

**Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química**

**Estudo de Novos Suportes para
Catalisadores de Ziegler-Natta**

Soraya Jericó de Carvalho ^m

Tese de Doutorado

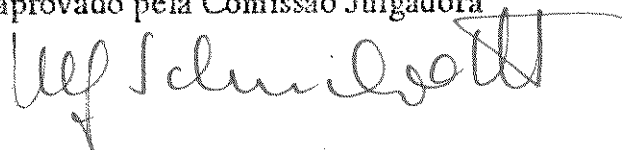
-1992-

Orientador: Prof. Dr. Ulf Schuchardt ^{Friedrich}

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

5171:22637

"Exemplar correspondente à versão final da Tese defendida por
Soraya Jericó de Carvalho e aprovado pela Comissão Julgadora"

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Ulf Schmidt". The signature is written in a cursive style with a long horizontal stroke extending to the right.

Este trabalho foi parcialmente realizado no Institut für
Technische und Makromolekulare Chemie -Hamburgo- RFA, no
período de outubro/90 a dezembro/91.

aos meus pais

Agradecimentos

- ao Ulf, pela sua orientação que contribuiu para consolidar a minha postura profissional. Em especial o agradeco por ter aceito abrir a linha de pesquisa na área de catálise de Ziegler-Natta aqui na UNICAMP, possibilitando a realização deste trabalho.

- à Inés, pelo apoio acadêmico (configurado não apenas pelas discussões e sugestões durante o desenvolvimento do trabalho, como também pelo incentivo constante) e principalmente pelo carinho e amizade.

- Herrn Prof. Kaminsky danke ich sehr für die Gelegenheit, die Polymerisationen in seinem Labor durchgeführt haben zu können.

- Den Laborkollegen des Institutes TMC danke ich für ein angenehmes Arbeitsklima. Besonders möchte ich mich bei Anne und Britta für die liebe Freundschaft bedanken.

- ao grupo da Inés pela colaboração durante o período da redação da tese e pela amizade.

- ao Programa Brasil do Stifterverband für die Deutsche Wissenschaft pelas diárias e passagens dos professores envolvidos no projeto.

- à UNICAMP, ao DAAD, à Capes e ao CNPq pelos auxílios concedidos.

"Angustia angustia de lo absoluto y de la perfección
Angustia desolada que atraviesa las órbitas perdidas
Contradictorios ritmos quiebran el corazón
Em mi cabeza cada cabello piensa otra cosa"

Vicente Huidobro

Abreviações

AIBN - azobisbutironitrila

cp - ciclopentadieno

DSC - calorimetria diferencial de varredura

DVB - divinilbenzeno

en - etileno

Et - grupo etil

GPC - cromatografia de permeação em gel

ind - indenil

L - ligante

MAO - metilaluminoxano

NR - borracha natural

NRC - borracha natural clorada

P - cadeia polimérica

PE - poli(etileno)

aPP - poli(propileno) atático

iPP - poli(propileno) isotático

PP - poli(propileno)

PPC - poli(propileno) clorado

PScp - poli(ciclopentadienilmetilestireno-2% divinilbenzeno)

PVC - poli(cloreto de vinila)

PVCC - poli(cloreto de vinila) clorado

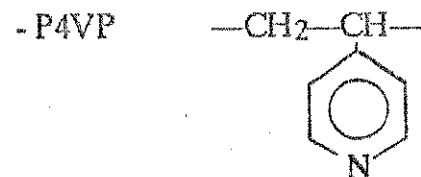
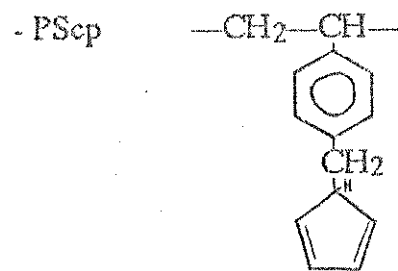
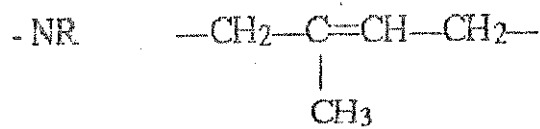
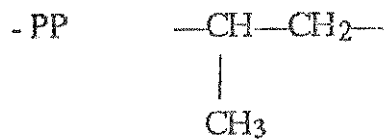
P4VP - poli(4-vinilpiridina)

R - grupo alquil

rac-[en(ind)₂]ZrCl₂ - etileno bis(1,1-indenil) zircôniodicloreto racêmico

rac-[en(indH₄)₂]ZrCl₂ - etileno bis(4,5,6,7-tetraidro-1-indenil) zircôniodicloreto racêmico

Unidades repetitivas dos polímeros



Índice

	Página
Resumo	i
Abstract	ii
Introdução	1
1 - Desenvolvimento das Técnicas de Obtenção de Poliolefinas ..	2
2 - Classificação dos Catalisadores de Ziegler-Natta	5
3 - Desenvolvimento dos Catalisadores de Ziegler-Natta	6
4 - Tipos de Suportes Utilizados	9
4.1 - Suportes Orgânicos	10
4.2 - Suportes Inorgânicos	11
5 - Mecanismo da Polimerização de Ziegler-Natta	13
Objetivo	18
Parte Experimental	19
1 - Gases e Solventes Utilizados	19
1.1 - Argônio	19
1.2 - Monômeros	19
1.2.1 - Etileno	19
1.2.2 - Propileno	20
1.3 - Solvente	20
2 - Preparação dos Suportes Orgânicos	20
2.1 - Purificação de poli(propileno) atático	20
2.2 - Purificação da borracha natural	21
2.3 - Cloração de poli(propileno) atático e borracha natural	21
2.4 - Cloração de poli(cloreto de vinila)	21
2.5 - Precipitação dos polímeros clorados	22
2.6 - Funcionalização do poli[(4-clorometil)estireno-2% divinilbenzeno]	22
2.7 - Poli(4-vinilpiridina)	22
3 - Preparação dos Suportes Inorgânicos	23
3.1 - Crisotila	23
3.2 - Óxido de titânio	23
4 - Síntese dos Catalisadores	23
4.1 - Heterogeneização nos suportes orgânicos e na crisotila	24
4.2 - Heterogeneização no poli(ciclopentadienilmetilestireno- 2% divinilbenzeno)	24

4.3 - Heterogeneização no óxido de titânio reduzido	24
5 - Reações de Polimerização	25
6 - Caracterização dos Suportes e dos Catalisadores Preparados ..	27
6.1 - Análise espectrofotométrica no infravermelho	27
6.2 - Determinação da área superficial por adsorção de N ₂	27
-BET-	
6.3 - Determinação do teor de cloro nos polímeros clorados	27
6.4 - Microscopia eletrônica de varredura	28
6.5 - Quantificação do teor de titânio nos catalisadores	29
preparados	
6.5.1 - Análise de titânio nas soluções de lavagem	29
6.5.2 - Análise de titânio nos catalisadores heteorgeneizados	29
nos suportes poliméricos e em crisotila	
6.5.3 - Análise de titânio nos catalisadores suportados no	30
óxido de titânio reduzido	
6.6 - Determinação da atividade dos catalisadores suportados	31
7 - Caracterização dos Polímeros Obtidos	31
7.1 - Determinação de massa molar por viscosimetria	31
7.2 - Determinação de polidispersidade e massa molar por	32
cromatografia de permeação em gel	
7.3 - Determinação de ponto de fusão por calorimetria	33
diferencial de varredura	
7.4 - Determinação de taticidade de poli(propileno) por	34
espectroscopia de ressonância magnética nuclear	
7.5 - Determinação de taticidade de poli(propileno) por	35
espectroscopia de infravermelho	
Resultados	36
1 - Caracterização dos Polímeros Orgânicos Funcionalizados	36
Usados como Suportes	
2 - Caracterização do TiCl ₄ Heterogeneizado nos Polímeros	38
Orgânicos Funcionalizados	
3 - Polimerização com TiCl ₄ Heterogeneizado nos Suportes	41
Orgânicos	
4 - Caracterização do TiCl ₄ Heterogeneizado nos Suportes	43
Inorgânicos	
5 - Ensaios de Polimerização com TiCl ₄ Heterogeneizados nos ..	44
Suportes Inorgânicos	

5.1 - Catalisadores suportados em crisotila	44
5.2 - Catalisadores suportados em óxido de titânio reduzido	45
6 - Reprodutibilidade de Preparação do Catalisador	47
TiCl ₄ /TiO ₂ reduzido	
7 - Atividades do TiCl ₄ /TiO ₂ reduzido em Diferentes	48
Temperaturas de Polimerização	
8 - Energia de Ativação	50
9 - Atividades de TiCl ₄ /TiO ₂ reduzido em Diferentes	51
Tempos de Polimerização	
10 - Quantidade de Monômero Gasto por Unidade de Tempo	52
na Polimerização de Etileno com TiCl ₄ /TiO ₂ reduzido	
11 - Efeito do Hidrogênio na Polimerização de Etileno	53
com TiCl ₄ /TiO ₂ reduzido	
12 - Polimerização de Propileno com TiCl ₄ /TiO ₂ reduzido	53
13 - Análise da Isotaticidade do Poli(propileno)	54
Discussão	56
1 - Funcionalização dos Polímeros Orgânicos	56
2 - Atividade do TiCl ₄ Heterogeneizado em Suportes	59
Orgânicos	
3 - Heterogeneização do TiCl ₄ nos Suportes Inorgânicos	62
3.1 - Crisotila	62
3.2 - Ativação do óxido de titânio	64
3.2.1 - Análise da quantidade de TiCl ₄ heterogeneizado no	66
óxido de titânio	
4 - Polimerização com o TiCl ₄ Heterogeneizado nos Suportes	67
Inorgânicos	
4.1 - Crisotila	67
4.2 - Óxido de titânio reduzido	68
5 - Controle de Massa Molar do Poli(etileno)	76
6 - Polimerização de Propileno	78
Conclusão	81
Perspectivas	82
Refêrencias	83
Apêndice	93

Estudo de Novos Suportes para Catalisadores de Ziegler-Natta

Autora: Soraya Jericó de Carvalho
Orientador: Prof. Dr. Ulf Schuchardt
Instituto de Química - UNICAMP - C.P. 6154
13081 Campinas - SP

Resumo

Neste trabalho o tetracloreto de titânio - $TiCl_4$ - foi heterogeneizado em suportes alternativos com o objetivo de se obter novos catalisadores de Ziegler-Natta heterogeneizados. Os suportes orgânicos utilizados foram: poli(propileno) atático -aPP, borracha natural -NR, poli(cloreto de vinila) -PVC, poli(4-vinilpiridina) -P4VP- com 2% e 25% de divinilbenzeno (DVB) e o polímero de Merrifield. O aPP, a NR e o PVC foram funcionalizados através de cloração e o polímero de Merrifield foi funcionalizado com ciclopentadieno. Os catalisadores obtidos foram testados na polimerização de olefinas. Entre os catalisadores heterogeneizados nos suportes poliméricos clorados, o que apresentou a melhor atividade frente à polimerização de etileno foi o sistema baseado em aPP clorado (20,7 kg PE/mol Ti.h.bar). O $TiCl_4$ heterogeneizado nos suportes poliméricos não-clorados apresentou baixa atividade. O melhor destes sistemas foi o de P4VP com 25% DVB (7,9 kg PE/mol Ti.h.bar). As massas molares médias viscosimétricas - \bar{M}_v - dos poli(etilenos) -PE- sintetizados variaram de 300 a 1500 kg/mol, dependendo do sistema.

Os suportes inorgânicos estudados foram a crisotila e o óxido de titânio - TiO_2 . A atividade do $TiCl_4$ heterogeneizado na crisotila desfibrilizada e termicamente desidroxilada, frente à polimerização de etileno, foi de 14,3 kg PE/mol Ti.h.bar e a \bar{M}_v do PE sintetizado foi superior a 1900 kg/mol. Um método de ativação do TiO_2 através da redução com alquilalumínio foi desenvolvido. O $TiCl_4$ heterogeneizado neste suporte foi parcialmente reduzido antes da polimerização. Este catalisador apresentou alta atividade tanto na polimerização de etileno (7600 kg PE/mol Ti.h.bar) quanto na de propileno (3000 kg PP/mol Ti.h.bar). A atividade deste sistema foi avaliada em relação ao tempo e à temperatura de polimerização. Este catalisador apresenta ainda alta estereosseletividade (isotaticidade do poli(propileno) > 93%). A \bar{M}_v do PP foi superior a 370 kg/mol e a do PE superior a 2000 kg/mol. A massa molar do polímero pôde ser controlada pela presença de hidrogênio na polimerização.

A Study of New Supports to Ziegler-Natta Catalysts

Author: Soraya Jericó de Carvalho
Adviser: Prof. Dr. Ulf Schuchardt
Instituto de Química - UNICAMP - C.P. 6154
13081 Campinas - SP

Abstract

In this work titanium tetrachloride $\text{-TiCl}_4\text{-}$ was heterogenized in novel supports with the objective of producing new Ziegler-Natta heterogeneous catalysts. The organic supports tested were: atactic poly(propylene) -aPP, natural rubber -NR, poly(vinylchloride) -PVC, poly(4-vinylpyridine) -P4VP- with 2% and 25% divinylbenzene (DVB) and the Merrifield polymer. The aPP, NR and PVC were functionalized through chlorination and the Merrifield polymer was functionalized with cyclopentadienyl. The obtained catalysts were used for olefin polymerization. The heterogenized catalysts that showed the best activity to ethylene polymerization was the chlorinated aPP system (20,7 kg PE/mol Ti.h.bar). In the non chlorinated series, the supported TiCl_4 showed lower activity. The best one being the P4VP with 25% DVB (7,9 kg PE/mol Ti.h.bar). The viscosimetric average molecular weight \overline{M}_v of the poly(ethylenes) -PE- varied from 300 to 1500 kg/mol, depending on the system.

The inorganic supports studied were chrysotile and titanium oxide -TiO_2 . TiCl_4 was heterogenized in the desfibrilized and termically dehydroxilated chrysotile. Its activity, to the ethylene polymerization, was 14,3 kg PE/mol Ti.h.bar and the \overline{M}_v of the obtained PE was up to 1900 kg/mol. A method for the activation of TiO_2 was developed through reduction with alquilaluminium. The heterogenized TiCl_4 was partially reduced before the polymerization. This catalyst showed high activity to ethylene polymerization (7600 kg PE/mol Ti.h.bar) and to propylene polymerization (3000 kg PP/mol Ti.h.bar). The activity of this system was related to time and temperature of polymerization. This catalyst has unusually high stereoselectivity (isotacticity of poly(propylene) $> 93\%$). The \overline{M}_v of poly(propylene) was up to 370 kg/mol and the of PE up to 2000 kg/mol. The \overline{M}_v of the polymer was controlable by hydrogen addition during the polymerization reaction.

Introdução

O termo polimerização surgiu há mais de 150 anos, sendo usado por Berthelot[1] para designar as mudanças observadas por Simon em 1839 ao aquecer estireno (líquido) e obter um material sólido transparente. Vários trabalhos foram realizados nos 100 anos seguintes na área de polímero/polimerização[1] mas somente quando as descobertas de Ziegler e Natta possibilitaram a síntese de polímeros estereoregulares, iniciou-se uma era revolucionária de desenvolvimento de novos sistemas de catalisadores e de processos para obtenção de poliolefinas. O Prêmio Nobel de Química de 1963, concedido para ambos os pesquisadores, assim como o grande número de patentes, pedidos de patente e publicações que aparecem na literatura[2-9], documentam o interesse científico e tecnológico no assunto e mostram que a pesquisa na área certamente não está esgotada.

A crescente preocupação com a compatibilidade entre a química e o meio ambiente é uma das molas propulsoras da pesquisa na área de polímeros, pois além das vantagens econômicas tanto para produção como para reciclagem, os polímeros apresentam uma excelente combinação de propriedades térmicas e mecânicas que permitem a diversificação na utilização dos mesmos. De fato, observa-se que os materiais poliméricos têm substituído progressiva e irreversivelmente os materiais tradicionais nos mais diferentes setores.

Grande parte dos materiais poliméricos utilizados como matéria prima pertence ao grupo de poliolefinas e, conseqüentemente, há uma expansão gradativa da sua produção, principalmente de poli(propileno) -PP- e poli(etileno) -PE-, em relação a produção de outros termoplásticos tais como o poli(cloreto de vinila) -PVC- e poli(estireno) -PS-, como pode-se observar no gráfico da fig.1.

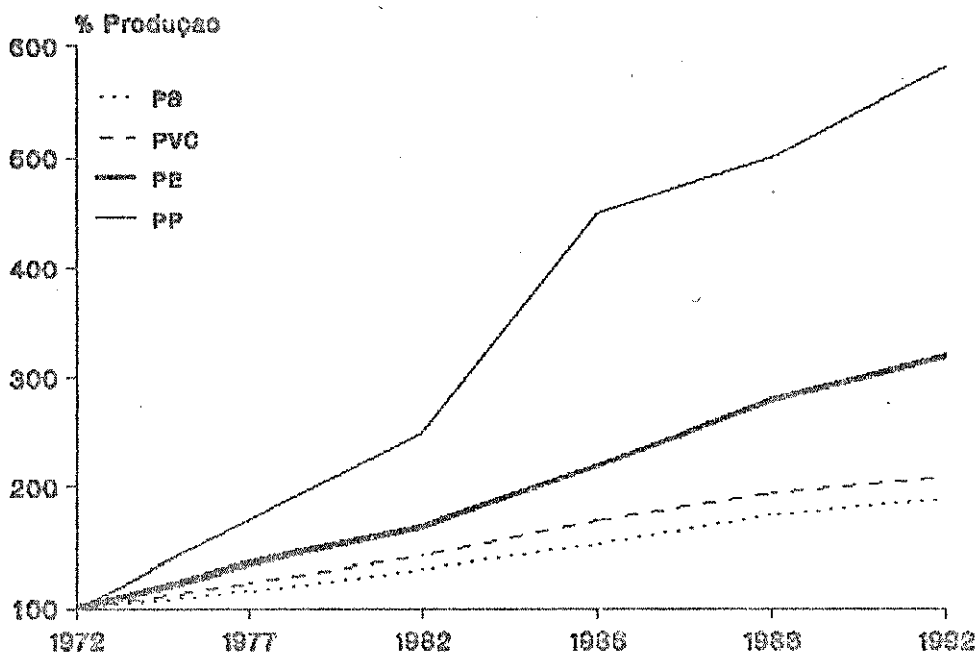


Figura 1 - Produção mundial de plásticos nos últimos vinte anos[10].

Dos vários sistemas de catalisadores de Ziegler-Natta que poderiam ser ainda explorados escolheu-se, para o desenvolvimento deste trabalho, o estudo de novos suportes para o catalisador típico de Ziegler-Natta ($TiCl_4$). Os catalisadores sintetizados foram testados frente a polimerização de etileno e propileno e os polímeros obtidos foram caracterizados.

1. Desenvolvimento das Técnicas de Obtenção de Poliolefinas

O desenvolvimento da técnica de obtenção do poli(etileno) -PE- começou em 1932[2a,11]. Swallow, da Imperial Chemical Industries (ICI), descobriu que etileno é polimerizado, via mecanismo radicalar, a alta pressão. A técnica utiliza pressão de até 3000 bar e temperatura de até 350°C. O PE assim sintetizado

é denominado poli(etileno) de baixa densidade -LDPE-. O primeiro PE obtido em escala industrial com essa técnica foi utilizado em cabos elétricos, devido suas propriedades de isolante elétrico[11].

Na mesma época Friedrich e Marvel[12] observaram que etileno na presença de alquilítio reage formando PE de baixa massa molar. Esse processo foi mais tarde desenvolvido por Ellis[13] e Handford[14].

Ziegler et al. pesquisaram no final de 1952 a influência do alquilítio na polimerização de dienos conjugados. Ao examinar mais detalhadamente a inserção de etileno na ligação carbono-alumínio[15], encontraram uma mistura de catalisadores organometálicos capaz de polimerizar etileno a baixa temperatura e pressão[16]. O PE obtido nessas condições quase normais de temperatura e pressão possui maior densidade e cristalinidade, e por consequência diferentes propriedades, que o LDPE. Este PE é conhecido como poli(etileno) de alta densidade (HDPE). A grande maioria dos catalisadores de Ziegler consiste de dois componentes, e para defini-los há diversas patentes envolvendo quase todas as combinações de alquil-metais ou haletos de alquil-metais dos elementos representativos da tabela periódica com compostos contendo metais de transição do grupo 4 a 8 e alguns lantanídeos. Os grupos de metais de transição que mais se destacam são aqueles contendo Ti, V, e Cr[17]. O catalisador de Ziegler clássico é constituído de $TiCl_4$ e $AlEt_3$.

Ao contrário do que ocorre com etileno, o propileno não polimeriza facilmente pelo processo radicalar[18]. O poli(propileno) -PP- obtido com polimerização catiónica, usando catalisadores de Friedel-Crafts como $AlCl_3$ é de baixa massa molar. Quando a polimerização é realizada a baixas temperaturas, obtêm-se um polímero de alta massa molar, porém amorfo[19].

Natta, que na época das descobertas de Ziegler pesquisava a cinética de adição de etileno em compostos organoalumínio, utilizou a descoberta de Ziegler (o sistema $TiCl_4/AlEt_3$) e conseguiu polimerizar propileno obtendo um polímero com alto grau de cristalinidade[20-23]. Esse material foi denominado de poli(propileno) isotático (iPP)[24].

A estereoquímica do poli(propileno) isotático é aquela que sempre apresenta a mesma configuração do carbono terciário na cadeia polimérica. Dois outros ordenamentos estereoquímicos são possíveis: o sindiotático, com configuração alternada e o atático, com distribuição aleatória da configuração de carbono terciário.

