

Universidade Estadual de Campinas  
Instituto de Química

**TETRACLORETO DE TITÂNIO SUPORTADO EM DIÓXIDO DE  
TITÂNIO QUIMICAMENTE REDUZIDO COMO CATALISADOR DE  
ZIEGLER-NATTA**

Dissertação de Mestrado

**Alexandre de Freitas Espeleta**

Orientador: Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt

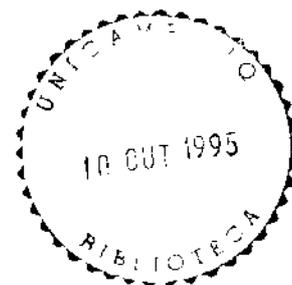
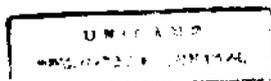
1995

02

25531



ES64T



UN. DATE	IQ
NO.	7/12 CAMP
	ES. 64. X
	25531
PRCC.	433195
C	1 1 X
PRECO.	R 42.00
DATA.	19129195
N.° CPD	

CM-00076711-3

## **Agradecimentos**

- A todos que ajudaram na elaboração desse trabalho, principalmente aos que participaram fazendo sugestões e aos que ajudaram na correção e na edição.
- Ao Ulf pela orientação deste trabalho e pela confiança depositada em mim.
- À Anne pela ajuda em toda parte experimental deste trabalho.
- À Regina pelas discussões, sugestões e revisão do trabalho.
- À Polibrasit, pela doação de reagentes e pelo apoio financeiro.
- À FINEP, ao PRONAC e ao CNPq pelo financiamento do projeto.

RESUMO	4
ABSTRACT	5
I - INTRODUÇÃO	6
I.a) Polipropileno:	6
I.b) Catalisadores de Ziegler-Natta:	9
I.d) Dióxido de Titânio:	14
I.e) Objetivos	16
II - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	17
II.a) Reagentes Utilizados	17
II.b) Aspectos Gerais:	17
II.c) Síntese do catalisador:	18
II.d) Armazenagem do catalisador:	19
II.e) Determinação da quantidade de $TiCl_4$ heterogeneizada:	19
II.f) Determinação da concentração de $Ti(III)$ no $TiO_2$ reduzido e no catalisador	20
II.g) Reações de polimerização:	21
II.h) Tratamento do polipropileno:	22
II.i) Determinação do índice de isotaticidade (I) do polipropileno:	22
III - RESULTADOS	25
III.a) Observações do sistema:	25
III.b) Caracterização do catalisador	26
III.c) Caracterização analítica do polipropileno sintetizado	29

IV - DISCUSSÃO	30
IV.a - Observação do sistema:	30
IV.b) Determinação da concentração de $TiCl_4$ no catalisador:	32
IV.c) Determinação de $Ti(III)$ no $TiO_2$ reduzido e no catalisador	33
IV.d) Comportamento do sistema de acordo com o grau de redução do suporte (figura 7):	34
IV.e) Produtividade e estereosseletividade em função do grau de redução do suporte (figura 8) e cinética de polimerização (figura 9):	36
IV.f) Análises e propriedades do polipropileno sintetizado	39
V - CONCLUSÕES	44
VI - BIBLIOGRAFIA	45

## FIGURAS

FIGURA 1 - ESTEREOQUÍMICA DAS CADEIAS DE POLIPROPILENO.	6
FIGURA 2 -EVOLUÇÃO NA PRODUÇÃO DAS RESINAS MAIS CONSUMIDAS NO BRASIL.	8
FIGURA 3 - PRIMEIRO CATALISADOR HOMOGÊNEO CAPAZ DE PRODUZIR PP ALTAMENTE ISOTÁTICO.	13
FIGURA 4 - ESTRUTURAS CRISTALINAS MAIS COMUNS DO $TiO_2$ .	16
FIGURA 5 - ESQUEMA DO SISTEMA EMPREGADO NAS REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO.	21
FIGURA 6 - TODAS AS COMBINAÇÕES POSSÍVEIS PARA UMA PÊNTADE DE POLIPROPILENO.	23
FIGURA 7 - VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE $Ti(III)$ NO $TiO_2$ RED, E DE $Ti(III)$ E $TiCl_4$ NO CATALISADOR EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE $BuLi$ EMPREGADA NA REDUÇÃO DO SUPORTE.	28
FIGURA 8 - PRODUTIVIDADE EM G DE PP/G DE CATALISADOR E ISOTATICIDADE DO PP PRODUZIDO EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE DE $BuLi$ EMPREGADA NA REDUÇÃO DO SUPORTE.	28
FIGURA 9 - CINÉTICA DE CONSUMO DE PROPENO.	29
FIGURA 10 - ESPECTROS DE IV DE PP CONTENDO $TiO_2$ EM CONCENTRAÇÕES CRESCENTES	41
FIGURA 11 - ESPECTRO DE RMN DE $^{13}C$ DO PP BRUTO PRODUZIDO PELO SISTEMA $TiCl_4/TiO_2$ RED	

## TABELAS

TABELA I: PROPRIEDADES DOS POLIPROPILENOS ISOTÁTICO, SINDIOTÁTICO E ATÁTICO.	7
TABELA II - SISTEMAS REPRESENTATIVOS DE CATALISADORES DE ZIEGLER-NATTA DE 1ª, 2ª E 3ª GERAÇÃO.	11
TABELA III - DESLOCAMENTOS QUÍMICOS $\delta$ (PPM) DE RMN DE $^{13}C$ PARA I-PP E S-PP.	23
TABELA IV - DESLOCAMENTOS QUÍMICOS DE RMN DE $^{13}C$ PARA AS METILAS CENTRAIS DAS PÊNTADES DA FIGURA 6.	24
TABELA V-ALTERAÇÕES DE COR DURANTE A SÍNTESE OU MANIPULAÇÃO DO CATALISADOR.	25
TABELA VI-CONCENTRAÇÃO DE CLORETO DE TITÂNIO NO CATALISADOR	27
TABELA VII: PROPRIEDADES DO POLIPROPILENO SINTETIZADO.	29

# Tetracloroeto de Titânio suportado em Dióxido de Titânio Quimicamente Reduzido como Catalisador de Ziegler-Natta

**Autor:** Alexandre de Freitas Espeleta.

**Orientador:** Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt.

**Instituto de Química - UNICAMP - C.P. 6154.**

**13083-970 Campinas - SP.**

## *Resumo*

Tetracloroeto de Titânio ( $\text{TiCl}_4$ ) foi heterogeneizado sobre dióxido de titânio quimicamente reduzido ( $\text{TiO}_2$  red) com n-butil-lítio (BuLi). O catalisador de Ziegler-Natta assim obtido foi testado na polimerização de propeno. Estudos das variáveis de síntese do sistema mostraram que propriedades catalíticas como atividade e seletividade para polipropileno (PP) isotático, bem como as concentrações de cloreto de titânio e Ti(III) no catalisador, são funções determinadas basicamente pelo grau de redução do  $\text{TiO}_2$  red empregado na síntese. Mudanças de cor ocorridas durante a síntese do catalisador permitem uma previsão qualitativa sobre qual será seu desempenho, e mostram que a interação do  $\text{TiCl}_4$  com o  $\text{TiO}_2$  red resulta na formação de  $\beta\text{-TiCl}_3$ .

A redução do  $\text{TiO}_2$  provocada pela ação do BuLi foi determinada pela quantidade de Fe(II) formada na oxidação quantitativa do  $\text{TiO}_2$  red com uma solução padrão de Fe(III). O grau máximo de redução atingido pelo óxido corresponde a aproximadamente  $1300 \mu\text{mol Ti(III)/g TiO}_2$ . A quantidade de cloreto de titânio heterogeneizada no catalisador foi determinada por três métodos analíticos e mostrou-se diretamente proporcional ao grau de redução do  $\text{TiO}_2$  red. A quantidade máxima de  $\text{TiCl}_4$  heterogeneizada foi  $1400 \mu\text{mol/g}$  de catalisador. A análise da concentração de Ti(III) no catalisador mostrou que, quando se utiliza  $\text{TiO}_2$  com baixo grau de redução em sua síntese, a redução do  $\text{TiCl}_4$  heterogeneizado a  $\text{TiCl}_3$  é quase quantitativa. Essa redução torna-se menos eficiente com o aumento no grau de redução do  $\text{TiO}_2$  empregado, e é acompanhada por queda na atividade catalítica.

A utilização de  $1,5 \text{ mmol de BuLi/g}$  de  $\text{TiO}_2$  na síntese do catalisador proporcionou as melhores propriedades catalíticas e estereosseletivas. Nessas condições o catalisador possui  $500 \mu\text{mol Ti(III)/g}$ ,  $600 \mu\text{mol TiCl}_4/\text{g}$  e atividade de  $20 \text{ kg PP/mol Ti h bar}$ . O índice de isotaticidade do PP foi 78% para o polímero bruto e 96% para a fração de PP insolúvel em n-heptano em ebulição.

# Titanium(IV) Chloride Supported on Chemically Reduced Titanium Dioxide as Ziegler-Natta Catalyst

Author: Alexandre de Freitas Espeleta.  
Research Director: Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt.  
Instituto de Química - UNICAMP - C.P. 6154.  
13083-970 Campinas - SP.

## *Abstract*

Titanium(IV) chloride ( $\text{TiCl}_4$ ) was heterogenized on titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$  red) chemically reduced with *n*-butyllithium (*n*-BuLi). The so obtained Ziegler-Natta catalyst was used for propylene polymerization. Variation of the different parameters involved in the catalyst synthesis showed that the Ti(III) chloride concentration of the catalyst as well as the catalytic properties, as activity and selectivity for isotactic polypropylene (PP), are a function of the reduction degree of  $\text{TiO}_2$  red. Color changes during the catalyst synthesis allow a qualitative prediction about its achievement and show that the interaction between  $\text{TiCl}_4$  and  $\text{TiO}_2$  red results in the formation of  $\beta\text{-TiCl}_3$ .

The reduction degree of the support caused by BuLi was determined by titration of the Fe(II), formed in the quantitative oxidation of  $\text{TiO}_2$  red, with a standard Fe(III) solution. The maximum reduction degree of  $\text{TiO}_2$  red is about 1300  $\mu\text{mol Ti(III)/g TiO}_2$ . The amount of heterogenized  $\text{TiCl}_4$  on the catalyst was determined by three analytic methods. It was found to be direct proportional to the reduction degree of  $\text{TiO}_2$  red. The maximum amount of heterogenized  $\text{TiCl}_4$  is 1400  $\mu\text{mol/g catalyst}$ . Analysis of Ti(III) concentration in the catalyst showed that the reduction of heterogenized  $\text{TiCl}_4$  to  $\text{TiCl}_3$  is nearly quantitative when  $\text{TiO}_2$  with a low reduction degree is used in the catalyst synthesis. With higher reduction degrees of the employed  $\text{TiO}_2$  this reduction is less efficient.

Best catalytic and stereoselectivity properties of the synthesized catalyst were found when 1.5 mmol BuLi/g  $\text{TiO}_2$  is used. Under these conditions, the catalyst is characterized by 500  $\mu\text{mol Ti(III)/g}$ , 600  $\mu\text{mol TiCl}_4/\text{g}$  and a polymerization activity of 20 kg PP/mol Ti h bar. The isotacticity index of the obtained PP was 78% for the raw polymer and 96% for the insoluble part after extraction with boiling *n*-heptane.

## I - Introdução

### I.a) Polipropileno:

Polipropileno (PP) é uma poliolefina linear com grupamentos metila distribuídos alternadamente ao longo de uma cadeia carbônica principal, ou seja, de maneira ordenada. A presença de dois carbonos vizinhos na cadeia principal, ambos com grupos metila, embora ocorra, é bastante rara e pode ser detectada por infra-vermelho [1]. A orientação estérica dos grupos metila ao longo da cadeia principal é outro fator determinante da estereorregularidade. Natta formulou as três estruturas estereoquímicas básicas para o PP, que foram denominadas de polipropileno isotático (i-PP), polipropileno sindiotático (s-PP) e polipropileno atático (a-PP) [2]:

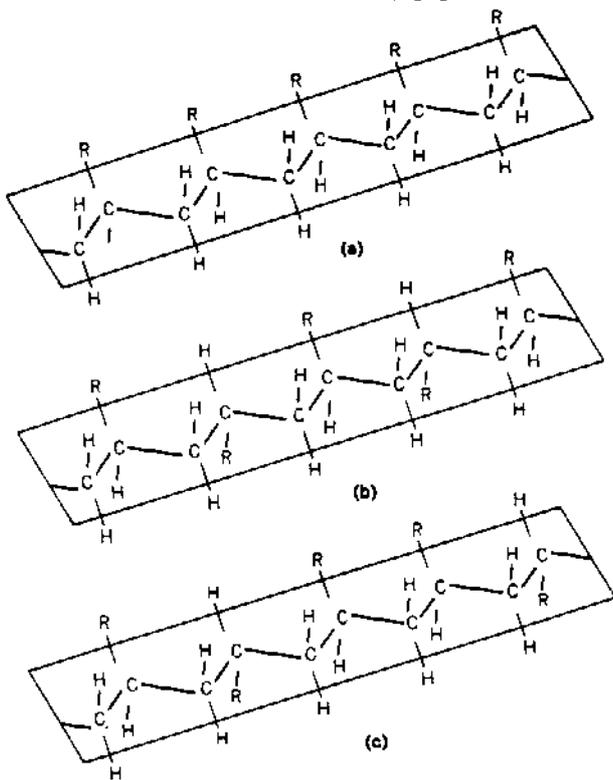


Figura 1 - Estereoquímica das cadeias de polipropileno: (a) PP isotático, (b) PP sindiotático, (c) PP atático [3].

