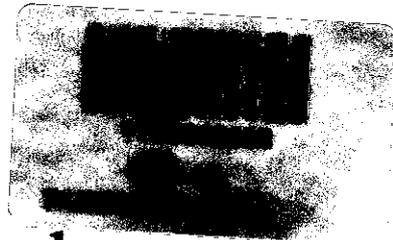




UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA



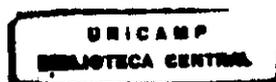
Tese de Doutorado

**Título: Estudos Práticos e Teóricos da Influência das Bases de Lewis em
Polimerização e Co-Polimerização de Olefinas por
 $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2$ (reduzido)**

Orientado: Antônio Pedro de Oliveira Filho

Orientador: Prof. Dr. Rogério Custódio

Co-Orientador: Prof. Dr. Ulf Schuchardt



*Dedico esta Tese a todos os brasileiros
excluídos da sociedade.*

Agradecimentos

Agradeço:

Ao apoio financeiro concedido pelo Conselho Nacional de Pesquisa, Fundo de Apoio ao Ensino e à Pesquisa, pelas bolsas e pelos recursos concedidos durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor Rogério Custódio pela orientação, amizade e confiança.

Ao Professor Ulf pela co-orientação, amizade e confiança,

Aos colegas do Laboratório Phoenix e do grupo do Prof. Rogério.

Aos meus familiares.

Agradeço especialmente a Ivete por seu amor e compreensão.

Súmula Curricular

I – Lista de publicações

1. R. A. Ozzetti, A. P. Oliveira Filho, D. Mandelli, Ulf Schuchardt, Tacticity Determination of Polypropylene by FTIR with Multivariate Calibration, **Submetido**.
2. P. Oliveira Filho, U. Schuchardt, R. Custodio, "Application of Hartree-Fock and Density Functional Theory Analysis of Propylene Insertion in $\text{Al}(\text{CH}_3)_3/\text{TiCl}_3/\text{TiO}_2$ reduced in the Presence of a Lewis Base", *J. Mol. Catal.*, **146** (1999) 191.
3. J.A.R. Rodrigues, A. P. Oliveira Filho, P.J.S. Moran, R. Custodio, "Regioselectivity of the Nitration of Phenol by Acetyl Nitrate Adsorbed on Silica Gel", *Tetrahedron*, **55** (1999) 6733.
4. J.A.R. Rodrigues A. P. Oliveira Filho, P.J.S. Moran, "Regioselectivity of the Mononitration of Alkylbenzenes by Immobilized Acyl Nitrates" *Synthetic Communications*, **29** (1999) 2169.
5. A.P Oliveira Filho, B.G Moreira, J.A.R Rodrigues, P.J.S Moran, "Oxidations with Acyl Nitrates: a Simple and Rapid Methods for Preparing Quinones, Ketones and Aldehydes" *Tetrahedron Letters*, , **37** (1996) 5029.
6. A. P. Oliveira Filho, I. Joekes, P.J.S. Moran, J.A.R. Rodrigues, *Chem. Abst*, **122** (1995) P213733r.

II – Patente

Titulo: Processo de Preparação de Nitratos de Acila Estabilizado INPI Nº 9203568.

Autores: Antônio Pedro de Oliveira Filho, Inés Joekes; Paulo J.S. Moram e José Augusto R. Rodrigues.

III – Internacional

- 1 A. P. Oliveira Filho, J. L. Souza e U. Schuchardt, Obtenção de Copolímero Etileno-Propileno com Alta Massa Molar, 17º Simpósio Ibero-Americano de Catálise, Porto – Portugal, 2000.
- 2 P. Oliveira Filho, I. S. Paulino, U. Schuchardt, "Influence of Pore Diameter of Molecular Sieves on the Catalytic Activity in Ethylene Polymerization", 9th Braz. Meeting Inorg. Chem., Angra dos Reis, Brasil - Resumo, P133.
- 3 A. P. Oliveira Filho, J.A.R. Rodrigues, P.J.S. Moran, R. Custódio, "Regioselectivity on the Nitration of Phenol by Acetyl Nitrate Absorbed on Silica Gel", 14th International Conference on Physical Organic Chemistry 4th Latin American Conference Organic Chemistry, Florianópolis, Brasil – Resumo P124.
- 4 A. P. Oliveira Filho, U. Schuchardt, R. Custodio, "Application of Hartree-Fock and Density Functional Theory Analysis of Propylene Insertion in $\text{Al}(\text{CH}_3)_3/\text{TiCl}_3/\text{TiO}_2(\text{red})$ in the

Presence of a Lewis Base", Trabalho apresentado no, "9th Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis", Southampton - UK, Resumo C-20, Apresentação Oral.

IV - Nacional

- 1 G. Stroeh, D. Mandelli, A. P. Oliveira Filho, M. M. C. Ferreira, U. Schuchardt, "Determinação de isotaticidade em polipropileno por IV-PCR", 21ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas - MG, Resumo, vol. 3, TC-001, 1998.
- 2 A. P. Oliveira Filho, J.A.R. Rodrigues, P.J.S. Moran, R. Custódio, "Simulação da Nitração de Fenol com Nitrato de Acetila na Superfície de Sílica Gel", IX Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Caxambu - MG, Resumo, P115, 1997.
- 3 A. P. Oliveira Filho, J. L. P. Jara, P.J.S. Moran, R. Custódio, J.A.R. Rodrigues, "orto-Seletividade em Substituição Eletrofílica Aromática de Fenóis em Meio Heterogêneo", 20ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas - MG, vol. 2, QO-127, 1997.
- 4 A. P. Oliveira Filho, G. Stroeh, U. Schuchardt. "Utilização de Bases de Lewis como Co-Catalisadores na Polimerização de Propileno por $TiCl_4$ Suportado em Dióxido de Titânio Reduzido", 9º Congresso Brasileiro de Catálise, Águas de Lindóia - SP, Resumo, vol. 1, p 449, 1997.
- 5 A. P. Oliveira Filho, J.A.R. Rodrigues, P.J.S. Moran, I Joekes, "Excepcional orto-Seletividade na Nitração de Fenol", 18ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu - MG, QO-035, 1995.
- 6 A. P. Oliveira Filho, B. G. Moreira, P.J.S. Moran, J.A.R. Rodrigues, "Nitratos de Acetilas e Trimetilsilila como Agentes Nitrantes", 17ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu - MG, QO-114, 1994.
- 7 A. P. Oliveira Filho, J.A.R. Rodrigues, I Joekes, P.J.S. Moran, "Alta para-Seletividade na Mononitração de Tolueno", 15ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu - MG, QO-048, 1992.
- 8 A. P. Oliveira Filho, I. Joekes., P.J.S. Moran, J.A.R. Rodrigues, "Nitrato de Acetila Estabilizado: um Valioso Agente de Nitração" 14ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 1991.

Bolsas de Estudos Obtidas

Bolsa de Mestrado Concedida pelo CNPq de fev/1990 a jul/1992.

Bolsa de Doutorado Concedida pelo CNPq de jul/1995 a ago/1999

Índice Geral

CAPÍTULO I

Estudos da Influência das Bases de Lewis em Polimerização e Co-Polimerização de α -Propileno por $TiCl_4$ na Superfície de TiO_2 (reduzido).

1. Introdução	1
1.1. A Estereoregularidade de Polipropileno	8
1.1.1. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)	9
1.1.2. Espectroscopia de RMN ^{13}C .	10
1.2. Difratomia de Raios-X (XRD)	14
1.3. Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)	15
1.4. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	17
2. Objetivos	19
3. Parte Experimental	20
3.1. Reagentes Utilizados	20
3.2. Aspectos Gerais	21
3.3. Preparação do Catalisador	21
3.3.1. Sem base de Lewis	21
3.3.2. Preparação do Catalisador com Base de Lewis	22
3.4. Determinação de Espécies de Ti(III)	23
3.4.1. Solução de ferro (III) ($0,1 \text{ mg mL}^{-1}$)	23
3.4.2. Solução de cloridrato de hidroxilamina 10 %	23
3.4.3. Solução de <i>o</i> -fenantrolina 0,25 %	23
3.4.4. Preparação da Curva de Calibração	23
3.4.5. Determinação de Ti (III)	23
3.5. Preparação do Reator de Polimerização	24
3.6. Polimerizações	25
3.6.1. Em Fase Líquida	25

3.6.2.	Reações em Fase Gasosa	25
3.7.	Obtenção dos Copolímeros em Blocos	26
3.7.1.	Método 1	27
3.7.2.	Método 2	27
3.7.3.	Método 3	27
3.8.	Análise por Difractometria de Raios-X	28
3.9.	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	28
3.9.1.	Preparação da blenda	28
3.9.2.	Análise das Amostras	29
3.10.	Análise por Cromatografia de Permeação em Gel	29
3.11.	Análise de Isotaticidade Através de Extração	29
3.12.	Análise por infravermelho	30
3.12.1.	Análise em solução	30
3.12.2.	Análise em filme	31
3.12.3.	Análise em filme depositado sobre pastilha de KBr	31
3.12.4.	Preparação da Curva de Calibração para Análise de Poli(etileno- <i>b</i> -propileno)	31
3.13.	Análise por RMN-¹³C	32
4.	Resultados e Discussão	34
4.1.	Polipropileno	34
4.2.	Determinação do Índice de Isotaticidade de PP	37
4.2.1.	Análise por RMN- ¹³ C.	37
4.2.2.	Análise por Infravermelho	39
4.2.2.1.	Em filmes	39
4.2.2.2.	Em solução	41
4.2.2.3.	Em Pastilhas de KBr	42
4.2.3.	Análise por extração.	43
4.3.	Copolímero (Etileno-<i>b</i>-Propileno)	45
5.	Conclusões	57
6.	Bibliografia	58

CAPÍTULO II

Estudos Computacionais da Influência das Bases de Lewis na Polimerização de Propileno por $TiCl_4/TiO_2$ (reduzido)/ $Al(CH_3)_3$

1. Introdução	63
1.1. O método Variacional	66
1.2. O Método Hartree-Fock	67
1.3. A Equação de Roothaan	69
1.4. Teoria do Funcional de Densidade (TFD)	72
1.4.1. Aproximação de Densidade Local (LDA, <i>local density approximation</i>)	76
1.5. Aplicação da Teoria do Funcional de Densidade em Reatividade Química	76
1.5.1. Orbitais Moleculares de Fronteira (HOMO e LUMO)	77
1.5.2. Conceitos de Ácidos e Bases “Duros” e “Moles”	77
1.5.3. Afinidade Eletrônica, Potencial de Ionização e Eletro-negatividade	79
1.6. Cálculos Computacionais	81
2. Objetivos	83
3. Metodologia	84
3.7. B3LYP	84
3.8. Pseudopotencial	85
4. Resultados e Discussão	86
4.9. Cálculos de Energias Eletrônicas e dos Orbitais de Fronteiras	87
4.10. Cálculos de Cargas Atômicas	97
4.11. Cálculos de Afinidade Eletrônica, Potencial de Ionização e Eletronegatividade	100
4.12. Energia de Dissociação de <i>iso</i> -Buteno do Titânio	102
5. Conclusões	104
6. Bibliografia	105

Índice de Figuras

Figura 1 - Estereoquímica das cadeias de Polipropileno _____	1
Figura 2 - Copolímeros em blocos: a) Etileno-Propileno-Etileno (EPE), b) Propileno-Etileno-Propileno (PEP), e c) Propileno-etileno aleatório (EPR). _____	6
Figura 3 – Região do infravermelho analisada na determinação da taticidade de PP e copo PP-PE em blocos _____	9
Figura 4 - As possibilidades estereoquímicas para uma pêntrade de uma poliolefina. a) com <i>mm</i> no centro, b) com <i>mr</i> no central c) com <i>rr</i> no central. _____	11
Figura 5 - Espectro de RMN ¹³ C de um polipropileno Isotático. _____	11
Figura 6 - Expansão do espectro de RMN- ¹³ C do polipropileno na região de 22 a 19 ppm. _	13
Figura 7 – Difrátogramas a) polietileno e b) polipropileno _____	14
Figura 8 - Endoterma de aquecimento de polímero e copolímero aleatório _____	16
Figura 9 - Exoterma de resfriamento de polímero e copolímero aleatório _____	16
Figura 10 – Reator Büchi de vidro de 1,0 L. _____	24
Figura 11 – Esquema de polimerização de polipropileno, em fase líquida. _____	25
Figura 12 – Ciclo de copolimerização, adições alternadas de etileno e propileno. _____	26
Figura 13 - Sistema para extração de polipropileno atático _____	30
Figura 14 – Curva da isotaticidade de polipropileno em função da _____	35
Figura 15 - O RMN de ¹³ C de uma amostra de polipropileno produzida no laboratório sob pressão de 1 bar de propileno por 1h, a 50°C. _____	38
Figura 16 - RMN de ¹³ C de uma amostra de polipropileno produzida no laboratório entre 19-22ppm _____	38
Figura 17 - Espectro típico de filme de polipropileno _____	40
Figura 18 - Espectro de infravermelho de polipropileno na região de 1000 cm ⁻¹ a 950 cm ⁻¹ . _	40
Figura 19 – Absorção de bandas de polipropileno em solução supersaturada em tetracloroetileno. _____	41

Figura 20 - Bandas anômalas na região de 1000 a 1150 cm^{-1} para um polipropileno depositado em pastilha de KBr. _____	42
Figura 21 - Comparação entre índices de isotaticidade de PP obtidos por extração e por IR (ensaio 1-7) realizados em fase líquida, procedimento 3.6.1. _____	43
Figura 22 - Difratoograma de raios-X de poli(etileno- <i>b</i> -propileno). _____	47
Figura 23 - Comparação dos difratogramas dos copolímeros de PE- <i>b</i> -PP. _____	48
Figura 24 - Difratoograma de raios-X mostrando a superposição de PE- <i>b</i> -PP 03 e TiO_2 anatase padrão. _____	49
Figura 25 - DSC do copolímero PE- <i>b</i> -PP 05 _____	50
Figura 26 - DSC do copolímero PE- <i>b</i> -PP 06 _____	50
Figura 27 - DSC do copolímero PE- <i>b</i> -PP 03 _____	51
Figura 28 - DSC de Blenda PE-PP e PE e PP puros _____	52
Figura 29 - DSC mostrado o crescimento do pico referente ao bloco de PP no copolímero PE- <i>b</i> -PP _____	53
Figura 30 - DSC de aquecimento e resfriamento de uma blenda PE-PP. _____	54
Figura 31 - DSC de aquecimento e resfriamento de PE- <i>b</i> -PP 03 _____	55
Figura 32 - Mecanismo de proposto por Cossee <i>et al.</i> estudado por Novaro _____	81
Figura 33 - Representação de 4 celas unitárias de TiO_2 (anatase). _____	86
Figura 34 - Unidade de TiO_2 _____	86
Figura 35 - Redução química da superfície da anatase por n-butil lítio _____	87
Figura 36 - Representação esquemática da reação de anatase com tetracloreto de titânio ____	88
Figura 37 - Inserção de trimetil alumínio em TiCl_3 heterogeneizado _____	89
Figura 38 - Coordenação de benzoato de metila no sitio ativo de 3. _____	90
Figura 39 - Representação de um sistema catalítico não suportado, geometria otimizada em nível B3LYP/3-21G//HF/3-21G. _____	91

Figura 40 - Representação de um sistema catalítico suportado, geometria otimizada em nível B3LYP/3-21G//HF/3-21G. _____	91
Figura 41 - Inspeção de propileno com a metila fora do plano com ângulos diedros Ti4,C1,C2,C3 de 120, 240 e 360° em relação ao sítio ativo de Ti. Cálculo realizado em HF/3-21G. _____	93
Figura 42 – Esquema da provável formação do complexo π - no sitio ativo _____	94
Figura 43 – Inserção do primeiro propileno no sitio ativo _____	95
Figura 44 – Possível mecanismo, crescimento do polímero no sitio ativo _____	96
Figura 45 - Evolução da carga atômica, desde a preparação do catalisador até a inserção da olefina ao sítio ativo. [Etapas: 1 – TiCl ₄ , 2 – Adição do TiCl ₄ em TiO ₂ H ₄ Li; 3 – Adição de Al(CH ₃) ₃ , TiCl ₄ , TiO ₂ H ₄ ; 4 – Adição de Benzoato de Metila; 5 – Formação do Complexo- π , 6 – Inserção do 1° propileno; 7 – Inserção do 2° propileno no sítio ativo]. _____	98
Figura 46 – Representação esquemática da dissociação do <i>iso</i> -buteno do metal ativo na polimerização _____	102
Figura 47 – Diagrama de energia de dissociação de <i>iso</i> -buteno TiCl ₄ /TiO ₂ -Al(CH ₃)/benzoato de metila. Cálculo realizado com funcional B3LYP/CEP-3G. _____	102
Figura 48 – Diagrama de energia de dissociação de <i>iso</i> -buteno em TiCl ₄ -Al(CH ₃) ₃ . Cálculo realizado com funcional B3LYP/CEP-3G. Cada valor de energia foi obtido ponto-a-ponto através do afastamento do <i>iso</i> -buteno do átomo de titânio. _____	103