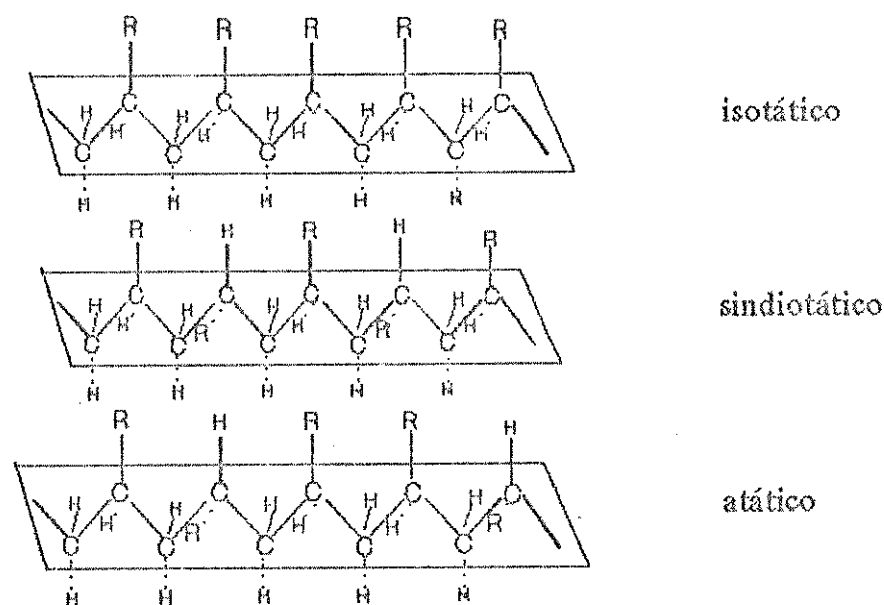


Figura 2 - Estruturas do poli(propileno). R = CH_3

Ainda em meados dos anos 50 foram descobertos outros catalisadores organometálicos para a produção de PE a baixa pressão. Zletz da Standard Oil of Indiana[25] utilizou óxido de vanádio e de molibidênio sobre alumina (Al_2O_3), enquanto Hogan

e Banks da Phillips Petroleum Co. desenvolveram um sistema composto de óxido de crômio suportado em sílica/alumina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)[26].

Há uma correlação direta entre a técnica utilizada na polimerização de etileno e as propriedades do polímero formado, como pode ser visto na TAB.I.

TABELA I - Propriedades do poli(etileno) obtido por diferentes técnicas de polimerização[17].

Processo	alta pressão	Ziegler	Phillips
densidade (g/cm)	0,91	0,95	0,97
crystalinidade (%)	65	85	95
ponto de fusão (°C)	105	125	137
tensão de ruptura (N/mm)	10-14	28-35	32-35
grupos CH_3 em 1000 átomos de C	20	1-3	1,5

As propriedades do PE citadas na TAB.I conferem ao PE boa resistência contra ácidos e solventes orgânicos, e baixa condutividade elétrica.

2. Classificação dos Catalisadores de Ziegler-Natta

A partir do trabalho pioneiro de Ziegler e da contribuição de Natta, no que se refere a polimerizações estereoespecíficas de propileno e outras α -olefinas, muitos trabalhos foram desenvolvidos na área de catalisadores de Ziegler-Natta[2-9]. Devido à grande diversificação de sistemas de catalisadores e técnicas de

polimerização, estes catalisadores passaram a ser classificados com respeito a sua solubilidade no meio da polimerização[27]:

1. Catalisadores homogêneos, nos quais os compostos de partida (compostos de metais de transição) e os produtos de sua interação com os co-catalisadores (compostos organometálicos), incluindo os centros ativos, são solúveis no meio reacional. Exemplos: bis (ciclopentadienil) titâniodicloreto com cloreto de dietilalumínio - $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$, e os ansa-metalocenos com metilaluminoxano - $\text{rac}[\text{En}(\text{IndH}_4)_2]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$.

2. Catalisadores pseudo-homogêneos, nos quais os compostos de metais de transição de partida são solúveis no meio reacional, mas os produtos de sua interação com os compostos organometálicos são insolúveis. Exemplos: tetracloreto de titânio com trietilalumínio - $\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ - ou com cloreto de dietilalumínio - $\text{TiCl}_4/(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ -.

3. Catalisadores heterogêneos, nos quais os compostos de metais de transição (suportados ou não) e os produtos de sua interação com os compostos organometálicos são insolúveis no meio reacional. Exemplos: tricloreto de titânio com trietilalumínio - $\delta\text{-TiCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ - e tetracloreto de titânio suportado em cloreto de magnésio - $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{doador-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{doador}$ -.

3 - Desenvolvimento dos Catalisadores de Ziegler-Natta

Desde o seu descobrimento, os catalisadores de Ziegler-Natta têm melhorado dia-a-dia, seja no seu desempenho (atividade), seja nas propriedades dos polímeros formados. Uma das primeiras observações importantes sobre o catalisador clássico de Ziegler ($\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$) foi a constatação que a espécie ativa para a polimerização não era o Ti(IV) e sim o Ti(III). O tricloreto de titânio (TiCl_3) é um composto sólido nas condições de polimerização.

Estudos de microscopia óptica e eletrônica sugerem que a polimerização ocorre predominantemente sobre os átomos que se encontram nos vértices e defeitos do cristal de $TiCl_3$ [28], sendo que somente 0,1-1% dos átomos de titânio apresenta-se como centros ativos. Em consequência da baixa atividade, a quantidade do catalisador utilizado é grande sendo necessário a sua remoção do polímero obtido[29] (catalisadores da primeira geração). A partir de 1966 obtiveram-se misturas de catalisadores capazes de polimerizar com alta eficiência (2a. geração), e a quantidade de catalisador presente no polímero já não influenciava nas suas propriedades[17]. A forma alternativa encontrada para aumentar ainda mais a atividade dos catalisadores, ou seja, ter o maior número possível de centros ativos para catálise, foi distribuir o catalisador sobre outros compostos, denominados suportes. Os suportes podem ser classificados ainda em dois tipos: ativos e inertes. Os suportes ativos influenciam o desempenho do catalisador; eles geralmente aumentam a atividade catalítica[30] e modificam as propriedades dos polímeros produzidos. Os suportes inertes não afetam o desempenho dos catalisadores de modo considerável, e seu uso está mais relacionado com fatores tecnológicos[27].

A TAB.II mostra resumidamente as mais importantes gerações de catalisadores Ziegler-Natta, bem como suas atividades e estereoespecificidades.

TABELA II - Principais sistemas de catalisadores de Ziegler-Natta heterogêneos simples e heterogeneizados, suas estereoespecificidades e atividades na polimerização de propileno[31].

Catalisador	Geração	iPP (%)	Atividade (kg PP/mol Ti.h.bar)
$\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ (1:3)	1	27	1,4
$\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$	1	87	1,2
$\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{AlCl}_3$	2	80	5,7
$\text{TiCl}_3/\text{LiAlH}_4/\text{NaF}$	2	90	3,4
$\text{TiCl}_3/\text{AlCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{diisoamiléter}$	2	98	25
$\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{metilmetacrilato}$	2	95	4,7
$\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_3$	3	21	184
$\text{TiCl}_4/\text{etil-p-toluato}/\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_3$	3	91	36

Como podemos observar pelos dados da TAB.II, a atividade do catalisador pode ser sensivelmente aumentada quando o catalisador se encontra ligado a um suporte (catalisadores da 3ª geração), devido ao aumento da quantidade das espécies ativas. A alta atividade conferida aos catalisadores suportados em MgCl_2 , por exemplo, é decorrente do grande número de átomos de titânio capazes de atuarem como centros ativos para polimerização[32]. Entretanto, a despeito da alta atividade, observa-se que os catalisadores suportados da 3ª geração apresentam uma baixa estereoespecificidade. Este problema foi contornado, adicionando aos sistemas suportados compostos doadores de pares de elétrons,

tipo bases de Lewis. Estas bases podem estar presentes como bases internas, adicionadas durante a síntese do catalisador, e também como bases externas, transferidas para o reator junto com o catalisador e o co-catalisador no momento da polimerização. O efeito destas bases sobre o aumento da estereoespecificidade e até mesmo da atividade, tem sido discutido por vários autores[33-39].

Paralelamente ao desenvolvimento tecnológico dos catalisadores de Ziegler-Natta suportados, cresce o interesse científico em catalisadores homogêneos, visto que estes facilitam o estudo cinético e do mecanismo da polimerização. O primeiro catalisador homogêneo descrito na literatura[40,41], Cp_2TiCl_2 , foi utilizado principalmente para polimerização de etileno. Outros catalisadores homogêneos contendo titânio, zircônio ou vanádio foram utilizados para polimerização, mas apresentaram sempre baixa atividade[17]. Somente a partir do uso de metilaluminoxano como co-catalisador, obteve-se altas atividades dos catalisadores homogêneos para polimerização[42-45]. Kaminsky et al.[46-48] obtiveram o primeiro poli(propileno) altamente isotático (I.I. > 95%) utilizando os catalisadores sintetizados por Brintzinger[49,50], $rac-[en(indH_4)_2]ZrCl_2$ e $rac-[en(ind)_2]ZrCl_2$, na presença de aluminoxano. Vários outros ansa-metalocenos quirais com háfnio, titânio ou zircônio têm sido sintetizados[51-55] e estão sendo utilizados tanto para homo- como para copolimerização.

4. Tipos de Suportes Utilizados

A natureza do suporte utilizado na síntese de catalisadores Ziegler-Natta possui fundamental importância na atividade catalítica, na massa molar e nas propriedades dos polímeros sintetizados[56]. Os suportes podem ser classificados em dois grupos, os orgânicos e os inorgânicos.

4.1 - Suportes orgânicos

Polímeros orgânicos têm se revelado uma boa opção para suportar catalisadores de metais de transição[57,58], devido a uma série de vantagens em relação aos suportes inorgânicos[59], das quais a principal é a influência da estrutura macromolecular sobre a atividade catalítica, seletividade e estereoespecificidade[60-62]. Para que haja uma ligação química e/ou interação bem definida entre o catalisador e o polímero, é necessária a presença de grupos funcionais no polímero capazes de entrar como ligantes na esfera de coordenação do catalisador. Caso o polímero não contenha esses grupos funcionais na sua estrutura[63-65], estes podem ser introduzidos através de reações químicas[66,67]. O poli(propileno) atático -aPP-, a borracha natural -NR- e o poli(cloreto de vinila) -PVC-, por exemplo, apresentam baixa energia livre de superfície e não contêm grupos funcionais capazes de interagir com outras substâncias, como os catalisadores de Ziegler. Os sistemas Ziegler-Natta que contêm cloro no suporte e/ou no co-catalisador apresentam uma melhoria no desempenho do catalisador e/ou no polímero obtido (vide TAB.II). Baseados nestes dados, acredita-se que uma prévia cloração dos polímeros aPP, NR e PVC seja suficiente para que estes polímeros clorados interajam com os catalisadores de Ziegler-Natta, resultando em catalisadores suportados de boa atividade.

A porosidade de polímeros está relacionada com o seu grau de reticulação, ou seja, pela quantidade de agente reticulante, na maioria dos casos divinilbenzeno -DVB-, presente no polímero. Os efeitos das características estruturais de polímeros porosos são descritos na literatura[68,69]. Um dos polímeros mais extensivamente utilizado como suporte é o poli(estireno-2% DVB)[70-72]. Através da sua clorometilação obtém-se o poli(clorometilestireno-2% DVB), conhecido como polímero de Merrifield[73]. A literatura descreve a utilização do polímero de Merrifield como suporte para vários catalisadores de Ziegler-Natta[74].

A poli(4-vinilpiridina) -P4VP- tem sido utilizada com sucesso para a heteroginização de catalisadores contendo metais de transição, tais como cobre, cobalto e níquel[75,76]. Estudos espectroscópicos e de raios-x sobre a interação de titânio e P4VP[77] confirmam a interação do metal com os grupos básicos presentes na estrutura do polímero, sendo portanto, desnecessária a sua prévia funcionalização.

4.2 - Suportes inorgânicos

Crisotila é um argilo-mineral de estrutura lamelar, serpentinizada em fibras cilíndricas cuja célula unitária é $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ [78]. A existência de uma grande densidade de sítios doadores sobre a superfície, constituídos de hidróxido de magnésio, faz com que a crisotila apresente alta atividade superficial de adsorção e/ou catalítica[79]. De fato esse tipo de suporte tem sido utilizado em diferentes sistemas catalíticos[80-83]. Cozak et al. estudaram a heterogeneização de compostos de titânio, tais como $TiCl_3$ em crisotila[84]. Os autores se limitaram ao estudo do tipo de interação entre o titânio e a crisotila. Posteriormente, eles estudaram o sistema crisotila/titanoceno[85]. Os compostos obtidos foram utilizados na hidrogenação catalítica de olefinas. A estrutura da crisotila nos leva a supor que este material seja um bom suporte para catalisadores de Ziegler-Natta. É certo porém, que somente a desfribilização do material e a separação por tamanho, não são suficientes para sua utilização como suporte de catalisadores extremamente sensíveis a umidade, como é o caso dos catalisadores de Ziegler-Natta. Através de tratamentos térmicos é possível modificar a superfície da crisotila[86]. As regiões de desidratação, descarboxilação e desidroxilação são mostrados na TAB.III.

TABELA III - Reações decorrentes do tratamento térmico da crisotila[86].

Temp. (°C)	Processo
30-150	Desidratação $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \text{-----} > \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
250-400	Decomposição da brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2 \text{-----} > \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
450-550	Decomposição da magnesita $\text{MgCO}_3 \text{-----} > \text{MgO} + \text{CO}_2(\text{g})$
500-720	Desidroxilação da crisotila $2\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \text{----} > 3\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

Outros óxidos tem sido utilizados com sucesso como suportes de catalisadores. Um dos óxidos que se destaca na área de catálise é o óxido de titânio, o qual é utilizado como suporte de compostos de crômio[87-95] nas reações de polimerização de olefinas (processo Phillips). A literatura descreve também o uso de óxido de titânio como suporte de compostos de titânio tipo catalisadores de Ziegler-Natta[96-100]. A atividade do TiCl_4 heterogeneizado em TiO_2 para polimerização de etileno e propileno é muito baixa[100].

Os catalisadores de Ziegler-Natta tem caráter ácido, e portanto é de se esperar que quanto maior a basicidade do óxido utilizado como suporte, melhor a interação catalisador/suporte. De fato, quando comparamos as atividades resultantes das polimerizações de etileno e/ou propileno de catalisadores suportados em MgO e TiO_2 , observamos uma maior atividade para os sistemas contendo MgO [100], visto que este óxido é mais básico que o TiO_2 [101]. A baixa basicidade do TiO_2 pode ser alterada na medida

em que os grupos OH da superfície são removidos por redução, acompanhados por um aumento nas vacâncias do oxigênio[102]. É conhecida a capacidade de redução de óxidos de titânio sob a ação de luz UV e/ou bases químicas. O material formado, quando a redução é realizada na ausência de oxigênio, é denominado por alguns autores de TiO_2 azul. A cor azul do óxido reduzido é atribuída a três diferentes fatores: a) elétrons nas vacâncias do óxido, b) elétrons livres e c) centros de Ti(III) . O estudo de EPR realizado por Howe e Grätzel[103], elimina a primeira hipótese, visto que nenhum sinal referente a elétrons nas vacâncias do óxido foi observado. Baseados nestes dados, é de se esperar que uma forma reduzida do TiO_2 apresente uma maior afinidade com os catalisadores de Ziegler-Natta. Além disso, o TiO_2 é um sistema mais atrativo que o MgCl_2 devido ao seu baixo custo, facilidade de obtenção e por ser insento de átomos de cloro, os quais podem eventualmente acelerar a corrosão do reator.

5 - Mecanismos da Polimerização de Ziegler-Natta

A partir da divulgação da obtenção de polipropileno isotático pelo grupo de Natta, muitos pesquisadores passaram a estudar o tipo de centro ativo e o mecanismo da catálise de Ziegler-Natta na polimerização de olefina com o propósito de elucidar a estereoespecificidade destas reações. Quase 40 anos se passaram e diferentes mecanismos já foram propostos[104-114]. Alguns artigos e revisões têm sido publicados recentemente detalhando as diferentes tendências[115-119], mas muitas questões ainda permanecem em aberto. Há um consenso porém, que os centros ativos dos catalisadores de Ziegler-Natta são formados pela interação entre os compostos de metal de transição e os compostos organometálicos representativos. Essa interação se processa rapidamente e inclui muitas reações químicas consecutivas. A mais importante destas

reações é a troca dos átomos de halogênio nos compostos de metal de transição com grupos alquila dos compostos organometálicos[27]:



A ligação química entre o metal de transição e o carbono é geralmente pouco estável, e pode ser rompida espontaneamente ou com excesso de compostos organometálicos[27]. Os mecanismos mais comuns de rompimento da ligação metal-carbono envolvem a eliminação β com a transferência de hidrogênio para o monômero seguida de outra eliminação β formando uma ligação metal-hidreto[17]:



Embora a ligação metal-carbono seja pouco estável, uma fração significativa destas ligações é mantida sob as condições de polimerização e estas são as principais constituintes dos centros ativos.

Após a ativação com o co-catalisador (troca de um cloro ligado ao metal por um grupo alquil) duas etapas são fundamentais para o crescimento da cadeia polimérica: a complexação e a inserção da olefina. Dentre os mecanismos propostos, o de Cossee-Arlman[106] é um dos mais aceitos por enfatizar bem estas etapas. Rodriguez e van Looy[120] propõem um mecanismo similar,

diferenciando apenas na etapa inicial. Estes autores propõem um mecanismo bimetalico, no qual o crescimento da cadeia ocorre em ponte entre o metal de transição e o co-catalisador (fig.3).

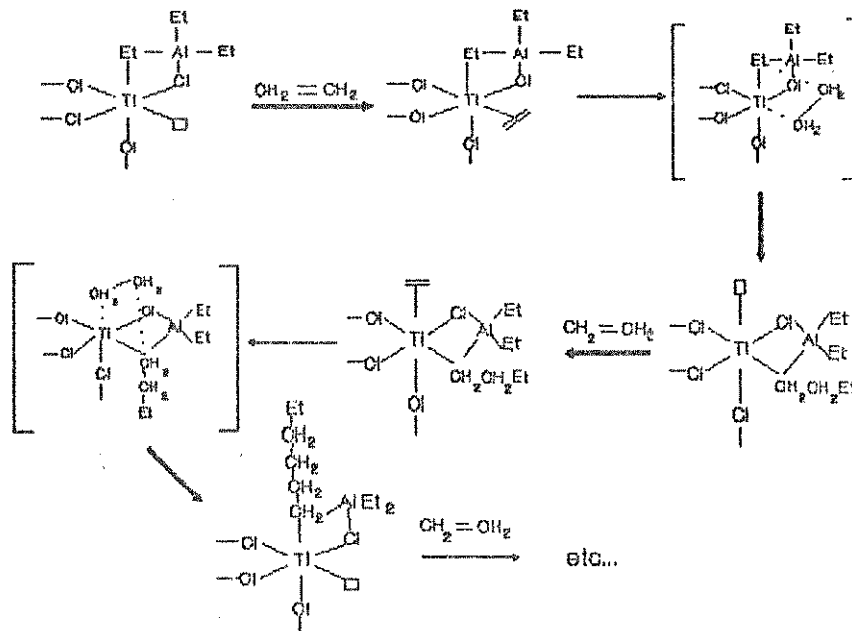


Figura 3 - Mecanismo de polimerização de olefinas segundo Rodriguez e van Looy[120].

Na polimerização de α -olefinas, com catalisador suportado ou não, são formados polímeros atáticos, sindiotáticos e isotáticos em centros ativos distintos. A formação de polímeros atáticos pode ocorrer por diferentes mecanismos, mas acredita-se que o mecanismo para obtenção de polímeros isotáticos seja único[106,115-119]. Analisando o mecanismo da fig.3 fica difícil imaginar uma polimerização estereosseletiva, visto que há alternância dos sítios onde há inserção dos monômeros e da cadeia polimérica em crescimento. Baseando-se justamente nas falhas deste mecanismo para explicar evidências teóricas e experimentais, Ystenes[119] propôs um novo mecanismo denominado "trigger". Um dos pontos mais favoráveis deste mecanismo é a eliminação da alternância da

cadeia polimérica. O sítio vacante (representado por um quadrado na fig.3), que ocupa uma posição na geometria octaédrica do $TiCl_3$, é apenas virtual e sendo assim o complexo tende a relaxar para a geometria bipirâmide trigonal que é menos tensionada (fig.4). Essa geometria possibilita o ataque de dois monômeros concomitantemente levando a ambigüidade na inserção do monômero.

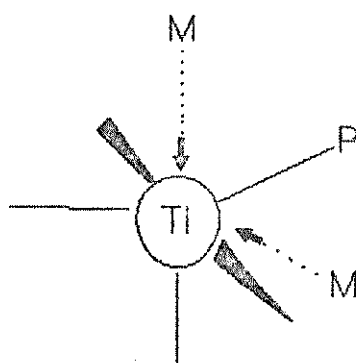


Figura 4 - Complexo com geometria de bipirâmide trigonal. P representa a cadeia polimérica em crescimento e M representa o monômero[119].

Ystenes[119] propõe uma geometria octaédrica similar à de Arlman-Cossee/Rodriguez-van Looy (fig.3), com o compartilhamento de uma das faces (3 átomos) com o suporte (fig.5). A diferença é que no estado de transição o complexo é pseudo-heptacoordenado, pois o autor assume que a inserção do monômero na cadeia polimérica só ocorre na presença de um novo monômero (efeito trigger) (fig.5). Segundo esse modelo, não existe a possibilidade de competição entre o co-catalisador e/ou a base de Lewis (os quais também estão em excesso no meio reacional, embora em menor quantidade que o monômero) e os monômeros pelos sítios vacantes. Se os sítios onde ocorrem a coordenação dos monômeros estão sempre ocupados, não há alternância da cadeia polimérica, evitando a ambigüidade dos sítios

onde o monômero é inserido, justificando assim a alta estereoseletividade.

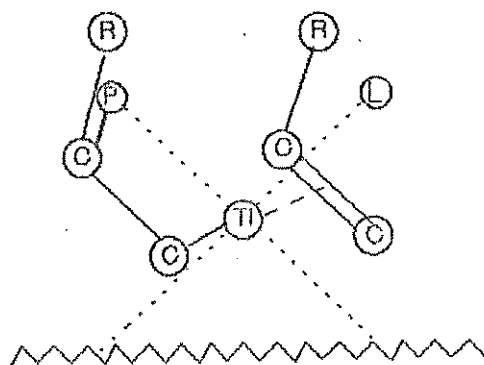


Figura 5 - Estrutura esquemática do estado de transição no mecanismo "trigger". O complexo é visto ao longo do eixo metal-olefina e um dos ligantes encontra-se atrás do átomo de titânio. L pode ser um átomo de cloro ou uma base de Lewis, P representa a cadeia polimérica e R o grupo alquil da olefina[119].