## INTRODUÇÃO

A estereoquímica da cadeia de PP é diretamente responsável por suas propriedades, como pode ser visto pela tabela I. Polipropileno atático é um polímero amorfo que tem pouco uso. Uma das suas aplicações é como aditivo para asfalto. Polipropilenos isotático e atático são cristalinos, mas apenas o polipropileno isotático é comercializado, porque a tecnologia apropriada para produzir polipropileno sindiotático comercialmente ainda não está bem desenvolvida. Para produção de PP isotático, a tecnologia é mais simples e muito mais desenvolvida, e os dados da literatura sobre comércio e produção industrial referem-se a esse isômero.

**Tabela I: Propriedades dos polipropilenos isotático, sindiotático e atático.**

Propriedade	Isotático	Sindiotático	Atático
densidade, g/cm <sup>3</sup> <sup>a</sup>	0,92-0,94	0,89-0,91	0,85-0,90
ponto de fusão, °C <sup>a</sup>	165	135	
solubilidade em hidrocarbonetos a 20°C <sup>a</sup>	nenhuma	média	alta
cristalinidade, % <sup>b</sup>	55-65	50-75	0

<sup>a</sup> Ref. 3; <sup>b</sup> Ref. 4

Polipropileno é um polímero versátil, podendo atingir uma vasta gama de propriedades térmicas e mecânicas e é um produto de baixo impacto ambiental [4]. Aliado a esse fato, o grande desenvolvimento tecnológico provocou o barateamento na sua produção [5], que é a que mais cresce no Brasil e no mundo todo [6].

A figura 2 registra queda na produção de algumas resinas no período entre 1989 e 1993, consequência de uma recessão mundial [7]. Mas a produção de PP, mesmo naquele período de crise, sofreu aceleração em sua produção, embora sua comercialização tenha se tornado menos lucrativa devido à queda nos preços no mercado internacional. Os principais responsáveis pela aceleração na produção de PP foram a indústria automobilística e de sacaria para grãos. Nas montadoras de veículos, PP foi eleito para fabricação de peças de grandes dimensões, como pára-choques e painéis, e na indústria de sacaria para grãos, PP é a matéria prima da ráfia, que é a fibra utilizada na fabricação dessas embalagens. As estimativas mais recentes dividem o consumo brasileiro de PP da seguinte forma: injeção, 31%; filmes, 20%; ráfia, 16%; multifilamento, 15%; extrusão, 12% e, finalmente, sopro, com 6%.

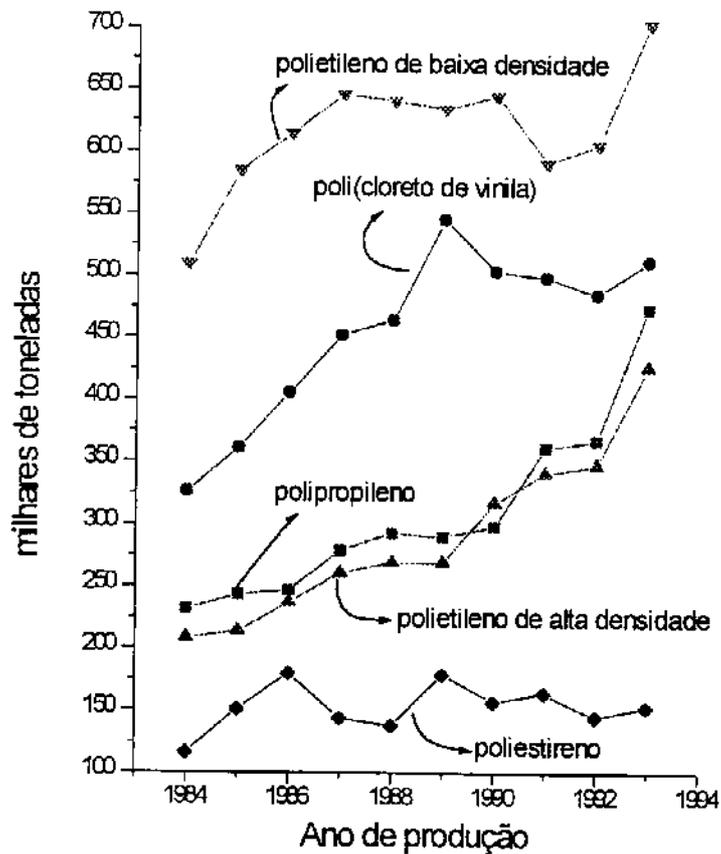


Figura 2 -Evolução na produção das resinas mais consumidas no Brasil [8].

Existem duas empresas produtoras de PP no Brasil, a Poliolefinas/PPH (pertencente ao grupo Odebrecht), que possui duas plantas em Triunfo, RS, com capacidade para produzir 300.000 toneladas/ano, e a Polibrasil, que possui uma planta em Camaçari - BA, uma em Mauá - SP, cada uma com capacidade de produção anual de 125.000 toneladas/ano, além de ser acionista majoritária de uma fábrica em Duque de Caxias - RJ, com capacidade para 150.000 toneladas/ano [8].

## INTRODUÇÃO

### *1.b) Catalisadores de Ziegler-Natta:*

Catalisador de Ziegler-Natta é o nome genérico dado a todo tipo de sistema catalítico derivado daquele descoberto no início da década de 1950 pelo cientista alemão Karl Ziegler, constituído por  $\text{TiCl}_4$  e  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  e capaz de produzir polietileno linear em condições brandas de pressão e temperatura. Em 1954, o italiano Giulio Natta, utilizando um sistema análogo ao descoberto por Ziegler, conseguiu pela primeira vez sintetizar polipropileno. A importância revolucionária das descobertas desses dois cientistas foi formalmente reconhecida em 1963, quando eles dividiram o Prémio Nobel de Química [3,4].

Há dois componentes básicos para se obter um catalisador de Ziegler-Natta, chamados aqui de catalisador e co-catalisador. O catalisador é um complexo metálico onde ocorre a coordenação da olefina e o crescimento da cadeia polimérica. O co-catalisador é uma espécie organometálica, que proporciona atividade ao centro metálico. O sistema catalítico descoberto por Ziegler era formado por  $\text{TiCl}_4$  (catalisador) e  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (co-catalisador).

O grande interesse na polimerização de  $\alpha$ -olefinas fez com que pesquisadores testassem a atividade catalítica de praticamente todas as combinações de metais de transição e espécies organometálicas na tentativa de obter novos sistemas catalíticos. Assim, descobriu-se que outros metais, como Sc, V, Cr, Nb, Zr e W podem atuar como catalisadores [9], e outras espécies organometálicas, como as de sódio, lítio, berílio, magnésio, zinco, cádmio e gálio, podem atuar como co-catalisadores em sistemas Ziegler-Natta. Atualmente, utilizam-se principalmente compostos de cloreto de titânio nos catalisadores industriais [10], e os co-catalisadores são exclusivamente compostos organometálicos de alumínio, que são superiores a todos os outros no que diz respeito a estereosseletividade, atividade, custo e disponibilidade [4].

Na ausência do co-catalisador, são raríssimas as espécies que possuem atividade catalítica [10]. O co-catalisador provoca alquilação e redução do centro metálico [10], e deve estar em excesso no meio durante todo o processo de polimerização [11]. Entretanto, a estrutura dos centros cataliticamente ativos formados pela interação entre catalisador e co-

## INTRODUÇÃO

catalisador, bem como o mecanismo de polimerização, ainda não são conhecidos com precisão [4]. A proposta de mecanismo mais difundida, e que serve como base para muitas outras, apresenta etapas distintas de coordenação da olefina ao centro metálico e inserção do monômero na cadeia polimérica [12]. Entretanto, tais mecanismos não explicam uma série de dados experimentais, principalmente os cinéticos, além de não explicarem a estereosseletividade para polimerizações isotáticas. Recentemente foi apresentada uma nova proposta, onde as etapas de coordenação da olefina ao centro metálico e inserção da olefina na cadeia poliméricas ocorrem simultaneamente. Esse novo mecanismo é fundamentado numa grande quantidade de dados experimentais registrados na literatura, que determinam o comportamento de diversos catalisadores de Ziegler-Natta e é bastante coerente e genérico, aplicando-se a sistemas homogêneos ou heterogêneos [11].

Inicialmente, os catalisadores de Ziegler-Natta possuíam atividade e, muitas vezes, estereosseletividade baixas, de modo que o polipropileno produzido necessitava passar por etapas de purificação para remover os resíduos de catalisador e/ou a fração de PP atático produzida. A evolução dos sistemas de Ziegler-Natta tornou os processos tão eficientes e estereosseletivos que eliminou-se a necessidade de purificação dos produtos. Outras vantagens incluem polimerização na ausência de solventes e formação de polímero em grãos de formato uniforme e proporcionaram o barateamento do custo de produção [3,5]. A evolução sofrida pelos catalisadores de Ziegler-Natta deve-se essencialmente à introdução de uma base de Lewis e de um suporte para aos sistemas compostos apenas pela combinação entre catalisador e co-catalisador. O progresso introduzido por esses novos componentes foi tão grande que costuma-se dizer que surgiram novas gerações de catalisadores de Ziegler-Natta. Assim, sistemas formados apenas pelo catalisador e o co-catalisador são chamados catalisadores de primeira geração. Os sistemas que incorporaram o uso de uma base de Lewis são chamados de catalisadores de segunda geração, e os sistemas que utilizam suporte são chamados catalisadores de terceira geração. A tabela II mostra as propriedades de alguns destes catalisadores de Ziegler-Natta.

## INTRODUÇÃO

**Tabela II - Sistemas representativos de catalisadores de Ziegler-Natta de 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup> geração<sup>a,b</sup>.**

Sistema catalítico	Atividade		I, %	Forma do Polímero	Detalhes do processo
	kgPP/g cat.	kgPP/g Ti			
primeira geração 3TiCl <sub>3</sub> /AlCl <sub>3</sub> /Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl	0,8-1,2	3-5	88-91	pó irregular	remoção do catalisador e da fração atática
segunda-geração <sup>c</sup> TiCl <sub>3</sub> /BL/Al(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Cl	3-5	12-20	95	pó irregular	remoção somente do catalisador
terceira-geração <sup>c</sup> TiCl <sub>4</sub> /BL/MgCl <sub>2</sub> /AlR <sub>3</sub>	5	300	92	pó irregular	remoção apenas da fração atática
terceira-ger. super ativos <sup>c</sup> TiCl <sub>4</sub> /BL/MgCl <sub>2</sub> /AlR <sub>3</sub>	15	600	98	forma e tamanho reguláveis	nenhuma purificação

<sup>a</sup>Ref 3.

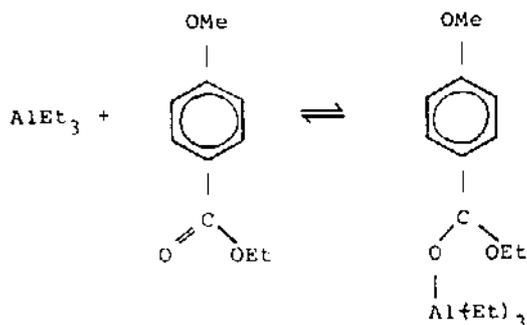
<sup>b</sup>Polimerização em hexano, 70°C, 7bar, 4 h.

<sup>c</sup>BL = base de Lewis

O tratamento de catalisadores de TiCl<sub>3</sub> com uma base de Lewis produziu catalisadores mais estereoespecíficos e quatro a cinco vezes mais ativos que os originais [3]. A imobilização dos centros metálicos sobre suportes provocou um grande aumento da atividade catalítica. Suportes comumente utilizados para aumentar a atividade são MgCl<sub>2</sub>, CoCl<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, Mg(OH)Cl, MgR(Cl), MgO, MgCO<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Entre esses suportes, MgCl<sub>2</sub> é o que mais se destaca [4]. A imobilização de TiCl<sub>4</sub> sobre MgCl<sub>2</sub> é conhecida desde o início da década de 60 [5], mas apesar de proporcionar atividade altíssima na polimerização de propeno, a estereosseletividade para i-PP é muito baixa, entre 21% e 49% [10]. No início da década de 1970, descobriu-se que a incorporação de benzoato de etila a esse sistema elevava sua seletividade para valores acima de 90%, mantendo a atividade em níveis muito elevados [5].

Nos catalisadores de Ziegler-Natta suportados, as bases de Lewis podem ser adicionadas ao co-catalisador e ao suporte. Quando aplicadas ao suporte, são chamadas de bases internas e quando adicionadas ao co-catalisador, de bases externas [13]. Bases internas normalmente utilizadas são benzoato de etila e ftalato de dibutila, e as bases externas são geralmente ésteres secundários, como o próprio benzoato de etila e seus derivados. Éteres de organosilício, como Ph<sub>3</sub>SiOCH<sub>3</sub> e seus derivados, também são altamente ativos [5]. Tanto as bases internas quanto as bases externas reagem com o co-catalisador na proporção 1:1, provocando uma alquilação e a criação de uma nova espécie de organo-alumínio [4]:

## INTRODUÇÃO

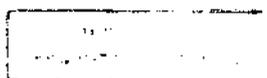


Nos catalisadores formados por  $\text{TiCl}_3$ , as bases atuam provocando aumento na formação de defeitos cristalinos [14], onde se localizam os centros ativos, provocando aumento na produtividade. Nos catalisadores suportados, a utilização de bases de Lewis faz aumentar a massa molecular numérica média ( $M_n$ ) das cadeias de PP isotático e diminuir a  $M_n$  das cadeias de PP atático, indicando que as bases atuam desativando os sítios não estereosseletivos e ativando os estereosseletivos [4]. Entretanto, seu mecanismo de atuação não é bem conhecido, sendo seu comportamento e a otimização de seu uso determinados empiricamente [13].

