (d). 2: Espectro na região do infravermelho do óleo de linhaça puro.

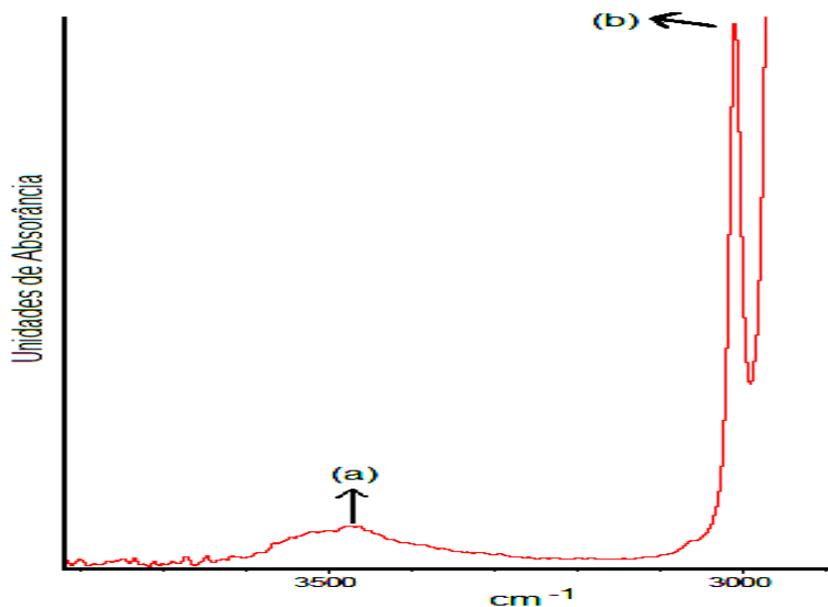


Fonte: Autor.

Na Figura 22 observa-se a banda de absorção na região do infravermelho médio em aproximadamente 3472 cm^{-1} , a qual traduz a formação ou consumo de hidroperóxidos e essa absorção se deve à vibração de estiramento da ligação O-H de O-O-H ($\nu\text{O-H}$) (O-O-H)^{73, 86, 87}. A banda de absorção que traduz a presença das ligações insaturadas *cis* ocorre em aproximadamente 3011 cm^{-1} e se deve à vibração de estiramento da ligação C-H de C=C-H *cis* ($\nu\text{(C-H)}$) (C=C-H *cis*)).

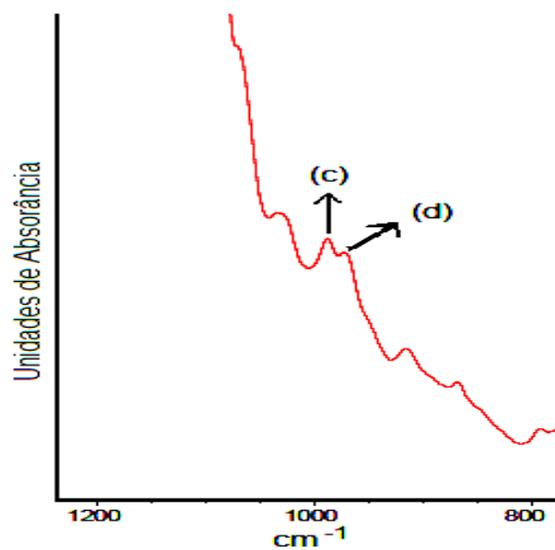
Na Figura 23 verifica-se a presença das ligações insaturadas conjugadas *trans,trans* que é traduzida pela banda de absorção em torno de 988 cm^{-1} e se deve à vibração de deformação fora do plano da ligação C-H de C=C-H conjugada *trans,trans* ($\delta\text{(C-H)}$) (C=C-H conjugada *trans,trans*)). A banda de absorção que traduz a presença das ligações insaturadas *trans* ocorre, na região do infravermelho, em torno de 973 cm^{-1} e se deve à vibração de deformação fora do plano da ligação C-H de C=C-H *trans* ($\delta\text{(C-H)}$) (C=C-H *trans*)⁸⁶⁻⁹².

Figura 22 - Espectro no infravermelho obtido para acompanhamento da reação. A absorvância da banda (a) $\sim 3472\text{ cm}^{-1}$ e da banda (b) $\sim 3011\text{ cm}^{-1}$.



Fonte: Autor.

Figura 23 - Espectro no infravermelho obtido para acompanhamento da reação. As absorvâncias das bandas (c) e (d), respectivamente a $\sim 973\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 988\text{ cm}^{-1}$.

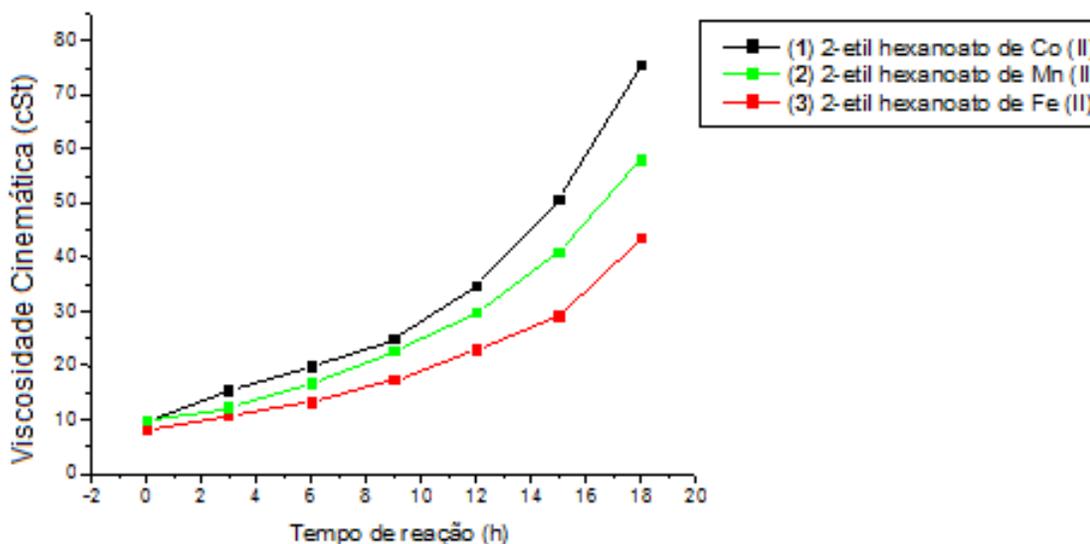


Fonte: Autor.

4.4.3 Reações de polimerização oxidativa na presença dos precursores metálicos 1, 2 e 3.

Os resultados de viscosidade cinemática em função do tempo reacional, para os precursores metálicos de cobalto, manganês e ferro utilizados na reação de polimerização oxidativa do óleo de linhaça, são apresentados na Figura 24.

Figura 24 - Resultados de viscosidade cinemática em função do tempo reacional, para a reação do óleo de linhaça com os precursores 1, 2 e 3 (0,6 mmol do catalisador, 80°C).



Fonte: Autor.

Conforme relatado na literatura ^[90-94] e confirmado por esses resultados o complexo de cobalto apresenta uma evolução nos valores de viscosidade superior aos outros metais. Na Tabela 10 são apresentados os valores do logaritmo natural da viscosidade em função do tempo reacional, que nos fornece os valores das constantes aparentes da velocidade.

O complexo 2-etil hexanoato de Co (II) (1) promove a reação de polimerização oxidativa de óleo de linhaça com eficiência superior à observada com 2-etil hexanoato de Mn (II) (2) e o 2-etil hexanoato de Fe (II) (3). Esses resultados confirmam os dados da literatura, que indicam que os carboxilatos de manganês (II) e ferro (II) possuem atividade catalítica inferior frente às reações de polimerização oxidativa ⁹³⁻⁹⁶.

Tabela 10 - Constantes aparentes de velocidade, relativas aos resultados de logaritmo natural da viscosidade em função do tempo (h), obtidas para as etapas de oxidação e polimerização para os experimentos envolvendo os complexos 1, 2 e 3.

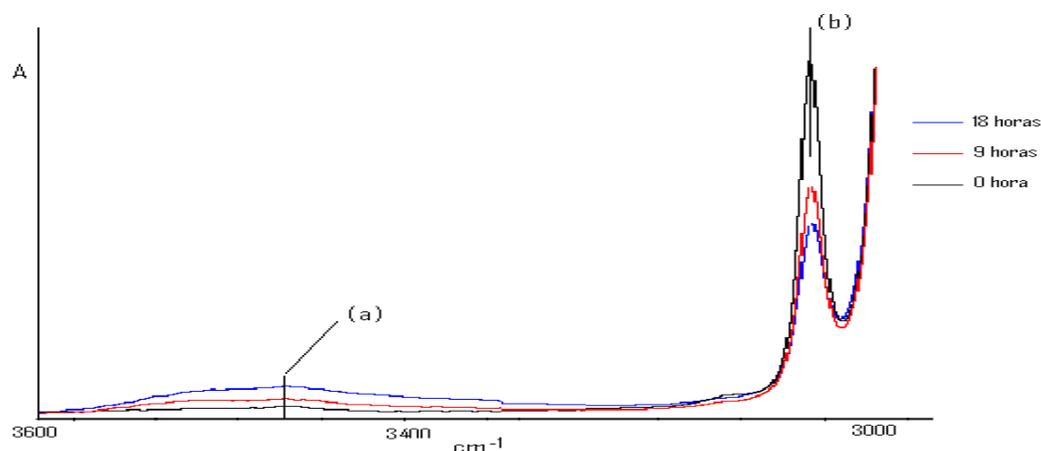
Complexo	$k_{\text{oxi}} \times 10^2$ da Etapa de Oxidação (h^{-1})	$k_{\text{pol}} \times 10^2$ da Etapa de Polimerização (h^{-1})
(1)	$10,2 \pm 0,1$	$12,9 \pm 0,1$
(2)	$9,4 \pm 0,1$	$11,1 \pm 0,1$
(3)	$8,6 \pm 0,1$	$10,8 \pm 0,1$

k_{oxi} : constante aparente da etapa de oxidação e k_{pol} : constante aparente da etapa de polimerização.

Fonte: Autor.

Para avaliação dos três precursores metálicos, na região do infravermelho médio, foram coletadas alíquotas em intervalos de 3 horas, de forma análoga ao procedimento realizado para avaliação da evolução da viscosidade cinemática. O espectro de infravermelho da Figura 25 mostra a evolução das bandas de absorção (a) $\sim 3472 \text{ cm}^{-1}$ e (b) $\sim 3011 \text{ cm}^{-1}$ durante o processo reacional.

Figura 25 - Espectro na região do infravermelho médio para o experimento conduzido com 2-etil hexanoato de Co (1) nos tempos de reação: a) 0 hora; b) 9 horas e c) 18 horas. As bandas de absorção assinaladas correspondem a (a) $\sim 3472 \text{ cm}^{-1}$ e (b) $\sim 3011 \text{ cm}^{-1}$.



Fonte: Autor.

A Figura 26 demonstra que por espectroscopia no infravermelho pode-se observar as duas etapas do processo de polimerização oxidativa. A Figura 26A mostra que os valores de absorbância, devido aos grupamentos hidropéroxido, aumentam linearmente no início do processo de polimerização oxidativa, entre 0 e

12 horas de reação aproximadamente, correspondendo à etapa de oxidação, e continua até 15 horas, na etapa de polimerização. Acima de 15 horas praticamente não ocorre alteração, possivelmente devido ao consumo de hidroperóxidos. Para esta etapa foram calculadas as constantes aparentes de velocidade k segundo uma expressão do tipo: $A = k t$. Esses resultados são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11 - Constantes parentes de velocidade, relativas à formação de hidroperóxidos no meio reacional, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os precursores (1), (2) e (3).

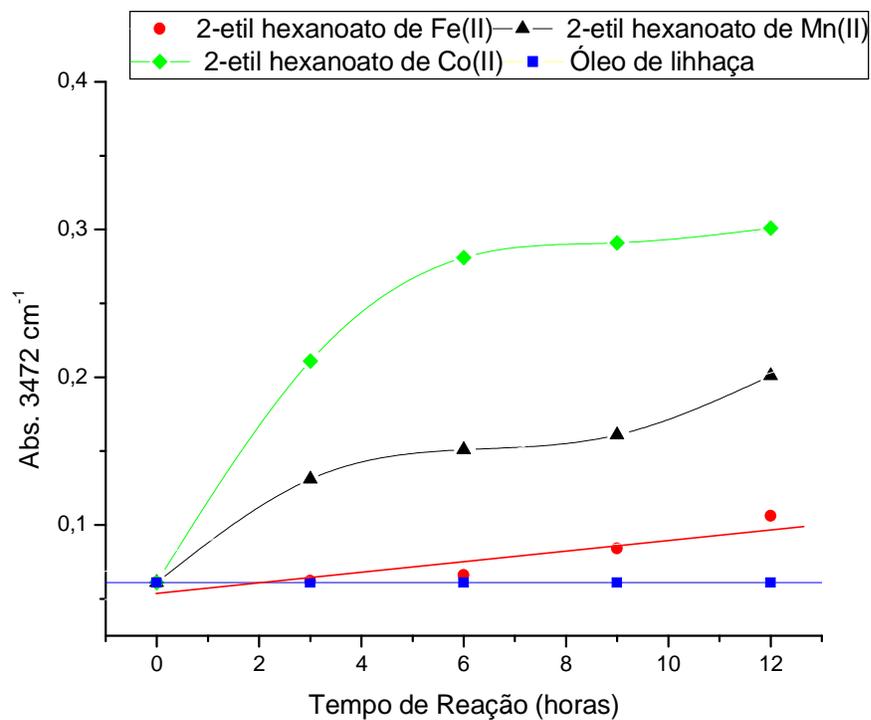
Complexo	$k_{\text{oxi}} \times 10^3$ da Etapa de Oxidação (h^{-1})	$k_{\text{oxi}} \times 10^3$ da Etapa de Polimerização (h^{-1})
Sem catalisador	0	0
(1)	$4,8 \pm 0,1$	$6,3 \pm 0,1$
(2)	$4,0 \pm 0,1$	$6,0 \pm 0,1$
(3)	$2,0 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$

k_{oxi} : constante aparente da etapa de oxidação e k_{pol} : constante aparente da etapa de polimerização.

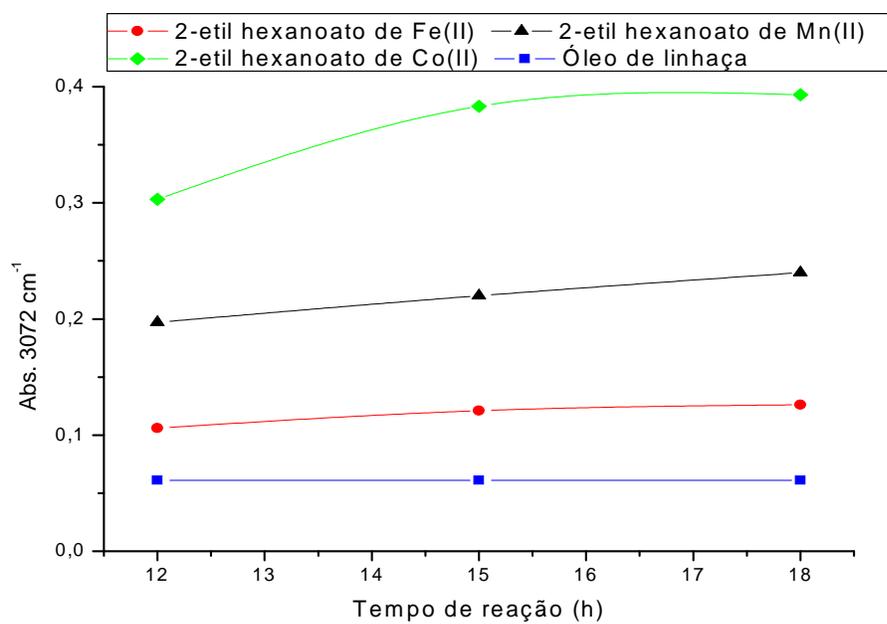
Fonte: Autor.

Analisando-se estes resultados é possível afirmar que, para o processo completo de polimerização oxidativa, a ordem de eficiência para os experimentos é: 2-etil hexanoato de Co (II) **(1)** » 2-etil hexanoato de Mn (II) **(2)** » 2-etil hexanoato de Fe (II) **(3)** » sem catalisador. Verifica-se que o uso de ferro como catalisador determina a presença de um menor teor dos hidroperóxidos no meio reacional, o que tem influencia significativa sobre os resultados da viscosidade. A presença de grupamentos alquilperóxi, gerados pela decomposição de hidroperóxidos, garantem a continuidade do processo reacional com conseqüente aumento de viscosidade.

Figura 26 - Absorbância da banda em 3472 cm^{-1} em função do tempo de reação para os experimentos 2-etil hexanoato de Co(II) (1), 2-etil hexanoato de Mn(II) (2), 2-etil hexanoato de Fe(II) (3) e sem catalisador, onde (A)=etapa de oxidação e (B)=etapa de polimerização.



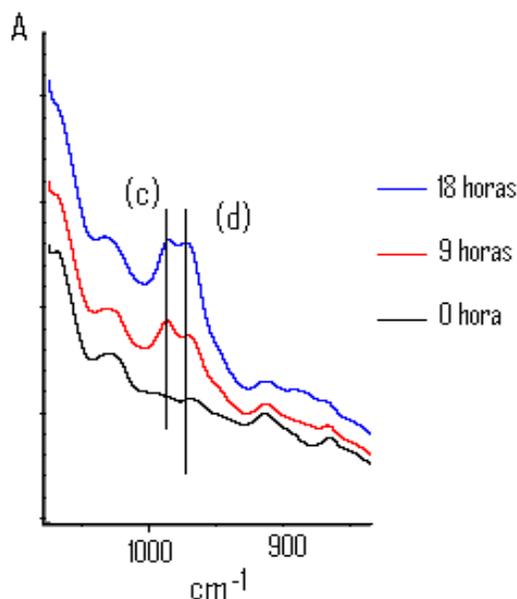
A



B

A espectroscopia na região do infravermelho também permite o monitoramento de algumas bandas de absorção relativas às ligações duplas envolvidas no processo de polimerização oxidativa. Nos óleos vegetais que contém insaturações, estas estão predominantemente na forma *cis*. Durante o processo de polimerização oxidativa é conhecido o fato de que estas são consumidas, inicialmente por isomerização para a forma *trans*, conjugação na forma *trans,trans* ou *cis,trans* e por ataque de radicais livres à dupla, resultando este último processo no cruzamento entre cadeias (reticulação), conforme abordado na proposta de mecanismo^{19,32-36,97-98}. Através dos espectros obtidos na região do infravermelho médio, apresentados nas Figuras 25 e 27 é possível observar a evolução de algumas destas bandas de absorção (b), (c) e (d) durante o processo reacional.

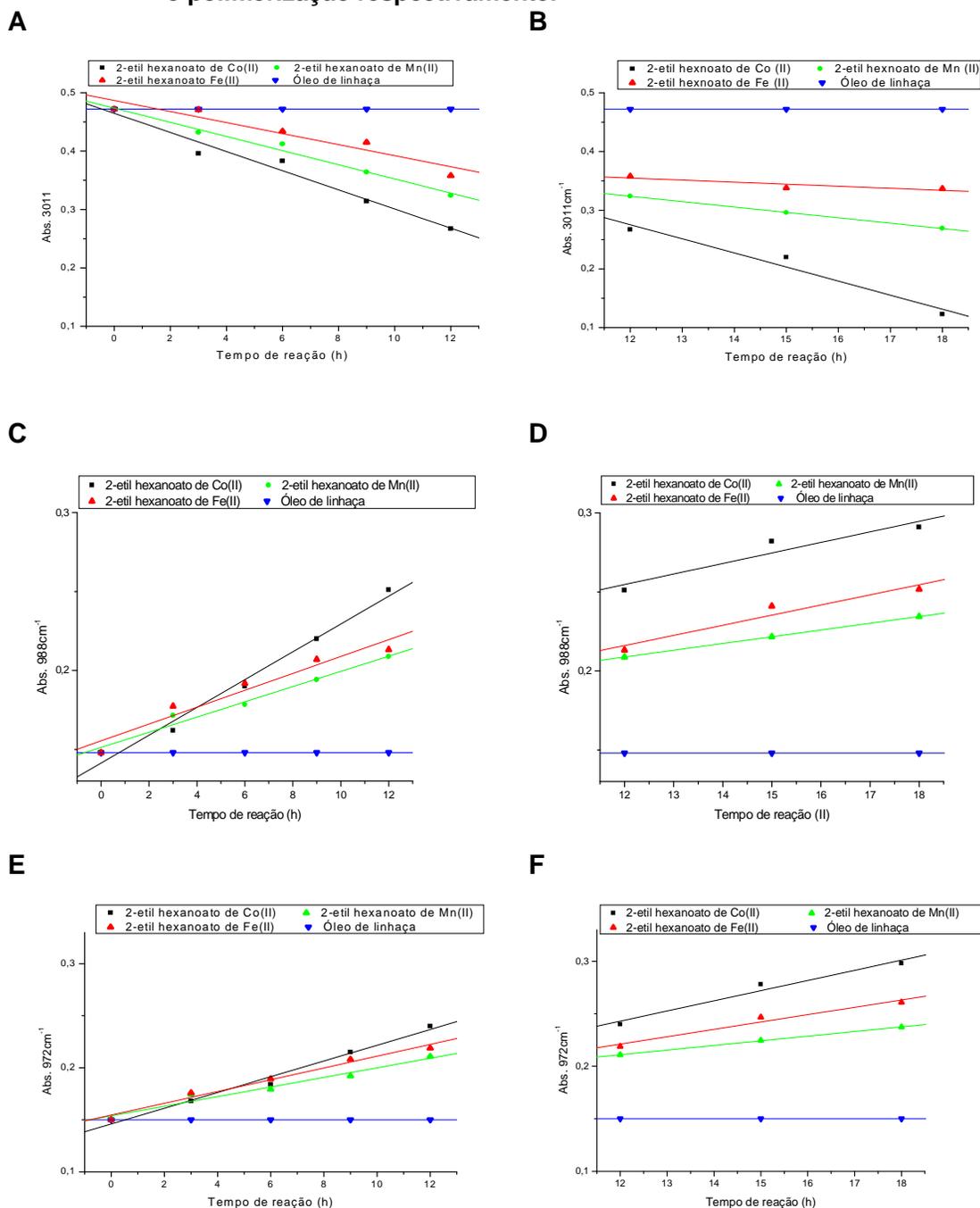
Figura 27 - Espectro na região do infravermelho médio para o experimento conduzido com 2-etil hexanoato de Co (II) nos tempos de reação: a) 0 hora; b) 9 horas e c) 18 horas. As bandas de absorção assinaladas correspondem a (c) $\sim 988\text{ cm}^{-1}$ e (d) $\sim 973\text{ cm}^{-1}$



Fonte: Autor.

A Figura 28 mostra a variação de intensidade das bandas de absorção em 3011 cm^{-1} , 988 cm^{-1} e 973 cm^{-1} para as análises das etapas de oxidação e polimerização em função do tempo de reação.

Figura 28 - Gráficos para os experimentos 2-etil hexanoato de Co (II) (1), 2-etil hexanoato de Mn (2), 2-etil hexanoato de Fe (II) (3) e sem catalisador:
A e B = Absorbância em 3011 cm^{-1} versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.
C e D = Absorbância em 988 cm^{-1} versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.
E e F = Absorbância em 972 cm^{-1} versus tempo de reação para oxidação e polimerização respectivamente.



Fonte: Autor.

Através da análise dos gráficos das Figuras 28A e 28B, relativos à variação da intensidade das bandas de absorção das ligações insaturadas *cis*, pode-se observar que ocorre um consumo linear em função do tempo reacional. O tratamento do processo de polimerização oxidativa, como apresentado até o presente momento, através da divisão nas duas etapas: oxidação (0 a 12 h de reação) e polimerização (12 a 18 h de reação) foi mantido por questão de homogeneidade do texto. A Tabela 12 apresenta os valores de constante aparente de velocidade de expressão do tipo $A = kt$ correspondendo ao consumo das ligações duplas carbono-carbono *cis* para essas duas etapas. Observa-se que, considerando o erro experimental a diminuição da banda a 3011 cm^{-1} é linear.

Tabela 12 - Constantes aparentes de velocidade, relativas ao consumo das ligações duplas carbono-carbono *cis*, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os precursores (1), (2) e (3).

Complexo	Abs 3011cm^{-1}	
	$k_{\text{oxi}} \times 10^3$ da Etapa de Oxidação (h^{-1})	$k_{\text{pol}} \times 10^3$ da Etapa de Polimerização (h^{-1})
Sem catalisador	0	0
1	$-16,0 \pm 0,1$	$-21,0 \pm 0,1$
2	$-12,0 \pm 0,1$	$-12,0 \pm 0,1$
3	$-9,0 \pm 0,1$	$-8,0 \pm 0,1$

k_{oxi} : constante aparente da etapa de oxidação e k_{pol} : constante aparente da etapa de polimerização.

Fonte: Autor.

Analisando-se estes resultados é possível afirmar que, em termos de consumo das ligações insaturadas *cis*, a ordem de eficiência para os experimentos é: 2-etil hexanoato de Co (II) **(1)** » 2-etil hexanoato de Mn (II) **(2)** » 2-etil hexanoato de Fe (II) **(3)** para a etapa de oxidação e de polimerização, confirmando os resultados da viscosidade cinemática.