Objetivo

O objetivo deste trabalho é a heterogeneização de tetracloreto de titânio - TiCl_4 - em novos suportes e a polimerização de olefinas com os catalisadores obtidos, sob as condições da catálise de Ziegler-Natta. Duas classes de suportes são testados: suportes orgânicos e inorgânicos. Os suportes orgânicos testados podem ser distribuídos em três grupos: a) poli(propileno) clorado, borracha natural clorada e o poli(cloreto de vinila) clorado. Estes suportes são obtidos através da cloração do poli(propileno) atático, da borracha natural e do poli(cloreto de vinila), respectivamente. b) ciclopentadieno substituído em poli(clorometilostireno-2% divinilbenzeno), conhecido como polímero de Merrifield. Este suporte é obtido através da substituição nucleofílica no polímero de Merrifield. c) poli(4-vinilpiridina-2% divinilbenzeno) e poli(4-vinilpiridina-25% divinilbenzeno). Estes polímeros são utilizados sem funcionalização adicional. Os suportes inorgânicos testados são o óxido de titânio e a crisotila. Ambos os materiais são previamente ativados em ultra-som. O óxido de titânio é quimicamente reduzido e a crisotila é termicamente desidratada e desidroxilada.

Os suportes orgânicos e inorgânicos preparados e os catalisadores obtidos são caracterizados quanto ao grau de funcionalização e extensão da heterogeneização. Estes catalisadores são utilizados em ensaios de polimerização de etileno e propileno e suas atividades determinadas. Os diferentes parâmetros que envolvem a síntese dos catalisadores, assim como a influência da temperatura e do tempo nas reações de polimerização são avaliados. Os polímeros obtidos são analisados quanto a massa molar, ponto de fusão e isotaticidade.

Parte Experimental

Os sistemas de catalisadores utilizados são muito sensíveis a oxigênio e umidade, sendo necessária a realização de todos os experimentos, incluindo a preparação dos catalisadores, purificação e secagem de solvente e dos monômeros para polimerização, em aparelhagem de vidro fechada sob gás inerte (técnica Schlenk). As vidrarias utilizadas foram pré-tratadas com aquecimento, através de um soprador térmico e/ou bico de Bunsen, seguido de pelo menos 3 ciclos de purga de vácuo/gás inerte.

1 - Gases e Solventes Utilizados

1.1 - Argônio

O argônio utilizado foi o da firma Linde (grau de pureza de 99,996%). O gás foi ainda purificado com filtros de oxigênio (Messer Griesheim) para eliminação de traços de impurezas polares. Segundo informação do fabricante, esta purificação adicional mantém as quantidades de água e oxigênio abaixo de 0,1 ppm.

1.2 - Monômeros

1.2.1 - Etileno

O etileno utilizado foi o da firma Linde com grau de pureza 99,8%. O etileno foi condensado em um cilindro de capacidade 500 mL da firma Whitey (cilindro de leitura), após passagem por duas colunas sequenciais, contendo catalisador de cobre sobre um suporte inorgânico (BASF R3-11) e peneira molecular de

10Å. O contato com o catalisador de cobre induz uma quimisorção de compostos contendo oxigênio e/ou enxofre e a peneira molecular retira as impurezas residuais.

1.2.2 - Propileno

O propileno utilizado foi o da firma Hoechst (grau de polimerização). Análise por cromatografia gasosa indicou um grau de pureza superior a 99,96%. Purificação posterior com trimetilalumínio não apresentou diferenças significativas. O propileno foi então condensado em cilindros de 500 mL como descrito para o etileno.

1.3 - Solvente

Na preparação dos catalisadores e nas reações de polimerização utilizou-se tolueno (Merck) e heptano (Fluka) como solvente. A pré-secagem do solvente foi realizada com hidróxido de potássio durante uma semana, sendo que diariamente foi feito ciclo de purga. Finalmente o solvente foi mantido em refluxo, por pelo menos 3 dias, sobre uma liga de sódio/potássio, antes de ser destilado.

2 - Preparação dos Suportes Orgânicos

2.1 - Purificação do poli(propileno) atático

5 g do poli(propileno) atático -aPP- da firma PPH foram dissolvidos em aproximadamente 180 mL de tolueno a 50°C e mantidos sob agitação constante por 6 h. Em seguida o polímero foi precipitado através da adição lenta desta solução em um béquer contendo aproximadamente 1000 mL de etanol, sob agitação. O polímero precipitado foi então separado da fase líquida e seco à vácuo. O procedimento foi repetido por mais duas vezes[121].

2.2 - Purificação da borracha natural

A borracha natural -NR- utilizada, procedente da Malásia, foi obtida na forma de crepe de borracha natural defumada. Devido ao seu alto grau de impurezas foi realizada uma purificação prévia por extração em extrator Soxhlet. 5 g de NR foram extraídos com 180 mL de acetona por 48 h sob refluxo[122]. A NR foi então separada do solvente e seca. O polímero foi então purificado de maneira similar ao aPP (item 2.1).

2.3 - Cloração de poli(propileno) atático e borracha natural

O polímero foi dissolvido em tetracloreto de carbono obtendo-se uma solução na concentração de 1%(p/v). A solução contendo NR foi mantida a temperatura ambiente e a de aPP a 50°C. Nesta solução foi borbulhado cloro (Cl₂) lentamente durante 4 horas, na presença de luz natural. Durante a cloração o ácido clorídrico liberado e o excesso de cloro não dissolvido foram removidos continuamente do sistema e absorvidos em solução aquosa de hidróxido de sódio.

2.4 - Cloração de poli(cloreto de vinila)

2 g de poli(cloreto de vinila) -PVC- (Aldrich, sem prévia purificação), foram dissolvidos em 150 mL de clorobenzeno a 80°C. Adicionou-se a esta solução 1 mL de cloreto de sulfurila e uma pequena quantidade de azobisisobutironitrila -AIBN-. A solução foi mantida nesta temperatura por 20 horas sob agitação[123].

2.5 - Precipitação dos polímeros clorados

As soluções contendo os polímeros clorados foram aspiradas através de um aspersor de fluxo, utilizando nitrogênio como gás de arraste[124]. O jato da solução do polímero foi aspergido sobre um recipiente contendo etanol. O polímero foi separado do solvente e seco a vácuo. O polímero seco foi triturado em um almofariz de porcelana e o pó resultante peneirado em peneira de 42 mesh. O polímero finamente puerizado foi novamente seco a vácuo e mantido sob atmosfera de argônio.

2.6 - Funcionalização do poli[(4-clorometil)estireno-2% divinilbenzeno]

Poli[(4-clorometil)estireno-2% divinilbenzeno], ou simplesmente poli(clorometilestireno-2% DVB) (Aldrich - 1 meq de Cl/g), conhecido também como polímero de Merrifield, foi utilizado sem prévia purificação. O polímero foi funcionalizado com ciclopentadieno, através de uma substituição nucleofílica com ciclopentadienil sódio, segundo o método descrito por Grubbs et al.[125].

2.7 - Poli(4-vinilpiridina)

A poli(4-vinilpiridina) -P4VP- reticulado com 2 e 25% DVB (Fluka) foi utilizada sem prévia purificação. O polímero foi seco sob vácuo a 50°C.

3 - Preparação dos Suportes Inorgânicos

3.1 - Crisotila

A crisotila utilizada é originária de Goiás, sendo o mineral previamente purificado e desfibrilizado[126]. As fibras de crisotila foram tratadas em uma mufla a 400, 500 e 700°C durante 1 h. O material calcinado foi ativado em ultra-som, utilizando-se heptano como solvente, durante 30 min a 50°C.

3.2 - Óxido de titânio

O óxido de titânio (Aldrich - 99,9% de pureza) utilizado é predominantemente anatase (verificado através de difratograma de raios-x). 5 g do óxido foram aquecidos a 120°C sob vácuo durante 4 h. A seguir uma suspensão do óxido em heptano foi submetida ao ultra-som durante 30 min a 50°C. Após secagem sob vácuo a 200°C, o óxido foi mantido sob atmosfera de argônio. Adicionou-se 50 mL de heptano recém destilado e 1 mL de uma solução de butillítio em heptano 2,5 M ($2,5 \times 10^{-3}$ mol) sob agitação constante. Após a redução (caracterizada pela cor azul) o óxido foi lavado duas vezes com 25 mL de heptano. A redução também foi conduzida com 0,4 mL de trimetilalumínio ($3,81 \times 10^{-3}$ mol) (Schering AG) e com 0,5 mL de trietilalumínio ($3,67 \times 10^{-3}$ mol) (Schering AG) ao invés de butillítio.

4 - Síntese dos Catalisadores

O tetracloreto de titânio de 99,995% de pureza (Aldrich) foi utilizado sem purificação adicional.

4.1 - Heterogeneização nos suportes orgânicos e na crisotila

50 mL de n-heptano foram adicionados a aproximadamente 3g dos suportes funcionalizados, ativados e previamente secos. A suspensão resultante foi mantida a 50°C sob agitação e adicionou-se a esta suspensão 3 mL de uma solução de TiCl_4 em heptano 0,94 M (3×10^{-3} mol). Após 1 h, os polímeros foram lavados 5 vezes com heptano, até que o solvente não apresentou titânio (verificado através da reação com peróxido de hidrogênio[127]). O solvente residual foi evaporado a vácuo.

4.2 - Heterogeneização no poli(ciclopentadienilmetilestireno-2%divinilbenzeno)

Tetracloroeto de titânio foi heterogeneizado no polímero contendo ciclopentadieno, obtido no item 3.2.2, utilizando-se o método proposto por Grubbs et al.[125] modificado.

1g do polímero em 10 mL de tolueno foi reduzido com 0,8 mL de butillítio em heptano 2,5 M ($2,0 \times 10^{-3}$ mol). Essa suspensão foi mantida por uma noite a 50°C sob agitação. O polímero, contendo o ânion ciclopentadienil, foi lavado 5 vezes com tolueno e reagido com 2 mL de solução de TiCl_4 em tolueno 1 M ($2,0 \times 10^{-3}$ mol). A suspensão foi mantida sob agitação por uma noite. O catalisador heterogeneizado foi lavado 5 vezes com tolueno para eliminação do excesso de cloro.

4.3 - Heterogeneização no óxido de titânio reduzido

A 4,5g do óxido reduzido foram adicionados 50 mL de heptano e 3 mL de solução TiCl_4 em heptano 0,94 M ($2,8 \times 10^{-4}$ mol), mantendo-se a suspensão sob agitação por 30 min a 50°C. A suspensão foi lavada 3 vezes com 25 mL de heptano para a eliminação

do excesso de tetracloreto de titânio. O catalisador obtido foi parcialmente reduzido com 3 e 0,15 mL de uma solução de trietilalumínio em heptano 0,6 M ($1,8 \times 10^{-3}$ e $9,0 \times 10^{-5}$ mol) e o produto formado foi lavado 2 vezes com heptano.

5 - Reações de Polimerização

Todas as polimerizações foram realizadas em batelada, em um reator de vidro de capacidade de 1 L (Büchi) (fig.6). O reator continha uma manta termostaticante, manômetro de ajuste de pressão, três diferentes entradas/saídas e um agitador mecânico acoplado magneticamente. As polimerizações foram realizadas com uma agitação constante de 700 rotações por min. A pressão do monômero na autoclave foi regulada por um redutor de pressão da firma Dräger. Para se obter condições de temperatura constante utilizou-se uma manta de vidro alimentada por água aquecida na temperatura desejada, através de uma resistência de aquecimento. A temperatura foi ser mantida constante na ordem de $\pm 1^\circ\text{C}$ com um termostato da firma Haake.

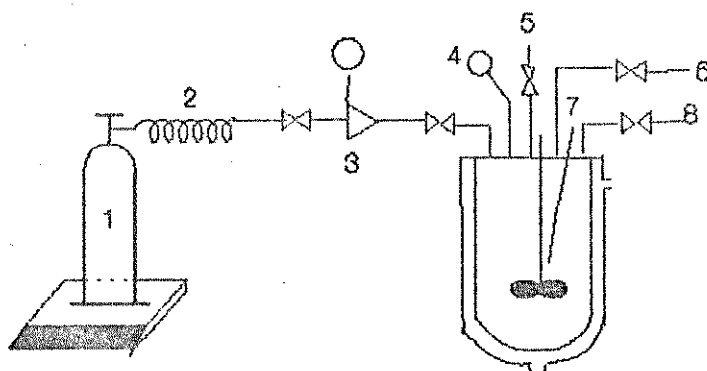


Figura 6 - Esquema do sistema utilizado para polimerização

- | | |
|------------------------|--------------------------------------|
| 1. cilindro de leitura | 5. septo |
| 2. capilar móvel | 6. entrada de argônio |
| 3. redutor de pressão | 7. entrada para o catalisador sólido |
| 4. manômetro | 8. saída de gases para a capela |

Antes das polimerizações o reator foi aquecido por 1 h sob vácuo a 90°C e só então foram feitos três ciclos de purga com vácuo/argônio. A temperatura desejada de polimerização foi regulada e a pressão do monômero foi mantida em 2 bar durante a polimerização. As polimerizações com os catalisadores suportados estudados foram realizadas em condições idênticas (1 h e 50°C), exceto algumas polimerizações com o catalisador heterogeneizado no óxido de titânio reduzido.

Adicionaram-se ao reator 100 mL de heptano e 1 mL de co-catalisador, sob uma corrente de argônio. Aproximadamente 300 mg do catalisador sólido, pesado sob argônio em um tubo de vidro, foram adicionados à solução. Após 3 min sob agitação, introduziu-se o monômero no reator. O consumo de monômero durante a polimerização foi medido pela perda de peso do cilindro de leitura mantido sobre uma balança.

As polimerizações de etileno com o catalisador de $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2$ reduzido realizadas na presença de hidrogênio foram conduzidas sob as mesmas condições acima descritas. Porém, introduziu-se também no reator 0,5 bar de gás hidrogênio junto com 2 bar de etileno.

As reações de polimerização foram interrompidas cortando-se o fornecimento do monômero e adicionando-se etanol, que desativa o catalisador. O polímero obtido foi transferido para um béquer e mantido sob agitação por uma noite em solução de HCl/etanol 10%. O polímero foi lavado com água e etanol até obter-se a neutralidade das soluções de lavagem. Após filtração, o polímero foi seco em estufa a vácuo a 50°C, até peso constante.

A separação do polímero e do suporte foi realizada através da solubilização do polímero em decalina (decaidronaftalina - Merck) contendo 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (1g/L decalina) como estabilizante. A solução foi então filtrada e o polímero precipitado em etanol.

Para cada catalisador foram realizadas pelo menos três polimerizações em condições idênticas. Os resultados apresentados são as médias aritméticas destes valores.

6 - Caracterização dos Suportes e dos Catalisadores Preparados

6.1 - Análise espectrofotométrica no infravermelho

Os suportes poliméricos contendo $TiCl_4$ heterogeneizado foram suspensos em nujol sob atmosfera de argônio, enquanto as amostras dos suportes poliméricos funcionalizados foram preparadas em pastilhas de KBr. Os espectros dos suportes poliméricos na região do infravermelho e infravermelho próximo foram obtidos com um espectrofotômetro Perkin-Elmer 1430 e FTIR-20 SXB Nicolet, respectivamente.

6.2 - Determinação da área superficial por adsorção de N_2 - BET -

Os suportes poliméricos e o óxido de titânio foram previamente secos a vácuo e posteriormente submetidos a medidas de área superficial. As isotermas de BET foram determinadas por condutividade térmica no aparelho da firma Carlo Erba Instruments, modelo Sorptomatic.

6.3 - Determinação do teor de cloro nos polímeros clorados

O método utilizado foi o de volumetria de precipitação com nitrato de prata ($AgNO_3$), também conhecido como método de Mohr[128]. As amostras foram preparadas através de duas metodologias diferentes:

- a) Um grama do polímero clorado foi colocado em um cadinho de porcelana e uma quantidade de carbonato de sódio anidro suficiente para recobrir a superfície do polímero foi adicionada. O polímero foi calcinado em uma mufla a 500°C durante 5 h. Adicionou-se água ao produto da calcinação, neutralizou-se a solução obtida com ácido nítrico concentrado e diluiu-se a mesma a 100 mL. Esta solução foi então titulada com AgNO_3 (0,1 M).
- b) As amostras foram preparadas através da aparelhagem de Wickboldt, segundo norma DIN 51408. O método consiste em aquecer a amostra para eliminar a parte orgânica, sendo que o cloro é diretamente coletado em um recipiente para posterior titulação.

6.4 - Microscopia eletrônica de varredura

As microscopias dos catalisadores suportados após polimerização de etileno foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura SEM 515 (Phillips)*. Para análise química no microscópio eletrônico de varredura o aparelho dispunha de um espectrofotômetro de energia dispersiva e comprimento de onda dispersivo. As fotografias de SEM (obtidas pelos elétrons secundários) foram obtidas com uma tensão de excitação constante de 25 kV e um fluxo de calor de 40-50 μA utilizando um cátodo de Tungstênio. Para obtenção das fotos de SEM utilizou-se um detector de Ce dopado com Y/Si.

Uma condição necessária para realização de microscopia eletrônica é a condutividade elétrica das amostras, desde que a

* am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg, mein Dank gilt Herrn Dr. Zielonka und Frau Ralya für die geleistete Hilfestellung.

irradiação com elétrons pode levar a destruição parcial das mesmas, prejudicando a qualidade da fotografia. Sendo assim, todas as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro.

6.5 - Quantificação do teor de titânio nos catalisadores preparados

A quantificação do tetracloreto de titânio heterogeneizado nos suportes é necessária para a determinação das atividades dos catalisadores. A forma como o titânio se liga ao suporte deve variar de sistema para sistema, sendo assim a análise da quantidade de titânio é mais informativa que a da quantidade de cloro.

6.5.1 - Análise de titânio nas soluções de lavagem

O conteúdo de titânio foi determinado por medidas espectrofotométricas na região de 410 nm, através da reação com peróxido de hidrogênio[127]. O peróxido de hidrogênio produz uma cor amarela em solução ácida de Ti (IV) (1-3 M de ácido sulfúrico), mesmo com pequenas quantidades de Ti (a partir de 0,5 mg de TiO₂ por mL).

6.5.2 - Análise de titânio nos catalisadores heterogeneizados em suportes poliméricos e em crisotila

Os catalisadores heterogeneizados nos polímeros orgânicos e na crisotila foram dissolvidos em aparelhagem de Kjeldall com uma mistura de ácido sulfúrico e nítrico. As soluções resultantes foram diluídas em água bidestilada e transferidas, utilizando-se uma seringa com filtro acoplado, para balões volumétricos, e o volume completado para 100 mL. Estas soluções foram analisadas através do Espectrofotômetro de Emissão Óptica com Plasma indutivamente Acoplado (ICP-OES), Perkin-Elmer

ICP/6000, contendo uma estação de dados Perkin-Elmer 7500, nas seguintes condições:

Vazão do gás: 14 L/min. de argônio

Pressão do gás pulverizado: 2 bar

Pulverizador: Perkin Elmer tipo "cross-flow"

Para calibração utilizou-se a solução padrão Aldrich para AAS (1,000 μg Ti/ml em 5% HCl).

6.5.3 - Análise de titânio nos catalisadores suportados no óxido de titânio reduzido

A análise da quantidade de Ti(III) contido neste catalisador foi feita através do método descrito por Boehm[129] modificado. O catalisador suportado foi reduzido com trietilalumínio nas condições da polimerização. Uma quantidade conhecida do catalisador foi adicionada a 5 mL de ácido sulfúrico 1 M contendo 100 mg de sulfato férrico amoniacal. A reação redox ocorre imediatamente e a solução é centrifugada para separar o óxido de titânio. Adicionou-se a 1ml da solução sobrenadante, 1mL de fenantrolina 0,6% e 1 mL de NH_4F (0,3 M) em um balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com solução tampão (ácido sulfúrico/acetato de sódio). A quantidade de Fe(II) na solução foi analisada por espectrofotometria na região de 520 nm.

A massa do polímero formado foi determinada tanto através da pesagem do produto seco (após secagem a vácuo a 50°C), quanto pelo gasto de monômero durante a polimerização. A atividade do catalisador é definida pela massa (em kg) do polímero formado dividido pelo número de moles de titânio contidos em um grama do catalisador, pela pressão do monômero em bar e pelo tempo de reação em h.

7 - Caracterização dos Polímeros Obtidos

7.1 - Determinação de massa molar por viscosimetria

Entre 10 e 20 mg do polímero foram dissolvidos em 50 mL de decalina, contendo 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (1g/L decalina) como estabilizante, a 135° durante uma noite em estufa. A solução de polímero filtrada a quente foi transferida para um viscosímetro Ubbelohde (capilar 0,005) previamente termostatizado em 135°C. O tempo de escoamento da solução foi obtido através de várias leituras, utilizando-se um Viskoboy da firma LAUDA, o qual detecta a passagem da solução por feixe de luz. Considerando que a densidade do solvente e da solução são da mesma ordem de grandeza, calculou-se a viscosidade reduzida, através da correção do tempo de escoamento segundo Hagenbach:

$$\eta_{sp} = (t_1 - t_0)/t_0$$
$$\eta_{red} = \eta_{sp}/C$$

onde: η_{sp} = viscosidade específica

t_1 = tempo de escoamento da solução de polímero

t_0 = tempo de escoamento do solvente

η_{red} = viscosidade reduzida

C = concentração da solução de polímero em g/100 mL

Para poli(etileno) altamente linear é possível obter a viscosidade intrínseca $[\eta]$ pela relação de Schulz e Blaschke[130]:

$$[\eta] = \eta_{\text{red}} \cdot (1 + 0,029 \cdot \eta_{\text{red}})^{-1}$$

A partir da viscosidade intrínseca pode-se estimar a massa molar média viscosimétrica (\bar{M}_v) do polímero segundo a relação de Mark-Houwink[131]:

$$[\eta] = K \cdot \bar{M}_v^a$$

onde K e a são constantes empíricas, as quais variam com o solvente, a temperatura e a faixa de massa molar. Os valores utilizados são[132]:

Poli(etileno)	$K = 62 \times 10^3 \text{ ml/g}$	$a = 0,70$
Poli(propileno)	$K = 10 \times 10^3 \text{ ml/g}$	$a = 0,80$

7.2 - Determinação de polidispersidade e massa molar por cromatografia de permeação em gel

A polidispersidade e a massa molar das amostras de poli(propileno) e poli(etileno), polimerizados na presença de H_2 , foram obtidas com um cromatógrafo de permeação em gel, modelo 150-C ALC/GPC da WATERS. Os cromatogramas foram obtidos estabelecendo-se os seguintes condições:

Fase móvel: 1,2,4-triclorobenzeno contendo 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol como estabilizante

Fase estacionária: 5 colunas ultra-gel com tamanhos de poros de 500 \AA , 10^3 \AA , 10^4 \AA , 10^5 \AA e 10^6 \AA .