Catalisadores de terceira geração super-ativos são caracterizados por possuírem uma combinação muito eficiente de bases de Lewis internas e externas, que proporcionam polimerização na ausência de solvente, atividade e estereosseletividade significativamente maiores que a dos catalisadores de terceira geração tradicionais. Além disso, o polímero sintetizado por um catalisador de terceira geração super-ativo possui morfologia e distribuição do tamanho das partículas controlados. Desse modo, evitam-se gastos com solvente e na transformação do polipropileno em grãos de tamanho regular ("pellets") antes da sua aplicação [5]. O controle da morfologia e do tamanho das partículas é possível devido ao mimetismo [3], que é a formação de polímero com formato idêntico ao das partículas de catalisador. Nos catalisadores de terceira geração super-ativos, o suporte é sintetizado com morfologia controlada e essa morfologia é imitada pelo polímero formado.

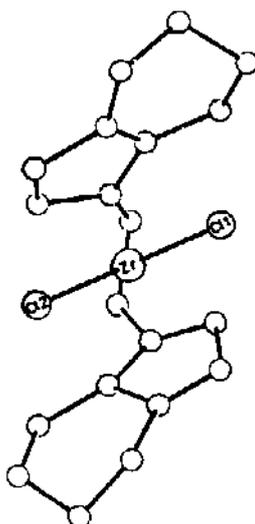
No Brasil, apenas a fábrica mais nova da Poliolefinas-PPH, localizada em Triunfo-RS, emprega esse tipo de catalisador. O processo é chamado Sphericol, desenvolvido pela Himont para produção de PP em esferas [8].

Os catalisadores homogêneos não costumam ser incluídos na classificação em gerações. O estudo desses sistemas foi inicialmente dirigido principalmente à obtenção de



## INTRODUÇÃO

informações sobre passos elementares da polimerização, que são mais fáceis de se obter em sistemas solúveis [11]. Com o uso de metallocenos como catalisadores e metilaluminoxano como co-catalisador, obtiveram-se sistemas com atividade muito elevada, que tornaram o sistema industrialmente interessante. Além disso, alguns tipos especiais de polímero só podem ser sintetizados por catalisadores solúveis. O primeiro sistema homogêneo capaz de produzir PP altamente isotático foi uma mistura racêmica de dicloreto de etilenobis(4,5,6,7-tetraidro-1-indenil) zircônio (figura 3). Outros metallocenos de zircônio e háfnio, em combinação com metilaluminoxano, também podem ser empregados na obtenção de PP altamente isotático ou sindiotático [4].



**dicloreto de etilenobis(4,5,6,7-tetraidro-1-indenil)**

Figura 3: Primeiro catalisador homogêneo capaz de produzir PP altamente isotático[4].

Nos sistemas homogêneos, a estereosseletividade é determinada pela quiralidade do centro metálico, mas também pode haver centros metálicos estereosseletivos não quirais. Nesses casos, a seletividade é proporcionada pela estereoquímica do ligante e pelo centro metálico propriamente dito [15].

O campo de pesquisa na área de catalisadores de Ziegler-Natta não está esgotado, pois estes sistemas são formados por vários componentes combinados e a troca desses componentes, pequenas variações na sua manipulação e nas suas proporções, entre outros

## INTRODUÇÃO

fatores, afetam significativamente as propriedades do sistema catalítico produzido, possibilitando a criação de um número ilimitado de sistemas a serem investigados. Além disso, monômeros podem ser combinados em copolimerizações, abrindo outro campo de pesquisa na produção e caracterização desses materiais.

Os sistemas mais modernos empregados na produção de PP são formados por espécies de cloreto de titânio heterogeneizadas sobre  $MgCl_2$ , embora ainda sejam utilizados catalisadores de segunda geração, baseados em  $TiCl_3$  [5]. Há uma grande variedade de métodos para preparar catalisadores de Ziegler-Natta suportados em  $MgCl_2$ , e a pesquisa de novos métodos de preparação e tratamento desse suporte, de novas bases internas, de métodos para ativação do catalisador e do comportamento de sistemas descritos na literatura, é bastante intensa. A pesquisa de suportes alternativos para  $TiCl_4$ , para polimerização de etileno, foi o primeiro trabalho nessa área no grupo de pesquisa do professor Ulf Schuchardt [16]. Naquele trabalho inicial, estudou-se o uso de polímeros orgânicos ao natural e modificados e substâncias inorgânicas, entre elas dióxido de titânio quimicamente reduzido. Esse suporte, entre os pesquisados, foi o que proporcionou as melhores propriedades catalíticas na produção de polietileno, demonstrando atividade também na produção de polipropileno isotático [17].

### *1.d) Dióxido de Titânio:*

A principal aplicação industrial de  $TiO_2$  é como pigmento branco na indústria de tintas e também de polímeros [18-20]. Ele é um óxido semi-condutor do tipo-*n*, ou seja, sua condutividade está relacionada com a presença de estados não estequiométricos provocados pela perda de oxigênio. Nos óxidos semi-condutores do tipo-*n*, o estado eletrônico ocupado de maior energia, chamado banda de valência, pois seus elétrons normalmente estão envolvidos em ligações covalentes, está separado do próximo nível energético (eletronicamente desocupado) por uma lacuna de energia de poucos eV. Esse nível energético desocupado de menor energia recebe o nome de banda de condução, pois ele

## INTRODUÇÃO

pode receber elétrons que foram excitados na banda de valência e conduzi-los pelo óxido [22]. No  $\text{TiO}_2$ , a banda de valência é formada basicamente por orbitais 2p do oxigênio e a banda de condução por orbitais 3d do titânio [23]. A promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução pode ser feita por fotoexcitação, e o estado eletrônico formado possui decaimento lento. O buraco gerado pela transferência dos elétrons cria um potencial de oxidação equivalente ao potencial da banda de valência (entre + 2,0 eV + 3,5 eV em relação a um eletrodo de calomclano saturado), enquanto os elétrons na banda de condução adquirem um potencial de redução entre 0 e - 1,0 eV. O potencial de oxidação que se forma é termodinamicamente suficiente para oxidar a maior parte dos compostos orgânicos, fazendo com que esse óxido seja extensivamente estudado para degradação oxidativa de poluentes, utilizando luz solar como fonte de energia para o processo. O potencial redutor é mais modesto, embora seja suficiente para promover a precipitação de diversos cátions metálicos que estejam em solução [22].

Óxido de titânio possui duas estruturas cristalinas mais comuns, chamadas anatásio e rutilo (figura 4). Anatásio é mais ativo que rutilo em processos de fotodegradação. Essa diferença é atribuída à maior capacidade do anatásio em fotoadsorver oxigênio e possuir uma combinação "elétrons-lacuna" mais duradoura. Isso faz com que o anatásio seja usado preferencialmente em processos de fotodegradação [24].

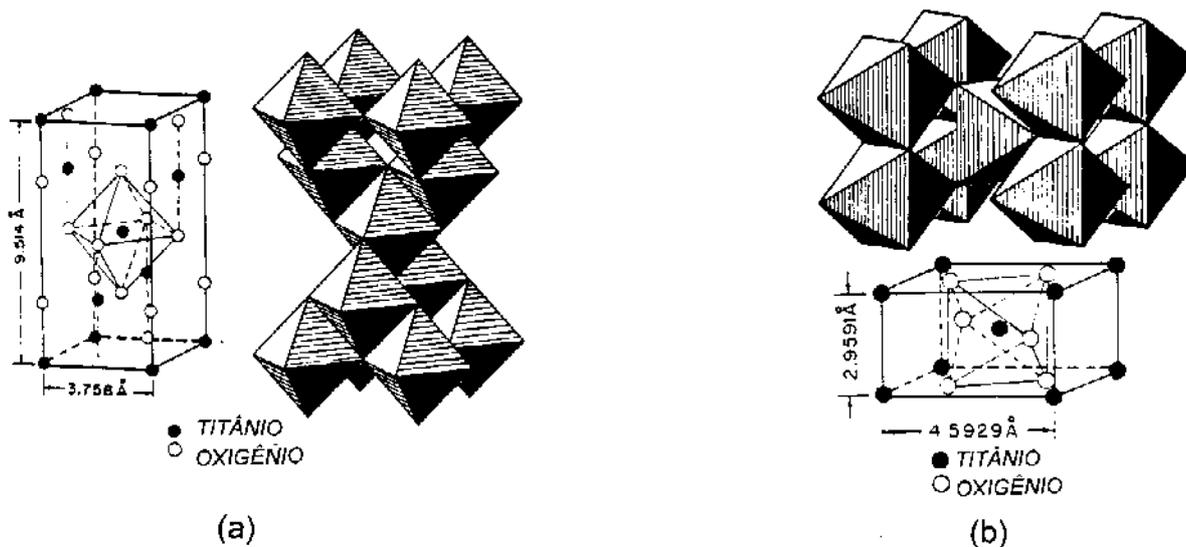


Figura 4 - Estruturas cristalinas mais comuns do  $\text{TiO}_2$ : (a) Anatásio, (b) Rutilo [20].

## INTRODUÇÃO

A literatura faz alguns registros de  $\text{TiO}_2$  como suporte para  $\text{TiCl}_4$ , mas as atividades reportadas para polimerização de eteno e propeno são sempre muito baixas [17]. A redução desse óxido com compostos organometálicos ativa-o como suporte no sentido de proporcionar um catalisador eficiente na polimerização de eteno e com atividade estereosseletiva na polimerização de propeno. Essa melhora é atribuída principalmente ao aumento na basicidade do óxido e à criação de defeitos em sua superfície [16].

### *1.e) Objetivos*

O objetivo desse trabalho é determinar como as variáveis da síntese do sistema  $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2$  *red* afetam seu desempenho catalítico na produção de polipropileno isotático, e relacionar o desempenho do sistema à alguma propriedade específica, como a quantidade de  $\text{TiCl}_4$  imobilizada sobre o  $\text{TiO}_2$ .

## *II - Procedimento Experimental*

### *II.a) Reagentes Utilizados*

- TiO<sub>2</sub> anatásio, Riedel de Hæn 99,5%.
- Solução 2,5 mol/L de n-butil-lítio (BuLi) em hexano, Aldrich.
- TiCl<sub>4</sub> bidestilado.
- n-heptano PA, Merck.
- Solução 1 mol/L de trietil-alumínio (AlEt<sub>3</sub>) em isooctano, cedida pela Polibrasil.
- Propeno grau polímero, cedido pela Polibrasil.
- Hidróxido de sódio PA, Merck.
- Biftalato de Potássio PA, Merck.
- Ácido sulfúrico PA concentrado, Merck.
- Sulfato férrico amoniacal PA, Merck.
- Cloridrato de hidroxilamina PA, Merck.
- *o*-fenantrolina PA, Merck.
- Peróxido de hidrogênio PA 36 mol/L, Merck.
- Ácido fluorídrico concentrado PA, Merck.
- Ácido clorídrico concentrado comercial.
- Álcool etílico comercial.

### *II.b) Aspectos Gerais:*

Todas as reações envolvendo a síntese e manipulação do catalisador foram feitas sob atmosfera inerte. Para isso utilizou-se uma linha de vácuo/argônio, com uma das torneiras ligada permanentemente ao reator onde realizaram-se as reações de polimerização. O vácuo ( $\sim 10^{-2}$  bar) foi proporcionado por uma bomba mecânica e o argônio, antes de chegar à

## EXPERIMENTAL

linha, passou por quatro colunas de vidro recheadas com agentes para sua purificação: a primeira foi recheada com pequenos anéis de vidro impregnados de um catalisador à base de cobre capaz de converter  $O_2$  em  $H_2O$  (catalisador BTS clássico); para garantir maior eficiência nessa conversão, essa coluna era mantida a aproximadamente  $70\text{ }^\circ\text{C}$  através de uma resistência elétrica. As outras três colunas continham agentes secantes, sendo uma com pastilhas de hidróxido de sódio, uma com anéis de vidro e pentóxido de fósforo em pó, e a última com peneira molecular de  $4\text{ \AA}$ .

O n-heptano, utilizado como solvente nas sínteses do catalisador e nas reações de polimerização, foi armazenado em um balão contendo uma liga de sódio e potássio na proporção volumétrica 3/1 e alguns cristais de benzofenona. Antes da sua utilização, o solvente foi refluxado sob fluxo de argônio até a solução tornar-se azul. O solvente foi destilado imediatamente antes de ser utilizado.

### *II.c) Síntese do catalisador:*

Em um frasco tipo Schlenk, 500 mg de  $TiO_2$  foram tratados sob vácuo a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h em um banho de areia. Depois de atingirem a temperatura ambiente, foram suspensos, por agitação magnética, em 1 mL de n-heptano e reduzidos com BuLi, introduzidos no Schlenk com seringas de vidro de 1 mL (as reduções foram feitas com diversas quantidades de BuLi, entre 0,5 e 4,5 mmol/g de  $TiO_2$ ). O  $TiO_2$  reduzido, caracterizado pela cor azul, foi lavado (retirou-se o sobrenadante, suspendeu-se novamente o óxido em solvente limpo, deixou-se decantar e retirou-se o sobrenadante novamente) cinco vezes com frações de 1 mL de n-heptano. O  $TiO_2$  foi novamente suspenso em 3 mL de n-heptano e, com uma seringa de vidro de 1 mL, adicionou-se  $TiCl_4$  (1 mol de  $TiCl_4$ /7 mol de BuLi empregados anteriormente) e deixou-se sob agitação por 30 min. O catalisador foi lavado de maneira análoga ao óxido reduzido e o solvente restante evaporado pela linha de vácuo, ficando com o aspecto de um pó marrom.