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Desenvolvimento dos catalisadores do tipo Ziegler	2
Tabela 2 - Nomenclatura IUPAC de copolímeros [48].	7
Tabela 3 - Principais técnicas analíticas para polipropileno e poli(propileno-etileno).	8
Tabela 4 - Propriedade de cristalinidade de polipropileno.	15
Tabela 5 - Utilização de benzoato de etila como base de Lewis em várias quantidades.	34
Tabela 6 - Comparação entre as bases de Lewis ^a .	36
Tabela 7 - Utilização de benzoato de etila como base interna ^a .	36
Tabela 8 - Atribuições dos picos nos espectros obtidos.	39
Tabela 9 - Resultados de copolimerização usando catalisadores obtidos no mesmo ensaio ^a .	45
Tabela 10 - Comparação das características do copolímero obtido neste trabalho, com benzoato de etila, e às obtidas em literatura.	46
Tabela 11 - Comparação de cargas atômicas de Mulliken.	91
Tabela 12 - Energia de inserção de propileno, com a metila fora do plano.	94
Tabela 13 - Energia total das etapas de reação calculadas por Hartree-Fock (RHF) e teoria do Funcional de Densidade (B3LYP)	97
Tabela 14 - Migração da carga atômica após a adição da Base de Lewis	99
Tabela 15 - Migração da carga atômica do benzoato de etila para os átomos de cloro.	99
Tabela 16 - Cargas atômicas dos átomos de carbono no benzoato de metila.	100
Tabela 17 - Parâmetros obtidos através de SCF B3LYP/3-21G, em eV.	101

Símbolos e Abreviações

FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
RMN ¹³ C	Ressonância magnética nuclear de carbono
DSC	Calorimetria de varredura diferencial
T _f	Temperatura de fusão
Δ _f H	Entalpia de fusão
T _g	Temperatura de transição vítrea
PE	Polietileno
PP	Polipropileno
TMP	2,2,6,6-tetrametilpiperidina
PTS	Feniltrietoxissiloxano
BE	Benzoato de etila
PY	Piridina
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energia
μ	Potencial químico
I	Energia de ionização
χ	Dureza
S	Moleza
HSAB	Conceitos de ácidos e bases moles e duros
HF	Hartree-Fock
DFT	Teoria do funcional de densidade
GPC	cromatografia de permeação em gel

Estudos Práticos e Teóricos da Influência das Bases de Lewis em Polimerização e Co-Polimerização de Olefinas por $TiCl_4/TiO_2$ (reduzido).

Autor: Antônio Pedro de Oliveira Filho
Orientador: Prof. Dr. Rogério Custodio
Co-Orientador: Prof. Dr. Ulf F. Schuchardt
Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas
Caixa Postal 6154, 13083-970 - Campinas - SP, Brasil

Resumo

Heterogeneização de tetracloreto de titânio em dióxido de titânio quimicamente reduzido tem sido utilizado como um catalisador, desenvolvido em nosso grupo de pesquisa, muito ativo para polimerização de etileno. Este sistema catalítico apesar de polimerizar propileno com menor atividade, gera um polímero com baixa polidispersidade, alta massa molar e isotaticidade de 78 %. A isotaticidade deste polímero pode ser incrementada pela adição de uma base de Lewis ao sistema catalítico, $TiCl_4/TiO_2$ (red.)/ $Al(C_2H_5)_3$.

Neste trabalho, fez-se um estudo do comportamento do sítio ativo, na presença de base de Lewis como 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TMP), feniltrietoxissiloxano (PTS), benzoato de etila (BE) e piridina (PY). Com a utilização da base de Lewis BE a isotaticidade de prolipropileno foi de 95 % sem comprometimento na atividade catalítica.

Copolímeros de etileno-propileno também foram obtidos utilizando-se o sistema catalítico acima em fase gasosa. Desta forma foi possível obter copolímeros com cristalinidade de até 60 % determinada através de difração de raios-X e DSC. A análise por cromatografia de permeação em gel mostra que houve formação de copolímero com alta massa molar média e baixa polidispersidade.

O comportamento do sítio ativo, na presença de benzoato de metila, também foi estudado através de cálculos computacionais *ab initio* em níveis Hartree-Fock (HF) e Teoria do Funcional de Densidade (DFT) utilizando-se pseudo-potenciais para representar os elétrons das camadas mais internas de Ti, Cl, O, Al e C. Os valores de cargas atômicas, HOMO e LUMO e as propriedades de potencial químico (μ), energia de ionização (I) e os conceitos de ácidos e bases "duros" (χ) e "moles" (S) (HSAB) foram obtidos (sem utilização de pseudo-potenciais) a partir destes resultados. A análise das cargas atômicas mostraram que à medida que o sistema catalítico $TiCl_4/TiO_2$ (red.)/ $Al(CH_3)_3/BE$ é formado, o sítio ativo (Ti) torna-se mais positivo e desta forma mais susceptivo à coordenação com uma α -olefina (propileno). A energia de dissociação do *iso*-buteno do sítio ativo foi calculado em dois diferentes sistemas, $TiCl_3-Al(CH_3)_3$ e $TiCl_3/TiO_2$ (reduzido)/ $Al(CH_3)_3/BE$. A energia obtido nesses sistemas mostra que a dissociação em sistema suportado é maior que em sistema não suportado.

Practical and Theoretical Studies on the Influence of Lewis Bases in Polymerization and Copolymerization of α -Olefins Catalyzed by TiCl_4 Supported on Chemically Reduced TiO_2 .

Author: Antonio Pedro de Oliveira Filho
Orientation: Prof. Dr. Rogério Custodio
Co-Orientation: Prof. Dr. Ulf F. Schuchardt
Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas
Caixa Postal 6154, 13083-970 - Campinas - SP, Brasil

Summary

Heterogeneization of titanium tetrachloride on chemically reduced titanium dioxide, developed in our group, has been used as a very active catalyst for ethylene polymerization. This catalytic system although polymerizing propylene with lesser activity, yields a polymer with low polydispersity, high molar mass and isotacticity of 78%. The isotacticity of this polymer can be increased by addition of a Lewis base to the catalytic system, TiCl_4 on TiO_2 chemically reduced with $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ as co-catalyst.

In this work, we studied the behavior of the active site, in presence of Lewis bases such as 2,2,6,6-tetrametilpiperidine (TMP), feniltriethoxisiloxane (PTS), ethyl benzoate (BE) and pyridine (PY). With the use of Lewis's base BE the isotacticity of polypropylene increased to 95% without loss of the catalytic activity of the catalyst.

Copolymers of ethylene-propylene were also obtained in gaseous phase using the same catalytic system shown above. It was possible to get copolymers with crystallinity of to 60 % determined a infrared spectroscopy. DSC analyses showed that we had the formation of polymer blocks. Chromatography permeation gel showed that the copolymer was obtained with high average molar weight and low polydispersity.

The behavior of the active site, in the presence of this base, was also studied by computational *ab initio* calculations using Hartree-Fock (HF) and Theory Functional Density (DFT) levels. Pseudo-potentials were used to represent the electrons of the internal layers of the Ti, O, Cl, Al and C atoms. The values for chemical potential (μ), Activation Energy (AE), electronegativity (χ) and ionization potential (IP) were obtained by calculations of the enegy of the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital LUMO. The analysis of the atomic charges showed that the active site of the catalytic system $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2$ (reduced)/ $\text{Al}(\text{CH}_3)_3/\text{BE}$ becomes more positive and in this form more susceptible to the coordination with an α -olefin. The energy of the *iso*-butyl dissociation of active site was calculated for two deferent systems, $(\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{CH}_3)_3)$ and $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2$ (reduced)/ $\text{Al}(\text{CH}_3)_3/\text{BE}$. These in this calculations show that the dissociation, energy the last system is higher than for the homogeneous system.

CAPÍTULO I

Estudos da Influência das Bases de Lewis em Polimerização e Co-Polimerização de α -Propileno por $TiCl_4$ na Superfície de TiO_2 (reduzido).

1. Introdução

No início dos anos 50 a síntese de poliolefinas foi radicalmente mudada com o trabalho de Ziegler [1]. Ele descobriu que $TiCl_4$, em combinação com trietilalumínio como co-catalisador, polimerizava etileno sob condições moderadas de temperatura e pressão, obtendo-se um polímero com alto grau de linearidade.

Usando um sistema similar ao desenvolvido por Ziegler, Natta polimerizou propileno, obtendo um polímero de alto grau de cristalinidade, denominado poli(propileno) isotático (i-PP) [2]. A orientação dos grupos metila ao longo da cadeia principal é um importante fator na estereoregularidade. Natta formulou três estruturas com diferentes estereoquímicas para o polipropileno (PP), as quais foram denominados de polipropileno isotático (i-PP), polipropileno sindiotático (s-PP) e polipropileno atático (a-PP) [3], como ilustrado na Figura 1.

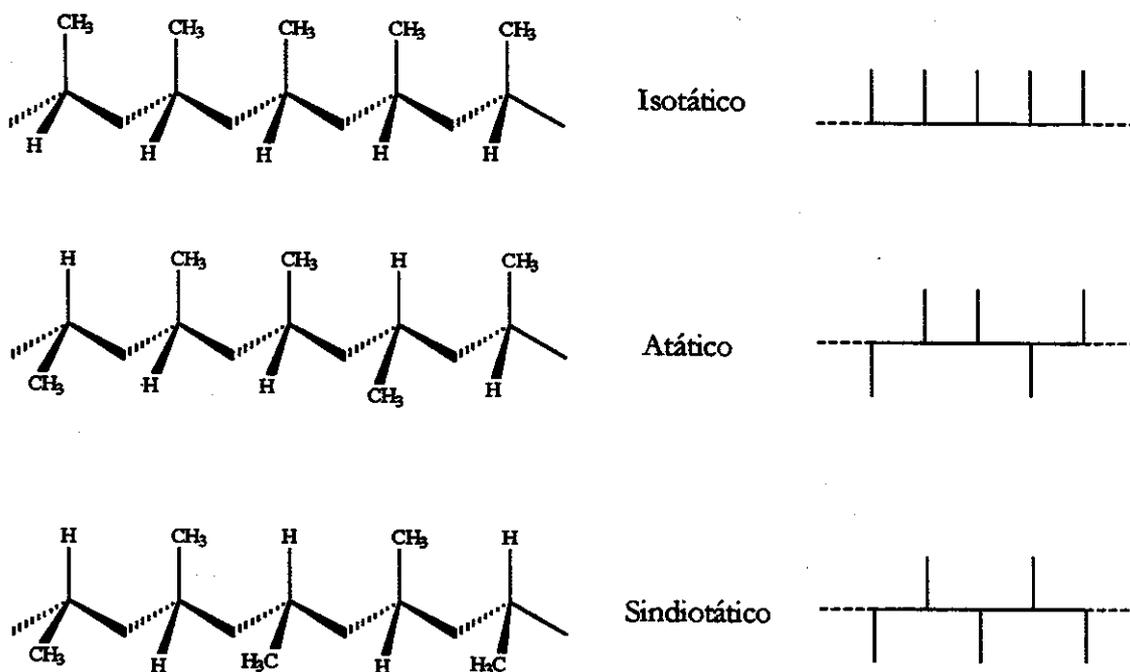


Figura 1 - Estereoquímica das cadeias de Polipropileno

Uma das primeiras observações importantes com respeito ao catalisador clássico de Ziegler foi a constatação de que a espécie ativa para polimerização era o Ti(III). A polimerização ocorre predominantemente nos vértices dos cristais de tricloreto de titânio [4], fazendo com que somente 0,1 a 1 % dos átomos de titânio sejam ativos.

Já a partir de 1966 foram obtidas misturas de catalisadores capazes de polimerizar α -olefinas com alta eficiência. Assim a quantidade de catalisador empregada tornou-se tão pequena a ponto de não influenciar nas propriedades do polímero. A forma alternativa para tornar ainda maior a atividade dos catalisadores, ou seja, ter o maior número possível de centros ativos para a catálise foi dispersar o catalisador sobre suportes inorgânicos.

Há dois componentes básicos para se obter um catalisador do tipo Ziegler: a) o catalisador propriamente dito, que é um complexo metálico (geralmente um metal do grupo 4 da tabela periódica), no qual ocorre a coordenação da olefina e o crescimento da cadeia polimérica, e b) o co-catalisador, uma espécie organometálica que ativa o centro catalítico.

As primeiras gerações (Tabela 1) desses catalisadores possuíam atividade e estereoespecificidade baixas na polimerização de propileno, de modo que o polímero obtido necessitava passar por um processo de purificação para eliminar, principalmente, frações de polímero atático e resíduos de catalisador. Com a evolução dos sistemas catalíticos, eliminou-se a etapa de purificação, pois tornaram-se muito eficientes no que diz respeito a estereosseletividade e produtividade. A utilização de base de Lewis como doadores eletrônicos (2ª geração) melhorou consideravelmente a isotaticidade do polipropileno obtido, embora proporcionasse uma diminuição na atividade catalítica.

Tabela 1 - Desenvolvimento dos catalisadores do tipo Ziegler

Sistema Catalítico	Geração	i-PP (%)	Atividade $\frac{kgPP}{mol \cdot cat \cdot h \cdot bar}$
TiCl ₄ /AlEt ₃ (1:3)	1ª	27	1,4
TiCl ₃ /AlEt ₂ Cl	1ª	87	1,2
TiCl ₃ /AlCl ₃ /AlEt ₂ Cl diisoamileter	2ª	98	25,0
TiCl ₃ /AlEt ₂ Cl/metacrilato de metila	2ª	95	4,7
TiCl ₄ /MgCl ₂ /AlEt ₃	3ª	21	184,0
TiCl ₄ /etil-p-toluato/MgCl ₂ /AlEt ₃	4ª	91	36,0

A heterogeneização de catalisadores da primeira geração em $MgCl_2$ fez com que houvesse uma melhora na atividade catalítica (terceira geração).

Os sistemas mais modernos empregados industrialmente na produção de PP são formados por espécies de cloreto de titânio heterogeneizados sobre cloreto de magnésio. Embora haja um aumento substancial na atividade do $TiCl_4$, o catalisador passa a apresentar uma baixa estereoespecificidade, sendo necessária a adição de bases de Lewis (4ª geração) para alterar a quiralidade do catalisador e minimizar os efeitos causados pelo suporte sobre a estereoespecificidade. A adição de bases de Lewis [5,6,7] aumenta a isotaticidade de polipropileno em até 97 % [8,9].

Novos sistemas catalíticos vêm sendo introduzidos na produção de poliolefinas. Uma grande descoberta no campo de catalisadores do tipo Ziegler na década de 80 foi a utilização de metilaluminoxano (MAO) em combinação com complexos metalocênicos (Cp_2MCl_2 , $Cp =$ Ciclopentadienila, $M = Zr, Ti, Hf$) [10]. O MAO é um oligômero formado pela hidrólise controlada do trimetilalumínio, e contém de 5 a 28 átomos de alumínio. Na literatura não existe um consenso sobre a estrutura do MAO, havendo duas propostas mais difundidas, uma linear [11] e uma cíclica [12], sendo que mais recentemente uma outra proposta sugere uma estrutura tridimensional para o MAO, semelhante a uma "gaiola" [13]. Estes sistemas, apesar de produzirem excelentes resultados para polimerizar etileno quando suportados em peneiras moleculares [14,15], são pouco ativos na polimerização de propileno.

Recentemente foram sintetizados também complexos nitrogenados à base de ferro e cobalto contendo ligantes volumosos (ariliminas), que vêm demonstrando altíssima atividade para a polimerização de etileno [16,17]. Os ligantes utilizados foram os derivados de 2,6-bis(iminoetil)piridinas, preparados pela reação de 2,6-diacetilpiridina com 2 equivalentes de anilina substituída. No entanto, são necessários estudos mais aprofundados sobre as propriedades químicas e físicas desta classe de compostos e seu comportamento catalítico na polimerização de olefinas. Estes catalisadores estão sendo testados também em sistemas heterogêneos [18].

Suportar os catalisadores de Ziegler-Natta é uma boa maneira de alterar as características do sistema catalítico. Neste caso, a natureza do suporte utilizado na síntese de catalisadores de Ziegler-Natta possui importância fundamental não apenas na atividade

catalítica, como também na massa molar e em outras propriedades dos polímeros sintetizados [10]. Os principais suportes empregados para este fim são: $MgCl_2$, grafite, polímeros inertes e alguns óxidos como SiO_2 e TiO_2 [19].