Temperatura: 135°C

Volume de injeção: 0,10-0,20 mL

Velocidade de fluxo: 1 mL/min.

Concentração das amostras: ca. 0,2% (p/v)

A calibração é feita com amostras padrão de poli(estireno) (WATERS). As massas molares do poli(propileno) e do poli(etileno) são determinadas através do método universal de calibração, segundo a fórmula:

$$\begin{aligned}\log M_{PP} &= -0,114 + 0,989 \log M_{PS} \\ \log M_{PE} &= -0,329 + 0,990 \log M_{PS}\end{aligned}$$

Além da massa molar média viscosimétrica (\overline{M}_v), a técnica de GPC permite o cálculo da massa molar média numérica (\overline{M}_n), a qual depende do número de moléculas e é definida por[133]:

$$\overline{M}_n = \sum_i (n_i M_i / n_i)$$

onde M_i é a massa molar de cada componente i

n_i é o número deste componente presente no polímero

e da massa molar média em peso (\overline{M}_w), que depende da massa das moléculas e é expressa por[131]:

$$\overline{M}_w = \sum_i (n_i M_i^2 / n_i M_i)$$

Uma estimativa da polidispersidade do polímero é obtida pela razão $\overline{M}_w/\overline{M}_n$.

7.3 - Determinação de ponto de fusão por calorimetria diferencial de varredura

As medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) para determinação de ponto de fusão foram realizadas em um DSC-4 (Perkin-Elmer). As amostras de poli(etileno) e poli(propileno) foram pesadas (de 10 a 20 mg) em um recipiente

de alumínio e aquecidas, sob atmosfera de nitrogênio, a uma velocidade de 20°C/min, resfriadas e novamente aquecidas. O pico endotérmico da segunda curva de aquecimento foi escolhido como ponto de fusão. A calibração foi realizada com índio metálico, cujo ponto de fusão é 156,6°C[134].

7.4 - Determinação de taticidade de poli(propileno) por espectroscopia de ressonância magnética nuclear

Os espectros de ressonância magnética nuclear (^{13}C -RMN) das amostras de poli(propileno) foram obtidos com um aparelho MSL 300 (Bruker). Os parâmetros para as medidas foram:

Frequência da medida: 75,47 MHz

Ângulo do pulso: 45°

Tempo de relaxação: 5 s

Largura espectral: 16129 Hz

Temperatura da medida: 373K

Número de acumulações: 500-750

Resolução: 0,492 Hz/pt

As amostras de poli(propileno) foram dissolvidas em 1,2,4-triclorobenzeno a 100°C e adicionou-se ca. de 0,5 mL de 1,2-dideutero-1,1,2,2-tetracloroetano (TCB-D₂) como referência. O deslocamento químico foi determinado em relação ao sinal em 74.64 ppm do TCB-D₂. Para análise quantitativa, os sinais dos grupos metila foram amplificados e esse valor foi considerado no cálculo das áreas dos picos[135] (Área do pico = altura do pico x largura na metade do pico).

7.5 - Determinação de taticidade de poli(propileno) por espectrometria no infravermelho

As amostras do poli(propileno) obtido foram preparadas em pastilhas de KBr. Os espectros do polímero na região do infravermelho foram obtidos com um espectrofotômetro FTIR-20 SXB da Nicolet.

Resultados

1 - Caracterização dos Polímeros Orgânicos Funcionalizados Usados como Suportes

A caracterização dos polímeros clorados e do poli(4-ciclopentadienilmetilostireno-2% divinilbenzeno) -PScp- foi realizada com o objetivo de se avaliar a extensão da funcionalização dos polímeros.

Antes da cloração, a borracha natural -NR- e o poli(propileno) atático -aPP- apresentam aspecto de elastômero e ceras, respectivamente. Os polímeros clorados têm sua morfologia modificada e apresentam-se como materiais brancos e quebradiços; que podem ser obtidos por precipitação, com o uso do aspersor de fluxo[124], como um pó finamente dividido com grande área superficial.

O espectro de transmissão no infravermelho -IV- da NR apresenta bandas características do estiramento C-H (ν -CH) de grupos metílicos e metilênicos na região de 3000 a 2800 cm^{-1} . Bandas de absorção de olefinas trissubstituídas aparecem em 1665 cm^{-1} (ν -C=C) e 840 cm^{-1} (ν -CH). Observa-se ainda uma banda forte e aguda em 1380 cm^{-1} , referente a δ -CH de grupos metílicos. No espectro de IV da borracha natural clorada -NRC- nota-se mudanças nas regiões de absorção das bandas. As bandas características de olefinas trissubstituídas desaparecem. As bandas largas a 1270 cm^{-1} e entre 750 e 800 cm^{-1} são atribuídas a deformação CHCl e ao estiramento C-Cl. A presença de carbonila, formada por oxidação, é evidenciada pelo aparecimento de uma banda fraca em 1730 cm^{-1} [136].

O espectro IV de poli(propileno) atático -aPP- apresenta bandas de hidrocarbonetos insaturados (vinilideno) em 1630 cm^{-1}

e um dublete em $840-810\text{ cm}^{-1}$ ($\delta\text{-CH}_3$). O espectro do poli(propileno) clorado -PPC- contém uma banda intensa em 750 cm^{-1} , característica do $\nu\text{-C-Cl}$. Observa-se também uma diminuição relativa das bandas atribuídas à dupla ligação (1630 cm^{-1} e um dublete em $840-810\text{ cm}^{-1}$)[136]. O aparecimento de duas bandas fracas na região de $1720-1770\text{ cm}^{-1}$ está relacionado com grupos carbonilas, indicando uma pequena degradação do polímero decorrente da sua oxidação.

Ao contrário do aspecto ceroso do aPP e da NR, o PVC apresenta-se inicialmente como um pó branco, não apresentando portanto mudanças significativas no seu aspecto físico após a cloração. O espectro no IV de poli(cloreto de vinila) clorado -PVCC- apresenta uma diminuição da intensidade das bandas características de grupos metilênicos ($1430-1460\text{ cm}^{-1}$), e o aparecimento de bandas em 1580 , 740 e 450 cm^{-1} características de PVCC com conteúdo de cloro acima de 60%[123]. A banda em 450 cm^{-1} , é característica de CCl_2 (presente em poli(dicloreto de vinilideno), por exemplo).

O teor de cloro dos polímeros encontra-se na TAB.IV.

TABELA IV - Teor de cloro dos polímeros, obtidos por titulação dos íons cloreto.

Polímero	Teor de Cloro (%)	Grau de Substituição*
PPC	55	1,4
NRC	67	3,7
PVCC	64	1,3

* Valor médio do número de átomos de cloro por unidade monomérica

O grau de substituição de átomos de cloro na NRC é bem superior (2,5 vezes) ao grau de substituição do PPC e PVCC, como mostra a TAB.IV.

O espectro no IV do poli[clorometilestireno-2% divinilbenzeno] -polímero de Merrifield- apresenta bandas características de compostos aromáticos. Estas bandas podem ser identificadas em 5 regiões do espectro. Entre 3000 e 3100 cm^{-1} observa-se um conjunto de bandas provenientes do estiramento das ligações C-H do anel. As bandas entre 1250-1025 cm^{-1} (5 bandas) são relativas à deformação C-H no plano, e na região entre 700 e 760 cm^{-1} são γ -CH aromático (deformação fora do plano). Entre 1650 e 1430 cm^{-1} temos duas bandas ν -C=C do anel. Entre 2000 e 1700 cm^{-1} encontram-se as bandas fracas (harmônicas) que juntamente com a banda em 800 cm^{-1} indicam um anel aromático dissubstituído. As bandas em 2850 e 1455 cm^{-1} são respectivamente de ν - e δ -CH de grupos CH_2 . A banda em 1260 cm^{-1} é característica de δ - CH_2Cl .

O polímero de Merrifield é amarelo claro (tom de palha). Quando o cloro é substituído pelo grupo ciclopentadienil, o polímero torna-se marron (cor de bronze), sendo que o no seu espectro, a banda do grupo $-\text{CH}_2\text{Cl}$ na região de 1260 cm^{-1} desaparece.

2- Caracterização do TiCl_4 Heterogeneizado nos Polímeros Orgânicos Funcionalizados

A caracterização dos catalisadores heterogeneizados nos polímeros orgânicos funcionalizados foi feita objetivando a comprovação da interação do catalisador (TiCl_4) com os grupos funcionais presentes nos polímeros. Esta comprovação nos permite a interpretação das atividades na polimerização de etileno.

A primeira evidência da heterogeneização de TiCl_4 nos polímeros clorados é a mudança de cor, visto que são inicialmente brancos e tornam-se de amarelo a marron claro. A absorção δ -Ti-Cl em TiCl_4 é encontrada em 499, 485 e 495 cm^{-1} no estado de vapor, líquido e solução, respectivamente. Estas bandas são alargadas e absorvem em frequências mais baixas quando o TiCl_4 está ligado a polímeros orgânicos (350-450 cm^{-1}) [59]. Os espectros no IV próximo dos polímeros clorados contendo o TiCl_4 apresentam as bandas descritas na TAB.V.

TABELA V - Absorção de Ti-Cl do TiCl_4 heterogeneizado nos suportes poliméricos clorados.

Catalisador	σ Ti-Cl - suportado- (cm^{-1})
PVCC/ TiCl_4	425 e 357
NRC/ TiCl_4	425
PPC/ TiCl_4	409 e 353

Nenhuma banda aparece nessa região nos espectros dos polímeros clorados. Quando comparamos os espectros dos polímeros clorados com e sem TiCl_4 , notamos que há um deslocamento de aproximadamente 15 cm^{-1} das bandas referentes a ν -C-Cl (entre 800 e 750 cm^{-1}) para frequências mais baixas. Estas bandas são bem menos intensas que as outras bandas do espectro devido a baixa concentração de titânio nas amostras (TAB.VI).

TABELA VI - Quantidade de TiCl_4 heterogeneizado nos suportes poliméricos clorados.

Catalisador	$[\text{Ti}] \times 10^5$ (mol Ti/g de suporte)
PPC/ TiCl_4	5,7
NRC/ TiCl_4	8,3
PVCC/ TiCl_4	7,2

Os espectros dos polímeros não-clorados contendo TiCl_4 também apresentam variação na região de absorção dos seus grupos funcionais. A intensidade da absorção em 1595 cm^{-1} , que corresponde a vibração do esqueleto do anel piridínico em poli(4-vinilpiridina) -P4VP-, diminui e aparecem novas absorções em 1613 e 1633 cm^{-1} no espectro do P4VP contendo TiCl_4 . Este deslocamento da banda em 1595 cm^{-1} para frequências mais altas é característico para complexos de polímeros contendo grupos funcionais com metais de transição[59]. A quantidade de titânio presente nos polímeros é $0,8$ e $4,88 \times 10^{-4}$ mol Ti/g de P4VP com 2 e 25% divinilbenzeno -DVB, respectivamente. Os polímeros inicialmente brancos apresentam-se amarelo claro (P4VP-2% DVB) e amarelo (P4VP-25% DVB) quando complexados com o TiCl_4 .

O poli(ciclopentadienilmetilestireno-2% DVB) -PScp-, obtido pela substituição nucleofílica do cloro do polímero de Merrifield pelo grupo ciclopentadienil modifica sua cor original (marron bronze para marron escuro) após a heterogenização de TiCl_4 . A quantidade de titânio no polímero é $5,98 \times 10^{-4}$ mol Ti/g.

3 - Polimerização com o $TiCl_4$ Heterogeneizado nos Suportes Orgânicos

A atividade do $TiCl_4$ heterogeneizado em suportes orgânicos foi testada na polimerização de etileno. Os valores médios obtidos em três polimerizações para cada sistema encontram-se agrupados para os polímeros clorados na TAB.VII e os não-clorados na TAB.VIII.

TABELA VII - Polimerização de etileno com o $TiCl_4$ heterogeneizado em suportes poliméricos clorados, usando diferentes co-catalisadores. Condições de polimerização: pressão: 2 bar, temperatura: 50°C e tempo de reação: 1 h. Co-catalisador: 1 mL.

Suporte	Área Superficial (m ² /g)	[Ti] x 10 ⁵ (mol/g Sup)	Atividade (kg PE/mol Ti.h.bar)			
			AlMe ₃	AlEt ₃	AlBu ₃	Me ₂ AlCl
PPC	45	5,7	12,4	20,7	20,2	9,6
NRC	33	8,3	7,3	15,9	10,8	6,2
PVCC	59	7,2	10,6	18,4	17,3	9,0

Observa-se pelos dados da TAB.VII que o catalisador heterogeneizado em PPC contém a menor quantidade de titânio, porém apresenta a maior atividade frente a polimerização de etileno com todos os co-catalisadores estudados. O AlEt₃ é o melhor co-catalisador para todos os catalisadores estudados.

A desativação dos catalisadores é bastante rápida, sendo que após 5 min de polimerização o consumo de monômero fica praticamente inalterado.

TABELA VIII - Polimerização de etileno com o $TiCl_4$ heterogeneizado em suportes poliméricos não-clorados, usando diferentes co-catalisadores. Condições de polimerização: pressão: 2 bar, temperatura: $50^\circ C$ e tempo de reação: 1 h. Co-catalisador: 1 mL.

Suporte	Área Superficial (m^2/g)	$[Ti] \times 10^4$ (mol/g Sup)	Atividade (kg PE/mol Ti.h.bar)		
			AlMe ₃	AlEt ₃	Me ₂ AlCl
P4VP 2%	36	0,80	n.d.	2,5	n.d.
P4VP 25%	82	4,88	3,4	7,9	1,6
PScp*	34	5,98	1,1	1,7	n.d.

*poli(ciclopentadienilmetilostireno-2% DVB)

Examinando os dados da TAB.VIII nota-se que a área superficial da P4VP 25% DVB e a quantidade de Ti heterogeneizada neste suporte são bem maiores que na P4VP 2% DVB, refletindo na maior atividade catalítica do P4VP 25% DVB. Observa-se ainda que embora a quantidade de titânio heterogeneizada no poli(ciclopentadienilmetilostireno-2% DVB) - PScp- seja aproximadamente 20% maior que a quantidade heterogeneizada no P4VP 25% DVB, este apresenta uma atividade pelo menos quatro vezes superior.

Os valores médios das massas molares viscosimétricas \bar{M}_v dos poli(etilenos) -PEs- obtidos com os catalisadores descritos nas TABs. VII e VIII encontram-se na TAB.IX.

TABELA IX - Massa molar média viscosimétrica (\bar{M}_v) dos poli(etilenos) obtidos com o TiCl_4 heterogeneizado nos suportes orgânicos.

Catalisador	\bar{M}_v (kg/mol)
TiCl_4/PPC	303
TiCl_4/NRC	555
$\text{TiCl}_4/\text{PVCC}$	450
$\text{TiCl}_4/\text{P4VP 2\% DVB}$	863
$\text{TiCl}_4/\text{P4VP 25\% DVB}$	1059
$\text{TiCl}_4/\text{PScp}$	1488

As atividades dos catalisadores heterogeneizados nos suportes poliméricos clorados são maiores que as dos sistemas baseados em suportes poliméricos não-clorados. Por outro lado, a massas molares dos PEs obtidos com os sistemas clorados são menores que as dos sistemas não-clorados.

4 - Caracterização do TiCl_4 Heterogeneizado nos Suportes Inorgânicos

A área superficial da crisotila ultrassonificada calculada geometricamente é de $32 \text{ m}^2/\text{g}$ [78], a partir da suposição que o material encontra-se totalmente desfibrilizado. Estudos da interação da crisotila com solventes orgânicos mostram que quanto maior é a interação solvente/crisotila, maior é o volume de sedimentação da crisotila neste solvente, sendo este então considerado um bom solvente para heterogeneização[137]. A crisotila permanece em suspensão em heptano e o aspecto é de "gelificação", principalmente

quando a reação é feita em ultra-som. A quantidade de TiCl_4 heterogeneizada na crisotila varia de 2,81 a $3,07 \times 10^{-4}$ mol Ti/g de crisotila, dependendo da temperatura de calcinação.

O óxido de titânio apresenta uma área superficial específica de $74 \text{ m}^2/\text{g}$, e volume de poro de $0,11 \text{ cm}^3/\text{g}$. O difratograma de raio-x do óxido mostra que a sua forma estrutural é predominantemente anatase. A quantidade de TiCl_4 heterogeneizado no óxido reduzido depende da quantidade de AlEt_3 usada para a "fixação" do catalisador na superfície. Após a redução a quantidade de Ti(III) proveniente do TiCl_4 é de $3,34 \times 10^{-6}$ mol de Ti/g do óxido.

5 - Ensaio de Polimerização com o TiCl_4 Heterogeneizado nos Suportes Inorgânicos

A atividade do catalisador heterogeneizado em crisotila foi testada na polimerização de etileno, enquanto a do catalisador heterogeneizado em óxido de titânio reduzido foi testada na polimerização de etileno e de propileno.

5.1 - Catalisador suportado em crisotila

As temperaturas de calcinação e os valores médios de atividade obtidos em três polimerizações com o TiCl_4 heterogeneizado em crisotila encontram-se na TAB.X.

TABELA X - Polimerização de etileno com o $TiCl_4$ heterogeneizado na crisotila. Condições de polimerização: pressão: 2 bar, temperatura: $50^\circ C$ e tempo de reação: 1 h. Co-catalisador: 1 mL de trietilalumínio.

Temp. de Calcinação ($^\circ C$)	Cor da Crisotila após Pré-tratamento	$[Ti] \times 10^4$ (molTi/g crisotila)	Atividade (kg PE/mol Ti.h.bar)	\bar{M}_v (kg/mol)
400	bege	2,81	10,5	n.d.
500	parcialmente escura	2,92	12,2	1943
700	escura	3,07	14,3	n.d.

Vê-se na TAB.X que há um aumento da atividade catalítica com o aumento da temperatura de calcinação da crisotila.

5.2 - Catalisadores suportados em óxido de titânio reduzido

O óxido de titânio foi reduzido para aumentar a sua basicidade e conseqüentemente aumentar a afinidade entre o óxido e o $TiCl_4$. A redução do óxido foi realizada com butillítio, trimetilalumínio ou trietilalumínio. Quando utilizou-se os compostos organoalumínio como agentes redutores, a redução do óxido foi bem mais lenta que com o butillítio. O óxido reduzido é extremamente sensível a presença de oxigênio, e portanto, quanto mais rápida for a redução do óxido e heterogeneização do $TiCl_4$, menor a probabilidade de oxidação do óxido. Por isso, todas as reduções do óxido foram feitas com butillítio.

Ao acompanhar visualmente uma polimerização com catalisador heterogeneizado, observa-se o crescimento do polímero sobre a superfície do suporte. Nas primeiras polimerizações utilizando o catalisador $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2$ observou-se que a polimerização não se iniciava somente na superfície do suporte, como também na solução, indicando que parte da polimerização ocorria com o catalisador não-suportado, indicando que estava havendo uma lixiviação do catalisador do suporte para a solução, no momento em que o catalisador suportado era reduzido no reator. Assim sendo, o método de preparação deste catalisador foi modificado, passando a reduzi-lo parcialmente antes da introdução no reator. Esta pré-redução foi feita com trietilalumínio. A quantidade de AlEt_3 necessária para a pré-redução foi estudada e os dados encontram-se na TAB.XI.

TABELA XI - Polimerização de etileno com o TiCl_4 heterogeneizado em óxido de titânio reduzido. Condições de polimerização: pressão: 2 bar, temperatura: 50°C e tempo de reação: 1 h. Co-catalisador: 1 mL trietilalumínio.

$\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2$ reduzido	$\text{AlEt}_3^* \times 10^4$ (mol/g sup.)	$[\text{Ti}] \times 10^6$ (molTi/g sup.)	Atividade (kg PE/molTi.h.bar)
1	4,0	0,45	2556
2	0,2	3,34	7557

* Quantidade adicionada na pré-redução

Devido a excelente atividade apresentada pelo catalisador parcialmente reduzido, decidiu-se investigá-lo sistematicamente quanto a reprodutibilidade da preparação e ao efeito da temperatura e do tempo de polimerização nas atividades catalíticas e propriedades dos polímeros obtidos.

6 - Reprodutibilidade de Preparação do Catalisador $TiCl_4/TiO_2$ Reduzido

Três séries do catalisador $TiCl_4/TiO_2$ reduzido (pré-reduzido como o catalisador 1 da TAB.XI) foram preparadas no mesmo dia, utilizando-se os mesmos reagentes para verificar a reprodutibilidade na preparação do catalisador. A atividade dos catalisadores preparados foi testada na polimerização de etileno em diferentes dias, para verificar a estabilidade dos catalisadores preparados. Estes dados encontram-se na TAB.XII.

Os dados da TAB.XII mostram que há uma boa reprodutibilidade tanto na preparação como na estabilidade do catalisador, mostrada pela pequena variação da atividade da polimerização, que diminui somente em cerca de 30% após estocagem do catalisador por 15 dias.

TABELA XII - Reprodutibilidade de preparação e de atividade de polimerização de etileno do catalisador de $TiCl_4$ heterogeneizado em óxido de titânio reduzido. Condições de polimerização: pressão: 2 bar, temperatura: $50^\circ C$ e tempo de reação: 1 h. Co-catalisador: 1 mL trietilalumínio.

Catalisador	$[Ti] \times 10^6$ (mol/g)	Idade* (dias)	Atividade (kg PE/molTi.h.bar)	\bar{M}_v (kg/mol)	Pto. fusão ($^\circ C$)
A	0,45	1	2544	2505	138
		5	2311		
		15	1840		
B	0,57	1	2421	2092	137
		5	2123		
		15	1683		
C	0,39	1	2462	2284	137
		6	2145		
		16	1773		

* Tempo de envelhecimento do catalisador antes de ser usado na polimerização.

7 - Atividades do $TiCl_4/TiO_2$ Reduzido em Diferentes Temperaturas de Polimerização

O catalisador $TiCl_4/TiO_2$ reduzido (pré-reduzido como o catalisador 2 da TAB.XI) foi utilizado na polimerização de etileno a diferentes temperaturas de polimerização. Para cada temperatura

foram realizadas duas polimerizações. Os resultados encontram-se na TAB.XIII.

TABELA XIII - Polimerização de etileno a diferentes temperaturas com o $TiCl_4$ heterogeneizado em óxido de titânio reduzido. Condições de polimerização; pressão: 2 bar e tempo de reação: 1 h. Co-catalisador: 1 mL trietilalumínio.