Através da observação dos gráficos das Figuras 28C a 28F, verifica-se que os valores de absorbância, relativos à formação das ligações insaturadas *trans*, *trans* e ligações insaturadas *trans*, aumentam de forma linear e que o precursor **3** apresenta menor constante de velocidade. Para isto foram calculadas as constantes aparentes de velocidade k apresentadas na Tabela 13, para as absorções a 988 cm^{-1} e 973 cm^{-1} , respectivamente.

Tabela 13 - Constantes parentes de velocidade, relativas à formação das ligações duplas carbono-carbono *trans* e conjugadas *trans, trans*, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os precursores (1), (2) e (3).

Complexo	Abs 988 cm ⁻¹		Abs 973 cm ⁻¹	
	k _{oxi} × 10 ³ (h ⁻¹)	k _{poli} × 10 ³ (h ⁻¹)	k _{oxi} × 10 ³ (h ⁻¹)	k _{poli} × 10 ³ (h ⁻¹)
Sem catalisador	0	0	0	0
1	9,0±0,1	8,0±0,1	8,0±0,1	10,0±0,1
2	5,0±0,1	5,0 ±0,1	5,0±0,1	6,5±0,1
3	5,0±0,1	5,6 ±0,1	5,0±0,3	7,0±0,1

k_{oxi}: constante aparente da etapa de oxidação e k_{poli}: constante aparente da etapa de polimerização.

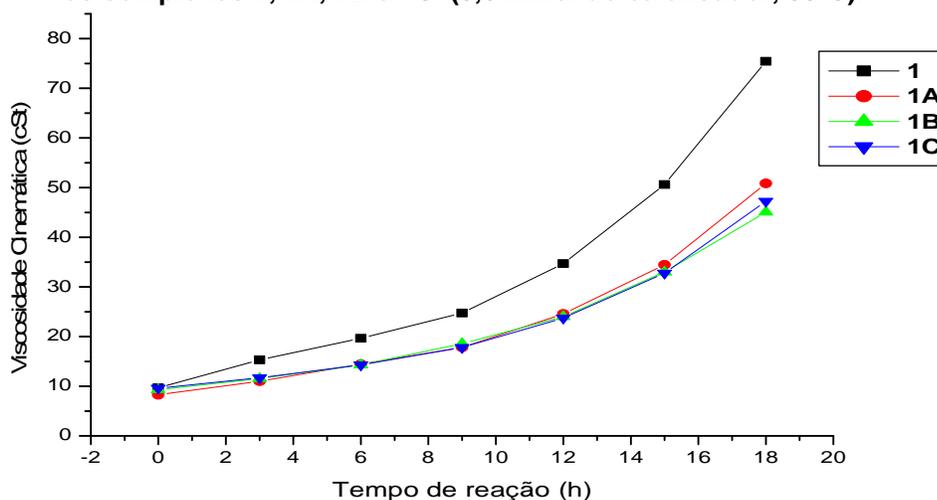
Fonte: Autor.

Para a banda de absorção que traduz a formação de ligações insaturadas conjugadas *trans,trans* (988 cm⁻¹) é possível afirmar que, para a etapa de oxidação, os catalisadores **2** e **3** tiveram desempenho semelhante entre si e inferiores ao **1**. Para a banda de absorção que traduz a formação de ligações insaturadas *trans* (973 cm⁻¹) a ordem de eficiência observada para a etapa de oxidação, é: **1** » **2** = **3**. Com isso podemos observar que do mesmo modo que constatado para a evolução da viscosidade cinemática, o precursor **3** foi o que apresentou o pior desempenho catalítico, confirmando a análise da viscosidade cinemática.

4.4.4 Modificação dos Complexos com Ligantes da Família da Dipirina: Reações de polimerização na presença dos complexos **1**, **1A**, **1B** e **1C**.

A Figura 29 apresenta os resultados da viscosidade cinemática em função do tempo reacional obtidos para a reação de polimerização oxidativa com o óleo de linhaça para os precursores metálicos de cobalto e os modificados com os ligantes dipiridínicos (2,2 dipiridil, 4,4'-dimetil-2,2'-dipiridina e 6,6'-dimetil-2,2'-dipiridina), permitindo uma análise comparativa entre os novos complexos formados.

Figura 29 - Resultados de viscosidade cinemática em função do tempo reacional, com os complexos 1, 1A, 1B e 1C (0,6 mmol do catalisador, 80°C).



Fonte: Autor.

Através do logaritmo natural desses valores de viscosidade, obtiveram-se os valores de constantes aparentes de velocidade, apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 - Constantes aparentes de velocidade, relativas aos resultados de logaritmo natural da viscosidade em função do tempo (h), obtidas para as etapas de oxidação e polimerização para os experimentos envolvendo os complexos 1, 1A, 1B e 1C.

Complexo	$k_{\text{oxi}} \times 10^2$ da Etapa de Oxidação (h^{-1})	$k_{\text{pol}} \times 10^2$ da Etapa de Polimerização (h^{-1})
1	$10,2 \pm 0,1$	$12,9 \pm 0,1$
1A	$8,9 \pm 0,1$	$12,1 \pm 0,1$
1B	$7,9 \pm 0,1$	$11,5 \pm 0,1$
1C	$7,4 \pm 0,1$	$11,5 \pm 0,1$

k_{oxi} : constante aparente da etapa de oxidação e k_{pol} : constante aparente da etapa de polimerização.

Fonte: Autor.

As reações realizadas na presença do catalisador 2- etil hexanoato de Co (II) (**1**) apresentaram valores de viscosidade superiores aos observados nas reações conduzidas na presença dos catalisadores modificados, tanto nas etapas de oxidação quanto de polimerização. Isso pode ser comprovado pela taxa reacional apresentada na Tabela 4.7, na qual as constantes aparentes de velocidade, independente se na etapa de oxidação ou polimerização, são inferiores para todos

os complexos metálicos de cobalto modificados. Entre os complexos modificados não houve variação significativa entre os resultados obtidos.

4.4.4.1 Acompanhamento por espectroscopia na região do infravermelho.

Os resultados relativos à absorvância da banda de absorção a 3472 cm^{-1} , que traduz a formação de hidroperóxidos no meio reacional em função do tempo foram avaliados da mesma forma que no tópico **4.4.3** e serão apresentadas as constantes aparentes da velocidade obtidas.

Como já constatado, em resultados anteriormente apresentados, observa-se que os valores de absorvância aumentam linearmente na etapa de oxidação e na etapa de polimerização. Na Tabela 15 são apresentados os valores das constantes aparentes de velocidade k para avaliação do processo de polimerização oxidativa, para os complexos **1** e **1A**.

Tabela 15 - Constantes aparentes de velocidade, relativas à formação de hidroperóxidos no meio reacional, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os experimentos 1 e 1A.

Complexo	$k_{\text{oxi}} \times 10^3$ da Etapa de Oxidação (h^{-1})	$K_{\text{poli}} \times 10^3$ da Etapa de Polimerização (h^{-1})
1	$4,8 \pm 0,1$	$6,3 \pm 0,1$
1A	$3,0 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$

k_{oxi} : constante aparente da etapa de oxidação e k_{poli} : constante aparente da etapa de polimerização.

Fonte: Autor.

Como já observado nos resultados de viscosidade a modificação do precursor com o ligante 2,2'-dipiridil não melhorou o desempenho na reação de polimerização, pois através da Tabela 4.8 pode-se observar a maior formação de hidroperóxido para o precursor **1**.

Os resultados relativos à absorvância da banda de absorção a 3011 cm^{-1} (ligações C-H de C=C-H *cis*), os relativos à absorvância da banda de absorção a 988 cm^{-1} (ligações C-H de C=C-H conjugadas *trans,trans*) e os relativos à absorvância da banda de absorção a 973 cm^{-1} (ligações C-H de C=C-H *trans*) estão traduzidos na Tabela 16 através dos valores das constantes aparentes de velocidade k para avaliação do processo de polimerização oxidativa.

Tabela 16 - Constantes aparentes de velocidade, relativas ao consumo das ligações duplas carbono-carbono *cis*, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os 1 e 1A.

Abs 3011cm ⁻¹		
Complexo	k _{oxi} x 10 ³ da Etapa de Oxidação (h ⁻¹)	k _{pol} x 10 ³ da Etapa de Polimerização (h ⁻¹)
1	-16,0±0,1	-21,0±0,1
1A	-8,0±0,1	-11,0±0,1

k_{oxi}: constante aparente da etapa de oxidação e k_{pol}: constante aparente da etapa de polimerização.

Fonte: Autor.

Analisando-se estes resultados é possível afirmar que, em termos de consumo das ligações insaturadas *cis*, a ordem de eficiência para os experimentos é: **1** » **1A**, para as duas etapas.

Da mesma forma, verifica-se que os valores de absorbância, relativos à formação das ligações insaturadas *trans, trans* e ligações insaturadas *trans, trans*, aumentam de forma linear. A partir desses dados foram calculadas para a etapa de oxidação e polimerização as constantes aparentes de velocidade k apresentadas na Tabela 17, para as absorções a 988 cm⁻¹ e 973 cm⁻¹, respectivamente.

Tabela 17 - Constantes parentes de velocidade, relativas à formação das ligações duplas carbono-carbono *trans* e conjugadas *trans, trans*, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os 1 e 1A.

Complexo	Abs 988 cm ⁻¹		Abs 973 cm ⁻¹	
	k _{oxi} x 10 ³ (h ⁻¹)	k _{poli} x 10 ³ (h ⁻¹)	k _{oxi} x 10 ³ (h ⁻¹)	k _{poli} x 10 ³ (h ⁻¹)
1	9,0±0,1	8,0±0,1	8,0±0,1	10,0±0,1
1A	4,0±0,1	3,0 ±0,1	3,0±0,1	4,0±0,1

k_{oxi}: constante aparente da etapa de oxidação e k_{pol}: constante aparente da etapa de polimerização.

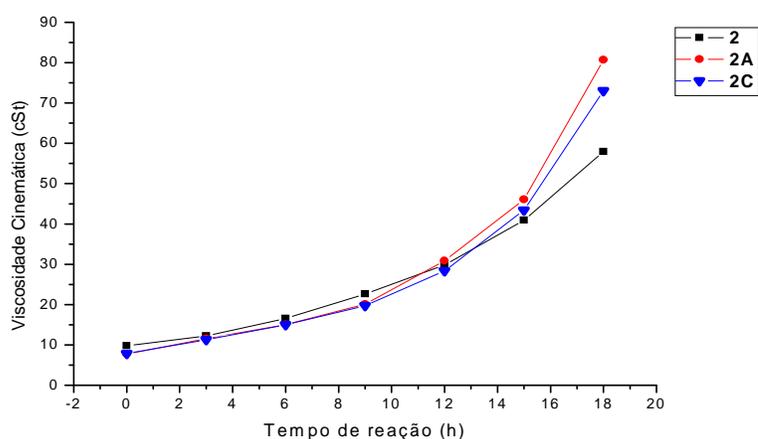
Fonte: Autor.

Para a banda de absorção que traduz a formação de ligações insaturadas conjugadas *trans,trans* 988 cm⁻¹ é possível afirmar que, para as duas etapas o catalisador 2-etil hexanoato de Co(II) (**1**) é superior ao complexo modificado **1A**, de acordo com os resultados apresentados no estudo da viscosidade cinemática.

4.4.5 Reações de polimerização oxidativa na presença dos complexos **2**, **2A** e **2C**.

Para os complexos 2-etil hexanoato de manganês (II) e os modificados também foi avaliada a evolução reacional em função do tempo, através de medidas de viscosidade cinemática. Observa-se que os complexos 2-etil hexanoato manganês (II) modificados com os ligantes nitrogenados dipirídínicos mostraram comportamento satisfatório para a reação de polimerização oxidativa.

Figura 30 - Resultados de viscosidade cinemática em função do tempo reacional, para a reação com os complexos **2, **2A**, **2B** e **2C** (0,6 mmol do catalisador, 80°C).**



Fonte: Autor.

Os resultados da reação de polimerização oxidativa mostraram melhores resultados, em termos de evolução dos valores de viscosidade, nos complexos modificados **2A** e **2C** em comparação ao precursor - Figura 30. As constantes aparentes de velocidade comprovam a atividade catalítica superior para os complexos **2A** e **2C** principalmente na etapa de polimerização como mostra a Tabela 18.

Tabela 18 - Constantes aparentes de velocidade, relativas aos resultados de logaritmo natural da viscosidade em função do tempo (h), obtidas para as etapas de oxidação e polimerização para os experimentos envolvendo os complexos 2, 2A e 2C.

Complexo	$k_{\text{oxi}} \times 10^2$ da Etapa de Oxidação (h^{-1})	$k_{\text{pol}} \times 10^2$ da Etapa de Polimerização (h^{-1})
2	9,4±0,1	11,1±0,1
2A	11,0±0,1	16,0±0,1
2C	10,4±0,1	15,5±0,1

Fonte: Autor.

4.4.5.1 Acompanhamento da banda de absorção atribuída a hidroperóxidos por espectroscopia na região do infravermelho

Os resultados dos valores das constantes aparentes de velocidade k , relativos à absorbância da banda de absorção a 3472 cm^{-1} , que traduz a formação de hidroperóxidos no meio reacional em função do tempo estão apresentados na Tabela 19. Como já constatado, em resultados anteriormente apresentados, observa-se que os valores de absorbância aumentam linearmente na etapa de oxidação e na etapa de polimerização.

Tabela 19 - Constantes aparentes de velocidade, relativas à formação de hidroperóxidos no meio reacional, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os experimentos 2, 2A e 2C.

Complexo	$k_{\text{oxi}} \times 10^3$ da Etapa de Oxidação (h^{-1})	$K_{\text{poli}} \times 10^3$ da Etapa de Polimerização (h^{-1})
2	4,0 ± 0,1	6,0 ± 0,1
2A	10,0 ± 0,1	10,0 ± 0,1
2C	7,0 ± 0,1	9,0 ± 0,1

k_{oxi} : constante aparente da etapa de oxidação e k_{pol} : constante aparente da etapa de polimerização.

Fonte: Autor.

Observa-se uma maior formação de hidroperóxido para a reação realizada na presença do catalisador **2A**, seguido do **2C**. O precursor **2** sem modificação, apresentou as menores constantes, como já observado na avaliação da evolução da viscosidade cinemática.

A partir dos resultados relativos à absorvência da banda de absorção a 3011 cm^{-1} , a 988 cm^{-1} , a 973 cm^{-1} foram calculados os valores das constantes aparentes de velocidade.

A Tabela 20 apresenta os valores de constante aparente de velocidade segundo expressão do tipo $A = kt$, correspondendo ao consumo das ligações duplas carbono-carbono *cis* para essas duas etapas. Observa-se que, dentro do erro experimental a diminuição da banda a 3011 cm^{-1} é linear e tem a mesma taxa ao longo das duas etapas do processo.

Tabela 20 - Constantes aparentes de velocidade, relativas ao consumo das ligações duplas carbono-carbono *cis*, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os 2, 2A e 2C.

Complexo	Abs 3011 cm^{-1}	
	$k_{\text{oxi}} \times 10^3$ da Etapa de Oxidação (h^{-1})	$k_{\text{pol}} \times 10^3$ da Etapa de Polimerização (h^{-1})
2	-12,0 \pm 0,1	-12,0 \pm 0,1
2A	-13,0 \pm 0,2	-13,0 \pm 0,1
2C	-11,0 \pm 0,3	-11,5 \pm 0,2

k_{oxi} : constante aparente da etapa de oxidação e k_{pol} : constante aparente da etapa de polimerização.

Fonte: Autor.

Analisando-se estes resultados é possível afirmar que, em termos de consumo das ligações insaturadas *cis*, a ordem de eficiência para os experimentos é: **2A>2>2C**, para as duas etapas.

Foram calculadas as constantes aparentes de velocidade k apresentadas na Tabela 21, para as absorções a 988 cm^{-1} e 973 cm^{-1} , respectivamente.

Tabela 21 - Constantes parentes de velocidade, relativas à formação das ligações duplas carbono-carbono *trans* e conjugadas *trans, trans*, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os **2, **2A** e **2C**.**

Complexo	Abs 988 cm ⁻¹		Abs 973 cm ⁻¹	
	k _{oxi} × 10 ³ (h ⁻¹)	k _{poli} × 10 ³ (h ⁻¹)	k _{oxi} × 10 ³ (h ⁻¹)	k _{poli} × 10 ³ (h ⁻¹)
2	5,0±0,1	5,0±0,1	5,0±0,1	6,5±0,1
2A	6,0±0,1	6,0±0,1	6,0±0,1	6,5±0,1
2C	5,0±0,1	5,0±0,1	5,0±0,1	6,0±0,1

k_{oxi}: constante aparente da etapa de oxidação e k_{poli}: constante aparente da etapa de polimerização.

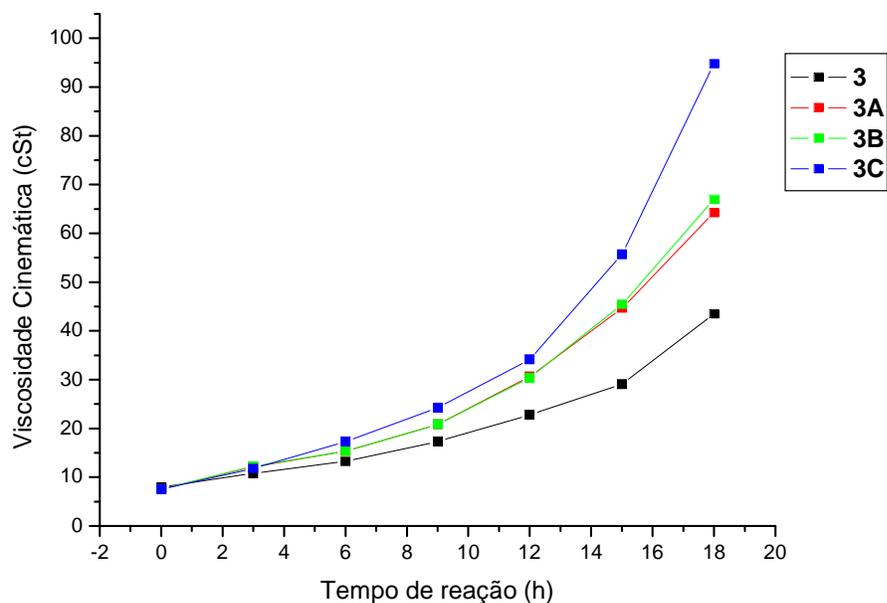
Fonte: Autor.

Para a banda de absorção que traduz a formação de ligações insaturadas conjugadas *trans,trans* (988 cm⁻¹) é possível afirmar que os catalisadores modificados **2A** > **2C** = **2**.

4.4.6 Reações de polimerização oxidativa na presença dos complexos **3**, **3A**, **3B** e **3C**.

Para os complexos 2-etil hexanoato ferro (II) modificados também foi avaliada a evolução reacional em função do tempo, através de medidas de viscosidade cinemática. Estes resultados estão apresentados na Figura 31, e é possível inferir a seguinte ordem de evolução reacional: **3C** > **3A** = **3B**. Além disso observa-se que os 3 complexos modificados apresentaram resultado superior ao precursor metálico de ferro.

Figura 31 - Resultados de viscosidade cinemática em função do tempo reacional, para a reação com os complexos 3, 3A, 3B e 3C (0,6 mmol do catalisador, 80°C).



Fonte: Autor.

Os resultados apresentados no gráfico da viscosidade cinemática em função do tempo reacional é confirmado na tabela 22, na qual se pode observar que os valores das constantes aparentes de velocidade são realmente maiores para **3C**, seguido de **3A** e **3B**.

Tabela 22 - Constantes aparentes de velocidade, relativas aos resultados de logaritmo natural da viscosidade em função do tempo (h), obtidas para as etapas de oxidação e polimerização para os experimentos envolvendo os complexos 3, 3A, 3B e 3C.

Complexo	$k_{oxi} \times 10^2$ da Etapa de Oxidação (h^{-1})	$k_{pol} \times 10^2$ da Etapa de Polimerização (h^{-1})
3	$8,6 \pm 0,1$	$10,8 \pm 0,1$
3A	$11,2 \pm 0,1$	$12,5 \pm 0,1$
3B	$11,1 \pm 0,1$	$13,0 \pm 0,1$
3C	$12,5 \pm 0,1$	$17,0 \pm 0,1$

k_{oxi} : constante aparente da etapa de oxidação e k_{pol} : constante aparente da etapa de polimerização.

Fonte: Autor.

4.4.6.1 Acompanhamento das bandas de absorção por espectroscopia na região do infravermelho

Como já constatado, em resultados anteriormente apresentados, observa-se que os valores de absorbância aumentam linearmente nas duas etapas do processo de polimerização. Na Tabela 23 estão apresentados os valores das constantes aparentes de velocidade k para avaliação do processo de polimerização oxidativa.

Tabela 23 - Constantes aparentes de velocidade, relativas à formação de hidroperóxidos no meio reacional, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os experimentos 3, 3B, e 3C.

Complexo	$k_{\text{oxi}} \times 10^3$ da Etapa de Oxidação (h^{-1})	$K_{\text{poli}} \times 10^3$ da Etapa de Polimerização (h^{-1})
3	$2,0 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$
3B	$3,0 \pm 0,1$	$6,0 \pm 0,1$
3C	$7,0 \pm 0,1$	$9,0 \pm 0,1$

k_{oxi} : constante aparente da etapa de oxidação e k_{poli} : constante aparente da etapa de polimerização.

Fonte: Autor.

Para a formação de hidroperóxido verifica-se que a constante aparente de velocidade para **3C** é bastante superior às demais, confirmando a tendência observada na avaliação dos resultados de viscosidade cinemática.

Os resultados relativos à absorbância da banda de absorção a 3011 cm^{-1} (ligações C-H de C=C-H *cis*), os resultados relativos à absorbância da banda de absorção a 988 cm^{-1} (ligações C-H de C=C-H conjugadas *trans,trans*) e os relativos à absorbância da banda de absorção a 973 cm^{-1} (ligações C-H de C=C-H *trans*) estão apresentados na Tabela 24 na forma dos valores de constante aparente de velocidade de expressão do tipo $A = kt$ correspondendo ao consumo das ligações duplas carbono-carbono *cis* para essas duas etapas. Observa-se que, dentro do erro experimental a diminuição da banda a 3011 cm^{-1} é linear ao longo das duas etapas do processo.

Tabela 24 - Constantes aparentes de velocidade, relativas ao consumo das ligações duplas carbono-carbono *cis*, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os 3, 3B e 3C

Abs 3011cm ⁻¹		
Complexo	k _{oxi} x 10 ³ da Etapa de Oxidação (h ⁻¹)	k _{pol} x 10 ³ da Etapa de Polimerização (h ⁻¹)
3	-9,0±0,1	-9,0±0,1
3B	-10,0±0,1	-13,0±0,1
3C	-12,0±0,1	-14,0±0,1

k_{oxi}: constante aparente da etapa de oxidação e k_{pol}: constante aparente da etapa de polimerização.

Fonte: Autor.

Analisando-se estes resultados é possível afirmar que, em termos de consumo das ligações insaturadas *cis*, a ordem de eficiência para os experimentos é: **3C » 3B » 3**.

Tabela 25 - Constantes parentes de velocidade, relativas à formação das ligações duplas carbono-carbono *trans* e conjugadas *trans,trans*, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os precursores 3, 3B e 3C.

Complexo	Abs 988 cm ⁻¹		Abs 973 cm ⁻¹	
	k _{oxi} x 10 ³ (h ⁻¹)	k _{poli} x 10 ³ (h ⁻¹)	k _{oxi} x 10 ³ (h ⁻¹)	k _{poli} x 10 ³ (h ⁻¹)
3	3,0±0,1	5,6±0,1	5,0±0,1	7,0±0,1
3B	13,0±0,1	9,0 ±0,1	12,0±0,1	10,0±0,1
3C	5,0±0,1	4,0 ±0,1	5,0±0,1	5,0±0,1

k_{oxi}: constante aparente da etapa de oxidação e k_{pol}: constante aparente da etapa de polimerização.

Fonte: Autor.

Para a banda de absorção da Tabela 25 que traduz a formação de ligações insaturadas conjugadas *trans,trans* (988 cm⁻¹) é possível afirmar que, para a etapa de oxidação, o catalisador **3B** superior aos demais, **3** e **3C**.

4.4.7 Comparativo entre as reações de polimerização oxidativa realizadas na presença dos complexos precursores e modificados com os ligantes da família da dipiridina: **1, 1A, 1B, 1C, 2, 2A, 2C, 3, 3A, 3B e 3C**.

A Tabela 26 apresenta os resultados das constantes aparentes de velocidade, obtidas a partir do logaritmo natural da viscosidade cinemática, como já apresentado neste trabalho separadamente, para os complexos precursores e modificados com os ligantes da família da dipiridina: **1, 1A, 1B, 1C, 2, 2A, 2C, 3, 3A, 3B e 3C**.

Tabela 26 - Constantes aparentes de velocidade, relativas aos resultados de logaritmo natural da viscosidade em função do tempo (h), obtidas para as etapas de oxidação e polimerização para os experimentos envolvendo os complexos 1, 1A, 1B, 1C, 2, 2A, 2C, 3, 3A, 3B e 3C.

Metal	Complexo	k_{oxi} x 10² da Etapa de Oxidação (h⁻¹)	k_{pol} x 10² da Etapa de Polimerização (h⁻¹)
Cobalto	1	10,2±0,1	12,9±0,1
	1A	8,9±0,1	12,1±0,1
	1B	7,9±0,1	11,5±0,1
	1C	7,4±0,1	11,5±0,1
	2	9,4±0,1	11,1±0,1
Manganês	2A	11,0±0,1	16,0±0,1
	2C	10,4±0,1	15,5±0,1
	3	8,6±0,1	10,8±0,1
Ferro	3A	11,2±0,1	12,5±0,1
	3B	11,1±0,1	13,0±0,1
	3C	12,5±0,1	17,0±0,1

Fonte: Autor.