Dentre os processos utilizados para a produção de *i*-PP, o sistema catalítico $TiCl_4/MgCl_2$ é o mais extensivamente estudado e utilizado em escala industrial. Este suporte, embora proporcione um aumento substancial da atividade do $TiCl_4$, a sua utilização está associada a desvantagens como corrosão e pouca estabilidade, quando utilizado em condições industriais (30 a 80 °C de temperatura de polimerização, 2 a 10 bar de pressão). Este sistema gera polipropileno com 40 % de isotaticidade [20]. A adição de bases Lewis como benzoato de etila, *p*-toluato de metila, 2,2,6,6-tetrametil piperidina, trietilamina [21], feniltrietoxissilano [22] ou metil-*tert*-butil éter em combinação com benzoato de etila e biftalato de butila [23] pode aumentar a isotaticidade de polipropileno em até 97 % [24,25].

Os óxidos inorgânicos como alumina e sílica também foram testados na substituição de $MgCl_2$, pois, apresentam boas propriedades tais como: resistência térmica, mecânica e grande área superficial entre outras. É comum encontrar na literatura trabalhos discutindo o emprego de sílica gel como suporte para catalisadores do tipo Ziegler e Phillips [26,27]. Estes sistemas catalíticos são utilizados na produção industrial de polietileno tanto em fase líquida quanto em fase gasosa. Nesses catalisadores o metal (espécie ativa), que está ligado ao suporte através de reações com os grupos OH da sílica, serve como ponto de partida para o crescimento do polímero. No entanto este suporte desativa a polimerização de propileno.

Devido à importância das interações entre o catalisador e o suporte na catálise heterogênea, a utilização de óxidos torna-se, especialmente do tipo π^* como o óxido de titânio, muito interessante [28]. A literatura também descreve o uso de TiO_2 como suporte para catalisadores de Ziegler-Natta a base de titânio [29,30]. No entanto, a atividade desses catalisadores na polimerização de etileno e propileno é baixa. Como os catalisadores de Ziegler-Natta têm caráter ácido, a interação e a atividade catalítica são melhores quando o

[*] Óxidos do tipo π^* são aqueles em que a diferença entre os orbitais moleculares ocupados de maior energia (HOMO) e desocupados de menor energia (LUMO) é pequena. O LUMO recebe o nome de banda de condução, pois permite que os elétrons do HOMO possam ser excitados ao LUMO e desta forma provocar a condução elétrica através do óxido (semi condutores).

suporte óxido tem caráter mais básico [31]. O caráter básico dos óxidos do tipo n , como consequência da sua leve deficiência em oxigênio, pode ser aumentado através de redução química ou pelo uso de radiação ultravioleta [32] ou ainda através de reagentes organometálicos. O óxido de titânio (na forma anatase), quando quimicamente reduzido, perde átomos de oxigênio e os elétrons livres são transferidos para cátions metálicos adjacentes. Como consequência, a superfície do óxido torna-se mais rica em defeitos e é mais ativa para fisissorção [33].

A atividade de $TiCl_4$ suportado em TiO_2 na polimerização de etileno é menos que 20 kg PE $(mol\ Ti\ h\ bar)^{-1}$ [31], sendo possível melhorar a atividade deste sistema catalítico com a redução de Ti (IV), presentes na superfície de TiO_2 (em sua forma anatase) para Ti(III). Usando este catalisador reduzido, a atividade para polimerização de etileno foi de 20 kg PE $(mol\ Ti\ h\ bar)^{-1}$ para 7600 kg PE $(mol\ Ti\ h\ bar)^{-1}$ [34]. O sistema catalítico também é ativo para polimerização de propileno, 300 kg PP $(mol\ Ti\ h\ bar)^{-1}$, com alto grau de isotaticidade, 78 %. A alta massa molar média ($410\ kg\ mol^{-1}$) do polipropileno produzido com este sistema catalítico e a relativamente baixa polidispersidade de 2,2 são comparáveis aos resultados alcançados com os catalisadores metalocênicos homogêneos [35].

Os catalisadores do tipo Ziegler também vêm sendo utilizados na copolimerização de α -olefinas com propileno para melhorar as propriedades específicas de polipropileno (homo-PP). O polipropileno mostra resistência insatisfatória a impactos a baixas temperaturas devido principalmente a sua alta temperatura de transição vítrea, que o torna quebradiço em temperaturas mais baixas. Para contornar esta característica do PP, blendas com polímeros mais elásticos têm sido preparadas [36], por exemplo, blendas de PP isotático com copolímeros de 1-hexeno-etileno [37] ou a adição de blenda de poli(etileno-propileno) para polietileno de alta densidade (PEAD) para aumentar a sua resistente a tensão e também a sua elasticidade [38]. Uma outra maneira de se obter produtos mais maleáveis é a síntese de copolímeros em bloco de poli(etileno-propileno) [Poli(EP)] utilizando-se vários sistemas catalíticos [39,42]. Por exemplo, os catalisadores de vanádio [44] mostram baixa atividade em copolimerização, sem controle da microestrutura do polímero, enquanto os catalisadores de titânio produzem copolímeros em forma de borracha [45]. Catalisadores de titânio modificados pela presença de terras raras foram recentemente utilizados para produzir blocos de

polipropileno com poli(estireno-propileno) aleatório [46]. A adição de um doador interno de elétrons ao sistema catalítico $TiCl_4/MgCl_2/AlEt_3$ permite sintetizar o copolímero etileno-propileno com até 75 % de propileno e com cristalinidade controlada [47]. Apesar de muitos sistemas catalíticos produzirem copolímeros de etileno-propileno, pouco se sabe sobre a distribuição dos monômeros na cadeia polimérica (Figura 2).

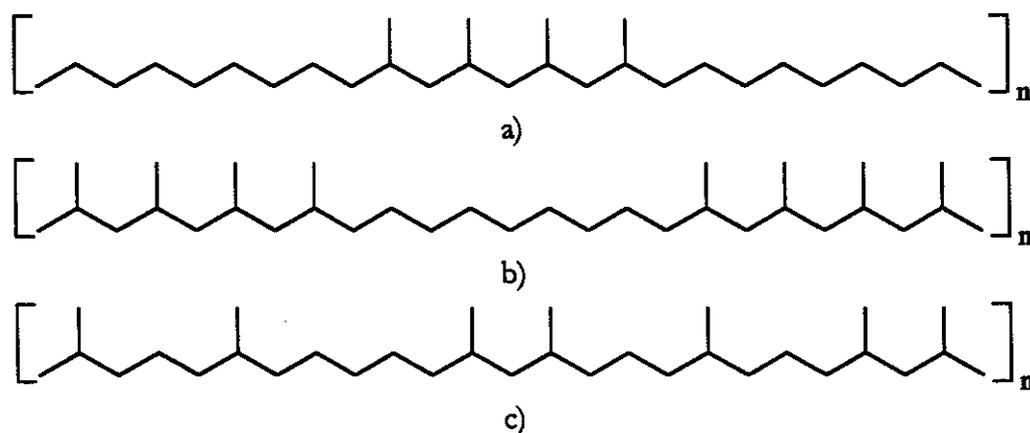


Figura 2 - Copolímeros em blocos: a) Etileno-Propileno-Etileno (EPE), b) Propileno-Etileno-Propileno (PEP), e c) Propileno-etileno aleatório (EPR).

Por definição, copolímeros são polímeros derivados de mais de uma espécie de monômero e por isso a nomenclatura empregada para os polímeros pode ser adaptada para os copolímeros. Entretanto, os vários arranjos possíveis destas unidades monoméricas devem ser especificados. Os nomes são ligados por um conectivo (infixo), como por exemplo $-co-$, para formar o nome do copolímero, como poli(estireno- co -acrilonitrila). A ordem de citação dos monômeros é arbitrária, exceto para copolímeros ramificado (*graft*) em que o monômero da ramificação é o primeiro nome[48].

Uma alternativa aceitável é a utilização do prefixo copo- seguido da citação dos nomes dos monômeros utilizados, separados por uma barra e entre parênteses, por exemplo, copo(etileno/propileno) denota um copolímero de etileno e propileno com arranjo das unidades monoméricas desconhecidas. A tabela a seguir mostra as principais nomenclaturas recomendações da IUPAC [48].

Tabela 2 – Nomenclatura IUPAC de copolímeros [48].

Tipo	Arranjo da unidade monomérica	Estrutura	Conectivo	Exemplo
não especificado	desconhecido	(A-co-B)	-co-	Poli[estireno-co-(acrilato de metila)]
estatístico	obedece leis estatísticas	(A-stat-B)	-stat-	Poli(estireno-stat-acrilonitrila-stat-butadieno)
aleatório	obedece a estatística Bernoulliana	(A-ran-B)	-ran-	Poli[etileno-ran-(acetado de vinila)]
alternado	Seqüência alternada	(AB) _n	-alt-	Poli[(etileno glicol)-alt-(ácido tereftálico)]
Periódico	Periódico em relação a no mínimo três unidades	(ABC) _n (AABB) _n (ABAC) _n	-per-	Poli(formaldeído-per-(óxido de etileno)-per-(óxido de propileno))
bloco	Arranjo linear dos blocos	-AAA-BBB-	-bloco-	Poliestireno-bloco-polibutadieno
ramificado	cadeia lateral polimérica da cadeia principal	-AAAAA- B B B 	-graft-	Polibutadieno-graft-poliestireno

A conectiva *-bloco-* pode ser substituída por *-b-* em copolímeros de blocos o mesmo acontece para o conectivo *-g-* que pode ser utilizado para substituir *-graft-* [49]. Também é muito comum encontrar na literatura abreviações para denominar as unidades poliméricas em copolímeros. Por exemplo, polietileno-bloco-polipropileno é encontrado como poli[PE-*b*-PP] [50,51], a qual será empregado nesta tese.

A possibilidade de haver formação de estruturas em blocos (Figura 2a e 2b) vem sendo estudada por técnicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) [52,53], difratometria de raios-X (DRX), ressonância magnética nuclear de carbono (RMN¹³C) [54,55] e por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). No entanto, ainda não se tem prova definitiva da formação de estruturas em bloco. As evidências

mostradas até agora são baseadas na comparação das propriedades térmicas de produtos da polimerização seqüencial com blendas de polietileno e polipropileno. Tais resultados podem ser questionados devido à presença de copolímero aleatório de etileno propileno (EPR) [56-59] resultante de reações de transferência de cadeia, que age como compatibilizante em blendas e pode alterar as propriedades físicas do copolímero em bloco [60,61]. A tabela a seguir faz um resumo das principais técnicas utilizadas para analisar homo e copolímeros.

Tabela 3 - Principais técnicas analíticas para polipropileno e poli(propileno-etileno).

Técnica	Propriedades Analisadas	
	Polipropileno	poli(propileno-etileno)
FTIR	Determinação da isotaticidade (relação entre as absorvâncias das bandas 994 e 974 cm^{-1})	Determinação do teor de cada monômero (relação entre as bandas 719 e 1166 cm^{-1}).
RMNde ^{13}C	Determinação da taticidade da cadeia polimérica relacionando as áreas dos picos de 19 a 22 ppm	Observação da taticidade da cadeia polimérica e a formação de blocos.
DSC	Entalpia e temperatura de fusão	Idem, e observação de cada bloco.
DRX	Cristalinidade	Cristalinidade e o teor de cada monômero
GPC	Massa molar média e polidispersidade	Idem

1.1. A Estereorregularidade de Polipropileno

As principais análises utilizadas para estudar a estereorregularidade de polipropileno são: o infravermelho, que determina a quantidade de cada forma estereoquímica e a ressonância magnética nuclear de carbono (RMN ^{13}C) que, além de determinar o teor de cada estereoisômero, também é capaz de dizer como os grupos que determinam a estereoquímica do polímero estão distribuídos.

1.1.1. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

A determinação de isotaticidade através de espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica simples e foi inicialmente apresentada por Luongo [62]. Apesar da sua simplicidade ela introduz alguns erros devido a exploração de uma região pouco representativa do espectro. A Figura 3 mostra um detalhe da (bandas em 998 e 972 e 868 cm^{-1}) região do espectro de infravermelho explorada pelo método clássico desenvolvido por Luongo.

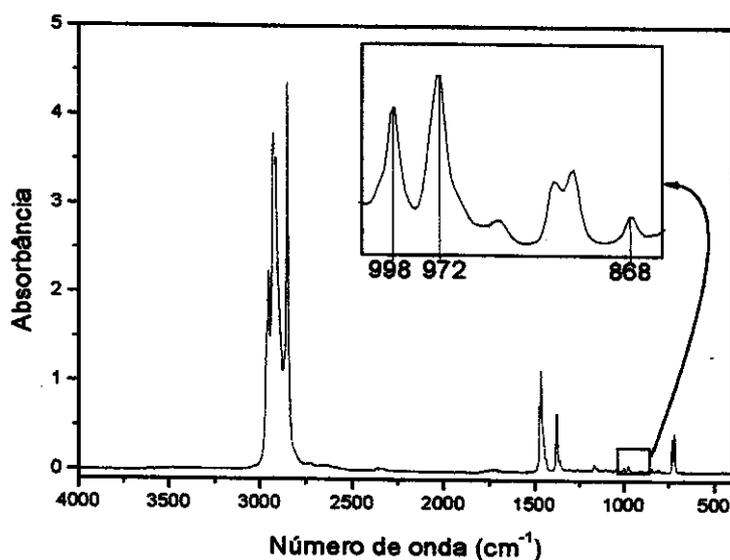


Figura 3 – Região do infravermelho analisada na determinação da taticidade de PP e copo PP-PE em blocos

Estas bandas são escolhidas devido à deformação do grupo CH_3 absorver em 998 cm^{-1} somente no polipropileno isotático e 974 cm^{-1} em ambos os estereoisômeros. Dessa forma a última pode ser utilizada como padrão interno de cristalinidade (banda de referência). O índice de isotaticidade pode ser calculado pela relação entre as absorções destas bandas. Esta técnica consiste em construir uma curva de calibração com a razão entre as bandas em 974 e 998 cm^{-1} como descrito na Equação (1):

$$iPP = \frac{A_{998}}{A_{974}} = \frac{\log(1/T_{998}^{max}) - \log(1/T_{998}^{base})}{\log(1/T_{974}^{max}) - \log(1/T_{974}^{base})} \cdot 100 \quad (1)$$

T = transmitância; $max.$ = máximo da banda; $base$ = posição da linha base [62].

Esta técnica quando aplicada aos copolímeros poli(EP) nos dá, além da taticidade o teor de polipropileno e etileno [63]. Para se calcular o teor de polipropileno, utiliza-se a razão entre as bandas em 719 e 1166 cm^{-1} , correspondente às deformações dos grupos metileno do esqueleto carbônico e dos grupos metila laterais e terminais [64], respectivamente, conforme a calibração sugerida por Wei [65]:

$$\text{Teor de polipropileno} = \log(A_{719}/A_{1166}) \cdot 100 \quad (2)$$

1.1.2. Espectroscopia de RMN ^{13}C .

Os sinais RMN ^{13}C de um polipropileno podem ser convenientemente representados por suas microestruturas como desenvolvida por Bovey [66], na qual denominou-se “m” (meso) a duas metilas vizinhas com a mesma orientação, e “r” (racemo) a duas metilas vizinhas de orientações opostas, de modo que “mmmm” indica uma cadeia com cinco metilas todas do mesmo lado (como no PP isotático, Figura 4), enquanto “rrrr” determina uma cadeia com as metilas todas alternadas como no sindiotático.

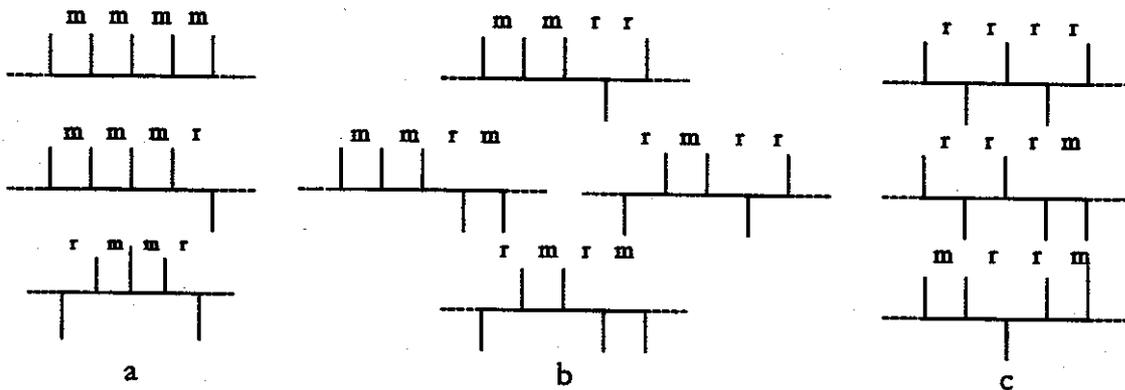


Figura 4 - As possibilidades estereoquímicas para uma pêntrade de uma poliolefina. a) com *mmm* no centro, b) com *mrr* no central c) com *rrr* no central.

