UFAL

Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Química e Biotecnologia

Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia
PPGQB

IQB

Gilvan Epifânio Silva Lima

Desenvolvimento de Novos Sistemas Catalíticos para Polimerização Oxidativa

UFAL

Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Química e Biotecnologia

Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia
PPGQB

IQB

Desenvolvimento de Novos Sistemas Catalíticos para Polimerização Oxidativa

Gilvan Epifânio Silva Lima

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, para a obtenção do Título de Mestre em Química.

Orientador: Profª. Dr. Simoni M. Plentz Meneghetti

Co-orientador: Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti

Maceió - Alagoas
Abril de 2008

Catalogação na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

L732d Lima, Gilvan Epifânio Silva.
Desenvolvimento de novos sistemas catalíticos para polimerização oxidativa / Gilvan Epifânio Silva Lima. – Maceió, 2008.
xv, 82 f. : il. tabs., grafs.

Orientadora: Simoni M. Plentz Meneghetti.
Co-Orientador: Mario Roberto Meneghetti.
Dissertação (mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2008.

Bibliografia: f. 79-82.
Inclui anexos.

1. Catalise. 2. Polimerização oxidativa. 3. Complexos de cobalto. 5. Complexos de manganês. 6. Ligantes nitrogenados. I. Título.

CDU: 544.47:546

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
Instituto de Química e Biotecnologia
Universidade Federal de Alagoas
Tel. 55 82 3214-1384 Fax. 55 82 3214-1389
www.qui.ufal.br

Campus A. C. Simões
Tabuleiro dos Martins
57072-970
Maceió-AL
Brasil

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Gilvan Epifânio Silva Lima intitulada: "**Desenvolvimento de Novos Sistemas Catalíticos para Polimerização Oxidativa**", apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas em 29 de abril de 2008. às 14hs na sala de Reuniões do IQB da UFAL.

COMISSÃO JULGADORA

Profª. Drª. Simoni Margareti Plentz Meneghetti
Orientadora – PPGQB/IQB/UFAL

Prof. Dr. Mário Roberto Meneghetti
Co – Orientador PPGQB/IQB/UFAL

Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez
IQ/UnB

Profª. Drª. Fabiane Caxico de Abreu Galdino
PPGQB/IQB/UFAL

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

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, por tudo.

A minha família que sempre esteve presente, nas alegrias e nas dificuldades imposta pela vida, me aconselhando e ajudando nas horas que precisei.

A minha orientadora Profª. Dra. Simoni M. Plentz Meneghetti, pela paciência e pelos ensinamentos nesses dois anos de mestrado, e por me orientar neste trabalho. Por mostrar, que precisamos ser humilde, reconhecendo os erros e procurando corrigi-los da melhor forma.

Ao Profº. 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 ao Profº: Almir e a Rusiene 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 de Oleoquímica (LabOl), Jhosianna, Daví, Monique Gabriela, Ariana, Roberta, Daniela, Eleny, Soraya, Amanda, Luis Carlos, Daniel, Laelson, Nereu, Rodrigo, Yariadner, Zaira, Everton, Jailma, Eid, pelos incentivos, questionamentos, momentos de alegria e, acima de tudo, pela amizade e atenção demonstradas.

E um muito obrigado muito especial a **Tati Serra** que sempre esteve ao meu lado nos momentos alegres e tristes desde, que começou a trabalhar neste laboratório, e por ter me ajudado a desenvolver este trabalho e pelos conselhos. Hoje só posso escrever MUITO OBRIGADO!!!

RESUMO

O presente trabalho foi desenvolvido com a finalidade de avaliar a atividade catalítica de novos complexos que possam acelerar de forma adequada, sem comprometer a qualidade final do material, o processo de polimerização oxidativa de óleos vegetais. O objetivo principal, dessa proposta, é o desenvolvimento de novos catalisadores para a polimerização oxidativa, que possam, futuramente, ser aplicados na indústria de revestimentos.

Este estudo foi conduzido em duas etapas. Na primeira, os ligantes nitrogenados 2-(acetil-2,6-diisopropilfenilimina)-piridina e [N-(2,6-diisopropilfenil) imina] acenaftoquinona foram sintetizados e caracterizados, para sua posterior coordenação ao centro metálico, produzindo assim os novos catalisadores a base de cobalto e manganês. A estequiometria apropriada para obtenção dos complexos de cobalto e manganês modificados foi determinada com sucesso.

Em uma segunda etapa, esses complexos foram empregados em reações de polimerização oxidativa do óleo de linhaça, a fim de avaliar sua atividade catalitica.

Os principais resultados desse trabalho são a obtenção de uma nova família de complexos, a base de cobalto e manganês, modificados com ligantes nitrogenados. Em muitos casos os sistemas catalíticos, a base de manganês modificado, apresentaram eficiência superior àqueles de cobalto.

A estratégia de utilização de ligantes nitrogenados mostrou-se muito eficaz, no sentido de acelerar a reação de polimerização oxidativa.

ABSTRACT

This study was conducted in order to evaluate the catalytic activity of new complexes. These complexes can accelerate, without compromising the quality of the final material, the process of oxidative polymerization of vegetable oils. The aim of this work is to attain new catalytic systems for oxidative polymerizations that can be, in the future, used in the coating industry.

This work was conducted in two parts. At first, the nitrogen ligands 2 - (acetyl-2,6-diisopropilfenilimine)-pyridine and [N-(2,6-diisopropilfenil)imino] acenaftoquinone were synthesized and characterized for their coordination to the metal center, thus producing new catalysts of cobalt and manganese. The stoichiometric ratio, to attain cobalt and manganese complexes, was determined. In a second step, these complexes were employed in the oxidative polymerization reactions of linseed oil, in order to assess their catalytic activity.

The main results of this work are to obtain a new family of complexes, based on cobalt and manganese, modified with nitrogen ligands. In several cases the manganese catalytic systems, showed higher efficiency than those of cobalt.

The strategy of use nitrogen ligands, in order to accelerate the reaction of oxidative polymerization, is very promising.

ÍNDICE

Índice de Figuras **ix**

Índice de Tabelas **xii**

Lista de Abreviações **xiv**

1. INTRODUÇÃO **1**

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **2**

2.1. Considerações iniciais **2**

2.2. Resinas Alquídicas **3**

2.3. Óleo de Linhaça **7**

2.4. Processo Reacional de Polimerização Oxidativa (Secagem ou Cura) **8**

2.4.1 Etapa de Oxidação **9**

2.4.2 Etapa de Polimerização **11**

2.5. Catalisadores para a Reação de Polimerização Oxidativa (Secantes) **12**

2.6. Mecanismo de Ação dos Secantes **13**

2.6.1. Na Etapa de Iniciação e de Formação de Hidroperóxidos **13**

2.6.2. Na Etapa de Decomposição de Hidroperóxidos **13**

2.6.2.1. Metais Redutíveis **14**

2.6.2.2. Metais Oxidáveis **14**

2.6.2.3. Metais que possuem estados de oxidação de comparável estabilidade e realizam as duas reações cataliticamente **14**

2.6.3. Reação com o Substrato **15**

2.6.4. Reação com o Oxigênio Molecular **15**

2.7. Secantes a base de Complexos de Cobalto e Complexos de Manganês **16**

2.8. Emprego de Ligantes Nitrogenados **17**

3. OBJETIVOS **20**

4. PARTE EXPERIMENTAL **21**

4.1. Materiais **21**

4.2. Seleção ou Síntese e Caracterização de Ligantes e/ou Complexos Metálicos **22**
4.2.1. Seleção de Catalisadores **22**
4.2.2. Síntese de Ligantes **24**
4.2.2.1. Síntese do Ligante Orgânico 2-(acetil-2,6-diisopropilfenilimina)-Piridina (A) **24**
4.2.2.2. Síntese do Ligante Orgânico [N-(2,6-diisopropilfenil) imina] Acenaftoquinona (B) **25**
4.2.2.3. Determinação da Estequiometria de Formação dos Complexos metálicos por Espectroscópica na Região do UV-Visível **25**
4.2.2.4. Síntese e Caracterização dos Novos Complexos Metálicos **26**
4.2.2.5. Dados Cristalográficos Obtidos para o Complexo 1A **27**
4.3. Descrição da Aparelhagem e Condições Reacionais **28**
4.3.1. Sistema Reacional **28**
4.4. Estudos de Polimerização Oxidativa **29**
4.4.1. Metodologia para Estudo Cinético **30**
4.4.2. Determinação da Viscosidade Cinemática **31**
4.4.3. Acompanhamento do consumo das ligações duplas, durante a reação de polimerização oxidativa, através da técnica de ^{1}H RMN **31**
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES **32**
5.1. Estudo de modificações dos complexos 2-etil hexanoato e acetilacetonato de cobalto e manganês com ligantes nitrogenados, visando a obtenção de novos catalisadores **32**
5.1.1. Síntese dos Ligantes **34**
5.1.1.1 Síntese do Ligante 2-(acetil-2,6-diisopropilfenilimina)-piridina (A) **34**
5.1.1.2 Síntese do Ligante [N-(2,6-diisopropilfenil) imina] acenaftoquinona (B) **35**
5.1.2. Síntese de novos catalisadores **36**
5.1.2.1 Coordenação do ligante 2-(acetil-2,6-diisopropilfenilimina)piridina (A) ao 2-etil hexanoato de cobalto (II) (1) **37**
5.1.2.2. Coordenação do Ligante [N-(2,6-diisopropilfenil)imina] acenaftoquinona (B) ao 2-etil hexanoato de cobalto (II) (1). **42**
5.1.2.3. Coordenação do Ligante 2-(acetil-2,6-diisopropilfenilimina) **44**

piridina (A) ao 2-etil hexanoato de Mn (II) (2)
5.1.2.4. Coordenação do Ligante [N-(2,6-diisopropilfenil) imina] acenaftoquinona (B) ao 2-etil hexanoato de manganês (II) (2). 46
5.1.2.5. Coordenação do ligante 2-(acetil-2,6-diisopropilfenilimina) piridina (A) ao acetilacetonato de Co (II) (3) 47
5.1.2.6. Coordenação do ligante orgânico [N-(2,6-diisopropilfenil) imina]acenaftoquinona (B) ao acetilacetonato de Co (II) (3). 49
5.1.2.7. Coordenação do ligante 2,2' dipiridil (C) ao acetilacetonato de Co (II) (3) 51
5.1.3. Estequiometria dos complexos a partir de dados da literatura 53
5.1.3.1. Coordenação do ligante 2,2' dipiridil (C) ao 2-etil hexanoato de Co (II) (1) 53
5.1.3.2. Coordenação do ligante 2,2' dipiridil (C) ao 2-etil hexanoato de Mn (II) (2). 53
5.1.3.3. Coordenação do ligante 2,2' dipiridil (C) ao acetilacetonato de Mn (III) (4). 53
5.1.3.4. Coordenação do ligante 2-(acetil-2,6-diisopropilfenilimina) piridina (A) ao acetilacetonato de Mn (III) (4) e do Ligante [N-(2,6-diisopropilfenil) imina] acenaftoquinona (B) ao acetilacetonato de Mn (III) (4) 54
5.2. Avaliação dos complexos precursores e modificados em reações de polimerização oxidativa. 55
5.2.1. Considerações iniciais 55
5.2.1.1 Reações de polimerização oxidativa na presença dos complexos 1 e 2 60
5.2.1.2 Reações de polimerização oxidativa na presença dos complexos 1, 1A, 1B e 1C 61
5.2.1.3 Reações de polimerização oxidativa na presença dos complexos 2, 2A, 2B e 2C 63
5.2.1.4 Comparativo das reações de polimerização oxidativa na presença dos complexos 1, 2, 1A, 1B, 1C, 2A, 2B e 2C 64
5.2.2 Reações de polimerização oxidativa na presença dos complexos 1, 2, 3 e 4 66
5.2.2.1 Reações de polimerização oxidativa na presença dos 67

5.2.2.2 Reações de polimerização oxidativa na presença dos complexos 4, 4A, 4B e 4C **69**
5.2.2.3 Comparativo das reações de polimerização oxidativa na presença dos complexos 3, 3A, 3B, 3C, 4, 4A, 4B e 4C **70**
5.2.2.4 Comparativo das reações de polimerização oxidativa na presença de todos os complexos estudados **71**
5.2.3. Consumo das Ligações Duplas por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^{1}H RMN) **74**
6. CONCLUSÕES **77**

7. PERSPECTIVAS **78**

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS **79**

Anexo 1

Anexo 2

Anexo 3

Indice de Figuras

Figura 1: Exemplo de estrutura química de uma resina alquídica, resultado da esterificação entre glicerol, ácido ortoftálico e ácido linoléico **5**

Figura 2: 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 e b = exemplo de estrutura de um triglicerídeo **7**

Figura 3: Estruturas dos ligantes quelantes nitrogenados utilizados no estudo **18**

Figura 4: Sistema reacional para avaliação da reação de polimerização oxidativa do óleo de linhaça **28**

Figura 5: Sistema para determinação da viscosidade cinemática **31**

Figura 6: Estruturas dos complexos precursores e ligantes orgânicos **33**

Figura 7: Espectro de RMN – ^1H para o ligante orgânico 2-(acetil-2,6-diisipropilfenilimina)-piridina ($CDCl_3$, 400 mHz). **35**

Figura 8: Espectro de RMN – ^1H para o ligante orgânico [N-(2,6-diisopropilfenil) imina] acenaftoquinona ($CDCl_3$, 400 mHz) **36**

Figura 9: Espectro na região do UV-visível: a: para 2–acetil–2,6-diisopropil piridina e b: para 2-etil hexanoato de cobalto (II) **37**

Figura 10: a = espectros na região do UV-visível para o 2-etil hexanoato de Co (II) (1) com diferentes quantidades de ligante A; b = quantidade de ligante X absorção a 400 nm **39**

Figura 11: Diagrama ORTEP de 1A **40**

Figura 12: Espectro na região do infravermelho: a = ligante 2-(acetil-2,6-diisopropilfenilimina)-piridina (A) e b = complexo 1A **41**

Figura 13: Espectro na região do UV-visível de B = [N-(2,6-diisopropilfenil) imina] acenaftoquinona **42**

Figura 14: a = espectros na região do UV-visível para o 2-etil hexanoato de Co (II) (1) com diferentes quantidades de ligante B; b = quantidade de ligante X absorção a 445 nm **43**

Figura 15: a= espectros na região do UV-visível para o 2-etil hexanoato de Mn (II) (2) com diferentes quantidades de ligante A; b = quantidade de ligante X absorção a 370 nm **44**

Figura 16: a = espectros na região do UV-visível para o 2-etil hexanoato de Mn (II) (2) com diferentes quantidades de ligante B; a = quantidade de ligante X absorção a 425 nm **46**
Figura 17: a = espectros na região do UV-visível para o acetilacetonato Co (II) (3) com diferentes quantidades de ligante A; b = quantidade de ligante X absorção a 449 nm **48**
Figura 18: a = espectros na região do UV-visível para o acetilacetonato Co (II) (3) com diferentes quantidades de ligante B. b = quantidade de ligante X absorção a 628 nm **50**
Figura 19: Espectro na região do UV-visível para o ligante orgânico 2,2-bipiridil **51**
Figura 20: a = espectros na região do UV-visível para o acetilacetonato Co (II)(3) com diferentes quantidades de ligante bipiridina C; b = Unidades de absorbância em 398 nm **52**
Figura 21: a) Diagrama ORTEP de 4C; b) Representação da geometria trigonal prismática de 4C **54**
Figura 22: Resultados de viscosidade cinemática em função do tempo reacional, para a reação do óleo de linhaça na ausência e na presença de0,6 mmol do catalisador 1 **56**
Figura 23: Gráfico ln da viscosidade em função do tempo reacional para a reação do óleo de linhaça com 0,6 mmol do catalisador 1 **57**
Figura 24: Resultados de viscosidade cinemática em função do tempo reacional, para a reação do óleo de linhaça com os complexos 1 e 2(0,6 mmol do catalisador, 80ºC) **60**
Figura 25: Resultados de viscosidade cinemática em função do tempo reacional, para a reação do óleo de linhaça com os complexos 1, 1A, 1B e 1C (0,6 mmol do catalisador, 80ºC) **61**
Figura 26: Resultados de viscosidade cinemática em função do tempo reacional, para a reação do óleo de linhaça com os complexos2, 2A, 2B e 2C (0,6 mmol do catalisador, 80ºC) **63**
Figura 27: Resultados de viscosidade cinemática em função do tempo reacional, para a reação do óleo de linhaça com os complexos 1, 2, 1A, 1B, 1C, 2A, 2B e 2C (0,6 mmol do catalisador, 80ºC) **64**
Figura 28: Resultados de ln da viscosidade cinemática em função do tempo

reacional, para a reação do óleo de linhaça com os complexos1, 2, 3 e 4 (0,6 mmol do catalisador, 80ºC) **66**

Figura 29: Resultados de viscosidade cinemática em função do tempo reacional, para a reação do óleo de linhaça com os complexos 3, 3A, 3B e 3C (0,6 mmol do catalisador, 80ºC) **68**

Figura 30: Resultados de viscosidade cinemática em função do tempo reacional, para a reação do óleo de linhaça com os complexos 4, 4A, 4B e 4C(0,6 mmol do catalisador, 80ºC) **69**

Figura 31: Resultados de viscosidade cinemática em função do tempo reacional, para a reação do óleo de linhaça com os complexos3, 3A, 3B, 3C, 4, 4A, 4B e 4C (0,6 mmol do catalisador, 80ºC) **70**

Figura 32: Espectro de ^{1}H RMN para a reação de óleo de linhaça em presença do complexo 2 **75**

Figura 33: Consumo das insaturações (razão das integrações dos sinais CH_2 alílico/OCH_2), em função do tempo reacional, calculado a partir dos espectros de ^{1}H RMN para as reações de polimerização oxidativa de óleo de linhaça em presença de 1A e 1B **76**

Figura 34: 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. **anexo 2**

Figura 35: Esquemas das diferentes alturas da haste usado nas reações de Polimerização Oxidativa **anexo 2**

Figura 36: Resultados de viscosidade cinemática em função do tempo reacional, para a reação do óleo de linhaça com 2 – etil henoato de Co, em diferentes agitações **anexo 2**

Índice de Tabelas

Tabela 1: Tipos de óleo, teor, classificação e as propriedades das respectivas resinas **6**

Tabela 2: Classificação de alguns óleos, quanto a sua reatividade **6**

Tabela 3: Carboxilatos, sua fórmula mínima, nº de insaturações, estrutura e % de participação na composição do óleo de linhaça **8**

Tabela 4: Reagentes e solventes utilizados com os respectivos fornecedores e porcentagem em pureza **21**

Tabela 5: Principais especificações técnicas do secante Liosec HC Cobalto 6% **23**

Tabela 6: Principais especificações técnicas do secante Liosec HC Manganês 6% **23**

Tabela 7: Principais especificações técnicas do secante acetilacetonato de Cobalto (II) e Manganês (III) **24**

Tabela 8: Quantidades e solventes envolvidos na síntese dos complexos metálicos **27**

Tabela 9: Resumo dos resultados obtidos para os 12 complexos em estudo **55**

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 pra os experimentos envolvendo os complexos 1 e 2 **60**

Tabela 11: Constantes aparentes de velocidade, relativas aos resultados de logaritmo natural da viscosidade em função do tempo (h), obtidas para a etapas de oxidação e polimerização pra os experimentos envolvendo os complexos 1, 1A, 1B e 1C **62**

Tabela 12: 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 pra os experimentos envolvendo os complexos 2, 2A, 2B e 2C **63**

Tabela 13: 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 pra os experimentos envolvendo os complexos 1, 1A, 1B, 1C, 2, 2A, 2B e 2C **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 pra os experimentos envolvendo os complexos 1, 2, 3 e 4 **66**

Tabela 15: 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 pra os experimentos envolvendo os complexos 3, 3A, 3B e 3C **68**

Tabela 16: 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 pra os experimentos envolvendo os complexos 4, 4A, 4B e 4C **70**

Tabela 17: 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 pra os experimentos envolvendo os complexos 3, 3A, 3B, 3C, 4, 4A, 4B e 4C **71**

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 pra os experimentos envolvendo os complexos 1, 1A, 1B, 1C,2, 2A, 2B,2C, 3, 3A, 3B, 3C, 4, 4A, 4B e 4C **72**

Tabela 19: Valores de viscosidade cinemática para as diversas condições reacionais, utilizadas nas reações ao longo de 18 horas, realizadas com complexo de cobalto (comercial) e óleo de linhaça **anexo 2**

Tabela 20: Valores de viscosidade cinemática para diferentes alturas da haste, utilizada nas reações do óleo de linhaça com 2-etil hexanoato de Co (II) **anexo 2**

Tabela 21: Resultados obtidos pela análise estatística de regressão linear para o experimento conduzido com 1, para a etapa de oxidação **anexo 3**

Tabela 22: Valores de R-quadrado para os experimentos que exibiram evolução reacional nos diversos parâmetros avaliados **anexo 3**

Lista de Abreviações

ASTM – American Society for Testing and Materials

CCD – Charge Coupled Device

DCO – Desidrated Castor Oil ou Óleo de Mamona Desidratado

FTIR – Fourier Transform InfraRed ou Infravermelho por Transformada de Fourier

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

RMN - ^{1}H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

THF – Tetrahidrofurano

UV-Visível – ultravioleta visível

1. INTRODUÇÃO

Na indústria de tintas o emprego de óleos vegetais é muito expressivo, pois vários materiais resínicos, formadores de filmes sólidos, são constituídos a base dos mais diversos óleos, tais como soja, óleo de mamona desidratado (DCO), linhaça, tungue, entre outros. Entre estes sistemas destacam-se as resinas alquídicas, que são aplicados como veículos em vários segmentos, como tintas decorativas e tintas industriais. Em 2006 foi consumido, no mercado nacional, uma quantidade superior a 50 mil toneladas de resinas alquídicas [1].

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. Este tipo de material polimérico é amplamente utilizado como veículo na indústria de tintas devido às suas propriedades, que permitem sua utilização numa variada gama de segmentos. Dentre as principais características das resinas alquídicas estão: boa aderência sobre substratos, grande resistência a intempéries, riscos e abrasão e boa dureza e flexibilidade aliadas a baixo custo.

Este tipo de sistema forma o filme (película dura após aplicação de uma tinta) não somente pela evaporação de solventes, mas também através de uma série de reações químicas complexas que se processam ao contato da resina com o oxigênio do ar e que envolvem processos de oxidação/polimerização (polimerização oxidativa) da parte insaturada da cadeia de ácidos graxos presentes na estrutura deste tipo de material. Estas reações também são conhecidas por cura ou secagem.

A velocidade das reações de polimerização oxidativa pode ser modificada, com a utilização de catalisadores metálicos, empregados na indústria de tintas e que são, usualmente, chamados de secantes.

O presente trabalho tem como objetivo principal a obtenção de novos catalisadores (secantes), através do emprego de ligantes nitrogenados como modificadores da estrutura estérea e eletrônica, de complexos de cobalto e manganês. O óleo de linhaça foi empregado como modelo, pois ele contém os mesmos tipos de grupamentos funcionais envolvidos no processo de cura das resinas alquídicas. Com sua utilização é possível minimizar a enorme dificuldade que seria gerada com a utilização de uma resina comercial, pois tais sistemas ao polimerizar levam à formação de material insolúvel, o que dificultaria o acompanhamento da evolução reacional.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Considerações iniciais

Um polímero é uma macromolécula formada pela união ou encadeamento de pequenas e simples unidades químicas, os monômeros, constituindo um padrão repetitivo. A repetição pode ser de forma linear, ramificada ou até mesmo resultar em uma estrutura tridimensional e os monômeros são ligados entre si por ligações covalentes [2].

Os produtos naturais que contêm polímeros na sua composição, como por exemplo, o leite, o ovo, a cera de abelha, já eram conhecidos pelos antigos egípcios e antigos gregos. Em combinação com minerais, esses produtos eram usados para preparar certos tipos de tintas [3].

A química dos polímeros é razoavelmente recente, só a partir do início do século XX ocorreu o grande desenvolvimento tecnológico em tintas e afins. As tintas representam uma das aplicações mais importantes dos polímeros. A diversidade de materiais poliméricos empregados nessa atividade industrial é ampla, e exemplos destes são as resinas: alquídicas, poliésteres, epóxi, acrílicas, vinílicas, borracha clorada, maleícas, melamínicas, uréicas, poliuretânicas, entre outras [3].

A compreensão das reações químicas envolvidas na síntese de polímeros, bem como seus processos de cura, é extremamente importante na área de tintas, pois permite obter o sistema polimérico adequado para uma determinada aplicação.

Tinta é uma composição líquida, geralmente viscosa, constituída de um ou mais pigmentos dispersos em um aglomerante líquido (resina) que, ao sofrer um processo de cura quando estendida em película fina, forma um filme opaco e aderente ao substrato. Esse filme tem a finalidade de proteger e embelezar as superfícies [3].

O óleo de linhaça, empregado nesse estudo, é um dos óleos de secagem mais usados na formulação das tintas. Os óleos de secagem são triglicerídeos naturais que contêm a porcentagem elevada dos ácidos graxos poliinsaturados, os quais conferem a estes óleos a propriedade de “secagem ao ar”. A parte insaturada, da cadeia de ácidos graxos presentes na estrutura deste tipo de material, sofre polimerização oxidativa para formar uma rede tridimensional, que constitui o filme [4].

Resina é a parte não-volátil da tinta, que serve para aglomerar as partículas de pigmento. A resina também denomina o tipo de tinta ou revestimento empregado. Assim, por exemplo, temos as tintas acrílicas, alquídicas, epoxídicas, etc. [3].

As tintas preparadas com base nas resinas alquídicas são transformadas nos respectivos revestimentos segundo diferentes mecanismos que dependem fundamentalmente do tipo de resinas alquídica usada. Isto significa que a escolha dessa resina deve ser feita em função da forma como a tinta correspondente é transformada no revestimento [3].

As resinas alquídicas podem ser dissolvidas em solventes orgânicos convencionais ou mesmo emulsificadas em água. No processo de secagem do filme da pintura, primeiramente ocorre a evaporação do solvente (secagem física) e em uma segunda etapa ocorre uma secagem ou cura química. Aqui podemos citar, como exemplo, a polimerização oxidativa [5].

2.2. Resinas Alquidicas

Resinas alquídicas são poliésteres modificados com ácidos graxos ou óleos vegetais e que possuem, em comparação aos óleos puros, excelentes propriedades de grande interesse das indústrias de tintas: secagem rápida, resistências química e às intempéries, entre outras. Estas resinas podem ser sintetizadas por três métodos: via ácido graxo, acidólise e alcoólise [3,6,7,8].

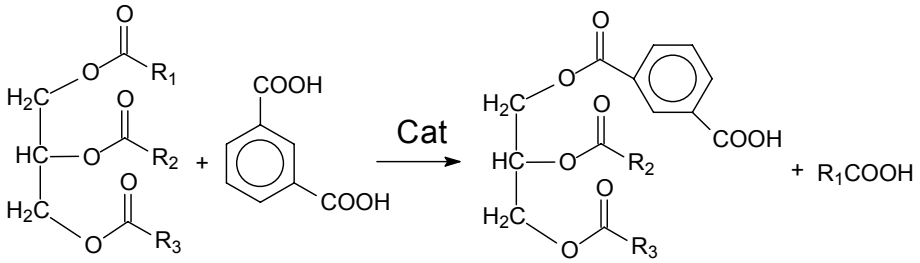
No processo via ácido graxo, como o próprio nome indica, realiza-se uma poliesterificação a partir de ácidos graxos, poliácidos, poliálcoois, etc. sem adição de catalisadores [9].

Já os processos de alcóolise e acidólise partem diretamente de óleos vegetais. Na acidólise, faz-se um deslocamento dos ácidos graxos do óleo pelo poliácido como mostrado no Esquema 1a. Neste método, também não são utilizados catalisadores.

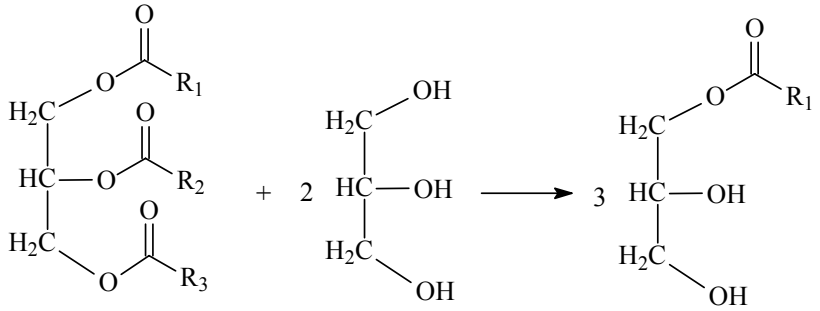
Na alcoólise, processo no qual são empregados catalisadores, faz-se a transesterificação do óleo vegetal em presença de poliálcoois (glicerol, pentaeritritol etc.), seguida de uma etapa de poliesterificação, conforme Esquema 1b [6].