Temp. de polimerização (°C)	Atividade (kg PE/molTi.h.bar)	\bar{M}_v (kg/mol)	Ponto de fusão (°C)
70	13800	1901	139
	13865	1738	
50	7557	2297	138
	7620	2213	
30	3000	2287	136
	3060	2192	
0	930	2074	136
	574	2114	

Com exceção da polimerização a 0°C, há boa concordância nos valores de atividade obtidos. As massas molares dos PEs obtidos a 70°C são ligeiramente inferiores às obtidas a temperaturas mais baixas.

8. Energia de Ativação

A partir dos dados da TAB.VII, construiu-se a curva de Arrhenius. A energia de ativação média da reação de polimerização pode ser calculada a partir da relação de Arrhenius[138]:

$$\ln(\text{atividade}) = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

A energia de ativação na polimerização de etileno, utilizando-se o catalisador $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2$ reduzido foi de 7,6 kcal/mol.

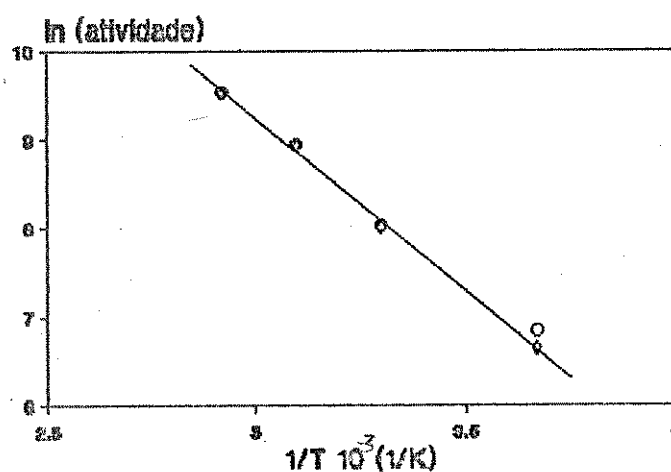


Figura 7 - Relação de Arrhenius em função da temperatura, para a polimerização de etileno com o $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2$ reduzido.

Observa-se na fig.7 que a velocidade global da reação cresce exponencialmente com a temperatura, indicando que a velocidade da reação não é determinada por processos de difusão[139].

9 - Atividades do $TiCl_4/TiO_2$ Reduzido em Diferentes Tempos de Polimerização

A atividade do catalisador $TiCl_4/TiO_2$ reduzido (pré-reduzido como o catalisador 2 da TAB.XI) e a massa molar dos polímeros obtidos foi avaliada em função do tempo de polimerização. Os resultados encontram-se na TAB.XIV. As polimerizações foram interrompidas com etanol em diferentes tempos de reação.

TABELA XIV - Polimerização de etileno em diferentes tempos de reação com $TiCl_4$ heterogeneizado em óxido de titânio reduzido. Condições de polimerização: pressão: 2 bar e temperatura: 50°C. Co-catalisador: 1 mL de trietilalumínio.

Tempo de polim. (min)	Atividade (kg PE/molTi.h.bar)	\bar{M}_v (kg/mol)	Ponto de fusão (°C)
15	8443	1383	139
30	9671	1554	138
60	7557	2297	138
288	1858	2400	137

Os valores de atividade do $TiCl_4/TiO_2$ reduzido mostram que após 30 min começa a desativação de alguns centros ativos e após 60 min o catalisador está praticamente desativado, visto que no intervalo de 60 a 288 min, a quantidade de polímero produzido aumentou somente 18%. A massa molar do poli(etileno) também aumenta até 60 min de polimerização, permanecendo praticamente inalterada nos 228 seguintes.

10 - Quantidade de monômero gasto por unidade de tempo na polimerização de etileno com $TiCl_4/TiO_2$ reduzido

A quantidade de monômero gasto em função do tempo foi acompanhada na polimerização a 288 min (TAB.XIV). A TAB.XV contém os valores mais relevantes para a obtenção do perfil do consumo de monômero -Rp- (a quantidade de monômero gasto em um determinado intervalo de tempo dividido pelo tempo em s)

TABELA XV - Valores do consumo de monômero por tempo de polimerização de etileno com o catalisador $TiCl_4/TiO_2$ reduzido. Condições de polimerização: pressão: 2 bar e temperatura: 50°C. Co-catalisador: 1 mL de trietilalumínio.

Tempo (s)	Consumo de etileno (g/g sup.)	$R_p \times 10^4$ (g C_2H_4 /g sup. . s)
300	1,05	35
900	2,16	37
1500	1,95	33
2100	1,44	24
3180	1,36	13
3780	0,60	10
4800	0,40	5,4
5400	0,31	5,2
6420	0,14	1,4
9900	0,14	0,4
14400	0,07	0,2
17280	0,14	0,5

11 - Efeito do Hidrogênio na Polimerização de Etileno com o $TiCl_4/TiO_2$ Reduzido

A atividade do catalisador $TiCl_4/TiO_2$ reduzido na polimerização de etileno com 2 bar de pressão e 0,5 bar de hidrogênio (a temperatura de 50°C e uma hora de polimerização) foi 370 kg PE/mol Ti.h.bar e portanto bem inferior a polimerização sem hidrogênio (7557 kg PE/mol Ti.h.bar). O polietileno obtido foi submetido a análise de GPC.

Os valores médios de massa molar obtidos através da curva de distribuição da GPC são descritos na TAB.XVI.

TABELA XVI - Valores de massa molar do PE obtido na polimerização em presença de H_2 .

Massa molar média por peso (\bar{M}_w)	458 kg/mol
Massa molar média viscosimétrica (\bar{M}_v)	411 kg/mol
Massa molar média numérica (\bar{M}_n)	208 kg/mol
Índice de Polidispersidade (\bar{M}_w/\bar{M}_n)	2,2

12 - Polimerização de Propileno com o $TiCl_4/TiO_2$ Reduzido

A polimerização de propileno foi realizada com o catalisador $TiCl_4/TiO_2$ reduzido preparado como o catalisador 2 da TAB.XI. A massa molar do poli(propileno) -PP- foi analisada através de medidas de GPC. Os resultados dos experimentos de polimerização e os valores de massas molares obtidos através da curva de distribuição da GPC encontram-se na TAB.XVII.

TABELA XVII - Polimerização de propileno com $TiCl_4$ heterogeneizado em óxido de titânio reduzido. Condições de polimerização: pressão: 2 bar, temperatura: 50°C e tempo de reação: 1h. Co-catalisador: 1 mL de trietilalumínio.

Atividade (kg PP/mol Ti.h.bar)	\bar{M}_v (kg/mol)	\bar{M}_n (kg/mol)	\bar{M}_w (kg/mol)	\bar{M}_w/\bar{M}_n
3018	374	87	459	5,3

O ponto de fusão da amostra, obtido por DSC, é 156°C.

13 - Análise da Isotaticidade do Poli(propileno)

A isotaticidade do poli(propileno) foi calculada através dos espectros de ^{13}C RMN e de IV. A metodologia dos cálculos está descrita no Apêndice. Pela relação de intensidade dos grupos metilas pode-se obter informações sobre os diferentes arranjos de monômeros na amostra polimérica[135]. Os valores obtidos do sinal de metila para as pentades (análise do posicionamento dos grupos metilas de 5 monômeros consecutivos) foram associados as tríades (arranjo de três monômeros consecutivos). Estes valores correspondem a:

tríade relativa ao conteúdo isotático (mm) = 6,2

tríade relativa ao conteúdo sindiotático (mr) = 0,46

tríade relativa ao conteúdo atático (rr) = 0,28

A partir destes dados pôde-se analisar a estrutura do PP (como descrito no Apêndice) e os resultados encontram-se na TAB.XVIII. O índice de isotaticidade (I.I.) corresponde a porcentagem do PP obtido que não é solúvel em heptano a 90°C, ou seja, é uma medida do seu grau de cristalinidade. Na análise de uma tríade a heterotaticidade (H) refere-se às unidades vizinhas à unidade central que possuem configuração igual e contrária a esta unidade central. O comprimento da seqüência isotática é denominado n_{iso} e o da seqüência sindiotática é denominado n_{syn} .

TABELA XVIII - Análise da estrutura do poli(propileno) através do índice de isotaticidade (I.I.), heterotaticidade (H), o comprimento da cadeia isotática (n_{iso}) e o comprimento da cadeia sindiotática (n_{syn})

I.I. (%)	93
H	0,46
n_{iso}	28
n_{syn}	2,2

O índice de isotaticidade obtido por IV é conhecido também como macrotaticidade, visto que contém informações sobre a conformação preferencial das cadeias e não da seqüência das unidades monoméricas. O I.I. é sempre inferior ao obtido por espectroscopia ^{13}C RMN, e de fato, o valor obtido foi 89% (vide Apêndice).

Discussão

1 - Funcionalização dos Polímeros Orgânicos

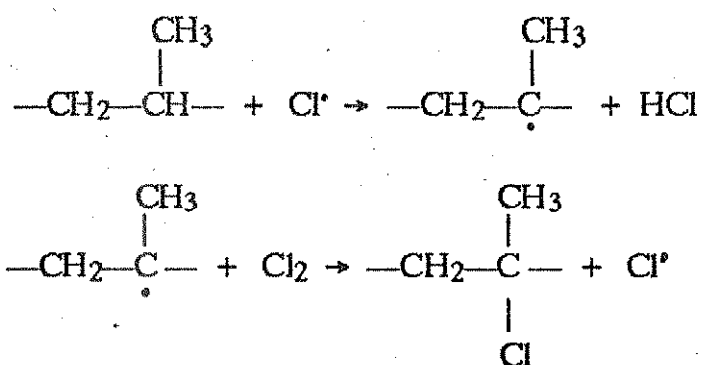
Os métodos utilizados para cloração do poli(propileno) atático -aPP-, da borracha natural -NR- e do poli(cloreto de vinila) -PVC- mostraram-se eficientes para a funcionalização, sendo que todos os polímeros clorados foram capazes de interagir com o $TiCl_4$.

A cloração radicalar do aPP, iniciada termicamente, permite controlar o teor de cloro na cadeia polimérica através da concentração da solução de polímero. Quanto mais diluída é a solução contendo o polímero, maior é o grau de abertura e a mobilidade das cadeias poliméricas, favorecendo o acesso do radical cloro[140]. O teor de cloro obtido no poli(propileno) clorado -PPC- foi de 55%, que corresponde a cerca de 1,4 átomos de cloro por unidade monomérica.

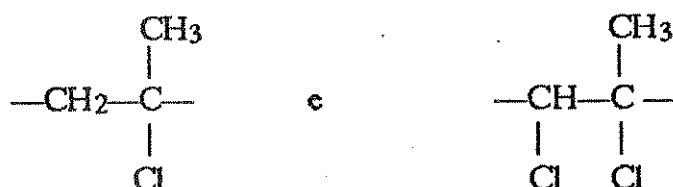
A troca de hidrogênio por átomos de cloro em um hidrocarboneto segue, na maioria dos casos, a seguinte ordem:



visto que as reatividades relativas das ligações CH em relação ao radical cloro são 5,0 : 3,8 : 1,0[140]. Baseando-se nestes dados, pode-se prever que a substituição dos cloros no aPP ocorre inicialmente nos grupos metínicos:



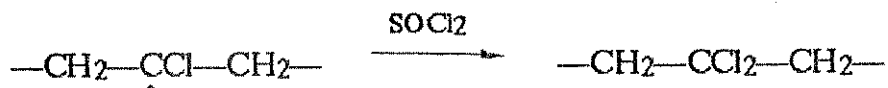
As próximas substituições são nos grupos metilênicos e o PPC deve ter uma estrutura intermediária entre:



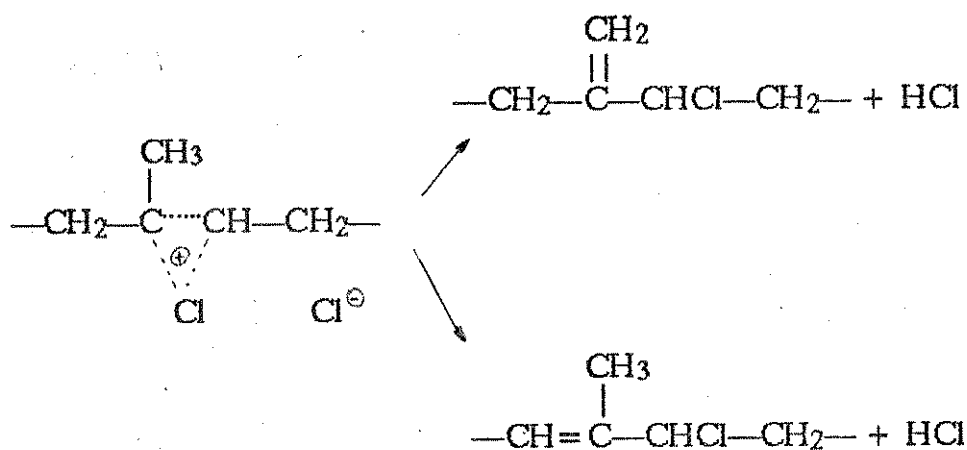
Como não há excesso de cloro dificilmente ocorrerá substituição nos grupos metílicos. A banda do estiramento C-Cl no espectro IV do PPC não pode ser diferenciada entre C-Cl terciário, secundário e primário, como proposto por Mizushima et al.[141]

A cloração radicalar do PVC pode ser iniciada de duas maneiras: com iniciador radicalar[123] ou fotoquimicamente[142]. Porém, o poli(cloreto de vinila) clorado -PVCC- obtido com a cloração fotquimímica é muito instável frente a luz UV[143]. O PVCC obtido da cloração em solução, iniciada com azobisisobutironitrila -AIBN-, além de ser estável tem uma microestrutura similar àquela dos produtos da cloração com Cl₂ gasoso.

Teoricamente é possível substituir 3 átomos de cloro por unidade monomérica do poli(cloreto de vinila), que corresponderia a um teor de 84% de cloro. Porém, o que se observa na prática é um teor máximo de 73% (2 átomos de cloro por unidade monomérica). Sikorski et al.[123] propõem que no primeiro estágio da cloração os grupos metilênicos são predominantemente envolvidos e no estágio seguinte tanto o grupo metilênico original, como o -CHCl- devem participar da reação. O teor de cloro obtido no PVCC é 64%, que equivale a pouco mais que 1,3 átomos de cloro por unidade monomérica. O espectro no IV do PVCC contém a banda em 450 cm⁻¹ característica de CCl₂. Portanto, ao contrário do mecanismo proposto por Sikorski, a cloração do PVC parece ocorrer preferencialmente no grupo -CHCl-:



O mecanismo radicalar para a cloração da NR pode ser excluído, desde que luz, oxigênio, peróxidos e anti-oxidantes não influenciam o estágio inicial da cloração[122]. Na verdade, a cloração da NR é bastante complexa, podendo haver substituição, adição e até mesmo a formação de estruturas cíclicas. Estudos cinéticos do estágio inicial da cloração de NR mostram que há formação de complexo molecular com subsequente clivagem heterolítica da ligação Cl—Cl e perda de próton[122]:

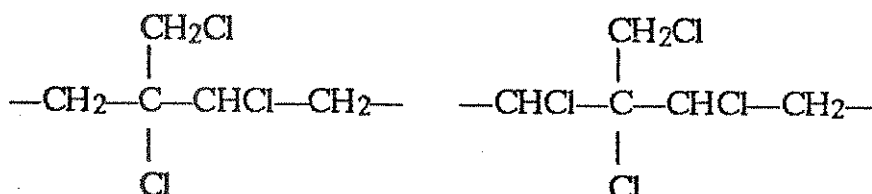


A estrutura que deve prevalecer é[122]:



O teor de cloro da borracha natural clorada -NRC- é de 67%, que corresponde a aproximadamente 3,7 átomos de cloro por unidade monomérica. A partir da estrutura acima, e considerando-se os dados no IV, os quais mostram o desaparecimento da banda

característica de olefinas trissubstituídas, pode-se chegar a várias outras estruturas tais como:

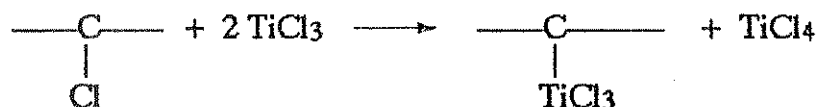


2 - Atividade Catalítica do TiCl_4 Heterogeneizado em Suportes Orgânicos

Os resultados apresentados das TABs.VII e VIII (pp.41-42) mostram que é possível heterogeneizar catalisadores de Ziegler-Natta nos suportes orgânicos estudados. O TiCl_4 heterogeneizado nos suportes poliméricos é ativo somente para a polimerização de etileno, não apresentando nenhuma atividade significativa na polimerização de propileno. Entretanto, as atividades catalíticas variam bastante.

Uma constatação global é que os polímeros clorados conferem maior atividade ao TiCl_4 que os não-clorados. Embora as cinéticas dessas polimerizações não tenham sido acompanhadas, notou-se a desativação dos catalisadores contendo cloro já nos primeiros minutos da polimerização.

Não há dados na literatura sobre a heterogeneização de TiCl_4 em polímeros orgânicos clorados. ainda assim, a rápida desativação poderia ser interpretada como decorrente de uma adição oxidativa do suporte ao catalisador. O Ti(IV) é reduzido para o Ti(III) na presença de alquilalumínio. O Ti(III) pode se ligar novamente ao suporte clorado, com conseqüente oxidação do metal e desativação destes catalisadores.



Outra possibilidade, embora menos provável, é o ataque do co-catalisador no carbono eletrofílico da cadeia polimérica[144].

A relação Cl:Ti é muito alta ($> 8,0 \times 10^3$). Tentativas de se diminuir o teor de cloro nos polímeros resultaram em um material inadequado para a heterogeneização, visto que os polímeros mantêm o aspecto ceroso original dificultando a obtenção de um material finamente dividido.

De fato, os catalisadores que apresentaram as melhores atividades foram aqueles com menor conteúdo de cloro, PPC e PVC (TAB.IV, p.37). Em relação aos co-catalisadores utilizados o melhor resultado foi obtido com o uso de trietilalumínio (AlEt_3), como é esperado quando se trata da ativação de TiCl_4 [17].

As atividades dos catalisadores heterogeneizados nos polímeros não-clorados são influenciadas principalmente pela área superficial do suporte e a sua rigidez (TAB.VIII, p. 42). O P4VP macroporoso (25% DVB) tem grande área superficial, e conseqüentemente, maior quantidade de grupos funcionais expostos para a heterogeneização. O TiCl_4 heterogeneizado no P4VP microporoso (2% DVB) tem baixa atividade devido não somente a baixa concentração de catalisador no suporte, como também da mobilidade de suas cadeias que pode levar ao bloqueio dos sítios catalíticos.

A baixa atividade de TiCl_4 heterogeneizado no poli(ciclopentadienilmetilostireno-2% DVB)-PSep- é decorrente do uso de co-catalisador inapropriado. Sistemas como CpTiCl_3 , similar às espécies formada no PSep, são mais ativos para a polimerização de etileno com o uso de dicloreto de metil- ou etilalumínio[145].

Ao contrário dos suportes orgânicos clorados, alguns dados da heterogeneização de catalisadores Ziegler nos suportes não-clorados são descritos na literatura. Tetraisopropóxido de titânio heterogeneizado no PSep tem atividade na polimerização de etileno de 140 kg PE/mol Ti.h.bar[74]. Porém, as condições de polimerização são bastante drásticas, não podendo ser classificada como condições usuais de polimerização de Ziegler-Natta: 26 bar e 195°C[74]. Uma mistura de P4VP e do terpolímero etileno/propileno/dieno não conjugado foi também utilizada como suporte de $TiCl_4$. A atividade deste catalisador na polimerização de etileno a 40°C e 3 bar foi de 0,7 kg PE/mol Ti.h.bar[63]. Esta atividade é inferior à obtida com P4VP reticulado com DVB, indicando que o intumescimento parcial do suporte (que ocorre quando o polímero contém a borracha etileno/propileno) bloqueia o sítio de coordenação, diminuindo a atividade do catalisador.

O $TiCl_4$ heterogeneizado no P4VP 25% DVB apresenta alta estabilidade. Polimerizações realizadas após 135 dias do seu preparo apresentaram atividades similares às obtidas com o catalisador recém sintetizado. Por outro lado, o catalisador heterogeneizado em PPC apresenta perda de atividade já na primeira semana após sua preparação, devido à adição oxidativa do suporte ao titânio.

As massas molares médias viscosimétricas (\bar{M}_v) dos polímeros obtidos com o catalisador heterogeneizado nos suportes poliméricos clorados são menores que as \bar{M}_v dos polímeros obtidos com o catalisador heterogeneizado nos suportes poliméricos não-clorados, como mostra a TAB.IX (p.43). Essa diferença é decorrente da desativação rápida dos catalisadores heterogeneizados nos polímeros clorados.

A micrografia de PE sobre PSep mostra que o crescimento do polímero sobre o suporte é na forma de fibras (fig.8). Esta

morfologia de fibras longas é característica de polímeros com alta massa molar.

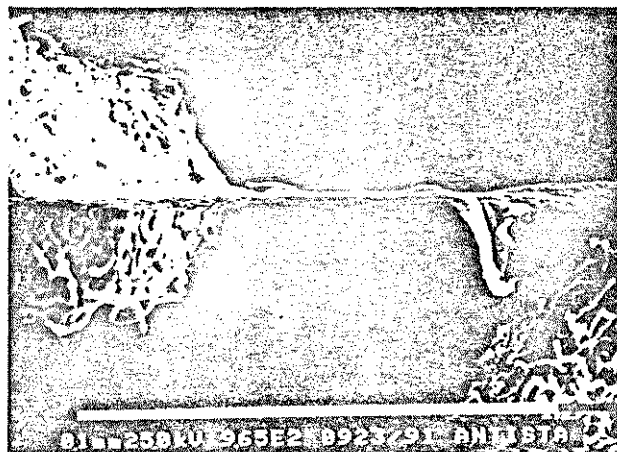


Figura 8 - Micrografia do poli(etileno) polimerizado com TiCl_4 heterogenizado em poli(ciclopentadienilmetilostireno-2% DVB).

3 - Heterogeneização do TiCl_4 nos Suportes Inorgânicos

3.1 - Crisotila

A maior parte dos suportes inorgânicos descritos na literatura passa por um pré-tratamento antes da heterogeneização. Esse pré-tratamento consiste, na maioria dos casos, na calcinação. O tratamento a altas temperaturas pode levar a comportamentos catalíticos antagônicos, como observado para óxidos metálicos puros ou dispersos em sílica. A atividade catalítica para a isomerização de buteno do sistema $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2/\text{SiO}_2$, diminui drasticamente com o aumento da temperatura de calcinação[146]. Por outro lado, a atividade catalítica para polimerização de olefinas do TiCl_4

heterogeneizado em óxido de magnésio -MgO- aumenta linearmente com o aumento da temperatura de calcinação do óxido[100]. A crisotila desidroxilada pode ser considerada como um MgO suportado (fig. 9).