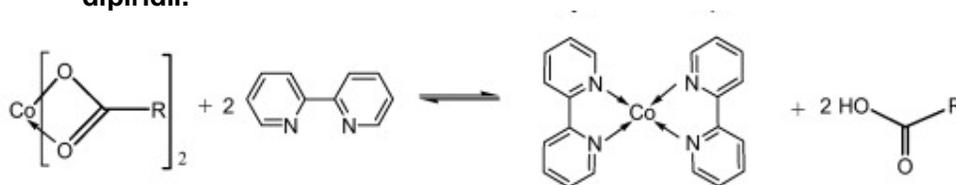
Antes de realizar um comparativo geral dos complexos modificados com os ligantes nitrogenados da série dipiridina, empregados nas reações de polimerização oxidativa, serão tecidas considerações separadamente por metal.

Iniciaremos com o estudo envolvendo o cobalto, para o qual, observa-se a seguinte ordem de eficiência reacional: **1 >>1A > 1C ≥ 1B**.

É possível concluir que a coordenação dos ligantes da série das dipiridinas ao secante de cobalto reduziu o efeito catalítico. Como já comentado na discussão da formação dos complexos, dados da literatura^{60,90,91} apontam que, no meio reacional,

a coordenação de agentes quelantes aromáticos aos carboxilatos de cobalto (II) se dá pela descoordenação completa dos ligantes carboxilatos (permuta), como mostrado no Figura 32. Nesse caso, pode-se sugerir que a ausência de ligantes carboxilatos resultaria numa diminuição da compatibilidade desses no meio reacional, com impacto direto sobre a interação catalisador-substrato. Além disso, o complexo formado exibe um impedimento estéreo evidente, devido à presença de dois ligantes aromáticos quelatos bastante volumosos e rígidos em torno do átomo central. Do ponto de vista de efeito eletrônico, os complexos gerados pela coordenação de dois ligantes quelatos nitrogenados ao cobalto (vale salientar que no caso do Fe e Mn, a coordenação se dá com apenas um ligante quelato), gera uma espécie estável (efeito quelato), o que talvez impeça sua atuação efetiva no processo de oxidação-redução.

Figura 32 - Reações de complexação do carboxilatos de Co (II) com o ligante 2,2'-dipiridil.



Fonte: Soucek, M. D. et al. 2012.

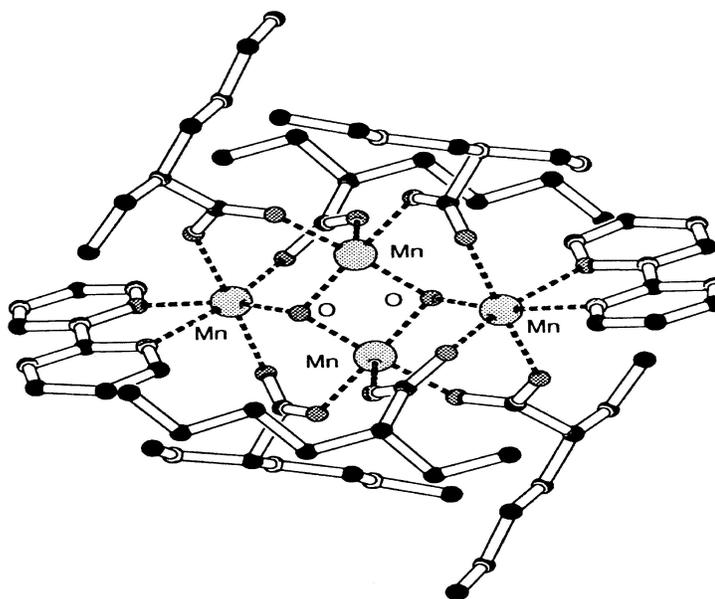
O efeito da presença dos substituintes metil nos ligantes **B** e **C**, sobre a eficiência dos complexos na reação de polimerização oxidativa não pode ser estabelecida.

Analisando a influência da complexação dos ligantes nitrogenados ao mangânês observa-se que esta adição aumentou a atividade catalítica deste metal de forma significativa. A ordem de eficiência reacional nesse caso é **2A > 2C >> 2**.

Segundo relatos da literatura^{29,52} a dipiridina incrementa a atividade catalítica do 2-etil hexanoato de Mn (II). Nesse caso, a complexação destes ligantes não retira os carboxilatos da esfera de coordenação. A estrutura mostrada na Figura 33^{29,52,87} foi apresentada como a espécie cataliticamente ativa na reação de polimerização oxidativa do linoleato de etila, resultado da complexação da dipiridina e 2-etil hexanoato de manganês, numa proporção ligante:metal de 0,5:1^{33,56,93}.

Pela estrutura apresentada, observa-se que a estequiometria de fato é de 0,33:1 (ligante:metal), devido principalmente à existência de pontes entre os átomos de manganês. Vale salientar, que no caso do presente trabalho, foi determinada uma estequiometria de 1:1 ligante:metal. De qualquer forma, quando o átomo de manganês está envolvido, no máximo 1 ligante quelato encontra-se na esfera de coordenação e os efeitos observados no caso do cobalto não incidem aqui, tais como a diminuição da compatibilidade substrato-catalisador e efeito estereo e eletrônico que dificultam a evolução reacional ⁵⁶.

Figura 33 - Estrutura molecular de $[\text{Mn}_2^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}}\text{O}_2(2\text{-etil-hexanoato})_6(\text{bpy})_2]$, determinada por cristalografia de raios-X.



Fonte: Warzeska S. T. et al. 2002.

No caso dos complexos de ferro, a literatura relata que o mesmo não possui uma atividade catalítica eficiente para a reação de polimerização oxidativa à temperatura ambiente, e isso ocorre por que em meio apolar o Fe (III) não consegue se reduzir facilmente, o que impede a ocorrência do ciclo redox necessário para a decomposição de hidroperóxido. Conseqüentemente, os carboxilatos de ferro não são amplamente utilizados na secagem ao ar das tintas alquídicas ³³.

No caso da modificação do 2-etil hexanoato de ferro (II) observa-se a seguinte ordem de eficiência reacional: **3C** >> **3B** = **3A** > **3**, demonstrando que a modificação desse metal com ligante nitrogenado constitui uma estratégia promissora. Da mesma forma que comentado no caso do Mn, aqui se tem uma estequiometria de formação do complexo de 1:1 (ligante:metal), o que proporciona os efeitos positivos que podem advir dessa modificação, sem diminuição da compatibilidade no meio reacional e a excessiva estabilização que pode ser gerada pela presença de dois ligantes quelatos. No caso do complexo **3C**, que apresentou uma atividade catalítica bastante superior quando comparada aos demais complexos, pode-se sugerir que o efeito indutivo eletrônico das duas metilas nas posições 6,6' do ligante 2,2'-dipiridil, que caracteriza uma maior proximidade ao átomo eletronegativo, atribui um caráter mais básico para o ligante formando assim um complexo estável, mas ainda ativo no processo de polimerização oxidativa.

Após esta análise mais detalhada por metal empregado, será discutida a comparação geral de todos os complexos modificados da série da dipiridina.

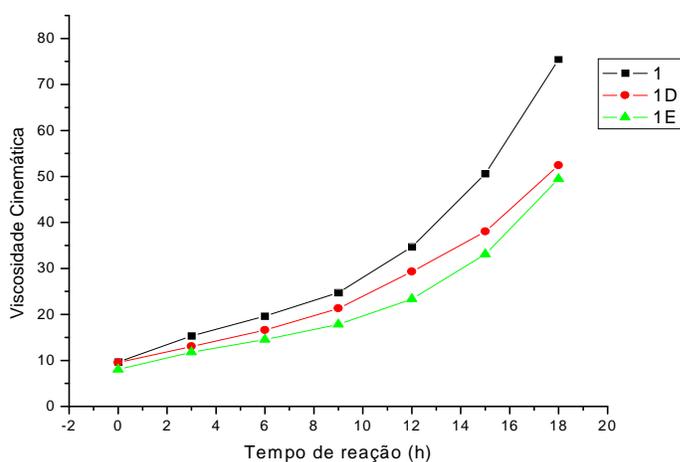
Vale salientar que um dos objetivos do presente estudo foi o de verificar a possibilidade de gerar espécies catalíticas que possam substituir o complexo de cobalto, comumente empregado na indústria de tintas. Com isso em mente, observa-se que de um modo geral, todas as modificações realizadas nos precursores de manganês e ferro, geraram catalisadores muito promissores com desempenho comparável ou superior ao observado para 2-etil hexanoato de cobalto (II) – **1** (ver destaques em cinza na Tabela 4.19).

A estratégia de modificação dos complexos com ligantes nitrogenados se amostrou acertada e, apesar dos ligantes **A** da série da piridina ter sido estudado em processo de polimerização oxidativa^{97,98}, jamais tiveram seu desempenho avaliado sistematicamente em reações de polimerização oxidativa empregando substratos mais complexos como o óleo de linhaça, demonstrando o ineditismo e a aplicabilidade desse estudo.

4.4.8 Modificação dos complexos com ligantes da família da fenantrolina: reações de polimerização na presença dos complexos **1**, **1D** e **1E**

A segunda parte do trabalho envolve o uso da série da família da fenantrolina coordenada aos centros metálicos de cobalto (II), manganês (II) e ferro (II). Na Figura 34 são apresentados os resultados do precursor **1**, comparado-os com os complexos modificados com os ligantes nitrogenados **D** e **E**.

Figura 34 - Resultados de viscosidade cinemática em função do tempo reacional, para a reação com os complexos **1, **1D**, **1E** (0,6 mmol do catalisador, 80°C).**



Fonte: Autor.

De acordo com os resultados da Figura 4.19, o precursor metálico **1** (2-etil hexanoato de cobalto (II)) teve atividade catalítica superior aos complexos modificados com os ligantes da série fenantrolina, porém entre os modificados não houve diferença significativa de desempenho. A Tabela 27 apresenta os resultados das constantes aparentes de velocidade, que comprovam a tendência acima.

Tabela 27 - Constantes aparentes de velocidade, relativas aos resultados de logaritmo natural da viscosidade em função do tempo (h), obtidas para as etapas de oxidação e polimerização para os experimentos envolvendo os complexos 1, 1D, 1E.

Complexo	$k_{\text{oxi}} \times 10^2$ da Etapa de Oxidação (h^{-1})	$k_{\text{pol}} \times 10^2$ da Etapa de Polimerização (h^{-1})
1	10,2±0,1	12,9±0,1
1D	8,9±0,1	10,7±0,1
1E	8,5±0,1	10,4±0,1

k_{oxi} : constante aparente da etapa de oxidação e k_{pol} : constante aparente da etapa de polimerização.

Fonte: Autor.

4.4.8.1 Acompanhamento da banda de absorção atribuída a hidroperóxidos e das bandas de absorção atribuídas às ligações duplas cis, dupla trans e conjugadas trans,trans por espectroscopia na região do infravermelho

Na Tabela 28 estão apresentados os valores das constantes aparentes de velocidade k para avaliação do processo de polimerização oxidativa e a mesma tendência observada para os resultados de viscosidade são confirmados aqui. É importante ressaltar que os valores de absorbância aumentam linearmente para as duas etapas da reação de polimerização.

Tabela 28 - Constantes aparentes de velocidade, relativas à formação de hidroperóxidos no meio reacional, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os experimentos 1, 1D, 1E.

Complexo	$k_{\text{oxi}} \times 10^3$ da Etapa de Oxidação (h^{-1})	$K_{\text{poli}} \times 10^3$ da Etapa de Polimerização (h^{-1})
1	4,8 ± 0,1	6,3 ± 0,1
1D	1,0 ± 0,1	3,0 ± 0,1
1E	0,6 ± 0,1	1,0 ± 0,1

k_{oxi} : constante aparente da etapa de oxidação e k_{pol} : constante aparente da etapa de polimerização.

Fonte: Autor.

A Tabela 29 apresenta os valores de constante aparente de velocidade que corresponde ao consumo das ligações duplas carbono-carbono cis para essas duas etapas. Observa-se que, dentro do erro experimental a diminuição da banda a 3011 cm^{-1} é linear ao longo das duas etapas do processo.

Tabela 29 - Constantes aparentes de velocidade, relativas ao consumo das ligações duplas carbono-carbono *cis*, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os 1, 1D e 1E

Abs 3011cm ⁻¹		
Complexo	k _{oxi} x 10 ³ da Etapa de Oxidação (h ⁻¹)	k _{pol} x 10 ³ da Etapa de Polimerização (h ⁻¹)
1	-9,0±0,1	-9,0±0,1
1D	-4,0±0,1	-4,0±0,1
1E	-4,0±0,1	-3,0±0,1

k_{oxi}: constante aparente da etapa de oxidação e k_{pol}: constante aparente da etapa de polimerização.
Fonte: Autor.

Na Tabela 30 estão apresentados os valores de constante aparente de velocidade que correspondem ao consumo das ligações duplas carbono-carbono *trans* e conjugadas *trans*, *trans* para essas duas etapas.

Tabela 30 - Constantes parentes de velocidade, relativas à formação das ligações duplas carbono-carbono *trans* e conjugadas *trans*, *trans*, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os precursores 1, 1D e 1E.

Complexo	Abs 988 cm ⁻¹		Abs 973 cm ⁻¹	
	k _{oxi} X 10 ³ (h ⁻¹)	k _{poli} X 10 ³ (h ⁻¹)	k _{oxi} X 10 ³ (h ⁻¹)	k _{poli} X 10 ³ (h ⁻¹)
1	9,0±0,1	10,0±0,1	8,0±0,1	10,0±0,1
1D	4,0±0,1	5,0 ±0,1	3,0±0,1	5,0±0,1
1E	3,0±0,1	5,0 ±0,1	3,0±0,1	5,0±0,1

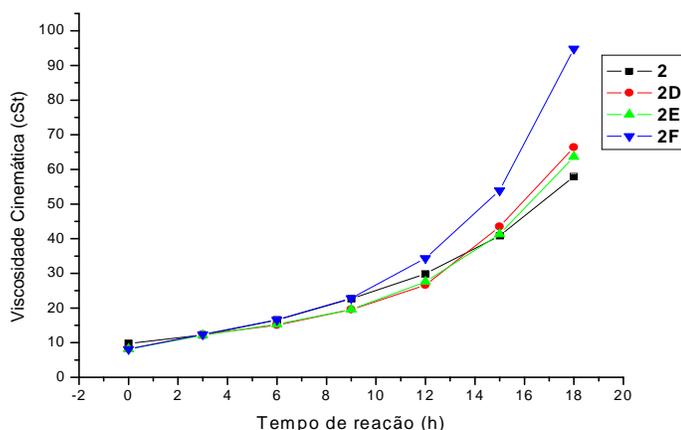
k_{oxi}: constante aparente da etapa de oxidação e k_{pol}: constante aparente da etapa de polimerização.
Fonte: Autor.

Analisando-se estes resultados (Tabelas 29 e 30) é possível afirmar que há uma diferença muito significativa entre o precursor e os dois complexos modificados usados nas reações de polimerização oxidativa com a família da fenantrolina: o catalisador 2-etil hexanoato de Co (II) (**1**) teve um desempenho superior aos complexos **1D** e **1E**.

4.4.9 Comparativo das reações de polimerização oxidativa na presença dos novos complexos **2**, **2D**, **2E**, **2F**.

A comparação da atividade catalítica do precursor metálico de manganês e/ou modificados com os ligantes nitrogenados fenantrolínicos **D**, **E** e **F** pode ser visualizado na Figura 35.

Figura 35 - Resultados de viscosidade cinemática em função do tempo reacional, para a reação com os complexos 2, 2D, 2E e 2F (0,6 mmol do catalisador, 80°C).



Fonte: Autor.

A Tabela 31 apresenta as constantes aparentes de velocidade para os complexos de manganês obtidas através do logaritmo natural da viscosidade cinemática.

Tabela 31 - Constantes aparentes de velocidade, relativas aos resultados de logaritmo natural da viscosidade em função do tempo (h), obtidas para as etapas de oxidação e polimerização para os experimentos envolvendo os complexos 2, 2D, 2E e 2F.

Complexo	$k_{\text{oxi}} \times 10^2$ da Etapa de Oxidação (h^{-1})	$k_{\text{pol}} \times 10^2$ da Etapa de Polimerização (h^{-1})
2	$9,4 \pm 0,1$	$11,1 \pm 0,1$
2D	$9,4 \pm 0,1$	$15,3 \pm 0,1$
2E	$9,8 \pm 0,1$	$13,9 \pm 0,1$
2F	$11,7 \pm 0,1$	$16,9 \pm 0,1$

k_{oxi} : constante aparente da etapa de oxidação e k_{pol} : constante aparente da etapa de polimerização.

Fonte: Autor.

Com a análise dos dados pode-se concluir que a modificação do precursor com os ligantes nitrogenados incrementa a atividade catalítica, mais especificamente para o novo complexo **2F** (manganês (II) modificado com 5,6'-dimetil-1,10'-fenantrolina).

4.4.9.1 Acompanhamento da banda de absorção atribuída a hidroperóxidos e das bandas de absorção atribuídas às ligações duplas *cis*, dupla *trans* e conjugadas *trans,trans* por espectroscopia na região do infravermelho

Os resultados relativos a absorbância da banda de absorção a 3472 cm^{-1} , que traduz a formação de hidroperóxidos no meio reacional em função do tempo, são apresentados na Tabela 32 através dos valores das constantes aparentes de velocidade k para avaliação do processo de polimerização oxidativa.

Tabela 32 - Constantes aparentes de velocidade, relativas à formação de hidroperóxidos no meio reacional, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os experimentos 2, 2D, 2E e 2F.

Complexo	$k_{\text{oxi}} \times 10^3$ da Etapa de Oxidação (h^{-1})	$K_{\text{poli}} \times 10^3$ da Etapa de Polimerização (h^{-1})
2	4,0±0,1	6,0±0,1
2D	5,0±0,1	6,0±0,1
2E	4,0±0,1	6,0±0,1
2F	4,0±0,1	7,0±0,1

k_{oxi} : constante aparente da etapa de oxidação e k_{poli} : constante aparente da etapa de polimerização.

Fonte: Autor.

A Tabela 33 apresenta os valores de constante aparente de velocidade que correspondendo ao consumo das ligações duplas carbono-carbono *cis* para essas duas etapas. Observa-se que a evolução da banda a 3011 cm^{-1} é linear ao longo das duas etapas do processo. Já a Tabela 34 apresenta os resultados relativos à absorbância da banda de absorção a 988 cm^{-1} (ligações C-H de C=C-H conjugadas *trans,trans*) e os relativos à absorbância da banda de absorção a 973 cm^{-1} (ligações C-H de C=C-H *trans*).

Tabela 33 - Constantes aparentes de velocidade, relativas ao consumo das ligações duplas carbono-carbono *cis*, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os 2, 2D, 2E, 2F.

Abs 3011cm ⁻¹		
Complexo	k _{oxi} x 10 ³ da Etapa de Oxidação (h ⁻¹)	k _{pol} x 10 ³ da Etapa de Polimerização (h ⁻¹)
2	-12,0±0,1	-12,0±0,1
2D	-14,0±0,4	-12,0±0,1
2E	-11,5±0,2	-10,0±0,1
2F	-15,0±0,2	-13,0±0,1

k_{oxi}: constante aparente da etapa de oxidação e k_{pol}: constante aparente da etapa de polimerização.

Fonte: Autor.

Tabela 34 - Constantes parentes de velocidade, relativas à formação das ligações duplas carbono-carbono *trans* e conjugadas *trans, trans*, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os precursores 2, 2D, 2E e 2E.

Complexo	Abs 988 cm ⁻¹		Abs 973 cm ⁻¹	
	k _{oxi} x 10 ³ (h ⁻¹)	k _{poli} x 10 ³ (h ⁻¹)	k _{oxi} x 10 ³ (h ⁻¹)	k _{poli} x 10 ³ (h ⁻¹)
2	5,0±0,1	5,0±0,1	5,0±0,1	6,5±0,1
2D	5,0±0,1	5,0 ±0,1	5,0±0,1	6,0±0,1
2E	5,0±0,1	5,5 ±0,1	5,0±0,1	5,0±0,1
2F	7,0±0,1	10,0±0,1	8,0±0,1	9,5±0,1

k_{oxi}: constante aparente da etapa de oxidação e k_{pol}: constante aparente da etapa de polimerização.

Fonte: Autor.

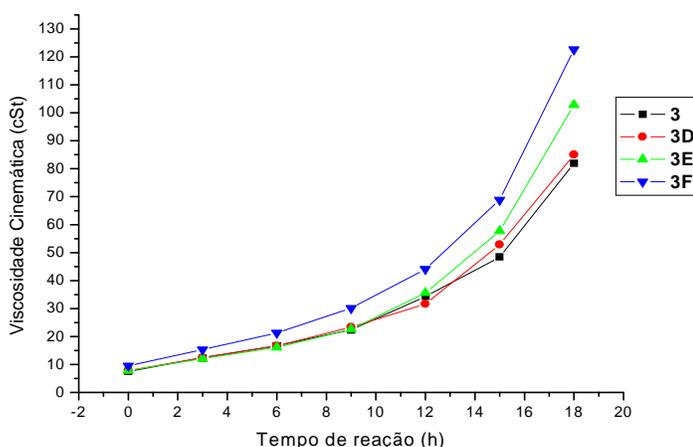
Para todas as bandas avaliadas por infravermelho é possível destacar o desempenho do catalisador **2F**, como já havia sido observado no caso da evolução viscosidade.

De uma maneira geral a sequência que pode ser estabelecida é **2F>>2E>2=2D**.

4.4.10 Comparativo das reações de polimerização oxidativa na presença dos novos complexos **3**, **3D**, **3E** e **3F**.

Diferentemente do centro metálico cobalto (II), já citado neste trabalho, e semelhante ao manganês, os complexos de ferro (II) modificados apresentaram evolução, nos resultados de viscosidade, superior ao precursor (Figura 36).

Figura 36 - Resultados de viscosidade cinemática em função do tempo reacional, para a reação com os complexos 3, 3D, 3E e 3F (0,6 mmol do catalisador, 80°C).



Fonte: Autor.

As constantes aparentes de velocidade para os complexos de ferro (II), obtidas a partir dos resultados de viscosidade cinemática, estão apresentadas na Tabela 35.

Tabela 35 - Constantes aparentes de velocidade, relativas aos resultados de logaritmo natural da viscosidade em função do tempo (h), obtidas para as etapas de oxidação e polimerização para os experimentos envolvendo os complexos 3, 3D, 3E e 3F.

Complexo	$k_{\text{oxi}} \times 10^2$ da Etapa de Oxidação (h^{-1})	$k_{\text{pol}} \times 10^2$ da Etapa de Polimerização (h^{-1})
3	$8,6 \pm 0,1$	$10,8 \pm 0,1$
3D	$11,5 \pm 0,1$	$16,5 \pm 0,1$
3E	$12,2 \pm 0,1$	$17,0 \pm 0,1$
3F	$12,5 \pm 0,1$	$17,5 \pm 0,1$

k_{oxi} : constante aparente da etapa de oxidação e k_{pol} : constante aparente da etapa de polimerização.

Fonte: Autor.

Os complexos modificados apresentaram um incremento nítido na atividade catalítica, com maior destaque para **3E** e **3F**.

4.4.10.1 Acompanhamento da banda de absorção atribuída a hidroperóxidos e das bandas de absorção atribuídas às ligações duplas *cis*, dupla *trans* e conjugadas *trans,trans* por espectroscopia na região do infravermelho

As Tabelas 36, 37 e 38 apresentam os valores de constante aparente de velocidade, correspondentes à evolução dos grupamentos acompanhados por espectroscopia na região do infravermelho médio.

Tabela 36 - Constantes aparentes de velocidade, relativas à formação de hidroperóxidos no meio reacional, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os experimentos 3 e 3E.

Complexo	$k_{\text{oxi}} \times 10^3$ da Etapa de Oxidação (h^{-1})	$K_{\text{poli}} \times 10^3$ da Etapa de Polimerização (h^{-1})
3	$2,0 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$
3D	$2,0 \pm 0,1$	$1,0 \pm 0,1$
3E	$8,0 \pm 0,1$	$8,0 \pm 0,1$

k_{oxi} : constante aparente da etapa de oxidação e k_{poli} : constante aparente da etapa de polimerização.

Fonte: Autor.

Tabela 37 - Constantes aparentes de velocidade, relativas ao consumo das ligações duplas carbono-carbono *cis*, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os 3, 3D e 3E

Complexo	Abs 3011 cm^{-1}	
	$k_{\text{oxi}} \times 10^3$ da Etapa de Oxidação (h^{-1})	$k_{\text{poli}} \times 10^3$ da Etapa de Polimerização (h^{-1})
3	$-9,0 \pm 0,1$	$-9,0 \pm 0,1$
3D	$-9,0 \pm 0,1$	$-9,0 \pm 0,1$
3E	$-11,0 \pm 0,1$	$-10,0 \pm 0,1$

k_{oxi} : constante aparente da etapa de oxidação e k_{poli} : constante aparente da etapa de polimerização.

Fonte: Autor.