No propileno, o deslocamento de cada grupo $-\text{CH}_3$ no espectro de RMN ^{13}C é determinado pela configuração dos seus dois vizinhos, que estão presentes em cada lado da metila. Cada sinal de $-\text{CH}_3$ é específico à seqüência de cada "pentade" (seqüência de 5 CH_2 na cadeia polimérica) representada por quatro *m* ou *r* consecutivos ou então pela combinação deles.

Os espectros (desacoplados) do PP, consistem de 3 conjuntos de sinais em 46,6, 29,0 e entre 19 a 22 ppm correspondendo aos grupos CH_2 , CH , e CH_3 , respectivamente, como mostrado na Figura 5 [67].

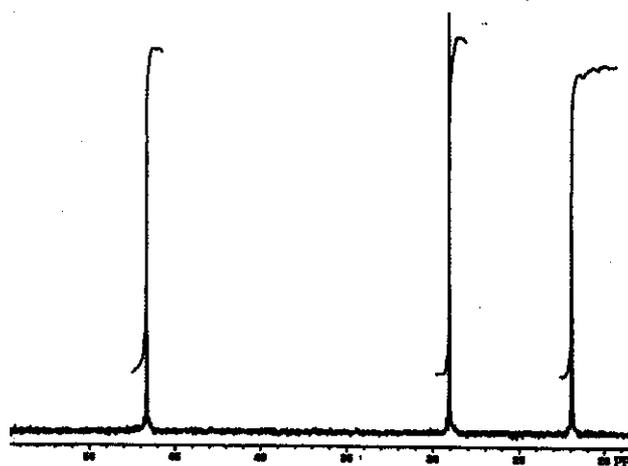


Figura 5 - Espectro de RMN ^{13}C de um polipropileno Isotático.

Os sinais de CH_3 no espectro de RMN ^{13}C também estão associados com os erros estereoseletivos encontrados nos polímeros que são provocados pela estereoquímica do sítio ativo do catalisador. Desta forma, a estereoregularidade de um polímero depende da quiralidade do catalisador que o produz e não da assimetria da inserção da última unidade monomérica. Este é o comportamento esperado para catalisadores heterogêneos. Nestes casos, devido a quiralidade do sítio ativo, as esteroinversões ocorrerão aos pares e então aparecerão as tríades rrr, visto que o sítio catalítico (quiral) força a orientação da inserção da olefina subsequente para retornar à orientação prévia, imediatamente após ter ocorrido o erro [68]. Em sistemas em que não há esta rigidez os erros podem produzir polímeros coma a seqüência como mmmrrrr, mostrando que uma vez que o erro é produzido, ele não é corrigido pelo sítio ativo. Este comportamento é típico de sistemas catalíticos que são controlados pelos grupos alquilas de final de cadeia que são provenientes só do co-catalisador [69].

Os sinais das pêntades são melhor observados em espectros de RMN ^{13}C de um polímero atático (Figura 6). O espectro do PP atático onde todos estes sinais aparecem, são os mais complexos. Zambelli [70] *et al.* mostraram que no PP o deslocamento de um grupo metila é influenciado pelos grupos metila vizinhos. Desta forma pode-se determinar a estereoquímica de uma seqüência de 3, 5 ou até mesmo 7 carbonos (a 90 MHz), possibilitando calcular a porcentagem dos carbonos nas formas isotática, atática e sindiotática. Para isso, analisa-se a região entre 22 e 19 ppm que é referente ao deslocamento químico das metilas, como mostrado na Figura 6.

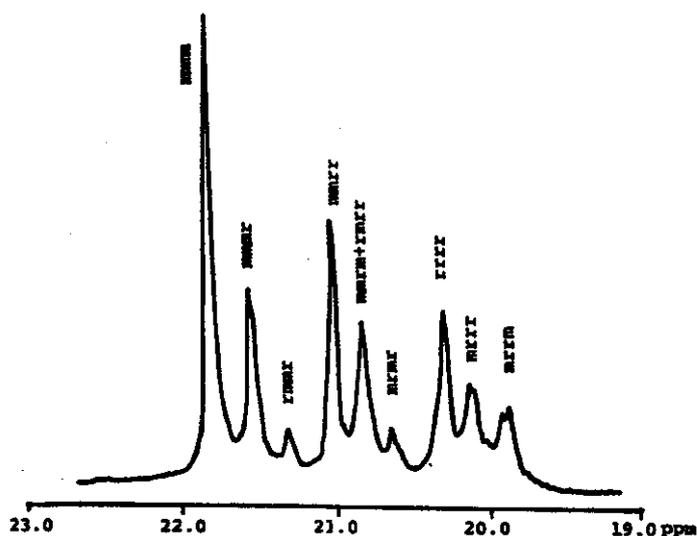


Figura 6 - Expansão do espectro de RMN-¹³C do polipropileno na região de 22 a 19 ppm.

Conforme mostrado acima, no PP atático é possível distinguir nove picos, cada um correspondente a uma pêntrade de metilas com um determinado arranjo. Segundo Bovey [71], a isotaticidade, ataticidade e sindiotaticidade percentual de um polímero ("I") devem ser calculadas pela seguinte fórmula:

$$\begin{aligned}
 \text{i-PP} &= [(mm) + 0,5 (mr)] \times 100 && \text{isotático} \\
 \text{a-PP} &= (mm) = (rr) = 0,25 (mr) = 0,5 && \text{atático} \\
 \text{s-PP} &= (rr) + 0,25 (mr) = 1 && \text{sindiotático}
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

em que as triades mm, mr e rr são calculadas pelas áreas das pêntrades encontradas na região entre 19 e 22 ppm no RMN - ¹³C, de acordo com as seguintes relações:

$$\begin{aligned}
 (mm) &= (mmmm) + (mmmr) + (mrrr) \\
 (mr) &= 2[(mmrr) + (rmmr) + (mrrr) + (mrrm)] \\
 (rr) &= (rrrr) + (mrrm) + (mrrr)
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

1.2. Difractometria de Raios-X (XRD)

Dentre as várias técnicas empregadas para determinar a cristalinidade de polímeros, a medida de difração de raios-X é a única que apresenta diretamente informações sobre a estrutura cristalina tridimensional. Todas as outras técnicas medem apenas propriedades relacionadas ao grau de cristalinidade [72]. As Figura 7 a e b ilustram os difratogramas típicos para polímeros de polietileno e polipropileno, respectivamente.

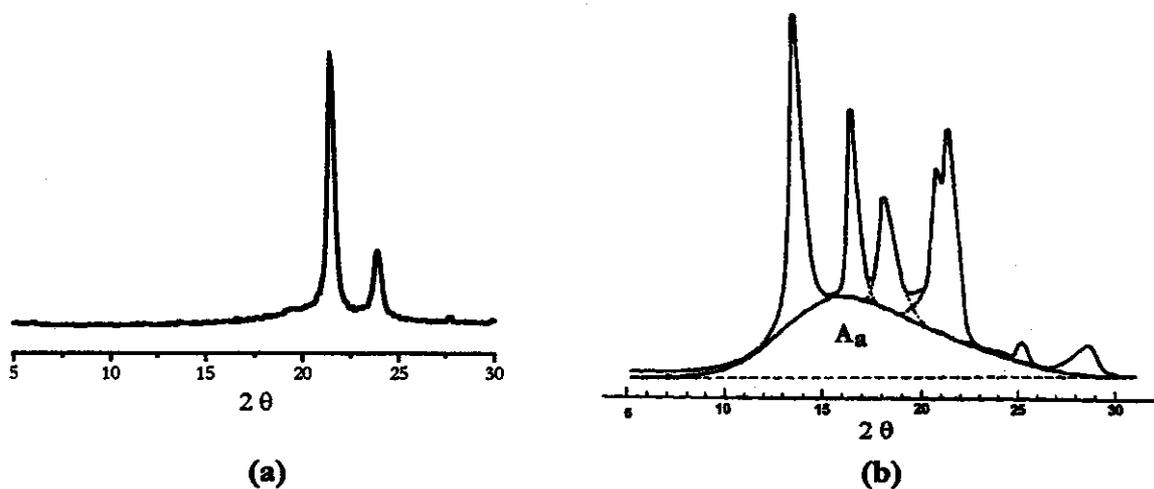


Figura 7 – Difractogramas a) polietileno e b) polipropileno

No método aproximado mais comumente empregado para materiais predominantemente cristalinos, a cristalinidade (X_c) é calculada através da razão entre as áreas integradas sob o halo amorfo (A_a) como está apresentado na Figura 7b, e sob as reflexões da parte cristalina (A_c) (área sob os picos) utilizando a equação (5) [73]:

$$X_c = [1 + (A_a + A_c)]^{-1} \quad (5)$$

O resultado obtido por esse método pode apresentar erros devido a alguns fatores, como o mascaramento de reflexões cristalinas fracas pelo halo amorfo, a inexatidão na

determinação das linhas-bases das reflexões cristalinas, e a incapacidade de distinguir reflexões difusas devidas a defeitos na rede cristalina daquelas provenientes do material amorfo. Ainda assim, os valores de X_c calculados são bastante próximos dos obtidos por outras técnicas.

1.3. Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

A entalpia de fusão padrão ($\Delta_f H$) do polipropileno varia de acordo com o tipo de estrutura cristalina, ou o método de análise, de 165 a 209 J g⁻¹. Os polímeros altamente isotáticos com estrutura regular formam uma hélice em espiral a qual possui três monômeros por espira. A temperatura de fusão é de 171 °C caracteriza a forma mais estável, conhecida como a forma α . Outras duas formas cristalinas são a forma β , que possui poucas ramificações e temperatura de fusão de 150 °C, e a forma γ que possui baixa estereoregularidade e temperatura de fusão próxima a 130 °C, como mostrado na Tabela 3. Os copolímeros aleatórios também possuem baixa temperatura de fusão (T_f), característica dos cristalitos- γ [74].

Tabela 4 - Propriedade de cristalinidade de polipropileno.

Forma Cristalina	Sistema	Cadeias por unidade	Temperatura de fusão (°C)
Iso α	Monoclínico	4	171
Iso β	Pseudo Hexagonal	9	150
Iso γ	Triclínico	1	131

A cristalinidade de polipropileno comercial varia de 30 a 60 % em média podendo chegar a 70 % quando submetido a um processo de recristalização. Dessa forma o polipropileno é considerado como um polímero parcialmente cristalino [74].

As diferenças de propriedades térmicas entre polímeros e copolímeros aleatórios são largamente estudadas por calorimetria de varredura diferencial (DSC). Nesta técnica uma pequena quantidade do polímero é aquecida a uma razão de 10 a 20 °C min⁻¹ até haver a fusão. Na Figura 8 apresentam-se termogramas típicos obtidos por DSC de um polímero e um copolímero aleatório. Pode-se observar que a inserção aleatória de um outro monômero na

cadeia polimérica faz com haja a quebra na regularidade das hélice das cadeias poliméricas e como conseqüência observamos a diminuição na temperatura de fusão do copolímero [75].

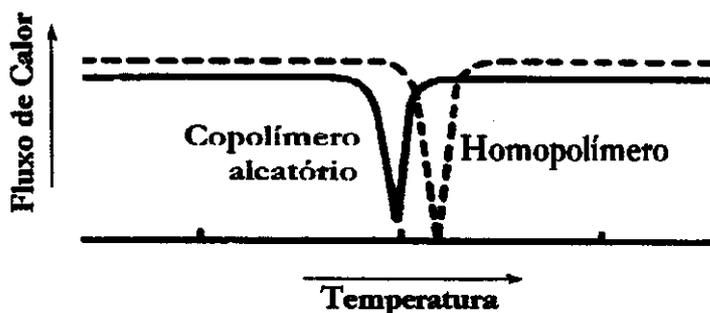


Figura 8 - Endoterma de aquecimento de polímero e copolímero aleatório

O que se observa quando este procedimento é aplicado em blendas é o aparecimento de dois picos referentes as temperaturas fusão de cada polímero [76,77].

Após a fusão, o polímero em análise é resfriado e assim podemos observar o comportamento durante a sua cristalização. No caso de polímeros e copolímeros aleatórios o que se observa é um único pico, como está ilustrado na Figura 9.

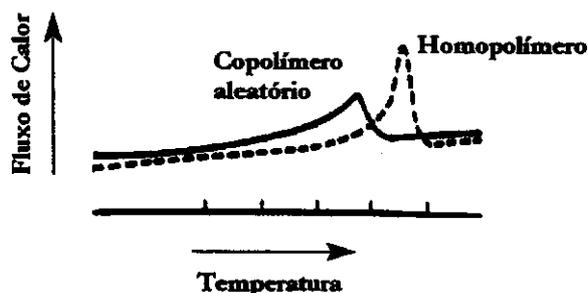


Figura 9 - Exoterma de resfriamento de polímero e copolímero aleatório

Ao contrário do observado em copolímeros em blocos, tanto a temperatura de fusão como a entalpia de fusão do polietileno, apresentam em blendas relação linear com sua proporção no composto. O que se nota nos copolímeros em blocos é uma diminuição nos

valores da temperatura de fusão (T_f) e na entalpia de fusão ($\Delta_f H$) em relação aos homopolímeros [46]. Este tipo de comportamento é usado para justificar a existência de estrutura em bloco, postulando-se que se deve a restrição de movimento nos blocos causada pelas ligações covalentes que afetam o processo de cristalização. Porém, a existência de defeitos na cadeia de polietileno, originados por copolimerização aleatória de etileno e propileno, pode alterar o processo de modo semelhante, o que mostra que as depressões de T_f e $\Delta_f H$ não são evidências suficientes para a comprovação da estrutura em bloco [75].

Um trabalho recente [46] mostrou que o copolímero contendo blocos de polipropileno e poli(propileno-estireno) aleatório, contendo 73 % de propileno, apresenta dois picos na endotérmicos de aquecimento referentes aos blocos de polipropileno e do poli(propileno- α -poliestireno).

1.4. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A cromatografia de permeação em gel (GPC) é usada para determinar a massa molar e polidispersidade (faixa de distribuição da massa molar) de polímeros. Duas estimativas diferentes da massa molar podem ser obtidas por GPC: a primeira delas é a massa molar média numérica (\bar{M}_n), dependente do número de moléculas poliméricas, e que pode ser definida como [78],

$$\bar{M}_n = L \sum_i \left(\frac{n_i M_i}{n_i} \right) \quad (6)$$

em que, M_i é a massa molar do componente i ; n_i é o número deste componente que está presente no polímero e L é o número de Avogadro.

A outra estimativa é a massa molar média ponderada (\bar{M}_w), que depende da massa das moléculas poliméricas e pode ser expressa pela equação (7) [79]:

$$\bar{M}_w = \sum_i \left(\frac{n_i M_i^2}{n_i M_i} \right) \quad (7)$$

Uma estimativa da polidispersidade (I) do polímero pode ser obtida pela razão entre a massa molar média e a massa molar média numérica,

$$I = \bar{M}_w / \bar{M}_n \quad (8)$$

2. Objetivos

- Testar a influência das bases de Lewis no sistema $\text{TiCl}_3\text{-TiO}_2/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$
 - a) na isotaticidade de polipropileno,
 - b) na polimerização em fase líquida e gasosa,
 - c) na produção de copolímeros em blocos, Poli(etileno-*b*-propileno),
- Estudar a formação de blocos através de técnicas de DSC e raios-X,

3. Parte Experimental

3.1. Reagentes Utilizados

Reagentes	Procedência
TiO ₂ anatase	Aldrich
<i>n</i> -Heptano	Merck
Butil-lítio (1,6 mol L ⁻¹ em <i>n</i> -hexano)	Aldrich
Tetracloroeto de titânio (TiCl ₄)	Aldrich
Benzoato de etila	Aldrich
Sulfato férrico amoniacal dodecaidratado	Aldrich
Ácido sulfúrico 98%	Merck
Cloridrato de hidroxilamina	Aldrich
<i>o</i> -Fenantrolina	Qumis
HCl concentrado	Merck
Hidróxido de amônio	Vetec
Ácido fluorídrico	Aldrich
Trietilalumínio 0,768 mmol mL ⁻¹ em <i>iso</i> -octano	Polibrasil S/A – Mauá – SP
Etileno grau de polimerização	Petroquímica União – Mauá – SP
Propileno grau de polimerização	Petroquímica União – Mauá – SP
Citrato trisódio 99%	Vetec
Percloroetileno 99%	Reagen
1,2,4-Triclorobenzeno grau cromatográfico	Merck
Brometo de potássio	Merck
Feniltrietoxissilano (PTS)	Aldrich
2,2,6,6-Tetrametilpiperidina (TMP)	Aldrich
Pirazina (PY)	Aldrich
Benzoato de etila (BE)	Aldrich

3.2. Aspectos Gerais

Todas as reações e a manipulação do catalisador foram realizadas sob atmosfera de argônio. Para isso utilizou-se uma linha dupla 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 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 a base de cobre capaz de converter O_2 em H_2O (catalisador BTS clássico). 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 de 4 Å.