## EXPERIMENTAL

### *II.d) Armazenagem do catalisador:*

O catalisador só pôde ser armazenado de maneira eficiente em ampolas de vidro seladas a vácuo logo após a sua síntese. Para isso, utilizou-se uma ampola de vidro conectada ao Schlenk onde o catalisador foi sintetizado. Sob vácuo, transferiu-se o catalisador para a ampola e selou-se com ajuda de um maçarico.

### *II.e) Determinação da quantidade de $TiCl_4$ heterogeneizada:*

**Por colorimetria** [22]: Após a etapa de heterogeneização do  $TiCl_4$  (da secção II.c), deixou-se a fase sólida decantar e retirou-se uma alíquota de 0,50 mL do sobrenadante. Adicionou-se essa alíquota a um balão volumétrico de 100 mL contendo 15 mL de  $H_2SO_4$  concentrado; adicionou-se 10 mL de  $H_2O_2$  3% (10 vol.) e completou-se o volume com água (peróxido de hidrogênio produz coloração amarela em soluções ácidas de titânio (IV), proporcional à concentração do metal até concentrações de 0,5 mg/mL). Preparou-se uma solução padrão de Ti dissolvendo 1,00 mL de  $TiCl_4$  em 150 mL de  $H_2SO_4$  concentrado e diluindo-se a 1 L em balão volumétrico. Misturaram-se 100 mL de  $H_2O_2$  3% e 150 mL de  $H_2SO_4$  e diluiu-se a 1 L. Em balões volumétricos de 100 mL prepararam-se, a partir da solução padrão, os pontos para uma curva de calibração contendo entre 0 e 6,5 mg Ti/L, utilizando a solução de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio como solvente. Após as todas as soluções atingirem a temperatura ambiente, determinaram-se as absorvâncias a 410 nm. As amostras que ficaram muito concentradas foram diluídas com a solução de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio. A Absorvância das soluções foi determinada num espectrofotômetro Carl Zeiss, modelo Spekol 11.

- **Por gravimetria:** Durante a síntese do catalisador foram determinadas, com precisão de 0,1 mg, as variações de massa após as etapas de redução/lavagem do óxido e heterogeneização/lavagem do  $TiCl_4$ .

## EXPERIMENTAL

- **Por hidrólise:** Adicionaram-se 100 mg de catalisador, pesados com precisão de 0,1 mg, a 30 mL de H<sub>2</sub>O e, com uma solução padronizada de NaOH 0,1 mol/L, titulou-se potenciometricamente o ácido clorídrico formado.

### *II.f) Determinação da concentração de Ti(III) no TiO<sub>2</sub> reduzido e no catalisador*

Preparou-se uma solução padrão de Fe(III) pela dissolução de 0,864 g de sulfato férrico amoniacal em 10 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado e diluição a 1 L em balão volumétrico (1 mL = 0,1 mg de Fe(III)) [25]. Prepararam-se 100 mL de uma solução de cloridrato de hidroxilamina 10% e 100 mL de uma solução de *o*-fenantrolina 0,25 % (adicionou-se 1 gota de HCl concentrado à água para facilitar a dissolução) [25].

Preparou-se a curva de calibração adicionando a béqueres de 100 mL quantidades entre 0 e 400 µg de ferro (da solução padrão), 5 mL da solução de cloridrato de hidroxilamina e 5 mL da solução de *o*-fenantrolina, na seqüência descrita. Com ajuda de um pHmetro, ajustou-se o pH em 3,5, transferiram-se as soluções para balões volumétricos de 100 mL e completaram-se os volumes. As leituras das absorbâncias foram feitas a 510 nm após 30 min, para que se completasse a complexação do ferro. Essas soluções coloridas foram guardadas em frascos de vidro tampados, pois dessa maneira ficam estáveis por vários meses [26]. A Absorbância das soluções foi determinada num espectrofotômetro Carl Zeiss, modelo Spekol 11.

A determinação da concentração de Ti(III) no TiO<sub>2</sub> quimicamente reduzido ou no catalisador foi determinada pelo seguinte procedimento [23]: adicionaram-se a frascos com capacidade de 50 mL, de “boca” estreita, quantidades entre 15 e 50 mL da solução padrão de Fe(III). Adaptou-se à boca desse frasco, sem tocar a solução, uma pipeta Pasteur por onde passava argônio da linha. Quebrou-se uma ampola contendo aproximadamente 100 mg de TiO<sub>2</sub> reduzido ou catalisador (a massa precisa do catalisador ou do óxido era determinada pesando a ampola cheia e vazia) o mais próximo possível da boca do frasco, adicionando imediatamente seu conteúdo na solução de Fe(III). Removeu-se a pipeta,

tampou-se o frasco, agitou-se e centrifugou-se a 4000 rpm por 15 min. Retirou-se cuidadosamente 5 mL do sobrenadante e transferiu-se para um copo plástico descartável. Adicionaram-se 20 mL de água, 5 mL da solução de *o*-fenantrolina, 1 g de citrato de sódio (para mascarar titânio) e 2 gotas de ácido fluorídrico concentrado (para mascarar Fe(III)) e, com ajuda de um pHmetro, ajustou-se o pH em 3,5 pela adição de hidróxido de amônia concentrado. A solução foi transferida para balões volumétricos de 100 mL e as absorvâncias das soluções, a 510 nm, foram determinadas após 30 minutos.

### II.g) Reações de polimerização:

As reações de polimerização foram realizadas no reator descrito na figura 5. Antes de cada reação, o reator foi seco por 1h sob vácuo a 97 °C. Ao reator a 50 °C, adicionaram-se 50 mL de n-heptano, 2 mL de trietil-alumínio e, tipicamente, 200 mg de catalisador ampolado, deixando-se agitar por 10 minutos para termostatizar o meio. Foram então introduzidos 2 bar de propeno sob agitação constante de 200 rpm, deixando-se a reação prosseguir por tipicamente 15 min. Quando desejado, acompanhou-se a cinética de consumo de propeno pela variação da massa do cilindro pequeno da figura 5 em função do tempo de reação. As polimerizações foram interrompidas pela adição de etanol ao reator.

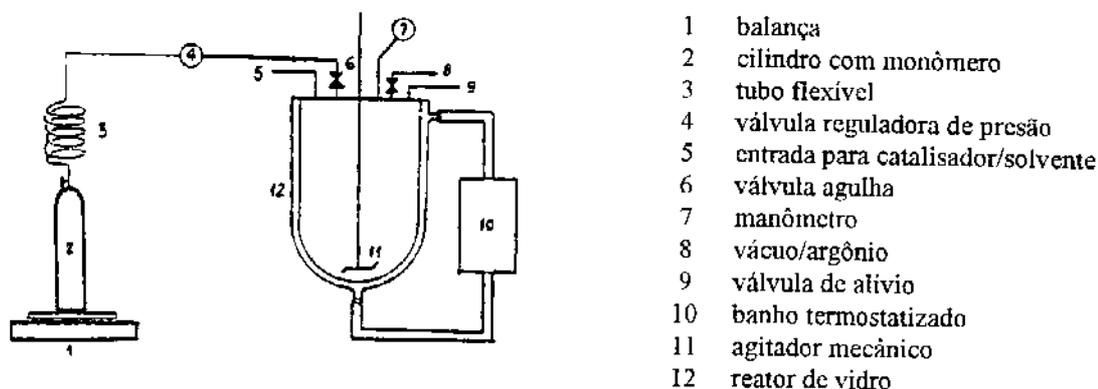


Figura 5: Sistema empregado nas reações de polimerização [27].

## EXPERIMENTAL

### *II.h) Tratamento do polipropileno:*

Após a polimerização, o conteúdo do reator foi transferido para um béquer de 250 mL. Adicionaram-se 100 mL de uma solução preparada pela mistura de 7:2:1 (v/v) de água, etanol e HCl concentrado, e deixou-se sob agitação magnética por 1 dia. O conteúdo foi transferido para um funil de separação e a fase aquosa descartada. A fase orgânica foi lavada uma vez com 100 mL de uma solução 5 % de CaCO<sub>3</sub> e três vezes com 100 mL de água. A fase orgânica foi evaporada e o polímero foi seco em estufa a 120 °C.

### *II.i) Determinação do índice de isotaticidade (I) do polipropileno:*

- Por extração com n-heptano: Tipicamente 2 g de polipropileno foram colocados num extrator Soxhlet e se fez a extração com n-heptano por 24 h. A fração insolúvel do polímero foi considerada isotática.
- Por espectroscopia IV [28]: Os espectros das amostras de PP foram tomados em pastilhas de KBr (o PP obtido nesse trabalho tem o formato de grãos relativamente pequenos, que facilitam a confecção de pastilhas de KBr). Os espectros foram registrados num aparelho Perkin Elmer - 1600. O índice de isotaticidade foi calculado pela razão das absorbâncias dos picos a 998 cm<sup>-1</sup> e 974 cm<sup>-1</sup>:

$$I = A_{974}/A_{998}$$

- Por RMN de <sup>13</sup>C [4,29]: As amostras foram preparadas em tubos de RMN de 5mm de diâmetro. Adicionaram-se ao tubo 3 mL de tetracloreto de carbono (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>) e 200 mg de PP. Mergulhou-se o preparado em um banho de óleo a 100°C até a dissolução do polímero. Após a dissolução, adicionou-se ao tubo 0,5 mL de dimetilsulfóxido hexadeuterado (DMSO-D<sub>6</sub>) como referência, mantendo-se a temperatura.

Os espectros de RMN foram registrados num aparelho Bruker 300 MHz. Os parâmetros para as medidas foram: Frequência da medida: 75,47 MHz; Ângulo de pulso:

EXPERIMENTAL

45°; Tempo de Relaxação: 5s; Largura espectral: 16129 Hz; Temperatura da medida: 373K; Número de acumulações: ~1000; Resolução: 0,492 Hz/pt.

A tabela III apresenta os deslocamentos químicos  $\delta$  (ppm) para polipropileno isotático e para polipropileno sindiotático:

**Tabela III - Deslocamentos químicos,  $\delta$  (ppm), observados nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  para i-PP e s-PP [4]**

Polipropileno	$\text{CH}_2$	CH	$\text{CH}_3$
Isotático	46,44	28,86	21,85
Sindiotático	47,09	28,32	20,34

O índice de isotaticidade do polipropileno produzido foi determinado com base no deslocamento químico dos grupamentos metila. Considerando-se uma seqüência de cinco monômeros do polipropileno, o deslocamento químico da metila central será afetado pela configuração das metilas vizinhas. A figura 6 mostra todas as configurações possíveis para as metilas de uma pêntrade do polipropileno. A letra m (meso) indica uma inserção isotática da molécula de propeno, e a letra r (racêmico) indica uma inserção sindiotática. Assim, uma seqüência isotática é representada por **mmmm** e uma sindiotática por **rrrr**. Uma seqüência atática é composta por qualquer combinação dessas duas. Os grupamentos metila de cada uma dessas configurações apresentam deslocamentos químicos específicos, indicados na tabela IV.

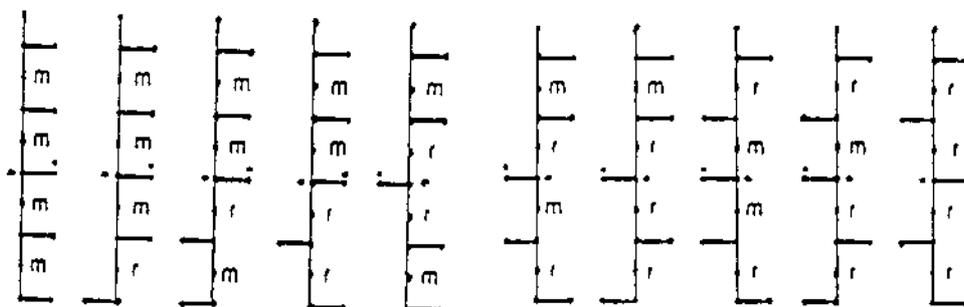


Figura 6: Todas as combinações possíveis para uma pêntrade de polipropileno [4]

EXPERIMENTAL

**Tabela IV - Deslocamentos químicos de RMN de  $^{13}\text{C}$  para as metilas centrais das pântades da figura 6 [4].**

Estrutura	$\delta$ (ppm)	Estrutura	$\delta$ (ppm)
m m m m	21.76	m r m r	20.66
m m m r	21.51	r r r r	20.13
r m m r	21.25	r r r m	20.02
m m r r	20.95	m r r m	19.82
m r m m, r m r r	20.78		

As intensidades das absorções de cada pântade representada na figura 6 obedecem à seguinte relação:

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

onde,

$$\begin{aligned} (mm) &= (mrmr) + (mrmr) + (rmmr) \\ &= (mrmr) + 0.5 (mrmr) + 0.5 (mrmr) + 0.5 (mrmr) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (mr) &= (mrmr) + (mrmr) + 2 (mrmr) + 2 (mrmr) \\ &+ (rmmr) + (rmmr) + (rmmr) \\ &= 2 ((mrmr) + (rmmr) + (mrmr) + (mrmr)) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (rr) &= (rmmr) + (rmmr) + (rmmr) = (rmmr) \\ &+ 0.5 (rmmr) + 0.5 (rmmr) + 0.5 (rmmr) \end{aligned}$$

O índice de isotaticidade (I) foi calculado resolvendo o sistema acima e aplicando a equação:

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

**Obs:** Para determinar a intensidade de cada pico, os mesmos foram recortados do espectro, pesados e a massa de cada um foi normalizada pelo valor da soma da massa de todos os picos.