Tabela 38 - Constantes parentes de velocidade, relativas à formação das ligações duplas carbono-carbono *trans* e conjugadas *trans, trans*, obtidas para avaliação das etapas de oxidação e polimerização para os precursores **3, **3D** e **3E**.**

Complexo	Abs 988 cm ⁻¹		Abs 973 cm ⁻¹	
	$k_{\text{oxi}} \times 10^3 \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$k_{\text{poli}} \times 10^3 \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$k_{\text{oxi}} \times 10^3 \text{ (h}^{-1}\text{)}$	$k_{\text{poli}} \times 10^3 \text{ (h}^{-1}\text{)}$
3	5,0 ± 0,1	5,6 ± 0,1	5,0 ± 0,1	7,0 ± 0,1
3D	8,0 ± 0,1	8,0 ± 0,1	5,0 ± 0,1	7,0 ± 0,1
3E	9,5 ± 0,1	9,0 ± 0,1	6,5 ± 0,1	6,5 ± 0,1

k_{oxi} : constante aparente da etapa de oxidação e k_{poli} : constante aparente da etapa de polimerização.

Fonte: Autor.

Observa-se de uma maneira geral um destaque para o complexo **3E**, como já observado no caso dos resultados de viscosidade, situação na qual apresentou desempenho comparável ao complexo **3F**.

4.4.11 Comparativo entre as reações de polimerização oxidativa realizadas na presença dos complexos precursores e modificados com os ligantes da família da fenantrolina: **1**, **1D**, **1E**, **2**, **2D**, **2E**, **2F**, **3**, **3D**, **3E** e **3F**.

A Tabela 39 apresenta os resultados das constantes aparentes de velocidade, obtidas a partir do logaritmo natural da viscosidade cinemática, como já apresentado neste trabalho separadamente, para os complexos precursores e modificados com os ligantes da família da fenantrolina: **1**, **1D**, **1E**, **2**, **2D**, **2E**, **2F**, **3**, **3D**, **3E** e **3F**.

No caso do 2-etil hexanoato de cobalto, a adição dos ligantes fenantrolínicos não contribuiu para um incremento da atividade catalítica. A seguinte ordem de eficiência reacional pode ser estabelecida: **1** > **1D** = **1E**.

Tabela 39 - Constantes aparentes de velocidade, relativas aos resultados de logaritmo natural da viscosidade em função do tempo (h), obtidas para as etapas de oxidação e polimerização para os experimentos envolvendo os complexos 1, 1D, 1E, 2, 2D, 2E, 2F, 3, 3D, 3E e 3F.

Metal	Complexo	koxi x 10 ² da Etapa de Oxidação (h-1)	kpol x 10 ² da Etapa de Polimerização (h-1)
Cobalto	1	10,2±0,1	12,9±0,1
	1D	8,9±0,1	10,7±0,1
	1E	8,5±0,1	11,4±0,1
Manganês	2	9,4±0,1	11,1±0,1
	2D	9,4±0,1	15,3±0,1
	2E	9,8±0,1	13,9±0,1
	2F	11,7±0,1	16,9±0,1
Ferro	3	8,6±0,1	10,8±0,1
	3D	11,5±0,1	16,5±0,1
	3E	12,2±0,1	17,0±0,1
	3F	12,5±0,1	17,5±0,1

Fonte: Autor.

Para os complexos de manganês e ferro, a modificação com os ligantes nitrogenados propostos resultou num aumento da eficiência catalítica e as seguintes ordens podem ser propostas: **2F > 2D = 2E > 2** e **3F > 3D > 3E = 3**.

Globalmente, o complexo **3F** foi o que apresentou melhor atividade catalítica, provavelmente devido às duas metilas substituintes do sistema aromático (posições 5 e 6) que apresentam um efeito indutivo eletrônico mais acentuado, em comparação aos outros dois ligantes (**D** e **E**) que exibem somente uma ou nenhuma metila. Ainda, podemos sugerir que a presença dessas duas metilas no complexo **3F** podem torná-lo mais compatível com o meio reacional, proporcionando maior interação catalisador-substrato.

É importante reiterar que a estratégia de modificação dos complexos com ligantes nitrogenados se mostrou acertada e, apesar do ligante **D** da série da fenantrolina ter sido estudado em processo de polimerização oxidativa^{33,56}, jamais teve seu desempenho avaliado sistematicamente, em comparação a outros sistemas, em reações de polimerização oxidativa empregando substratos mais complexos como o óleo de linhaça, demonstrando o ineditismo e a aplicabilidade desse estudo.

5. CONCLUSÕES

Uma família de complexos a base de cobalto, manganês e ferro foi sintetizada e o emprego desses complexos, em reações de polimerização oxidativa utilizando o modelo óleo de linhaça, permite obter algumas conclusões:

✓ a estequiometria apropriada de obtenção dos complexos de cobalto, manganês e ferro modificados foi determinada com sucesso, empregando a metodologia descrita;

✓ os sistemas catalíticos, a base de manganês e ferro modificados, apresentaram maior eficiência que aqueles de cobalto, na reação de polimerização oxidativa;

✓ não foi possível estabelecer a influência sistemática na natureza dos substituintes metila, sobre a eficiência reacional, no caso dos ligantes dipiridínicos;

✓ no caso dos ligantes fenantrolínicos, a presença do ligante contendo duas metilas conduziu a melhores resultados, provavelmente devido a efeitos eletrônicos ou de incremento da compatibilidade entre catalisador-substrato;

✓ a estequiometria de formação dos complexos tem uma influência significativa no desempenho reacional, pois: (i) os complexos modificados de cobalto com estequiometria ligante:metal = 2:1, provavelmente obtidos pela permuta com os ligantes carboxilatos, geraram espécies demasiadamente estáveis e com pouca compatibilidade com o meio reacional, (ii) os complexos de Mn e Fe modificados, de estequiometria 1:1 mantiveram, provavelmente, pelo menos um ligante carboxilato coordenado ao átomo central, garantindo a ocorrência do processo de oxidação-redução do metal e a compatibilidade com o meio reacional.

6. PRODUÇÃO TÉCNICO-CIENTÍFICA

- Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: PI0900195, data de depósito: 19/01/2009, título: "SISTEMA DE SECAGEM PARA POLIMERIZAÇÃO OXIDATIVA DE ÓLEOS OU GORDURAS DE ORIGEM VEGETAL OU ANIMAL, ÓLEO-RESINAS OU RESINAS ALQUÍDICAS".

- Artigo publicado: Síntese de Materiais Poliméricos por Polimerização Oxidativa de Triacilglicerídeos e Derivados. Revista Virtual de Química, v. 5, p. 38-46, 2013.

7. PERSPECTIVAS

É possível listar as seguintes perspectivas dentro dessa linha no grupo de pesquisa:

- redação de artigos científicos;
- caracterização dos complexos por análise elementar e por difração de raios X;
- modificação dos ligantes nitrogenados (substituintes) e sua avaliação em reações de polimerização oxidativa;
- utilização de óleo vegetal contendo ligações duplas conjugadas como modelo (exemplo: óleo de tungue) e avaliação do comportamento do sistema.

REFERÊNCIAS

1. SOARES, E.P.; NUNES, E.C.D.; SIKI, M.; WIEBECK, B.; **Caracterização de Polímeros e Determinação de Constituintes Inorgânicos em Embalagens Plásticas Metalizadas**. Polímeros, São Carlos, 2002.v.12 n.3.
2. OTHMER, K. **Encyclopedia of Chemical Technology**, John-Wiley, Nova Iorque, 1981. 3th ed., v. 6, p.427
3. ATSDR; **Toxicological profile for cobalt**. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Atlanta, GA; 2004.
4. STATE OF CALIFORNIA - DEPARTMENT OF INDUSTRIAL RELATIONS; **Airborne Contaminants Initial Statement of Reasons** california code of regulations; General Industry Safety Orders, Title 8: Chapter 4, Subchapter 7, Article 107, Section 5155
5. <http://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_229100.html> acesso e 15 de junho de 2013
6. FAZENDA, J. M. R. **Tintas e Vernizes. Ciência e Tecnologia**, Abrafati, São Paulo, 1995. 2^a ed. Vol. 1.
7. HARTMANN, D. **Resinas Alquídicas Base água Emulsionadas por Inversão de Fase**. 2011, Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011. 90f,
8. GÜNER, F. S. F.; YAĞCI, Y.; ERCIYES, A. T.; **Polymers from Triglyceride Oils**, Prog. Polym. Sci. 2006, 31, 633.
9. SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M.P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C. R.; **Transformação de Triglicérides em Combustíveis, Materiais Poliméricos e Insumos Químicos: Algumas Aplicações da Catálise na Oleoquímica**, Quim. Nova, 2007, 30, 667.
10. RYER, D.; **Alkyd Chemistry and New Technology Trends in Coatings Resin Synthesis**, Paint Coating Ind. 1998, 76.

11. Fazenda, J. M. R. **Tintas e Vernizes. Ciência e Tecnologia**, Abrafati, São Paulo, 1995. 2th Ed. Vol. 2
12. NICOLAU, A. **Polímero Obtidos a partir do ácido oleico: obtenção e caracterização físico-química no estado sólido e em solução**. Tese (Doutorado em Química) – Faculdade de Química, UFRGS, Porto Alegre, 2009. 113 f.
13. OTHMER, K. **Encyclopedia of Chemical Technology**, 3th ed. v. 2, p.18 John Wiley & Sons, NewYork (1978).
14. BRADY, R. F.; J. Protect. Coat. Lin. 1987, 4, 42
15. ASTM; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. MB 77: **Determinação do índice de iodo em óleos e gorduras vegetais**, 1975. 3p.
16. FONSECA, M. M., YOSHIDA, M. I., **Análise térmica do óleo de linhaça natural e Oxidado VÉRTICES**, Campos dos Goytacazes/RJ, , jan./dez. 2009, v. 11, n. 1/3, p. 61-75
17. GUNSTONE, F., **Fatty Acid and Lipid Chemistry**. Blackie Academic and professional, London, 1996.
18. SOLOMONS, O. H.; **The Chemistry of Organic Film Formers Krieger**, New York, 1982. 2^a ed.
19. SWERN, O.; **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, New York, 1979. 1; 4th ed.
20. HARE, C. H.; J. Protect. Coat. Lin. 1989, 6, 55.
21. MINAZZI-RODRIGUES, R. S. & PENTEADO, M. V. C. **Importância dos óleos de peixe e nutrição humana**. Cadernos de Nutrição, 3, 41-97, 1991.
22. WARZESKA, S. T.; et all. **The Influence of Bipyridine on the Drying of Alkyd Paints: A Model Study**. J.; Prog. Org. Coat. 2002, 44, 243.

23. OYMAN, Z.O. et al. **Oxidation of drying oils containing non-conjugated and conjugated double bonds catalyzed by a cobalt catalyst.** Progress in Organic Coatings, 2005, 54; 198–204
24. MUIZEBELT, W.J. et al. **Crosslink mechanisms of high-solids alkyd resins in the presence of reactive diluents** Prog. Org. Coat. 2000, 40; 121–130
25. KALENDA, P.; HOLEČEK, J.; VESELÝ, D.; ERBEN, M.; **influence of methyl groups on ferrocene on rate of drying of oxidizable paints by using model compounds.** Prog. Org. Coat., 2006, Volume 56, Issues 2–3 Pages 111–113
26. MALLÉGOL, J.; LEMAIRE, J.; GARDETTE, J. L. **Drier Influence in the curing of linseed oil.** Progress in Organic Coatings, London, 2000, v. 39, n. 2, p. 107 – 113,
27. ARAÚJO, J. M. A. **Química de Alimentos: teoria e prática.** Viçosa: IUN, 2007. 3. ed. p.1-62.
28. VAN DEN BERG, J. D. J; BOON, J. J. **Chemical changes in curing and ageing oil paints.** Committee for Conservation - ICOM, 1999, v. 1, n. 1, p. 248-253.
29. SHELDON, R. A.; KOCHI, J. K.; Metal – **Catalized Oxidations of Organic Compounds**, 1981, 1st ed, New York.
30. SHELDON, R. A.; KOCHI, J. K.; Adv. Catal., 1976, 50, 272.
31. CATÁLOGO DA BORSCHERS AG; **Paint Additives: Paint Driers**, Düsseldorf, 1986.
32. MORRISON, R.; BOYD, R.; Química Orgânica, 1996, 13^a ed., Lisboa.
33. GORKUM R. V.; BOUWMAN, E.; Coord. Chem. Rev., 2005, 249, 1709.
34. FRANKEL, E. N; Prog. Lipid. Res., 1980, 19, 1.

35. HANCOCK, R. A.; LEEVES, N. J.; NICKS, P. F.; Prog. Org. Coat., 1989, 17, 321.
36. MALLÉGOL, J.; GONON, L.; COMMEREUC, S.; VERNEY, V.; **Thermal (DSC) and Chemical (Iodometric Titration) Methods for Peroxides Measurements in Order to Monitor Drying Extent of Alkyd Resins** Prog. Org. Coat., 2001, 41, 171.
37. PATANKAR N. A., Langmuir, 2004, 20 (19), 8209.
38. LIMA, E. S.; ABDALLA, . S. P., **Revista Brasileira de Ciências Farmacêutica**, Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences vol. 37, n. 3, set./dez., 2001
39. **CATÁLOGO DA AKZO CHEMIE**; Secantes, Brasil, 1985.
40. NARKHEDE, S.; NARKHEDE, N. K.; Paintindia, 1992, 13.
41. SKALSKY, J.; Prog. Org. Coat., 1976, 4, 137 - 160.
42. BUONO, F. J.; FELDMAN, M. L.; **In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, 1981, 8, 3th ed.; New York; 35.
43. PATTON, T. C.; **Alkyd Resin Technology**, 1962.19 ed., John Wiley & Sons, New York.
44. BRÉGEAULT, J. M.; **Catalyse Homogene par les Complexes des Métaux de Transition**, Masson: Paris, 1992.19 ed.
45. MIDDLEMISS, R. G.; OLSZANSKI, D. J.; am. Paint Coating J. 1993, 78, 35.
46. PAUL S.; **Em Comprehensive Polymer Science: The Syntheses, Characterization, Reactions & Applications of Polymers**; Allen G., 1989, ed.; Oxford,
47. BIELEMAN, J. H.; Pitture e Vernice 1989, 9, 8.

48. TURNER, J. H. W.; LAKIN, W. K. H.; J. GIL. GOL. Chem. Assoc. 1979, 62, 419.
49. SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; LANGFORD, C. H.; Inorganic Chemistry , Oxford, 1994; 2nd ed.
50. OYMAN, Z.O. et al. **oxidation of drying oils containing non-conjugated and conjugated double bonds catalyzed by a cobalt catalyst.** Prog. Org. Coat. 54 (2005) 198–204
51. SOUCEK, M.D. et al. / Progress in Organic Coatings 73 (2012) 435–454
52. BUCHER, J. R.; et. al. Toxicol. Sci., 1999, 49, 56.
53. MICCICHÉ, F.; HAVEREN, J.; OOSTVEEN, E.; MING, W.; LINDEET, R.; Appl. Catal., A, 2006, 297, 174.
54. OYMAN, Z. O.; MING, W.; LINDE, R.; GORKUM, R.; BOUWMAN, E.; Polymer, 2005, 46, 1731.
55. ERICH, S.J.F.; LAVEN, J.; PEL, L.; HUIJINK, H.P.; KOPINGA, K.; Prog. Org. Coat., 2006, 55, 105.
56. WARZESKA, S. T.; et. al. **The Influence of Bipyridine on the Drying of Alkyd Paints: A Model Study.** Prog. Org. Coat. 2002, 44, 243.
57. BIELEMAN, J.H.; Pol. Paint Colour J., 1998, 188, 28.
58. LISON, D.; DE BOECK, M.; VEROUGSTRAETE, V.; KIRSCH-VOLDERS, M.; Occup. Environ. Med., 2001, 58, 619.
59. MADALAN, A.M. et all, Inorg.Chim. Acta. 2004, 357, 4151
60. MENEGHETTI, S. M. P. et al. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 13, nº 2, p. 115-118, 2003

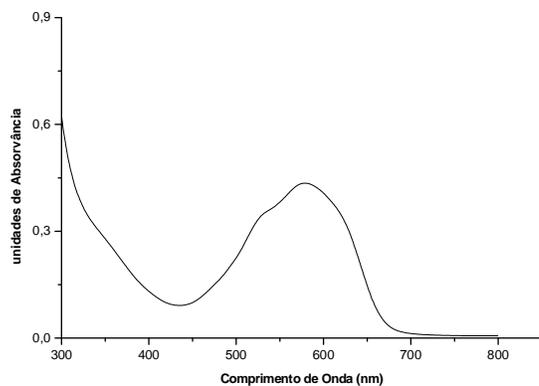
61. MENEGHETTI, S. M. P.; D. These, Université Louis Pasteur – Strasbourg, France, 2000.
62. WU, J.Z. et al. **Chelating Ligands as Powerful Additives to Manganese Driers for Solvent-borne and Water-borne Alkyd Paints** Prog. Org. Coat. (2004), 49 103–108
63. DZICZKOWSKI, J. et al. Progress in Organic Coatings 73, 2012, 355.
64. GERLOCH, M; CONSTABLE, E.C. **Transition metal chemistry: valence shell in d-block chemistry**. Weinheim, New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1994
65. COVENTRY D. N.; BATSANOV, A. S.; GOETA, A. E.; HOWARD, J. A. K.; MARDER, T. B.; Polyhedron, 2004, 23, 2789.
66. FERREIRA, V. F.; Quim. Nova, 2002, 15(4), 348.
67. PERRIN, D. D; ARMARENGO, W. L. F.; **Purification of Laboratory Chemicals**, New York, 1988, 3rd ed.
68. CASTRO, G. T.; BLANCO, S.E.; Spectrochim Acta, Part A., 2004, 60, 2235.
69. YOE, J. H.; JONES, A. L.; Ind. Eng. Chem. Anal. 1944, Ed. 16, 111.
70. LOVE, D. J.; J. Oil. Col. Chem. Assoc., 1977, 60, 214.
71. ERHAN, S.Z.; BAGBY, M. O.; J. Am. Oil Chem. Soc., 1994, 71, 1223.
72. HARTSHORN, J. H.; Appl. Spectroscopy, 1979, 33, 111.
73. INDICTOR, N.; SALOTTO, A. W.; BAER, N. S.; J. of Paint Technology , 1975, 47, 36.
74. SILVERSTAIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C., **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**., RJ, 1987. 3^a. Ed

75. PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. E.; **Introduction to Spectroscopy**, United States, 2001, 3th ed.
76. COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; **Advanced Inorganic Chemistry**, United States, 1988. 5th ed.
77. HUHEEY J.E.; KEITER E. A.; KEITER, R. L.; **Inorganic Chemistry: Principles of Strutura and Reativity**, 1993. 4th ed. New York,
78. MUIZEBELT, W. J.; et. Al. **Mechanistic Study of Drying of Alkyd Resins Using Ethyl Linoleate as a Model Substance**. Prog. Org. Coat., 1994, 24, 263.
79. PALACIOS, E.G., JUÁREZ-LÓPEZ, G., MONHEMIUS, A.J., **Infrared spectroscopy of metal carboxylates: II. Analysis of Fe(III), Ni and Zn carboxylate solutions**, Hydrometallurgy 72, 2004, 139–148.
80. Muizebelt, W. H.; Balik, C. M.; J. Coat. Technol., 1994, 66, 39.
81. BRIMBERG, U. I.; J. Am. Oil. Chem. Soc., 1993, 70, 249.
82. MENEGHETTI, S. M. P.; SOUZA, R. F.; MONTEIRO, A. L.; SOUZA, M. O.; Prog. Org. Coat., 1998, 33, 219.
83. SÓCRATES, G.; **Infrared Characteristic Group Frequencies**; Jonh Wiley & Sons Ltd.; New York, 1980.
84. VANDEVOORT, F.R; ISMAIL, A.A.; SEDMAN, J.; EMO, G.; **Monitoring the Oxidation of Edible Oils by Fourier-transform Infrared-spectroscopy**. J. Am.Oil Chem. Soc.,1994,71,243
85. DOLPHIN, O.; WICK, A.; **Tabulation of Infrared Spectral Data**; Jonh Wiley & Sons Ltd.; New York, 1977,27.
86. VAN DE VOORT, F.R; ISMAIL, A.A.; SEDMAN, J.; J. Am.Oil Chem. Soc.,1995, 72,873
87. PIÓN, B.G.; Cidepint Anales, 1989, 177.

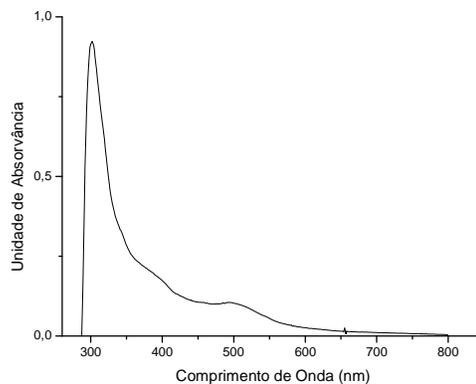
88. HUMMEL, O.O.; SCHOLL, F.; **Atlas of Polymer and Plastics Analysis**; 2nd ed, Verlag Chemie; Florida, 1884.
89. SMITH, C. R.; **In Polyunsaturated Fatty Acids**; Kunau, W., Chemists' Society; Champaign, 1977, Ed.; American Oil
90. WU, J.-Z.; BOUWMAN, E.; REEDIJK, **Chelating Ligands as Powerful Additives to Manganese Driers for Solvent-borne and Water-borne Alkyd Paints**. J.; Prog. Org. Coat., 2004, 49, 103.
91. BIELEMAM, J.H.; **Additives for Coatings**, Wiley-VCH, Weinheim, 2000
92. HEIN, R. W.; J. Coat. Technol., 1998, 70, 19
93. BIELEMAN, J. H.; Macromol. Symp., 2002, 187, 811
94. BRÉGEAULT, J.M.; **Catalyse Homogene par les Complexes des Métaux de Transition**; 1^a ed., Masson, Paris, 1992.
95. SHELDON, RA.; KOCHI, J.K.; **Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds**; Academic Press, New York, 1981. 1^a ed,
96. TUMAN, J.S.; SOUCEK, M.D.; Journal of Coatings Technology., 1996, 68, 73.
97. KIM, H. T.; JOE, D. J.; LEE, B. Y.; SHIN, D. M.; CHUNG, Y. K.; Polyhedron, 2004, 23, 1587.
98. GONSALVI, L.; GAUNT, J.A.; ADAMS, H.; CASTRO, A.; SUNLEY, G. J.; HAYNES, A.; Organometallics, 2003, 22, 1047.

Apêndice A

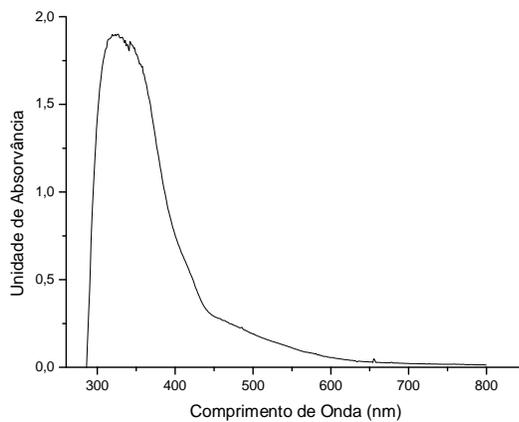
A seguir são apresentados os resultados obtidos a partir da análise na região do Ultravioleta-Visível, através da análise dos espectros dos novos complexos formados pela adição dos ligantes nitrogenados ao centro metálico de ferro (II) e manganês (II).