Esquema 1

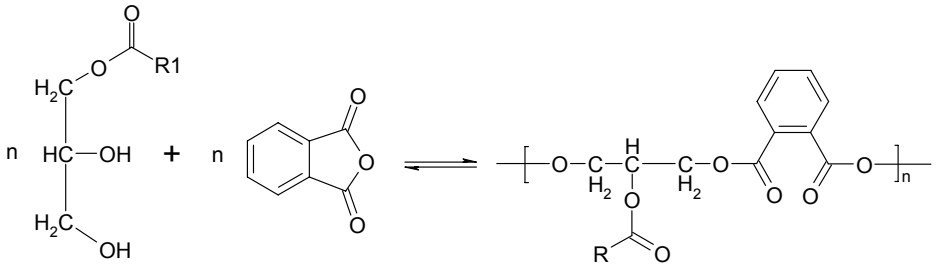
1a



1b



Transesterificação



Poliesterificação

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 resina também não era flexível. Em 1914, Kienle usou ácidos graxos na preparação da resina poliéster e a resina resultante exibiu propriedades boas do filme [10].

Obviamente, a necessidade de conhecimento químico e as aplicações das resinas “poliéster” modificadas com ácidos graxos (a partir daqui denominadas “alquídicas”) atraíram os interesses da indústria e de muitos químicos, o que se traduziu e ainda hoje se traduz pelo grande número de artigos e patentes neste campo [10].

Como comentado anteriormente, as resinas alquídicas adquiriram uma boa reputação devido às suas características, com destaque para a facilidade da aplicação e baixo custo do processo de preparação. Além disso, são polímeros biologicamente degradáveis, em razão da presença, em sua estrutura química, de fragmentos oriundos dos óleos vegetais, ácidos graxos e glicerol. A Figura 1 apresenta um exemplo de estrutura química de uma resina alquídica, indicando a origem de cada fragmento.

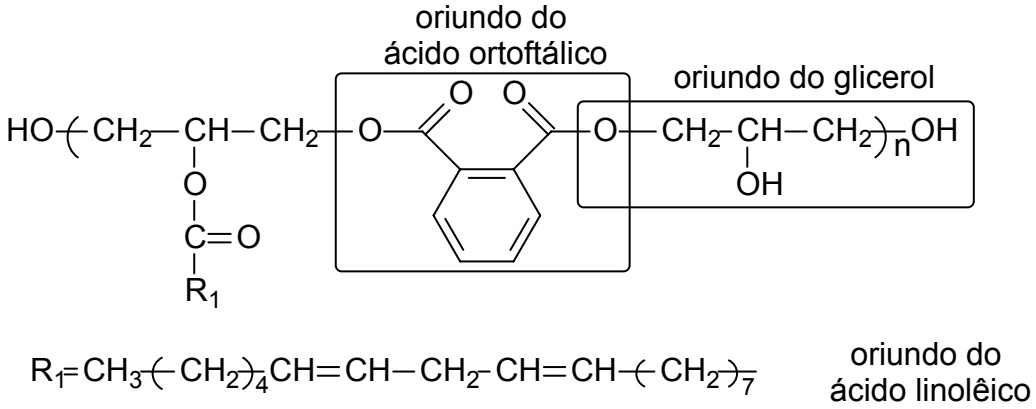


Figura 1: Exemplo de estrutura química de uma resina alquídica, resultado da esterificação entre glicerol, ácido ortoftálico e ácido linolêico.

Este tipo de material polimérico é amplamente utilizado como veículo na indústria de tintas devido às suas propriedades, que permitem sua utilização em uma variada gama de segmentos. Dentre as características das resinas alquídicas podemos citar: boa aderência sobre substratos, grande resistência a variações climáticas, riscos e abrasão (raspagem) e boa dureza e flexibilidade aliadas à baixo custo [3].

O tipo e a quantidade de óleo empregado determinam as principais propriedades de uma resina alquídica [11]. Na indústria de tintas é adotada uma classificação, que é baseada no teor de óleo presente na estrutura química da resina, conforme mostrado na Tabela 1. Nessa tabela estão também indicados alguns exemplos de óleos empregados, na síntese de resinas alquídicas, e as propriedades finais (de aplicação) oriundas desse emprego.

Tabela 1: Tipos de óleo, teor, classificação e as propriedades das respectivas 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 cru	< 45	Curta	- Utilizado em vários sistemas em estufa combinada com melaminas (resinas aminicas)

Além do teor de óleo, o índice de iodo do óleo vegetal empregado na síntese da resina alquídica também tem sua importância (Tabela 2). O índice de iodo é a medida da insaturação de óleos e gorduras e é definido como a quantidade de halogênio, em gramas, calculado como iodo absorvido por 100 gramas de óleo: óleos vegetais com índices de iodo superiores a 150 são classificados como secativos, entre 100 e 150 como semi-secativo e menores do que 100 como não-secativos [3].

Tabela 2: Classificação de alguns óleos, quanto a sua reatividade [3].

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

2.3. Óleo de Linhaça

Nesse estudo foi utilizado o óleo de linhaça como modelo, pois tal óleo contém os mesmos tipos de grupamentos funcionais envolvidos no processo de cura das resinas alquídicas. Assim, elimina-se a enorme complexidade que seria gerada com a utilização de uma resina comercial, pois tais sistemas ao polimerizar levam à formação de material insolúvel, o que dificultaria o acompanhamento da evolução reacional.

Um óleo vegetal é um éster do glicerol com ácidos graxos e sua estrutura geral está apresentada na Figura 2a [9,12,13]. Na Figura 2b está representado um exemplo de poliéster derivado de ácidos graxos reagidos com o glicerol (os ácidos graxos são, respectivamente, os ácidos oléico, linolêico e linolênico).

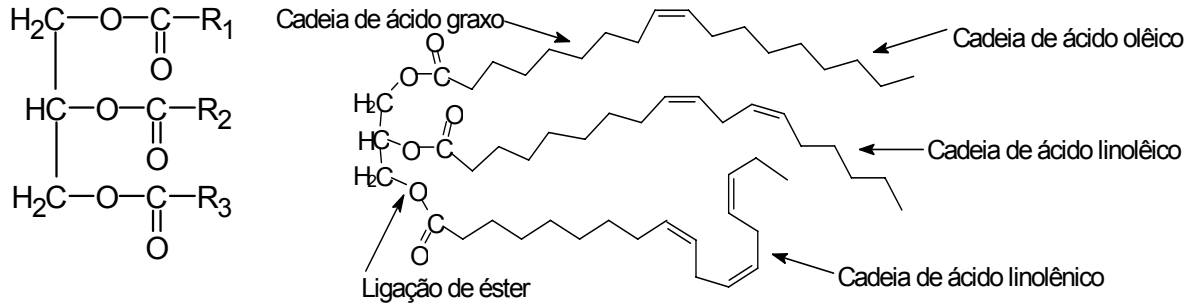


Figura 2: Estrutura química de um óleo vegetal. **a)** R_1, R_2 e R_3 podem ser os carboxilatos originários dos ácidos graxos reagidos com o glicerol e **b**) exemplo de estrutura de um triglicerídeo.

Na Tabela 3 estão apresentados os carboxilatos e a percentagem na qual, estes participam da composição do óleo de linhaça [9,13].

Tabela 3: Carboxilatos, sua fórmula mínima, número de insaturações, estrutura e % de participação na composição do óleo de linhaça.

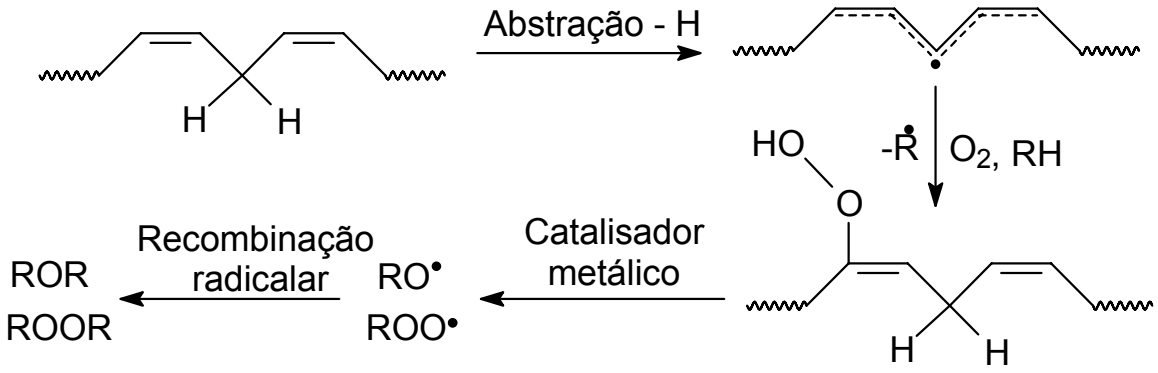
RADICAL GRAXO	FÓRMULA MÍNIMA	Nº DE INSATURAÇÕES	ESTRUTURA	% NA COMPOSIÇÃO DO ÓLEO DE LINHAÇA
Linolenato	$C_{18}H_{29}O_2^-$	3	CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-H=CH$(CH_2)_7COO^-$	52
Linoleato	$C_{18}H_{31}O_2^-$	2	$CH_3(CH_2)_4$CH=CH-CH_2-CH=CH$(CH_2)_7COO^-$	16
Oleato	$C_{18}H_{33}O_2^-$	1	CH_3-$(CH_2)_7$-CH=CH-$(CH_2)_7COO^-$	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

Devido ao predomínio de carboxilatos insaturados em sua estrutura, em especial o linolenato que possui 3 insaturações, o óleo de linhaça é considerado um óleo secativo, conforme classificação apresentada na Tabela 2, pois seu índice de Iodo situa-se entre 155 e 205 g I_2/100 g óleo [9].

2.4. Processo Reacional de Polimerização Oxidativa (Secagem ou Cura)

Sabe-se bem que a secagem química de tintas alquídicas ocorre através da polimerização oxidativa, envolvendo a cadeia lateral dos ésteres de ácidos graxos nas resinas alquídicas, representada de uma maneira geral no Esquema 2 [14].

Esquema 2



A polimerização oxidativa envolve uma série de reações que podem ocorrer simultaneamente ou em seqüência gerando um complexo processo de secagem.

O mecanismo de secagem costuma ser dividido basicamente em duas etapas subseqüentes uma de oxidação e uma de polimerização [15].

2.4.1. Etapa de Oxidação

A etapa de oxidação 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 [12, 16,17].

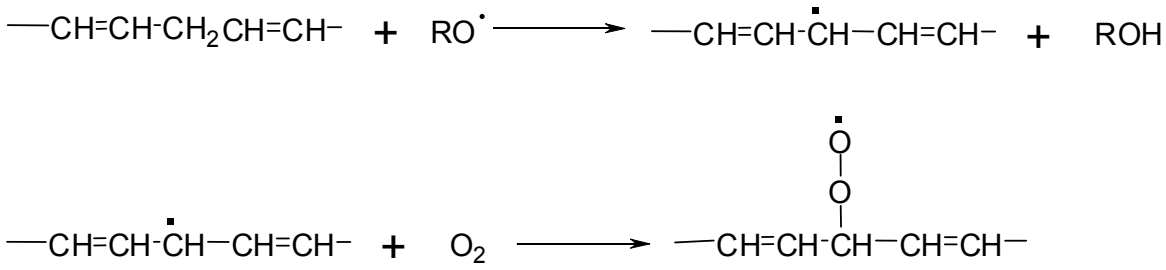
A etapa de formação e decomposição de hidroperóxidos envolve um processo reacional de iniciação e de propagação. A iniciação pode ocorrer com a ação de alguma espécie metálica não identificada presente no substrato ou por decomposição térmica, conforme Esquema 3.

A propagação pode ocorrer através da abstração do hidrogênio metilênico pelo radical anteriormente formado ou com a entrada da molécula de oxigênio no processo, garantindo a continuidade do mesmo (Esquema 3).

Esquema 3

Iniciação

Propagação



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 [3]:

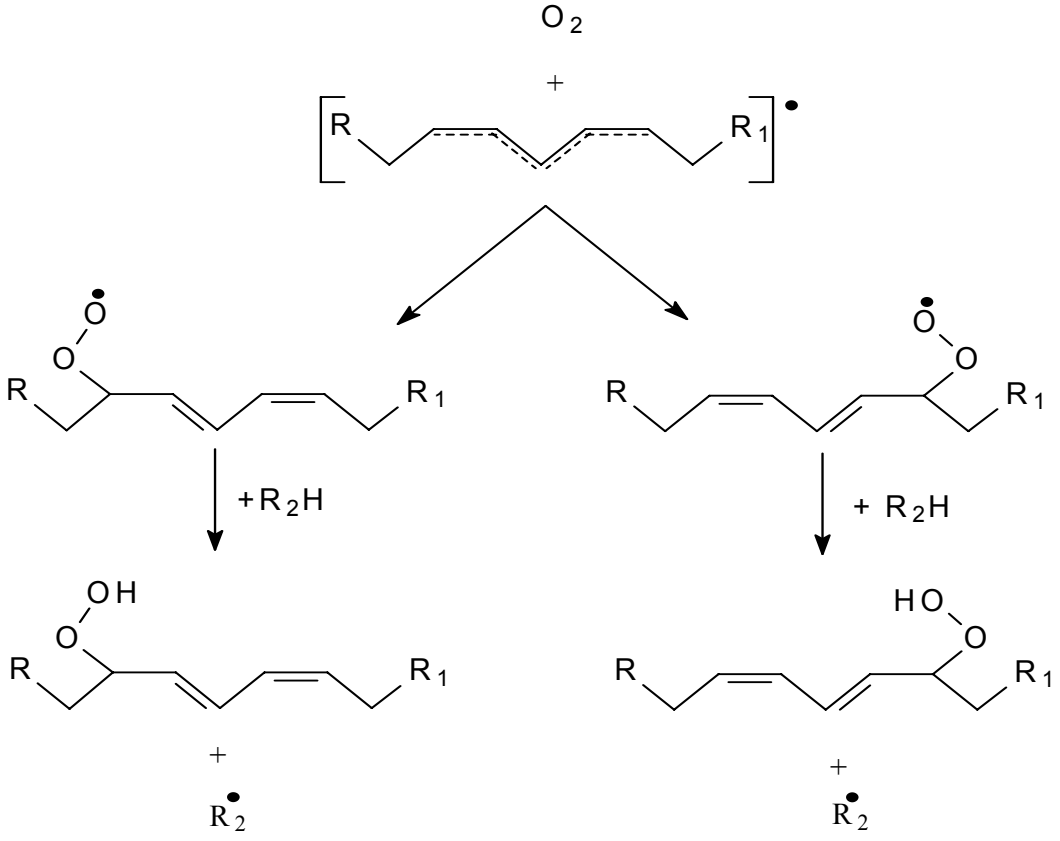
- quantidade de insaturações – cadeias mono-olefínicas, di-olefínicas, etc..
- tipo de insaturações – ligações duplas conjugadas ou não conjugadas, tripla ligação.

- arranjo geométrico dos substituintes nas duplas ligações: configuração *cis* ou *trans*.

- temperatura e umidade.

Na etapa de propagação ocorre inicialmente a abstração do hidrogênio do grupo metilênico, entre duas ligações duplas da cadeia do ácido graxo poliinsaturado, com mostrado anteriormente (Esquema 3). O radical formado, que é estabilizado por ressonância, reage com uma molécula de oxigênio. Isto conduz à formação de hidroperóxidos conjugados, conforme Esquema 4 [4,18].

Esquema 4

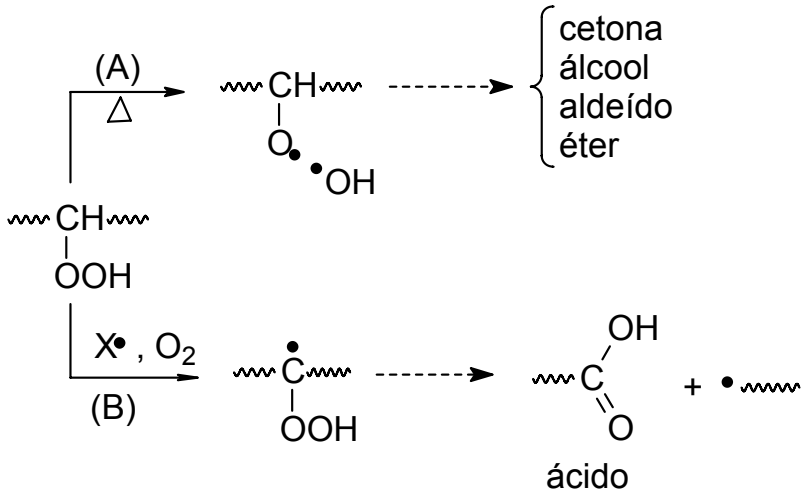


A decomposição dos hidroperóxidos pode ocorrer por dois mecanismos diferentes, segundo mostrado no Esquema 5 [4].

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 ^{o}C [4].

Fica claro que além da formação dos radicais livres capazes de dar seqüência ao processo reacional, são formadas espécies voláteis (éter, aldeídos, cetonas e álcoois), responsáveis pelo odor pungente observado durante o processo de polimerização oxidativa [19,20].

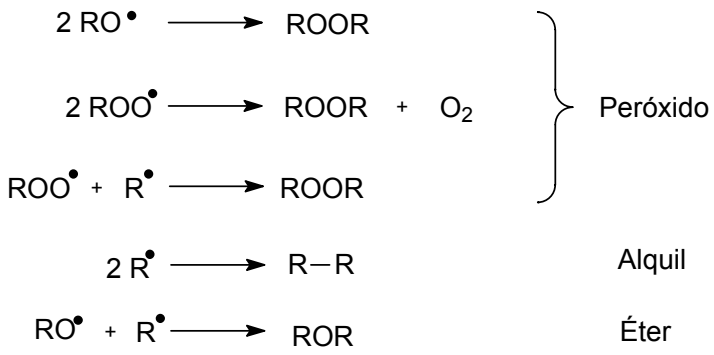
Esquema 5



2.4.2. Etapa de Polimerização

A reação 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. Nessa etapa ocorre a recombinação dos radicais complexos formados na etapa de oxidação (Esquema 6) e esse processo é o responsável pelo endurecimento da pintura [4, 21].

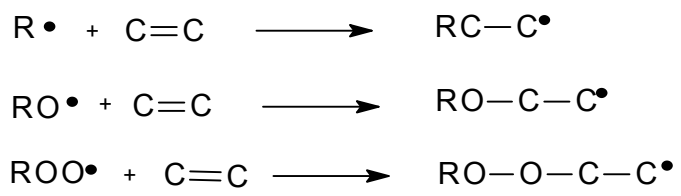
Esquema 6



O mecanismo de recombinação de radicais não é o único na formação da rede tridimensional, também pode ocorrer à adição de radicais a ligações duplas

remanescentes, formando outros radicais mais complexos, conforme mostrado no Esquema 7, com recombinação em seguida [22].

Esquema 7



2.5. 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 [23-27]. 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 [28].

Considerando que a reação de polimerização oxidativa pode ser dividida em etapa de oxidação e polimerização [12,13,16,29], os secantes são classificados como: primários, secundários e auxiliares, de acordo com a atuação destes em uma ou outra etapa [30].

Os secantes primários atuam principalmente na etapa de oxidação e exemplos destes são, tipicamente, o Co^{2+}, Mn^{2+}, Ce^{3+}, V^{3+} e Fe^{2+}.

Os secantes secundários atuam preponderantemente sobre a etapa de polimerização 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 [4].

Os catalisadores auxiliares, tais como: Ca^{2+}, K^{+}, Li^{+} e Zn^{2+}, 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 [31].

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 [24,32,33].

2.6. Mecanismo de Ação dos Secantes

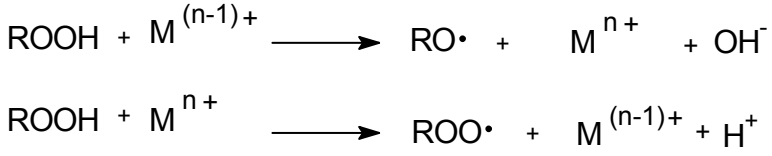
2.6.1. Na Etapa de Iniciação e de Formação de Hidroperóxidos

Um mecanismo de oxi-redução (transferência de elétrons) proporcionado pela presença de metais no meio reacional é usualmente aceito para explicar o inicio do processo de polimerização oxidativa bem como a formação dos hidroperóxidos [17].

2.6.2. Na Etapa de Decomposição de Hidroperóxidos

É na etapa de decomposição de hidroperóxidos que os catalisadores de oxi-redução têm mais ação e as reações que representam esta etapa são mostradas no Esquema 8 [17].

Esquema 8



Nas reações propostas acima os metais podem atuar de três maneiras gerais[17]:

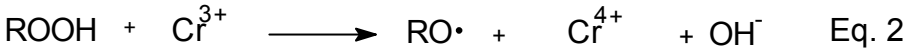
2.6.2.1. Metais Redutíveis

Quando um metal é um forte oxidante ele reage estequiometricamente no sentido de sua redução. Nesta categoria podemos incluir o chumbo que uma vez oxidado tem grande tendência a se reduzir pela Equação 1 abaixo [34]:

Eq. 1

2.6.2.2. Metais Oxidáveis

Quando um metal é um forte redutor ele tende a incrementar a reação estequiometricamente, como é o caso do Cr^{3+}, demonstrado na Equação 2 abaixo:

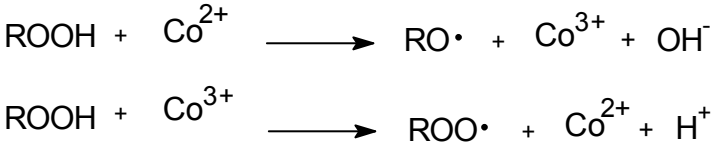


Eq. 2

2.6.2.3. Metais que possuem estados de oxidação de comparável estabilidade que 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 no Esquema 8, cataliticamente e não estequiometricamente, conforme exemplificado pelas reações do Esquema 9.

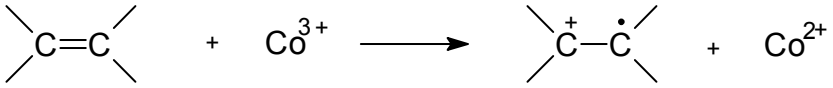
Esquema 9



2.6.3. 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 [17].

A reação está esquematizada pela Equação 3:

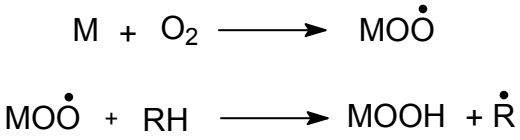


Eq. 3

Esta reação seria muito favorecida num 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.

2.6.4. 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 4, possuiria propriedades similares aos hidroperóxidos, em termos de transferência de elétrons [15,17].



Eq. 4

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 [15,17].

2.7. Secantes a Base de Complexos de Cobalto e Complexos de Manganês

Atualmente, os secantes primários a base de carboxilatos de cobalto, como por exemplo o 2-etil hexanoato de cobalto (II), são os catalisadores mais eficazes e, comecialmente, são os mais disponíveis para a secagem oxidativa de pinturas alquídicas. Porém, existe suspeita de que tais compostos de cobalto possam ter efeitos carcinogênicos e teratogênicos [35]. Devido a este fato, é desejavel substituir os complexos de cobalto usados em tintas por alternativas mais apropriadas, que sejam menos tóxicas e ambientalmente "corretos" [14, 36].

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 sua estrutura final resultante da rede tridimensional [37].

Os catalisadores de secagem a base de manganês, disponíveis comercialmente como secantes para tintas alquídicas são os chamados carboxilatos de manganês. Sua atividade catalítica é, entretanto, muito mais baixa do que as do carboxilatos de cobalto. Conseqüentemente, as pinturas alquídicas que contêm carboxilatos de manganês sofrem geralmente uma secagem lenta que conduz a propriedades indesejáveis da película [14].

Existem relatos na literatura da utilização de secantes do tipo acetilacetonato de manganês em estudos de polimerização oxidativa, e esses sistemas se mostraram promissores e, em algumas condições testadas, mostraram atividades superiores ao 2-etil hexanoato de manganês [38].

Para o futuro próximo, há uma forte demanda esperada a fim de levantar alternativas para secantes à base de cobalto. Em algumas aplicações, os secantes contendo manganês comercial mostram resultados promissores, especialmente aqueles em combinação com fortes ligantes quelantes, tais como, a bipiridina ou o-fenantrolina [5,39].

2.8. Emprego de Ligantes Nitrogenados

A investigação, no sentido de incrementar a atividade dos secantes a base de manganês frente às reações de polimerização oxidativa, tem crescido nos últimos anos. Isto por que esses catalisadores podem constituir uma excelente opção de substituição aos compostos de cobalto, suspeitos de serem agentes carcinogênicos e genotóxicos [35,40].

As estratégias mais promissoras são (i) a modificação dos sistemas comercialmente conhecidos, com os carboxilatos e (ii) o desenvolvimento de novos catalisadores de natureza diferente dos atualmente empregados [38].

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 [38].

O objetivo da adição desses compostos nitrogenados a esses catalisadores, comumente empregados na indústria de tintas está baseada, principalmente, na necessidade de incrementar a eficácia dos secantes de uma maneira geral, e mais especificamente de complexos de outros metais que possam substituir eficientemente o secante de Co, devido ao efeito cancerígeno e teratogênico desse último, como já mencionado [38].

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

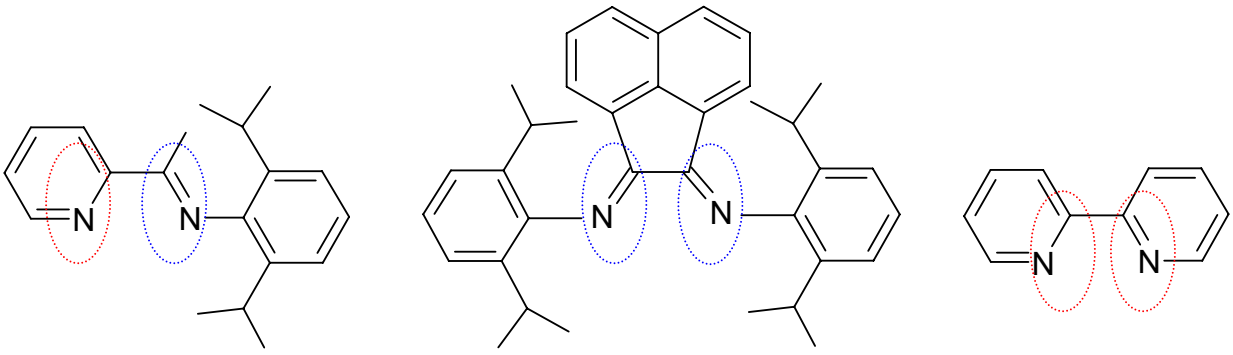
a) O incremento da solubilidade dos complexos comumente empregados, garantindo a possibilidade de estocagem da tinta.

b) 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. Alguns autores apontam para a possibilidade, 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

[38]. Outros estudos apontam para a possibilidade de complexos de acetilacetonato de manganês (II) ou (III), modificados com 2,2'-bipiridil, tenham um efeito sobre a etapa de oxidação, mais especificamente na abstração de hidrogênio para a formação de radicais livres [5]. Esses estudos apontam que a eficiência superior observada para o acetilacetonato de manganês (III), modificado ou não, está relacionada: (a) a sua atividade na iniciação e na etapa de decomposição de peróxidos enquanto àqueles de manganês (II) ao fato de que seriam ativos somente na etapa de decomposição de hidroperóxidos, (b) a maior eficiência com que esses complexos conduziriam as reações mostradas no Esquema 8 (metal-hidroperóxido), estabilizando as espécies com os dois estados de oxidação necessários (II/III), segundo o mecanismo de Haber-Weiis [41].

Baseados no exposto acima, a nossa proposta de estudo foi de desenvolver um trabalho no qual utilizássemos os ligantes quelantes 2-(acetil-2,6-diisopropilfenilimina)-piridina e [N-(2,6-diisopropilfenil)imina] acenaftoquinona (Figura 3), que são empregados em polimerização de olefinas [42,43], mas não em reações de polimerização oxidativa. Além disso, os estudos foram conduzidos comparativamente ao ligante 2,2'-bipiridil (Figura 3), já descrito na literatura como capaz de incrementar o efeito catalítico de complexos usuais, sobre as reações de polimerização oxidativa [38].



2-(acetil-2,6-diisopropilfenilimina)-piridina (**A**)

[N-(2,6-diisopropilfenil) imina] acenaftoquinona (**B**)

2,2'-bipiridil (**C**)

Figura 3: Estruturas dos ligantes quelantes nitrogenados utilizados no estudo

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

De um ponto de vista químico, um de nossos desafios foi o de avaliar a influência da presença de grupamentos piridínicos e/ou imínicos sobre a eficácia do sistema catalítico. Os ligantes escolhidos para esse estudo contemplam essa questão, como está destacado na Figura 3.

3. OBJETIVOS

Geral

Desenvolver novos catalisadores para a polimerização oxidativa de óleos vegetais, e que possam, futuramente, ser aplicados na indústria de revestimentos.

Específicos:

i) ampliar conhecimentos científicos sobre o sistema de polimerização oxidativa de óleos vegetais, enfatizando os estudos cinéticos e mecanísticos destas reações;

ii) sintetizar e caracterizar ligantes e novos catalisadores;

iii) investigar a utilização de novos catalisadores metálicos que possam acelerar de forma adequada, sem comprometer a qualidade final do material, o processo de polimerização oxidativa;

iv) gerar um estudo prático que envolva materiais, resina/óleo e catalisadores, que dizem respeito à nossa realidade em termos de indústria nacional de óleos e revestimentos.