### **III - Resultados**

#### **III.a) Observações sobre o sistema:**

Durante a síntese do catalisador ocorrem algumas alterações significativas na coloração do sistema, resumidas na tabela V. Essas mudanças trouxeram informações importantes sobre sua composição e sobre qual seria seu desempenho.

**Tabela V-Alterações de cor durante a síntese ou manipulação do catalisador**

Interferência no sistema	Alteração na cor
Redução do TiO <sub>2</sub>	branco → azul
Heterogeneização do TiCl <sub>4</sub> sobre o TiO <sub>2</sub> red	azul → marrom
Exposição do catalisador ao ar	marrom → cinza
Aquecimento do catalisador selado sob vácuo em ampola de vidro a 200 °C por 2h	marrom → violeta

A redução do óxido de titânio foi caracterizada pela mudança de branco para azul escuro na sua coloração. O aparecimento da cor azul começou a ser observado imediatamente após a adição do BuLi e, após aproximadamente 10 s, já havia atingido a intensidade máxima, que variou de acordo com a quantidade de redutor adicionada.

Durante a heterogeneização do TiCl<sub>4</sub>, o TiO<sub>2</sub> reduzido (azul) sofreu um escurecimento gradual, até tornar-se marrom, num processo que durou aproximadamente 10 min (na presença de um grande excesso de TiCl<sub>4</sub>, a mudança de cor foi mais rápida). A intensidade da cor marrom foi maior quanto maior a quantidade de TiCl<sub>4</sub> heterogeneizada. A tonalidade da cor na grande maioria das vezes era escura, mas houve casos do catalisador adquirir tonalidades mais suaves, que não afetaram seu desempenho.

Quando o catalisador foi selado em uma ampola de vidro sob vácuo ( $\sim 10^{-2}$  bar) e aquecido a 250 °C, a coloração mudou de marrom para violeta e o vidro, na extremidade superior da ampola, ficou manchado de preto e amarelo. A atividade catalítica após essa transformação foi muito pequena.

## RESULTADOS

Finalmente, a exposição do catalisador (marrom) ao ar fez sua superfície tornar-se cinza imediatamente. Removendo-se a camada superior acinzentada, verificou-se que o interior continuava marrom, mesmo após alguns minutos de exposição, indicando que a difusão de ar era relativamente lenta.

Variando-se algumas condições de síntese do catalisador  $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2$ red verificou-se que suas propriedades eram determinadas basicamente pelo grau de redução do  $\text{TiO}_2$  no momento da heterogeneização do  $\text{TiCl}_4$ . A variação da temperatura de tratamento do  $\text{TiO}_2$  entre 200 e 400 °C e a variação da temperatura em que ocorria a heterogeneização do  $\text{TiCl}_4$  entre a temperatura ambiente e 50 °C não provocaram alteração no desempenho catalítico do sistema sintetizado. O tratamento térmico, quando realizado em condições muito brandas ou quando não é realizado, não permitia uma ação eficiente do BuLi, e a atividade do catalisador era fortemente afetada. A ineficiência da redução era facilmente notada pois a cor do óxido reduzido nessas condições tornava-se acinzentada, mesmo que fossem empregadas grandes quantidades de redutor. Nessas condições a atividade catalítica é nula ou quase nula.

A quantidade de  $\text{TiCl}_4$  adicionada na etapa de heterogeneização não influenciava a eficiência do catalisador, desde que estivesse em excesso. Quando a quantidade adicionada era inferior à capacidade de heterogeneização do óxido, o catalisador sintetizado tornava-se azulado e com atividade baixíssima.

### *III.b) Caracterização do catalisador*

A variação na quantidade de BuLi utilizada para a redução do  $\text{TiO}_2$  influenciou a estereosseletividade e, principalmente, a atividade catalítica. A avaliação dessa influência foi determinada por meio de análises de propriedades do catalisador como função da quantidade de BuLi empregada em sua síntese. Foram determinadas a quantidade de  $\text{TiCl}_4$  heterogeneizada, a concentração de centros de Ti(III) no óxido reduzido e no catalisador, e a estereosseletividade do catalisador.

## RESULTADOS

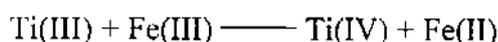
A determinação da concentração de  $\text{TiCl}_4$  no catalisador foi determinada por três métodos: gravimetria, colorimetria e hidrólise. A tabela VI apresenta os resultados dessas três análises para uma determinada condição de síntese:

**Tabela VI-Concentração de cloreto de titânio no catalisador\***

Metodologia Analítica	mmol de $\text{TiCl}_4$ /g de catalisador
Gravimetria	1,10
Colorimetria	0,80
Hidrólise	1,13

\*Síntese efetuada com 3,4 mmol de  $\text{BuLi}$ /g de  $\text{TiO}_2$

A concentração de  $\text{Ti(III)}$  no  $\text{TiO}_2$  reduzido e no catalisador foi baseada na seguinte reação de óxido redução:



provocada pela adição de  $\text{TiO}_2$  reduzido a uma solução padrão de  $\text{Fe(III)}$ . A quantidade de  $\text{Fe(II)}$  que se formou foi facilmente determinada pela sua complexação por *o*-fenantrolina, e a concentração de  $\text{Ti(III)}$  foi calculada por diferença.

A determinação da concentração de  $\text{Ti(III)}$  foi determinada durante a síntese do catalisador, variando a razão redutor/ $\text{TiO}_2$  no intervalo entre 0 e 4,5 mmol de  $\text{BuLi}$ /g de  $\text{TiO}_2$ . Para cada uma dessas sínteses determinou-se também a quantidade de  $\text{TiCl}_4$  heterogeneizada utilizando-se o método da hidrólise. Os resultados obtidos para essa série de experimentos está apresentada no figura 7.

Cada um dos catalisadores caracterizados na figura 1 foi testado em reações de polimerização de propeno a fim de avaliar-se a estereosseletividade e a atividade de cada um deles. A massa de PP produzido dividida pela massa do catalisador foi considerada como parâmetro para comparar as atividades dos catalisadores. Os resultados obtidos estão apresentados na figura 8.

RESULTADOS

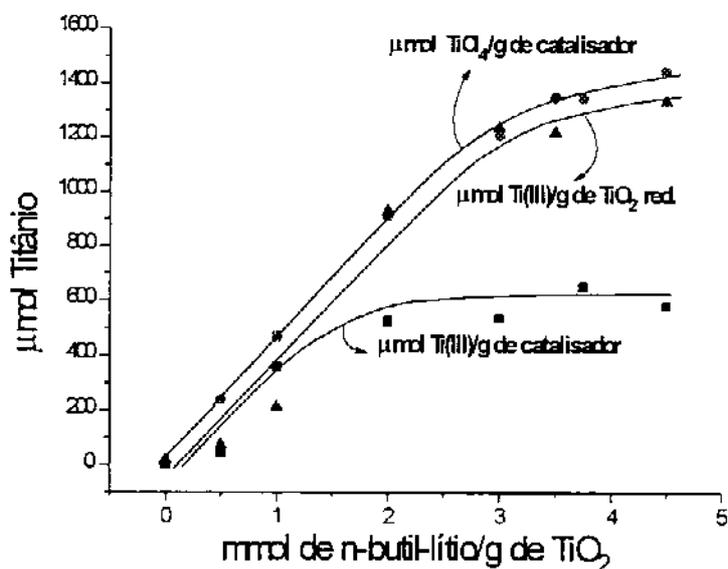
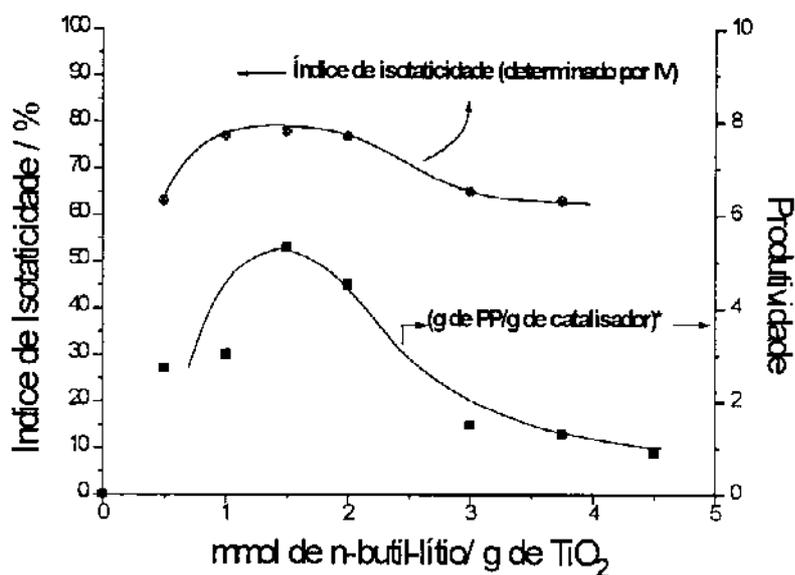


Figura 7: Variação da concentração de Ti(III) no TiO<sub>2</sub> red, e de Ti(III) e TiCl<sub>4</sub> no catalisador em função da quantidade de BuLi empregada na redução do suporte.



(\*condições: 15 min., 50 °C, 2 bar de propeno, 100 mg de catalisador, 1 mmol de co-catalisador)

Figura 8: Produtividade em g de PP/g de catalisador e isotaticidade do PP produzido em função da quantidade de BuLi empregada na redução do suporte.

A cinética de consumo de propeno foi determinada para um catalisador sintetizado empregando-se 1,5 mmol de BuLi/g de TiO<sub>2</sub>, ou seja, preparado de maneira análoga ao catalisador mais ativo apresentado na figura 8. O resultado dessa análise encontra-se na figura 9.

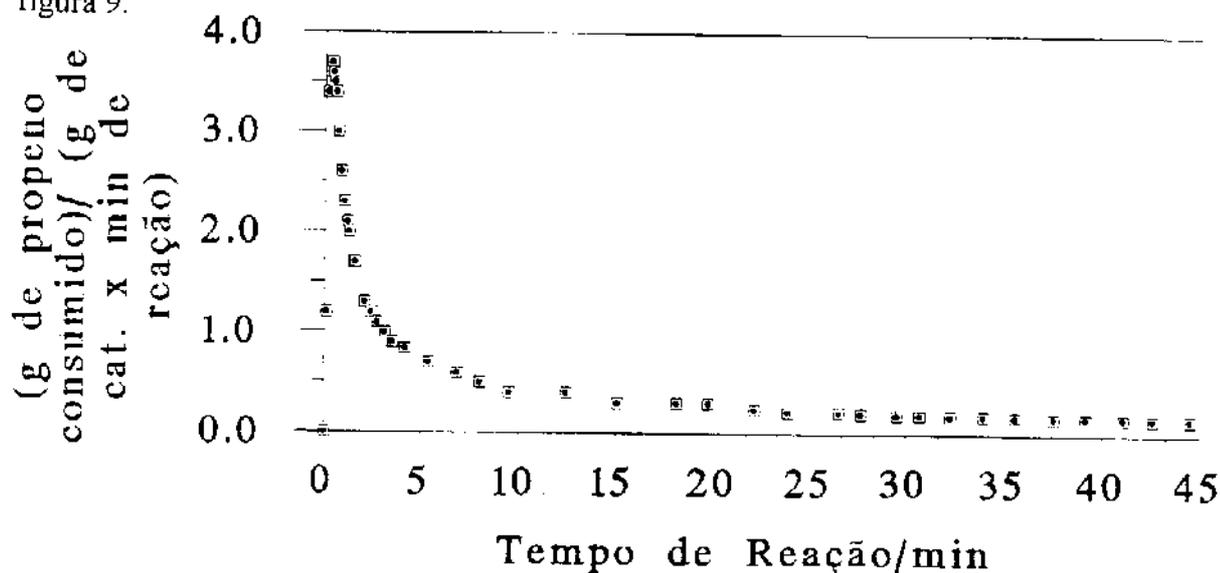


Figura 9: Cinética de consumo de propeno (Condições: 50 °C, 2 bar de propeno).

### III.c) Caracterização analítica do polipropileno sintetizado

A tabela VII apresenta os índices de isotaticidade e os pontos de fusão de alguns dos polímeros sintetizados:

**Tabela VII: Propriedades do polipropileno sintetizado:**

	Isotaticidade / %			Ponto de Fusão <sup>d</sup> °C
	IV	- RMN <sup>13</sup> C	- Extr <sup>c</sup>	
PP bruto <sup>a</sup>	78	76	74	163
PP extraído <sup>b</sup>	96	92	100	168

<sup>a</sup>PP que não sofreu extração da fração atática; <sup>b</sup>PP que sofreu extração da fração atática; <sup>c</sup>=método da extração com n-heptano em ebulição; <sup>d</sup>determinado por DSC.

Além das propriedades descritas acima, deve-se acrescentar que a morfologia das partículas formadas pelo sistema TiCl<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> é bastante regular, formando esferas muito pequenas, quase um pó.

## *IV - Discussão*

### *IV.a - Observação do sistema:*

A mudança de branco para azul na cor do óxido de titânio é característica do seu processo de redução. A cor azul desaparece imediatamente na presença de agentes oxidantes e é estável por vários meses se o  $\text{TiO}_2$  reduzido for armazenado em ampolas de vidro seladas sob vácuo. Portanto, a estabilidade do estado reduzido é determinada pelas interações com o meio ambiente [22,23].