O *n*-heptano (Merck), utilizado como solvente nas sínteses do catalisador e nas reações de polimerização, foi armazenado em um balão contendo fitas de sódio e alguns cristais de benzofenona. Antes de sua utilização, o solvente foi refluxado sob deslocamento de argônio até a solução tornar-se azul e foi destilado imediatamente antes de ser utilizado.

As bases estudadas foram: com adição de base externa, benzoato de etila (BE), tetrametilpiperidina (TMP), feniltrietóxido (PTS) silano e piridina (PY).

3.3. Preparação do Catalisador

3.3.1. Sem base de Lewis

Em um frasco Schlenk, 2,00 g de suporte (TiO_2 anatase, Aldrich) foram tratados sob vácuo a 200 °C por 2 h em banho de areia. Após resfriamento à temperatura ambiente, o suporte foi suspenso em 10 mL de *n*-heptano e 8,0 mL de butil lítio ($1,6 \text{ mol L}^{-1}$ em *n*-hexano, Aldrich), com agitação magnética. Foi observada a coloração azul, característico do TiO_2 reduzido. Após reação por 20 min, os sólidos em suspensão foram decantados e o sobrenadante removido por filtração reversa. A lavagem dos sólidos foi realizada sob agitação com 5 mL de *n*-heptano, os sólidos foram decantados e o *n*-heptano de lavagem removido

através de filtração reversa. Este procedimento de lavagem dos sólidos foi repetido por mais quatro vezes. Após a lavagem, 2,0 mL de *n*-heptano e 0,50 g de TiCl₄ foram introduzidos no Schlenk e mantidos sob agitação por 30 min. Após reação, os sólidos em suspensão foram decantados e o sobrenadante removido por filtração reversa. O procedimento de lavagem foi realizado por cinco vezes. O solvente resultante da lavagem foi finalmente evaporado sob vácuo. O catalisador seco, com a coloração marrom, foi então convenientemente armazenado em ampolas sob vácuo.

3.3.2. Preparação do Catalisador com Base de Lewis

Os catalisadores com bases de Lewis foram preparados utilizando duas formas diferentes: a) com adição da base de Lewis antes da adição do co-catalisador, durante a preparação do catalisador como descrito abaixo, e em b) quando a adição da base de Lewis se deu durante a polimerização, esta foi adicionada antes da adição do monômero.

Em um frasco Schlenk, 2,0 g de TiO₂ foram tratados sob vácuo a 200 °C por 2 h em banho de areia. Após o tratamento o TiO₂ foi resfriado a temperatura ambiente, suspenso com agitação magnética, por 20 min, em 10 mL de *n*-heptano (Aldrich) e 8,0 mL de butil-lítio (1,6 mol L⁻¹ em *n*-hexano, Aldrich). Foi observada a coloração azul característica do TiO₂ reduzido. Os sólidos em suspensão foram decantados e o sobrenadante removido sob pressão de argônio seco, através de filtração reversa. A lavagem dos sólidos foi realizada sob agitação com 5 mL de *n*-heptano, os sólidos foram decantados e o *n*-heptano de lavagem removido através de filtração reversa. Este procedimento de lavagem dos sólidos foi repetido por mais quatro vezes. Após a lavagem, 2,0 mL de *n*-heptano e 0,50 g de TiCl₄ foram introduzidos no Schlenk e mantidos sob agitação por 30 min. Após reação, os sólidos em suspensão foram decantados e o sobrenadante removido por filtração reversa. O procedimento de lavagem foi repetido por cinco vezes. Ao catalisador foram adicionados 2 mL de *n*-heptano e uma solução com concentração de 10 mg mL⁻¹ de base de Lewis. A suspensão foi deixada sob agitação por 30 min. O sólido resultante da reação foi seco sob pressão de 10⁻² mbar. O catalisador de coloração marrom, foi então convenientemente armazenado em ampolas de vidro, sob vácuo, contendo de 200 a 250 mg de catalisador.

3.4. Determinação de Espécies de Ti(III)

Para a determinação das espécies de titânio III quimicamente reduzidas no catalisador, foram preparadas as seguintes soluções:

3.4.1. Solução de ferro (III) ($0,1 \text{ mg mL}^{-1}$)

Em um balão volumétrico de 1,0 L foram adicionados 0,86 g de sulfato férrico amoniacal dodecaidratado e 10 mL de ácido sulfúrico concentrado e o volume foi completado com água destilada até o menisco.

3.4.2. Solução de cloridrato de hidroxilamina 10 %

Em um balão volumétrico de 100 mL foram adicionados 10 g de cloridrato de hidroxilamina e o volume completado com água destilada até o menisco.

3.4.3. Solução de *o*-fenantrolina 0,25 %

Em um balão de 100 mL contendo 0,25 g de *o*-fenantrolina foi adicionado 50 mL de água destilada e 2 gotas de HCl concentrado. Após dissolução completa do reagente o volume foi então ajustado até o menisco.

3.4.4. Preparação da Curva de Calibração

A curva de calibração de ferro III foi preparada adicionando-se pela ordem, alíquotas da solução de sulfato férrico amoniacal de 0,50 a 8,00 mL (50 a 800 μg de ferro III), 5 mL de cloridrato de hidroxilamina e 5 mL de *o*-fenantrolina em balões de 100,0 mL. O pH das soluções foi ajustado a 3,5 e 4,0 com hidróxido de amônio e os volumes completados até o menisco. As leituras de absorbâncias foram feitas a 510 nm, após 30 minutos [80,81].

3.4.5. Determinação de Ti (III)

Em béqueres contendo de 15 a 25 mL de solução de ferro III, e sob agitação magnética, foi adicionado o catalisador contido nas ampolas (tipicamente de 100 a 200 mg). Após 15 minutos de agitação as suspensões foram transferidas para tubos de vidro e centrifugado a 4500 rpm. Com auxílio de uma micropipeta, 5 mL dos sobrenadantes foram transferidos para béqueres de 100 mL e adicionados 5,0 mL de *o*-fenantrolina, 1,0 g de citrato de sódio e 2 gotas de ácido fluorídrico concentrado. Hidróxido de amônio foi adicionado gota por gota até pH 3,5-4,0. As soluções foram transferidas para balões volumétricos de 100 mL e então o menisco foi ajustado com água destilada. As medidas de absorbâncias foram realizadas após 30 minutos em um HP-8452-A *Diode Array Spectrophotometer*, a 510 nm [80,81].

3.5. Preparação do Reator de Polimerização

Todas as polimerizações foram realizados em um reator Büchi de vidro de 1,0 L (equipado com linhas de argônio e vácuo Figura 10), previamente seco por 2 h a 96 °C sob vácuo. Após seco, a pressão foi equalizada com argônio e o reator resfriado a 50 °C.

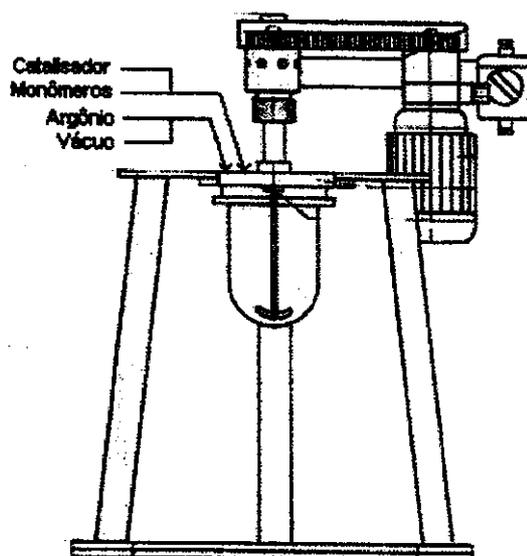


Figura 10 – Reator Büchi de vidro de 1,0 L.

3.6. Polimerizações

3.6.1. Em Fase Líquida

No reator de Büchi, seco sob atmosfera de argônio e a temperatura de 50 °C, adicionou-se 50 mL de *n*-heptano, seco e previamente destilado, 2 mL de trietilalumínio (0,768 mmol mL⁻¹) em *iso*-octano e 200 a 300 mg de catalisador armazenado em ampola de vidro sob vácuo. A mistura foi deixada sob reação por 15 min. Em seguida propileno foi adicionado ao meio reacional, onde a pressão desejada foi mantida por uma hora. Nos casos onde a adição de base externa de Lewis se fez necessária, esta foi realizada antes do início da adição do monômero. O esquema deste processo é apresentado na Figura 11.

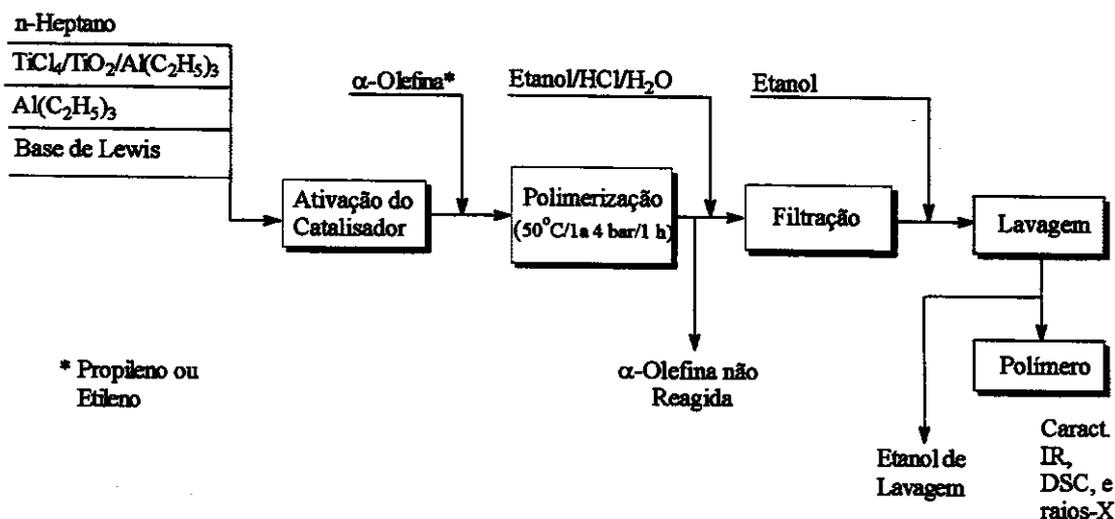


Figura 11 – Esquema de polimerização de polipropileno, em fase líquida.

3.6.2. Reações em Fase Gasosa

No reator de Büchi, seco sob atmosfera de argônio e a temperatura de 50 °C, adicionou-se 2-4 mL de trietilalumínio 0,768 mmol mL⁻¹ em *iso*-octano e 200 a 300 mg do catalisador armazenado em ampola de vidro sob vácuo. A mistura foi deixada sob reação por 15 min. Em seguida todo o solvente foi evaporado sob vácuo de 10⁻² milibar. Após a formação de um pó, a agitação do reator foi elevada para 800 a 1000 rpm, possibilitando desta forma a manutenção do catalisador em suspensão. Em seguida, propileno foi adicionado ao

meio e a pressão desejada foi mantida por uma hora. Após este período a polimerização foi interrompida com a adição de etanol 96 %. Nos casos onde a adição de base externa de Lewis se fez necessária, esta foi realizada após a adição do catalisador.

Todas as polimerizações (polipropileno e polietileno), tanto em fase líquida quanto em fase gasosa, foram interrompidas com adição de etanol na suspensão no reator e posterior transferência desta para um béquer de 500 mL, onde foram tratadas com 100 mL de um solução de etanol/ácido clorídrico 36% /água 1:1:1 por 24 h. Os polímeros foram então filtrados em funil de Büchner, lavados com 50 mL de água e 50 mL de etanol 96 % e secos em estufa a 110 °C por 24 h. A isotaticidade dos polímeros foram analisados por IR, RMN de ¹³C e por extração com *n*-heptano sob redeslocamento . O ponto de fusão foi obtido por DSC e massa molar média através de cromatografia de permeação em gel (GPC).

3.7. Obtenção dos Copolímeros em Blocos

As copolimerizações foram realizadas de acordo com o esquema apresentado abaixo,

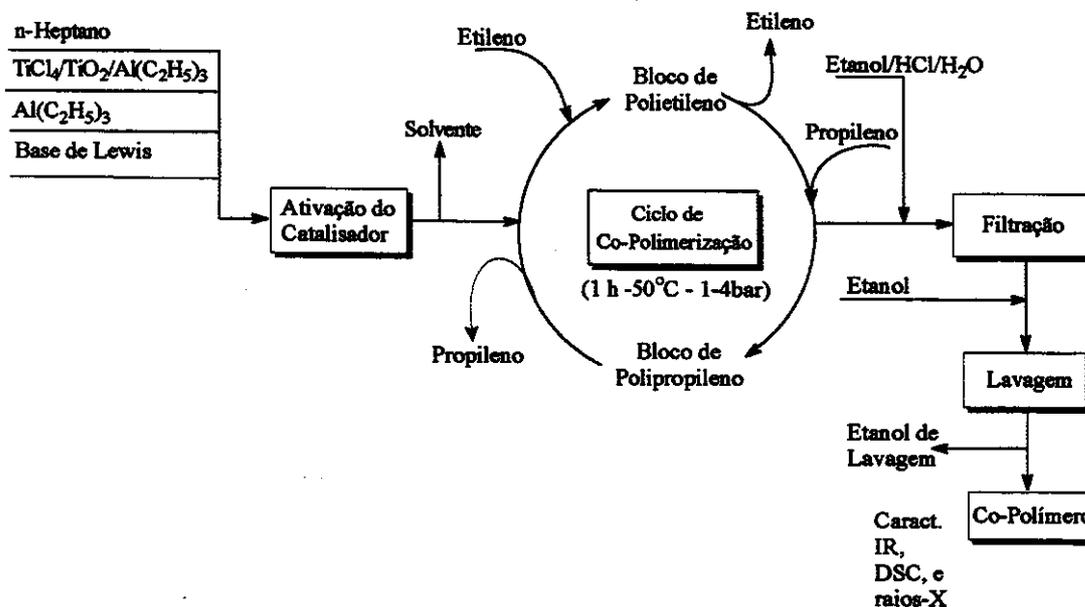


Figura 12 – Ciclo de copolimerização, adições alternadas de etileno e propileno.

De acordo com o esquema acima após a preparação do catalisador e evaporação do solvente é adicionado o primeiro monômero seguido da despressurização do sistema e adição do segundo monômero. Esta seqüência é repetida alternando-se os monômeros até que complete o tempo desejado, que em nossos experimentos foi de 60 minutos. Os procedimentos de copolimerização são detalhadamente descritos nos métodos de 3.7.1 a 3.7.3.

3.7.1. Método 1

No reator de Büchi, seco sob atmosfera de argônio e a temperatura de 50 °C, adicionou-se 2 mL de trietilalumínio ($0,768 \text{ mmol mL}^{-1}$ em *iso*-octano) e 200 a 300 mg de catalisador. A mistura foi deixada sob reação por 15 min. Em seguida o solvente foi removido sob vácuo e o primeiro monômero (etileno) adicionado ao reator até pressão de 4 bar. O monômero foi mantido em contato com o catalisador por 2 min a 50 °C sob agitação de 800 rpm, e o excesso foi retirado em seguida sob vácuo. O segundo monômero (propileno) foi adicionado à suspensão até pressão de 4 bar e a 50 °C e mantido por 10 min. Após este período o monômero no reator foi retirado através de vácuo. O etileno foi novamente introduzido ao reator e mantido sob agitação por 2 min. Este procedimento foi repetido, sempre alternando a adição dos monômeros, etileno 2 min e propileno 10 min até um total de 60 min. Este copolímero foi designado poli(etileno-*b*-propileno) 05.

3.7.2. Método 2

O procedimento para obtenção deste copolímero foi o mesmo do Método 1, alterando-se o tempo de contato de propileno para 20 minutos e mantendo-se o tempo de adição de etileno constante em 2 minutos. Este copolímero foi designado poli(etileno-*b*-propileno) 06.

3.7.3. Método 3

O procedimento para obtenção deste copolímero foi o mesmo dos Métodos 1 e 2, alterando-se o tempo de contato de propileno para 60 minutos e mantendo-se o tempo de

adição de etileno constante em 3 minutos. Este copolímero foi designado poli(etileno-*b*-propileno) 03.

As copolimerizações foram interrompidas com adição de etanol no reator e os copolímeros foram então filtrados em funil de büchner e lavados com 50 mL de etanol 96 % e secos em estufa a 110 °C por 24 h. O ponto de fusão, massa molar média, isotaticidade, cristalinidade e índice de isotaticidade dos copolímeros foram analisados por DSC, GPC, raios-X e IV, respectivamente.