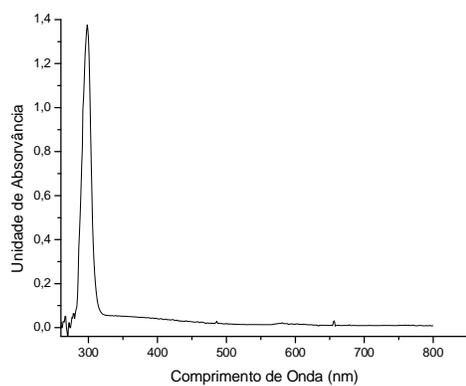
2-etil hexanoato de Co (II)



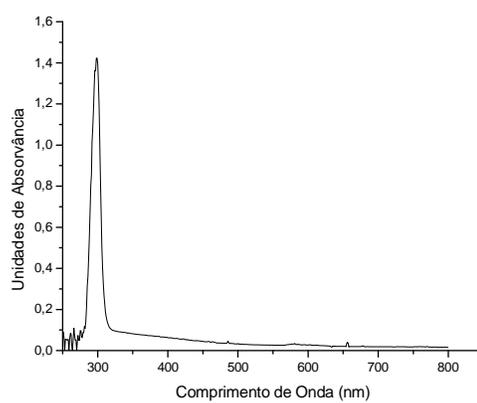
2-etil hexanoato de Mn (II)



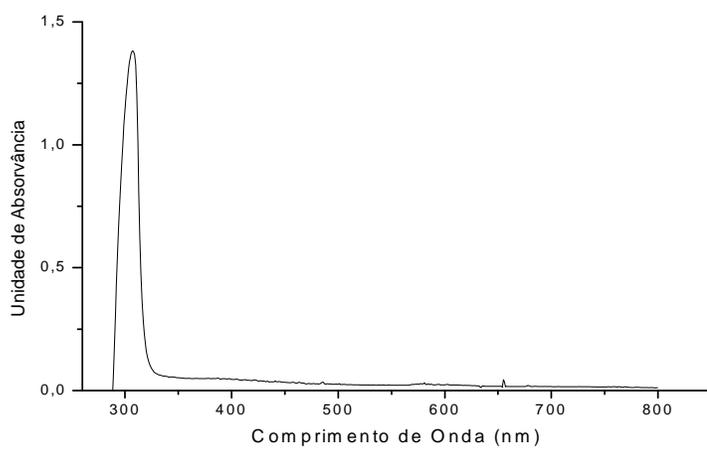
2-etil hexanoato de Fe (II)



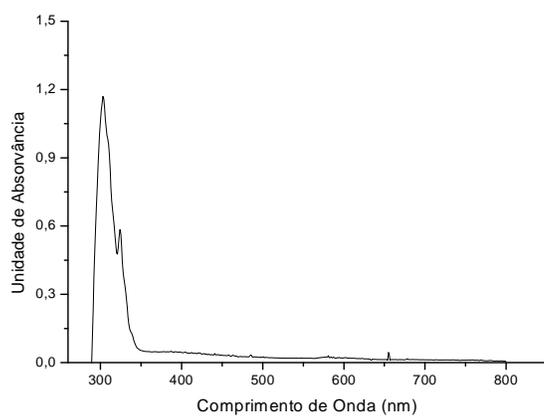
2,2'-dipiridil



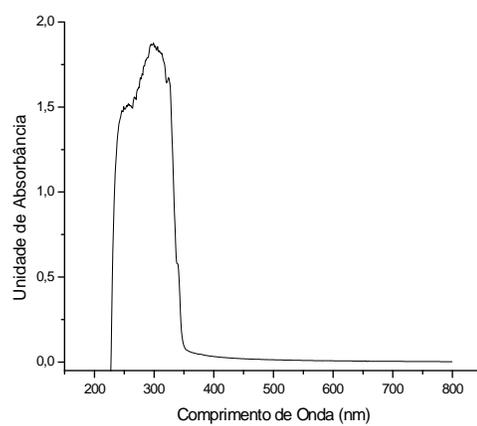
4,4'-dimetil-2,2'-dipiridil



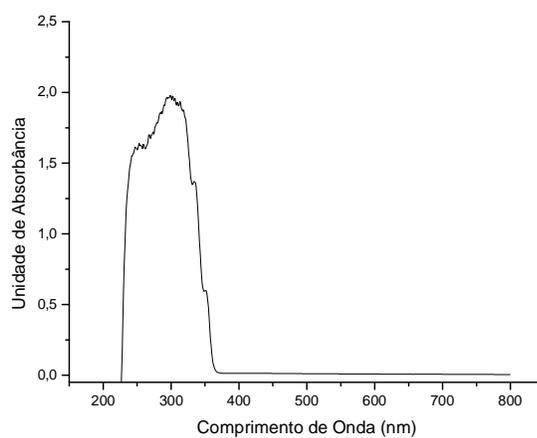
6,6'-dimetil-2,2'-bipiridil



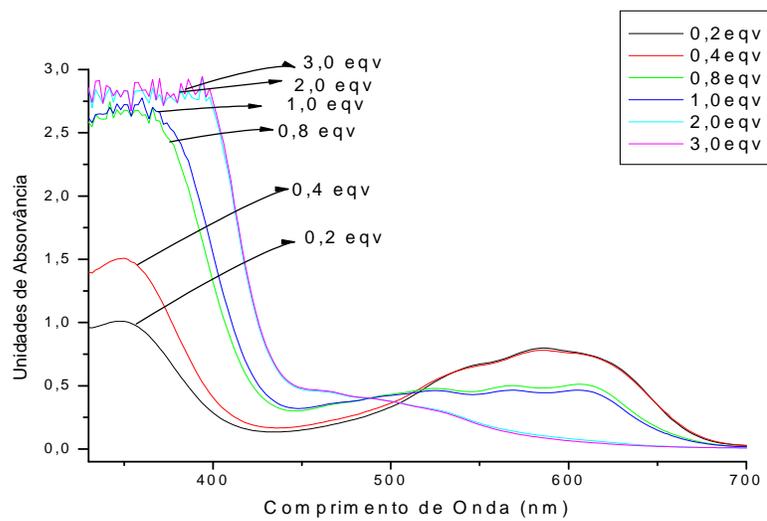
1,10'-fenantrolina



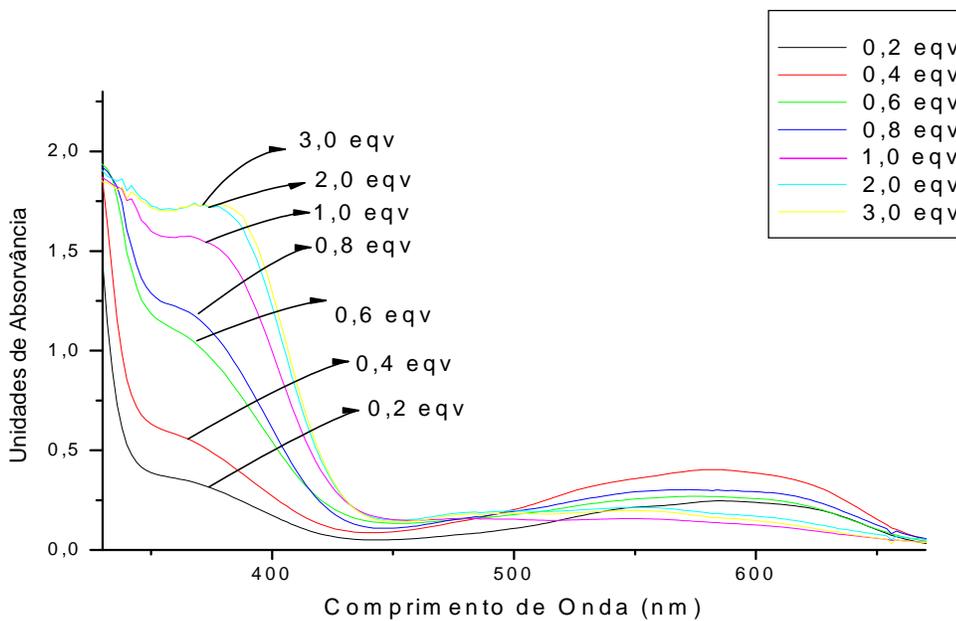
4-metil-1,10-fenantrolina



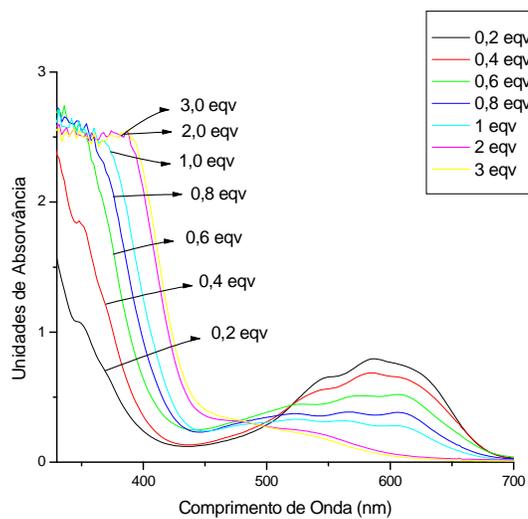
5,6'-dimetil-1,10-fenantrolina



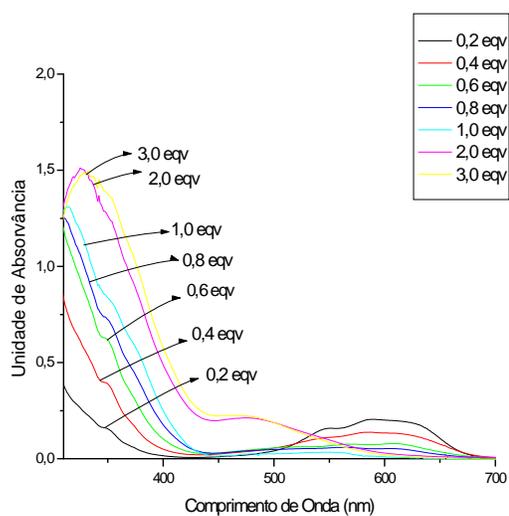
2-etil hexanoato de Co (II) e 4,4'-dimetil-2,2'-dipiridil



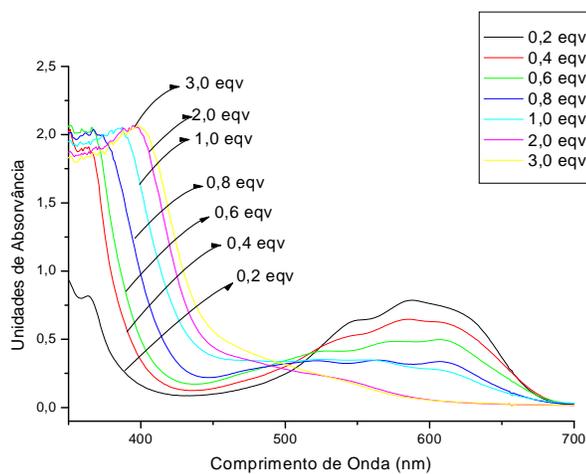
2-etil hexanoato de Co (II) e 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridil



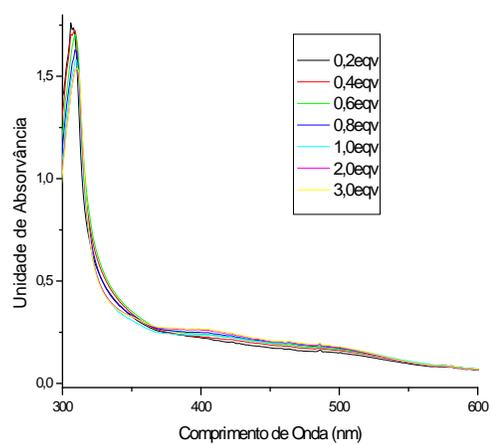
2-etil hexanoato de Co (II) e
1,10'-fenantrolina



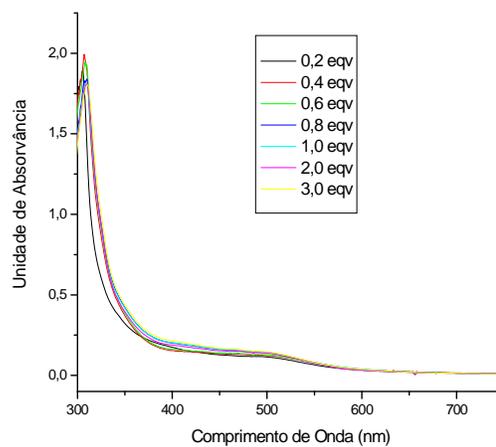
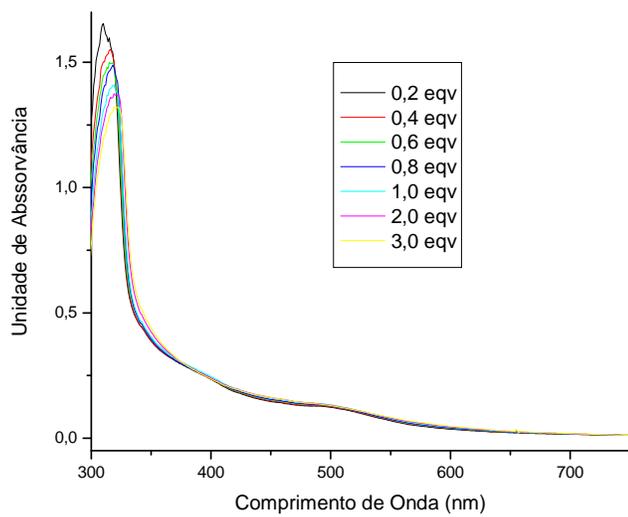
2-etil hexanoato de Co (II) e
4-metil-1,10-fenantrolina



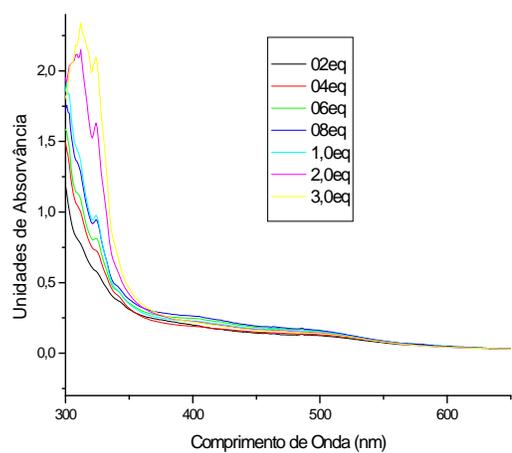
2-etil hexanoato de Co (II) e 5,6'-dimetil-1,10-fenantrolina



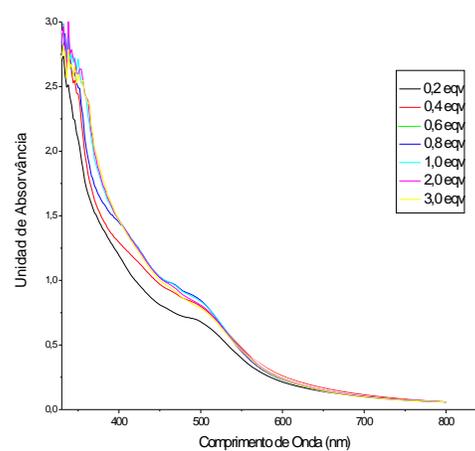
2-etil hexanoato de Mn (II) e 2,2'-dipiridil

2-etil hexanoato de Mn (II) e
4,4'-dimetil-2,2'-dipiridil

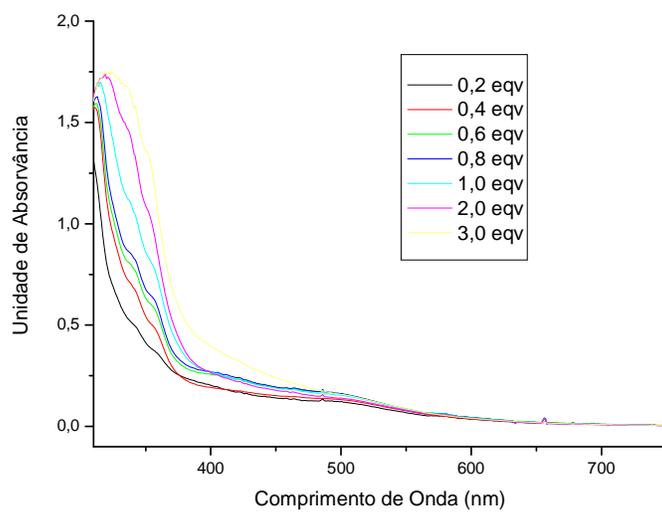
2-etil hexanoato de Mn (II) e 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridil



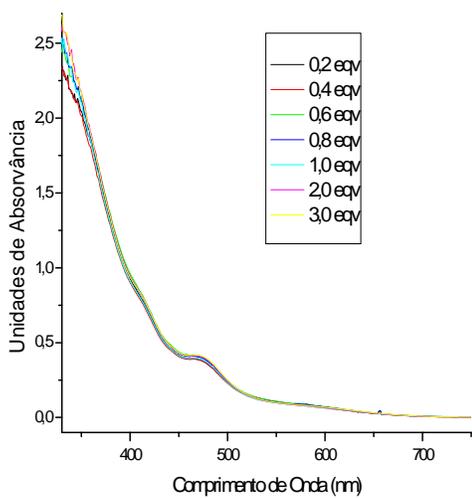
2-etil hexanoato de Mn (II) e
1,10'-fenantrolina



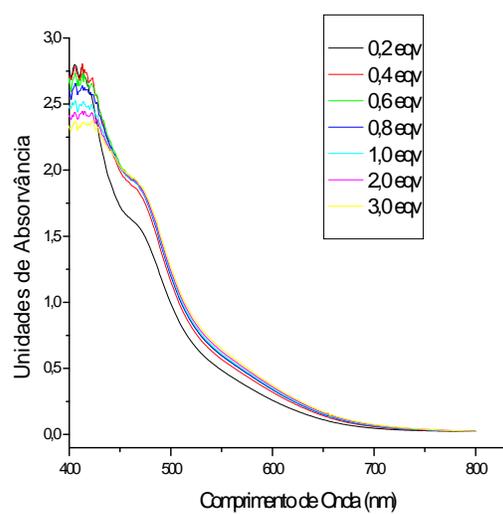
2-etil hexanoato de Mn (II) e
4-metil-1,10'-fenantrolina



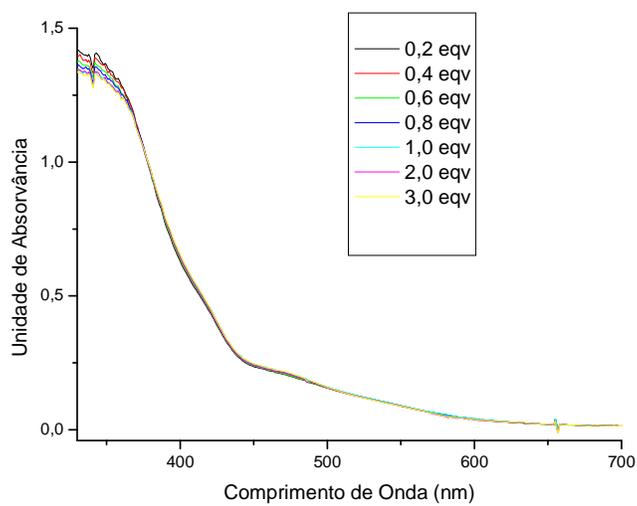
2-etil hexanoato de Mn (II) e 5,6'-dimetil-1,10'-fenantrolina



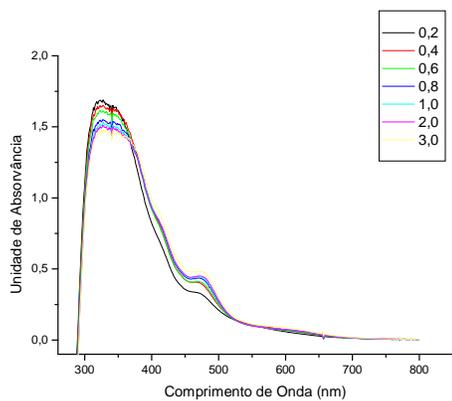
2-etil hexanoato de Fe (II) e
2,2'-bipiridil



2-etil hexanoato de Fe (II) e
4,4'-dimetil-2,2'-bipiridil

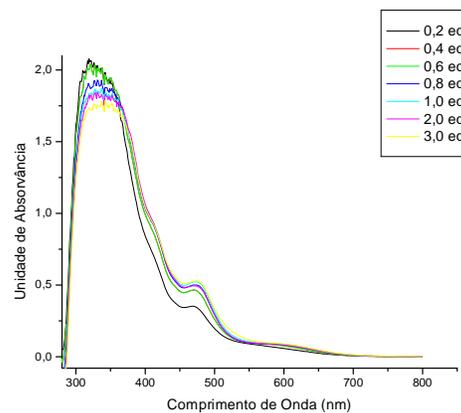


2-etil hexanoato de Fe (II) e 6,6'-dimetil-2,2'-bipiridil

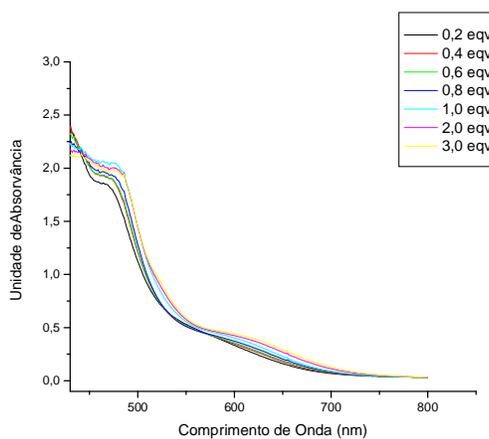


etil hexanoato de Fe (II) e
1,10-fenantrolina

2-



2-etil hexanoato de Mn (II) e
4-metil-1,10-fenantrolina

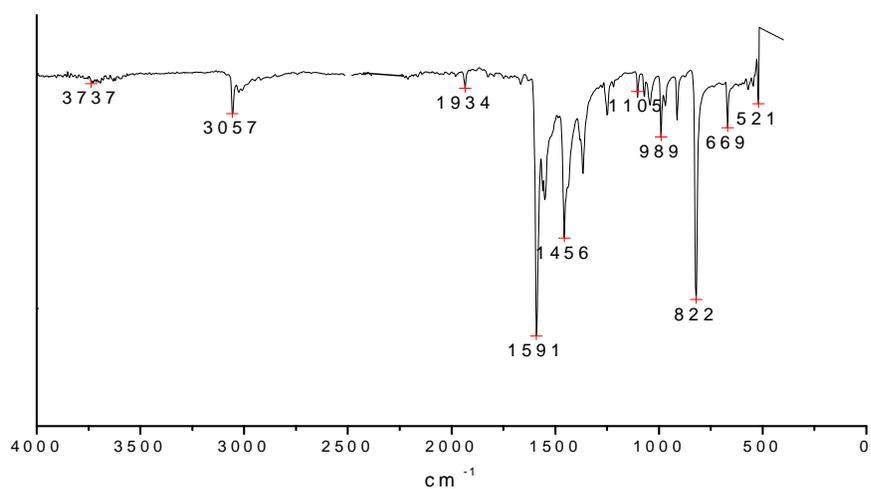


2-etil hexanoato de Fe (II) e 5,6-dimetil-1,10-fenantrolina

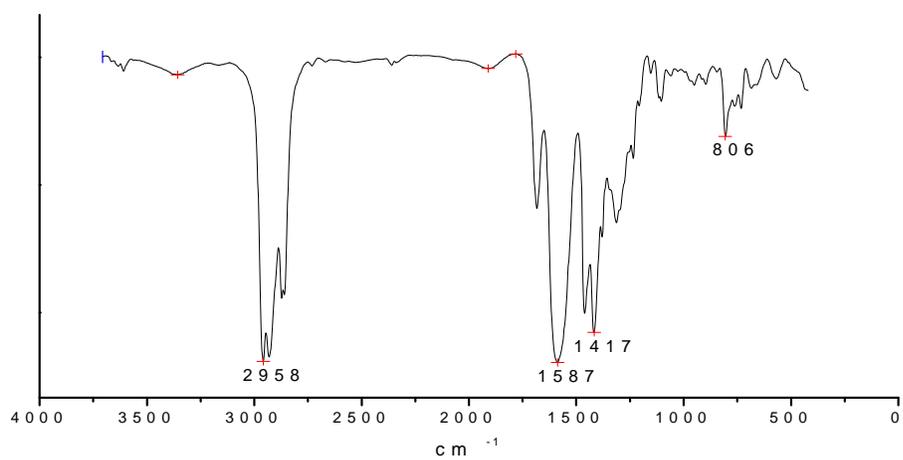
Apêndice B

A seguir são apresentados os espectros obtidos a partir da análise na região do Infravermelho médio dos novos complexos formados pela adição dos ligantes nitrogenados ao centro metálico de Manganês e Ferro.

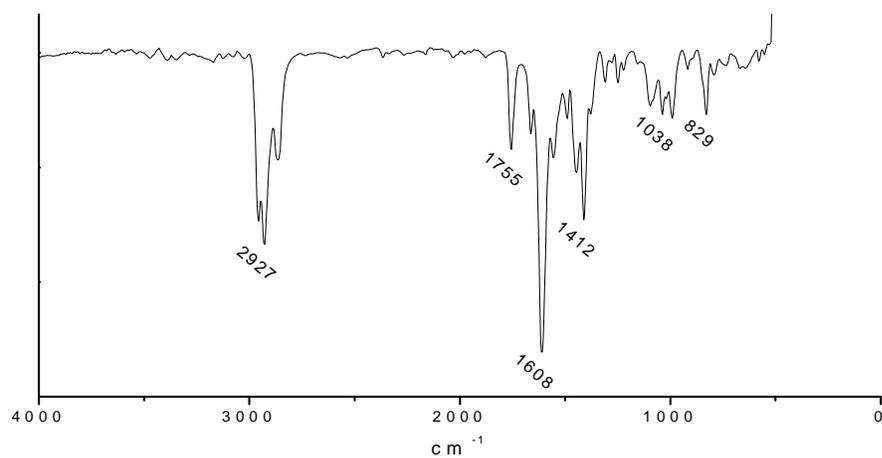
Espectro na região do infravermelho: a = 4,4'-dimetil - 2,2'-dipiridil (B) e b = 2-etil hexanoato de Cobalto (II) (2) e c = complexo 1B.



a



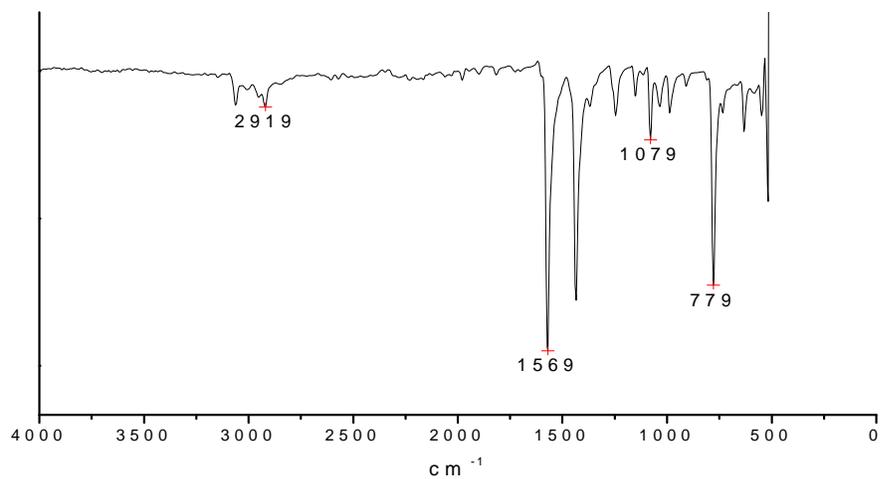
b



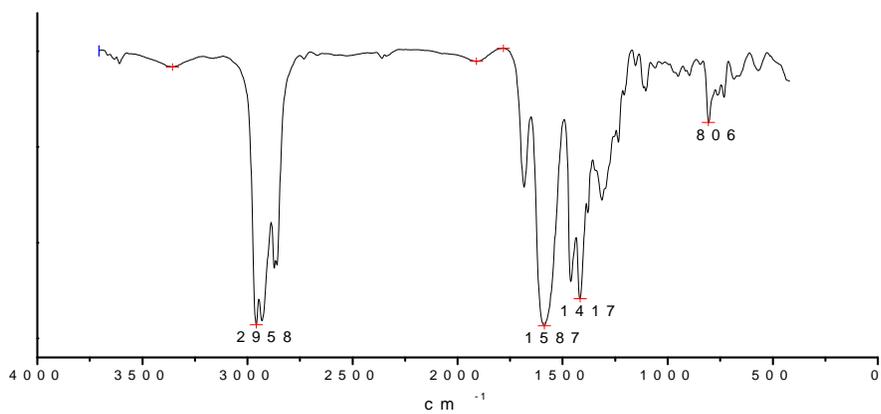
c

Fonte: Autor.