4. PARTE EXPERIMENTAL

O desenvolvimento deste trabalho foi realizado em três etapas: primeiramente os ligantes **A** e **B** foram sintetizados. Após a síntese destes houve a necessidade de se determinar a relação estequiométrica para a formação dos complexos de cobalto e manganês. Dando continuidade ao trabalho, os complexos foram testados em reações de polimerização oxidativa.

Os materiais (reagentes, solventes e equipamentos) utilizados neste trabalho estão listados abaixo. Os procedimentos experimentais se encontram descrito no decorrer do trabalho.

4.1. Materiais

Os experimentos deste trabalho foram realizados com a utilização dos reagentes e solventes apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Reagentes e solventes utilizados com os respectivos fornecedores e porcentagem em pureza.

Reagentes e Solventes	Fornecedor	Pureza (%)
2-acetilpiridina	Aldrich	99
Octoato de cobalto (II)	Miracema - Nuodex	6 % de Co
Octoato de manganês (II)	Miracema - Nuodex	6 % de Mn
2,2' – Bipiridil	Acros Organics	99
2,6 – diisopropilanilina	Acros Organics	92
Acetilacetonato de Co (II)	Acros Organics	99
Acetilacetonato de Mn (III)	Acros Organics	97
Acenaftoquinona	Acros Organics	95
Ar sintético (80% de Nitrogênio e 20% de Oxigênio)	White Martins	99,9
Ácido fórmico	Vetec	85
Ácido acético	Vetec	99,7
Clorofórmio	Dinâmica	99
Tetrahidrofurano	Dinâmica	99
Tolueno	Vetec	99,5
Acetonitrila	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 adequado [44] e, após, estocados sob atmosfera inerte em Schlenks.

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 FTIR 8300 Shimadzu (Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul) e espectrofotômetro FTIR-NIR Brucker (Instituto de Química da Universidade de Brasília), operando na região do infravermelho médio (400 a 4000 cm^{-1}) com resolução de 4 cm^{-1}.
- Difratômetro Automático Kappa CCD Enraf-Nonius (Laboratório de Cristalografia, do Instituto de Química e Biotecnologia da UFAL).

4.2. Seleção ou Síntese e Caracterização de Ligantes e/ou Complexos Metálicos

Nas reações de polimerização oxidativa, os catalisadores foram utilizados como recebidos e para àqueles que sofreram modificação (adição de ligante), ela foi realizada “in situ”.

Para caracterização mais detalhada desses novos catalisadores, os mesmos foram sintetizados e isolados.

4.2.1. Seleção de Catalisadores

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

O catalisador comercial octoato de cobalto foi fornecido pela empresa Miracema-Nuodex e possui o nome comercial de Liosec HC Cobalto 6%. Ele é uma solução de sais de cobalto (II) de ácido octóico sintético, em solventes adequados e algumas especificações técnicas deste catalisador são mostradas na Tabela 5 [16].

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 25ºC	ASTM D- 1545/89	A Máxima
Odor		Leve
Peso específico a 25º 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

O catalisador comercial octoato de manganês foi fornecido pela empresa Miracema-Nuodex e possui o nome comercial de Liosec HC Manganês 6%. Este é uma solução de sais de manganês (II) de ácido octóico sintético, em solventes adequados e algumas especificações técnicas deste catalisador são mostradas na Tabela 6 [16].

Tabela 6: Principais especificações técnicas do secante Liosec HC Manganês 6%.

Teor de manganês	ASTM D- 2375/90	5,9 – 6,1
Aspecto	visual	Líquido transparente marrom escuro
Viscosidade Gardner a 25ºC	ASTM D- 1545/89	A Máxima
Odor		Leve
Peso específico a 25º 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

Os catalisadores acetilacetonato de Cobalto (II) e o acetilacetonato de manganês (III) foram adquiridos da empresa Acros Organics e algumas especificações técnicas destes catalisadores são mostradas na Tabela 7.

Tabela 7: Principais especificações técnicas do secante acetilacetonato de Cobalto (II) e Manganês (III).

	Acetilacetonato de Cobalto (II)	Acetilacetonato de Manganês (III)
Formula molecular	$C_{10}H_{14}CoO_4$	$C_{15}H_{21}MnO_6$
Aspecto	Pó roxo fino e cristalino	Pó preto cristalino
Peso molecular	257,15	352,26
Ponto de ebulição	165-170 °C	160 °C
Grau de pureza	99%	97%
Solubilidade a 20°C	5 g/ L em água a 20°C 7 g/ Kg em álcool a 20°C 173 g/ Kg em Benzeno a 20°C	Solventes orgânicos

4.2.2. Síntese de Ligantes

Os ligantes orgânicos 2-(acetil-2,6-diisopropilfenilimina)-piridina (**A**) e [N-(2,6-diisopropilfenil) imina] acenaftoquinona (**B**) foram sintetizados de acordo com procedimentos adaptados da literatura [42,43] e a descrição da síntese é apresentada a seguir.

4.2.2.1. Síntese do Ligante Orgânico 2-(acetil-2,6-diisopropilfenilimina)-piridina (A)

Em um balão de 100 mL, foram colocados 0,0113 mol do reagente 2-acetilpiridina, 0,0113 mol do reagente 2,6-diisopropilanilina, 30 mL de metanol e 10 gotas de ácido fórmico. Esta reação de condensação foi realizada sob agitação por um período de 24 horas. Após o término da reação, a mesma foi transferida para um frasco com tampa, e levado ao freezer, afim de realizar a cristalização do produto a frio, a partir de uma solução em metanol [42].

4.2.2.2. Síntese do Ligante Orgânico [N-(2,6-diisopropilfenil) imina] acenaftoquinona (B)

Em um balão com duas bocas de 100 mL, foram colocados 3,7 mmol do reagente acenaftoquinona e 32,5 mL de acetonitrila. Esta reação foi mantida sob refluxo a 80 ºC por 30 minutos. Em seguida, ainda sob refluxo, foi adicionado 6 mL de ácido acético para que houvesse total dissolução da acenaftoquinona, após essa dissolução foi adicionado 8,0 mmol de 2,6-diisopropilamina, mantendo a agitação sob refluxo por 1,5 hora.

O produto obtido foi precipitado a frio, com um banho de gelo, em seguida foi feita lavagem do sólido com hexano para purificá-lo [43].

4.2.2.3. Determinação da Estequiometria de Formação dos Complexos metálicos por Espectroscópia na Região do UV-Visível

Após a síntese dos ligantes descritos acima, fez-se necessário uma análise por espectroscopia na região do UV-visível, a fim de obter a estequiometria adequada de formação dos complexos metálicos que foram empregados nas reações de polimerização oxidativa.

Para esta análise foram preparadas as amostras com o procedimento geral descrito a seguir: primeiramente preparou uma solução de concentração 5 x 10^{-3} mol/L do complexo metálico precursor, em seguida, transferiu alíquotas de 10 mL desta solução para tubos com tampa. Após foram adicionadas as quantidades de ligante para preparar as diferentes soluções dos complexos. Foram utilizadas quantidades molares de 1,0 x 10^{-5} mol; 2,0 x 10^{-5} mol; 3,0 x 10^{-5} mol; 4,0 x 10^{-5} mol; 5,0 x 10^{-5} mol; 1,0 x 10^{-4} mol; 1,5 x 10^{-4} mol de ligante, e cada uma dessas quantidades corresponde a uma relação molar [45].

O método empregado, desenvolvido por Yoe e Jones [46,47] está baseado na determinação espectrofotométrica da composição do complexo, ou seja, método da razão molar.

Para tanto, foram preparadas soluções contendo uma concentração constante do catalisador a ser modificado e quantidades variáveis do ligante nitrogenado em questão.

Os espectros na região do visível, foram obtidos para às diferentes soluções dos diversos complexos estudados, e o comprimento de onda máximo de absorção foi identificado.

O aparecimento de um patamar, em um gráfico obtido das diferentes concentrações do ligante “versus” a absorvância no comprimento de onda máximo do complexo formado, indica que a composição estequiométrica do complexo formado.

4.2.2.4. Síntese e Caracterização dos Novos Complexos Metálicos

A síntese dos complexos foi realizada pelo procedimento geral descrito a seguir: em um balão foram adicionadas as quantidades adequadas de ligante e complexo precursor (Tabela 8), seguido de 1 mL de solvente (diclorometano ou THF), que foram mantidos sob agitação magnética por um período de 24 horas.

Após 24 horas, os produtos destas reações foram levados à geladeira onde permaneceram durante três dias, tempo suficiente para que fosse observada a formação de cristais.

Tabela 8: Quantidades envolvidas na síntese dos complexos metálicos.

	Quantidade de ligante
1A (1:1)	3,56 x 10^{-4} mol
1B (1:1)	3,56 x 10^{-4} mol
1C (1:1)	3,56 x 10^{-4} mol
2A (2:1)	7,12 x 10^{-4} mol
2B (2:1)	7,12 x 10^{-4} mol
2C (2:1)	7,12 x 10^{-4} mol
3A (2:1)	7,12 x 10^{-4} mol
3B (2:1)	7,12 x 10^{-4} mol
3C (1:1)	3,56 x 10^{-4} mol
4A (2:1)	7,12 x 10^{-4} mol
4B (2:1)	7,12 x 10^{-4} mol
4C (1:1)	3,56 x 10^{-4} mol
1A (1:1)	3,56 x 10^{-4} mol
1B (1:1)	3,56 x 10^{-4} mol
1C (1:1)	3,56 x 10^{-4} mol
2A (2:1)	7,12 x 10^{-4} mol

Condição reacional: 3,56 x 10^{-4} mols dos complexos precursores foram solubilizados em diclorometano, exceto para **1A** e **1C**. Para esses foi empregado tetraidrofurano.

4.2.2.5. Dados Cristalográficos Obtidos para o Complexo 1A

Nesse estudo cristalográfico, a coleta de dados foi feita com o programa COLLECT [48]. A integração e escala de reflexões foram feitas com o sistema de programas HKL Denzo-Scalepack [49]. A resolução estrutural foi realizada pelo método direto SHELXS-97 [50]. Os programas SHELXL-97 e ORTEP-3 [51] foram usados juntamente com WinGX [52] para tratamento dos dados, anexo 1.

4.3. Descrição da Aparelhagem e Condições Reacionais

4.3.1. Sistema Reacional

A aparelhagem foi constituída por um balão de três bocas, de volume total de 250 mL, com adaptação para entrada de ar, agitação mecânica interna, local para coleta de alíquotas e saída de gases, conforme Figura 4. O sistema reacional foi mantido a 80 ^{o}C através da utilização de um banho de óleo munido de sonda termostática.

Figura 4: Sistema reacional para avaliação da reação de polimerização oxidativa do óleo de linhaça.

No balão foram introduzidos 150 g de óleo de linhaça, juntamente em presença de 3,56 x 10^{-4} mol de catalisador com ou sem modifição com ligante.

Cabe salientar que os novos complexos foram gerados "*in situ*", pois na indústria, qualquer modificação química de secantes é realizada dessa forma, com a adição de ligante durante a fabricação da tinta ou antes da aplicação.

O procedimento foi realizado da seguinte forma: inicialmente foi pesado o óleo no balão. Após foram preparadas soluções com a quantidade adequada do precursor catalítico em tolueno e do ligante em 5 mL de diclorometano. Em seguida, as soluções foram misturadas e adicionadas ao óleo. Logo após o sistema foi colocado num banho de óleo aquecido a 80 ºC e imediatamente adaptado a uma agitação mecânica (com uma rotação de 650 rpm) e entrada controlada de ar sintético. Com o aquecimento o diclorometano foi evaporado.

Os tempos reacionais dos experimentos foram de 18 horas e em intervalos regulares de três horas foram retiradas alíquotas com o auxílio de uma pipeta de 10 mL, adequada para o procedimento.

Quando necessário interromper uma reação e reiniciá-la em um dia subseqüente, foi realizada uma inertização do sistema reacional. Este procedimento se deu através de um borbulhamento de argônio na massa reacional a 80 ^{o}C por 30 minutos, com subseqüente abaixamento de temperatura (freezer). No dia seguinte, o sistema foi levado novamente a 80 ºC 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.

4.4. Estudos de Polimerização Oxidativa

Os estudos em polimerização oxidativa, dos novos sistemas catalíticos, foram realizados comparativamente, a sistemas atualmente empregados: octoato de manganês (II), octoato de cobalto (II), acetilacetonato de Co (II) e acetilacetonato de Mn (III).

4.4.1. Metodologia para Estudo Cinético

Com o objetivo de realizar o estudo do sistema reacional em função do tempo, foram coletadas alíquotas de 7 mL, em intervalos de 3 horas, em um total de 9 alíquotas para uma reação de 18 horas.

Nestas alíquotas foram realizadas as seguintes análises:

- Viscosidade Cinemática para todas as alíquotas.

- RMN ^{1}H para algumas alíquotas.

O teste de viscosidade cinemática foi empregado com o objetivo de acompanhar a evolução da reação em função do tempo, uma vez que o aumento de viscosidade traduz o aumento do peso molecular do sistema, ou seja, uma maior eficiência da reação de polimerização oxidativa.

Por espectroscopia de RMN foi acompanhado o consumo do sinal atribuído às ligações duplas *cis-trans* e conjugadas *trans-trans.*

A instrumentação e metodologias analíticas utilizadas no acompanhamento cinético da reação de polimerização oxidativa do óleo de linhaça estão descritas a seguir.

4.4.2. Determinação da Viscosidade Cinemática

A viscosidade cinemática foi determinada com viscosímetro de Ostwald marca Cannon-Fenske a 80 ^{o}C. Foram colocados cerca de 7 mL de amostra no viscosímetro e foi determinado o tempo de escoamento desta amostra (em segundos) através de um capilar [53], conforme Figura 5. Admite-se um erro relativo de 2% para essa metodologia.

O aumento da viscosidade cinemática pode ser calculado através da fórmula abaixo, esta pode nos dar a evolução reacional do processo de polimerização oxidativa [54-56].

Cálculo: $\text{Viscosidade}(\text{cSt}) = \text{T} \times \text{C}$

Onde: T = tempo de escoamento entre marcas A e B (segundos)

C = constante do viscosímetro

Figura 5: Sistema para determinação da viscosidade cinemática.

4.4.3. Acompanhamento do consumo das ligações duplas, durante a reação de polimerização oxidativa, através da técnica de RMN-H

O estudo através da técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN-H) foi realizado no Instituto de Química e Biotecnologia da UFAL-IQB, empregando um equipamento Bruker 400 MHz, através da solubilização da mistura reacional em clorofórmio deuterado.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Como já apresentado na revisão bibliográfica, os complexos metálicos contendo ligantes do tipo “2-etil hexanoato” são amplamente empregados como catalisadores de polimerização oxidativa, principalmente por sua grande solubilidade no meio reacional [18]. Porém, existe uma tendência a buscar-se a otimização da atividade desses complexos através de sua modificação, o que pode levar mesmo à substituição de metais tóxicos por outros menos danosos aos organismos vivos e ao meio ambiente [18].

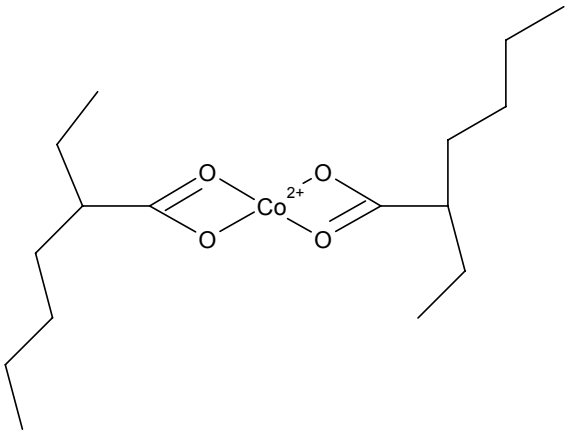
Por outro lado, alguns trabalhos da literatura [14,57] demonstram a possibilidade de utilização de complexos contendo ligantes “acetilacetonato” como candidatos a catalisadores de polimerização oxidativa.

Nesse trabalho foram estudadas modificações de complexos precursores de cobalto e manganês a base de 2-etil hexanoato e acetilacetonato, com vistas a sua utilização em reações de polimerização oxidativa do óleo de linhaça (modelo de substrato insaturado).

Nesse contexto, os resultados e sua discussão serão apresentados em duas partes principais: “estudo das modificações dos complexos 2-etil hexanoato e acetil acetonato de cobalto e manganês com ligantes nitrogenados, visando à obtenção de novos catalisadores” e “avaliação dos complexos precursores e modificados em reações de polimerização oxidativa”.

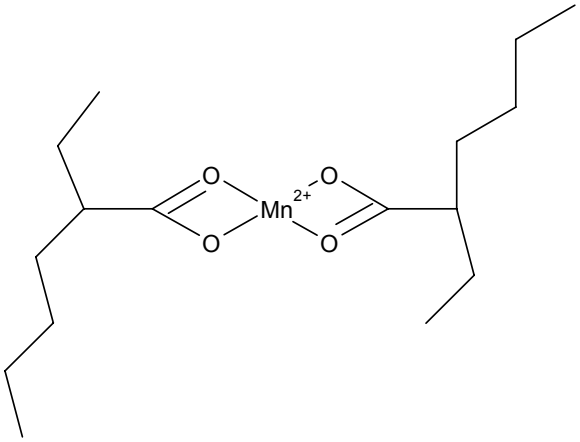
5.1. Estudo das modificações dos complexos 2-etil hexanoato e acetil acetonato de cobalto e manganês com ligantes nitrogenados, visando a obtenção de novos catalisadores

Os complexos metálicos precursores e os ligantes orgânicos nitrogenados utilizados nesse estudo estão apresentados na Figura 6 acompanhados de sua nomenclatura e identificação que será empregada no decorrer dos estudos.



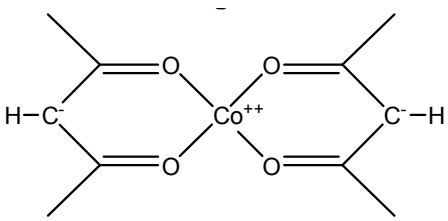
2-etilhexanoato de Co(II)

(**1**)



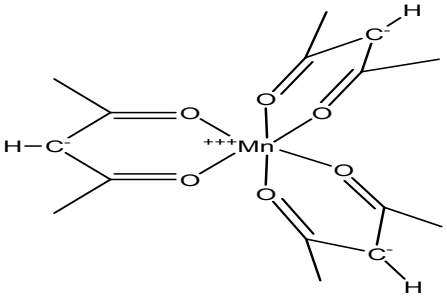
2-etilhexanoato de Mn(II)

(**2**)



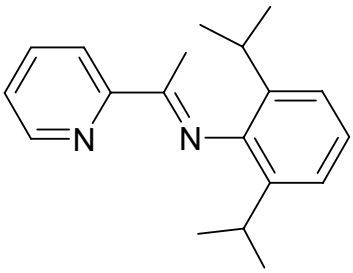
Acetilacetonato de Co(II)

(**3**)



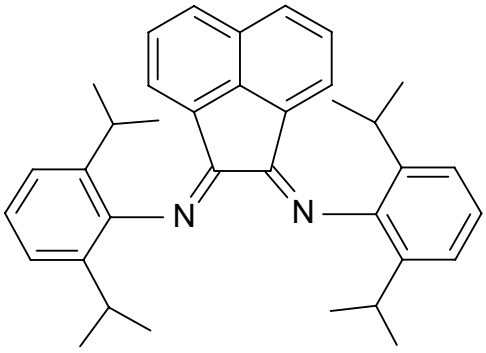
Acetilacetonato de Mn(III)

(**4**)



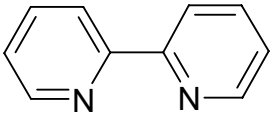
2-(acetil-2,6-diisopropilfenilimina)-piridina

(**A**)



[N-(2,6-diisopropilfenil) imina] acenaftoquinona

(B)



2,2'-bipiridil

(**C**)

Figura 6: Estruturas dos complexos precursores e ligantes orgânicos

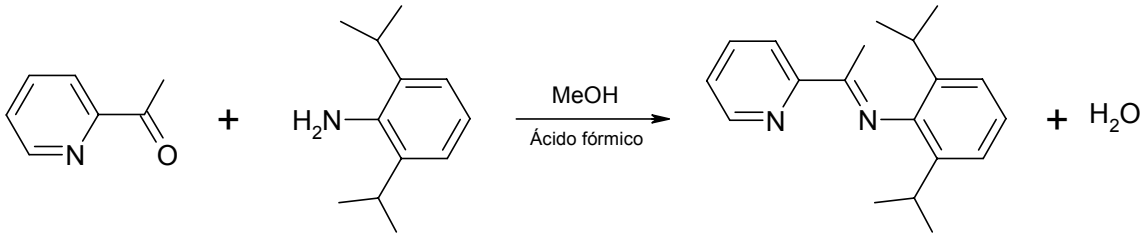
5.1.1. Síntese dos Ligantes

Como já mencionado na parte experimental, os ligantes orgânicos 2-(acetil-2,6-diisopropilfenilimina)-piridina (**A**) e [N-(2,6-diisopropilfenil) imina] acenaftoquinona (**B**) foram sintetizados de acordo com procedimentos adaptados da literatura [42,43] e os resultados de síntese e caracterização são apresentados a seguir.

5.1.1.1. Síntese do Ligante 2-(acetil-2,6-diisopropilfenilimina)-piridina (A)

O ligante 2-(acetil-2,6-diisipropilfenilimina)-piridina foi sintetizado através de uma reação de condensação entre o 2-acetilpiridina e a 2,6-diisopropilfenilamina, em presença de ácido fórmico e do solvente metanol (Esquema 10).

Esquema 10



2-acetilpiridina 2,6-diisopropilfenilamina 2-(acetil-2,6-diisipropilfenilimina)-piridina **(A)**

O ligante 2-(acetil-2,6-diisipropilfenilimina)-piridina foi obtido em forma de cristais amarelos, estáveis ao ar e com um rendimento de 90%. Este produto foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho médio e esses resultados serão mostrados a seguir, na discussão referente à formação do complexo **1A**, que contém esse ligante (pág.41) [43].

A análise de **A** foi complementada usando a técnica de RMN ^{1}H, cujo espectro se encontra na Figura 7, confirmando a formação do produto desejado. RMN ^{1}H [$CDCl_3$, 400 MHz]: 8,90 (d, 1H, H-6 pir), 8,48 (d, 1H, H-3 pir), 7,92 (t, 1H, H-5 pir), 7,51 (t, 1H, H-4 pir), 7,10-7,40 (m, 3H, H-Ar), 2,87 (q, 2H, *CH*Me_2), 2,33 (s, 3H, *Me*C=N-) , 1,27 (d, 12H, CH*Me$_2$*).

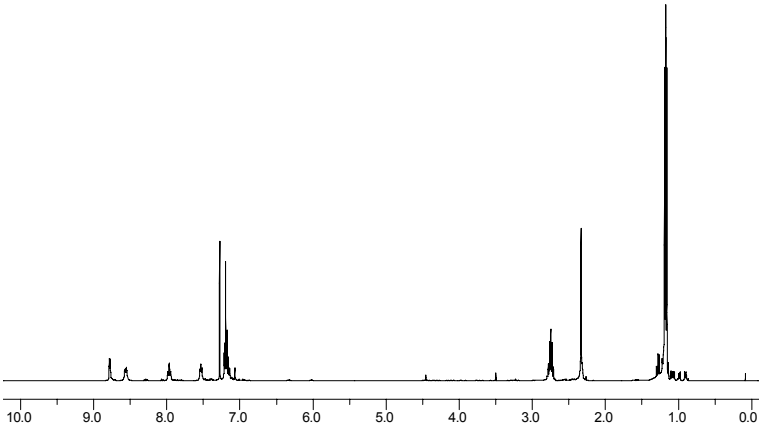
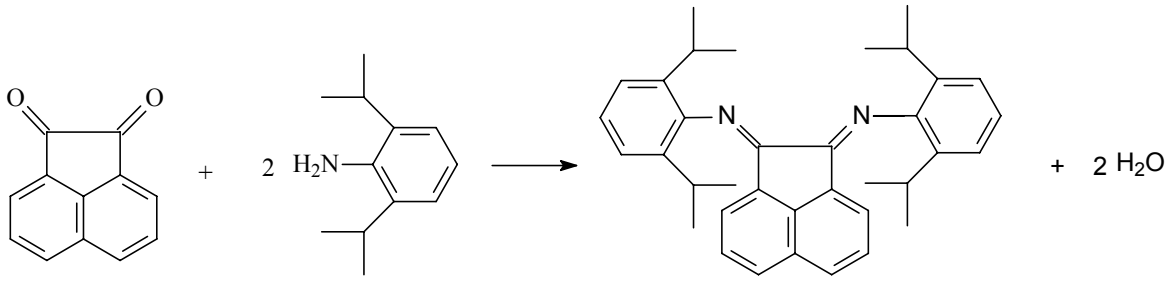


Figura 7: Espectro de RMN – ^{1}H para o ligante orgânico 2-(acetil-2,6-diisipropilfenilimina)-piridina ($CDCl_3$, 400 mHz).

5.1.1.2. Síntese do Ligante [N-(2,6-diisopropilfenil) imina] acenaftoquinona (B)

A síntese desse ligante foi realizada através de uma reação de condensação entre a acenaftoquinona e a 2,6-diisopropilamina, em acetonitrila como solvente e em presença de ácido acético, conforme o Esquema 11.

Esquema 11



Acenaftenoquinona — 2,6-diisopropilanilina — [N-(2,6-diisopropilfenil)imina]acenaftoquinona (**B**)

O sólido obtido, estável ao ar, apresentou coloração alaranjada e a reação apresentou um rendimento de 80%. A caracterização deste ligante foi realizada usando a técnica de RMN ^{1}H, cujo espectro está apresentado na Figura 8 e os resultados obtidos confirmaram sua formação.

RMN ^{1}H [$CDCl_3$; 400 MHz]: δ 7,9 (d, 2H, $C_{10}H_6$), 7,29 (d, 2H, $C_{10}H_6$), 7,3 (m, 6H, C_6H_3), 6,65 (d, 2H, $C_{10}H_6$), 3,05 (sept, 2H, $CHCH_3$), 1,26 (d, 6H, CH_3), 0,98 (d, 6H, CH_3). Os sinais observados estão de acordo com a literatura [43].

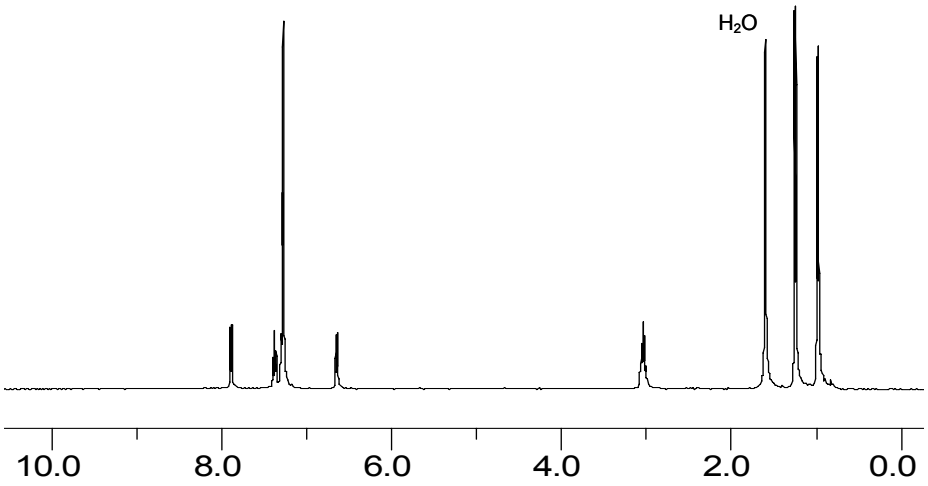


Figura 8: Espectro de RMN – ^{1}H para o ligante orgânico [N-(2,6-diisopropilfenil) imina] acenaftoquinona ($CDCl_3$, 400 mHz).

5.1.2. Síntese de novos catalisadores

Com o objetivo de avaliar o efeito da introdução de ligantes nitrogenados na esfera de coordenação dos catalisadores metálicos, comumente empregados em reações de polimerização oxidativa, foram sintetizados vários complexos.

Inicialmente, a formação dos complexos foi avaliada, na região do UV-visível, com o objetivo de determinar a composição estequiométrica adequada de formação desses novos catalisadores, para posterior emprego nas reações de polimerização oxidativa.

Além disso, em alguns casos, técnicas como espectroscopia na região do infravermelho e difração de Raios–X foram empregadas, como ferramenta de caracterização complementar. Cabe salientar que a técnica de RMN não foi empregada, devido ao caráter paramagnético desses complexos metálicos, o que dificulta a obtenção e interpretação dos espectros.

Cabe salientar que nas reações de polimerização oxidativa, que serão discutidas mais adiante, 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.