3.8. Análise por Difractometria de Raios-X

Os difratogramas das amostras foram obtidos em um difratômetro Shimadzu XRD 6000. Utilizou-se a linha Cu-K α , corrente de 30 mA, varredura em 2θ de 5 a 30° e velocidade 2 graus por minuto. A cristalinidade (X_c) foi calculada através da razão entre as áreas integradas sob o halo amorfo (A_a) e sob as reflexões da parte cristalina (A_c) utilizando a Equação 6.

3.9. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

3.9.1. Preparação da blenda

Em um Schlenk (sob atmosfera de argônio) foram transferidos quantitativamente 70 mg de polietileno (preparado em nosso laboratório), 30 mg de polipropileno de comercial e 20 mL de tetracloroetileno. A suspensão foi aquecida a 120 °C e agitada até dissolução completa dos polímeros. Em seguida o solvente foi evaporado em um rotaevaporador até formação de um filme. O filme foi transferido para uma cápsula de porcelana, seco em estufa a 80-90 °C por 2h e submetido a análise de DSC.

3.9.2. Análise das Amostras

A temperatura de fusão (T_f) e o calor de fusão ($\Delta_f H$) foram determinados utilizando um aparelho TA *instruments* DSC 2910 com dois aquecimentos com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, no intervalo entre 40 e $250\text{ }^\circ\text{C}$.

3.10. Análise por Cromatografia de Permeação em Gel

A polidispersidade e a massa molar das amostras foram determinadas em um cromatógrafo de permeação em gel Waters Mod 150CV, equipado com 3 colunas lineares HT6E com tamanho de poros de $500\text{ a }10^7\text{ \AA}$. As condições de análises foram as seguintes: temperaturas de injetor e coluna $140\text{ }^\circ\text{C}$; volume de injeção de $200\text{ }\mu\text{L}$, sensibilidade 64 mV . O 1,2,4-triclorobenzeno (TCB), estabilizado com Irganox 1046 Basf a 26 mg L^{-1} , foi utilizado como fase móvel e solvente para dissolver as amostras de copolímeros ($4,0\text{ mg mL}^{-1}$). A curva de calibração foi preparada utilizando poliestireno com massas molares de $0,5\text{ a }7000\text{ k g mol}^{-1}$.

3.11. Análise de Isotaticidade Através de Extração

Para a extração, montou-se um sistema composto de um Soxhlet, Figura 13, um condensador, um cartucho com capacidade de 10 g , contendo de 2 g de polipropileno, acoplados a um balão de 250 mL que foi aquecido por uma manta de aquecimento.



Figura 13 - Sistema para extração de polipropileno atático

Utilizou-se cerca de 150 mL de *n*-heptano como solvente. O sistema foi aquecido sob refluxo por dez horas, em atmosfera de argônio. Após esse tempo, retirou-se o balão com o polipropileno atático e o solvente foi evaporado em rotoevaporador a pressão de 10^{-2} bar e temperatura de 60 °C. O polipropileno contido no cartucho foi seco em estufa por 12 h e em seguida pesado, sendo calculada a massa de polímeros solúveis em *n*-heptano. O teor de isotaticidade foi calculado pela seguinte fórmula:

$$iPP = \frac{PP(\text{n\~{a}o solúveis})}{PP(\text{total})} * 100 \quad (9)$$

3.12. Análise por infravermelho

Esta técnica foi aplicada tanto na análise de isotaticidade quanto na determinação do teor de polipropileno nos copolímeros. As principais variações nas formas de preparar as amostras estão descritas a seguir.

3.12.1. Análise em solução

Pesou-se uma amostra de cerca de 25 mg de polipropileno. Dissolveu-se o polímero em 5 mL de tetracloroetileno, com aquecimento a 120 °C sob refluxo, em atmosfera de

argônio. Deixou-se esfriar a solução lentamente, e em seguida a solução foi transferida para uma cela de KBr. Os espectros das soluções foram obtidos na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , em um espectrofotômetro Bomem MB-100 na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , resolução de 4 cm^{-1} e 6 acumulações.

3.12.2. Análise em filme

Para a obtenção dos filmes de polipropileno, prensou-se aproximadamente 15 a 20 mg do polímero a uma pressão de 6000 bar e temperatura de 120 °C durante 20 segundos, entre folhas de alumínio revestidas de Teflon®. Após a prensagem, o filme foi rapidamente mergulhado em água gelada e só então retirado do teflon. Os espectros de FTIR foram obtidos seguindo as mesmas condições do item 3.12.1.

3.12.3. Análise em filme depositado sobre pastilha de KBr

Aproximadamente 40 mg de polímero (ou copolímero) foram dissolvidos em 3 ml de tetracloroetileno com aquecimento a 110 °C por 15 min, sob atmosfera de argônio, para os copolímeros e 2 h para os homopolímeros. Gotejou-se 9-12 gotas dessa solução sobre uma pastilha de KBr. As pastilhas foram então transferidas para um dessecador para resfriamento e evaporação do solvente sob pressão de 10^{-2} bar, durante 8 h. Os espectros de FTIR foram obtidos seguindo as mesmas condições do item 3.12.1.

3.12.4. Preparação da Curva de Calibração para Análise de Poli(etileno-*b*-propileno)

As amostras foram pesadas em pesa-filtros (com precisão de 0,1 mg) de polietileno e polipropileno com as massas variando de 10 a 90 mg e transferidas quantitativamente para um Schlenk, lavando-se os pesa-filtros com tetracloroetileno, sendo o volume completado para 8 mL. Para obtenção de cada ponto na curva, quantidades de PE e PP foram transferidas para o Schlenk de forma a totalizar 100 mg de blenda. A mistura polimérica (blenda) foi aquecida a

120-130 °C, por 30 min, sob atmosfera de argônio. Com auxílio de uma pipeta de Pasteur gotejou-se 9-12 gotas da solução sobre as superfícies de pastilhas de KBr*, recentemente preparada, e estas foram acondicionadas em frascos de bocas largas. Os espectros de infravermelho das blendas na superfície das pastilhas foram obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1} em um aparelho Bomem MB-100. A curva de calibração (com coeficiente de regressão linear 0,98) foi obtida com auxílio do "software" ORIGIN™ versão 5.0. O tratamento matemático na preparação da curva de calibração foi:

- 1) A transmitância foi convertida para absorbância.
- 2) Foi utilizada a região de 600 a 1600 cm^{-1} .
- 3) Fez-se um gráfico da absorbância x número de onda e toda a coluna foi dividida pelo valor em 1461 cm^{-1} , responsáveis pela vibração dos grupos metilenos presentes em polietileno e polipropileno.
- 4) Os valores em 1375 cm^{-1} (responsável pela vibração dos grupos metila do polipropileno) foram colocados em uma curva em função do teor do padrão.

3.13. Análise por RMN-¹³C

Para a análise do polipropileno por RMN, foram utilizadas amostras de 500 mg das blendas. O polímero foi colocado em um tubo de ressonância de 10 mm de diâmetro e 200 mm de comprimento junto com aproximadamente 3 ml do solvente 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) e 30 mg de acetilacetonato de cromo(III) para reduzir o tempo de relaxação. Borbulhou-se argônio no tubo e este foi fechado e mantido sob aquecimento a 135°C por uma noite para a dissolução do polipropileno. No momento da análise, adicionou-se cerca de 0,5 ml de benzeno deuterado à amostra. A análise foi feita em um aparelho Bruker 500 MHz, a 125°C, com tempo de relaxação de 10 s, com 400 acumulações de sinal.

* Para cada 3-4 gotas pingadas na superfície da pastilha foi necessário evaporar o solvente transferindo-se a pastilha para a um dessecador com pressão de 10^{-2} mbar.

Para as amostras que ainda continham traços de catalisador, foram adicionados 300 mg do polímero em um cartucho, que foi mergulhado em 4 ml de TCB, em um sistema para refluxo em atmosfera de argônio, com agitação magnética. Após aquecimento a 135 °C por seis horas, retirou-se o cartucho com o catalisador, e a solução restante do polímero no TCB foi transferida para o tubo de RMN, Adicionou-se 30 mg de acetilacetato de cromo (III) e 0,5 mL de benzeno deuterado, e a amostra foi analisada conforme as especificações acima.

4. Resultados e Discussão

4.1. Polipropileno

No estudo das bases de Lewis foram realizados ensaios de polimerização com catalisadores contendo as seguintes substâncias: benzoato de etila (BE), 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (TMP), feniltrietoxissilano (PTS) e pirazina (PY). Na Tabela 5 são apresentados os resultados da utilização de BE nas concentrações em que os melhores resultados de atividade foram obtidos e os respectivos graus de isotaticidade.

Tabela 5 - Utilização de benzoato de etila como base de Lewis em várias quantidades.

I.I. ^b (%)	BE (μmol)	Titânio (μmol)/g catalisador	Razão BE/Ti	Atividade $\frac{\text{kgPP}}{\text{molTi} \cdot \text{h} \cdot \text{bar}}$	Prod. g/g cat
79		34,7		38,0	9,1
84	13	130	0,17	15,73	9,2
88	133	103	1,28	13,34	9,1
94	26	71,6	0,37	30,8	17,2
92	33	135	0,42	11,7	11,6
85	67	187	0,42	9,42	7,97
95	67	173	0,49	13,24	10,3
92	67	140	0,76	24,04	15,1
91	67	103	0,63	12,76	5,6
91	67	112	0,59	11,3	20,3

a) Condições de polimerização: 1 bar de pressão de propileno, 50 °C e 1 h, b) I.I. – índice de isotaticidade, FTIR – infravermelho, BE – benzoato de etila.

Os valores apresentados na Tabela 5 foram distribuídos em um gráfico o índice de isotaticidade (Figura 14) em função da razão molar entre benzoato de etila e sítios de titânio III.

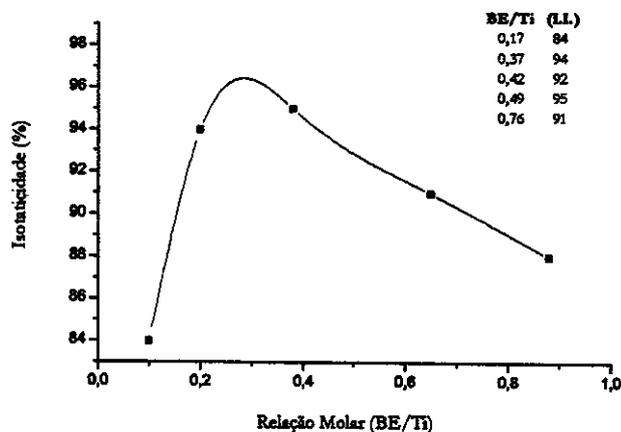


Figura 14 – Curva da isotaticidade de polipropileno em função da razão de bezoato de etila/titânio III

A Figura 14, mostra que a melhor faixa de razão base/sítio ativo (Ti^{3+}) para obter melhores teores de isotaticidade está entre os valores 0,3 e 0,5. Estes resultados mostram que somente partes dos sítios ativos não são estereoespecíficos e, desta forma, somente uma fração da base de Lewis é necessária para interagir com estes sítios. Estes sítios devem estar mais expostos na superfície do suporte [82] e desta forma são menos estereoespecíficos e, ao mesmo tempo, mais susceptíveis à coordenação com uma base de Lewis. Os valores encontrados para estes experimentos estão próximos aos encontrados na literatura [83-86].

Entre as bases estudadas o benzoato de etila foi a única que ativou os sítios não-estereoespecíficos do catalisador. A adição de base de Lewis produz uma pequena redução da atividade na polimerização de propileno, quando comparada ao sistema catalítico original, $TiCl_4/TiO_2(red.)/AlEt_3$. O emprego das demais bases neste sistema catalítico não altera a isotaticidade. A Tabela 6 mostra um resumo da utilização de outras composto como doadores de elétrons.

Tabela 6 - Comparação entre as bases de Lewis^a.

Base	Base/Ti ³⁺ (mol/mol)	Atividade $\frac{kgPP}{molCat \cdot h \cdot bar}$	Isotaticidade (%) (IR)
-	-	8,3	78
Benzoato de etila ^b	0,20-0,67	13,2 – 30,8	92-95
Tetrametilpiperidina	0,16	5,5	76
Feniltrietóxisilano	0,37	3,0	73
Piridina	0,21	Desativa	-

a) Condições de polimerização: 1 bar de pressão de propileno, 50 °C e com adição de base externa,

Os resultados da utilização de benzoato de etila como uma base adicionada durante a preparação do catalisador são apresentados na Tabela 7. Os valores de isotaticidade são inferiores aos obtidos com adição de base antes da adição do monômero na polimerização, mas os valores de atividades são mais altos.

Tabela 7 - Utilização de benzoato de etila como base interna^a.

I.I. ^a (%)	Base (μ mol)	Titânio (μ mol)	Razão BE/Ti	Atividade $\frac{kgPP}{molTi \cdot h \cdot Bar}$	Prod. g/g cat
89	31	43	0,72	73,5	20,5
84	21	34	0,52	33,7	14,2
84	27	38	0,72	48,8	27,3
83	-	37	-	36,9	13,2
84	29	47	0,64	41,0	9,9
85	10	13	0,75	43,0	6,1

a) Índice de isotaticidade obtido por FTIR, b) Condições de polimerização: 1 bar de pressão de propileno, 50 °C

A razão molar um pouco superior à utilizada com a base externa pode ser explicada, pois durante a preparação do catalisador há uma etapa de evaporação do solvente com pressão de 10⁻² bar. Desta forma, não se tem controle exato da quantidade de base presente no catalisador e sim da quantidade adicionada no meio reacional. A influência da base é observada na isotaticidade do polipropileno (superior a 84%) obtido por este sistema, maior ao obtido na ausência de base de Lewis (78%). Os valores de atividades encontrados para este sistema

catalítico são superiores ao sistema com adição de base externa. Isto pode ser atribuído à quantidade de base presente não ter efeito envenenador sobre os sítios ativos.

O alto impedimento estérico do sítio catalítico que dificulta a aproximação do propileno é outro fator que proporciona um aumento da isotaticidade.

4.2. Determinação do Índice de Isotaticidade de PP

Foram empregadas três técnicas para a determinação do índice de isotaticidade: RMN ^{13}C , infravermelho e por extração.

4.2.1. Análise por RMN- ^{13}C .

Devido à baixa solubilidade do polipropileno em 1,2,4-triclorobenzeno (TCB), os espectros de RMN- ^{13}C foram feitos à temperatura de 120 °C. A temperatura elevada diminui a sensibilidade do RMN [87], sendo necessário um grande número de acumulações para se obter uma relação sinal/ruído adequada. Por este motivo, cada amostra analisada consome um mínimo de duas horas em um aparelho de 500 MHz, o que limita a quantidade de amostras que podem ser analisadas. Outra característica do PP é a fácil degradação oxidativa da cadeia polimérica a altas temperaturas, que ocorre com maior facilidade em blendas com alto teor de polímero atático. Assim, todo o processo de preparação das amostras para RMN deve ser realizado em atmosfera inerte, na menor temperatura em que se possa trabalhar com o polímero dissolvido.

Foram preparadas amostras com 500 mg de polímero dissolvidas em 3 ml de 1,2,4-triclorobenzeno. Os espectros de RMN ^{13}C foram obtidos em um aparelho de 500 MHz a 120 °C e com 400 acumulações de sinal [88]. A Figura 15 mostra um RMN ^{13}C característico para um polímero produzido no laboratório.

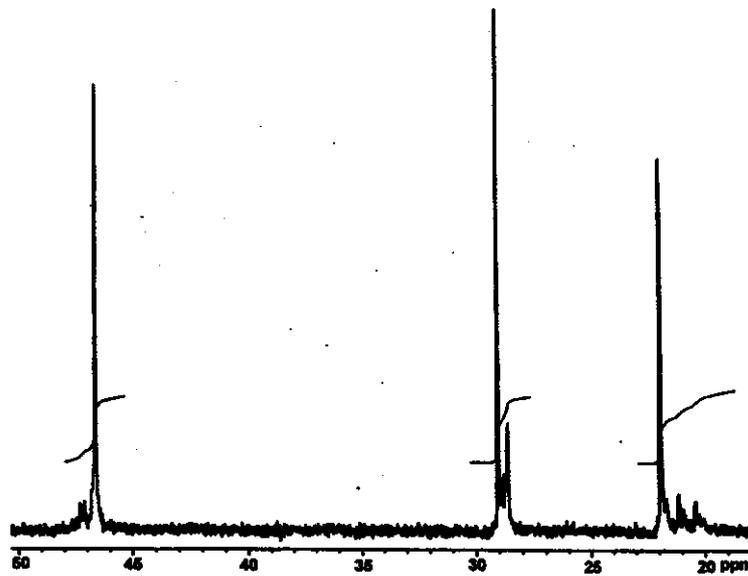


Figura 15 - O RMN de ^{13}C de uma amostra de polipropileno produzida no laboratório sob pressão de 1 bar de propileno por 1h, a 50°C .