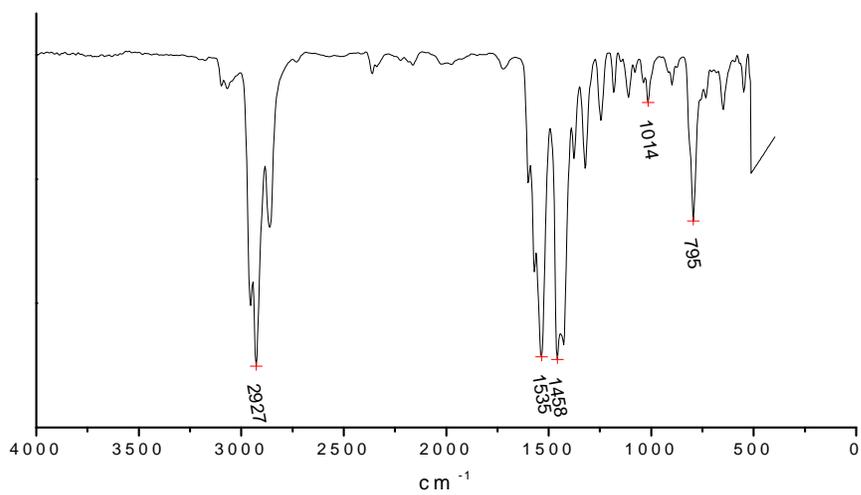
Espectro na região do infravermelho: a = 6,6'-dimetil - 2,2'-dipiridil (C) e b = 2-etil hexanoato de Cobalto (II) (1) e c = complexo 1C.



a



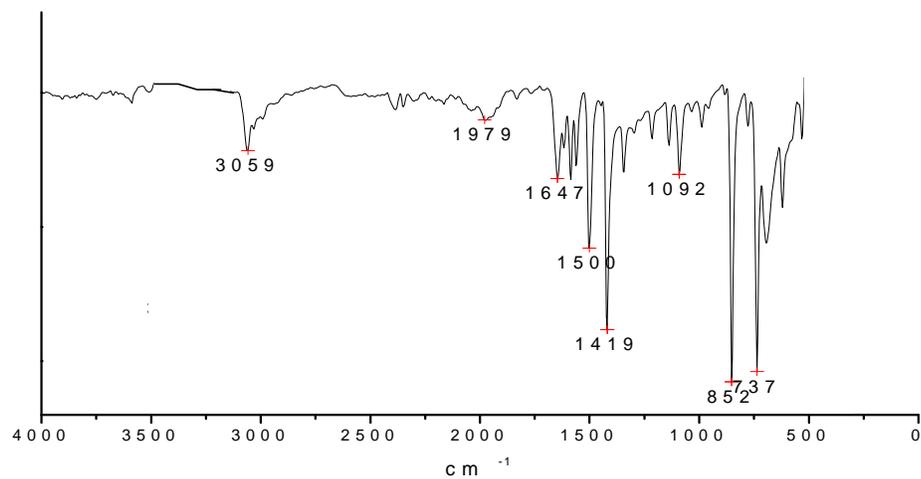
b



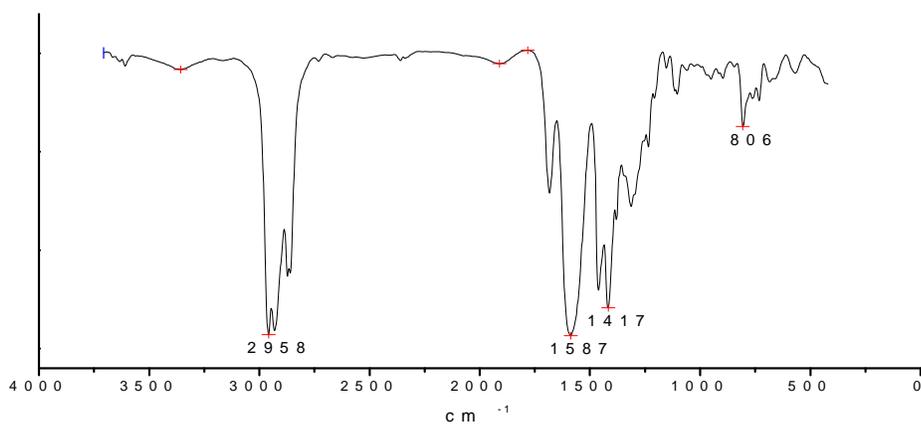
c

Fonte: Autor.

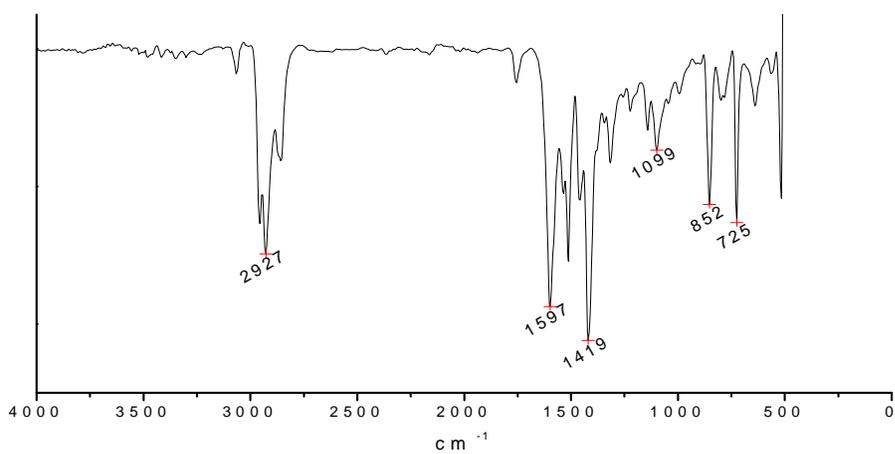
Espectro na região do infravermelho: a = 1,10'-fenantrolina (D) e b = 2-etil hexanoato de Cobalto (II) (1) e c = complexo 1D.



a



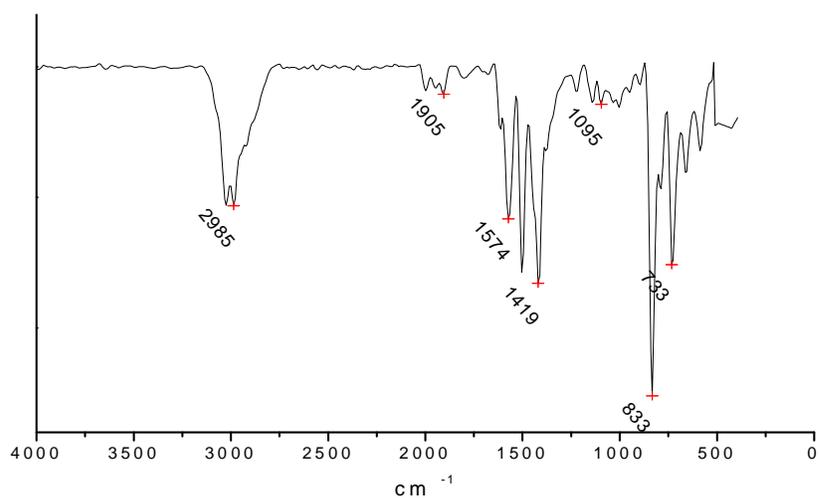
b



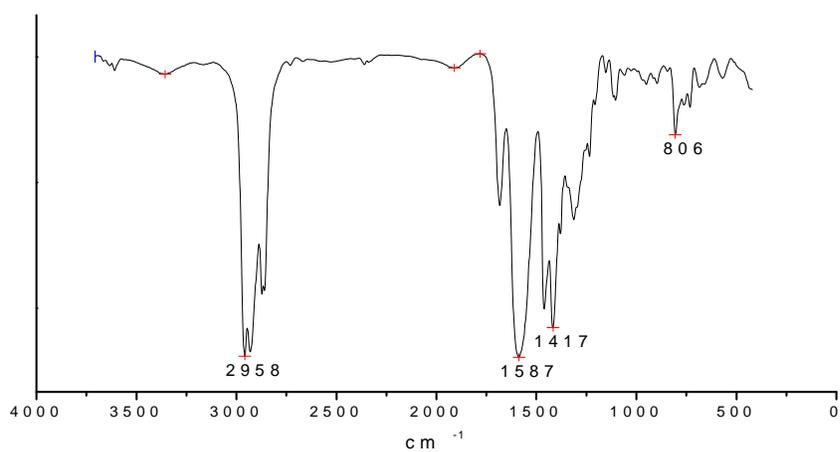
c

Fonte: Autor.

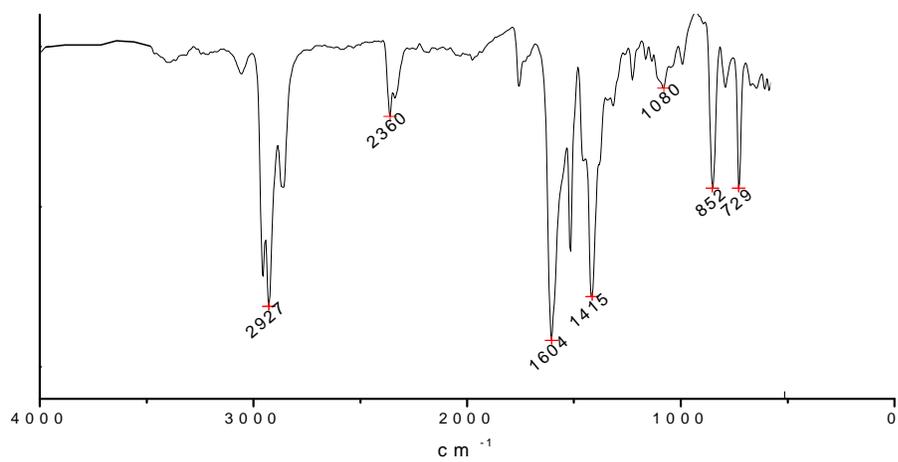
Espectro na região do infravermelho: a = 4-metil-1,10'-fenantrolina (E) e b = 2-etil hexanoato de Cobalto (II) (1) e c = complexo 1E.



a



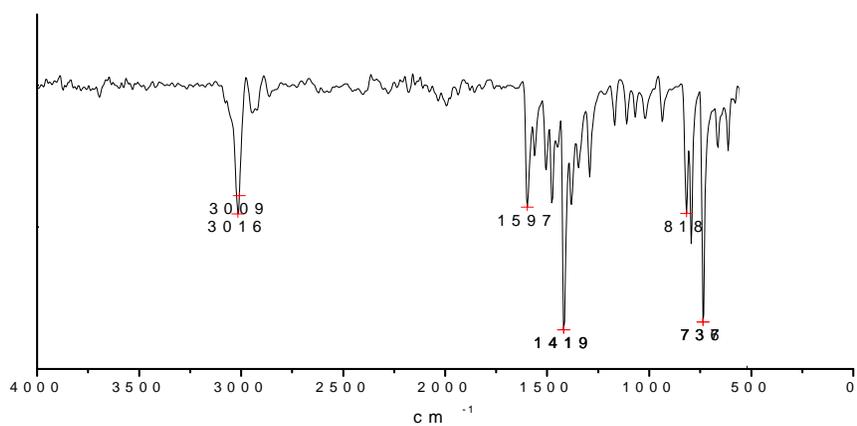
b



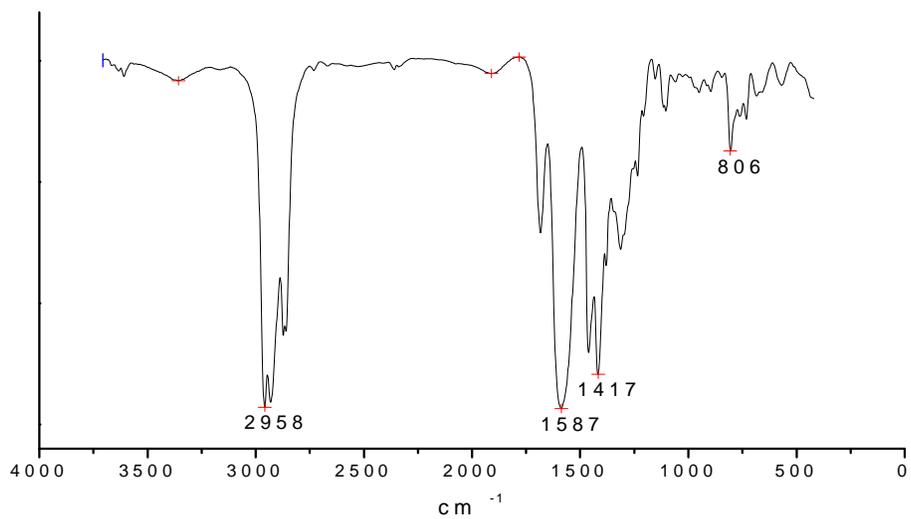
c

Fonte: Autor.

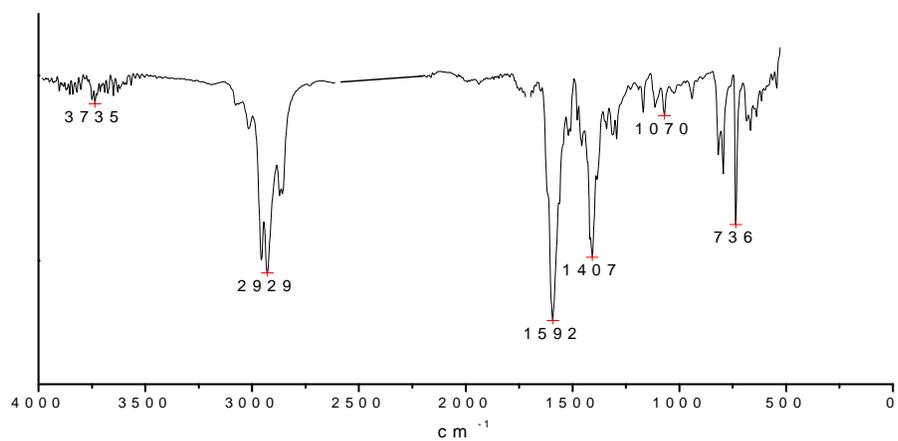
Espectro na região do infravermelho: a = 5,6'-dimetil-1,10'-fenantrolina (F) e b = 2-etil hexanoato de Cobalto (II) (1) e c = complexo 1F.



a



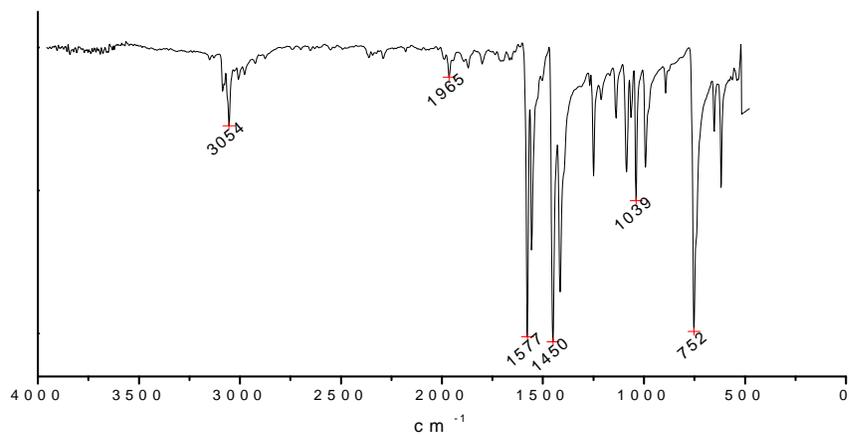
b



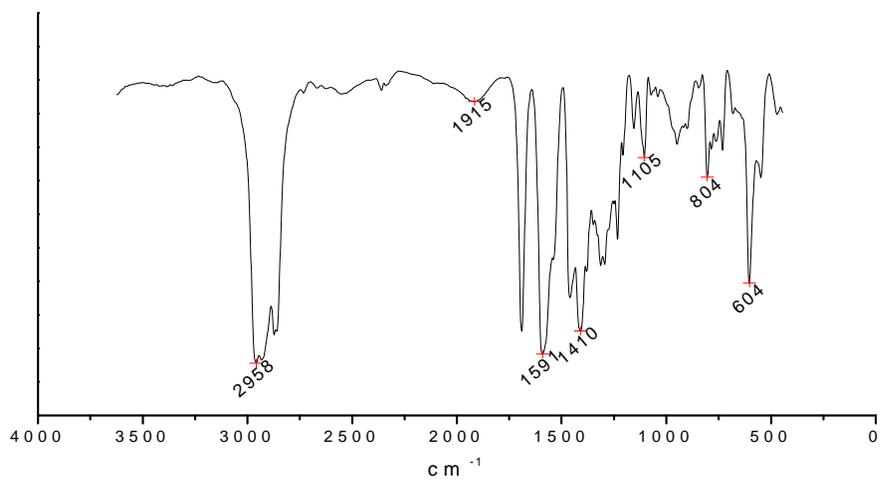
c

Fonte: Autor.

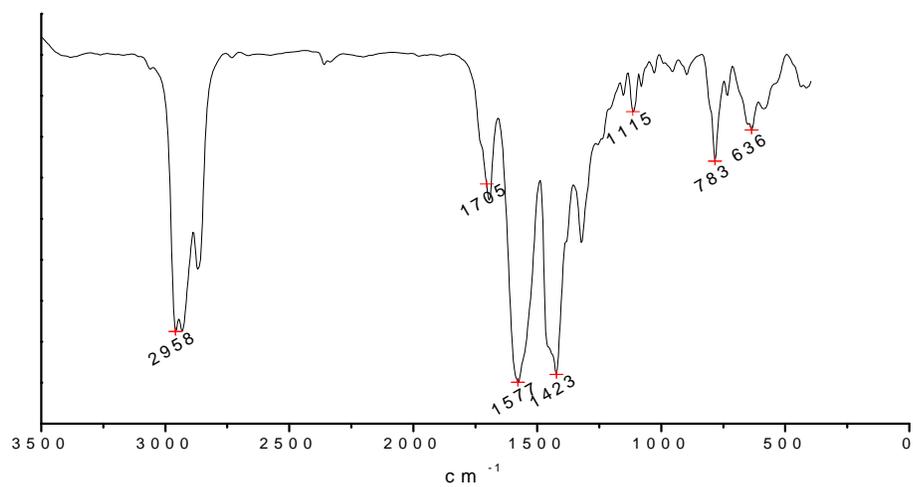
Espectro na região do infravermelho: a = 2,2'-piridina (A) e b = 2-etil hexanoato de Manganês (II) (2) e c = complexo 2A.



a



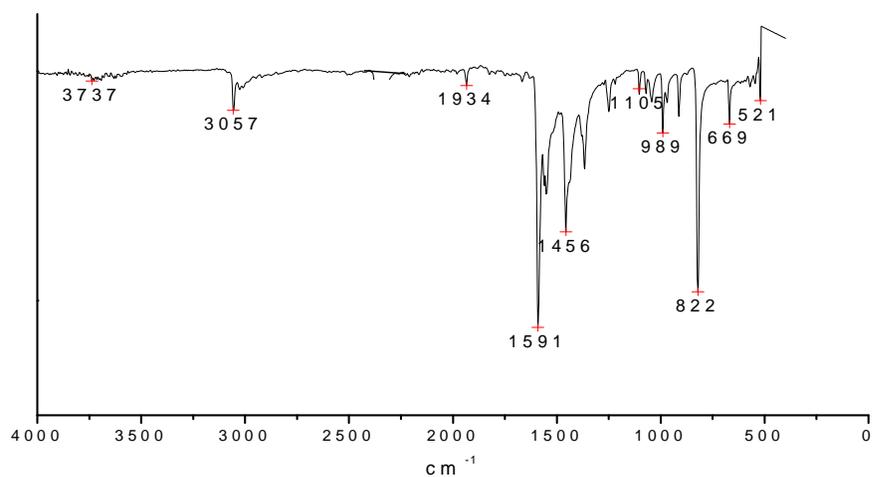
b



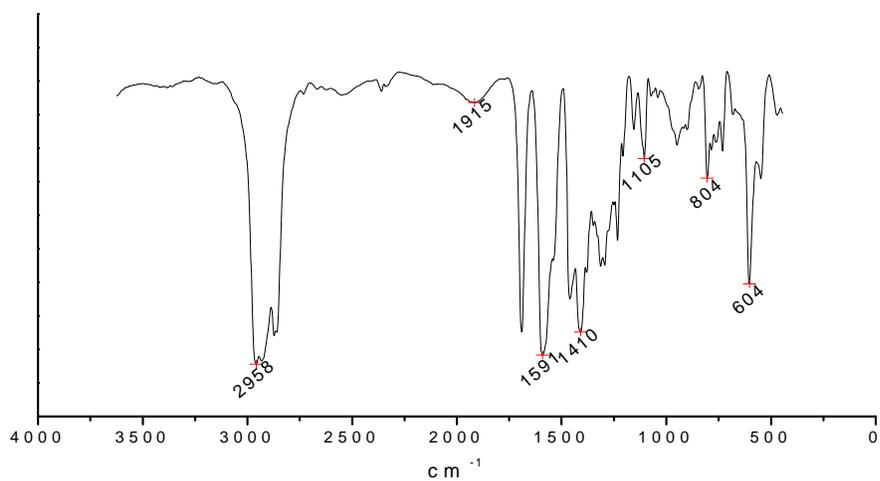
c

Fonte: Autor.

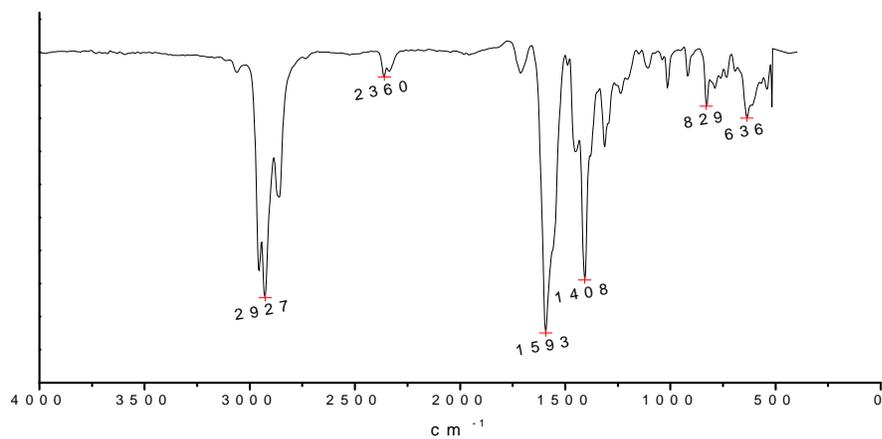
Espectro na região do infravermelho: a = 4,4'-dimetil - 2,2'-dipiridil (B) e b = 2-etil hexanoato de Manganês (II) (2) e c = complexo 2B.



a



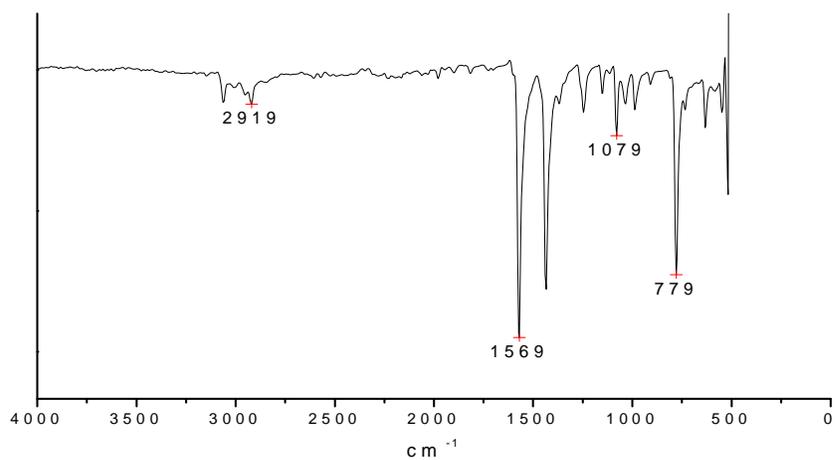
b



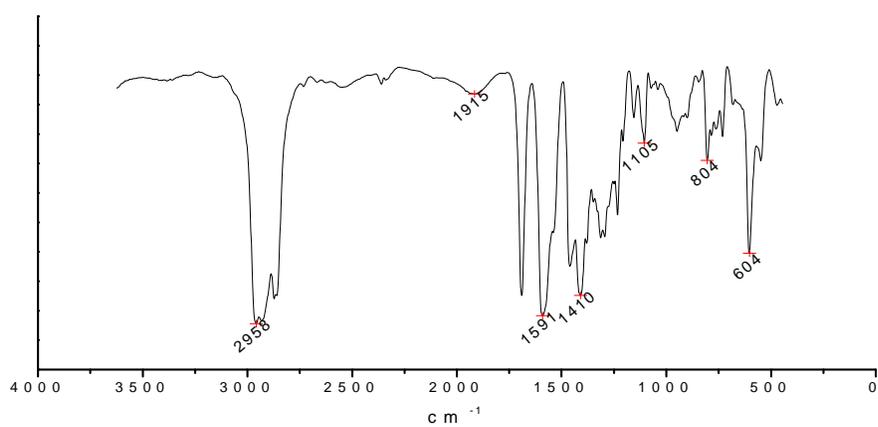
c

Fonte: Autor.