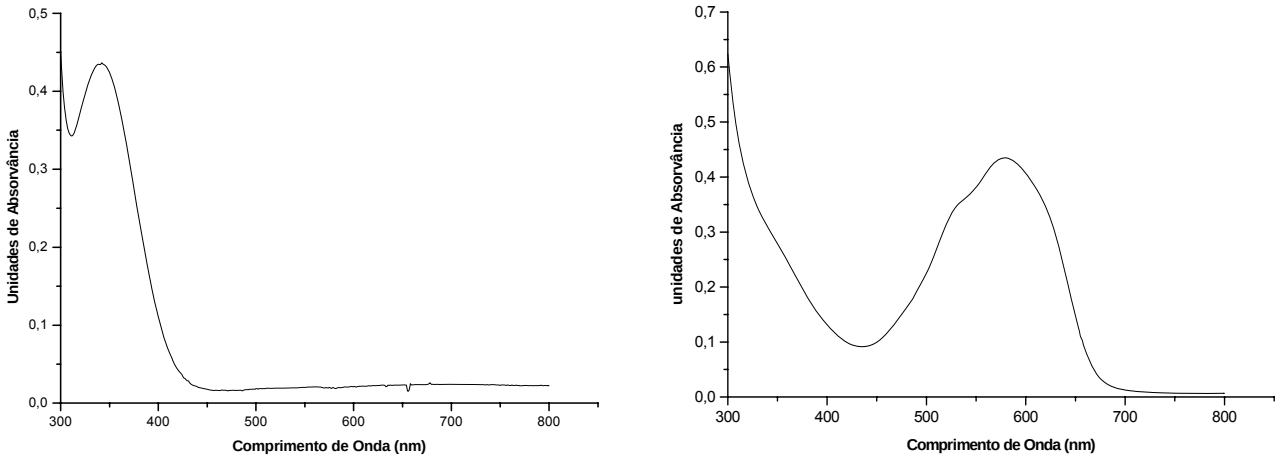
5.1.2.1. Coordenação do ligante 2-(acetil-2,6-diisopropilfenilimina)-piridina (A) ao 2-etil hexanoato de cobalto (II) (1)

Para verificar a estequiometria de coordenação do ligante (**A**) ao complexo (**1**), realizou-se uma avaliação na região do UV-visível. Para este estudo foi utilizada uma cubeta quartzo com 0,5 cm, empregando-se tolueno como solvente. As amostras foram preparadas de acordo com o procedimento descrito na parte experimental.

Inicialmente, os espectros do ligante orgânico 2-(acetil-2,6-diisopropilfenilimina)-piridina (**A**) e do complexo 2-etil hexanoato de Co (II) (**1**) foram obtidos na região do UV-visível (Figuras 9a e 9b). Observa-se que o ligante orgânico possui um comprimento de onda de máxima absorção em 340 nm, enquanto o complexo metálico apresenta uma banda larga de absorção entre 450 e 700 nm.

A banda de absorção observada no ligante pode ser atribuída às transições π-π^* da estrutura aromática e às transições *n*-π^* dos pares de elétrons isolados localizados sobre o nitrogênio [58,59].

Já as bandas de absorção observadas no complexo metálico precursor, ou no novo complexo, podem ser atribuídas à contribuição das transições: (i) dos próprios ligantes coordenados (π-π^* e *n*-π^*); (ii) entre metal e o ligante ou vice-versa (transferência de carga) e (iii) transições *d-d* no centro metálico [60,61].



a **b**

Figura 9: Espectro na região do UV-visível: **a:** para 2-acetil-2,6-diisopropilpiridina e **b:** para 2-etil hexanoato de cobalto (II)

Visando obter a estequiometria adequada de formação do complexo metálico, foi utilizado o método desenvolvido por Yoe e Jones [46,47], que é baseado na determinação espectrofotométrica da composição do complexo (método da razão molar). Para tanto, foram preparadas soluções contendo uma concentração constante do complexo metálico a ser modificado e quantidades variáveis do ligante nitrogenado em questão.

Como as espécies envolvidas apresentam absorção na região do UV-visível, os espectros eletrônicos foram obtidos nessa região, para as soluções de diferentes concentrações de ligante orgânico.

Ao se comparar o espectro da Figura 9a com os da Figura 10a, observa-se que o máximo de absorção do ligante, em 340 nm, desloca-se para 400 nm, indicando que houve formação do complexo.

O gráfico da absorvância em função da quantidade de ligante, apresentado na Figura 10b, mostra claramente o patamar formado, a partir da adição de 1 equivalente do ligante, pois a partir dessa concentração de ligante não ocorre aumento da intensidade de absorção em 400 nm. Isto é um indicativo de que o novo complexo formado (**1A**) exibe estequiometria de coordenação, do ligante ao metal, de 1:1. 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. Essas vibrações têm influência sobre as transições eletrônicas e, nesse caso, o espectro resultante pode ser interpretado como a soma de “diferentes moléculas” exibindo pequenas diferenças estruturais [61].

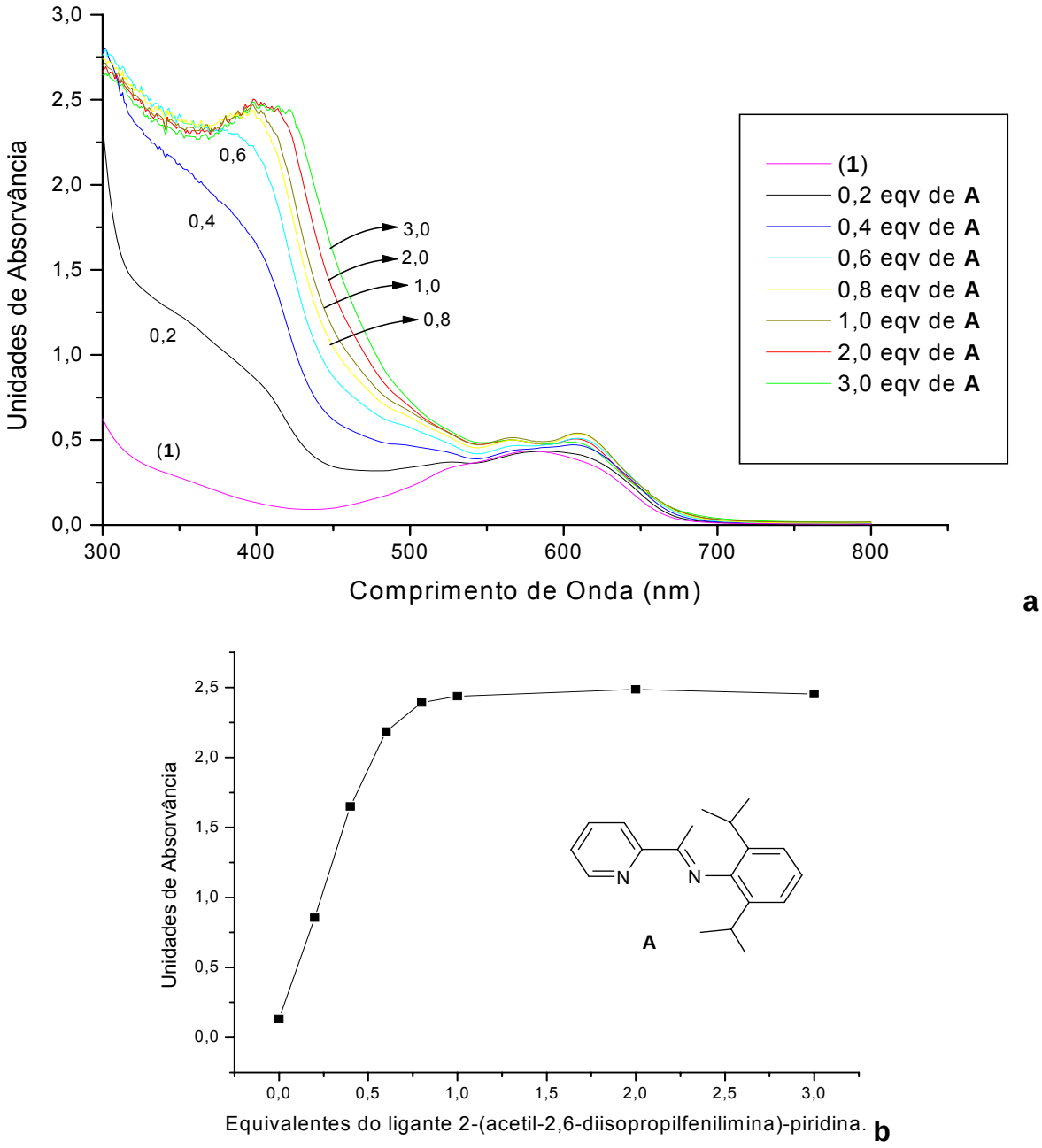


Figura 10: a) espectros na região do UV-visível para o 2-etil hexanoato de Co (II) (**1**) com diferentes quantidades de ligante **A**; **b)** quantidade de ligante X absorção a 400 nm.

O complexo 2-etil hexanoato de cobalto (II) (**1**) apresenta máximo de absorção entre 450 e 700 nm (banda bastante larga), como como já citado. Com a formação do novo complexo (**1A**), observa-se nessa região, o aparecimento de novas bandas de absorção, relativas às novas transições eletrônicas (principalmente *d-d*), dentro desse mesmo intervalo. 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.

Com o objetivo de comprovar a estequiometria, bem como o arranjo espacial (estrutura), monocristais obtidos por resfriamento, após síntese e purificação de **1A,** foram caracterizados por difração de Raios-X. O resultado é mostrado no diagrama ORTEP, apresentado na Figura 11.

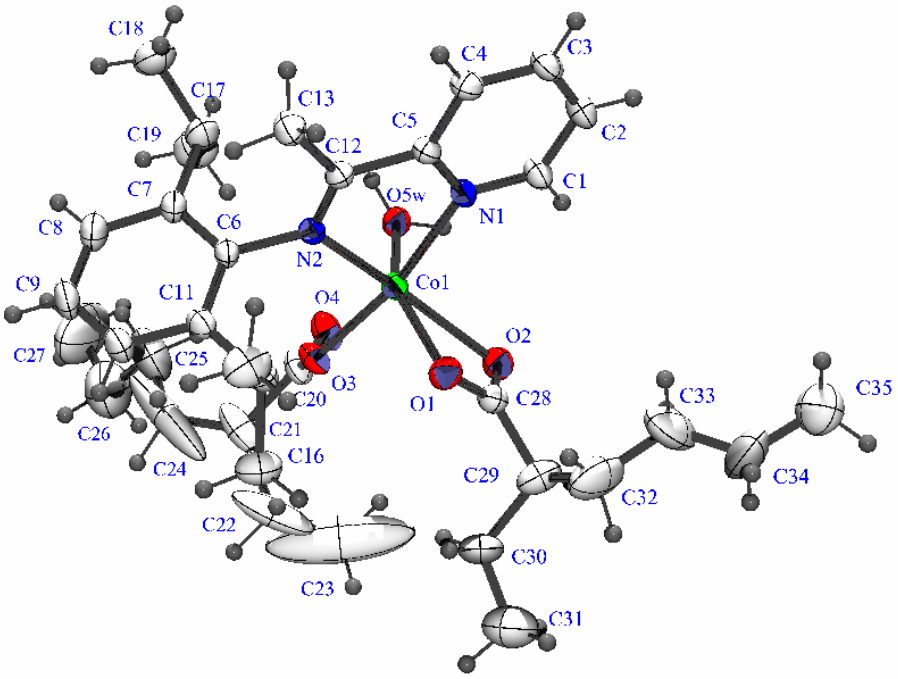


Figura 11: Diagrama ORTEP de **1A**

Através do diagrama cristalográfico foi possível observar que, no estado sólido, temos a coordenação de um ligante orgânico 2-(acetil-2,6-diisopropilfenilimina)-piridina e dois ligantes "2-etil hexanoato" ao Co (II), confirmando a estequiometria 1:1 de coordenação do ligante nitrogenado **A** ao centro metálico, observada em solução, por espectroscopia UV-visível.

Devido à desordem gerada pelas cadeias alquila do fragmento "2-etil hexanoato" a estrutura não pode ser completamente refinada. Os dados completos da caracterização cristalográfica estão no anexo 1.

Complementando a caracterização do complexo, os espectros na região do infravermelho médio foram obtidos para **A** e **1A** (Figura12).

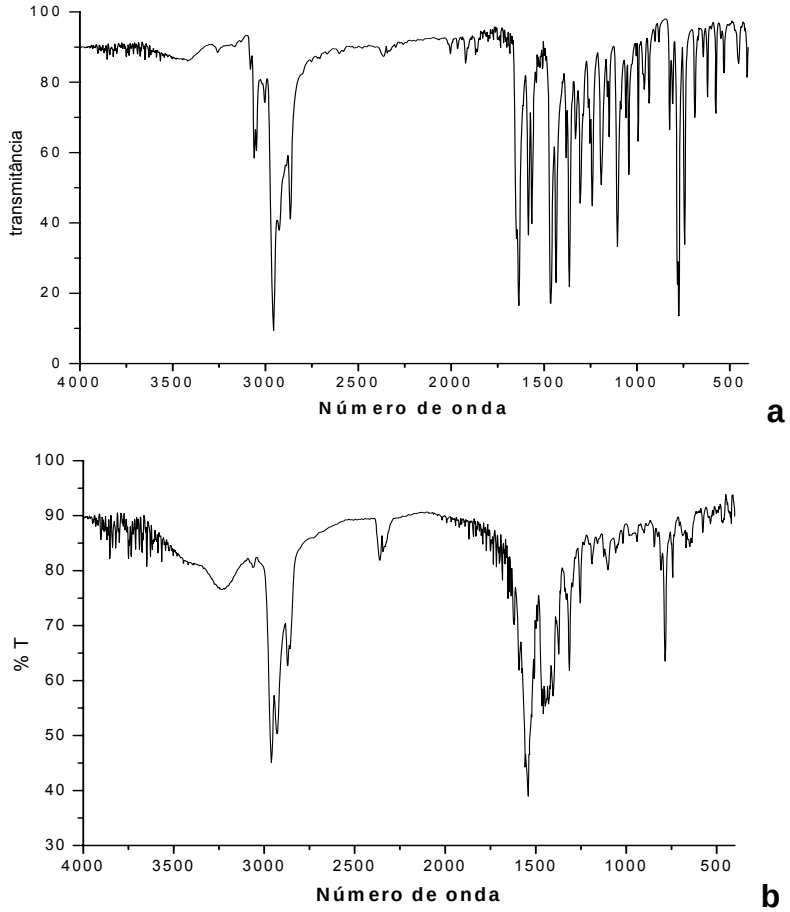


Figura 12: Espectro na região do infravermelho: a = ligante 2-(acetil-2,6-diisopropilfenilimina) - piridina (**A**) e b = complexo **1A**.

No espectro de **A** podemos observar principalmente as absorções relativas a: (i) estiramento de C-H aromático acima de 3000 cm^{-1}; (ii) estiramento de C-H alifático entre 3000 cm^{-1} e 2850 cm^{-1}; (iii) deformação axial das ligações C=C aromáticas entre 1600 e 1400 cm^{-1} e (iv) deformação fora do plano das ligações C-H aromáticas entre 900 e 690 cm^{-1} [58,59].

Para o complexo **1A** podemos observar bandas de absorção intensas, devido à coordenação do ligante 2-etil hexanoato (quelação da carbonila) entre 1600 e 1500 cm^{-1}. Além disso, confirmando a coordenação do ligante nitrogenado, são observados os mesmos sinais ressaltados em **A**, porém com menor intensidade [58,59].

5.1.2.2. Coordenação do Ligante [N-(2,6-diisopropilfenil)imina] acenaftoquinona (B) ao 2-etil hexanoato de cobalto (II) (1).

Para verificar a estequiometria de coordenação do ligante **B** ao complexo **1**, realizou-se uma avaliação, empregando espectroscopia na região do UV-visível, como descrito anteriormente para a formação do complexo **1A**.

Na Figura 13 está apresentado o espectro obtido na região do UV-visível para o ligante [N-(2,6-diisopropilfenil) imina] acenaftoquinona (**B)**. O ligante exibe um conjunto de bandas de absorção, cujos principais máximos aparecem a 310 e 420 nm. Esse conjunto de bandas de absorção pode ser atribuído às transições *n*- π^* dos pares de elétrons isolados localizados sobre o nitrogênio e às diversas transições π-π^*, uma vez que esse complexo possui em sua estrutura diferentes grupamentos cromóforos aromáticos [58,59].

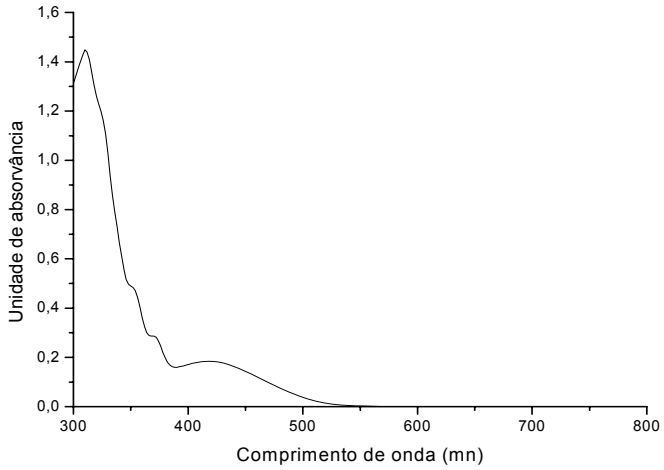
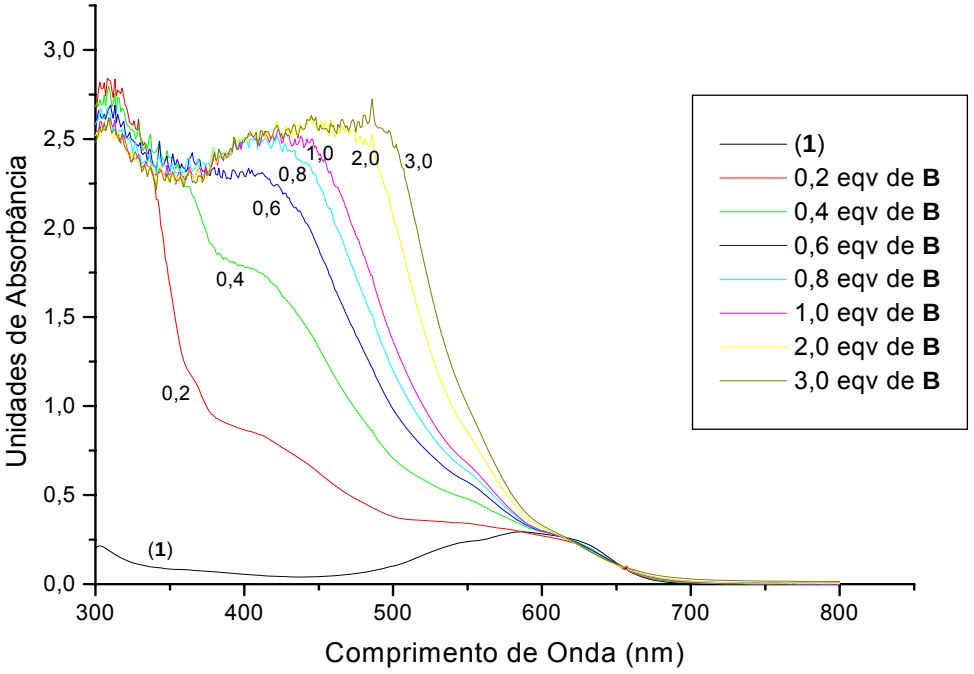


Figura 13: Espectro na região do UV-visível de **B =** [N-(2,6-diisopropilfenil) imina] acenaftoquinona

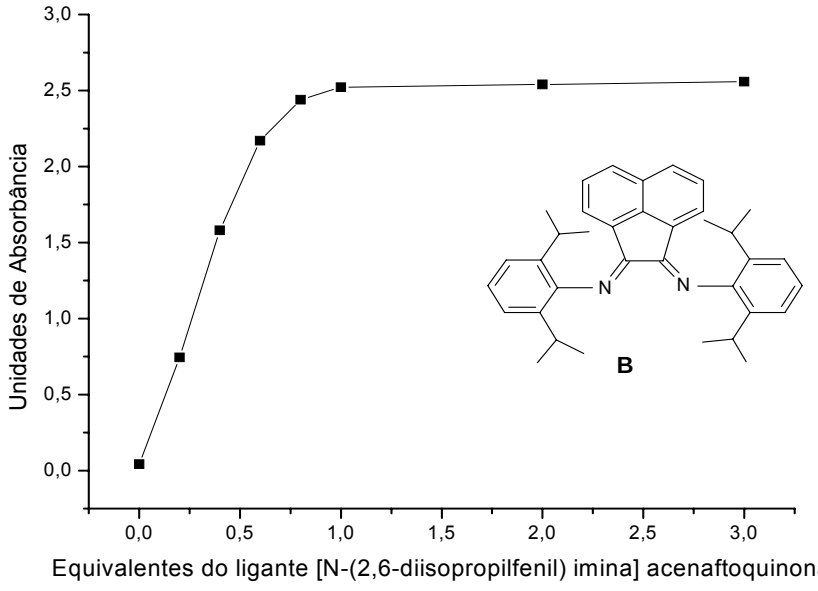
Quando se compara o espectro da Figura 13 com os da Figura 14a, observa-se o aparecimento de uma banda de absorção a 445 nm, indicando que houve formação do complexo.

O gráfico da absorvância em função da quantidade de ligante, apresentado na Figura 14b, mostra claramente o patamar observado, a partir da adição de 1 equivalente do ligante. Podemos afirmar que acima de 1 equivalente de ligante não ocorre aumento da intensidade de absorção em 445 nm, e é observado apenas um alargamento das bandas de absorção. Isto é um indicativo de que o novo complexo formado (**1B**) exibe estequiometria de coordenação, do ligante ao metal, de 1:1.

O complexo 2-etil hexanoato de cobalto (II) (**1**) apresenta máximo de absorção entre 450 e 700 nm (banda bastante larga), como como já citado anteriormente [60]. Da mesma forma que discutido para **1A**, com a formação do novo complexo **1B**, observa-se nessa região, o aparecimento de novas bandas de absorção, relativas às transições eletrônicas *d-d*, dentro desse mesmo intervalo. 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

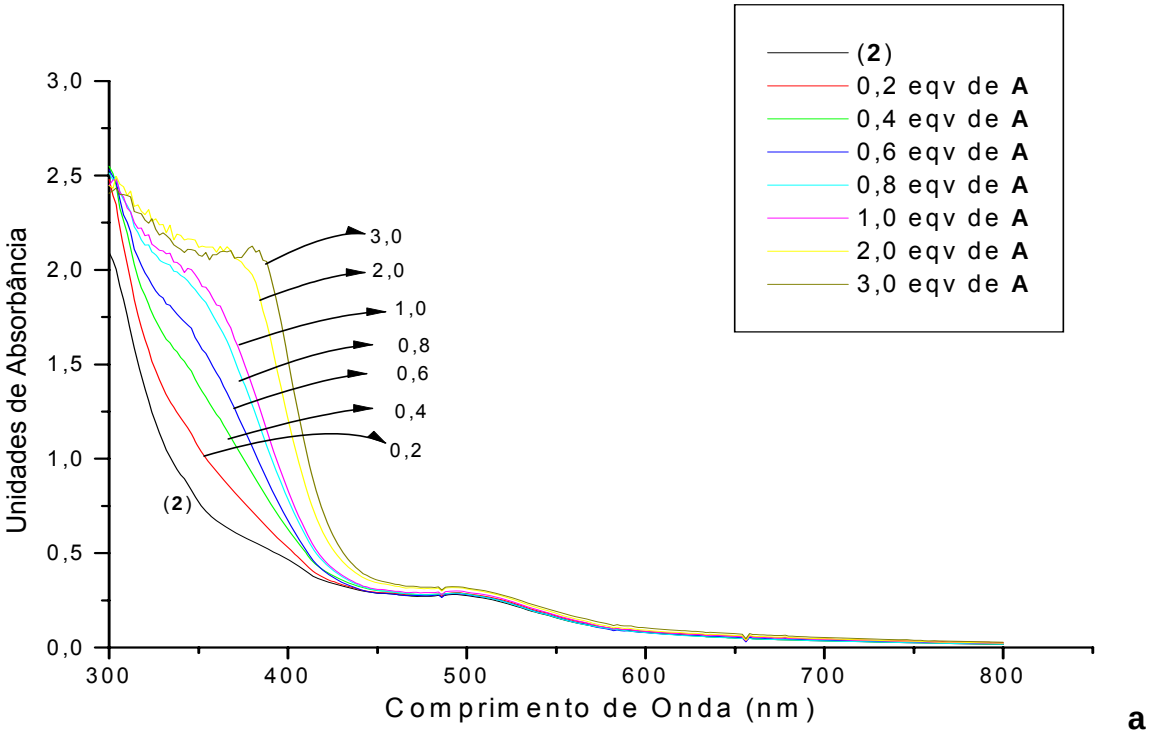


b

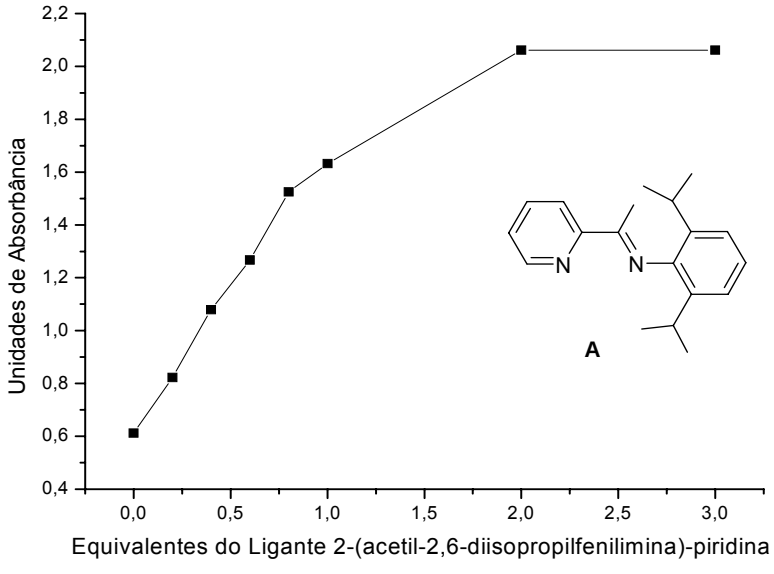
Figura 14: a = espectros na região do UV-visível para o 2-etil hexanoato de Co (II) (**1**) com diferentes quantidades de ligante **B**; **b** = quantidade de ligante X absorção a 445 nm.

5.1.2.3. Coordenação do Ligante 2-(acetil-2,6-diisopropilfenilimina)-piridina (A) ao 2-etil hexanoato de Mn (II) (2)

De maneira semelhante ao realizado para a formação dos complexos **1A** e **1B**, estudos na região do UV-visível foram realizados para verificar a estequiometria de coordenação do ligante (**A**) ao complexo (**2**).



a



b

Figura 15: a= espectros na região do UV-visível para o 2-etil hexanoato de Mn (II) (**2**) com diferentes quantidades de ligante **A**; **b** = quantidade de ligante X absorção a 370 nm.

Ao se comparar o espectro da Figura 14 com os da Figura 15a, observa-se que o máximo de absorção do ligante, em 340 nm, desloca-se para 370 nm, indicando que houve formação do complexo.

A partir da observação destes resultados podemos afirmar que acima da adição de 2 equivalentes de ligante não ocorre aumento da intensidade de absorção em 370 nm, e é observado apenas um pequeno alargamento das bandas de absorção.

O gráfico da absorvância em função da quantidade de ligante, apresentado na Figura 15b, mostra claramente que a intensidade de absorção se mantém constante a partir da adição de 2 equivalentes do ligante, sugerindo que o novo complexo formado (**2A**) exibe estequiometria de coordenação, do ligante ao metal, de 2:1.

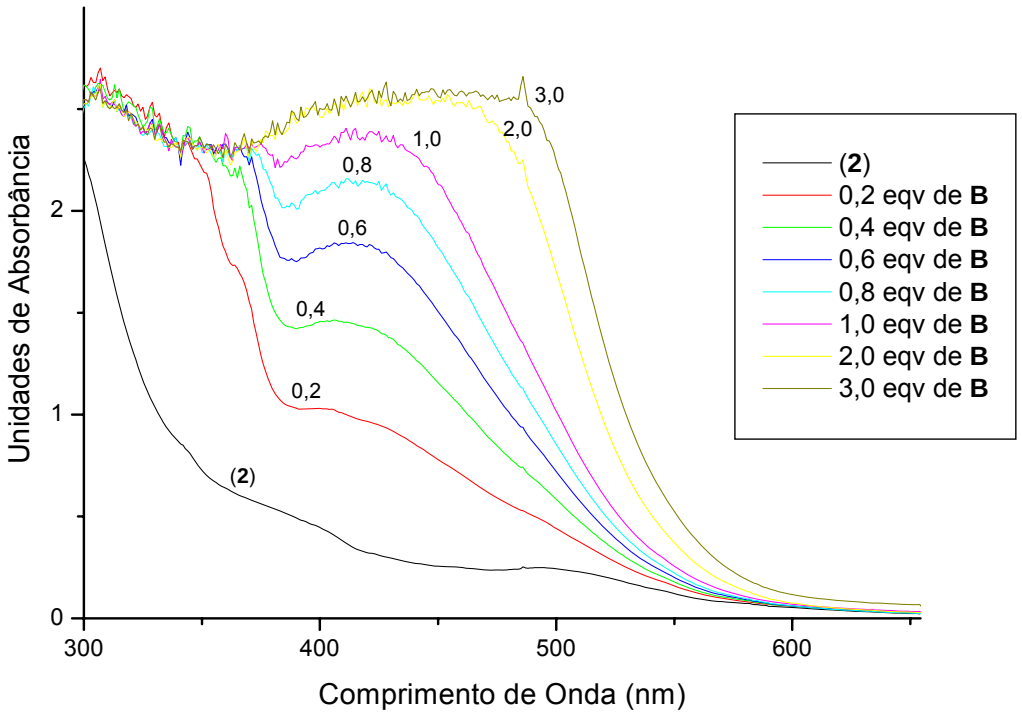
5.1.2.4. Coordenação do Ligante [N-(2,6-diisopropilfenil) imina] acenaftoquinona (B) ao 2-etil hexanoato de manganês (II) (2).