A expansão da região de 19 a 22 ppm é mostrada na Figura 16.

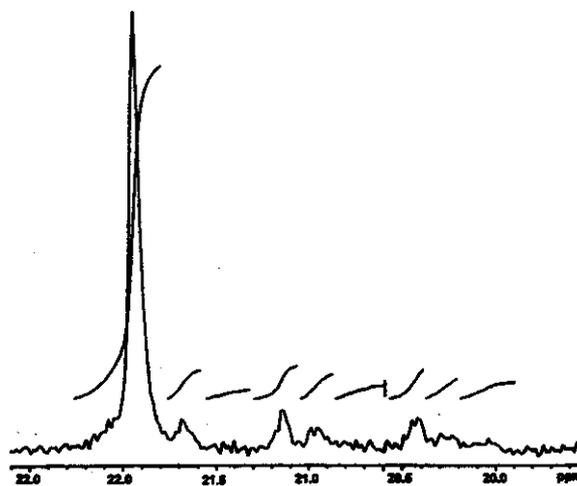


Figura 16 - RMN de ^{13}C de uma amostra de polipropileno produzida no laboratório entre 19-22ppm

A Tabela 8 mostra as áreas relativas a cada conjunto de sinais na região do espectro entre 19 e 20 ppm, apresentado na Figura 16.

Tabela 8 - Atribuições dos picos nos espectros obtidos.

δ (ppm)	Atribuição	Intensidade relativa do sinal
21,90	mrrrr	0,69
21,64	mrrmr	0,06
21,48	rrrrr	-
21,12	mrrrr	0,07
20,90	mrrrr + rrrrr	0,05
20,78	mrrmr	-
20,40	rrrrr	0,06
20,26	mrrrr	0,04
20,10	mrrrr	0,03

Aplicando-se a equação: $i\text{-PP} = [(mm) + 0,5 (mr)] \times 100$ chega-se a um valor de 88 % de índice de isotaticidade.

4.2.2. Análise por Infravermelho

Foram utilizadas três formas de preparação das amostras para serem analisadas por infravermelho: em filmes, solução e em filmes depositados na superfície de pastilhas de KBr.

4.2.2.1. Em filmes

Os filmes são de fácil preparação e manuseio. Entretanto, este método não pode ser utilizado para blendas com baixo teor de isotático (menos de 60 %), pois o polipropileno atático oxida-se muito facilmente durante a prensagem, tornando o filme opaco. Além disso, o polímero atático possui temperatura de transição vítrea (T_g) muito baixa, e sua textura dificulta a formação dos filmes. A espessura dos filmes é um fator que tem grande influência no resultado das análises e, por isso, deve-se trabalhar com o máximo de precisão para obter filmes de espessura uniforme e extremamente finos. Se o filme não for bastante delgado, as

bandas em $2900-3000\text{ cm}^{-1}$, correspondentes à vibração dos grupos metila das cadeias, não podem ser observadas, pois a absorção é tão forte que ultrapassa o fundo de escala do aparelho como é mostrado na Figura 17.

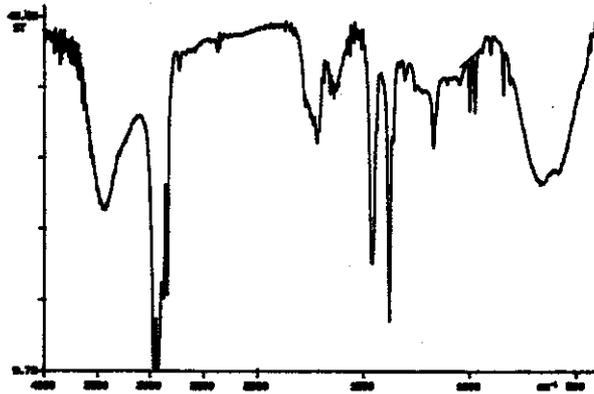


Figura 17 - Espectro típico de filme de polipropileno

O método de preparação em filme se mostrou mais interessante, pois a região de interesse entre 950 e 1000 cm^{-1} foi obtida com intensidade suficientemente boa para se fazer a análise de isotaticidade, como é mostrado pela expansão da região de interesse, Figura 18.

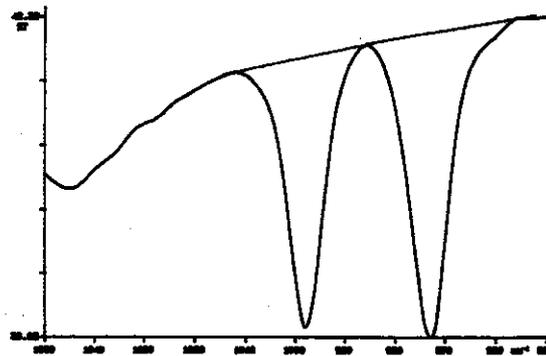


Figura 18 - Espectro de infravermelho de polipropileno na região de 1000 cm^{-1} a 950 cm^{-1} .

A isotaticidade do polipropileno obtida através do espectro de infravermelho é determinada pela razão das intensidades de absorbâncias das bandas em 998 e 974 cm^{-1} , equação 13.

$$iPP = \frac{A_{998}}{A_{974}} = \frac{\log(1/T_{998}^{max}) - \log(1/T_{998}^{base})}{\log(1/T_{974}^{max}) - \log(1/T_{974}^{base})} \cdot 100 \quad (10)$$

T = transmitância; $max.$ = máximo da banda; $base$ = posição da linha base [62].

4.2.2.2. Em solução

O solvente utilizado na dissolução do polímero foi o tetracloroetileno e como a solubilidade do polipropileno nesse solvente era baixa, trabalhou-se com soluções supersaturadas. O maior benefício desse método é permitir a análise das bandas na região de 2900-3000 cm^{-1} , que não é possível nos espectros obtidos a partir de filme (Figura 19).

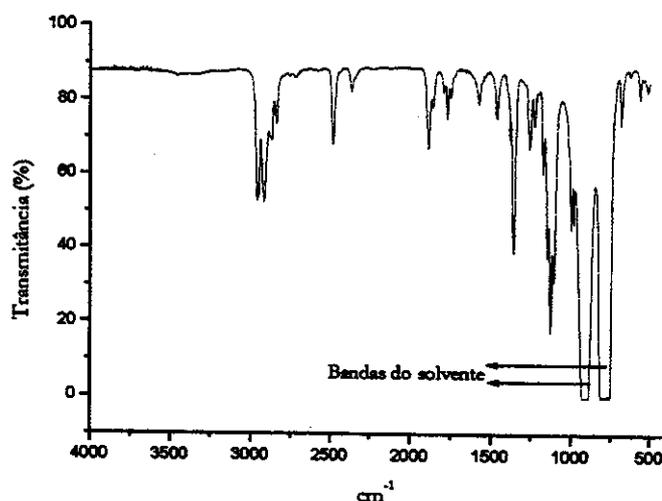


Figura 19 – Absorção de bandas de polipropileno em solução supersaturada em tetracloroetileno.

O espectro nessa região é significativamente diferente em polímeros de diferentes taticidades, o qual possivelmente poderia ser utilizado para determinação da isotaticidade em

polipropileno. Outra vantagem é a eliminação do fator espessura do filme, que é substituído pela concentração da solução, variável de controle bem mais simples e precisa. Entretanto, o método também apresenta desvantagens, sendo a principal a baixa concentração de polímero em solução, o que diminui a sensibilidade da calibração. A solubilidade do polipropileno no tetracloroetileno é baixa, não ultrapassando 0,5 %, dificultando a análise de polímeros com alto índice de isotaticidade, que é ainda menos solúvel e cristaliza facilmente na solução supersaturada. Outra desvantagem deste método é que as bandas utilizadas para a determinação do índice de isotaticidade são afetadas pelas bandas do solvente utilizado na dissolução do polímero.

4.2.2.3. Em Pastilhas de KBr

A determinação do índice de isotaticidade utilizando pastilhas prensadas em KBr, mostrou-se pouco interessante pois o tempo necessário para a dissolução do polipropileno em tetracloroetileno era muito longo (2 h). Isto fazia com que houvessem bandas anômalas no espectro de infravermelho na região entre 950 e 1150 cm^{-1} , como mostrado na Figura 20.

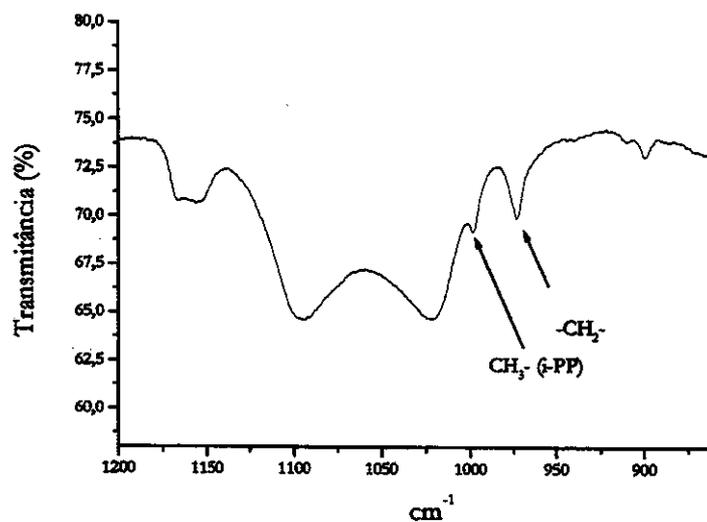


Figura 20 - Bandas anômalas na região de 1000 a 1150 cm^{-1} para um polipropileno depositado em pastilha de KBr.

O aparecimento destas bandas anômalas inviabiliza a determinação do índice de isotaticidade, pois impossibilita que a absorbância das bandas em 998 e 974 cm^{-1} sejam obtidas sem interferências. O aparecimento destas bandas anômalas se deve à degradação da cadeia polimérica provocada pelo TiO_2 presente no polímero e pode ser utilizada na determinação da degradação fotocatalítica de poliolefinas [89].

4.2.3. Análise por extração.

Outra forma de obter o índice de isotaticidade foi a partir do método de extração. Este método baseia-se na solubilidade diferenciada de polipropilenos isotático e atático em solvente hidrocarboneto que neste caso foi o *n*-heptano. Na Figura 21 foram comparadas os valores de índice de isotaticidade calculados pelo método utilizando a razão das intensidades das bandas em 998 cm^{-1} e 974 cm^{-1} com os valores obtidos pelo método de extração de atático.

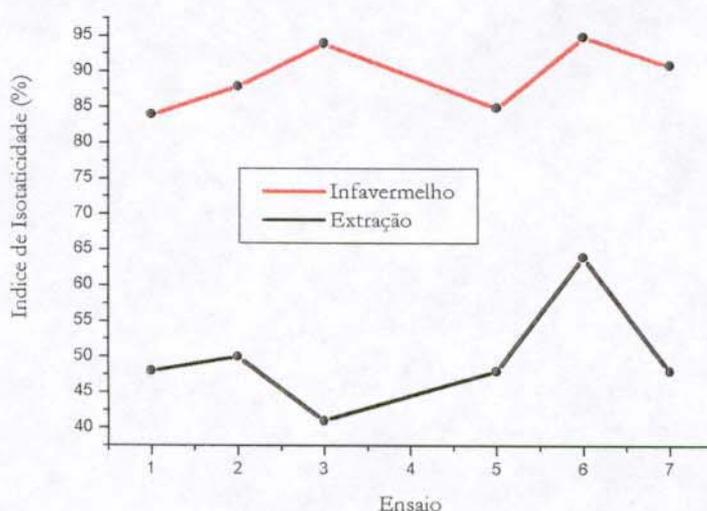


Figura 21 - Comparação entre índices de isotaticidade de PP obtidos por extração e por IR (ensaio 1-7) realizados em fase líquida, procedimento 3.6.1.

Um fator de erro neste método está na possibilidade de extração de cadeias poliméricas isotáticas durante a extração das cadeias atáticas, visto que mesmo as cadeias atáticas possuem

uma parte de cadeias isotáticas. Além disso, cadeias poliméricas isotáticas com baixas massas molares também podem ser extraídas pelo solvente.

Dentre os métodos utilizados na determinação do índice de isotaticidade, a ressonância magnética nuclear de carbono é sem dúvida a mais precisa, porém, a dificuldade de se obter o polipropileno em solução com concentração a 10 % em 1,2,4-triclorobenzeno para se obter sinais satisfatórios, torna este método inviável.

4.3. Copolímero (Etileno-*b*-Propileno)

Na Tabela 9 são mostrados alguns resultados de polimerizações catalisadas por $TiCl_4/TiO_2$ (reduzido) com benzoato de etila realizados com o intuito de se observar a melhor seqüência de adição dos monômeros.

Nos casos em que a polimerização foi iniciada em fase gasosa com propileno a produtividade foi baixa (*PE-b-PP 01*, 8 g pol/g cat) ou então não houve polimerização. Invertendo-se o monômero inicial da polimerização, mas mantendo-se as relações dos tempos de adição dos monômeros, observou-se um aumento considerável na produtividade (*PE-b-PP 03*, 30 g pol/g cat) elevando-se também o teor de propileno na cadeia polimérica (38 %).

Tabela 9 - Resultados de copolimerização usando catalisadores obtidos no mesmo ensaio^a.

Ensaio	Etileno min	Propileno min	Propileno (%)	Prod. $\frac{gpol.}{gcat.}$	Atividade $\frac{kgpol.}{molTi.h.bar}$
<i>PE-b-PP 01</i>	3*	60	31	8	18,8
<i>PE-b-PP 02</i>	2**	20	24	14	33,2
<i>PE-b-PP 03</i>	2**	58	38	30	69,8
<i>PE-b-PP 04</i>	60	120**	7 ¹	17	10,0
<i>PE-b-PP 05</i>	60	120**	10 ²	52	30,4
<i>PE-b-PP 06</i>	60	120**	19 ³	59	34,9

a) catalisador com 425 μmol de Ti^{3+}/g cat., *início da polimerização com propileno em fase gasosa, **início da polimerização com etileno em fase gasosa, ***início da polimerização com propileno em fase líquida. Condições 1) adição do propileno 90 °C, 4 bar, 2) adição do propileno 70 °C, 3) adição do propileno 50 °C, 4 bar.

Os melhores resultados de produtividade (52-59 g pol/g cat.) foram obtidos iniciando-se a copolimerização com a adição de propileno em fase líquida seguido da evaporação do solvente (n-heptano à vácuo) e adição do etileno em fase gasosa, *PE-b-PP 05* e *PE-b-PP 06*. Com este procedimento notou-se que temperatura exerce uma influência no teor de propileno na cadeia polimérica, ou seja, os melhores teores de propileno no copolímero são obtidos quando se inicia a polimerização a 50 °C, confirmando resultados obtidos em trabalhos prévios do grupo [90,91] para a polimerização de propileno. O intuito se iniciar a polimerização com temperaturas mais elevadas era a de facilitar a evaporação do solvente antes de se adicionar o

segundo monômero. De acordo com a Tabela 9, as condições utilizadas na obtenção do copolímero *PE-b-PP* 03, em que a polimerização foi iniciada com a adição de etileno, foi a que apresentou melhores resultados no teor propileno e na atividade.

Na Tabela 10, são feitas comparações das principais propriedades dos copolímeros obtidos neste trabalho, produzido em fase gasosa pelo sistema catalítico $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2(\text{red.})/\text{AlEt}_3/\text{benzoato de etila}$, com as propriedades de alguns copolímeros encontrados na literatura.

Tabela 10 - Comparação das características do copolímero obtido neste trabalho, com benzoato de etila, e às obtidas em literatura.

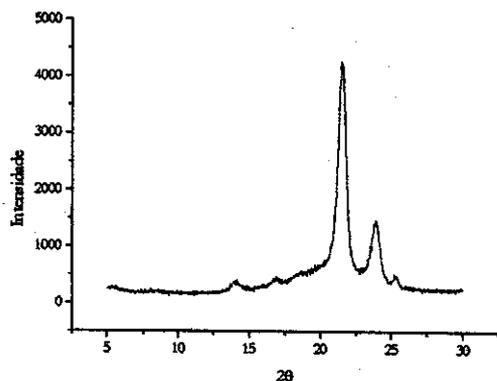
	Mw ^a kg mol ⁻¹	PDI ^b	T _f ^c (°C)	Propileno ^d (%)	Xc Raios-X ^e
<i>PE-b-PP</i> 01	4100	2,7	142 e 165	31	75
<i>PE-b-PP</i> 05	3900	2,1	139 e 160	10	60
<i>PE-b-PP</i> 06	3600	2,5	134 e 157	19	66
$\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2 - \text{TEA}$ [42]	327	10,9	-	27	3,0
$\text{VOCl}_3\text{-DEAC}$ [44]	1021	10,7	-	31	traços
$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-MAO}$ [92]	234	2,5	-	23	5,0
$\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2\text{-PCL}_3$ [47]	169	9,7	-	72	0,1
$\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ [47]	91	5,1	-	58	0,9
$(3\text{-MeCp})(\text{Me}_2\text{C})(\text{Flu})\text{ZrMe}_2$ []	Nd	2,0	-	49	nd

a) GPC, b) PDI (índice de polidispersidade) = M_w/M_n , c) DSC, d) Infravermelho e) Obtido por raios-X, TEA = Trietilalumínio, DEAC = Cloreto de dietilalumínio, MAO = Metilaluminoxano. [94, 95, 96] (38 %), d) por infravermelho, e) Xc = cristalinidade.