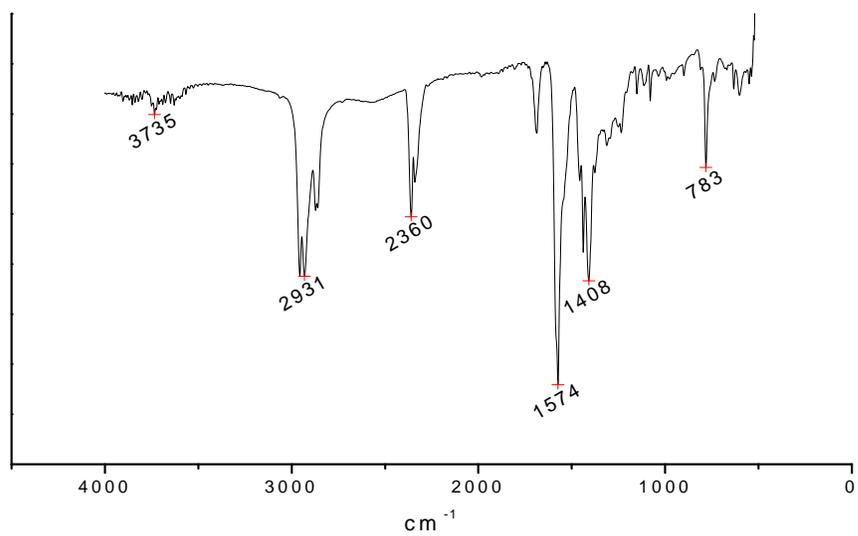
Espectro na região do infravermelho: a = 6,6'-dimetil - 2,2'-dipiridil (C) e b = 2-etil hexanoato de Mangansês (II) (2) e c = complexo 2C.



a



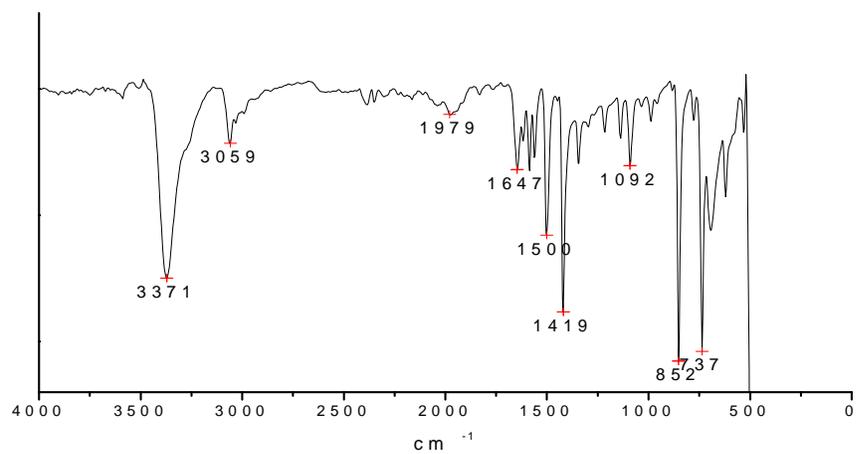
b



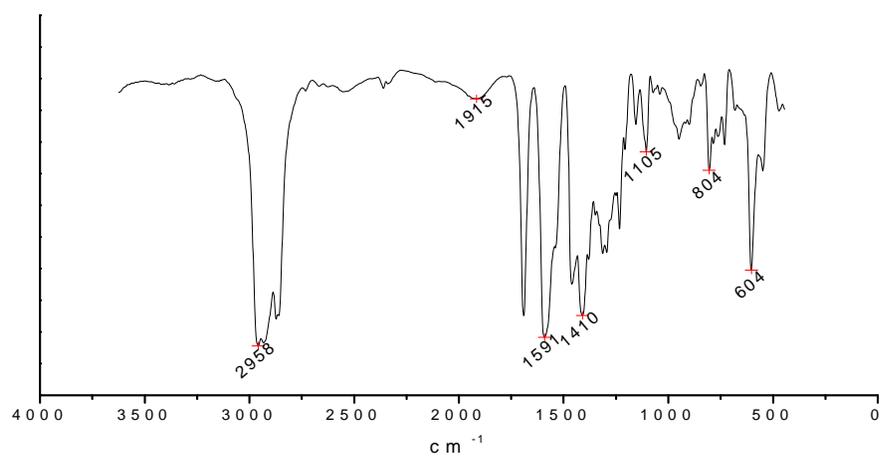
c

Fonte: Autor.

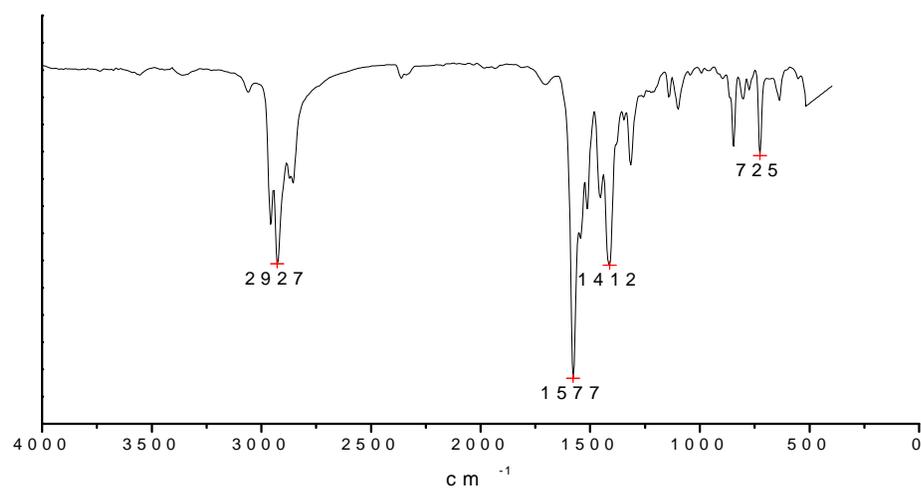
Espectro na região do infravermelho: a = 1,10'-fenantrolina (D) e b = 2-etil hexanoato de Manganês (II) (2) e c = complexo 2D.



a



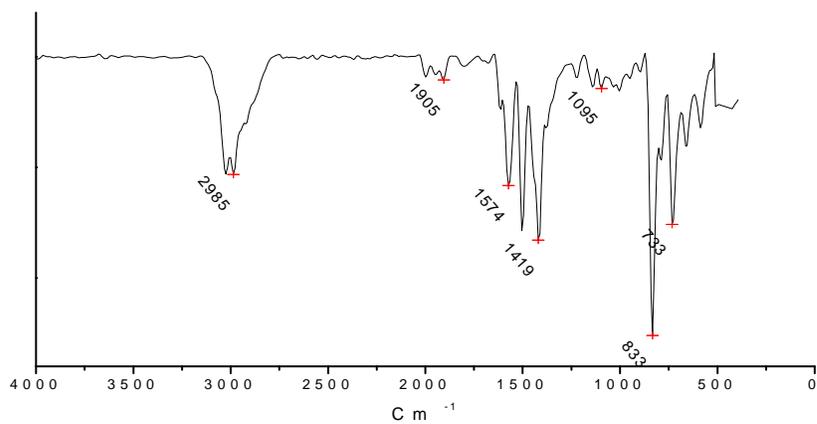
b



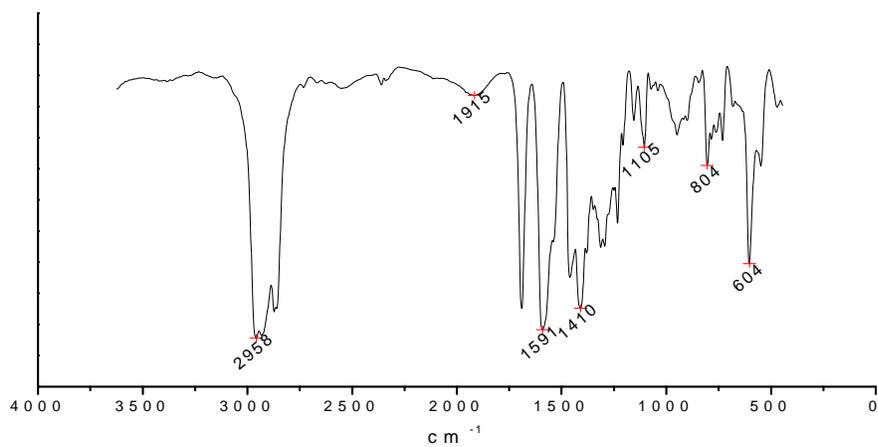
c

Fonte: Autor.

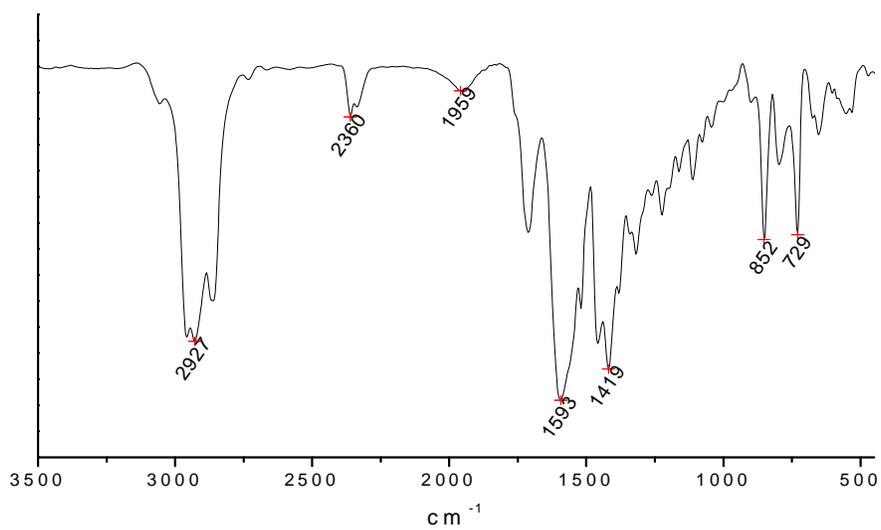
Espectro na região do infravermelho: a = 4-metil-1,10'-fenantrolina (E) e b = 2-etil hexanoato de Manganês (II) (2) e c = complexo 2E.



a



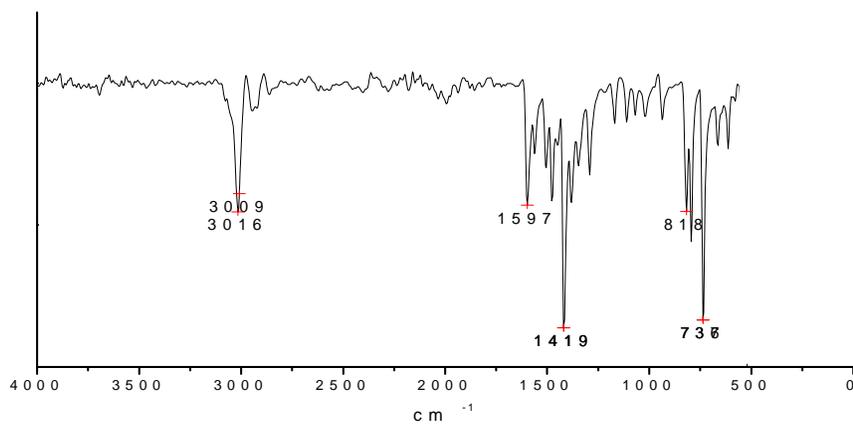
b



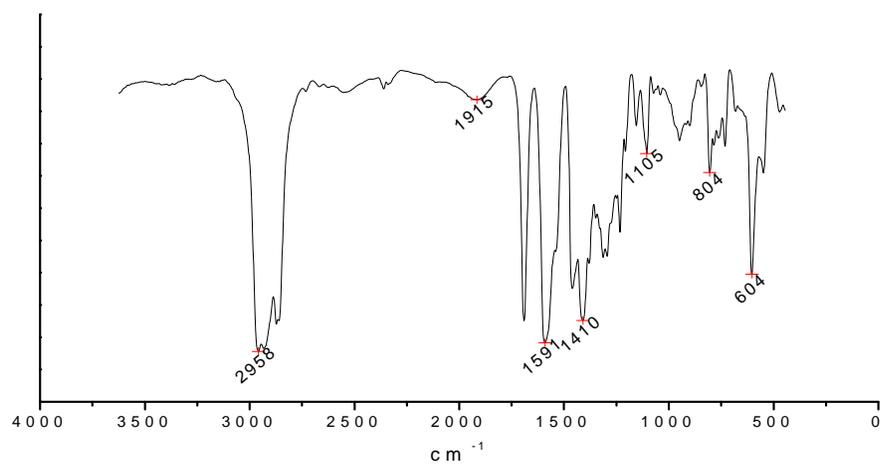
c

Fonte: Autor.

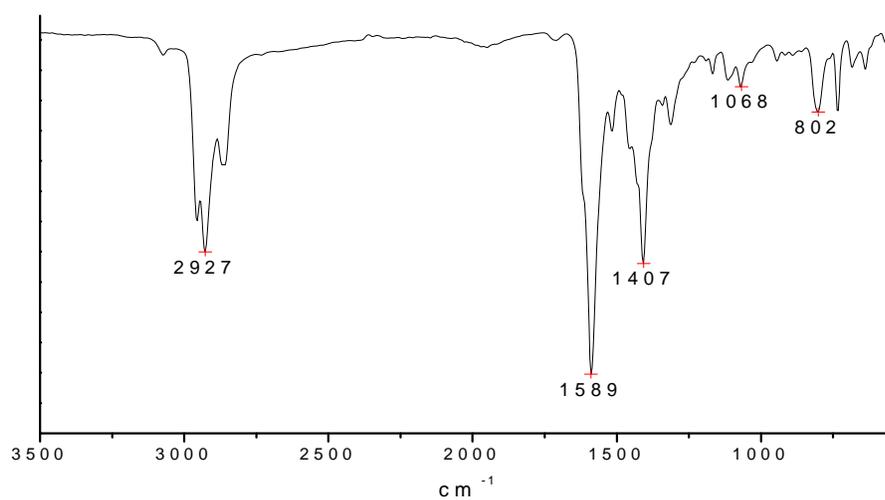
Espectro na região do infravermelho: a = 5,6-dimetil-1,10²-fenantrolina (F) e b = 2-etil hexanoato de Manganês (II) (2) e c = complexo 2F.



a



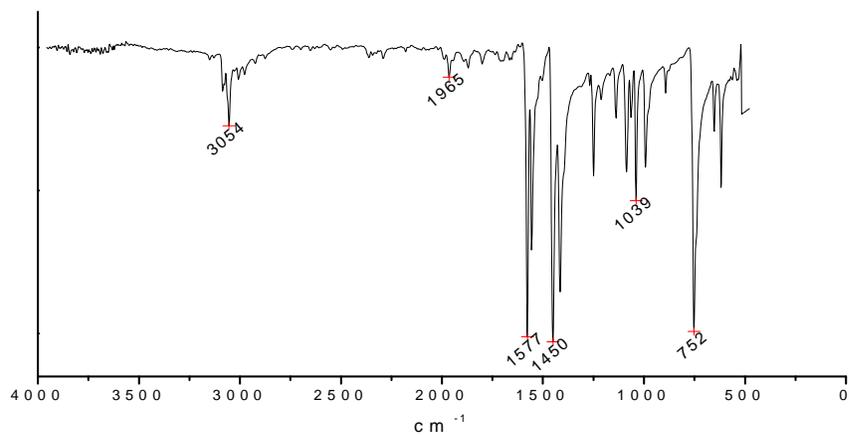
b



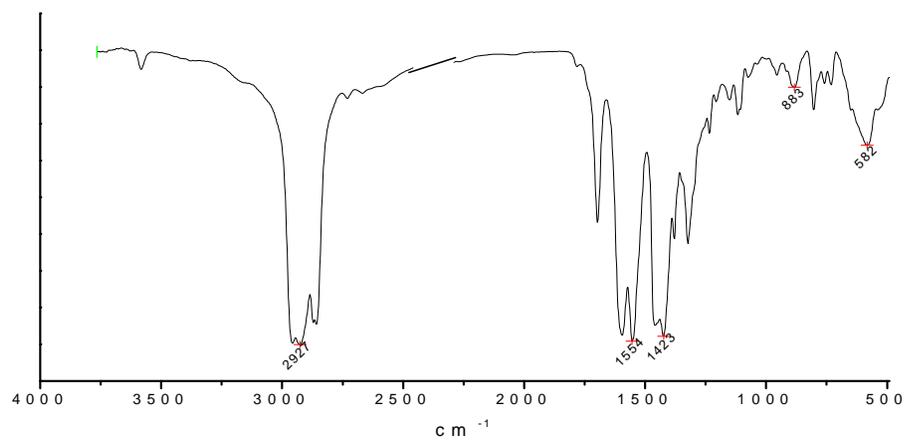
c

Fonte: Autor.

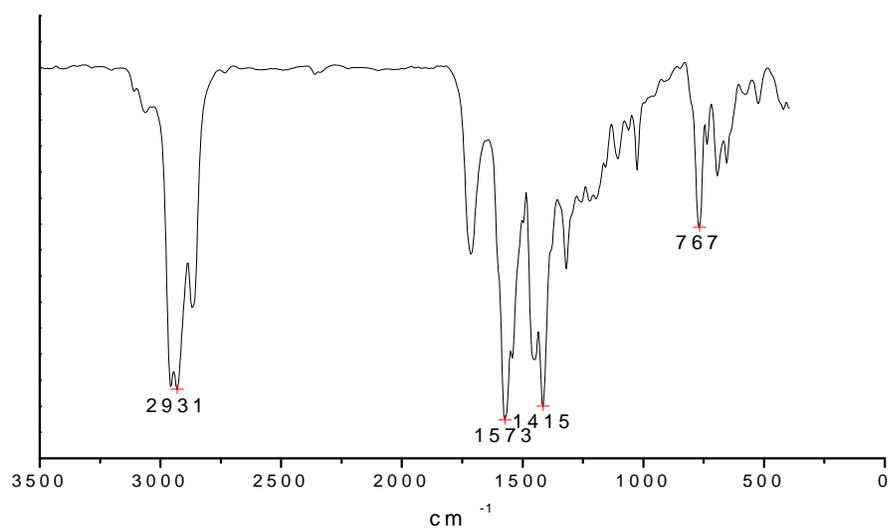
Espectro na região do infravermelho: a = 2,2'-piridina (A) e b = 2-etil hexanoato de Ferro (II) (3) e c = complexo 3A.



a



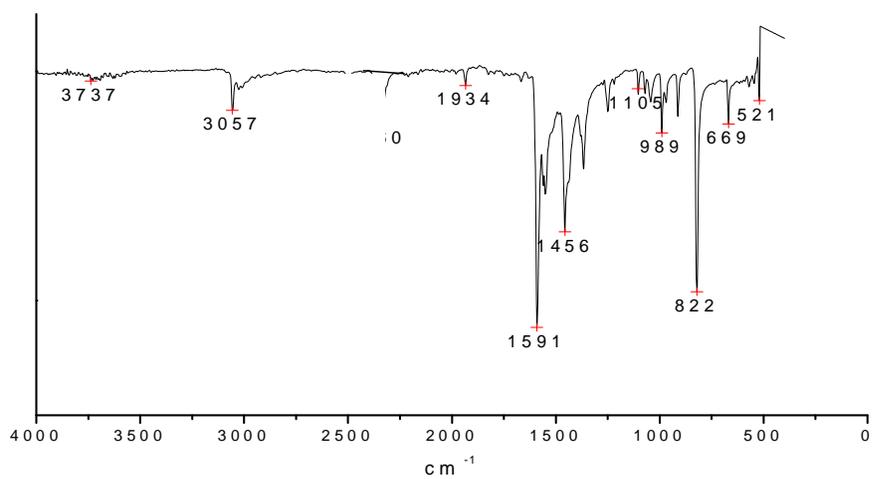
b



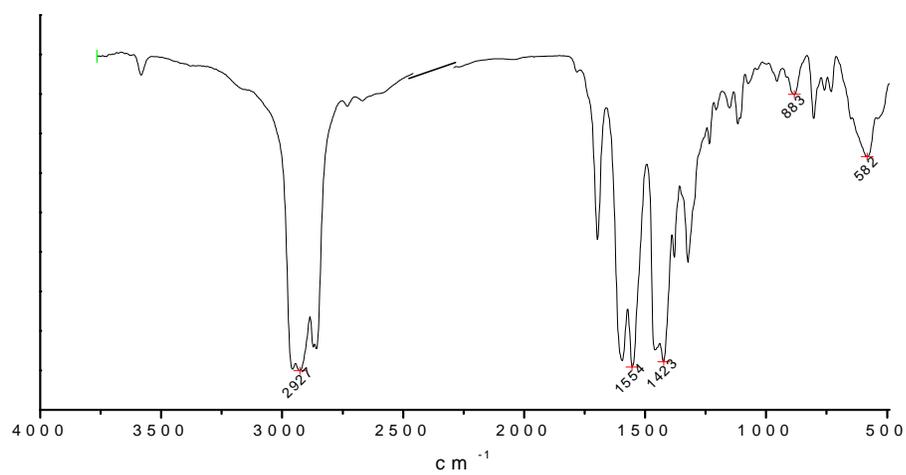
c

Fonte: Autor.

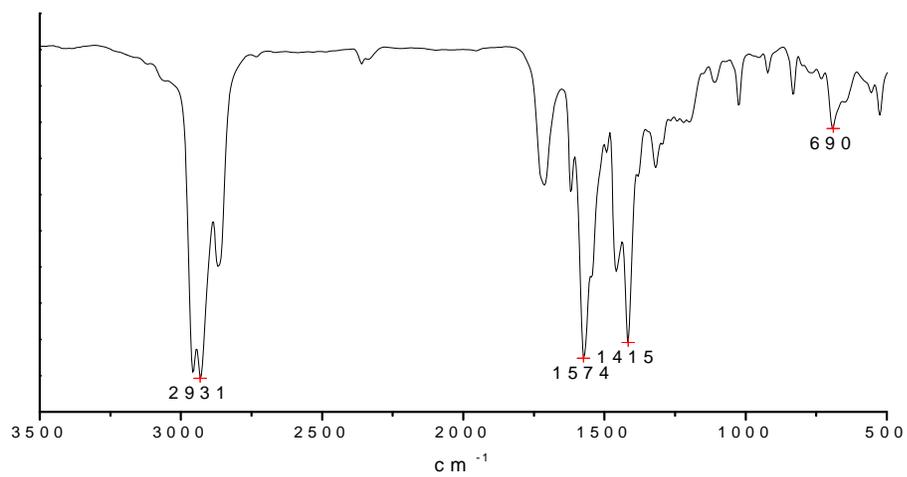
Espectro na região do infravermelho: a = 4,4'-dimetil - 2,2'-dipiridil (B) e b = 2-etil hexanoato de Ferro (II) (3) e c = complexo 3B.



a



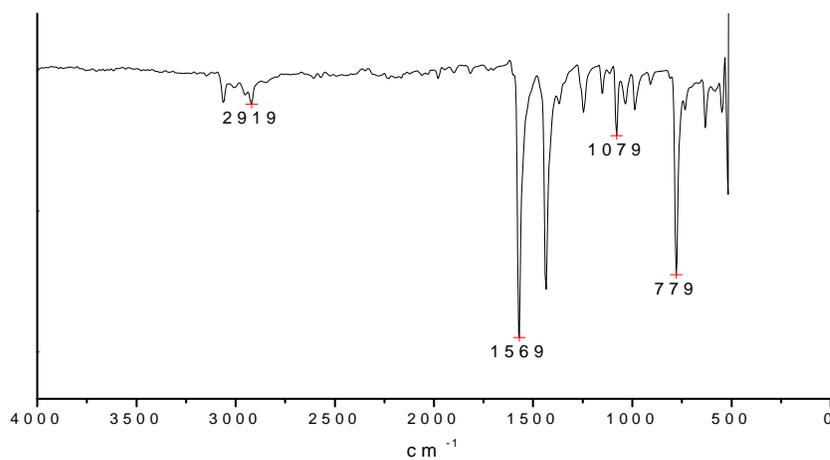
b



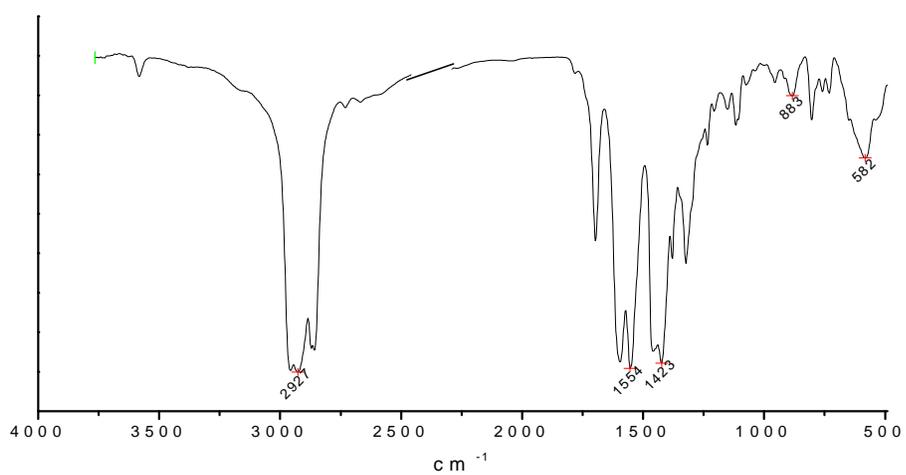
c

Fonte: Autor.