De forma análoga ao realizado para a formação dos complexos já apresentados, estudos na região do UV-visível foram realizados para verificar a estequiometria de coordenação do ligante (**B**) ao complexo (**2**).

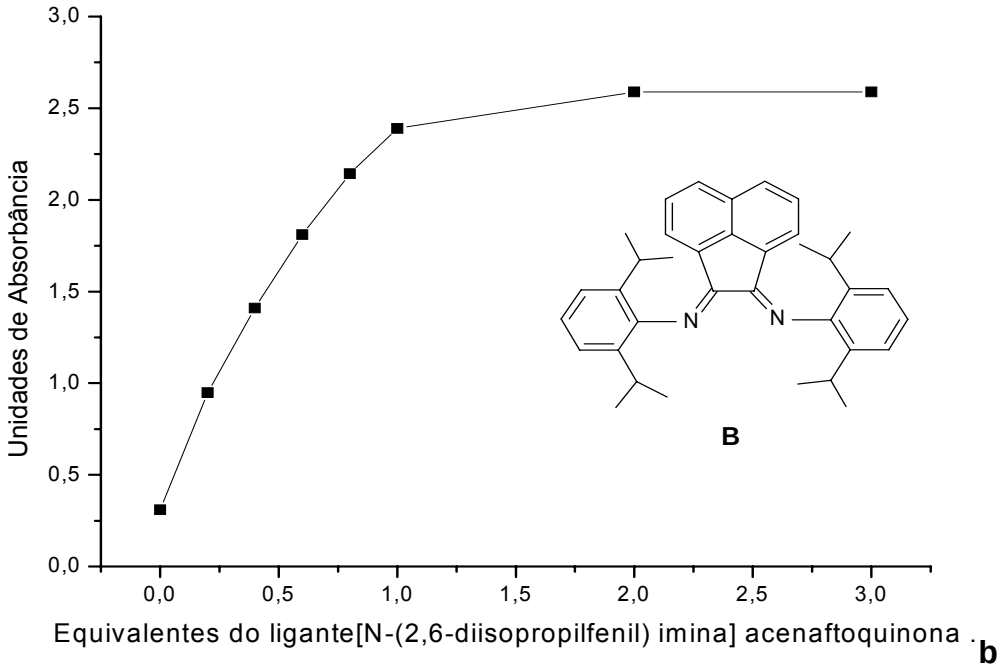
Os resultados estão apresentados na Figura 16a e 16b, e observa-se a formação do complexo pelo aparecimento do máximo de absorção a 425 nm.

A observação destes resultados permite inferir que acima da adição de 2 equivalentes de ligante, a intensidade de absorção não aumenta no comprimento de onda de 425 nm. Aqui novamente é observado apenas um grande alargamento das bandas de absorção [61].

O gráfico da absorvância em função da quantidade de ligante, apresentado na Figura 16, mostra claramente que a intensidade de absorção se mantém constante a partir da adição de 2 equivalentes do ligante, sugerindo que o novo complexo formado (**2B**) exibe estequiometria de coordenação, do ligante ao metal, de 2:1.



a



b

Figura 16: a = espectros na região do UV-visível para o 2-etil hexanoato de Mn (II) (**2**) com diferentes quantidades de ligante **B**; **a** = quantidade de ligante X absorção a 425 nm.

5.1.2.5. Coordenação do ligante 2-(acetil-2,6-diisopropilfenilimina) piridina (A) ao acetilacetonato de Co (II) (3)

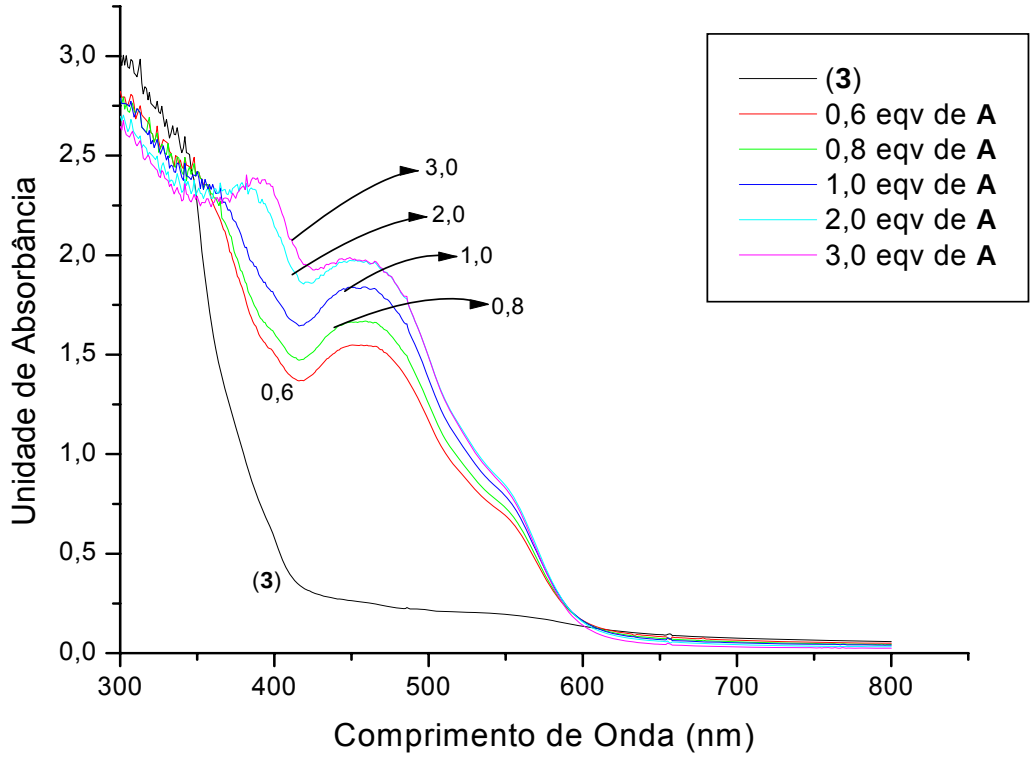
Os mesmos procedimentos realizados anteriormente foram empregados para avaliação da formação do complexo **3A**. Os resultados obtidos pela análise dos espectros eletrônicos, na região do UV-visível, podem ser observados na Figura 15a.

Observa-se (Figura 17a) que duas bandas principais de absorção surgem com a formação do complexo, exibindo máximos de 390 e 449 nm.

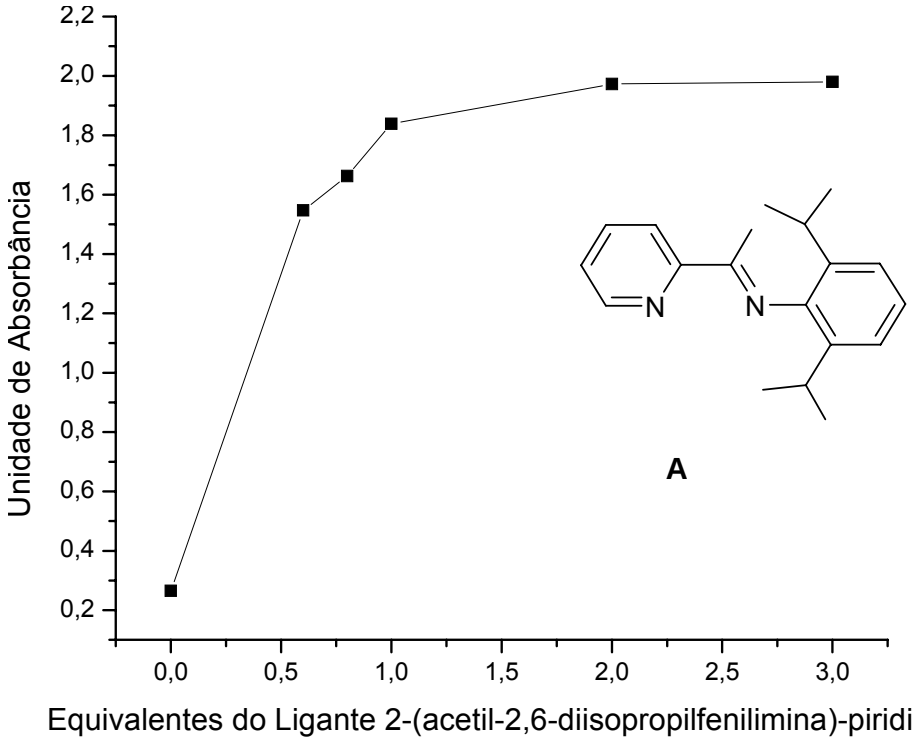
É necessário salientar que a banda de absorção a 390 nm surge apenas a partir do momento que a estequiometria adequada de formação do complexo (2:1) é atingida. Uma possível explicação para este fato pode estar baseada em alguma alteração que o ligante livre esteja sofrendo em solução, como, por exemplo, uma protonoção. Precedentes da literatura descrevem essa possibilidade [62,63] e nesse caso haveria surgimento de uma espécie na qual fortes ligações de hidrogênio entre os nitrogênios e o próton estariam presentes. Essa hipótese justificaria o deslocamento do máximo de absorção do ligante (340 nm) para 390 nm, nessa nova espécie.

O máximo a 449 nm foi empregado para o estudo de estequiometria da coordenação, pois a banda a 390 nm surgiu a partir da adição de 2 equivalentes de ligante, como já mencionado.

O gráfico da absorvância em função da quantidade de ligante, apresentado na Figura 17b, mostra claramente o aparecimento de um patamar a partir da adição de 2 equivalentes do ligante, indicando que o novo complexo formado (**3A**) exibe estequiometria de coordenação, do ligante ao metal, de 2:1.



a



b

Figura 17: a = espectros na região do UV-visível para o acetilacetonato Co (II) (**3**) com diferentes quantidades de ligante **A**; **b** = quantidade de ligante X absorção a 449 nm.

5.1.2.6. Coordenação do ligante orgânico [N-(2,6-diisopropilfenil) imina] acenaftoquinona (B) ao ao acetilacetonato de Co (II) (3)

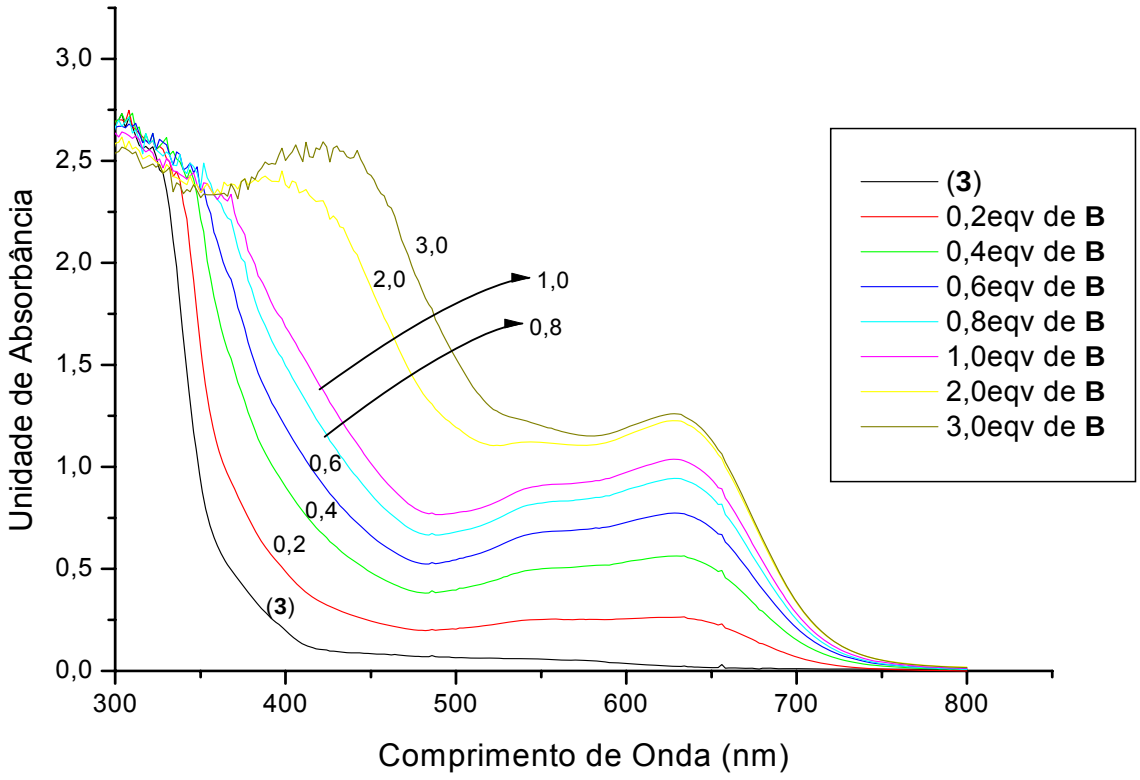
A determinação da estequiometria de formação do complexo **3B** foi realizada seguindo procedimentos semelhantes aos realizados anteriormente. Os resultados obtidos pela análise dos espectros eletrônicos, na região do UV-visível, podem ser observados na Figura 18a.

Aqui novamente, observa-se (Figura 18a) que duas bandas principais de absorção surgem com a formação do complexo, exibindo máximos de 395 e 628 nm.

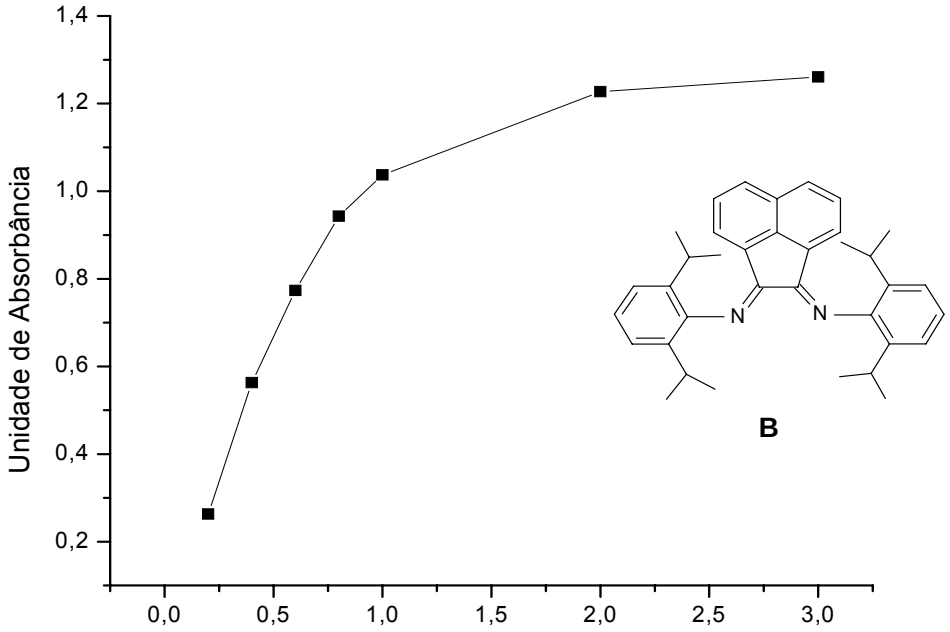
O máximo a 628 nm foi empregado para o estudo de estequiometria da coordenação, pois a banda a 395 nm surgiu a partir da adição de 2 equivalentes de ligante e sofreu uma intensificação com a adição de 3 equivalentes do ligante.

Para o surgimento dessa banda, cujo máximo de absorção aparece a 395 nm, a hipótese apresentada no caso anterior também pode ser considerada.

O gráfico da absorvância em função da quantidade de ligante, apresentado na Figura 18b, mostra o aparecimento do patamar a partir da adição de 2 equivalentes do ligante, indicando que o novo complexo formado (**3B**) exibe estequiometria de coordenação, do ligante ao metal, de 2:1.



a



b

Figura 18: a = espectros na região do UV-visível para o acetilacetonato Co (II) (**3**) com diferentes quantidades de ligante **B**. **b** = quantidade de ligante X absorção a 628 nm.

5.1.2.7. Coordenação do ligante 2,2’ dipiridil (C) ao acetilacetonato de Co (II) (3)

O espectro eletrônico, na região do UV-visível, do ligante orgânico 2,2’ dipiridil (**C**) está apresentado na Figura 19. Para esse ligante, o máximo de absorção ocorre em 290 nm, que se desloca para 398 nm, quando há formação do complexo.

A determinação da estequiometria de formação do complexo **3C** foi realizada seguindo procedimentos semelhantes aos realizados anteriormente. Os resultados obtidos pela análise dos espectros eletrônicos, na região do UV-visível, podem ser observados na Figura 20a.

O gráfico da absorvância em função da quantidade de ligante, apresentado na Figura 20b, mostra claramente que o patamar observado a partir da adição de 1 equivalentes do ligante, indicando que o novo complexo formado (**3C**) exibe estequiometria de coordenação, do ligante ao metal, de 1:1.

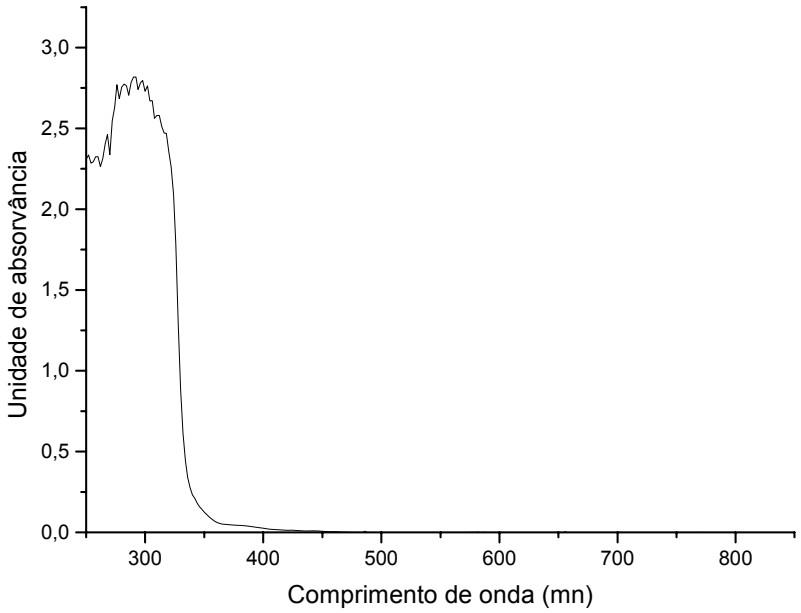
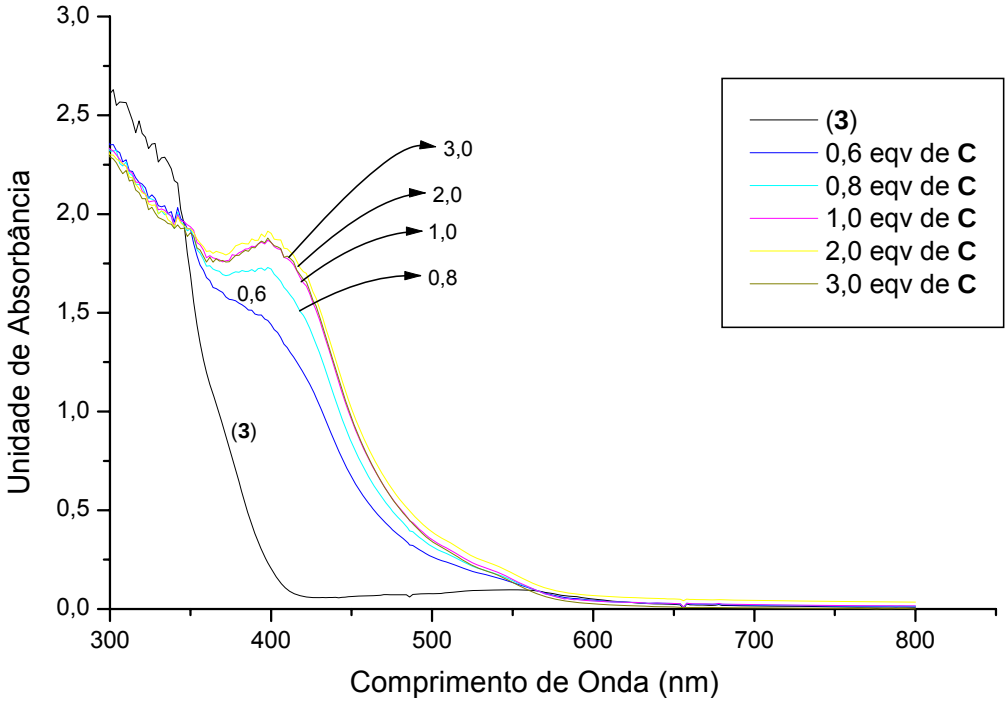
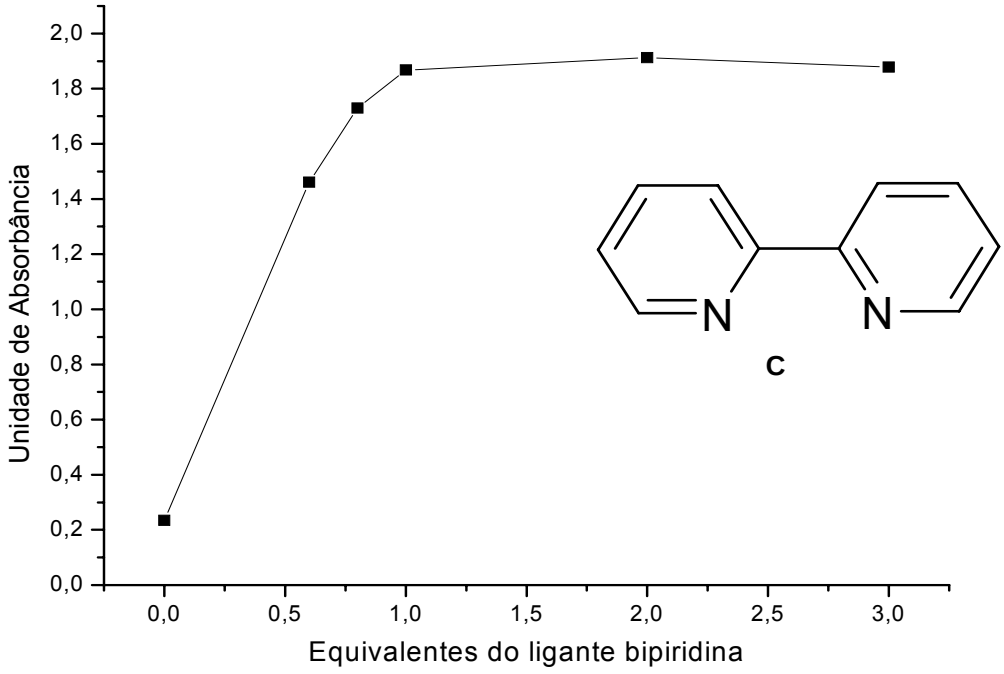


Figura 19: Espectro na região do UV-visível para o ligante orgânico 2,2’-bipiridil



a



b

Figura 20: a = espectros na região do UV-visível para o acetilacetonato Co (II) (**3**) com diferentes quantidades de ligante bipiridina **C; b** = Unidades de absorbância em 398 nm.

5.1.3. Estequiometria dos complexos a partir de dados da literatura

Existem alguns estudos, na literatura, sobre a coordenação do ligante 2,2' dipiridil aos complexos 2-etil hexanoato de Co (II), 2-etil hexanoato de Mn (II) e acetilacetonato de Mn (III). Nesses estudos, discutidos a seguir, foram determinadas as relações estequiométricas adequadas dos complexos formados. Essas estequiometrias, apresentadas na literatura, foram empregadas nesse trabalho e são discutidas a seguir.

5.1.3.1. Coordenação do ligante 2,2' dipiridil (C) ao 2-etil hexanoato de Co(II) (1)

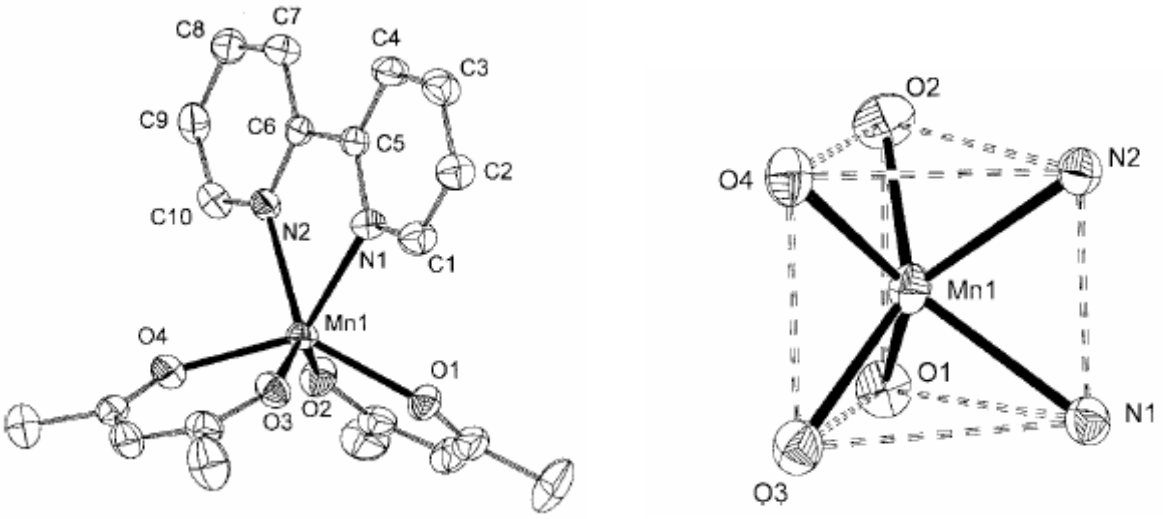
Estudos disponíveis na literatura científica demonstraram, através de titulação espectrofotométrica na região do UV-visível, que a estequiometria de coordenação, do ligante **C** ao 2-etil hexanoato de Co (II) (**1**), era de 1:1 [5].

5.1.3.2. Coordenação do ligante 2,2' dipiridil (C) ao 2-etil hexanoato de Mn(II) (2)

Os mesmos autores citados no item anterior demonstraram, através de titulação espectrofotométrica na região do UV-visível, que a estequiometria de coordenação, do ligante **C** ao 2-etil hexanoato de Mn (II) (**2**), era de 2:1 [5].

5.1.3.3. Coordenação do ligante 2,2' dipiridil (C) ao acetilacetonato de Mn(III) (4)

Dados de literatura científica indicam estequiometria de coordenação, do ligante **C** ao metal, de 1:1. O complexo formado possui dois ligantes acetilacetonato e 1 ligante 2,2'-bipiridil em sua esfera de coordenação, exibindo uma geometria trigonal prismática, conforme pode ser visto na Figura 21a e 21b [41].



a **b**

Figura 21: a) Diagrama ORTEP de **4C; b**) Representação da geometria trigonal prismática de **4C** [40]

5.1.3.4. Coordenação do ligante 2-(acetil-2,6-diisopropilfenilimina) piridina (A) ao acetilacetonato de Mn (III) (4) e do Ligante [N-(2,6-diisopropilfenil) imina] acenaftoquinona (B) ao acetilacetonato de Mn (III) (4)

Devido a dificuldades experimentais, relacionadas à solubilização do acetilacetonato de Mn (III) (**4**), os experimentos para determinação da estequiometria de coordenação envolvendo **4A** e **4B** não foram conclusivos. Optou-se por empregar uma relação molar ligante:metal de 2:1, que devidos aos precedentes aqui discutidos seria a quantidade máxima de ligante nitrogenado que poderia estar coordenada ao centro metálico. A determinação exata dessa estequiometria será objeto de estudos, na continuidade dos trabalhos dessa linha de pesquisa.

Para facilitar a discussão dos resultados reacionais, de polimerização oxidativa, segue na Tabela 9 o resumo dos resultados obtidos para os 12 complexos que tiveram sua atividade catalítica avaliada.

A estequiometria de coordenação obtida para cada complexo refere-se à relação molar ligante nitrogenado: metal. Esses resultados não permitem afirmar que os ligantes existentes no complexo precursor (2-etil hexanoato ou acetilacetonato) mantiveram-se coordenados, ou não, ao centro metálico. Qualquer racionalização nesse sentido exige a obtenção de mais dados de caracterização como, por exemplo, análise elementar, resolução das estruturas de Raios X, entre outros.

Tabela 9: Resumo dos resultados obtidos para os 12 complexos em estudo.