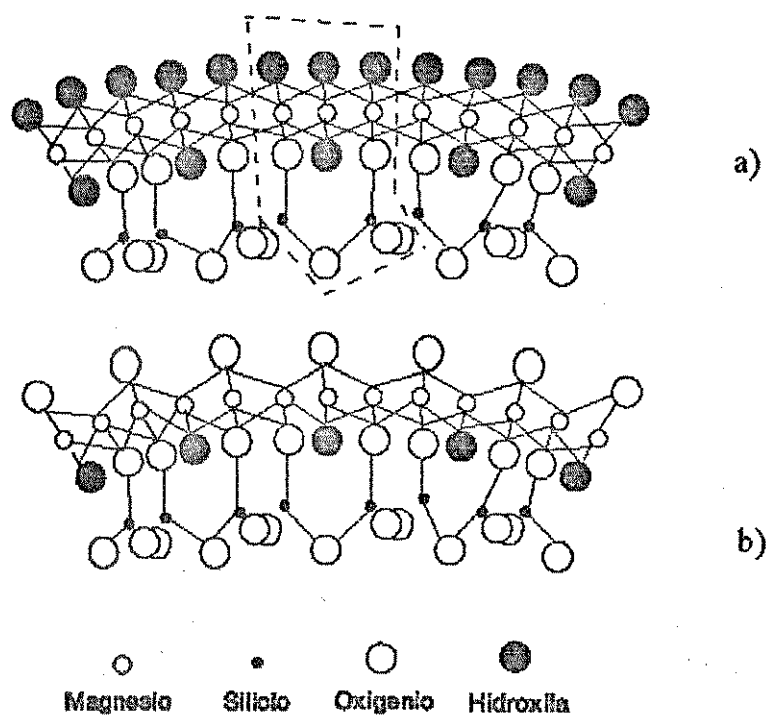


Figura 9 - Esquema da parte de uma camada de parede da fibra de crisotila: a) antes do tratamento térmico, b) termicamente desidratada e desidroxilada

O escurecimento da crisotila após calcinação pode ser proveniente da decomposição de ácido acético, que é usado no tratamento de desfribilização da crisotila. Parizotto[147] desenvolveu recentemente um método de preparação da crisotila no qual as fibrilas são menores e uniformizadas e o pré-tratamento não inclui o uso de ácido acético. Este material apresenta uma área superficial

muito superior àquela da crisotila utilizada para heterogeneização do TiCl_4 neste trabalho. O solvente utilizado (heptano) também não é apropriado, pois o seu parâmetro de solubilidade de Hildebrand é definido apenas por forças intermoleculares de dispersão (δ_d)[148], sendo que o estudo da interação da crisotila com solventes orgânicos mostra que as componentes responsáveis pela interação são as forças intermoleculares de ponte de hidrogênio (δ_H) e as forças polares (δ_p)[137]. Por isso, a suspensão de crisotila em heptano apresenta o aspecto de "gelificação". A escolha de outro solvente, bem como o uso desta crisotila mais uniformizada poderia levar a melhores resultados.

Com a calcinação da crisotila foi possível a heterogeneização máxima de $3,07 \times 10^{-4}$ mol Ti/g crisotila (com calcinação a 700°C), enquanto que Wasilewski obtém $5,0 \times 10^{-5}$ mol Ti/g MgO (com calcinação a 800°C)[100].

3.2 - Ativação do óxido de titânio

É bem conhecido que os suportes influenciam na atividade de um catalisador tanto através do tamanho da sua área superficial[149], quanto através de efeitos eletrônicos (as propriedades eletrônicas do suporte desencadeiam um efeito sinérgico nas suas propriedades catalíticas[149,150]). O estado de energia de superfícies neutras de óxidos ideais é muito baixo, o que as torna inativas para reações químicas, pois para haver "overlap" entre os orbitais da superfície e da partícula, estes têm que se aproximar a distâncias muito curtas. Por isso, as superfícies de óxidos metálicos utilizados como catalisadores ou suportes para catalisadores contém miríades de irregularidades e/ou impurezas na superfície que ocasionam densidades eletrônicas diferenciadas, possibilitando interações doador/aceptor de elétrons entre o óxido e outras substâncias. A grosso modo, pode-se dizer que o excesso ou a falta de elétrons em

diferentes pontos na superfície estão relacionados com orbitais cheios ou vazios. Vários métodos de preparação de suportes já foram desenvolvidos visando aumentar essa atividade da superfície[30].

O óxido de titânio - TiO_2 - encontra-se na natureza de 3 diferentes formas estruturais: rutilo, anatase e brokita[151]. O rutilo e a anatase são as formas comerciais mais comuns.

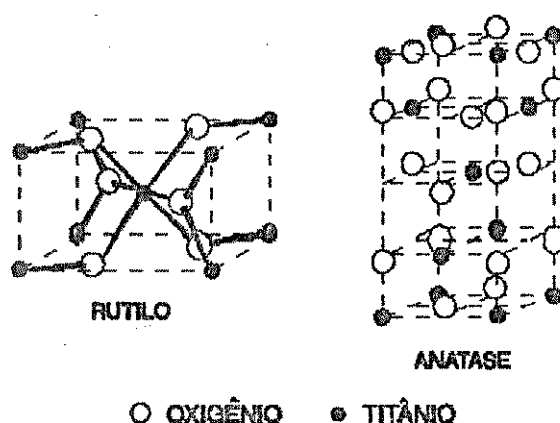


Figura 10 - Celas unitárias do rutilo e da anatase[152]

A grande maioria dos estudos sobre as propriedades da superfície do TiO_2 é do rutilo[151]. As propriedades eletrônicas do TiO_2 tem sido exploradas em reações fotocatalíticas[153,154] e este óxido tem sido utilizado na construção de celas de conversão de energia[155]. Estes estudos mostram que a energia dos elétrons fotoexcitados na banda de condução do rutilo é menor que a do anatase[153,154], refletindo em uma menor atividade catalítica do rutilo. Analisando as celas unitárias do rutilo e da anatase (fig10), observa-se que a anatase tem mais oxigênio disponível na superfície para a redução que o rutilo (desconsiderando que os cristais podem estar clivados, expondo diferentes faces para a superfície[151]). Deste modo, acredita-se que para sistemas em que o TiO_2 é reduzido, a forma cristalina mais apropriada seja a anatase.

O TiO_2 é classificado como óxido do tipo n, característico por conter átomos de oxigênio na sua superfície que são facilmente removidos por redução. Estes tipos de óxidos, mesmo na forma não reduzida, são suportes ativos para polimerização[100], e podem atuar até mesmo como catalisadores para a oligomerização de olefinas[156].

A quantidade de AlEt_3 utilizada na pré-redução influencia a quantidade de TiCl_4 heterogeneizado (TAB.XI, p.46). O AlEt_3 provavelmente forma um complexo com TiCl_4 , e portanto quanto maior a quantidade de AlEt_3 , maior a lixiviação do catalisador a partir do suporte. Quantidades muito pequenas de TiCl_4 são heterogeneizadas, na ordem de $3,34 \times 10^{-6}$ mol Ti/g óxido.

3.2.1 - Análise da quantidade de TiCl_4 heterogeneizado no TiO_2

O método utilizado para quantificação de TiCl_4 suportado em TiO_2 baseia-se na determinação da quantidade de Ti(III) , que para estes catalisadores são os centros ativos[29]. Chien et al.[157,158] determinaram a quantidade de Ti(III) e Ti(IV) em $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ através da reação do catalisador com uma solução de sulfato férrico, e subsequente titulação dos íons Fe(II) com dicromato. Porém o método descrito por Boehm et al.[129] para a análise da concentração de Ti(III) presentes em amostras de TiO_2 reduzido foto ou eletroquimicamente parece apropriado para o estudo em questão. A análise de Ti(III) também é feita a partir de reações redox com sulfato férrico amoniacal. A diferença é que a determinação é feita espectrofotometricamente com o complexo Fe(II) -fenantrolina. Além disso, a determinação é realizada quase in situ, não sendo necessário atmosfera inerte, como no método de Chien et al.[157,158].

Análises de ressonância paramagnética eletrônica - EPR- das amostras foram realizadas, mas os resultados são apenas qualitativos. Quando dois íons Ti(III) estão situados em sítios vizinhos, provavelmente ligados por pontes de cloro, eles não apresentam sinais de EPR[159]. Nestes casos a técnica de EPR detecta apenas cerca de 20% dos átomos de Ti(III) presentes na amostra.

4 - Polimerização com o $TiCl_4$ Heterogeneizados nos Suportes Inorgânicos

4.1 - Crisotila

A exemplo do MgO , o aumento da temperatura de calcinação da crisotila provoca um aumento da atividade catalítica (TAB.IV, p. 42). Contudo, as atividades encontradas para o $TiCl_4$ heterogeneizado em crisotila (10 a 14 kg PE/mol. Ti.h.bar) são inferiores às atividades do $TiCl_4$ heterogeneizado no MgO (de 41 a 123 kg PE/ mol Ti.h.bar, dependendo da temperatura de calcinação do óxido[100]). Esta diferença de atividade deve estar relacionada com a presença de água, haja visto que a crisotila é altamente higroscópica, e a reabsorção de água ocorre instantaneamente.

O crescimento do PE em forma de fibras, como mostra a micrografia da fig.11, está associado a alta massa molar (1943 kg/mol) do polímero.



Figura 11 - Micrografia do poli(etileno) polimerizado com TiCl_4 heterogenizado em crisotila.

4.2 - Óxido de titânio reduzido

As atividades obtidas com o $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2$ reduzido são superiores não somente às obtidas por Wasilewski et al.[100] com o uso de $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2$ (17 kg PE/mol Ti.h.bar), mesmo com condições de polimerização mais drásticas (7 bar), como também às dos melhores sistemas suportados descritos na literatura (TAB.XIX).

TABELA XIX - Atividade do $TiCl_4$ heterogeneizado em diferentes suportes inorgânicos na polimerização de etileno. Co-catalisador: trietilalumínio.

Suporte	Temp. de Polim. (°C)	Atividade (kg PE/mol Ti.h.bar)	Ref.
TiO_2 reduzido	50	7557	este trabalho
TiO_2 reduzido	70	13800	este trabalho
TiO_2	t.a.	17	100
MgH_2	40	383	160
MgOH-Aluminossilicato	70	335	161
Silica	85	719	162
$MgCl_{1,83}(OCH_3)_{0,17}$	80	6227	163
$MgCl_2$	80	7185	2a

A remoção de oxigênio promovida pela redução do óxido de titânio resulta na formação de cátions de titânio com coordenação e estado de oxidação mais baixos. Essa superfície torna-se mais ativa para reagir com o catalisador. Porém, essa interação suporte/catalisador certamente não é a única responsável pela alta atividade.

A hipótese de que centros de $Ti(III)$, provenientes tanto da redução do $TiCl_4$ heterogeneizado pelos elétrons da superfície do óxido, como do próprio óxido reduzido, possam atuar como centros ativos está descartada, visto que não houve nenhuma atividade de polimerização significativa na ausência do co-catalisador.

Como a quantidade de TiCl_4 heterogeneizado no óxido reduzido é muito baixa (na ordem de $3,3 \times 10^{-6}$ mol Ti/g), a alta atividade tem que advir também, de um grande número de centros ativos.

Um dos métodos mais simples de determinação do número de centros ativos (C^*) é o baseado no número de macromoléculas (N) obtido através da relação[164]:

$$N = A / \bar{M}_n$$

onde A é a atividade do catalisador e \bar{M}_n a massa molar média numérica. A extrapolação para tempo de polimerização ou atividade zero, conduz a $N = C^*$.

Devido a magnitude das massas molares dos poli(etilenos) obtidos com esses catalisadores, não foi possível a obtenção de um cromatograma de permeação em gel para maioria das amostras, e portanto, a \bar{M}_n não foi determinada. Uma determinação de C^* , utilizando-se \bar{M}_v e a atividade (após 1 h de polimerização) não tem valor quantitativo, mas fornece pelo menos uma estimativa do número de moles de PE formado por mol Ti. Utilizando-se os dados da TAB.XIII (p. 49) da polimerização a 50°C , obtém-se $C^* = 3,3$ mol/mol Ti.h.bar. Mesmo considerando-se todas as aproximações, este valor indica que praticamente 100% do TiCl_4 heterogeneizado no óxido é ativo para polimerização.

Uma das maiores dificuldades encontradas nas reações de polimerização com catalisadores heterogeneizados é a reprodutibilidade dos dados, devido à diversidade de parâmetros que influenciam a preparação dos catalisadores. Um ponto crítico de controle é a distribuição de irregularidades na superfície do suporte, pois são justamente estas irregularidades, que favorecem as interações catalisador/suporte. Com a redução, a superfície do óxido

passa a ter estas "irregularidades" mais homogeneamente distribuídas, ou seja, aumenta o número de sítios que podem interagir com o catalisador, refletindo na boa reprodutibilidade na preparação do catalisador (TAB.XII, p. 48).

Não somente a reprodutibilidade da preparação do catalisador é muito boa, como também a reprodutibilidade das reações de polimerização, como pode-se observar na fig. 11.

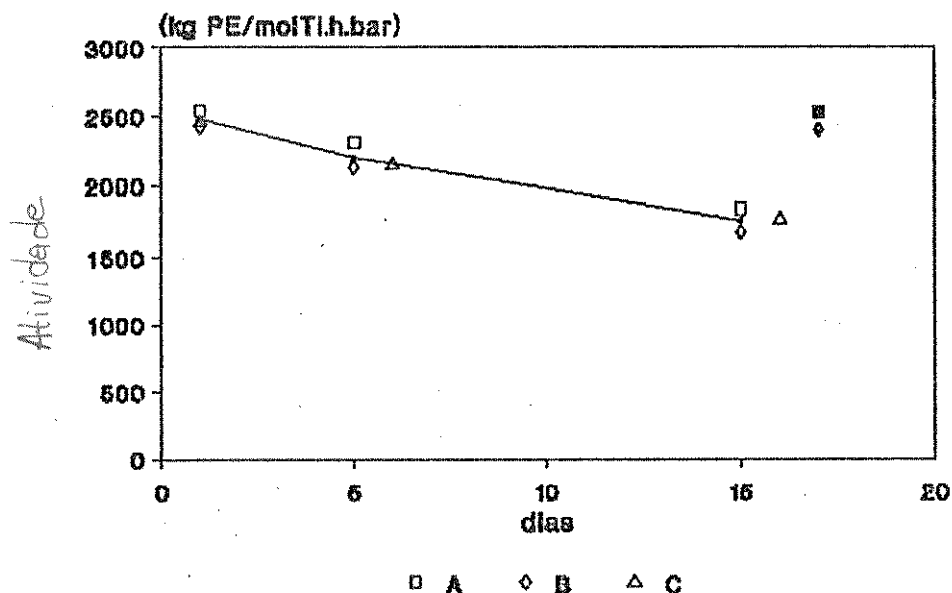


Figura 11 - Atividade do $TiCl_4$ heterogeneizado no TiO_2 reduzido na polimerização de etileno, como função do tempo de envelhecimento do catalisador. A, B e C são os $TiCl_4/TiO_2$ reduzido preparados no mesmo dia.

Se a redução parcial do $TiCl_4/TiO_2$ reduzido for realizada no dia da polimerização, este se mantém estável e não há perda significativa da atividade do catalisador, como mostram os dois pontos em negrito na direita do gráfico. Mesmo com a pré-redução feita no primeiro dia, o envelhecimento do catalisador não

é tão acentuado. Após 15 dias do seu preparo, a atividade diminui apenas cerca de 30%. Os experimentos de reprodutibilidade foram realizados com o catalisador com menor quantidade de TiCl_4 heterogeneizado ($0,45 \times 10^{-6}$ mol Ti/g sup.) e por isso a atividade é na ordem de 2500 kg PE/mol Ti.h.bar. Os outros estudos da influência da temperatura, tempo, etc. sobre o catalisador foram realizados com o catalisador contendo $3,34 \times 10^{-6}$ mol Ti/g sup.

O equacionamento da cinética global das reações químicas que ocorrem na superfície de catalisadores é muito complexo, pois diferentes etapas são envolvidas[139]:

- a) difusão dos reagentes para a superfície do catalisador.
- b) difusão dos reagentes para os poros do catalisador.
- c) adsorção dos reagentes na superfície do catalisador.
- d) reação química na superfície
- e) dessorção dos produtos da superfície do catalisador
- f) difusão para fora dos poros do catalisador

De um modo geral, se a velocidade da reação cresce exponencialmente com a temperatura, como na fig.7 (p. 50), pode-se dizer que na faixa de temperatura estudada as reações químicas que se processam na superfície são determinantes da velocidade da reação. A energia de ativação média obtida pela relação de Arrhenius é 7,6 kcal/mol. Esse valor encontra-se dentro da faixa esperada para polimerização de etileno com $\text{TiCl}_4/\text{AlR}_3$ [165] (2 a 12 kcal/mol).

A atividade do $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ apresenta um máximo em 60°C e então cai rapidamente[33]. O $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2$ parece ser mais resistente à temperatura, pois o catalisador é ainda bastante ativo na polimerização a 70°C (fig.12). Mesmo a baixa temperatura, a atividade do catalisador (750 kg PE/mol Ti.h.bar a 0°C) ainda é superior a de vários outros sistemas, como o TiCl_4 heterogeneizado em sílica por exemplo (atividade de 719 kg PE/mol Ti.h bar a 85°C)[163].

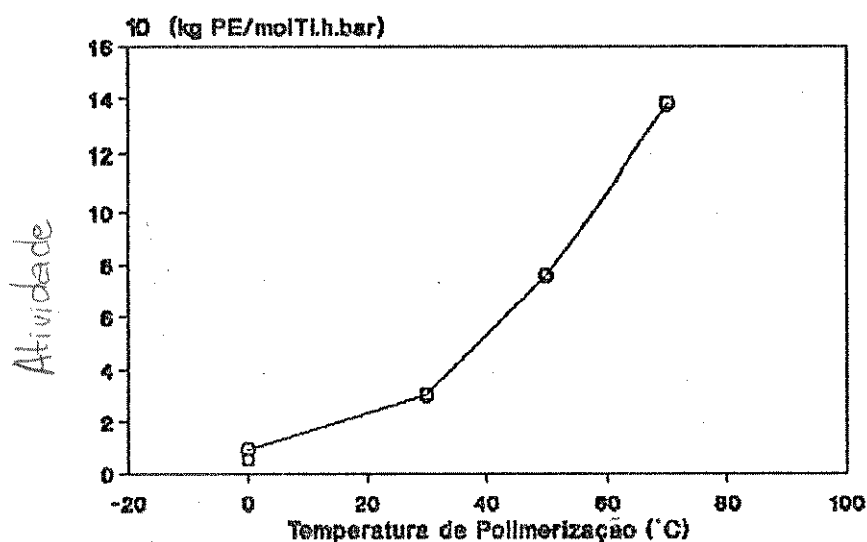


Figura 12 - Influência da temperatura de polimerização na atividade do catalisador $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2$ reduzido.

Em contrapartida à alta atividade do catalisador associada à alta temperatura de polimerização, as massas molares dos PEs obtidos tendem a diminuir, via o mecanismo cineticamente favorecido de eliminação β de hidrogênio[166], interrompendo o crescimento das cadeias poliméricas. As massas molares viscosimétricas do PE obtido a 70°C são portanto menores que as \overline{M}_v obtidas a temperaturas de polimerização mais baixas (fig.13).

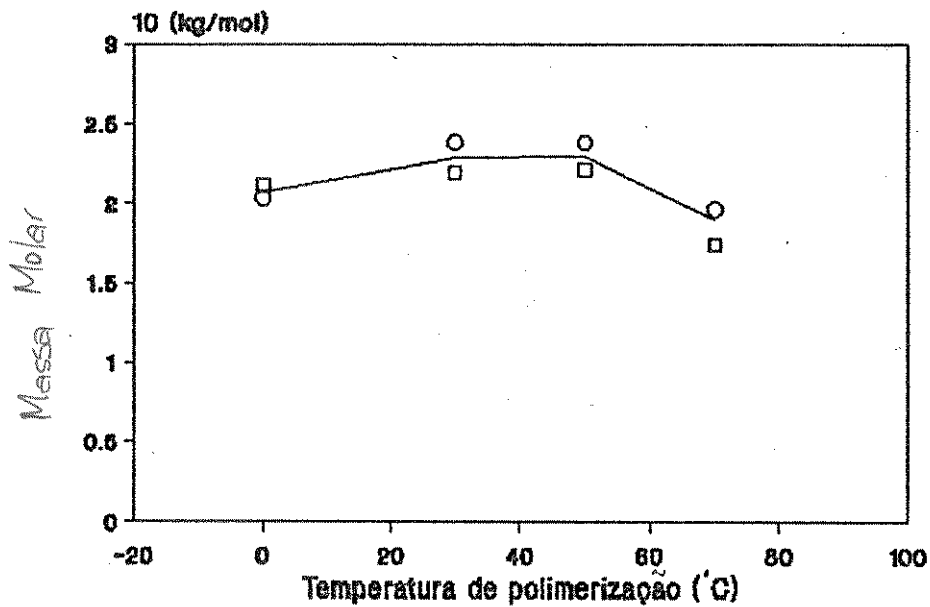


Figura 13 - Influência da temperatura de polimerização na massa molar do poli(etileno) obtido.

As polimerizações com os sistemas estudados foram conduzidas durante 1 h. Certamente nem todos os sítios catalíticos são ativos durante toda a polimerização. Com o tempo há desativação do catalisador e conseqüente redução da sua atividade. Por outro lado, a \bar{M}_v do polímero aumenta, ou seja, durante a polimerização há um crescimento da cadeia polimérica nos sítios que permanecem ativos, como mostram os dados da TAB.XIII (p. 49), representados na fig.14.