A origem da cor azul, característica do  $\text{TiO}_2$  reduzido, já foi atribuída a elétrons presos em vacâncias de oxigênio, a elétrons livres e a elétrons que reduziram  $\text{Ti(IV)}$  a  $\text{Ti(III)}$  [30]. Na literatura, há afirmações de que a associação entre a redução do  $\text{TiO}_2$  e a formação centros de  $\text{Ti(III)}$  é inequívoca [31] e a maior parte dos estudos da superfície do  $\text{TiO}_2$  considera a presença de centros localizados de  $\text{Ti(III)}$ . Por estudos de ressonância paramagnética eletrônica, ficou comprovado que a grande maioria desses elétrons encontra-se na superfície do óxido, presos a centros de  $\text{Ti(III)}$ , descartando a possibilidade de haver elétrons presos a vacâncias de oxigênio. A possibilidade da presença de elétrons livres na banda de valência só não é completamente descartada quando o óxido se encontra em meio básico [30]. Sabe-se também que a mobilidade dos elétrons do  $\text{TiO}_2$  sobre sua superfície pode ser observada na presença de um campo magnético [23].

Apesar desses estudos, há descrições do processo de fotodegradação exercido pelo  $\text{TiO}_2$  que baseiam-se na presença de elétrons livres ou levemente presos a defeitos na superfície do óxido. Nessa descrição, a oxidação de substrato adsorvido sobre o óxido ocorre em sítios bem localizados (vacâncias de oxigênio na superfície do óxido); os elétrons removidos do substrato no processo de oxidação ficam deslocalizados sobre a superfície do óxido, podendo promover reações de redução em qualquer local dessa superfície [22].

## DISCUSSÃO

A coloração marrom-claro do catalisador, que se converte a violeta por aquecimento, é outra mudança visual interessante. O  $\beta$ - $\text{TiCl}_3$  sofre o mesmo tipo de transformação (marrom-violeta) quando aquecido em condições semelhantes [32], em consequência de modificações em seu retículo cristalino. Por esse motivo, atribuímos a mudança de cor do  $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2$  red à formação de  $\beta$ - $\text{TiCl}_3$  na superfície do  $\text{TiO}_2$  red.

Natta foi quem descobriu as quatro formas cristalinas do  $\text{TiCl}_3$ , chamadas  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ , devido ao interesse no aperfeiçoamento dos catalisadores de segunda geração, baseados nessas espécies de cloreto de titânio. Ficou determinado que a combinação de  $\delta$ - $\text{TiCl}_3/\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}$  levava à formação do sistema mais ativo para polimerização de propeno [3]. As formas cristalinas mais comuns,  $\alpha$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ , ocorrem como camadas cristalinas que diferem apenas em seus modos de empacotamento. Os parâmetros dos retículos cristalinos das formas  $\alpha$  e  $\gamma$  são praticamente idênticos, e análises de raio-X indicam presença de certa desordem estrutural no retículo da forma delta. A forma  $\alpha$  é a mais comum e possui coloração violeta. Ela é sintetizada pela redução de  $\text{TiCl}_4$  a temperaturas elevadas (acima de  $800^\circ\text{C}$ ). A forma  $\beta$  possui coloração marron e pode ser obtida somente pela redução de tetracloreto de titânio a baixas temperaturas, e seu arranjo cristalino é semelhante ao das fibras de um polímero [18]. O aquecimento de  $\text{TiCl}_3$   $\beta$  a  $100$  ou  $200^\circ\text{C}$  provoca sua conversão para as formas gama e delta [4] que, como a forma  $\alpha$ , possuem cor violeta ou púrpura [14].

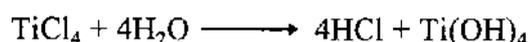
A atividade do  $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2$  red violeta foi quase nula, quando esperávamos que ela aumentasse devido à semelhança com a forma  $\delta$ , mais ativa. A diminuição da atividade ocorreu porque, além das mudanças no arranjo cristalino, deve ter ocorrido aglomeração do  $\text{TiCl}_3$  ou sinterização das partículas do catalisador, com diminuição da área superficial. Além disso, a formação de manchas escuras e amarelas no alto da ampola indica a formação de substâncias não identificadas, que poderiam prejudicar a atividade do sistema. A mancha preta pode ser devida à formação de  $\text{TiCl}_2$ , enquanto a mancha amarela é característica de produtos da hidrólise do  $\text{TiCl}_4$ . Como é pouco provável que haja hidrólise nas condições do experimento, a mancha amarelada deve ser consequência de alguma outra reação, como a complexação de  $\text{TiCl}_4$  com éter butílico, possivelmente formado na reação do  $\text{BuLi}$  com o  $\text{TiO}_2$ .

## DISCUSSÃO

### *IV.b) Determinação da concentração de $TiCl_4$ no catalisador:*

Nos catalisadores de Ziegler-Natta que não contêm no suporte o mesmo metal que compõe o catalisador, a análise da quantidade de catalisador heterogeneizada pode ser feita por uma análise elementar simples. Por exemplo, se o suporte utilizado nesse trabalho fosse  $MgCl_2$ , bastaria fazer uma análise elementar de titânio para saber a quantidade de catalisador heterogeneizada. No caso do  $TiCl_4/TiO_2$ , essa determinação é evidentemente mais complicada.

Uma das complicações está no fato de que não conhecemos a estequiometria  $Ti/Cl$  após a interação do  $TiCl_4$  com o óxido reduzido. Como já foi discutido, é muito provável que ocorra redução do  $TiCl_4$  a  $TiCl_3$ , mas não sabemos qual é a extensão dessa reação. A comparação dos resultados indicados na tabela VI indica uma grande concordância entre os métodos de hidrólise e gravimétrico, quando assumimos estequiometria de 1  $Ti/4 Cl$  para a espécie heterogeneizada. O resultado da análise gravimétrica determina a massa acrescentada ao óxido reduzido após a etapa de heterogeneização, e a análise por hidrólise determina a quantidade de  $HCl$  formada pela hidrólise da espécie de cloreto de titânio heterogeneizada:



O incremento de massa no sistema é determinado com exatidão, e a quantidade de  $HCl$  formada na hidrólise também, mas a comparação entre os resultados só pode ser feita assumindo uma estequiometria para a espécie heterogeneizada. Como os resultados das duas análises só concordam assumindo-se a presença de 1 $Ti/4Cl$ , e é muito provável a formação de  $TiCl_3$  durante a heterogeneização, conclui-se que o cloreto eliminado pela redução do  $TiCl_4$  continua incorporado no sistema numa forma hidrolisável.

O método de análise colorimétrica apresenta resultado independente da estequiometria da espécie heterogeneizada, pois determina diretamente a quantidade de titânio heterogeneizada. Essa quantidade, entretanto, apresentou-se significativamente menor em relação ao obtido pelos outros métodos, provavelmente devido ao fato da etapa

## DISCUSSÃO

de decantação (secção II.c) não ter total eficiência, deixando uma pequena fração do catalisador em suspensão. Além disso, para que se conhecesse exatamente o volume de solvente utilizado na etapa de heterogeneização do  $\text{TiCl}_4$ , após a redução e lavagem do  $\text{TiO}_2$  reduzido (secção II.c), o solvente foi evaporado, deixando o óxido mais susceptível a uma reoxidação.

O método da hidrólise foi escolhido para as análises de rotina nos catalisadores sintetizados pois possui muitas vantagens sobre o método da gravimetria, como o de ser extremamente fácil e rápido na execução e consumir uma pequena quantidade de catalisador. A análise gravimétrica, além de muito trabalhosa possui a desvantagem de inutilizar o catalisador para reações de polimerização, pois as pesagens não puderam ser executadas em atmosfera inerte.

### *IV.c) Determinação de Ti(III) no $\text{TiO}_2$ reduzido e no catalisador*

Os argumentos apresentados na literatura para justificar a formação de centros de Ti(III) na redução do  $\text{TiO}_2$  são muito mais convincentes do que aqueles que defendem a existência de elétrons livres, e por isso os graus de redução do  $\text{TiO}_2$  determinados nesse trabalho estão apresentados em termos de concentração de Ti(III) e não em termos de concentração de elétrons livres. O método empregado para determinar Ti(III) no óxido reduzido e no catalisador encontra-se descrito na literatura para determinação de Ti(III) em  $\text{TiO}_2$  reduzido por radiação UV, e nos pareceu o método mais adequado. Além desse método, a concentração de Ti(III) poderia ser determinada por espectroscopia UV-visível ou EPR, mas essas técnicas envolvem a necessidade de acessórios para análise em atmosfera inerte que não eram disponíveis.

Quando a determinação de Ti(III) é executada no catalisador, teoricamente não se pode afirmar que os centros de titânio reduzido determinados se encontram em moléculas de  $\text{TiCl}_3$  formadas pela redução do  $\text{TiCl}_4$ , pois o método não permite identificar qual é a espécie responsável pela redução do ferro(III). Entretanto, considerando a instabilidade do

## DISCUSSÃO

TiO<sub>2</sub> reduzido e o estado de oxidação do titânio na molécula de TiCl<sub>4</sub>, é provável que os centros de Ti(III) sejam representativos da concentração de moléculas de TiCl<sub>3</sub> no catalisador.

### *IV.d) Comportamento do sistema de acordo com o grau de redução do suporte (figura 7):*

Na figura 7, os valores de  $\mu\text{mol de TiCl}_4/\text{g de catalisador}$  representam a quantidade total de cloreto de titânio (TiCl<sub>3</sub>+TiCl<sub>4</sub>) presente no catalisador. Os valores de  $\mu\text{mol de Ti(III)}/\text{g de TiO}_2$  reduzido representam o grau de redução do TiO<sub>2</sub>, ou seja, a quantidade de Ti(III) formada no processo de redução pelo BuLi. Os valores de  $\mu\text{mol de Ti(III)}/\text{g de catalisador}$ , representam a quantidade de TiCl<sub>3</sub> presente no catalisador, pois assumimos que a redução que o TiO<sub>2</sub> red provoca no TiCl<sub>4</sub> é quantitativa, ou seja, cada centro de Ti(III) formado no TiO<sub>2</sub> provoca a redução de uma molécula de TiCl<sub>4</sub> a TiCl<sub>3</sub>. Embora essa hipótese não tenha sido confirmada experimentalmente, ela é bastante provável devido à instabilidade dos centros de Ti(III) no TiO<sub>2</sub> red.

A quantidade total de cloreto de titânio heterogeneizada está correlacionada diretamente com o grau de redução do suporte, indicando que a capacidade de heterogeneização do suporte está sendo eficientemente aumentada pela redução do suporte, cujos objetivos são a criação de vacâncias de oxigênio e o aumento na basicidade da superfície do suporte [17].

Para as sínteses onde empregam-se pequenas razões BuLi/TiO<sub>2</sub> (até aproximadamente 1 mmol/g), os valores de  $\mu\text{mol de TiCl}_4/\text{g de catalisador}$  equivalem aos de  $\mu\text{mol de Ti(III)}/\text{g de catalisador}$ . Como assumimos que no catalisador, todo Ti(III) determinado é proveniente do TiCl<sub>3</sub> formado pela redução do TiCl<sub>4</sub>, concluímos que, para sínteses onde se emprega até 1 mmol de BuLi/g de TiO<sub>2</sub>, quase todo TiCl<sub>4</sub> heterogeneizado é reduzido a TiCl<sub>3</sub>. Com a utilização de razões maiores BuLi/TiO<sub>2</sub>, a concentração de TiCl<sub>3</sub> no catalisador, em relação à quantidade total de cloreto de titânio

## DISCUSSÃO

heterogeneizada, torna-se proporcionalmente menor, ou seja, uma porcentagem menor do  $\text{TiCl}_4$  heterogeneizado é reduzido a  $\text{TiCl}_3$ .

Teoricamente, o número absoluto de centros de  $\text{Ti(III)}$  presente no  $\text{TiO}_2$  red deveria ser igual ao encontrado para o catalisador correspondente. Para verificar a eficiência na transferência de elétrons do  $\text{TiO}_2$  red para o catalisador, devemos calcular a massa de  $\text{TiCl}_4$  heterogeneizada em um catalisador em função da respectiva concentração de  $\text{TiCl}_4$ . Deve-se então, multiplicar o valor da concentração de  $\text{Ti(III)}$  nesse catalisador pela razão

$$[\text{massa catalisador}/(\text{massa catalisador} - \text{massaTiCl}_4)]$$

e comparar o resultado obtido com a concentração de  $\text{Ti(III)}$  no  $\text{TiO}_2$  red correspondente. Fazendo essas considerações, verificamos que a quantidade de  $\text{Ti(III)}$  no catalisador equivalia ao determinado para o  $\text{TiO}_2$  red correspondente apenas para sínteses onde foi empregado até aproximadamente 1,0 mmol de  $\text{BuLi/g TiO}_2$ , ou seja, quando se empregava  $\text{TiO}_2$  com baixo grau de redução. A utilização de razões  $\text{BuLi/TiO}_2$  maiores que 1 mmol/g proporcionou transferências cada vez menos quantitativas. Na região do gráfico onde a concentração de  $\text{Ti(III)}$  no catalisador tornou-se aproximadamente constante, a quantidade de  $\text{Ti(III)}$  no catalisador é 40% menor que o valor correspondente no óxido reduzido. Essa diferença é muito grande para ser justificada por oxidações ocorridas durante as manipulações de síntese, e não ocorreu quando se utilizou  $\text{TiO}_2$  red com baixo grau de oxidação. Assim, concluiu-se que, com o aumento no grau de redução do  $\text{TiO}_2$  red, parte das espécies reduzidas pelo óxido não ficam heterogeneizadas e são removidas quando o catalisador é lavado.