Item	Ligante	Complexo precursor	Complexo formado (estequiometria)	λ_{max} (nm)* ligante	λ_{max} (nm)* complexo
5.1.2.1.	**A**	**1**	**1A** (1:1)	340	400
5.1.2.2.	**B**	**1**	**1B** (1:1)	310 e 420	445
5.1.3.1	**C**	**1**	**1C** (1:1)	-	-
5.1.2.3.	**A**	**2**	**2A** (2:1)	340	370
5.1.2.4	**B**	**2**	**2B** (2:1)	310 e 420	425
5.1.3.2	**C**	**2**	**2C** (2:1)	-	-
5.1.2.5.	**A**	**3**	**3A** (2:1)	340	390 e 449
5.1.2.6.	**B**	**3**	**3B** (2:1)	310 e 420	395 e 628
5.1.2.7.	**C**	**3**	**3C** (1:1)	290	398
5.1.3.4.	**A**	**4**	**4A** (2:1)	-	-
5.1.3.4	**B**	**4**	**4B** (2:1)	-	-
5.1.3.3.	**C**	**4**	**4C** (1:1)	-	-

* comprimento de onda em nm.

5.2. Avaliação dos complexos precursores e modificados em reações de polimerização oxidativa

5.2.1. Considerações iniciais:

A reação de polimerização oxidativa de óleo de linhaça foi conduzida conforme metodologia descrita na parte experimental. O óleo de linhaça foi empregado como modelo de resinas alquídicas, conforme mencionado na revisão bibliográfica.

O estudo destas reações foi realizado controlando-se rigorosamente as condições de agitação, temperatura e fluxo de ar, pois estes parâmetros têm uma influência extremamente importante no processo, como pode ser visto pelos dados apresentados no Anexo 2.

Conforme mencionado na revisão bibliográfica, os catalisadores a base de metais (secantes) têm a função de acelerar a formação do produto da reação de polimerização oxidativa. Para exemplificar, na Figura 22, são apresentados os resultados de viscosidade cinemática em função do tempo de reação, para experimentos de polimerização oxidativa do óleo de linhaça conduzidos na ausência e na presença do catalisador 2-etil hexanoato de Co (II) (**1**).

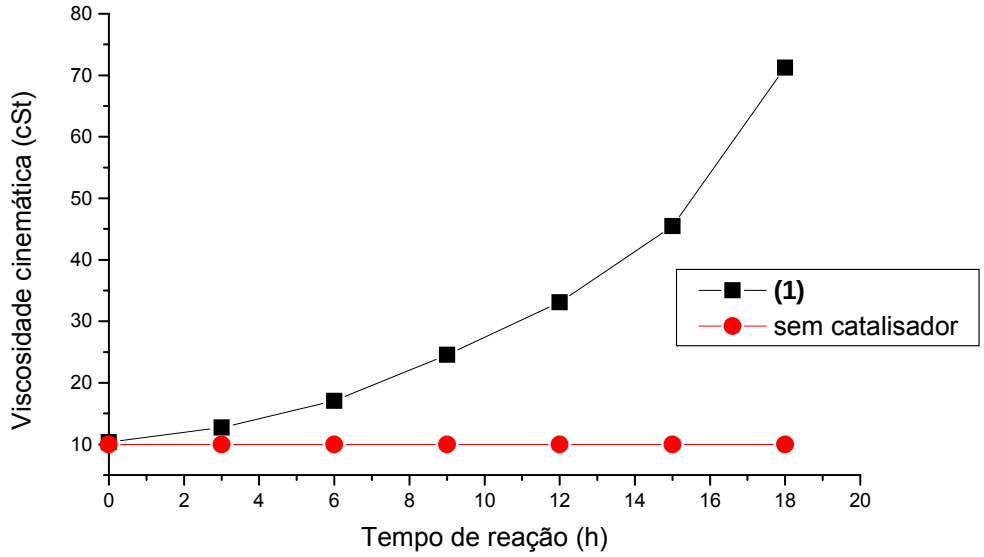


Figura 22: Resultados de viscosidade cinemática em função do tempo reacional, para a reação do óleo de linhaça na ausência e na presença de 0,6 mmol do catalisador **1**.

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 [54,64].

O gráfico da Figura 22 mostra o aumento exponencial da viscosidade em função do tempo reacional, sugerindo uma cinética de primeira ordem e dados de literatura demonstram precedente para uma cinética de primeira ou pseudo-primeira ordem para este tipo de reação [65-68].

De acordo com a literatura [64] os dados de logaritmo natural da viscosidade cinemática em função do tempo reacional permite evidenciar duas retas de inclinação distinta (Figura 23). Como já relatado anteriormente, esse comportamento pode ser atribuido à divisão desse processo reacional em etapa de oxidação e etapa de polimerização [64].

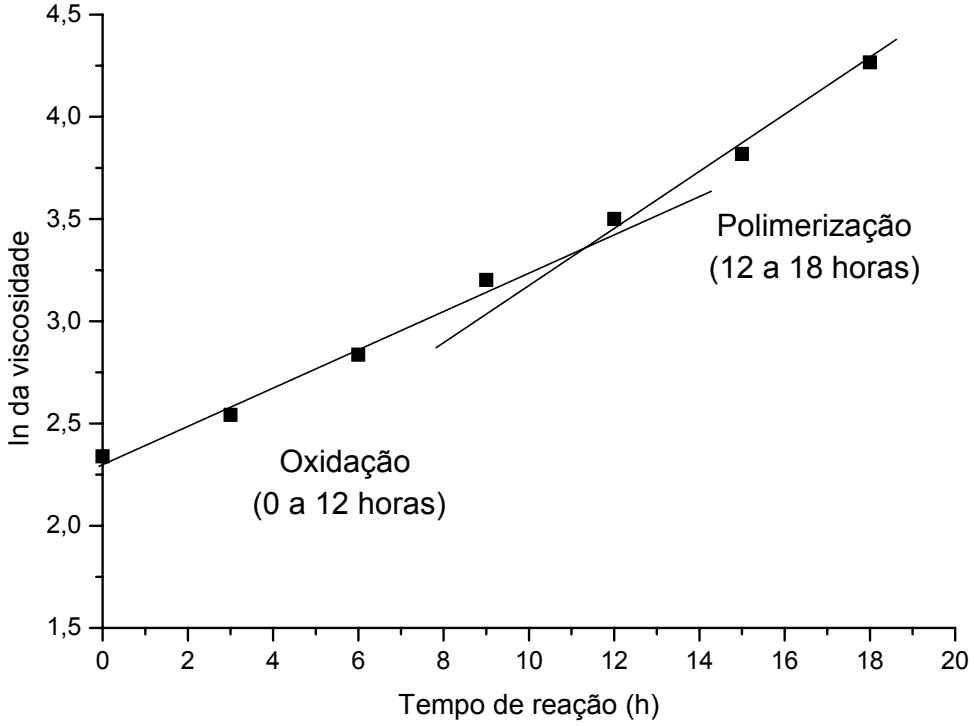


Figura 23: Gráfico ln da viscosidade em função do tempo reacional para a reação do óleo de linhaça com 0,6 mmol do catalisador **1**.

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 tipo/complexidade desses). Outro fator é a velocidade com que essas espécies se formam ao longo de todo o período reacional.

Nesse contexto, todos os resultados apresentados serão discutidos:

(a) 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 concomitantemente.

(b) Através da interpretação dos gráficos de evolução da viscosidade em função do tempo reacional e dos 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 seqüências de dados é validado pelo cálculo do erro padrão e do valor do R-quadrado (maiores informações no anexo 3).

Como já apresentado na revisão bibliográfica, os complexos dos dois metais empregados nesse estudo (cobalto e manganês) atuam principalmente na etapa de decomposição de hidroperóxidos, ou seja, na etapa de oxidação do processo [20]. Porém, é preciso salientar que a maior eficiência de um determinado sistema catalítico nessa etapa poderá se refletir numa maior eficácia na etapa de polimerização, onde se observa um aumento significativo de peso molecular das espécies envolvidas (traduzido pelo aumento de viscosidade, no nosso estudo).

A adição de alguns ligantes nitrogenados a complexos comumente empregados em reações de polimerização oxidativa foi relatada na literatura [38]. O objetivo da adição desses compostos nitrogenados, a catalisadores comumente empregados na indústria de tintas, está baseada, principalmente, na necessidade de incrementar a eficácia dos secantes, de uma maneira geral, e mais especificamente de complexos de outros metais, que possam substituir eficientemente o secante de Co, devido ao efeito cancerígeno e teratogênico desse último.

Varias razões podem ser apontadas para o possível papel desempenhado pela adição desses ligantes nitrogenados: (a) o incremento da solubilidade dos complexos comumente empregados, garantindo a possibilidade de estocagem da tinta; (b) 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 no capítulo de revisão bibliográfica.

Em nosso estudo, as reações de polimerização oxidativa foram conduzidas, a uma temperatura 80 ºC 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 o espectro de RMN-^{1}H, conforme detalhado na parte experimental.

Numa primeira etapa, para a condução das reações de polimerização oxidativa do óleo de linhaça, foram utilizados os secantes 2-etil hexanoato de cobalto (II) (**1**) e manganês (II) (**2**), e esses modificados com os ligantes 2-(acetil-2,6-diisopropilfenilimina)-piridina (**A**), [N-(2,6-diisopropilfenil) imina] acenaftoquinona (**B**) e 2,2'-dipiridil (**C**), dando origem aos novos complexos **1A, 1B, 1C, 2A, 2B** e **2C.**

Em uma segunda etapa, as reações foram realizadas utilizando o óleo de linhaça com os catalisadores acetilacetonato de cobalto (II) (**3**) e acetilacetonato de manganês (III) (**4**), e esses foram modificados com os ligantes 2-(acetil-2,6-diisopropilfenilimina)-piridina (**A**), [N-(2,6-diisopropilfenil) imina] acenaftoquinona (**B**) e 2,2'-dipiridil (**C**), dando origem aos novos complexos **3A, 3B, 3C, 4A, 4B** e **4C.**

O ligante 2,2'-dipiridil (**C**) já teve seu desempenho em reações de polimerização oxidativa avaliado [69] e em nossos estudos ele está sendo empregado como uma referência comparativa.

É preciso ainda ressaltar que poucos estudos relatam a utilização dos dados de vicosidade cinemática no acompanhamento de reações de polimerização oxidativa[64]. Esta é uma metodologia confiável, de fácil execução e que pode substituir perfeitamente, em etapas de caracterização exploratória, metodologias mais complexas e mais caras.

A seguir os resultados obtidos serão apresentados e discutidos. Os complexos e as relações estequiométricas empregadas nas reações de polimerização oxidativa estão sumarizadas no quadro resumo da Tabela 9 página 55.

5.2.1.1. Reações de polimerização oxidativa na presença dos complexos 1 e 2.

Esses dois complexos foram utilizados na polimerização oxidativa do óleo de linhaça de forma comparativa, conforme Figura 24.

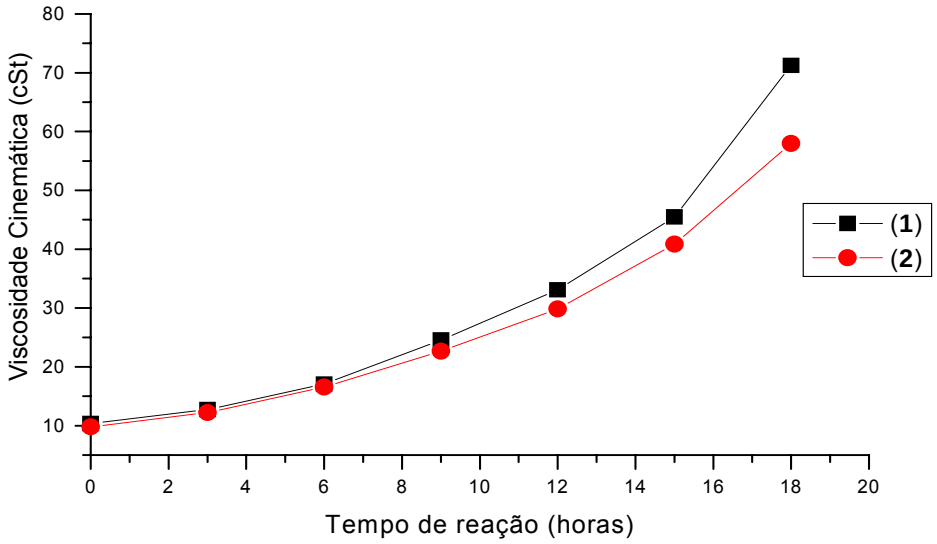


Figura 24: Resultados de viscosidade cinemática em função do tempo reacional, para a reação do óleo de linhaça com os complexos **1** e **2** (0,6 mmol do catalisador, 80ºC).

Na Tabela 10 são apresentados os valores das constantes aparentes de velocidade para essa duas reações.

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** e **2.**

Complexo	k_{oxi} x 10^2 da Etapa de Oxidação (h^{-1})	k_{pol} x 10^2 da Etapa de Polimerização (h^{-1})
sem	0	0
1	9,61±0,6	12,77±0,5
2	9,42±0,3	11,06±0,1

O complexo 2-etil hexanoato de Co (II) (**1**) promove a reação de polimerização oxidativa de óleo de linhaça com uma eficiência superior à observada com 2- etil hexanoato de Mn (II) (**2**), principalmente considerando a etapa de

polimerização. Esses resultados confirmam dados da literatura, que indicam que os carboxilatos de manganês são catalisadores menos eficientes em reações de polimerização oxidativa [69-72].

Porém, como mencionado anteriormente, existe um crescente necessidade de substituição de catalisadores contendo cobalto para essa aplicação industrial, devido às caracteristica carcinogênicas e teratogênicas desse metal. Tal necessidade impulsiona estudos no sentido de incrementar o desempenho de outros complexos metálicos empregados em polimerização oxidativa, como é o caso das espécies de manganês.

5.2.1.2. Reações de polimerização oxidativa na presença dos complexos 1, 1A, 1B e 1C.

Os resultados de viscosidade em função do tempo reacional e a evolução dos resultados podem ser visualizada no gráfico da Figura 25.

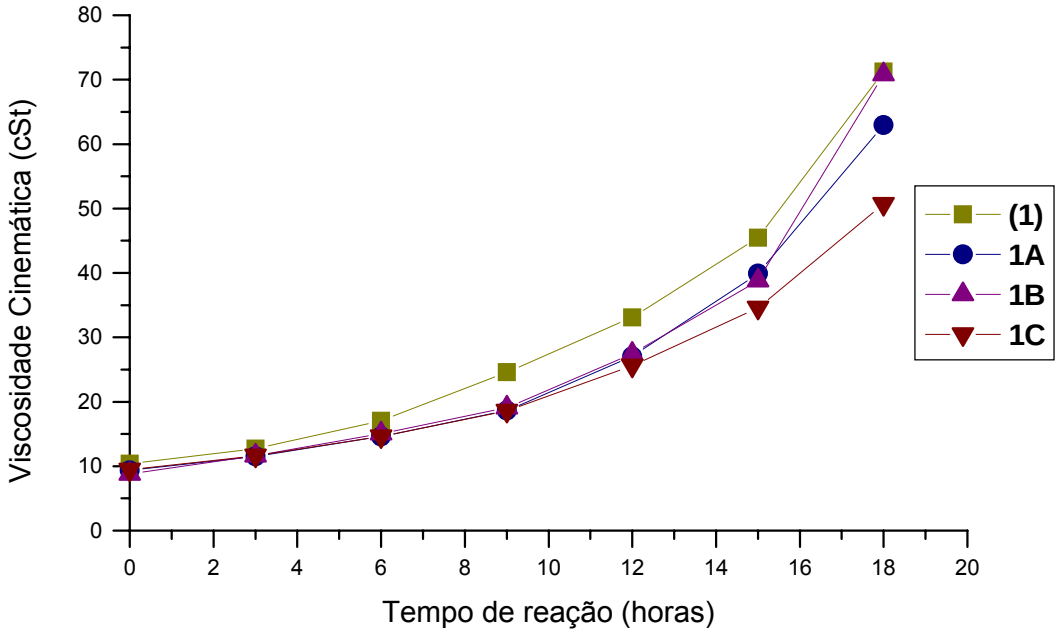


Figura 25: Resultados de viscosidade cinemática em função do tempo reacional, para a reação do óleo de linhaça com os complexos **1, 1A, 1B** e **1C** (0,6 mmol do catalisador, 80ºC).

Em todos os casos, houve um aumento significativo de viscosidade, principalmente, a partir de 12 horas de reação (etapa de polimerização). Na Tabela 11 estão apresentados os valores de constantes aparentes de velocidade.

Tabela 11: 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_{oxi} x 10^2 da Etapa de Oxidação (h^{-1})	k_{pol} x 10^2 da Etapa de Polimerização (h^{-1})
1	9,61±0,5	12,77±0,5
1A	7,68±0,1	14,11±0,3
1B	8,61±0,1	15,82±0,1
1C	7,52±0,1	11,39±0,3

As reações realizadas na presença do catalisador 2- etil hexanoato de Co (II) (**1**) apresentaram valores de viscosidade superioriores aos observados nas reações conduzidas na presença dos catalisadores modificados, tanto na etapa de oxidação quanto na de polimerização. Essa tendência já hávia sido relatada na literatura para compostos envolvendo o metal cobalto, em estudos de modificação com o ligante 2,2'-dipiridil [5], empregado nesse estudo como referência comparativa.

Porém, em termos de taxa reacional o destaque fica por conta das reações conduzidas em presença dos complexos **1A** e **1B,** que exibiram na etapa de polimerização as maiores constantes aparentes de velocidade. Cabe salientar que a reação realizada na presença do complexo **1B**, teve uma evolução significativa de viscosidade a partir de 15 horas de reação e em 18 horas o valor obtido foi comparável ao ligante **1**, fato esse que se reflete no valor da constante aparente de velocidade.

No caso do complexo modificado ligante 2,2'-dipiridil (**1C**), o desempenho inferior aos demais, e isto pode estar relacionado à formação de precipitado, o que foi observado durante a reação.

5.2.1.3. Reações de polimerização oxidativa na presença dos complexos 2, 2A, 2B e 2C.

Para os complexos 2-etil hexanoato manganês (II) e modificados também foi avaliada a evolução reacional em função do tempo, através de medidas de viscosidade cinemática. Estes resultados estão apresentados na Figura 26.

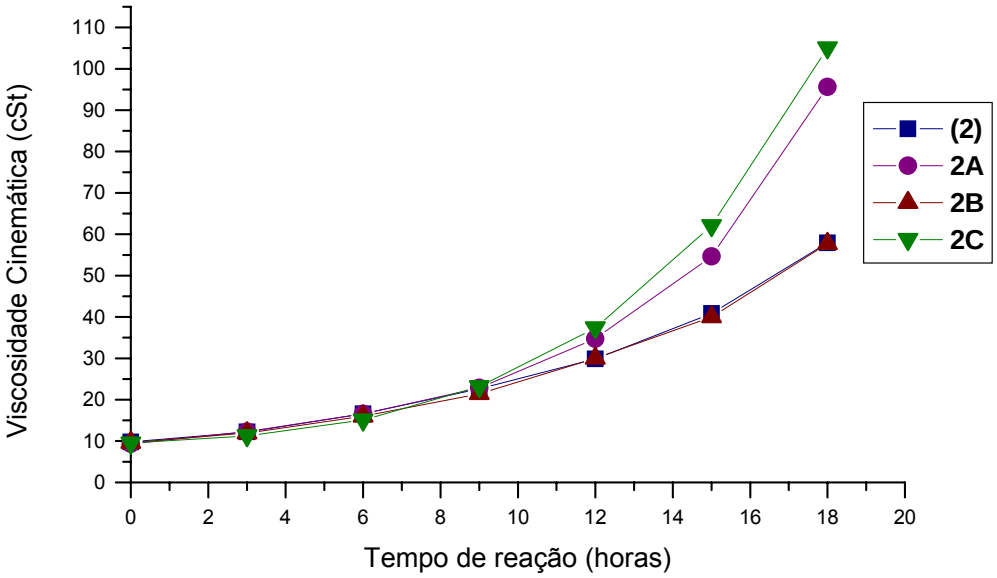


Figura 26: Resultados de viscosidade cinemática em função do tempo reacional, para a reação do óleo de linhaça com os complexos **2, 2A, 2B** e **2C** (0,6 mmol do catalisador, 80ºC).

Na Tabela 12 estão apresentados os valores de constantes aparentes de velocidade.

Tabela 12: 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, 2B** e **2C.**

Complexo	k_{oxi} x 10^2 da Etapa de Oxidação (h^{-1})	k_{pol} x 10^2 da Etapa de Polimerização (h^{-1})
2	9,42±0,3	11,06±0,1
2A	9,91±0,1	16,90±0,4
2B	8,96±0,3	10,89±0,3
2C	9,84±0,1	17,22±0,1

Observou-se que na etapa de oxidação não houve diferença significativa entre os sitemas empregados. Porém, na etapa de polimerização, ocorreu um aumento significativo na viscosidade e das constantes aparentes de velocidade, na presença dos ligantes 2,2'-dipiridil (**2C**) e 2-(acetil-2,6-diisopropilfenilimina)-piridina (**2A**).

5.2.1.4. Comparativo das reações de polimerização oxidativa na presença dos complexos 1, 2, 1A, 1B, 1C, 2A, 2B e 2C.

Como um dos objetivos desse estudo era o de verificar em presença de qual complexo metálico tinha-se um melhor desempenho da reação de polimerização oxidativa, principalmente no sentido de substituição aos complexos de cobalto, no gráfico da Figura 27, estão comparados todos os sistemas de cobalto e manganês contendo o ligante 2-etil hexanoato e modificados.

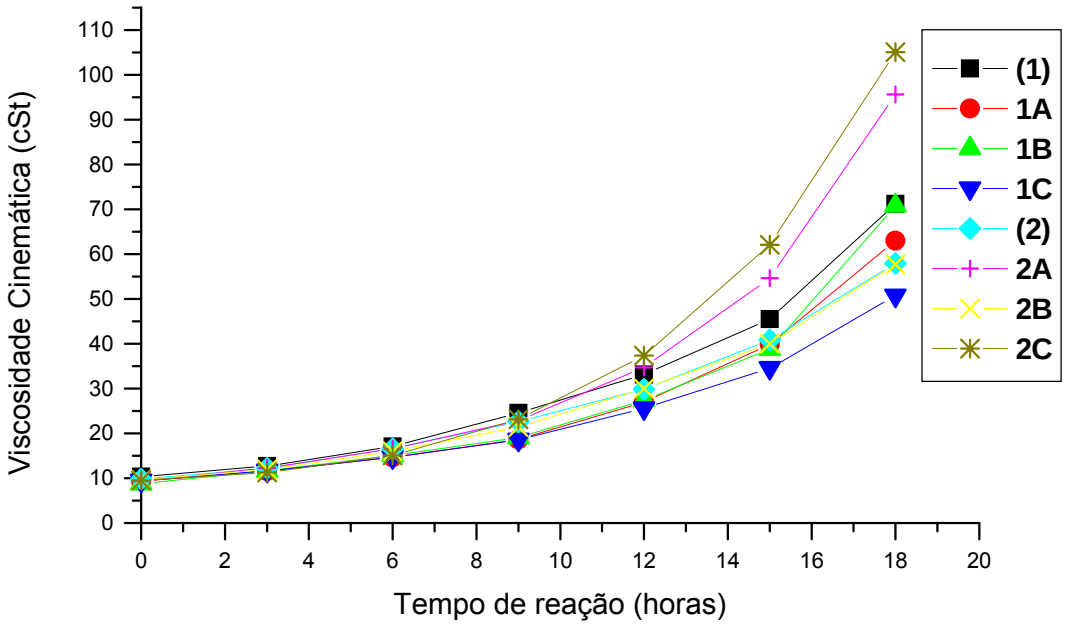


Figura 27: Resultados de viscosidade cinemática em função do tempo reacional, para a reação do óleo de linhaça com os complexos **1, 2, 1A, 1B, 1C, 2A, 2B** e **2C** (0,6 mmol do catalisador, 80ºC).

Na Tabela 13 estão apresentados os valores de constantes aparentes de velocidade.

Tabela 13: 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 pra os experimentos envolvendo os complexos **1, 1A, 1B, 1C, 2, 2A, 2B** e **2C.**

Complexo	k_{oxi} x 10^2 da Etapa de Oxidação (h^{-1})	k_{pol} x 10^2 da Etapa de Polimerização (h^{-1})
1	9,61±0,5	12,77±0,5
1A	7,68±0,1	14,11±0,3
1B	8,61±0,1	15,82±0,1
1C	7,52±0,1	11,39±0,3
2	9,42±0,3	11,06±0,1
2A	9,91±0,1	16,90±0,4
2B	8,96±0,3	10,89±0,3
2C	9,84±0,1	17,22±0,1

Analisando os resultados das constantes aparentes de velocidade, uma ordem de eficiência pode ser estabelecida:

2C > 2A > 1B > 1A >1 > 2 = 1C = 2B

Dessa ordem, podemos inferir, principalmente, que os dois complexos de manganês formados a partir dos ligantes **C** e **A** tiveram sua atividade melhorada em relação a qualquer complexo de cobalto testado. Cabe salientar que o ligante **A**, apesar de ter sua síntese descrita na literatura e ter sido empregado para outros fins [73, 74], jamais teve seu desempenho avaliado em reações de polimerização oxidativa, demostrando o ineditismo de nosso estudo.

5.2.2. Reações de polimerização oxidativa na presença dos complexos 1, 2, 3 e 4.

Uma alternativa aos secantes 2-etil-hexanoato de Co (II) (**1**) e Mn (II) (**2**), na condução da reação de polimerização oxidativa de substratos insaturados, são os secantes acetilacetonatos de Co (II) (**3**) ou Mn (III) (**4**).

A Figura 28 mostra os resultados do *ln* (logaritmo natural) da viscosidade, para a etapa de polimerização, em função do tempo reacional **3** e **4**, comparativamente a **1** e **2**. Na Tabela 14 estão apresentadas as constantes aparentes de velocidade, obtidas para esses experimentos, para as etapas de oxidação e polimerização.

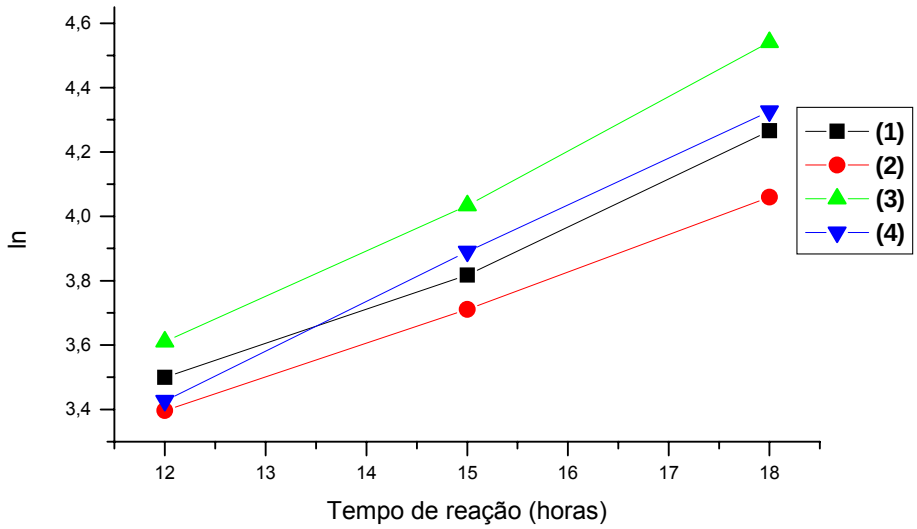


Figura 28: Resultados de ln da viscosidade cinemática em função do tempo reacional, para a reação do óleo de linhaça com os complexos **1**, **2**, **3** e **4** (0,6 mmol do catalisador, 80ºC).

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 pra os experimentos envolvendo os complexos **1, 2, 3** e **4**.

Complexo	k_{oxi} x 10^2 da Etapa de Oxidação (h^{-1})	k_{pol} x 10^2 da Etapa de Polimerização (h^{-1})
1	9,61±0,5	12,77±0,5
2	9,42±0,3	11,06±0,1
3	10,43±0,2	15,51±0,3
4	10,18±0,3	15,00±0,1

A análise dos valores de constante aparente de velocidade permite inferir que:

(i) Os secantes acetilacetonatos de Co (II) (**3**) e Mn (III) (**4**) apresentaram eficiência superior aos 2-etil-hexanoatos de Co (II) (**1**) e Mn (II) (**2**), já na etapa de oxidação. Porém, a maior diferença é observada na etapa de polimerização.

(ii) Independente do ligante presente (2-etil-hexanoato ou acetilacetonato), os complexos de Co (**1** e **3**) apresentaram uma eficiência levemente superior aos de Mn (**2** e **4**).

Essas tendências confirmam trabalhos da literatura [36], nos quais é relatado que os complexos a base de acetilacetonato possuem desempenho superior àqueles a base de 2-etil-hexanoato e que complexos a base de cobalto apresentam um melhor desempenho, quando comparados aos de manganês.

Os complexos, de acetilacetonato Mn (III) e acetilacetonato Co (II) modificados, também foram avaliados em função do tempo reacional. O procedimento foi realizado da mesma forma anteriormente descrita: foram coletadas alíquotas, em intervalos de três horas nas quais foi determinada a viscosidade cinemática. Esses resultados serão apresentados a seguir.