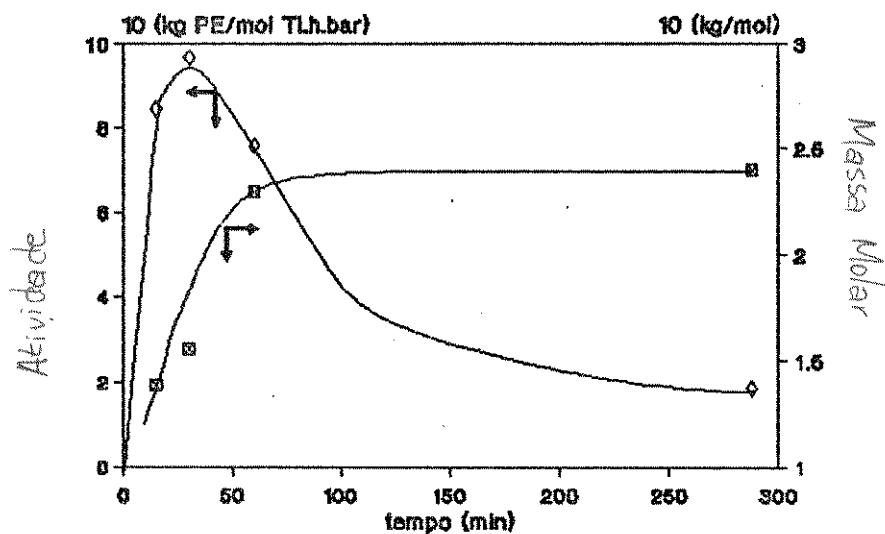


Figura 14 - Influência do tempo de polimerização na atividade catalítica de $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2$ reduzido e na massa molar do poli(etileno).

A atividade do catalisador começa a diminuir aos 30 min, e o catalisador está praticamente desativado após 60 min de polimerização.

O perfil de R_p (a quantidade de monômero gasto em um determinado intervalo de tempo dividido pelo tempo em s) em função do tempo na polimerização de etileno com $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2$ reduzido mostra claramente o término da polimerização aos 60 min (fig.15). O perfil tipo decaimento é atribuído a uma desativação química das espécies ativas do sistema catalítico[4]. A perda de atividade depois de um certo tempo de reação demonstra que nem todas as espécies ativas exibem a mesma estabilidade e que algumas são desativadas mais rapidamente que as outras[165].

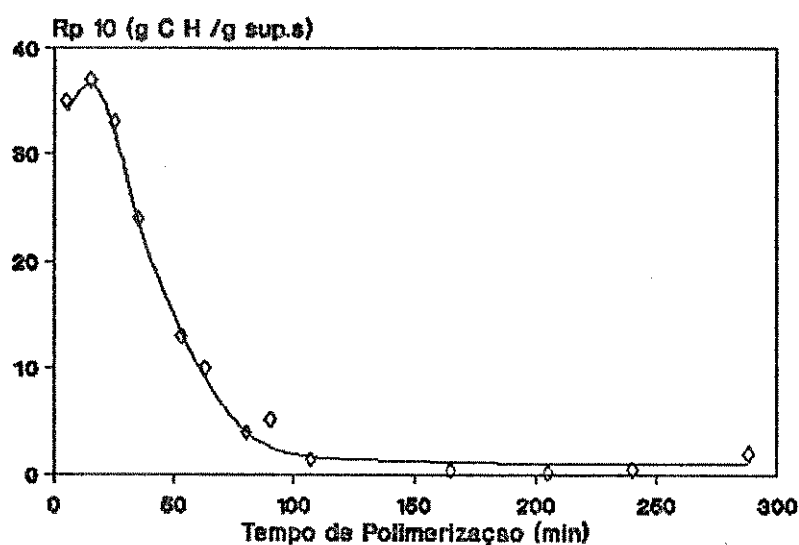


Figura 15 - Cinética da polimerização de etileno

5 - Controle da Massa Molar do Poli(etileno)

A exemplo dos poli(etilenos) obtidos com o $TiCl_4$ heterogeneizado nos suportes orgânicos e na crisotila, o PE obtido com $TiCl_4/TiO_2$ reduzido é de alta massa molar. O alto ponto de fusão dos polímeros (136 a 139°C) é provavelmente uma função destas massas molares altas. A micrografia do PE sobre o TiO_2 (fig16) também revela um crescimento em forma de fibras, que na maioria dos casos está associado a uma alta massa molar.

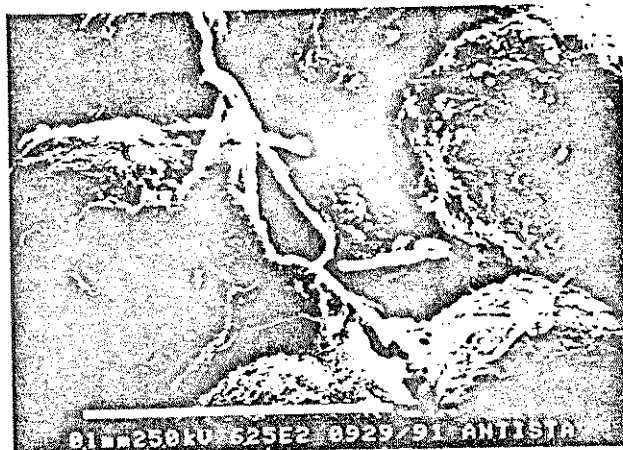


Figura 16 - Micrografia de poli(etileno) sobre o TiCl_4 heterogeneizado em óxido de titânio reduzido

Do ponto de vista mercadológico não é sempre interessante que um determinado catalisador produza polímeros com tão alta massa molar. Nestes casos, é de fundamental importância saber se a massa molar pode ser controlada pela adição de reagentes de transferência de cadeia, por exemplo hidrogênio, mesmo que a adição de tais agentes redutores da massa molar comprometa a atividade do catalisador. A atividade de $\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_3$ na polimerização de etileno é diminuída em cerca de 80%, se a polimerização é conduzida na presença de hidrogênio (proporção $\text{H}_2:\text{C}_2\text{H}_2$ de 0,18)[32]. Na polimerização com o $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2$ reduzido utilizou-se $\text{H}_2:\text{C}_2\text{H}_2$ na proporção de 0,25 e a diminuição na atividade do catalisador foi de 95%. Como o H_2 atua simultaneamente na diminuição da cadeia polimérica e na desativação do catalisador, uma redução tão drástica da atividade do catalisador poderia ser evitada diminuindo-se a quantidade de H_2 . Os PEs ob-

tidos das polimerizações realizadas na presença de 0,5 bar de H₂ a 50°C apresentam uma redução substancial da massa molar:

$$\begin{array}{ll} \bar{M}_v = 2200 \text{ kg/mol} & \text{sem H}_2 \\ \bar{M}_v = 411 \text{ kg/mol} & \text{com H}_2 \end{array}$$

O índice de polidispersidade (\bar{M}_w/\bar{M}_n) deste PE é 2,2 (TAB.XVI, p. 53). Este valor é excelente, considerando-se que o catalisador heterogêneo apresenta geralmente diferentes centros ativos.

6 - Polimerização de Propileno

Dois fatores devem ser considerados na polimerização de propileno: a atividade e a estereoespecificidade. O TiCl₄ heterogeneizado em cloreto de magnésio é sem dúvida um dos catalisadores heterogêneos mais conhecidos para a produção de PP e já é utilizado em escala industrial. O TiCl₄/MgCl₂/AlEt₃ apresenta atividade (184 kg PP/mol Ti.h.bar) e estereoespecificidade (21%) bem inferiores que o catalisador ora em estudo (TAB.I, p. 8). A presença de etil-p-toluato no catalisador heterogeneizado em MgCl₂ aumenta a estereoespecificidade (91%), mas diminui ainda mais a atividade do catalisador (36 kg PP/mol Ti.h.bar)[31]. O TiO₂ reduzido confere ao TiCl₄ ambas as qualidades que definem um bom catalisador de Ziegler-Natta para propileno: alta atividade e estereoespecificidade. Estes dados encontram-se na primeira coluna da TAB.XX, e podem ser comparados com os resultados de TiCl₄ heterogeneizado em outros suportes inorgânicos e de dois dos melhores catalisadores homogêneos.

TABELA XX - Atividade do $TiCl_4$ heterogeneizado em diferentes suportes inorgânicos e de catalisadores homogêneos na polimerização de propileno. Co-catalisador: trietilalumínio para os sistemas heterogêneos e metilaluminoxano para os catalisadores homogêneos.

Suporte	Temp. de polim. (°C)	Atividade (kg PP/mol Ti.h.bar)	iPP (%)	Ref.
TiO_2 reduzido	50	3018	93	este trabalho
$MgCl_2$ -DIBP/FES ⁽¹⁾	70	719	98	167
$MgO/Na_4P_2O_7$	50	431	58	168
$MgCl_{1,83}(OCH_3)_{0,17}$	60	144	95	163
TiO_2	t.a	0,70	n.d.	100
catalisador homog.				
$[Me_2Si(ind)_2]ZrCl_2$ ⁽²⁾	30	1350	97	169
$[Ph_2Si(ind)_2]ZrCl_2$ ⁽³⁾	30	1500	97	169

(1) DIBP: diisobutilftalato; FES: feniltrietoxisilano

(2) dimetilsililbis(1-indenil)zircôniodicloreto

(3) difenilsililbis(1-indenil)zircôniodicloreto

A alta estereoespecificidade dos catalisadores homogêneos é atribuída ao centro quiral da molécula[49,170,171]. Porém, a massa molar viscosimétrica do poli(propileno) obtido com o uso destes catalisadores (79 e 90 kg/mol para $[Me_2Si(ind)_2]ZrCl_2$ e $[Ph_2Si(ind)_2]ZrCl_2$, respectivamente[169]) é inferior a obtida com o $TiCl_4/TiO_2$ reduzido (374 kg/mol). O índice de polidispersidade de um bom catalisador homogêneo é em torno de 2[169]. O PP obtido apresenta um índice de polidispersidade de 5,2. Catalisadores

heterogêneos apresenta uma larga faixa de índice de polidispersidade. Este valor ainda é considerado bom, principalmente porque a presença de diferentes centros ativos no catalisador não chega a afetar a sua estereoespecificidade. A alta estereoespecificidade dos sistemas heterogeneizados deve estar relacionada com a assimetria dos sítios ativos na superfície do suporte. A concentração de elétrons na superfície do óxido de titânio induz um efeito sinérgico tanto na atividade, se comparado com o TiO_2 não reduzido, quanto na estereoespecificidade.

O ponto de fusão do PP depende da sua cristalinidade, estereoregularidade e massa molar. O PP obtido tem todas as características para apresentar um alto de ponto de fusão, o qual é de fato obtido por DSC (156°C).

Conclusão

O trabalho realizado permite concluir:

1. A redução do óxido de titânio melhora substancialmente as suas características como suporte para catalisadores de Ziegler-Natta.
2. O $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2$ reduzido é muito ativo para polimerização de etileno e propileno.
3. O $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2$ reduzido é estereoespecífico na polimerização de propileno.
4. O método de obtenção do $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2$ reduzido é reprodutível e o catalisador apresenta boa estabilidade.
5. O $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2$ reduzido apresenta boa sensibilidade a agentes de transferência de cadeia.
6. O $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2$ reduzido confere baixo índice de polidispersidade aos polímeros obtidos.
7. A presença de cloro em suportes orgânicos aumenta a atividade dos catalisadores na polimerização de etileno.
8. A desativação dos catalisadores heterogeneizados nos suportes orgânicos clorados é rápida.
9. O TiCl_4 heterogeneizado na crisotila apresenta atividade inferior à do TiCl_4 heterogeneizado no óxido de magnésio.

Perspectivas

O $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2$ reduzido apresenta, tanto do ponto de vista da preparação como no seu desempenho na polimerização de olefinas, vantagens em relação ao $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$, utilizado atualmente em escala industrial. Sendo assim, esperamos poder transferir, a curto prazo, o processo de obtenção desse tipo de catalisador[172] para o mercado nacional. Estudos de polimerização de poli(propileno) com este catalisador devem ainda ser aprofundados.

Referências

1. H.G. Elias, "Macromolecules", Plenum Press, New York, 1977. Cap.1.
2. S. van der Ven, "Polypropylene and other Polyolefins", Elsevier, Amsterdam, 1990. a. Cap.9.
3. A.D. Caunt in "Catalysis", C. Kemball (ed.), Chem. Soc., London, Vol.1, 1977.
4. T. Keii, "Kinetics of Ziegler-Natta Polymerization", Kodansha LTD., Tokyo e Chapman & Hall LTD., London, 1972.
5. J.C.W. Chien (ed.), "Coordination Polymerization", Academic Press, New York, 1975.
6. W. Kaminsky e H. Sinn (eds.), "Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization", Springer Verlag, Berlin, 1988.
7. T. Keii e K. Soga (eds.), "Catalytic Olefin Polymerization", Kodansha, Tokyo, 1990.
8. J. Boor, "Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations", Academic Press, New York, 1979.
9. Y.K. Kissin, "Isospecific Polymerization of Olefins with Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts", Springer Verlag, New York, 1985.
10. P. Galli e J.C. Haylock, *Prog. Polym. Sci.* 16 (1991) 443.
11. H.R. Sailors e J.P. Hogan, *J. Macromol. Sci. - Chem.* A15 (1981) 1377.
12. M.E.P. Friedrich e C.S. Marvel, *J. Am. Chem. Soc.* 52 (1930) 376.
13. L.M. Ellis, U.S. Pat. 2,212,155 (E.I. du Pont de Nemours & Co) 1940, C.A. 35 (1941) 464.
14. W.E. Handford, J.R. Roland, H.S. Young, U.S. Pat. 2,377,779 (E.I. du Pont de Nemours & Co.) 1945, C.A. 39 (1945) 3702.

15. K. Ziegler, *Angew. Chem.* **64** (1952) 323.
16. K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil e H. Martin, *Angew. Chem.* **67** (1955) 541.
17. H. Sinn e W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **18** (1980) 99.
18. B. Vollmert, "Grundriß der Makromolekularen Chemie", E. Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1962. p.35.
19. C.M. Fontana, *Ind. Eng. Chem.* **44** (1952) 2955.
20. G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli e G. Gatti, *J. Polym. Sci.* **51** (1961) 387.
21. G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti e G. Moraglio, *J. Am. Chem. Sci.* **77** (1955) 1708.
22. G. Natta e P. Corradini, *Makromol. Chem.* **16** (1955) 77.
23. G. Natta, *Angew. Chem.* **68** (1956) 393.
24. M.L. Huggins V. Desreux, H. Mark e G. Natta, *J. Polym. Sci.* **56** (1962) 153.
25. A. Zletz, E.F Peters, B.L. Evering, *Ind. Eng. Chem.* **49** (1957) 1879.
26. J.P. Hogan, R.L Banks, US Pat. 2,825721 (Phillips Petroleum Co.) 1958, C.A. **52** (1958) 8621.
27. Y.V. Kissin, in "Principles of Polymerizations with Ziegler-Natta Catalysts", Handbook of Polymer Science and Technology, N.P. Cheremisinoff (ed.), Marcel Dekker, New York. 1989. p. 103-131.
28. P.D. Gavens, M. Bottrill, J.W. Kelland e J. Mc Meeking, in "Comprehensive Organometallic Chemistry", I.G. Wilkinson, F.G.A. Stone e E.W. Abel (eds.), Pergamon Press, Oxford, 1982. Cap. 22.5.
29. L.L. Böhm, *Chem. Ing. Tech.* **56** (1984) 674.
30. F.J. Karol, *Cat. Rev. - Sci. Eng.* **26** (1984) 557.
31. P. Pino e R. Mühlhaupt, *Angew. Chem.* **92** (1980) 869.
32. I. Pasquon e U. Giannini, "Catalysis - Science and Technology", J. Anderson e M. Boudardt (eds.), Springer Verlag, Berlin, 1984. V.6. Cap.2.

33. P.C. Barbé, G. Cecchin e L. Noristi in "The Catalytic System Ti-Complex/MgCl₂", Adv. Polym. Sci., P.C. Barbé et al. (eds.), Springer Verlag, new York, 1986, V.81.
34. K. Soga, T. Sano e K. Shiono, *Chem. Lett.* (1982) 425.
35. M.C. Sacchi, I. Tritto e P. Locatelli, *Eur. Polym. J.* 24 (1988) 137.
36. B.V. Johnson, N.M. Karayannis, C.R. Hoppin, L. Ornellas e H.M. Khelghatian, *Makromol. Chem.* 190 (1989) 1997.
37. K. Soga, J.R. Park e T. Shiono, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 11 (1990) 117.
38. E. Albizzati, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* 48/49 (1991) 232.
39. L. Noristi, P.C. Barbé e G. Baruzzi, *Makromol. Chem.* 192 (1991) 1115.
40. G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, E. Mantica e M. Peraldo, *Chim. Ind. (Milan)* 39 (1957) 19, *C.A.* 51 (1957) 7049.
41. D.S. Breslow, N.R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* 79 (1957) 5072 e 81 (1959) 81.
42. W. Kaminsky, M. Miri, H. Sinn e R. Woldt, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 4 (1983) 417.
43. J.C.W. Chien e B.P. Wang, *J. Polym. Sci.* A26 (1988) 3089.
44. A. Zambelli, P. Longo e A. Grassi, *Macromol.* 22 (1989) 2186.
45. L. Resconi, S. Bossi e L. Abis, *Macromol.* 23 (1990) 4489.
46. W. Kaminsky, K. Külper, M. Buschermöhle e H. Lüker, DB Pat. 3,443,087 (Hoechst AG) (1984).
47. W. Kaminsky, K. Külper e S. Niedoba, *Macromol. Chem. Macromol. Symp.* 3 (1986) 377.
48. W. Kaminsky, K. Soga, T. Shiono e S. Takemura, *Macromol. Chem. Rapid Commun.* 8 (1987) 305.
49. F.R.W.P. Wild, M. Wasiacinek, G. Huttner e H-H Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* 288 (1985) 63.
50. H-H. Brintzinger, in "Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization", (W. Kaminsky e H. Sinn, eds), Springer Verlag, Berlin, 1988.

51. W. Röhl, H-H. Brintzinger, B. Rieger e R. Zolk, *Angew. Chem.* 102 (1990) 399.
52. D.T. Mallin, M.D. Rausch, Y-G. Lin, S. Dong e J.C.W. Chien, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 2030.
53. J.A. Ewen, R.L. Jones, A. Razavi e J.D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 6255.
54. T. Mise, S. Miya e H. Yamazaki, *Chem. Lett.* (1989) 1853.
55. W. Spaleck, M. Antberg, V. Dolle, R. Klein, J. Rohrmann e A. Winter, *New J. Chem.* 14 (1990) 499.
56. C. Dumas C.C. Hsu, *Rev. Makromol. Chem. Phys.* 24 (1984) 355.
57. Y. Chauvin, D. Commerreuc e F. Dawans, "Polymer Support Catalysts", *Prog. Polym. Sci.*, A.D. Jenkins (ed.), Pergamon Press, Oxford, 1979, Vol.5.
58. F. Ciardelli, C. Carlini, P. Pertici e G. Valentini, *J. Makromol. Sci.-Chem.* A26 (1989) 327.
59. O.S. Roshchupkina, A.P. Lisitskaya e N.D. Golubeva, *Kinet. i Katal.* 23 (1982) 1208.
60. F. Ciardelli, M. Aglietto, C. Carlini, S.D'Antone, G. Ruggeri e R. Solaro, "Macromolecules", Main Lect. Int. Symp. 27th, H. Benoit e H. Hempp (eds.), Pergamon Press, Oxford, 1981 (pub.1982), p.125.
61. F. Ciardelli, M. Aglietto e G. Ruggeri, NATO ASI Ser., Ser. C 215 (1987) 409.
62. V.A. Kabanov e V.I. Smetanyuk, "Homogeneous Heterogeneous Catalysts", *Proc. 5th Int. Symp. Relat. Homog. Heterog. Catal.*, Yu.I. Ermakov e V.A. Likholobov (eds), VNU Sci. Press, Utrecht, 1986, p.301.
63. V.A. Kabanov, V.I. Smetanyuk, V.G. Popov, M.A. Martynova E M.V. Ul'yanova, *Polym. Sci. URSS* 22 (1980) 372.
64. G.L. Baker, S.J. Fritschel e J.K. Stille, *ACS Symp. Ser.* 212 (1983) 137.
65. F.S. D'yachkovskii e A.D. Pomogailo, "Homogeneous Heterogeneous Catalysts", *Proc. 5th Int. Symp. Relat. Homog. Heterog. Catal.*, Yu.I. Ermakov e V.A. Likholobov (eds.), VNU Sci. Press, Utrecht, 1986, p.447.
66. D.D. Whitehurst, *CHEMTECH* Jan. (1980) 44.

67. J. Lieto, D. Milstein, R.L. Albright, J.V. Minkiewicz e B.C. Gates, *CHEMTECH* Jan. (1983) 46.
68. R.L. Albright, *Reactive Polym.* 4 (1986) 155.
69. A. Guyot, *Pure & Appl. Chem.* 60 (1988) 365.
70. P.E. Garrou e B.C. Gates in "Syntheses and Separations using Functional Polymers", D.C. Sherrington e P. Hodge (eds.), John Wiley & Sons, New York, 1988, p.123.
71. D.E. Bergbreiter, *ACS Symp. Ser.* 308 (1986) 17.
72. D.E. Bergbreiter, Functional Polymers. Proc. of the Annual IUCCP Symp., D.E. Bergbreiter (ed.), Plenum Press, 1989, p.143.
73. R.B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 2149.
74. S.A. Bedell, W.R. Howell Jr. e W.M. Coleman III U.S. US4,632,912 (1986).
75. C.P. Tsonis, *J. Chem. Ed.* 61 (1984) 479.
76. U. Schuchardt, E.N. dos Santos e F.S. Dias, *J. Mol. Catal.* 55 (1989) 340.
77. L.N. Karklin, A.D. Pomogailo, A.P. Lisitskaya e Yu. G. Borod'ko, *Kin. i Kat.* 24 (1983) 553.
78. O. Parizotto, Tese de Mestrado - Instituto de Química - UNICAMP - 1989.
79. H.S. Bonneau e H. Pezerat, *Environmental Research* 41 (1986) 251.
80. R. Le van Mao, P. Lévesque, B. Shariel e P.H. Bird, *Can. J. Chem.* 63 (1985) 3464.
81. J.A.R. Rodrigues, P.J.S. Moran, I. Joekes, A.E.P.M. Sorrilha, R. Zuchetti, A.P. Oliveira e G. de Oliveira, Proc. of the Int. Symp. in Support Reagent Chemistry, The Royal Society of Chemistry, University of York, 1991, p.2.
82. R. Zalma, L. Bonneau, J. Guignard, H. Pezerat e M.C. Jaurand, *Can. J. Chem.* 65 (1987) 523.
83. A.E.P.M. Sorrilha, Tese de Mestrado - Instituto de Química - UNICAMP - 1992.
84. D. Cozak e C. DeBlois, *Can. J. Chem.* 61 (1983) 2753.
85. D. Cozak, *Can. J. Chem.* 62 (1984) 392.