## DISCUSSÃO

*IV.e) Produtividade e estereosseletividade em função do grau de redução do suporte (figura 8) e cinética de polimerização (figura 9):*

Para determinar a atividade (massa de polímero produzido/número de centros ativos na catalisador) de um catalisador de Ziegler-Natta, é necessário conhecer o número de centros ativos desse catalisador. Há vários métodos para fazer a determinação do número de centros ativos [4]. Um deles é interromper a polimerização com álcool marcado (hidroxila deuterada). Desse modo, cada cadeia polimérica em formação será terminada com uma molécula de deutério, e a análise da concentração dessas moléculas no polímero revelará o número de centros ativos do catalisador, permitindo o cálculo da atividade [34]. Entretanto, a determinação da atividade do catalisador por diferentes métodos normalmente leva a resultados significativamente diferentes [11].

A aproximação que normalmente se utiliza é considerar que toda molécula de catalisador heterogeneizada é ativa, e calcular a atividade com base na concentração de catalisador no suporte. Pode-se também avaliar a eficiência do catalisador através da razão massa de polímero produzido/massa de catalisador, que recebe o nome de produtividade. A produtividade, por ser independente da quantidade de catalisador heterogeneizada, é um parâmetro sujeito a menores variações e por isso foi utilizado na figura 8.

Comparando as figuras 7 e 8, verificamos que a produtividade do sistema  $TiCl_4/TiO_2$  red aumenta proporcionalmente ao aumento na concentração de centros de Ti(III) no catalisador, atingindo o máximo com o emprego de 1,5 mmol de BuLi/g  $TiO_2$ . A partir desse ponto, a concentração de Ti(III) tende a estabilizar-se, enquanto a produtividade do sistema começa a decair. Também a partir desse ponto, intensifica-se a desproporção entre a quantidade de  $TiCl_3$  e de  $TiCl_4$  presentes no catalisador. Dessa maneira, concluímos que os centros ativos do catalisador são constituídos principalmente de centros de  $TiCl_3$  e, que o aumento na concentração relativa de  $TiCl_4$ , provoca a desativação desses centros.

A maneira como o catalisador fica distribuído na superfície do suporte também é determinante de suas propriedades. A maioria dos estudos da superfície do  $TiO_2$  é realizada sobre a face (100) de cristais de rutilo, pois ela é a face termodinamicamente mais estável,

## DISCUSSÃO

sobre a qual é possível criar defeitos totalmente reprodutíveis (provocados por aquecimento sob vácuo) [37]. Não foram encontradas publicações sobre estudos da superfície do anatásio, que é a forma cristalina do  $\text{TiO}_2$  empregada como suporte do catalisador. Para o rutilo, há estudos que apontam estruturas específicas da sua superfície, inclusive com indicações das localizações dos átomos de oxigênio mais facilmente removíveis na redução do óxido [38]. Estudos da superfície do rutilo indicaram também que o processo empregado na redução tem um profundo efeito na estrutura topográfica do óxido, inclusive na distribuição da densidade eletrônica, que pode não ser homogênea, e que as vacâncias de oxigênio provocadas pelo processo de redução são sítios ativos para adsorção de gases [39]. Embora anatásio e rutilo sejam formas cristalinas distintas, de maneira geral, os fenômenos ocorridos na superfície do rutilo durante sua redução devem ocorrer de maneira semelhante para o anatásio.

As partículas do  $\text{TiO}_2$  utilizado eram aproximadamente esféricas, com diâmetro médio de 200  $\mu\text{m}$  [33]. Através desses dados e da densidade do anatase, calculou-se a área superficial do suporte: 36,5  $\text{m}^2/\text{g}$ . Assumindo que as moléculas heterogeneizadas se distribuem de maneira homogênea sobre a superfície do óxido, a divisão da área superficial do óxido pela quantidade de  $\text{TiCl}_3$  heterogeneizada serve como estimativa da área disponível para cada molécula suportada. No ponto onde a produtividade do catalisador é máxima, essa área é  $1,1 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ , ou seja, é a área de um quadrado cuja aresta é 0,334  $\mu\text{m}$ . Assumindo que o comprimento dessa aresta corresponde à distância média entre as moléculas heterogeneizadas, concluiremos que, no ponto em que a produtividade do catalisador é máxima, as distâncias entre as moléculas heterogeneizadas são da mesma ordem de grandeza que a distância entre átomos de titânio no  $\beta\text{-TiCl}_3$ : 0,291  $\mu\text{m}$ . Evidentemente, esses cálculos são apenas aproximados, mas sugerem que a produtividade máxima do sistema ocorre quando o recobrimento do suporte aproxima-se de uma monocamada.

A estereosseletividade do  $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2$  red acompanha a variação na produtividade do catalisador, porém com menor intensidade. A queda na estereosseletividade indica diminuição dos centros estereosseletivos, e o fato dela ser menos intensa que a queda na

## DISCUSSÃO

atividade deve-se ao fato dos sítios que produzem i-PP serem mais ativos que os sítios que produzem a-PP [11].

Comparar a seletividade e, principalmente a atividade de catalisadores de Ziegler-Natta descritos na literatura, é relativamente difícil, pois as atividades relatadas são obtidas em condições variadas de pressão, temperatura, concentração relativa de co-catalisador e outros parâmetros. Além disso, é comum se encontrarem valores de atividade sem que esteja especificada a temperatura da reação ou a pressão de monômero empregada.

Na produção de PP, para que as etapas de purificação para retirada de resíduos de catalisador e da fração de a-PP produzida sejam eliminadas, é necessário que o catalisador de Ziegler-Natta empregado produza, no mínimo, 50 kg PP/g de Ti, com estereosseletividade de ao menos 90% para i-PP [35]. Evidentemente, essas especificações não são atendidas pelo  $TiCl_4/TiO_2$  red. Considerando ativos todos os centros de Ti(III), a atividade do catalisador  $TiCl_4/TiO_2$  red sintetizado com 1,5 mmol BuLi/g de  $TiO_2$  será 400 g PP/g Ti h bar, com 78% de seletividade para i-PP, que equivale à do sistema de primeira geração  $TiCl_3 \cdot 0,3 AlCl_3/Al(Et)_2Cl$ , descrito na tabela II (secção I.b).

A vantagem do  $TiCl_4/TiO_2$  red consiste na estereosseletividade alcançada sem auxílio de uma base de Lewis. Na ausência dessas bases, a seletividade do  $TiCl_3/AlEt_3$  é 15%, e a do  $TiCl_4/TiO_2$  red fica entre 21% [36] e 49% [4]. Assim, a seletividade de 78%, obtida na ausência de bases, torna evidente a influência do  $TiO_2$  na estrutura dos centros ativos.

A maioria dos estudos da superfície do  $TiO_2$  é realizada sobre a face (100) de cristais de rutilo, pois ela é a face termodinamicamente mais estável, sobre a qual é possível criar defeitos totalmente reprodutíveis (provocados por aquecimento sob vácuo) [37]. Não foram encontradas publicações sobre estudos da superfície do anatásio, que é a forma cristalina do  $TiO_2$  empregada como suporte do catalisador. Para o rutilo, há estudos que apontam estruturas específicas da sua superfície, inclusive com indicações das localizações dos átomos de oxigênio mais facilmente removíveis na redução do óxido [38]. Estudos da superfície do rutilo indicaram também que o processo empregado na redução tem um profundo efeito na estrutura topográfica do óxido, inclusive na distribuição da densidade eletrônica, que pode não ser homogênea, e que as vacâncias de oxigênio provocadas pelo

## DISCUSSÃO

processo de redução são sítios ativos para adsorção de gases [39]. Embora anatásio e rutilo sejam formas cristalinas distintas, de maneira geral, os fenômenos ocorridos na superfície do rutilo durante sua redução devem ocorrer de maneira semelhante para o anatásio.

A figura 9 mostra a cinética de consumo de monômero do sistema mais ativo entre os registrados na figura 8. A observação dessa figura mostra que a atividade catalítica sofre um decaimento fortíssimo ainda no primeiro minuto de reação, indicando que seus centros ativos são muito sensíveis ou que o monômero apresenta grau de pureza incompatível com esse sistema. Com o decorrer do tempo, nota-se que a desativação do catalisador fica cada vez mais lenta, mostrando que a estabilidade dos centros ativos é variada, havendo centros catalíticos muito instáveis e outros mais estáveis [40].

### *IV.f) Análises e propriedades do polipropileno sintetizado*

A determinação do índice de isotaticidade por extração com heptano baseia-se em critérios de solubilidade: polipropileno isotático é insolúvel em heptano em ebulição, enquanto polipropileno atático é solúvel. Determinações de isotaticidade, por extração, por RMN de  $^{13}\text{C}$  e por IV, em produtos provenientes da mesma reação de polimerização, mostraram resultados razoavelmente concordantes, como foi visto na tabela VII.

A caracterização do polipropileno produzido foi determinada quanto ao seu índice de isotaticidade (fração de polipropileno isotático) e temperatura de fusão. O ponto de fusão do polímero bruto foi determinado por DSC como sendo  $163^\circ\text{C}$  para o polímero bruto, e  $168^\circ\text{C}$  para a fração insolúvel em n-heptano. O pico de DSC do polímero bruto foi significativamente mais largo que do polímero extraído, em consequência do aumento na pureza do material após a extração. O ponto de fusão do polipropileno é função da sua isotaticidade, da sua cristalinidade e de seu peso molecular. Segundo Natta [41], o peso molecular do polipropileno deixa de influenciar o ponto de fusão caso seja maior que  $30000\text{g/mol}$ . Nesses casos, o ponto de fusão torna-se função somente da isotaticidade e do grau de cristalinidade e, para polímeros altamente isotáticos, atinge um máximo de  $168^\circ\text{C}$ .

## DISCUSSÃO

O peso molecular viscosimétrico médio para polipropileno produzido com o mesmo catalisador foi 370 kg/mol [16] e, portanto, muito acima do mínimo esperado em função da análise térmica.

A isotaticidade dos polímeros foi determinada por RMN de  $^{13}\text{C}$ , IV, e extração da fração atática com heptano em ebulição. A determinação do índice de isotaticidade por espectroscopia no IV fornece dados sobre a conformação preferencial das cadeias poliméricas e não propriamente das seqüências poliméricas. Por esse motivo, os resultados obtidos são apenas semi-quantitativos. Um dos melhores métodos para a determinação de isotaticidade por IV é o método proposto por Luongo, baseado nas intensidades das bandas em 998 e 974  $\text{cm}^{-1}$ . A banda em 998  $\text{cm}^{-1}$ , ausente em polipropileno sindiotático, relaciona-se com a conformação  $3_1$ -Hélice do polipropileno isotático, sendo também uma indicação do grau de cristalinidade da amostra. O "rocking" do grupo  $\text{CH}_3$  em 974  $\text{cm}^{-1}$  aparece em ambos os estereoisômeros, e pode ser utilizado como padrão interno de cristalinidade (banda de referência). A banda em 868  $\text{cm}^{-1}$  é característica da dupla hélice em polipropileno sindiotático, e não aparece em polipropileno isotático [16]. A macrotaticidade por IV pode ser calculada pela relação entre as absorções dessas bandas:

$$I_{\text{PP}} = A_{998}/A_{974}$$

(onde:  $I_{\text{PP}}$  = índice de isotaticidade do polipropileno; A = absorvância do polipropileno no comprimento de onda subscrito)

O  $\text{TiO}_2$  apresenta uma forte absorção na região do IV a partir de 900  $\text{cm}^{-1}$ . Como os resíduos do catalisador  $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2$  red não foram removidos dos polímeros produzidos, nas reações onde houve baixa atividade catalítica, a alta concentração de  $\text{TiO}_2$  no produto prejudicou a determinação do índice de isotaticidade por IV. Para exemplificar o problema, mostramos na figura 10 três espectros de PP contendo diferentes concentrações de  $\text{TiO}_2$ . A observação da figura mostra que o índice de isotaticidade determinado pelo espectro 10.b não tem a mesma precisão que o determinado para a figura 10.a, e que o índice determinado pela figura 10.c não é significativo.