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

A evolução da viscosidade da reação de polimerização oxidativa, em função do tempo reacional, também foi avaliada para o complexo acetilacetonato de Co (II) (**3**) e respectivas modificações, utilizando o mesmo procedimento anterior. A Figura 29 mostram os resultados detalhados.

Na etapa de oxidação, os complexos **3** e **3B** apresentaram eficiência superior aos demais. Já na etapa de polimerização o melhor desempenho, segundo a constante aparente de velocidade, foi para a reação conduzida em presença do complexo de acetilacetonato de Co (II) (**3**). Em seguida, o destaque ficou por conta do catalisador modificado com o ligante 2-(acetil-2,6-diisopropilfenilimina)-piridina (**3A**) seguido pelo complexo a base de [N-(2,6-diisopropilfenil) imina] acenaftoquinona (**3B**). O secante modificado com o ligante 2,2'-bipiridil (**3C**) apresentou um desempenho inferior em relação aos demais sobre as duas etapas

do processo de polimerização oxidativa, provavelmente em decorrência da formação de precipitado, como já observado anteriormente, no caso da modificação do 2-etil-hexanoato de Co (II) (**1**) Tabela 15.

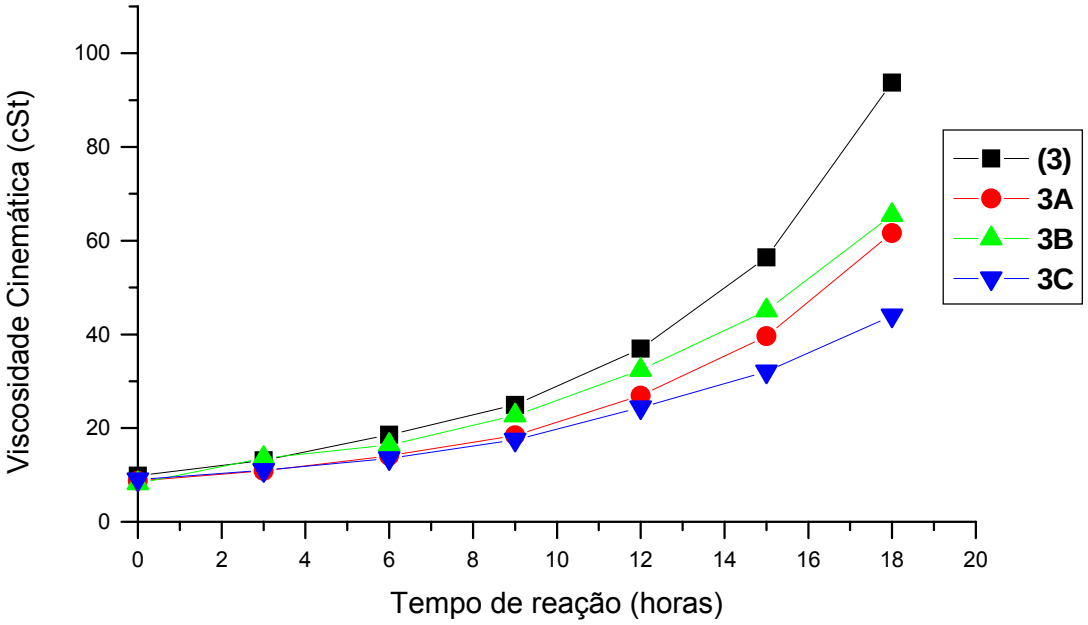


Figura 29: Resultados de viscosidade cinemática em função do tempo reacional, para a reação do óleo de linhaça com os complexos **3, 3A, 3B** e **3C** (0,6 mmol do catalisador, 80ºC).

Tabela 15: 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} x 10^2 da Etapa de Oxidação (h^{-1})	k_{pol} x 10^2 da Etapa de Polimerização (h^{-1})
3	10,43±0,2	15,51±0,3
3A	8,35±0,2	13,80±0,2
3B	10,81±0,9	11,75±0,2
3C	7,28±0,2	9,81±0,2

5.2.2.2. Reações de polimerização oxidativa na presença dos complexos 4, 4A, 4B e 4C.

O complexo acetilacetonato de Mn (III) e o mesmo modificado com diferentes ligantes também foi empregado na reação de polimerização oxidativa. Os resultados são apresentados na Figura 30.

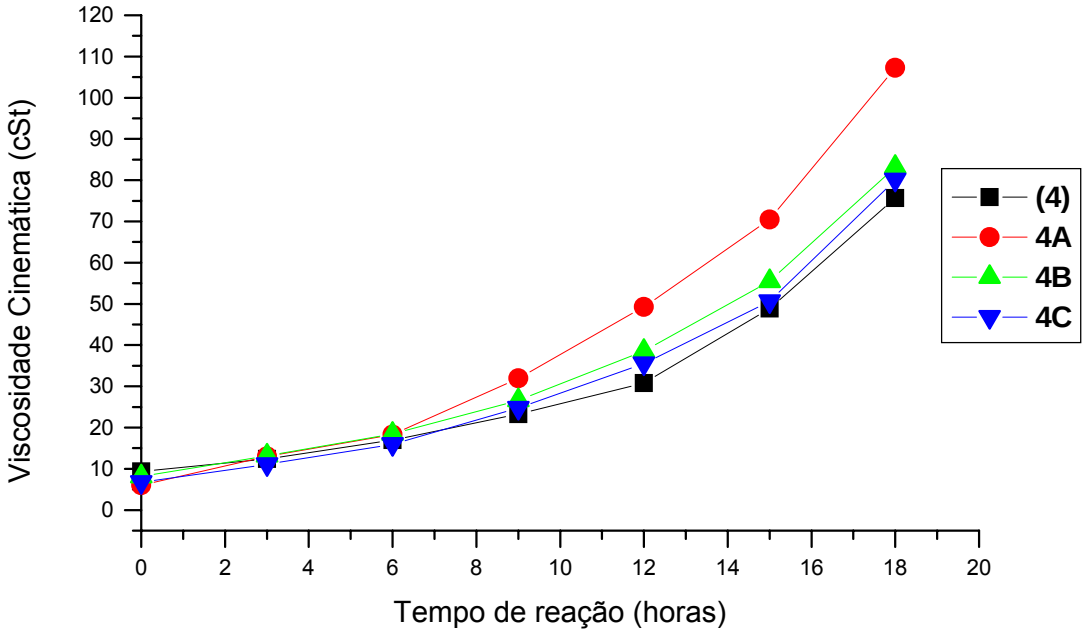


Figura 30: Resultados de viscosidade cinemática em função do tempo reacional, para a reação do óleo de linhaça com os complexos **4, 4A, 4B** e **4C** (0,6 mmol do catalisador, 80ºC).

Inicialmente, na etapa de oxidação todas as reações conduzidas em presença dos complexos modificados apresentaram desempenho superior, com destaque para **4A**. Na etapa de polimerização os sistemas apresentaram desempenho semelhante, Tabela 16.

No caso do complexo modificado com o 2,2'-bipiridil (**4C**) também observa-se formação de pequena quantidade de precipitado durante a reação, o que não parece ter afetado muito o desempenho reacional.

Tabela 16: 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 pra os experimentos envolvendo os complexos **4, 4A, 4B e 4C.**

Complexo	k_{oxi} x 10^2 da Etapa de Oxidação (h^{-1})	k_{pol} x 10^2 da Etapa de Polimerização (h^{-1})
4	10,18±0,3	13,31±0,1
4A	17,83±1,2	13,35±0,2
4B	13,01±0,5	12,82±0,2
4C	14,22±0,4	13,55±0,4

5.2.2.3. Comparativo das reações de polimerização oxidativa na presença dos complexos 3, 3A, 3B, 3C, 4, 4A, 4B e 4C.

No gráfico da Figura 31 e na Tabela 17, estão comparados todos os sistemas de cobalto e manganês contendo o ligante acetilacetonato e modificados.

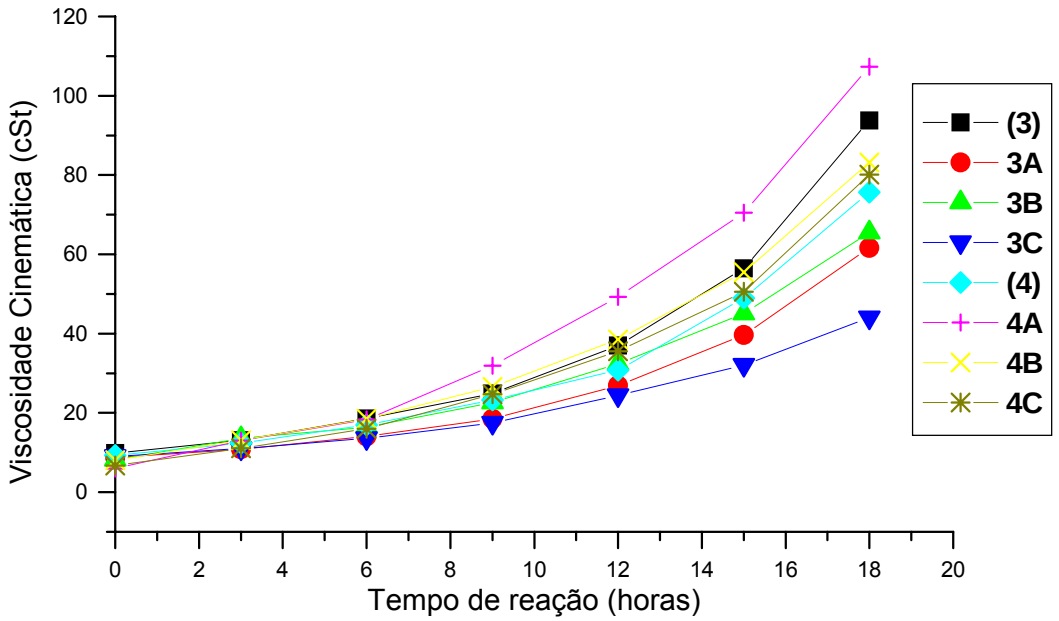


Figura 31: Resultados de viscosidade cinemática em função do tempo reacional, para a reação do óleo de linhaça com os complexos **3, 3A, 3B, 3C, 4, 4A, 4B** e **4C** (0,6 mmol do catalisador, 80ºC).

Tabela 17: 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, 3C, 4, 4A, 4B e 4C.**

Complexo	k_{oxi} x 10^2 da Etapa de Oxidação (h^{-1})	k_{pol} x 10^2 da Etapa de Polimerização (h^{-1})
3	10,43±0,2	15,51±0,3
3A	8,35±0,2	13,80±0,2
3B	10,81±0,9	11,75±0,2
3C	7,28±0,2	9,81±0,2
4	10,18±0,3	13,31±0,1
4A	17,83±1,2	13,35±0,2
4B	13,01±0,5	12,82±0,2
4C	14,22±0,4	13,55±0,4

Na etapa de oxidação ressalta-se o desempenho dos sistemas **4A, 4C** e **4B**. Para a etapa de polimerização destaca-se **3**, seguido por **3A, 4, 4C** e **4A** com constantes aparentes de velocidade exibindo as mesmas ordens de grandeza, Tabela 17.

5.2.2.4. Comparativo das reações de polimerização oxidativa na presença de todos os complexos estudados

Como um dos objetivos desse estudo era o de verificar em presença de qual complexo metálico tinha-se um melhor desempenho da reação de polimerização oxidativa, principalmente no sentido de uma perspectiva de substituição dos complexos de cobalto pelos de manganês, na Tabela 18 estão apresentadas todas as constantes aparentes de velocidade para os sistemas de cobalto e manganês testados.

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 **1, 1A, 1B, 1C,2, 2A, 2B,2C, 3, 3A, 3B, 3C, 4, 4A, 4B e 4C.**

Complexo	k_{oxi} x 10^2 da Etapa de Oxidação (h^{-1})	k_{pol} x 10^2 da Etapa de Polimerização (h^{-1})
1	9,61±0,5	12,77±0,5
1A	7,68±0,1	14,11±0,3
1B	8,61±0,1	15,82±0,1
1C	7,52±0,1	11,39±0,3
2	9,42±0,3	11,06±0,1
2A	9,91±0,1	16,90±0,4
2B	8,96±0,3	10,89±0,3
2C	9,84±0,1	17,22±0,1
3	10,43±0,2	13,51±0,3
3A	8,35±0,2	13,80±0,2
3B	10,81±0,9	11,75±0,2
3C	7,28±0,2	9,81±0,2
4	10,18±0,3	13,31±0,1
4A	17,83±1,2	13,35±0,2
4B	13,01±0,5	12,82±0,2
4C	14,22±0,4	13,55±0,4

A análise comparativa das contantes aparentes de velocidade da reação do óleo de linhaça conduzida com todos os sistemas estudados permite estabelecer uma ordem de reatividade catalítica, como apresentado abaixo. Por uma questão de clareza, os sistemas envolvendo manganês estão destacados em itálico e sublinhados.

Etapa de Oxidação

4A **>** ***4C*** **>** ***4B*** **> 3B > 3 >** ***4*** **>** ***2A*** **>** ***2C*** **> 1 >** ***2*** **>** ***2B*** **> 1B >3A >1A > 1C > 3C**

Etapa de Polimerização

2C **>** ***2A*** **> 1B > 1A > 3A >** ***4C*** **> 3 >** ***4A*** **>** ***4*** **>** ***4B*** **> 1 > 3B > 1C >** ***2*** **> 2B > 3C**

De uma maneira geral pode-se afirmar que a estratégia de adição de ligantes nitrogenados a esse tipo de sistema catalítico é uma opção acertada e várias razões podem ser apontadas para o possível papel desempenhado pela adição desses ligantes:

a) O incremento da solubilidade dos complexos comumente empregados, garantindo a possibilidade de estocagem da tinta.
b) 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 no capitulo de revisão bibliográfica.

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. Alguns autores apontam para a possibilidade, 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 [37]. Outros autores apontam para a possibilidade de que complexos de acetilacetonato de manganês (II) ou (III), modificados com 2,2'-bipiridil, tenham um efeito sobre a etapa de oxidação, mais especificamente na abstração de hidrogênio para a formação de radicais livres [5]. Esses autores apontam que a eficiência superior observada para o acetilacetonato de manganês (III), modificado ou não, está relacionada: (c) a sua atividade na iniciação e na etapa de decomposição de peróxidos enquanto àqueles de manganês (II) seriam ativos somente na etapa de decomposição de hidroperóxidos, (d) a maior eficiência com que esses complexos conduziriam as reações mostradas no Esquema 8 (metal-hidroperóxido), estabilizando as espécies com os dois estados de oxidação necessários (II/III), segundo o mecanismo de de Haber-Weiis [41].

A partir de nossos resultados é possível destacar os seguintes pontos, considerando o sistema reacional empregado nesse estudo:

(i) em muitos casos os sistemas catalíticos, a base de manganês, que sofreram modificação, apresentaram maior eficiência que àqueles de cobalto. É importante

relembrar que na secção **5.3.2** ficou demonstrado que, para sistemas não modificados, os compostos a base de cobalto exibiam uma maior atividade.

(ii) os ligantes **A** e **C** foram os mais promissores, seguidos de **B** (estruturas na Figura 6, página 33). Uma possível explanação para tal observação está baseada no fato de que, apesar dos complexos diimina conferirem uma maior solubilidade desse sistema no meio reacional, a presença de grupamentos piridínicos parecem favorecer as etapas chaves da reação de polimerização oxidativa. Em algumas reações observou-se a precipitação do complexo contendo o ligante **C** durante o período de reação. O ligante **A** seria a opção que ofereceria o ganho de solubilidade associado à presença de funcionalidade piridínica na molécula, garantindo o bom desempenho reacional.

5.2.3. Consumo das Ligações Duplas por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (^{1}H RMN).

As insaturações presentes nos óleos vegetais, são predominantemente na forma *cis*. Durante o processo de polimerização oxidativa tais insaturações são consumidas por: (i) isomerização para a forma *trans*; (ii) conjugação na forma *trans*, *trans* ou *cis*, *trans*; (iii) ataque de radicais livres às ligações duplas resultando na reticulação das cadeias envolvidas[4,18].

A técnica mais indicada para acompanhamento da formação ou consumo, dessas insaturações citadas acima, é a espectrocopia na região do infravermelho médio, pois permite a distinção entre os diferentes grupamentos envolvidos. A banda de absorção que traduz a presença das ligações insaturadas *cis* ocorre, em torno de 3011 cm^{-1} e se deve à vibração de estiramento da ligação C-H de C=C-H *cis* (ν (C=**C-H** *cis*)). A presença das ligações insaturadas conjugadas *trans, trans* 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* (δ (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* (δ (C=**C-H** *trans*)) [75,76,77].

Em nosso estudo, devido à indisponibilidade de equipamento FTIR para a realização desse acompanhamento, optou-se por analisar a possibilidade de avaliação da evolução desses grupamentos por ^{1}H RMN.

Foram obtidos espectros de ^{1}H RMN para as alíquotas de apenas duas reações: aquelas envolvendo os complexos **1A** [2-(acetil-2,6-diisopropilfenilimina)-piridina (**A**) ao 2-etil hexanoato de Co (II) (**1**)] e **2A** [2-(acetil-2,6-diisopropilfenilimina)-piridina (**A**) ao 2-etil hexanoato de Mn (II) (**2**)].

Nos gráficos da Figura 32 estão apresentados os espectros de RMN de duas alíquotas (tempo zero e após 18 horas) obtidas para a reação conduzida na presença de **2**. O multiplete situado entre 5,1 e 5,5 ppm corresponde ao sinal de CH_2 alílico e sua diminuição é um indicativo de consumo de duplas ligações. Os grupamentos alquila do éster não são consumidos e podem ser avaliados, desde que todo o material formado seja solúvel em clorofórmio deuterado ($CDCl_3$). Baseado nisso, o sinal OCH_2 que aparece entre 4,0 e 4,4 ppm foi usado como o padrão interno.

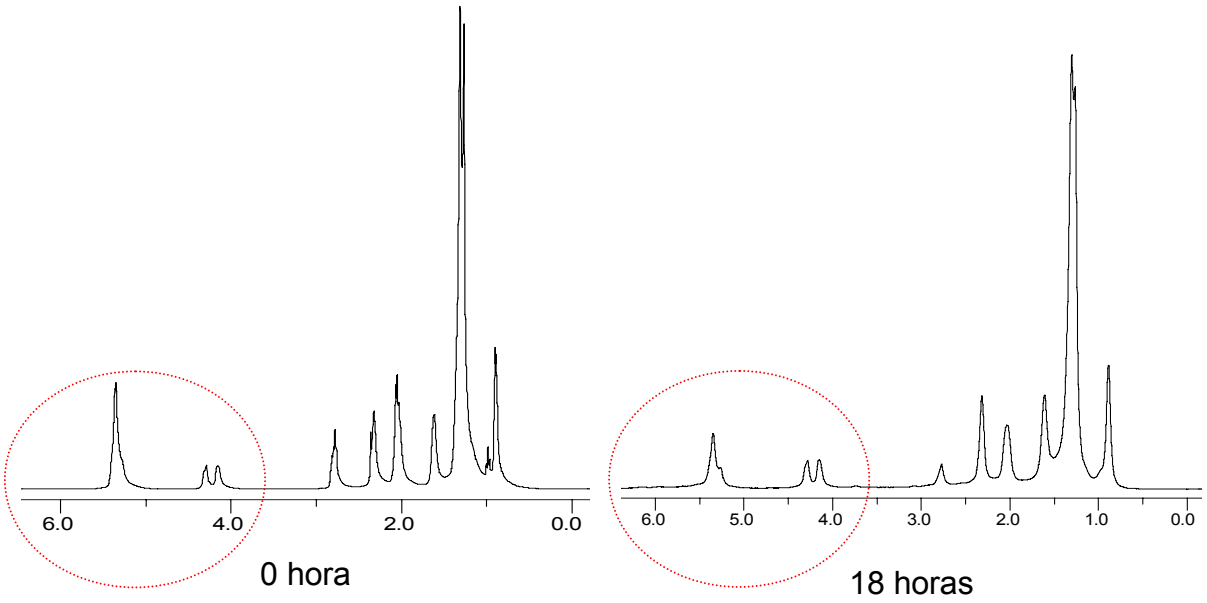


Figura 32: Espectro de ^{1}H RMN para a reação de óleo de linhaça em presença do complexo **2**.

Na Figura 33 é possível verificar o consumo das ligações duplas (relação entre a integração do sinal de CH_2 alílico e a integração do sinal do OCH_2) ao longo do tempo reacional, para as reações conduzidas em presença de **1A** e **2A**.

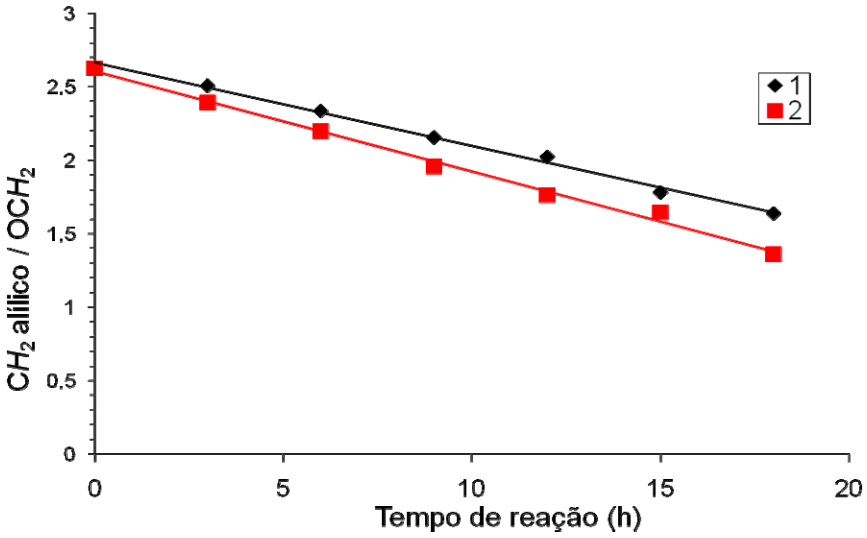


Figura 33: Consumo das insaturações (razão das integrações dos sinais CH_2 alílico/OCH_2), em função do tempo reacional, calculado a partir dos espectros de ^{1}H RMN para as reações de polimerização oxidativa de óleo de linhaça em presença de **1A** e **2A**.

A análise dos resultados nos permite demonstrar que, para a reação de polimerização oxidativa realizada em presença de **2A**, o consumo das insaturações foi mais acentuado que no caso de **1A**.

Esses resultados estão de acordo com os resultados obtidos na determinação da viscosidade cinemática em função do tempo reacional, pois a observação das constantes aparentes de velocidade, para esses dois sistemas catalíticos, evidenciou que **2A** (k_{oxi} x 10^2 = 9,91±0,1 e K_{pol} x 10^2 = 16,90±0,4) foi mais efetivo que **1A** (k_{oxi} x 10^2 = 7,68±0,1 e K_{pol} x 10^2 = 14,11±0,3), tanto na etapa de oxidação quanto na de polimerização.

Com base nisso é possível afirmar que a técnica de ^{1}H RMN pode ser empregada como parâmetro de acompanhamento da reação de polimerização oxidativa.

6. CONCLUSÕES

Uma nova família de complexos a base de cobalto e manganês 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 e manganês modificados foi determinada com sucesso, empregando a metodologia descrita.

- ✓ em muitos casos os sistemas catalíticos, a base de manganês modificado, apresentaram maior eficiência que aqueles de cobalto, na reação de polimerização oxidativa.

- ✓ os ligantes **A** e **C** foram os mais promissores, seguidos de **B,** e uma possível explanação para tal observação está baseada no fato de que apesar dos complexos contendo o grupamento diimina conferirem uma maior solubilidade desse sistema no meio reacional, a presença de grupamentos piridínicos, na estrutura do complexo, parecem favorecer as etapas chaves da reação de polimerização oxidativa. Cabe salientar que em algumas reações observou-se a precipitação do complexo contendo o ligante **C,** durante o período de reação. O ligante **A** seria a opção que ofereceria o ganho de solubilidade associado à presença de funcionalidade piridínica na molécula, garantindo o bom desempenho reacional.

7. PERSPECTIVAS

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

- redação de patente e/ou artigos científicos

- conclusão estudos de caracterização por espectroscopia no infravermelho e difração de raios X dos complexos empregados até o momento.

- modificação dos ligantes nitrogenados (substituintes) e sua avaliação em reações de polimerização oxidativa: modificação nos ligantes aqui estudados e utilização de outros ligantes.

- utilização de óleo vegetal contendo ligações duplas conjugadas como modelo (exemplo: óleo de tungue) e avaliação do comportamento do sistema.

- caracterização reacional por espectrofotometria na região do infravermelho médio, permitindo o acompanhamento mais detalhado da evolução dos grupamentos funcionais insaturados presentes no substrato, tanto no que se refere às insaturações quanto aos hidroperóxidos.

- realização de ensaios industriais de secagem, que permitirão uma avaliação aplicada dos sistemas estudados.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 - ABIQUIM - Associação Brasileira da Indústria Química, Relatório do SDI Sistema Dinâmico de Informações Estatísticas, São Paulo, 2006.

2 - Morrison, R.; Boyd, R.; Química Orgânica, 13ª ed., Lisboa, 1996.

3 - Fazenda, J. M. R. – "Tintas e Vernizes. Ciência e Tecnologia", Abrafati, São Paulo, 2ª ed. 1995. Vol. 1.

4 - Mallégol, J. Lemaire J.; Gardette, *J.; Prog. Org. Coat.* **2000**, 39, 107.

5 - Warzeska, S. T.; Zonneveld, M.; Gorkum, R.V.; Muizebelt, W. J.; Bouwman, E.; Reedijk, J.; *Prog. Org. Coat.* **2002**, 44, 243.

6 - Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M.P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R.; *Quim. Nova*, **2007**, 30, 667.

7 - Ryer, D.; *Paint Coating Ind*. **1998**, 76.

8 - Boletins Técnicos Atochem (345 e 346) e Miracema-Nuodex (08/99).

9 - Solomons, O. H.; *The Chemistry of Organic Film Formers* Krieger, 2ª ed., New York, 1982.

10 - Güner, F. S. F.; Yağcı, Y.; Erciyes, A. T.; *Prog. Polym. Sci.* **2006**, 31, 633.

11 - Brady, R. F.; *J. Protect. Coat. Lin*. **1987**, 4, 42

12 - Swern, O.; *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 1; 4th ed., New York, 1979.

13 - Hare, C. H.; *J. Protect. Coat. Lin*. **1989**, 6, 55.

14 - Oyman, Z. O.; Ming, W.; Linde, R.; Gorkum, R.; Bouwman, E.; *Polymer*, **2005**, 46, 1731.

15 - Sheldon, R. A.; Kochi, J. K.; *Metal – Catalized Oxidations of Organic Compounds,* 1st ed, New York, 1981.

16 - Catálogo da Borschers AG; *Paint Additives: Paint Driers, Düsseldorf*, 1986.

17 - Sheldon, R. A.; Kochi, J. K.; *Adv. Catal*., **1976**, 50, 272.

18 - Gorkum R. v.; Bouwman, E.; *Coord. Chem. Rev.,* **2005**, 249, 1709.

19 - Frankel, E. N; *Prog. Lipid. Res*., **1980**, 19, 1.

20 - Hancok, R. A.; Leeves, N. J.; Nicks, P. F.; *Prog. Org. Coat*., **1989**, 17, 321.

21 - Mallégol, J.; Gonon, L.; Commereuc, S.; Verney, V.; *Prog. Org. Coat*., **2001**, 41, 171.

22 - Patankar N. A., *Langmuir*, **2004**, 20 (19), 8209.

23 - Erbil Y.H.; Demirel, A. L.; Avci, Y.; Mert, O.; *Science*, **2003**, 299 (5611), 1377.

24 - Catálogo da Akzo Chemie; Secantes, Brasil, 1985.

25 - Narkhede, S.; Narkhede, N. K.; *Paintindia,* **1992**, 13.

26 - Skalsky, J.; *Prog. Org. Coat.,* **1976**, 4, 137 - 160.

27 - Buono, F. J.; Feldman, M. L.; *In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology,* 8, 3th ed.; New York, 1981, 35.

28 - Patton, T. C.; *Alkyd Resin Technology*, 19 ed., John Wiley & Sons, New York, 1962.

29 - Brégeault, J. M.; *Catalyse Homogene par les Complexes des Métaux de Transition,* 19 ed.; Masson: Paris, 1992.

30 - Middlemiss, R. G.; Olszanski, D. J.; Am. Paint Coating J. **1993**, 78, 35.

31 - Paul S.; *Em Comprehensive Polymer Science: The Syntheses, Characterization,Reactions & Applications of Polymers*; Allen G., ed.; Oxford, 1989.

32 - Bieleman, J. H.; *Pitture e Vernice* **1989**, 9, 8.

33 - Turner, J. H. W.; Lakin, W. K. H.; J. Gil. Gol. *Chem. Assoc*. **1979**, 62, 419

34 - Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Langford, C. H.; *Inorganic Chemistry*, 2 nd ed, Oxford, 1994.

35 - Bucher, J. R.; Hailey, J. R.; Roycroft, J. R.; Haseman, J.K.; Sills, R.C.; Grumbein,S.L.; Mellick, P.W.; Chou, B.J.; *Toxicol. Sci*., **1999**, 49, 56.