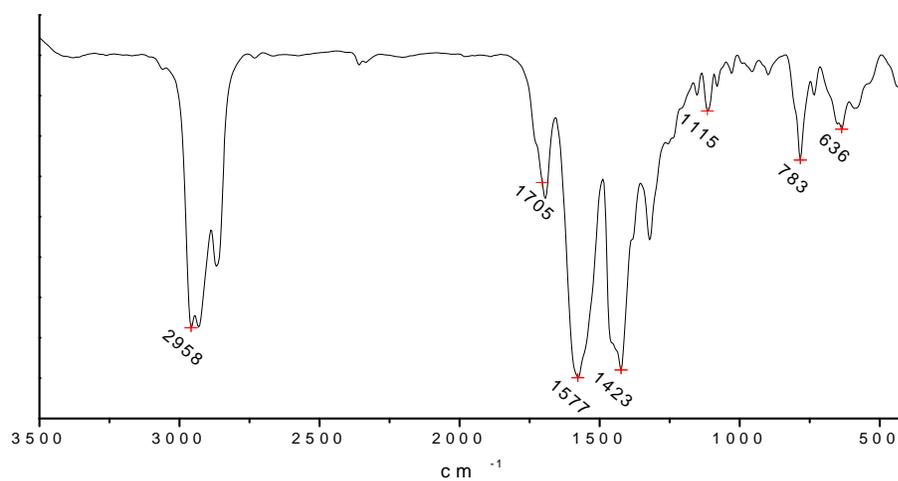
Espectro na região do infravermelho: a = 6,6'-dimetil - 2,2'-dipiridil (C) e b = 2-etil hexanoato de Ferro (II) (3) e c = complexo 3C.



a

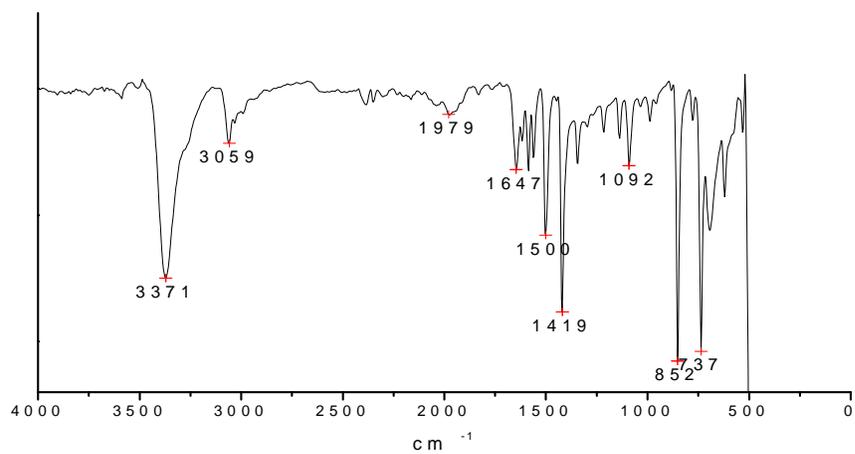


b

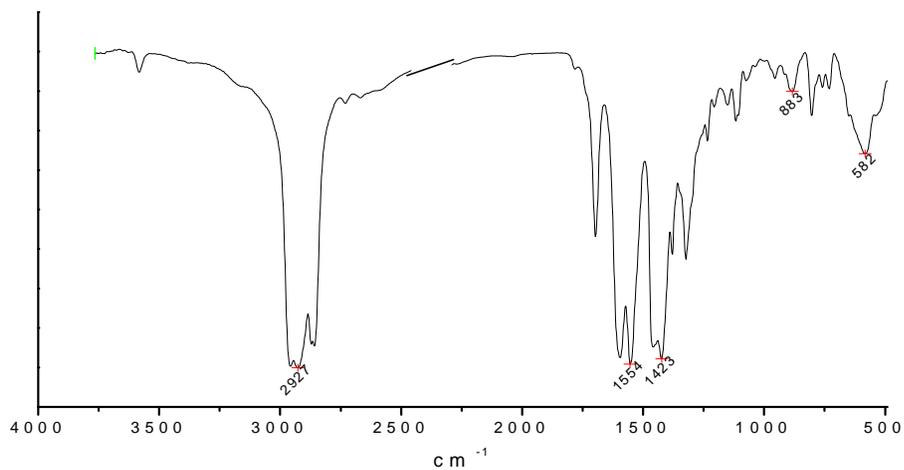


c

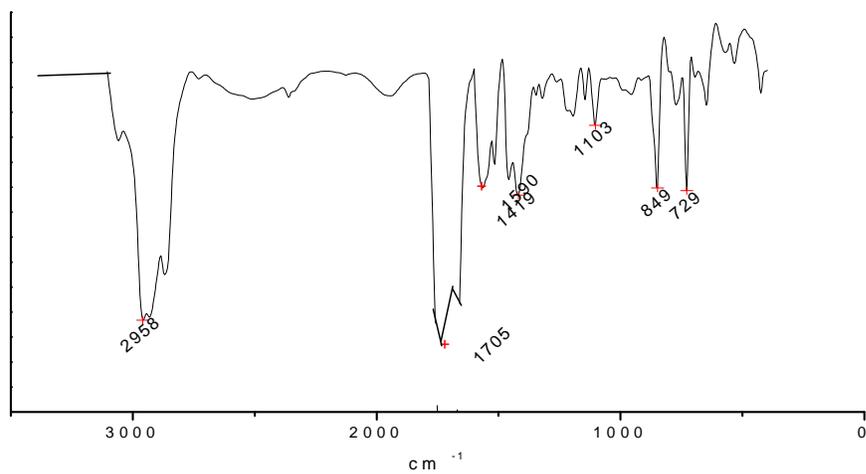
Espectro na região do infravermelho: a = 1,10'-fenantrolina (D) e b = 2-etil hexanoato de Ferro (II) (3) e c = complexo 3D.



a



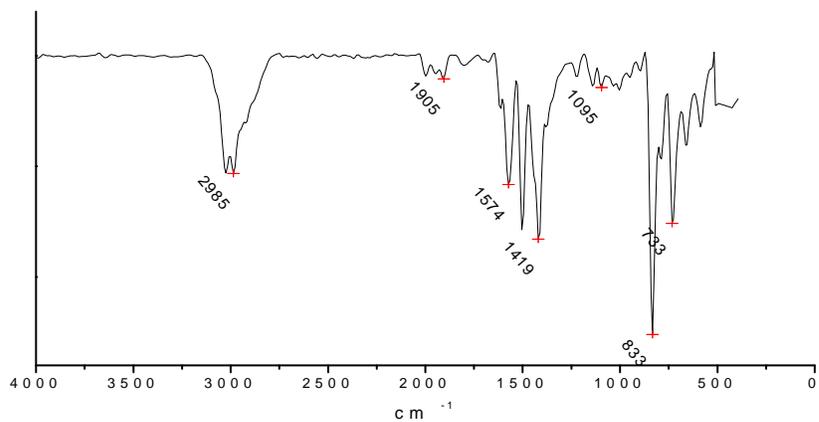
b



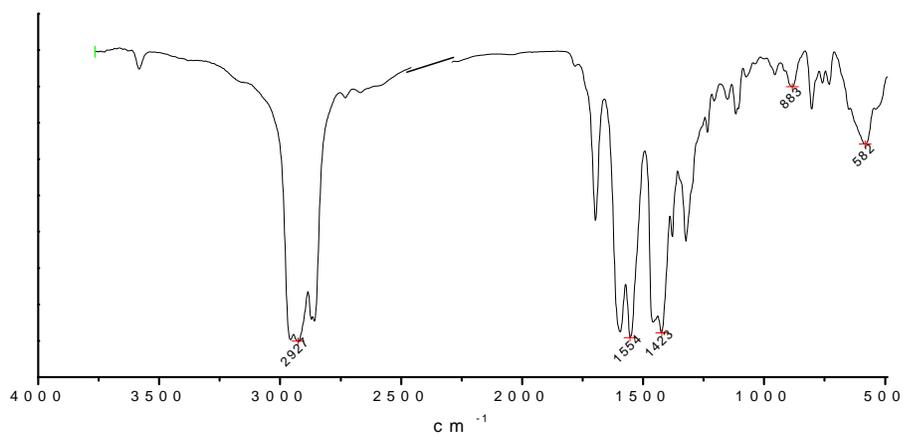
c

Fonte: Autor.

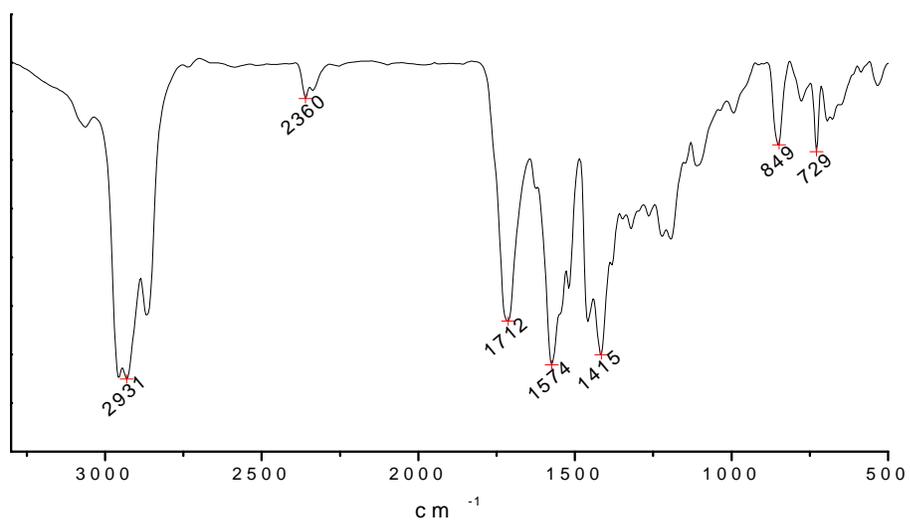
Espectro na região do infravermelho: a = 4-metil-1,10'-fenantrolina (E) e b = 2-etil hexanoato de Ferro (II) (3) e c = complexo 3E



a



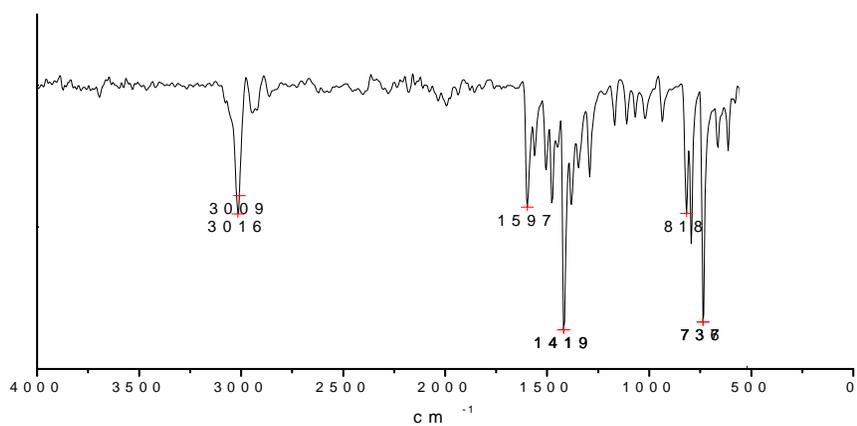
b



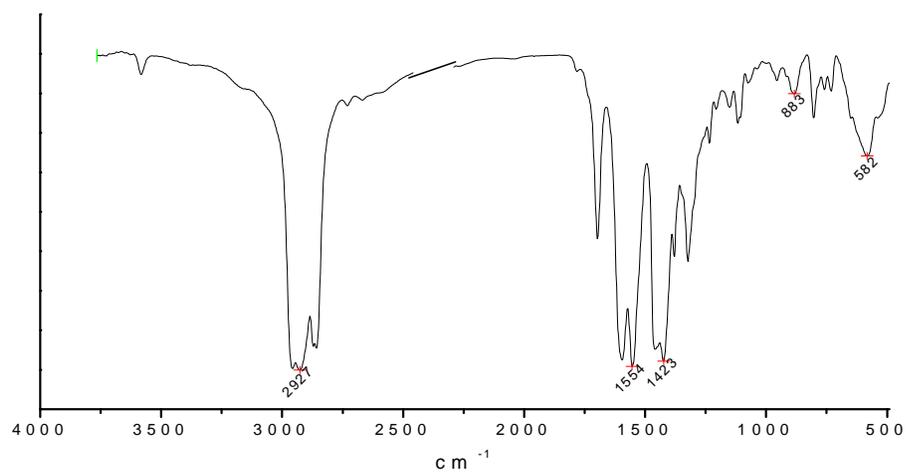
c

Fonte: Autor.

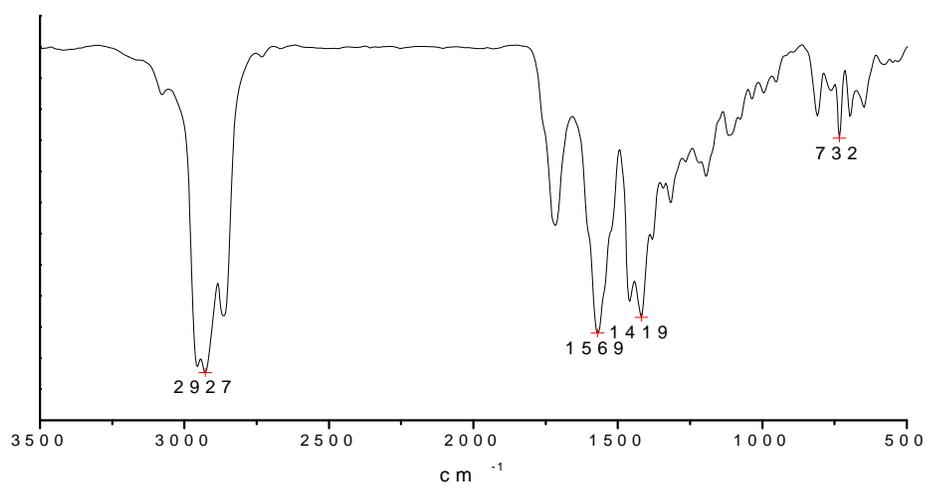
Espectro na região do infravermelho: a = 5,6-dimetil-1,10²-fenantrolina (F) e b = 2-etil hexanoato de Ferro (II) (3) e c = complexo 3F.



a



b



c

Fonte: Autor.

Apêndice C

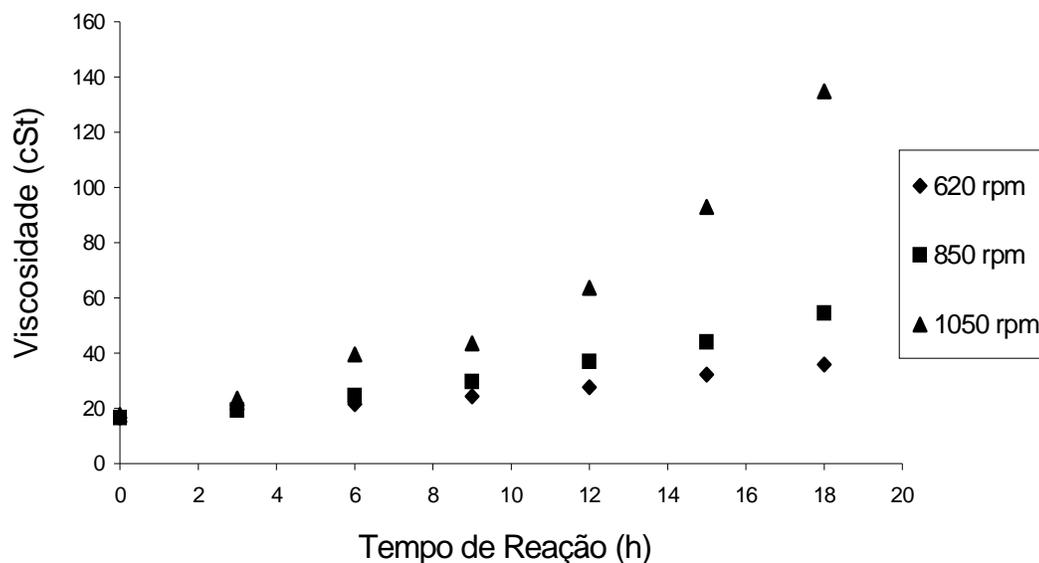
Influência dos Parâmetros Reacionais na Reação de Polimerização

Dentre os diversos parâmetros reacionais, observa-se que a agitação é de grande importância para o processo de polimerização oxidativa, além do fluxo de ar e da temperatura. Pode-se afirmar que à medida que se aumenta a velocidade da agitação obtêm-se maiores valores de viscosidades, pois uma maior agitação permite um contato maior entre o ar e a massa reacional, conforme mostram os resultados apresentados na Tabela 1 e Figura 1.

Tabela 1: Valores de viscosidade cinemática para as diversas condições reacionais, utilizadas nas reações ao longo de 18 horas, realizadas com 2-etil hexanoato de Co e óleo de linhaça.

Tempo Reacional (horas)	Viscosidade (cSt)		
	Condições Reacionais:		
	Agitação 620 rpm 60°C	Agitação 850 rpm 60°C	Agitação 1050 rpm 60°C
0	16,60	16,53	17,69
3	19,65	19,30	23,49
6	21,56	24,56	39,53
9	24,30	29,65	43,49
12	27,67	36,97	63,67
15	32,25	43,98	92,92
18	35,85	54,48	134,88

Figura 1: Resultados de viscosidade cinemática em função do tempo reacional, para as diversas condições reacionais, na reação do óleo de linhaça com 2-etil hexanoato de Co.



Como a agitação tem grande influência na reação, ao se analisar o efeito da agitação, a rotação não é o único parâmetro a ser considerado, pois a maneira como se agita também tem sua influência, principalmente para reações comparativas.

As figuras 2 e 3, a tabela 2 a seguir mostram o quanto é importante controlar a agitação, pois além da rotação existiu uma preocupação com a altura na haste, pois essa exerce influência nos resultados. Para desenvolver esse estudo foi determinada a altura da haste, além de todos os outros parâmetros citados anteriormente, a fim de obter-se a condição ideal para o sistema.

Figura 2: Esquemas das diferentes alturas da haste usado nas reações de Polimerização Oxidativa.

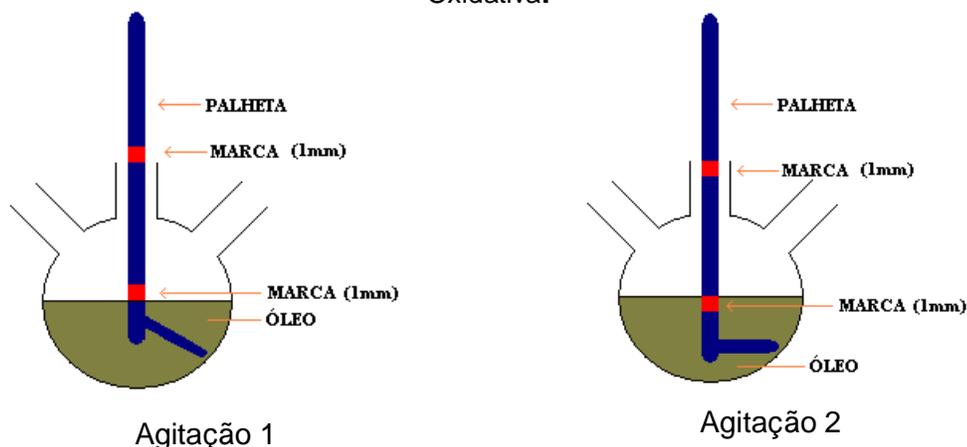
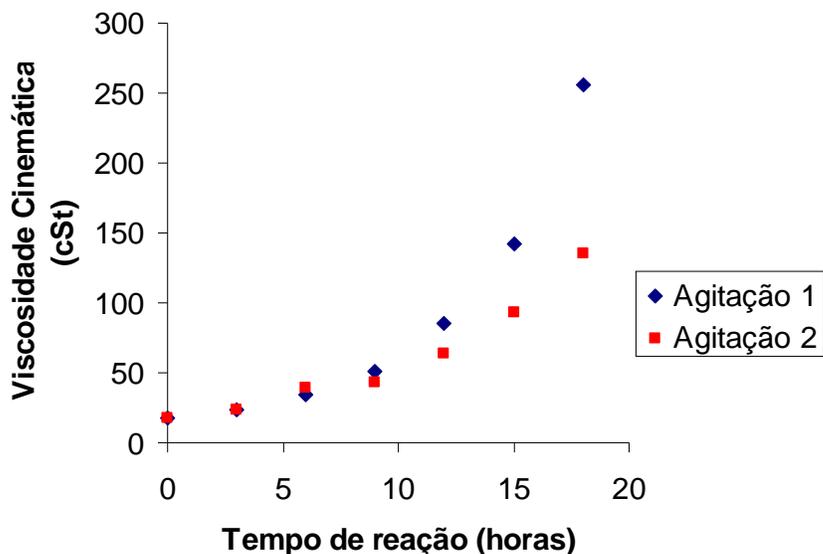


Tabela 2: Valores de viscosidade cinemática para diferentes altura da haste, utilizada nas reações do óleo de linhaça com 2-etil hexanoato de Co (II).

Tempo	Agitação 1	Agitação 2
0	17,25	17,69
3	23,32	23,49
6	34,35	39,52
9	50,88	43,49
12	85,38	63,67
15	142,2	92,92
18	255,9	134,88

Os resultados aqui apresentados confirmam que o modo de agitação 1 por apresentar a paleta mais próxima da superfície favorece a um maior contato do óleo com o ar, levando a uma maior evolução da viscosidade e, por consequência, do processo de polimerização oxidativa.

Figura 3: Resultados de viscosidade cinemática em função do tempo reacional, para a reação do óleo de linhaça com 2-etil hexanoato de Co, em diferentes agitações.



Diante disto foram realizada algumas reações para se atingir a condição ideal, em termos de parâmetros reacionais. Tal condição ideal foi a que apresentou uma agitação de 650 rpm a uma temperatura de 80 °C, um fluxo de ar de 0,5 NI/min realizadas no tempo reacional de 3 e 18 horas, com a paleta na situação 1, Figura 36.

Apêndice 4

Determinação do Erro Padrão (ep) e do R-quadrado (r^2)

O programa utilizado para o tratamento matemático dos dados e para os cálculos estatísticos foi o EXCEL 2003 da Microsoft ⁷⁸.

A inclinação das retas foi determinada pelo cálculo de regressão linear que calcula o ajuste dos mínimos quadrados para uma reta representada pela equação:

$$y = mx + b$$

onde, m é a inclinação e b o ponto de intersecção. No presente trabalho m representou a constante de velocidade k .

Na tabela 21 abaixo pode-se verificar os resultados fornecidos pelo programa para os valores de logaritmo natural da viscosidade para o experimento **1**, na etapa de oxidação.

Tabela 1: Resultados obtidos pela análise estatística de regressão linear para o experimento conduzido com **1**, para a etapa de oxidação.

<i>Estatística de regressão</i>	
R múltiplo	0,992203303
R-Quadrado	0,984467394
R-quadrado ajustado	0,976701092
Erro padrão	0,057265854
Observações	4

O erro padrão nos dá uma idéia do erro inserido na avaliação de dados por termos utilizado a inclinação da reta obtida por regressão linear e o valor de R-quadrado nos fornece o percentual dos nossos pontos que foram contemplados por este cálculo de regressão ⁷⁹.

Através dos valores de erro padrão e R-quadrado podemos realizar a comparação entre duas sequências, desde que se conheça a origem dos dados para aliar a ferramenta estatística ao significado dos mesmos e garantir uma confiabilidade adequada à interpretação dos fenômenos estudados.

Na Tabela 22 estão apresentados os valores de r^2 para os experimentos estudados.

Tabela 2: Valores de R-quadrado para os experimentos que exibiram evolução reacional nos diversos parâmetros avaliados.

VISCOSIDADE CINEMÁTICA		
	Etapa de Oxidação	Etapa de Polimerização
1	0,986	0,998
1A	0,995	0,998
1B	0,998	0,998
1C	0,999	0,997
1D	0,996	0,959
1E	0,979	0,993
2	0,994	0,997
2A	0,992	0,994
2B	0,966	0,989
2C	0,995	0,993
2D	0,995	0,992
2E	0,982	0,997
2F	0,993	0,994
3	0,987	0,995
3A	0,978	0,999
3B	0,973	0,996
3C	0,996	0,991
3D	0,981	0,985
3E	0,991	0,997
3F	0,993	0,991