# DISCUSSÃO

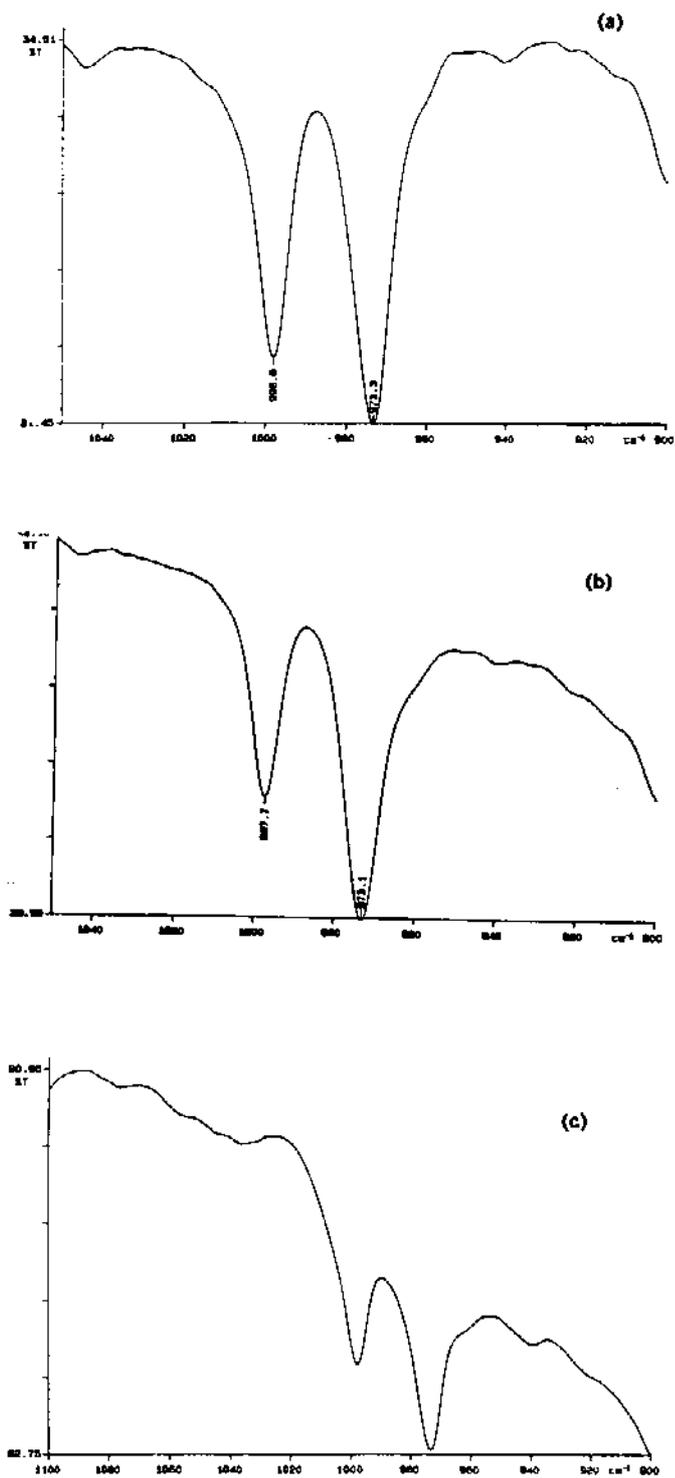


Figura 10: Espectros de IV de PP contendo  $\text{TiO}_2$  em concentrações crescentes

## DISCUSSÃO

A espectroscopia de RMN  $^{13}\text{C}$  de alta resolução fornece informações sobre a seqüência dos monômeros em uma amostra de polipropileno. Átomos de carbono similares, mas com diferentes ordenamentos estereoquímicos, deixam de ser equivalentes aos átomos vizinhos; essa diferença provoca pequenos deslocamentos químicos que podem ser detectados por essa técnica. As intensidades relativas de um grupo de sinais desdobrados refletem diferentes arranjos de monômeros na amostra polimérica. Através de relações matemáticas entre as intensidades desses sinais, é possível calcular, além do índice de isotaticidade, o comprimento da seqüência isotática, dentre outros fatores [16]. A determinação do índice de isotaticidade por RMN é a única técnica que avalia diretamente a configuração dos monômeros na cadeia de PP e, por isso, fornece informações que não podem ser obtidas pelas demais técnicas. Por exemplo, um polímero insolúvel em n-heptano em ebulição pode não ser 100 % isotático e a porcentagem de erro na inserção dos monômeros nessa cadeia só pode ser avaliada com precisão pelo seu espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$ .

A resolução de um espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  de um PP atático, na região de absorção dos grupos metila, permite identificar 10 sinais, como descrito na parte experimental, podendo ser visualizado na referência 27. No caso de PP com alto índice de isotaticidade, as intensidades de alguns sinais correspondentes a seqüências atáticas ou sindiotáticas tornam-se tão fracas que não permitem sua identificação, ou seja. No espectro registrado para o PP sintetizado pelo sistema  $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2$  red, reproduzido na figura 11, observa-se que a absorção das metilas está resolvida em apenas três picos, análogo aos espectros das tríades representadas na própria figura. As intensidades dessas absorções relacionam-se com as de uma pêntrade de acordo com o descrito na secção II.i.

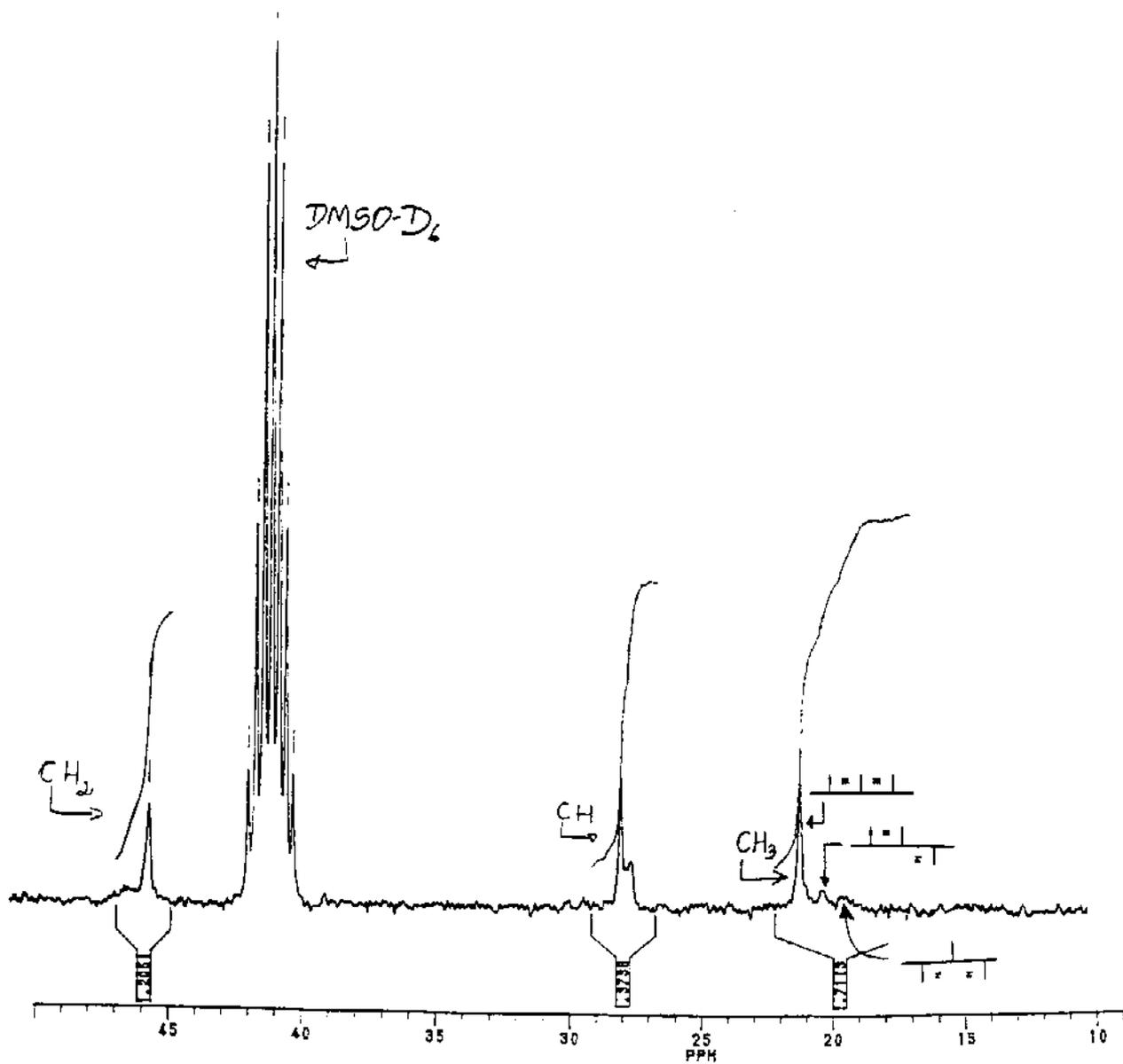


FIGURA 11: ESPECTRO DE RMN DE  $^{13}\text{C}$  DO PP BRUTO PRODUZIDO PELO SISTEMA  $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2$  RED.

## *V - Conclusões*

Pelo uso de técnicas simples de análises químicas e espectroscópicas, foi possível determinar a composição e como atuam as variáveis de síntese no comportamento do catalisador de Ziegler-Natta  $TiCl_4/TiO_2$  red, utilizando-se  $AlEt_3$  como co-catalisador. Os resultados dessas análises foram bastante coerentes, mostrando que até 500  $\mu$ mol de cloreto de titânio heterogeneizado os sítios ativos permanecem isolados conferindo ao catalisador uma boa atividade e seletividade para i-PP. Em concentrações mais elevadas, o catalisador perde atividade e seletividade, provavelmente devido à interação entre estes sítios. Esta baixa concentração de sítios ativos é desfavorável à aplicação industrial do catalisador, visto que a quantidade de  $TiO_2$  presente no polímero é bastante elevada. Por outro lado, o aumento da área superficial do suporte e a utilização de bases externas na polimerização poderiam aumentar o desempenho do catalisador, o que será testado na continuação do trabalho

## VI - Bibliografia

- 1 B.R.F. Filipasie, R.C. Michaelson, *Chem. Eng. Prog.*, **80** (1984) 65.
- 2 G. Natta, *J. Polym. Sci.*, **16** (1955) 143.
- 3 "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, G. Menges (ed.), John Wiley & Sons, 2<sup>nd</sup> ed, NY, 1988, vol. 13 p. 465-534.
- 4 W. Kaminsky em "Handbook of Polymer Synthesis", Part A, Hans R. Kricheldorf (ed.), Marcel Dekker, New York, 1992, Cap. 1.
- 5 G.G Arzoumanidis, N.M Karayannis, *Chemtech*, **23** (1993) 43.
- 6 *Plástico Moderno*, **242** (1994) 40.
- 7 J. Coronado, *Plástico Moderno*, **241** (1994) 18.
- 8 *O Plástico no Brasil*, **388-A** (1994) 47.
- 9 G.H. Smith, D.C. Perry, *J. Polym. Sci. Part A1*, **7** (1969) 707.
- 10 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.
- 11 M. Ystenes, *J. Catal.*, **129** (1991) 383.
- 12 P. Cossée, *Tetrahedron Lett.*, **17** (1960) 12.
- 13 M.C. Sacchi, I. Tritto, P. Locatelli, *Prog. Polym. Sci.*, **16** (1991) 331.
- 14 F.M.B. Coutinho, M.A.S. Costa, A.L.S. Santos, T.H.S. Costa, L.C. Santa Maria, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **344** (1992) 514.
- 15 P. Corradini, G. Guerra, *Prog. Polym. Sci.*, **16** (1991) 239.
- 16 S.J. Carvalho, "Novos Suportes para Catalisadores de Ziegler-Natta", Tese de Doutorado, UNICAMP, 1992.
- 17 S. Jericó, U. Schuchardt, W. Kaminsky, I. Joekes, *J. Polym. Sci. Part A*, **32** (1994) 929.
- 18 R.J.C. Clark, "The Chemistry of Titanium, Zirconium and Hafnium", Pergamon Press, Oxford, 1975, p. 366-368.

## BIBLOGRAFIA

- 19 N.S. Allen, "Degradation and Stabilization of Polyolefins", Applied Science Publishers, London, 1983, p. 338.
- 20 "Pigment Handbook", T.C. Patton (ed), John Wiley & Sons, New York, 1973, vol. I, p. 3,4.
- 21 G.C. Bond, "Heterogeneous Catalysis - Principles and Applications", Clarendon Press 2<sup>nd</sup> ed., Oxford, 1987, Cap. 4.
- 22 M.A. Fox, *Chemtech*, **22** (1992) 680.
- 23 R.P. Müller, J. Steinle, H.P. Bohem, *Z. Naturforsch.*, **45b**, (1990) 864.
- 24 A. Sclafani, L. Palmisano, M. Schiavello, *J. Phys. Chem.*, **94** (1990) 829.
- 25 A. Vogel, "Análise Química Quantitativa", Guanabara -Koogan, 5<sup>a</sup>ed., Rio de Janeiro, 1992, p. 558,561.
- 26 "Standart Methods for Examination of Water and Wastewater", L.S. Clesceri, A.E. Greenberg, R.R. Trussel (ed.), Port City Press, 17<sup>th</sup> ed., Baltimore, 1989, Cap. 3, p. 103.
- 27 M.A. Nobre, "Construção de um Reator para Polimerização de Ziegler-Natta e Testes com Catalisadores Convencional e Heterogeneizado em Óxidos Metálicos", UNICAMP, 1992, p. 26
- 28 J.P. Luongo, *J. Polym. Sci.*, **42** (1960) 139.
- 29 J.C. Randall, *J. Polym. Sci. Part B*, **12** (1974) 703.
- 30 R.F. Howe, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.*, **89** (1985) 4495.
- 31 W. Gopel, G. Rocker, R. Feirerabend, *Phys. Rev. B*, **28** (1983) 3427.
- 32 J.W. Mellor, "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry", Willian Clowes and Sons, London, 1957, vol VII, p.76.
- 33 C.V.T. Giongo, "Deposição de TiO<sub>2</sub> sobre Crisotila Brasileira", Dissertação de Mestrado, UNICAMP-1995
- 34 J.C.W. Chien, Y. Hu, *J. Polym. Sci. Part A*, **24** (1986) 270.
- 35 T. Sasaki, T. Ebara, K. Kawai, Eur. Pat. Appl. EP314131A2 (1989)
- 36 P. Pino, R. Mühlhaupt, *Angew. Chem.*, **92** (1980) 869.
- 37 M.B. Hugenschmidt, L. Gamble, C.T. Campbell, *Surf. Sci.*, **307** (1994) 329.
- 38 P.J. Hardman, N.S. Thomas, A.F. Prime, G. Thornton, *Phys. Rev.*, **47** (1993) 16056.

## BIBLOGRAFIA

- 39 Q. Zhong, J.M. Vohs, D.A. Bonnell, *Surf. Sci.*, **274** (1992) 35.
- 40 A. Schnauß, K.H. Reichert, *Makromol. Chem., Rapid. Commun.*, **11** (1990) 315.
- 41 G. Natta, *Makromol. Chem.*, **70** (1964) 91.