36 - Micciché, F.; Haveren, J.; Oostveen, E.; Ming, W.; Lindeet, R.; *Appl. Catal., A,* **2006**, 297, 174.

37 - Erich, S.J.F.;Laven, J.; Pel, L.; Huinink, H.P.; Kopinga, K.; *Prog. Org. Coat*., **2006**, 55, 105.

38 - Gorkum, R. V.; Bouwman, E.; *Coord. Chem. Rev*., **2005**, 249, 1709.

39 - Bieleman, J.H.; *Pol. Paint Colour J.*, **1998**, 188, 28.

40 - Lison, D.; De Boeck, M.; Verougstraete, V.; Kirsch-Volders, M.; *Occup. Environ. Med*., **2001**, 58, 619.

41 - Gorkum, R. V.; Buda, F.; Kooijman, H.; L. Spek, A. L.; Bouwman, E.; Reedijk, J.; *Eur. J. Inorg. Chem*., **2005**, 2255.

42 - Meneghetti, S. M. P.; D. These, Université Louis Pasteur – Strasbourg, France, 2000.

43 - Coventry D. N.; Batsanov, A. S.; Goeta, A. E.; Howard, J. A. K.; Marder, T. B.; *Polyhedron*, **2004**, 23, 2789.

44 - Perrin, D. D; Armarengo, W. L. F.; *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd ed, New York, 1988.

45 - Lozano-Camargo, M. L.; Rojas-Hernández, A.; Gómez-Hernández, M.; Pacheco-Hernández, M. L.; Galicia, L.; Ramírez-Silva, M. T.; *Talanta*, **2007**, 72, 1458.

46 - Castro, G. T.; Blanco, S.E.; *Spectrochim Acta, Part A.,* **2004**, 60, 2235.

47 - Yoe, J. H.; Jones, A. L.; *Ind. Eng. Chem. Anal*. **1944**, Ed. 16, 111.

48 - Enraf-Nonius Collet; Nonius BV: Delft, The Netherlands, 1997.

49 - Otwinowski, Z.; Minor,in, W.; Carter, R. M.; Sweet (Eds.), *HKL Denzo and Scalepack*, vol. 276, New York, 1997.

50 - Sheldrick, G. M.; SHELXS-97 and SHELXL-97. *Program for Crystal Structure Resolution and Program for Crystal Structures Analysis*; University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.

51 - Farrugia, L. J.; *J. Appl. Cryst.,* **1997***,* 30, 565.

52 - Farrugia, L. J.; WinGX. A*n Integrate System of Windows Programs for the Solution, Refinement and Analysis of Single Crystal X-ray Diffraction Data*, University of Glasgow, 1997.

53 - Love, D. J.; *J. Oil. Col. Chem. Assoc*., **1977**, 60, 214.

54 - Erhan, S.Z.; Bagby, M. O.; *J. Am.Oil Chem. Soc*., **1994**, 71, 1223.

55 - Hartshorn, J. H.; *Appl. Spectroscopy,* **1979**, 33, 111.

56 - Indictor, N.; Salotto, A. W.; Baer, N. S.; *J. of Paint 'Technology* , **1975**, 47, 36.

57 - Liu, Z.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Elisabeth Bouwman, E.; *Prog. Org. Coat*., **2007**, 60, 343.

58 - Silverstain, R. M.; Bassler, G. C.; Morril, T. C., *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos,* 3ª. Ed., Rio de Janeiro, 1987.

59 - Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. E.; *Introdution to Spectroscopy*, 3th ed. United States, 2001.

60 - Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th ed. United States, 1988.

61 - Huheey J.E.; keiter E. A.; Keiter, R. L.; *Inorganic Chemistry: Principles of Strutura and Reativity*, 4th ed. New York, 1993.

62 - Meneghetti, S. P., Lutz, P. J., Kress, *J. Organomet*., **1999**, 18, 2734.

63 - Meneghetti, S. P. Lutz, P. J., Kress, J; Fischer, J.; *Polyhedron*, **2001**, 20, 705

64 - Meneghetti, S. M. P.; Souza, R. F.; Monteiro, A. L.; Souza, M. O.; *Prog. Org. Coat.*, **1998**, 33, 219.

65 - Muizebelt, W. J.; Hubert, J. C.; Venderbosch, R. A. M.; *Prog. Org. Coat*., **1994**, 24, 263.

66 - Muizebelt, W. H.; Balik, C. M.; *J. Coat. Technol*., **1994**, 66, 39.

67 - Delahaye, N.; Saiter, J. M.; Liziard, M.; Podgorski, L.; *J. Coat. Technol*., **1995**, 67, 67.

68 - Brimberg, U. I.; *J. Am. Oil. Chem. Soc*., **1993**, 70, 249.

69 - Wu, J.-Z.; Bouwman, E.; Reedijk, J.; *Prog. Org. Coat*., **2004**, 49, 103.

70 - Bielemam, J.H.; *Additives for Coatings*, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.

71 - Hein, R. W.; *J. Coat. Technol*., **1998**, 70, 19.

72 - Bieleman, J. H.; *Macromol. Symp*., **2002**, 187, 811.

73 - Kim, H. T.; Joe, D. J.; Lee, B. Y.; Shin, D. M.; Chung, Y. K.; *Polyhedron*, **2004**, 23, 1587.

74 - Gonsalvi, L.; Gaunt, J.A.; Adams, H.; Castro, A.; Sunley, G. J.; Haynes, A.; *Organometallics,* **2003,** *22,* 1047.

75 - Sócrates, G.; *Infrared Characteristic Group Frequencies;* Jonh Wiley & Sons Ltd.; New York, 1980.

76 - Dolphin, O.; Wick, A.; *Tabulation of Infrared Spectral Data;* Jonh Wiley & Sons Ltd.; New York, 1977, 27.

77 - Hummel, O. O.; Scholl, F.; *Atlas of Polymer and Plastics Analysis;* 2ª ed, Verlag Chemie; Florida, 1884.

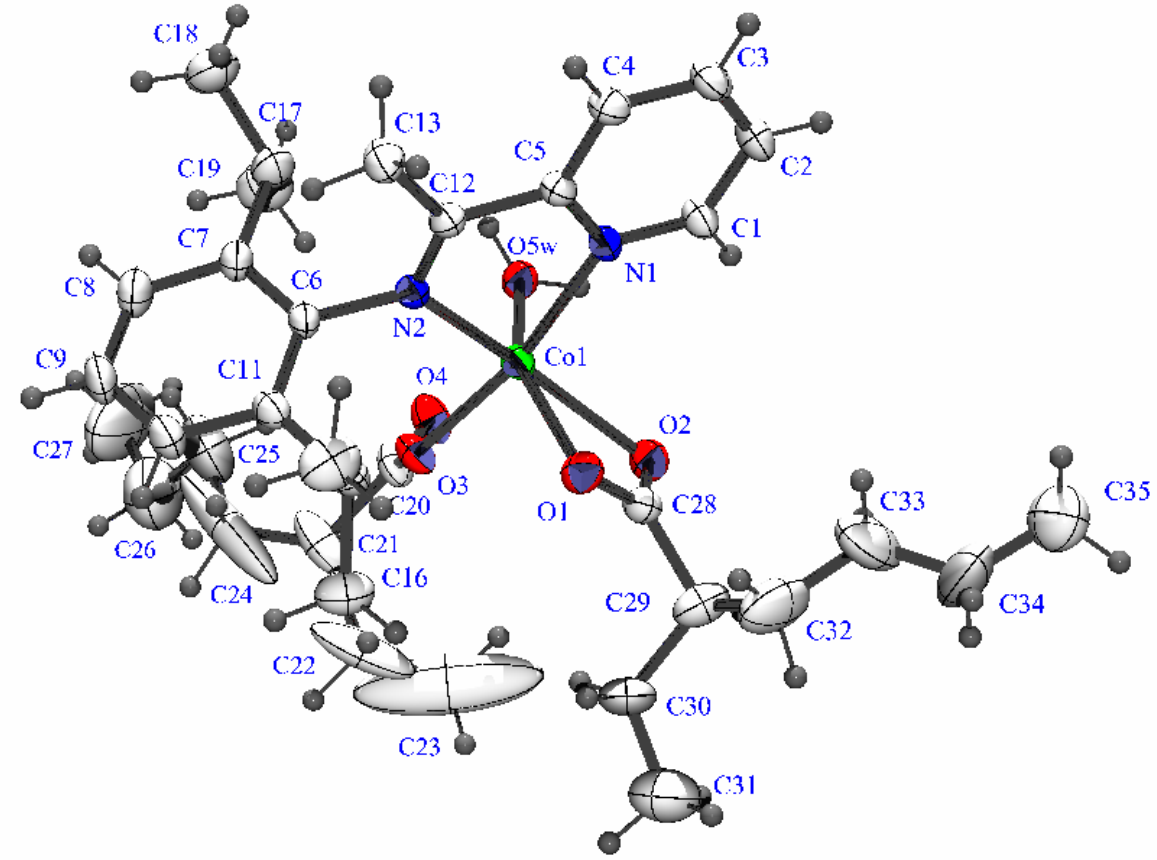
78 - http://office.microsoft.com/pt-pt/excel/default.aspx

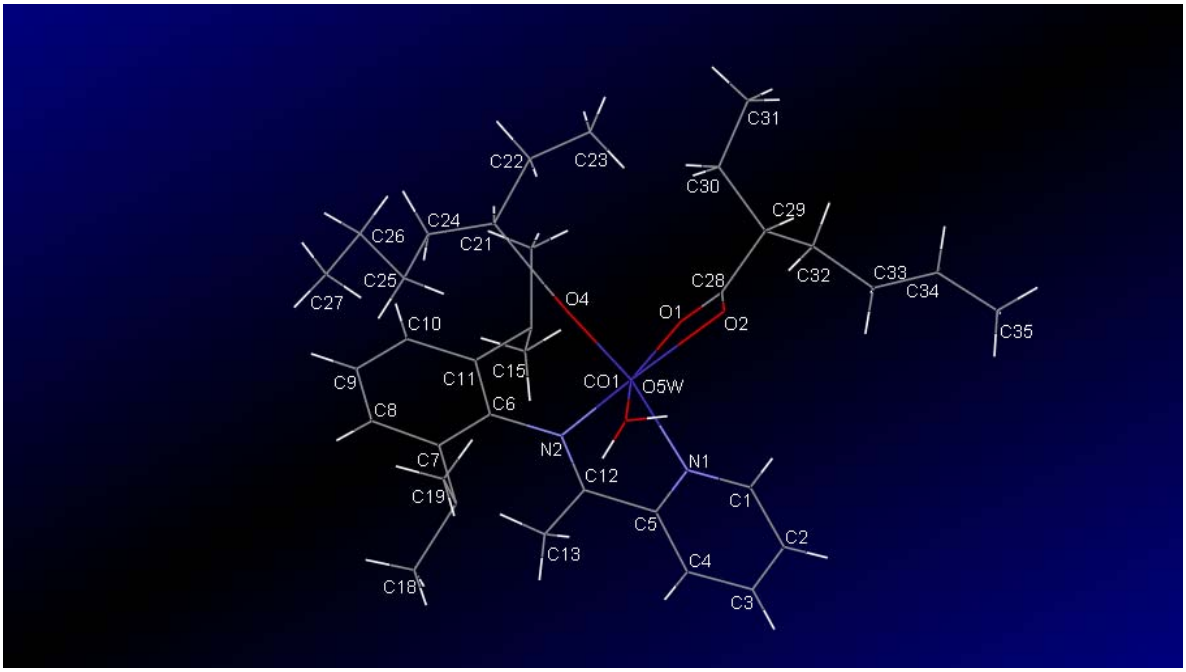
79 - Montgomery, D. C.; *Desing and Analysis of Experiments*, 3st ed., John Wiley & Sons, New York, 1991.

ANEXO 1

Dados Cristalográficos Obtidos para o Complexo 1A

REPRESENTAÇÃO ORTEP3 DA MOLÉCULA COM OS ÁTOMOS IDENTIFICADOS





Crystal data

$C_{35}H_{54}CoN_2O_5$	V = 1835.96 (15) Å^3
M_r = 641.76	Z = 2
Triclinic, $P\bar{1}$	D_x = 1.161 Mg m^{-3}
a = 10.6660 (4) Å	Mo $K\alpha$
b = 10.8770 (6) Å	μ = 0.51 mm^{-1}
c = 17.1760 (8) Å	T = 293 (2) K
α = 100.390 (2)°	Prism, colorless
β = 104.009 (3)°	0.13 × 0.12 × 0.05 mm
γ = 101.834 (3)°	

Data collection

KappaCCD diffractometer	8356 independent reflections
CCD rotation images,thick slices scans	4557 reflections with $I > 2\sigma(I)$
Absorption correction: none	R_{int} = 0.063
20389 measured reflections	θ_{max} = 27.6°

Refinement

Refinement on F^2	$(\Delta/\sigma)_{max}$ = 0.002
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$ = 0.091	$\Delta\rho_{max}$ = 0.43 e Å^{-3}
$wR(F^2)$ = 0.238	$\Delta\rho_{min}$ = −0.33 e Å^{-3}
S = 1.05	Extinction correction: none
8356 reflections	Absolute structure: ?
388 parameters	Flack parameter: ?
H atoms treated by a mixture of independent and constrained refinement	Rogers parameter: ?

$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0835P)^2 + 2.1622P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

Selected geometric parameters (Å, °)

C6—C11	1.393 (7)	C33—C32	1.467 (15)
C6—C7	1.395 (7)	O5W—Co1	2.066 (3)
C6—N2	1.449 (6)	O4—C20	1.228 (7)
C12—N2	1.277 (6)	C20—O3	1.274 (7)
C12—C13	1.495 (7)	C20—C21	1.525 (9)
C12—C5	1.496 (6)	C22—C23	1.34 (5)
C11—C10	1.386 (7)	C22—C21	1.71 (2)
C11—C14	1.523 (8)	C21—C24	1.33 (3)
C7—C8	1.392 (8)	C25—C26	1.47 (3)
C7—C17	1.530 (8)	C25—C24	1.57 (4)
C28—O1	1.247 (6)	C35—C34	1.413 (16)
C28—O2	1.251 (6)	C26—C27	1.54 (3)
C28—C29	1.528 (8)	Co1—O3	2.016 (3)
C10—C9	1.355 (9)	Co1—N2	2.124 (4)
C9—C8	1.366 (9)	Co1—N1	2.129 (4)
C14—C16	1.524 (8)	Co1—O1	2.156 (4)
C14—C15	1.529 (8)	Co1—O2	2.268 (4)
C17—C19	1.521 (10)	N1—C1	1.330 (6)

C17—C18	1.539 (9)	N1—C5	1.336 (6)
C29—C32	1.402 (12)	C5—C4	1.389 (6)
C29—C30	1.542 (11)	C4—C3	1.384 (7)
C30—C31	1.401 (13)	C1—C2	1.383 (7)
C33—C34	1.308 (15)	C3—C2	1.365 (8)

C11—C6—C7	121.9 (5)	C19—C17—C7	109.9 (6)
C11—C6—N2	119.1 (5)	C19—C17—C18	109.9 (6)
C7—C6—N2	118.8 (5)	C7—C17—C18	112.1 (6)
N2—C12—C13	125.6 (4)	C32—C29—C28	115.4 (7)
N2—C12—C5	115.7 (4)	C32—C29—C30	115.9 (10)
C13—C12—C5	118.6 (4)	C28—C29—C30	110.2 (7)
C10—C11—C6	117.8 (6)	C31—C30—C29	120.3 (10)
C10—C11—C14	120.9 (5)	C34—C33—C32	125.2 (13)
C6—C11—C14	121.3 (4)	C29—C32—C33	116.6 (12)
C8—C7—C6	117.2 (6)	O4—C20—O3	125.9 (5)
C8—C7—C17	121.3 (6)	O4—C20—C21	119.0 (6)
C6—C7—C17	121.5 (5)	O3—C20—C21	115.1 (7)
O1—C28—O2	119.7 (5)	C23—C22—C21	117.4 (17)
O1—C28—C29	119.5 (5)	C24—C21—C20	119.1 (13)
O2—C28—C29	120.6 (5)	C24—C21—C22	111.8 (19)
C9—C10—C11	121.2 (6)	C20—C21—C22	107.4 (9)
C10—C9—C8	120.6 (6)	C26—C25—C24	108.0 (19)
C9—C8—C7	121.2 (6)	C21—C24—C25	100.5 (15)
C11—C14—C16	113.4 (5)	C33—C34—C35	127.5 (13)
C11—C14—C15	110.6 (5)	C25—C26—C27	112 (2)
C16—C14—C15	109.5 (6)		

Torsion Angle (°)

C7—C6—C11—C10	−1.2 (8)	O2—Co1—N1—C1	28.4 (4)
N2—C6—C11—C10	−177.3 (4)	O3—Co1—N1—C5	35.5 (10)
C7—C6—C11—C14	−179.5 (5)	O5W—Co1—N1—C5	114.4 (4)
N2—C6—C11—C14	4.3 (7)	N2—Co1—N1—C5	5.1 (3)
C11—C6—C7—C8	0.8 (8)	O1—Co1—N1—C5	−92.4 (3)
N2—C6—C7—C8	176.9 (5)	O2—Co1—N1—C5	−150.6 (3)
C11—C6—C7—C17	−179.1 (5)	C13—C12—N2—C6	3.4 (8)
N2—C6—C7—C17	−2.9 (7)	C5—C12—N2—C6	−173.2 (4)
C6—C11—C10—C9	0.7 (9)	C13—C12—N2—Co1	−176.6 (4)
C14—C11—C10—C9	179.0 (6)	C5—C12—N2—Co1	6.8 (6)
C11—C10—C9—C8	0.2 (10)	C11—C6—N2—C12	−100.5 (6)
C10—C9—C8—C7	−0.6 (11)	C7—C6—N2—C12	83.3 (6)
C6—C7—C8—C9	0.1 (9)	C11—C6—N2—Co1	79.5 (5)
C17—C7—C8—C9	180.0 (6)	C7—C6—N2—Co1	−96.7 (5)
C10—C11—C14—C16	50.8 (7)	O3—Co1—N2—C12	178.9 (4)
C6—C11—C14—C16	−130.9 (6)	O5W—Co1—N2—C12	−89.2 (4)
C10—C11—C14—C15	−72.6 (7)	N1—Co1—N2—C12	−6.6 (4)
C6—C11—C14—C15	105.7 (6)	O1—Co1—N2—C12	81.7 (4)
C8—C7—C17—C19	−65.7 (8)	O2—Co1—N2—C12	68.7 (5)
C6—C7—C17—C19	114.2 (6)	O3—Co1—N2—C6	−1.1 (4)
C8—C7—C17—C18	56.9 (8)	O5W—Co1—N2—C6	90.8 (4)
C6—C7—C17—C18	−123.2 (6)	N1—Co1—N2—C6	173.4 (4)
O1—C28—C29—C32	−63.7 (11)	O1—Co1—N2—C6	−98.3 (4)
O2—C28—C29—C32	119.9 (10)	O2—Co1—N2—C6	−111.4 (4)
O1—C28—C29—C30	69.9 (9)	O2—C28—O1—Co1	7.9 (5)
O2—C28—C29—C30	−106.4 (8)	C29—C28—O1—Co1	−168.5 (5)
C32—C29—C30—C31	−62.8 (17)	O3—Co1—O1—C28	86.4 (3)
C28—C29—C30—C31	163.8 (12)	O5W—Co1—O1—C28	−17.4 (5)

C28—C29—C32—C33	−71.1 (14)	N2—Co1—O1—C28	−178.0 (3)
C30—C29—C32—C33	157.9 (11)	N1—Co1—O1—C28	−102.2 (3)
C34—C33—C32—C29	−130 (2)	O2—Co1—O1—C28	−4.4 (3)
O4—C20—C21—C24	−107 (2)	O4—C20—O3—Co1	−3.1 (10)
O3—C20—C21—C24	74 (2)	C21—C20—O3—Co1	175.5 (6)
O4—C20—C21—C22	124.6 (10)	O5W—Co1—O3—C20	18.9 (5)
O3—C20—C21—C22	−54.1 (12)	N2—Co1—O3—C20	127.0 (5)
C23—C22—C21—C24	165 (2)	N1—Co1—O3—C20	97.5 (9)
C23—C22—C21—C20	−63 (2)	O1—Co1—O3—C20	−135.1 (5)
C20—C21—C24—C25	69.1 (19)	O2—Co1—O3—C20	−76.4 (5)
C22—C21—C24—C25	−164.6 (13)	C1—N1—C5—C4	−0.6 (7)
C26—C25—C24—C21	106.9 (18)	Co1—N1—C5—C4	178.5 (4)
C32—C33—C34—C35	179.7 (18)	C1—N1—C5—C12	177.5 (5)
C24—C25—C26—C27	173 (2)	Co1—N1—C5—C12	−3.4 (5)
O1—C28—O2—Co1	−7.5 (5)	N2—C12—C5—N1	−2.2 (7)
C29—C28—O2—Co1	168.8 (5)	C13—C12—C5—N1	−179.1 (5)
O3—Co1—O2—C28	−90.7 (3)	N2—C12—C5—C4	175.9 (5)
O5W—Co1—O2—C28	178.6 (3)	C13—C12—C5—C4	−1.0 (8)
N2—Co1—O2—C28	19.7 (5)	N1—C5—C4—C3	0.8 (8)
N1—Co1—O2—C28	90.4 (3)	C12—C5—C4—C3	−177.1 (5)
O1—Co1—O2—C28	4.4 (3)	C5—N1—C1—C2	−0.4 (8)
O3—Co1—N1—C1	−145.5 (8)	Co1—N1—C1—C2	−179.4 (4)
O5W—Co1—N1—C1	−66.6 (4)	C5—C4—C3—C2	−0.1 (9)
N2—Co1—N1—C1	−175.9 (5)	C4—C3—C2—C1	−0.8 (9)
O1—Co1—N1—C1	86.6 (4)	N1—C1—C2—C3	1.1 (9)

Anexo 2

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 19 e Figura 35.

Tabela 19: 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 60ºC	**Agitação 850 rpm 60ºC**	**Agitação 1050 rpm 60ºC**
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

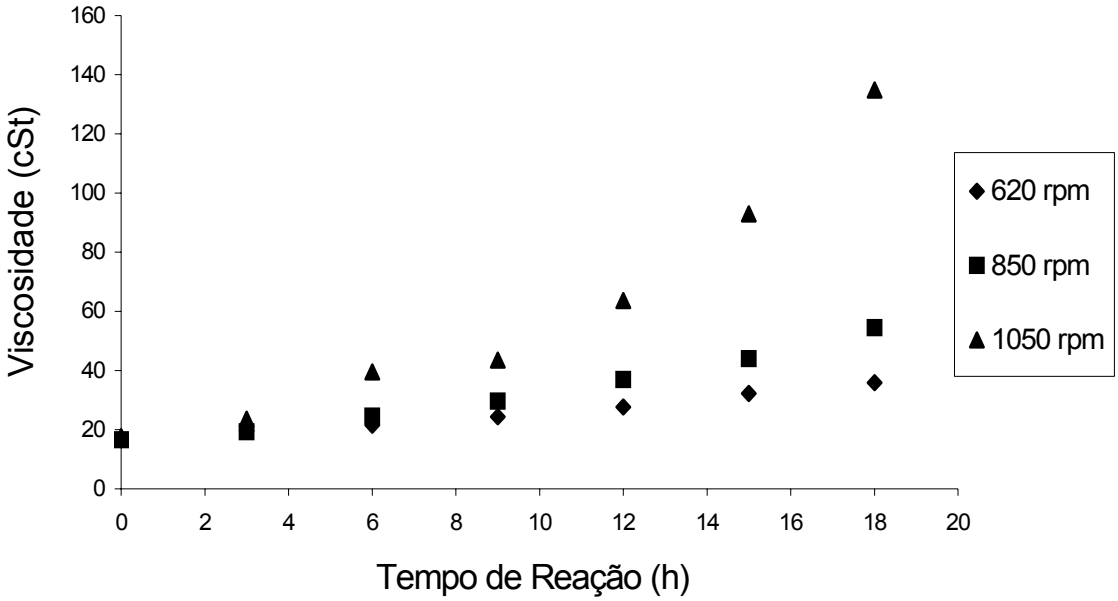
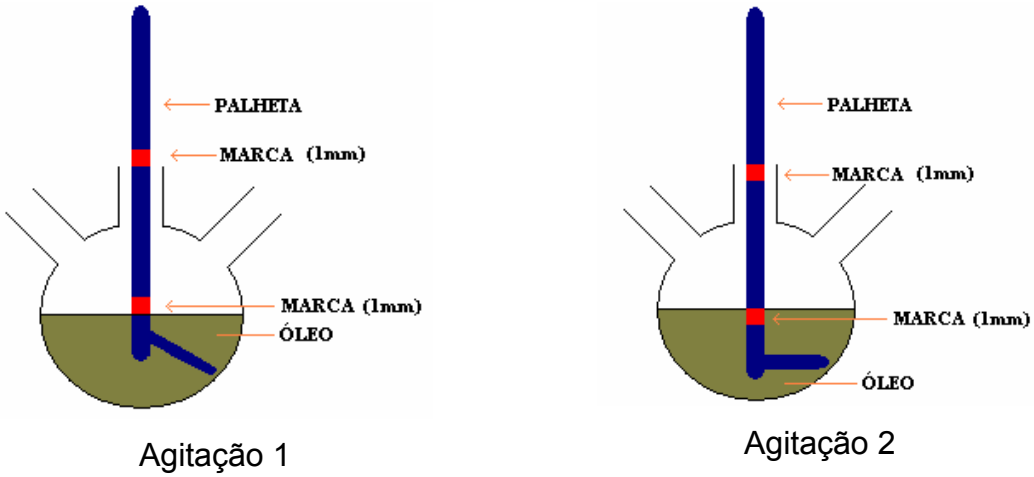


Figura 35: Resultados de viscosidade cinemática em função do tempo reacional, para as diversas condições reacionais, na reação do óleo de linhaça com 2-etil hexanoato de Co.

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 36 e 37, a tabela 20 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 nops 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.



Agitação 1 Agitação 2

Figura 36: Esquemas das diferentes alturas da haste usado nas reações de Polimerização Oxidativa**.**

Tabela 20: 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 cinsequência, do processo de polimerização oxidativa.

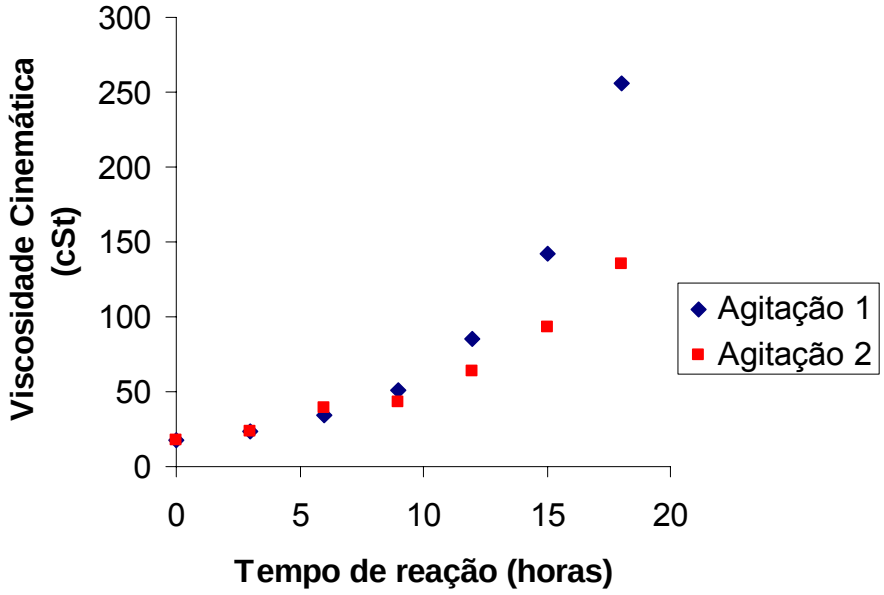


Figura 37: Resultados de viscosidade cinemática em função do tempo reacional, para a reação do óleo de linhaça com 2-etil hexanoato de Co, em diferentes agitações.

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 ºC, um fluxo de ar de 0,5 Nl/min realizadas no tempo reacional de 3 e 18 horas, com a paleta na situação 1, Figura 36.

ANEXO 3

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 logarítmo natural da viscosidade para o experimento **1**, na etapa de oxidação.

Tabela 21: Resultados obtidos pela análise estatística de regressão linear para o experimento conduzido com **1,** para a etapa de oxidação.

Estatística de regressão	
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 22: Valores de R-quadrado para os experimentos que exibiram evolução reacional nos diversos parâmetros avaliados.

	VISCOSIDADE CINEMÁTICA	
	Etapa de Oxidação	Etapa de Polimerização
1	0,984	0,990
1A	0,999	0,998
1B	0,998	0,977
1C	0,999	0,995
2	0,994	0,999
2A	0,999	0,996
2B	0,995	0,995
2C	0,962	0,999
3	0,999	0,997
3A	0,998	0,999
3B	0,966	0,999
3C	0,996	0,998
4	0,999	0,999
4A	0,978	0,998
4B	0,994	0,999
4C	0,997	0,994