86. J. Khorami, D. Choquette e F.M. Kimmerle, *Thermochim. Acta* **76** (1984) 87.
87. R.D. Knudsen, M.P. McDaniel, E.A. Boggs e F.W. Bailey, Eur. Pat. Appl. EP352715 (1990).
88. S.J. Conway, J.W. Falconer, C.H. Rochester e G.W. Downs, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **85** (1989) 1841.
89. E.A. Boggs, Eur. Pat. Appl. EP307907 (1989).
90. V.A. Zakharov, L.G. Echevskaya e G.D. Bukatov, *Makromol. Chem.* **190** (1989) 559.
91. S.J. Conway, J.W. Falconer e C.H. Rochester, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **85** (1989) 79.
92. S.J. Conway, J.W. Falconer e C.H. Rochester, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **85** (1989) 71.
93. Phillips Petroleum Co., Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP62297305 (1987).
94. D.C. Durand e F.R.M.M. Morterol, Eur. Pat. Appl. EP179666 (1986).
95. M.P. McDaniel, US Pat. 81-323854 (1983).
96. T. Sasaki, T. Ebara e K. Kawai, Eur. Pat. Appl. EP314131 (1989).
97. J.E. Bozik, R.P. Vogel, Y.V. Kissin e D.L. Beach, *J. Appl. Polym. Sci.* **29** (1984) 3491.
98. A. Johnstone, Brit. UK Pat. Appl. GB 2082603 (1982).
99. T.J. Pullukat e R.E. Hoff, U.S. US4544646 (1985).
100. A. Wasilewski, S. Pasynkiewicz e W. Skupinski, *Przem. Chem.* **65** (1986) 19.
101. V.I. Marshneva, K.A. Dubkov, V.V. Mokrinskii, E.A. Paukshtis e A.A. Davydov, *Kin. i Katal.* **31** (1991) 1051.
102. S. Hasegawa, M. Kudo e T. Tanaka, *Acid-Base Catalysis* (Proc. Int. Symp. on Acid-Base Catalysis - Sapporo - 1988) K. Tanabe et al. (ed.), Kodansha, Tokyo, 1989, p.183.
103. R.F. Howe e M. Grätzel, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 4495.
104. F. Patat e H. Sinn, *Angew. Chem.* **70** (1958) 496 e **75** (1963) 805.
105. P. Cossee, *Tetrahedron Lett.* **17** (1960) 12.

106. P. Cossee, E.J. Arlmann, *J. Catal.* **3** (1964) 80.
107. P. Cossee, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **85** (1966) 1151.
108. G. Fink, R. Rottler e C.G. Kreiter, *Angew. Makromol. Chem.* **96** (1981) 1.
109. G. Fink e R. Rottler, *Angew. Makromol. Chem.* **94** (1981) 25.
110. W. Kaminsky e H. Sinn, *Liebigs Ann. Chem.* (1975) 424.
111. G. Henrici-Olive e S. Olive, *Angew. Chem.* **79** (1967) 764.
112. G. Henrici-Olive e S. Olive, *Adv. Polym. Sci.* **6** (1969) 421.
113. S. Sakai, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 175.
114. V. Venditto, G. Guerra e P. Corradini, *Eur. Polym. J.* **27** (1991) 45.
115. M.C. Sacchi, I. Tritto e P. Locatelli, *Prog. Polym. Sci.* **16** (1991) 331.
116. F. Ciardelli, A. Altomare e C. Carlini, *Prog. Polym. Sci.* **16** (1991) 259.
117. P. Corradini e G. Guerra, *Prog. Polym. Sci.* **16** (1991) 239.
118. A. Zambelli e P. Ammendola, *Prog. Polym. Sci.* **16** (1991) 203.
119. M. Ystenes, *J. Cat.* **129** (1991) 383.
120. L.A.M. Rodriguez e H.M. van Looy, *J. Polym. Sci. (A-1)* **4** (1966) 1951, 1971.
121. E.A. Collins, J. Bares e F.W. Billmeyer Jr., "Experiments In Polymer Science", John Wiley & Sons, New York, 1973. pp. 63-64.
122. L.B. Krentsel, S.O. Travin, A.D. Litmanovich e K.K. Yutujan, *Eur. Polym. J.* **21** (1985) 405.
123. R.T. Sikorski e E. Czerwinska, *Eur. Polym. J.* **22** (1986) 179.
124. Inés Joekes, docente do Instituto de Química -UNICAMP; comunicação pessoal.
125. W.D. Bonds Jr., C.H. Brubaker, E.S. Chandrasekaran, C. Gibbons, R.H. Grubbs e L.C. Karoll, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 2128.
126. I. Joekes, O. Parizotto, M.H. Comerlato, P.R. Pedroso, P.J.S. Moran, J.A.R. Rodrigues e M. Carvalho, BR Pat. 8,903,849 (1989).
127. A. Vogel, "Textbook of quantitative Inorganic Analysis", 4a. ed., John Wiley & Sons, 1978. p. 150.

128. N. Baccan, J.C. Andrade, O.E.S. Godinho e J.S. Barone, "Química Analítica Quantitativa Elementar", Edgard blücher, São Paulo, 1979. p. 186.
129. R.P. Müller, J. Steinle e H.P. Boehn, *Z. Naturforsch.* **45b** (1990) 864.
130. G.V. Schulz e F. Blaschke, *J. Prakt. Chem.* **158** (1941) 130.
131. H.G. Scholte, N.L.J. Meijerink, H.M. Schffeleers e A.M.G. Brands, *J. Appl. Polym. Sci.* **29** (1984) 3763.
132. J. Brandrup e E.H. Immergut (eds.), "Polymer Handbook", 2a. ed., Wiley Interscience, New York, 1975. Parte IV, pp. 7 e 9.
133. N.C. Billingham, "Molar Mass Measurements in Polymer Science", John wiley & Sons, New York, 1977. Cap.1.
134. R.C. Weast (ed.), "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 67a. ed., CRC Press, Florida, 1986. p. B-21.
135. F. Laupretre, *Prog. Polym. Sci.* **15** (1990) 425.
136. J.B. Lambert, H.F. Shuruell, D. Lightner e R.G. Cooks, "Introduction to Organic Spectroscopy", Mc Millan Publishing Co., New York, 1987.
137. A. Fachini, Livro de Resumo do "Encontro Interno Estudantil de Pesquisa" -UNICAMP- 1990. p. 93.
138. K.J. Laidler, *Chem. Educ.* **61** (1984) 494.
139. G.C. Bond, "Heterogeneous Catalysis", Claredon Press, Oxford, 1974. Cap.3.
140. H.K. Mukherjee e M. Patri, *Angew. Makromol. Chem.* **163** (1988) 23.
141. S. Mizushima, T. Shimanouchi, K. Nakamura, M. Hayashi, S. Tsuchiya, *J. Chem. Phys.* **26** (1957) 970.
142. C. Decker, M. Blandier e J. Faure, *J. Macromol. Sci.* **A16** (1981) 1463.
143. C. Decker e M. Blandier, *Makromol. Chem.* **183** (1982) 1263.
144. E-I Negishi, "Organometallics in Organic Synthesis", John Wiley & sons, New York, 1980. V.1. pp. 365-366.

145. P.C. Wailes, R.S.P. Coutts e H. Wigold, "Organometallics Chemistry of Titanium, Zirconium e Hafnium", Academic Press, London, 1974, p.191.
146. T.M. Salama e T. Yamaguchi, "Acid-Base Catalysts", Proc. Int. Symp. on Acid-Base Catalysts - Sappora - 1988, K. Tanabe (ed.), Kodansha, 1989. p. 289.
147. O. Parizotto, Tese de Doutorado, Instituto de Química da UNICAMP, em andamento.
148. A.F.M. Barton, "Handbook of Solubility Parameters and others Cohesion Parameters", CRC Press, 1985. p. 153.
149. G-M Schwab, *Fortschritte der chemischen Forschung* **25** (1972) 105.
150. G. Haller e D.E. Resasco, *Adv. Cat.* **36** (1989) 173.
151. V.E. Henrich, *Prog. Surf. Sci.* **14** (1983) 175.
152. A.A. Chrétien, J. Flahaut, W. Freundlich, J.P. Langeron e P. Lehr (eds.), "Nouveau Traité de Chimie Minérale", Masson Et C^{ie}, 1963. V. IX. p. 4.
153. A. Sclafani, L. Palmisano e M. Schiavello, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 829.
154. K. Kobayakawa, Y. Nakazawa, M. Ykeda e Y. Sato, *Ber. Bunseng. Phys. Chem.* **94** (1990) 1439.
155. H. Gerischer, Proc. of UNESCO Expert Workshop "Contribution of Electrochemistry to Energy Conservation and Saving and Environmental Protection", Universidade Tecnológica de Dresden, 1989. p. 289.
156. C.U. Davanzo, N. Sheppard e F. Al-Mashta, *Spectrochim. Acta* **41A** (1985) 263.
157. J.C.W. Chien, J-C Wu e C-I Kuo, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **20** (1982) 2019.
158. J.C.W. Chien, *Cat. Rev. - Sci. Eng.* **26** (1984) 613.
159. J.C.W. Chien e J-C Wu, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **20** (1982) 2461.
160. I.A. Jaber, K. Hausschild e G. Fink, *Makromol. Chem.* **191** (1990) 2067.
161. A.A. Baulin, *Polym. Sci URSS* **23** (1981) 1458.

162. T.E. Nowlin, R.I. Mink, F.Y. Lo e T. Kumar, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **29** (1991) 1167.
163. D.N. Taveira Magalhães, O. do Couto Filho e F.M.B. Coutinho, *Eur. Polym. J.* **27** (1991) 1093.
164. J. Mejzlik, P. Vozka, J. Kratochvila e M. Lesná, in "Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization", W. Kaminsky e H. Sinn (eds.), Springer Verlag, Berlin, 1988. p. 79.
165. A. Schnauß e K-H Reichert, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **11** (1990) 315.
166. M.T. Reetz, "Organotitanium Reagents in Organic Synthesis", Springer Verlag, Heidelberg, 1986. p. 23.
167. E. Albizzati, M. Galimberti, U. Giannini e G. Morini, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* **48/49** (1991) 223.
168. N. Tatizawa e R. Quijada, *Eur. Polym. J.* **28** (1992) 139.
169. K. Zoumis, Diplomarbeit, Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Universidade de Hamburgo, 1990.
170. W. Kaminsky, *Angew. Makromol. Chem.* **145/146** (1986) 149.
171. W. Kaminsky, K. Külper, H.H. Brintzinger e F.R.W.P. Wild, *Angew. Chem.* **97** (1985) 507.
172. S. Jericó, U.F. Schuchardt, I. Joekes e M.A. Nobre, Protocolo INPI número 1700 (30/07/92).
173. J.C. Randall, "Polymer Sequence Determination Carbon-13 NMR Method", Academic press, new York, 1984
174. F.A. Bovey, "High Resolution NMR of Macromolecules", Academic Press, New York, 1972.
175. A. Zambelli, *Macromolecules* **8** (1975) 687.
176. J.C. Randall, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. Ed.* **12** (1974) 703.
177. T.R. Crompton, "The Analysis of Plastics" Pergamon Press, 1984. Cap. 2.
178. J.P. Luongo, *J. Polym. Sci.* **42** (1960) 139.

Apêndice

Determinação de Isotaticidade

1. Ressonância Magnética Nuclear -RMN- de ^{13}C

A espectroscopia de ^{13}C RMN de alta resolução [135,173] fornece informações sobre a sequência dos monômeros em amostra de poli(propileno) -PP-. Átomos de carbono similares, mas com diferente ordenamento estereoquímico, deixam de ser equivalentes com os átomos vizinhos; essa diferença provoca pequenos deslocamentos químicos que podem ser satisfatoriamente detectados por essa técnica.

Espectros de ^{13}C RMN são normalmente obtidos sem supressão do efeito Overhauser nuclear (NOE) que aumenta a intensidade de carbonos com prótons ligados. O efeito NOE em um espectro com os prótons totalmente desacoplados deve ter aproximadamente a mesma influência sobre as intensidades dos sinais, desde que não há carbono quartenário, e portanto este efeito pode ser desprezado quando considera-se o sinal de um tipo de núcleo.

A relação de intensidade dentro de um grupo de sinais (destes sinais desdobrados) reflete a relação de diferentes arranjos de monômeros na amostra polimérica. Considerando-se duas seqüências vizinhas, podemos diferenciar o arranjo desta denominada diade entre diade-racêmica (r) e diade-meso (m).

O número de desdobramento $N(n)$ de uma n-ade para o grupo metil pode ser calculado segundo a fórmula:

$$N(n) = 2^{n-2} + 2^{n-3/2}$$

Da análise de uma pentade ($n=5$) espera-se um grupo de 10 sinais. No espectro de PP obtido neste trabalho (fig17), podem ser diferenciados 8 destes 10 sinais do conjunto de monômeros da pentade.

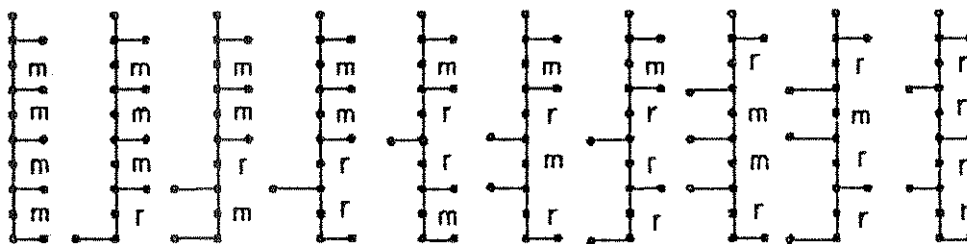


Figura 17 - As dez pentades do poli(propileno).

A análise da pentade é melhor realizada através dos sinais dos grupos metilas, pois estes grupos são muito sensíveis a modificações de configuração (fig.18).

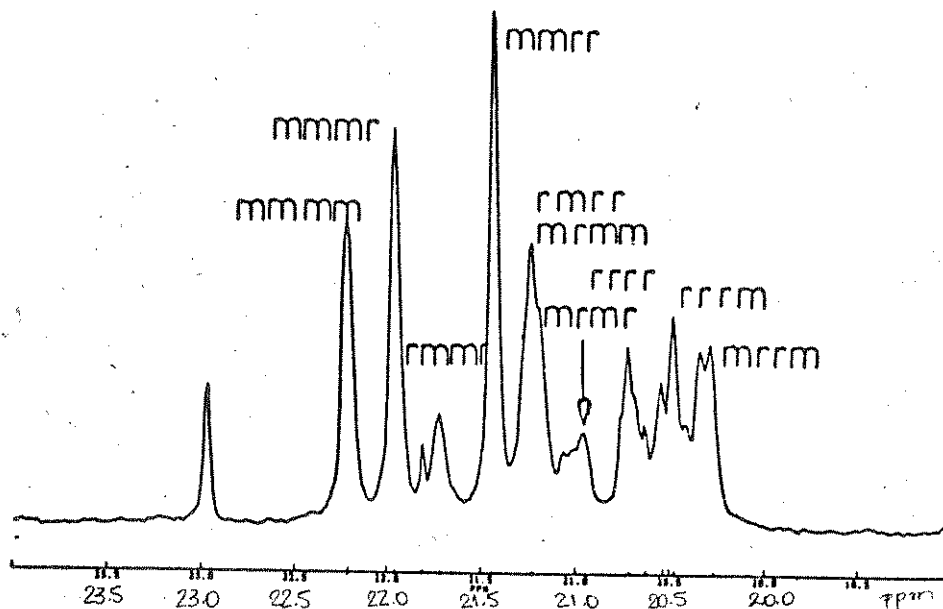


Figura 18 - Sinais de metila (análise de pentade) para determinação de isotaticidade de poli(propileno).

Bovey[174] propõe uma relação entre a intensidade de tríade e pentade:

$$\begin{aligned} (mm) &= (m m m m) + (m m m r) + (r m m r) \\ (mr) &= 2 [(m m r r) + (r m r r) + (m r m r) + (m m r m)] \\ (rr) &= (r r r r) + (m r r m) + (m r r r) \end{aligned}$$

A relação entre a intensidade relativa da tríade e a estrutura do polímero pode ser dada de acordo com o seguinte arranjo:

Condição*	Estrutura
$(mm) = (rr) = 0,25$ $(mr) = 0,5$	atático
$(rr) + 0,5 (mr) = 1$	sindiotático
$(mm) + 0,5 (mr) = 1$	isotático

* com $(mm) + (mr) + (rr) = 1$

O índice de isotaticidade (I; ou seja, a parte percentual de polímero insolúvel em heptano), a heterotaticidade (H; por definição é quando as unidades vizinhas a unidade central possuem configuração igual e contrária a esta parte central), o comprimento da seqüência sindiotática (n_{syn}) e isotática (n_{iso}) podem ser calculadas como se segue:

$$I^* = [(mm) + 0,5 (mr)] \times 100$$

$$H = (mr)$$

$$n_{syn} = 2 (rr)/(mr) + 1$$

$$n_{iso} = 2 (mm)/(mr) + 1$$

*Isotaticidade percentual determinada por ^{13}C RMN

O ordenamento das pentades do grupo metila, segundo Zambelli[175] e Randall[176] serviram como parâmetro para a análise do espectro. Os resultados encontram-se na TAB.XII.

TABELA XII - Ordenamento dos grupos metilas para as pentades.

Pentade	Zambelli ^a	Randall ^a	Amostra PP	Intensidade ^b
mmmm	21.78	21.70	22.12	5.50
mmmr	21.55	21.42	21.34	0.53
rmmr	21.33	21.19	21.16	0.17
mmrr	21.01	20.91	—	—
mmrm rmmr	20.85	20.71	20.62	0.21
mrmm	20.71	20.43	20.46	0.02
rrrr	20.31	20.19	20.34	0.03
rrrm	20.17	20.03	20.30	0.24
mrrm	20.04	19.84	—	—

a) deslocamento químico em ppm; b) área do sinal em cm²

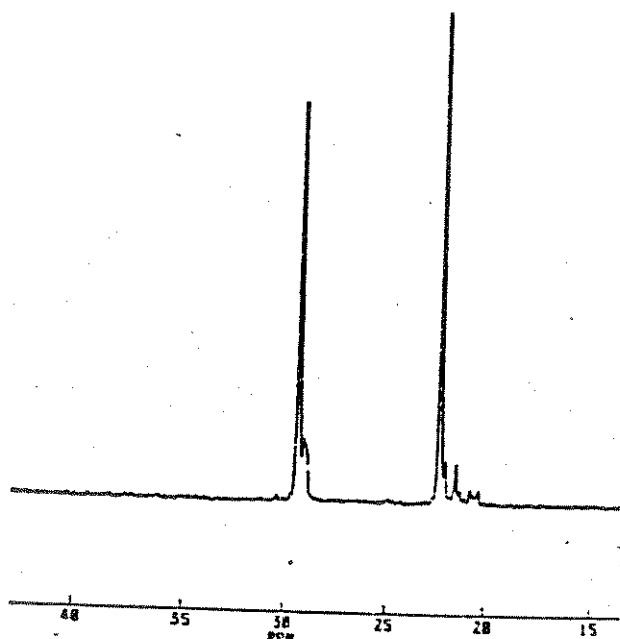


Figura 19 - Espectro de ^{13}C RMN do PP obtido com o catalisador $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2$ reduzido.

2 - Espectroscopia no IV

Diferentes métodos já foram propostos para a determinação de isotaticidade de poli(propileno) através da espectroscopia no IV[177]. Qualquer que seja o método escolhido, a determinação será apenas semi-quantitativa, desde que esta técnica fornece dados sobre conformação preferencial das cadeias poliméricas, e não propriamente da seqüência das unidades monoméricas, como é o caso da espectroscopia de ^{13}C RMN.

Um dos melhores métodos para a determinação de isotaticidade por IV é o método proposto por Luongo[178], baseado nas intensidades das bandas em 998 e 974 cm^{-1} . A banda em 998 cm^{-1} , ausente em PP sindiotático, relaciona-se com a conformação 3₁-Hélice de iPP e é também uma indicação do grau de cristalinidade da amostra.

O "rocking" do grupo CH_3 em 974 cm^{-1} aparece em ambos os estereoisômeros e pode ser utilizada como padrão interno de cristalinidade (banda de referência). A banda em 868 cm^{-1} é característica da dupla hélice em PP sindiotático e não aparece em PP isotático. A "macrotaticidade" por IV pode ser calculada pela relação entre as absorções destas bandas[178]:

$$A_{998}/A_{974} = \frac{\log(1/T_{998}^{\text{max}}) - \log(1/T_{998}^{\text{base}})}{\log(1/T_{974}^{\text{max}}) - \log(1/T_{974}^{\text{base}})}$$

T = transmitância

max = máximo da banda

base = posição da linha base

O espectro de amostras de aPP difere do espectro de iPP na intensidade da banda a 998 cm^{-1} , sendo que a banda em 974 cm^{-1} permanece inalterada.

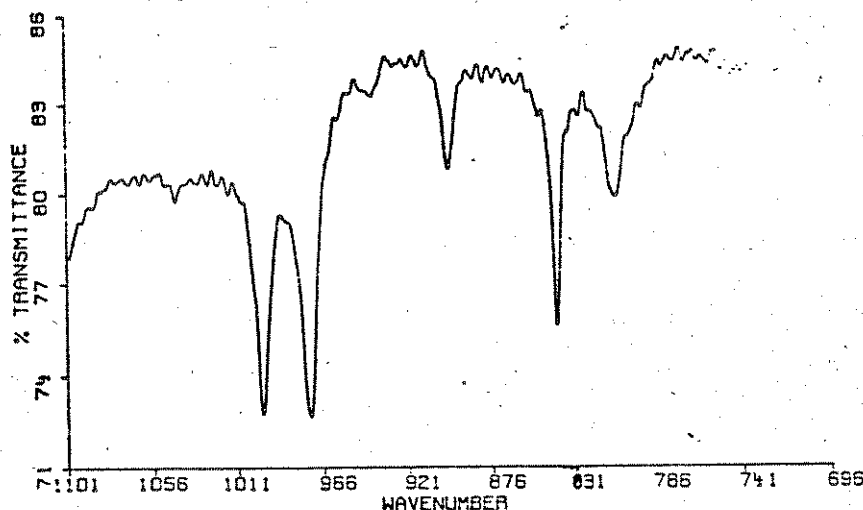


Figura 20 - Espectro do PP obtido com o uso do catalisador $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2$ reduzido obtido em pastilha de KBr.