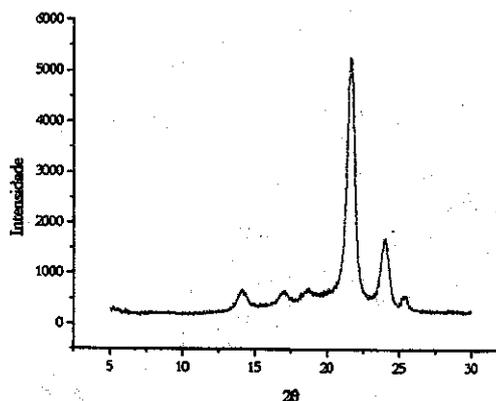
Observa-se que os valores de massa molar média obtidas neste trabalho são maiores que aquelas encontradas na literatura. Estes resultados são explicados pela baixa taxa de transferência das cadeias polimérica, devido à alta dispersão dos sítios ativos presentes na superfície do suporte (TiO_2), o que favorece também a baixa polidispersidade. A cristalinidade obtida nestes polímeros apresentou valores muito maiores aos encontrados na literatura (Tabela 10).

O teor de propileno nos copolímeros foi determinado por espectroscopia na região do infravermelho. Através da razão entre as áreas das bandas em 720 e 1374 cm^{-1} , que são características da vibração da sequência de metilenos $-(\text{CH}_2)_n-$, com $n \geq 4$ no polietileno e $-(\text{CH}_2)_n$ no polipropileno, respectivamente.

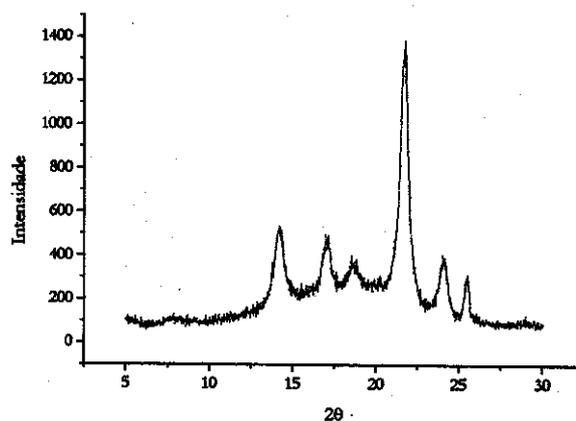
Na Figura 22 são apresentados difratogramas de raios-X dos copolímeros obtidos nos três diferentes procedimentos.



a) *PE-b-PP 05*



b) *PE-b-PP 06*



c) *PE-b-PP 03*

Figura 22 - Difratograma de raios-X de poli(etileno-*b*-propileno).

As difrações referentes ao polietileno aparecem em 2θ iguais a $21,6^\circ$ e $23,9-24,1^\circ$, a difração em $21,6$ também está presente no polipropileno. As Figura 22a e Figura 22b mostram picos de baixa intensidade em 2θ igual a 14° , 17° e $18,6^\circ$ que podem ser atribuídos às difrações de polipropileno.

As intensidades dos picos referentes às difrações do bloco de polipropileno aumenta proporcionalmente ao tempo de adição de propileno. O pico máximo é observado em Figura 22c, *PE-b-PP 03*, em que o tempo de propileno adicionado na copolimerização é 20 vezes

maior que o tempo de adição do etileno. A Figura 23 mostra uma sobreposição dos difratogramas dos copolímeros apresentados anteriormente que são comparados como os difratogramas do polietileno e polipropileno puros.

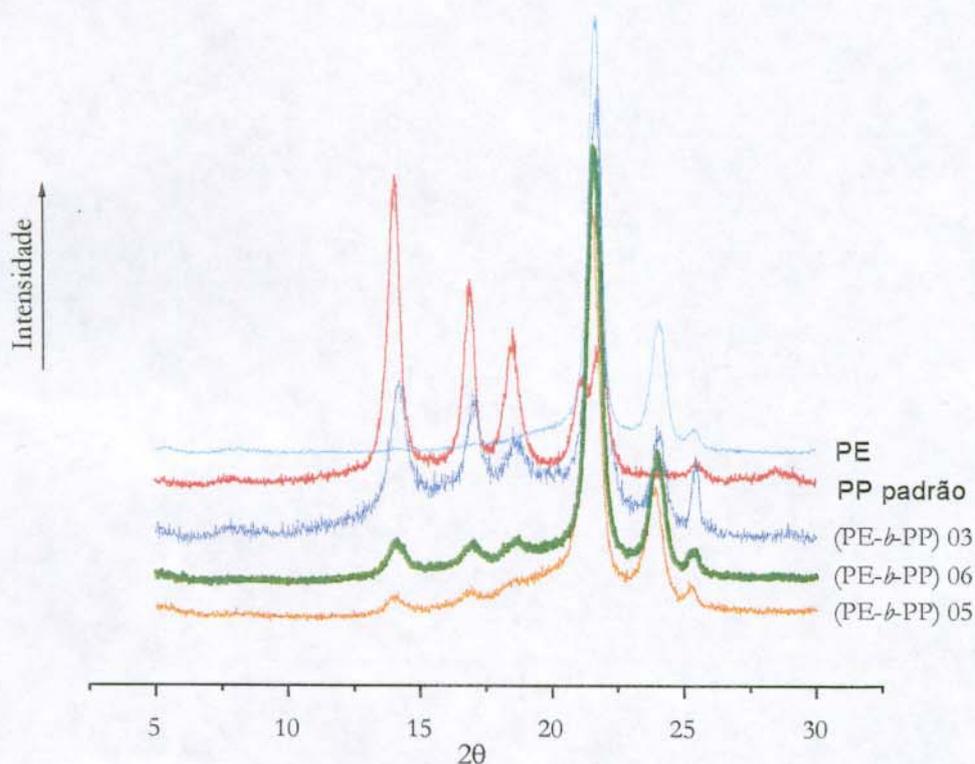


Figura 23 – Comparação dos difratogramas dos copolímeros de PE-*b*-PP.

A Figura 23 mostra ainda que o pico em 25,5° (também observado no difratograma de um polietileno produzido com o mesmo sistema catalítico) aumenta com o aumento no teor de polipropileno. Porém, este pico é proveniente do suporte (TiO₂ anatase) utilizado na preparação do catalisador, e que está presente em quantidade de 1 % a 3 % em massa nos copolímeros PE-*b*-PP 03, PE-*b*-PP 05 e PE-*b*-PP 06, respectivamente. A Figura 24, que mostra a superposição dos difratogramas de PE-*b*-PP 03 e TiO₂, em fase anatase, confirma esta hipótese.

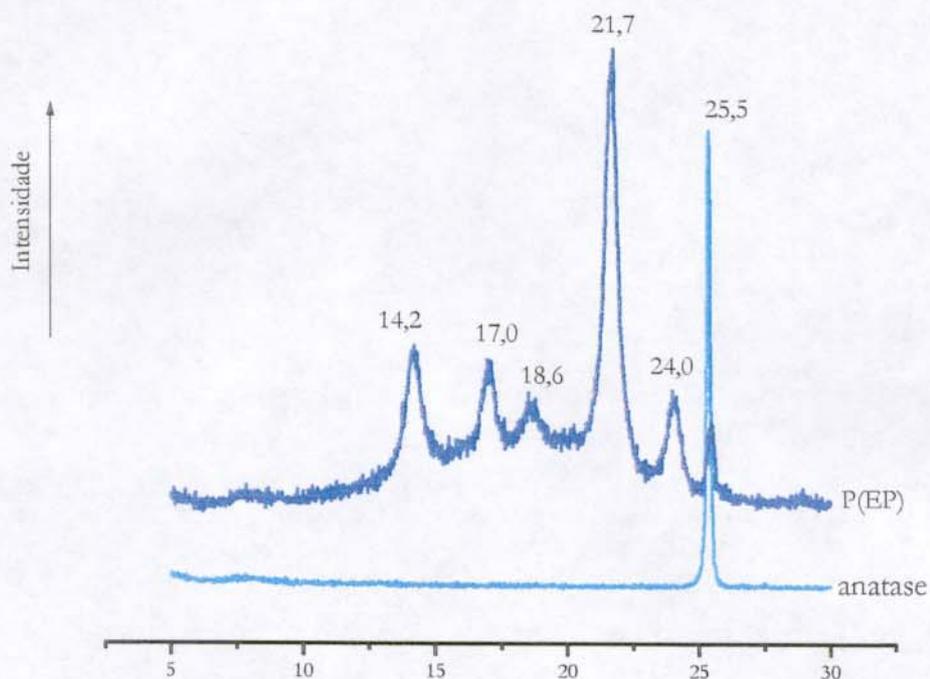


Figura 24 – Difratoograma de raios-X mostrando a superposição de PE-*b*-PP 03 e TiO₂ anatase padrão.

Os termogramas obtidos por análise de calorimetria de varredura diferencial, destes copolímeros são apresentados nas Figura 25, Figura 26 e Figura 27.

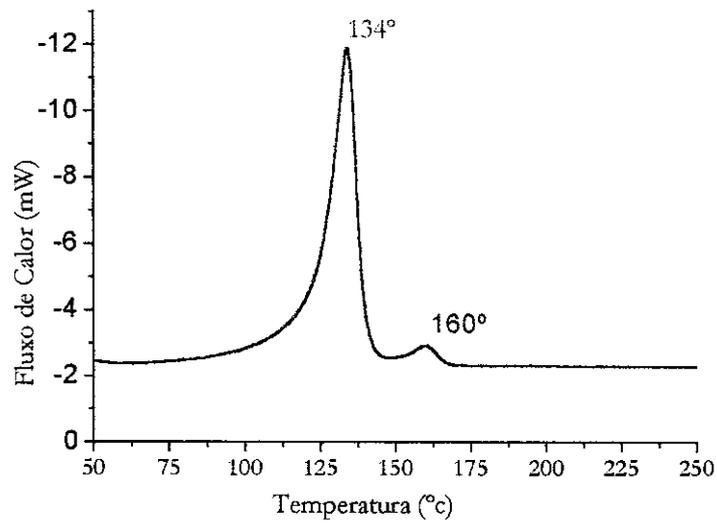


Figura 25 – DSC do copolímero *PE-b-PP* 05

Em todos os termogramas observou-se um pico endotérmico na faixa de 134-142 °C que é referente à temperatura de fusão do polietileno. O polipropileno é observado como uma deformação em torno de 160 °C no copolímero *PE-b-PP* 05, Figura 25.

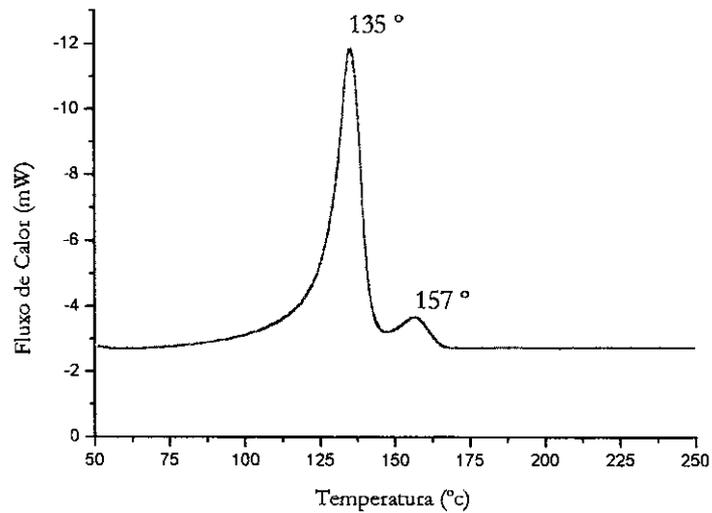


Figura 26 – DSC do copolímero *PE-b-PP* 06

À medida que o tempo de contato do propileno com o catalisador aumenta podemos observar picos endotérmicos em 157 e 161 °C referentes aos copolímeros *PE-b-PP* 06 (Figura 26) e *PE-b-PP* 03 (Figura 27), respectivamente.

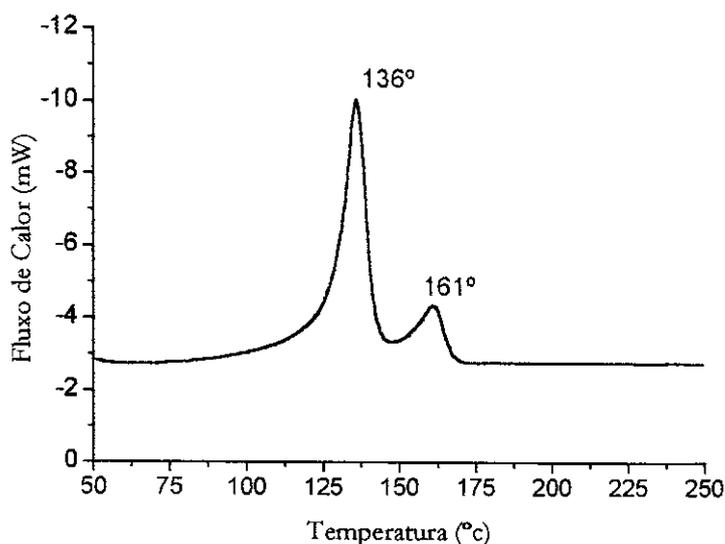


Figura 27 – DSC do copolímero *PE-b-PP* 03

A Figura 28 mostra um DSC de um polietileno, polipropileno e uma blenda preparada com a mistura dos dois polímeros (etileno:propileno na proporção de 70:30). O que se observa neste caso é uma grande diminuição nos valores de T_f dos polímeros na blenda, de 143 °C para 125 °C, para o polietileno e de 161° para 143° para o polipropileno, como discutido na literatura [46].

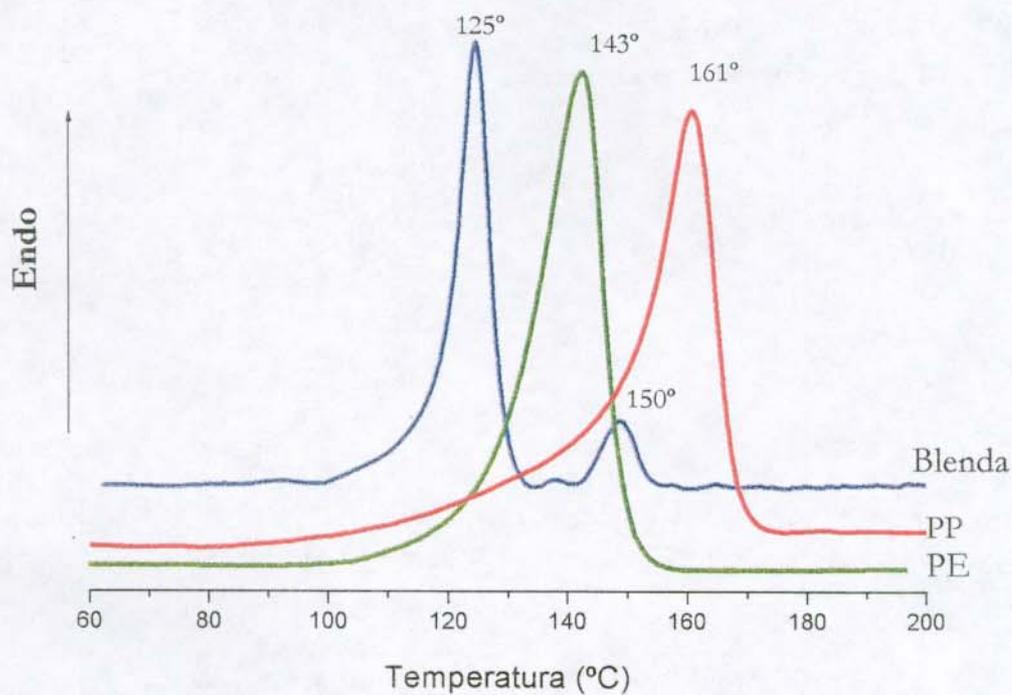


Figura 28 - DSC de Blenda PE-PP e PE e PP puros

No entanto, quando estes polímeros estão em blocos, a diminuição da T_f não é tão significativa, como podemos ver na Figura 29. O polietileno aparece com T_f de 136 °C e o polipropileno com T_f de 160 °C. Estes valores estão próximos dos observados para os homopolímeros.

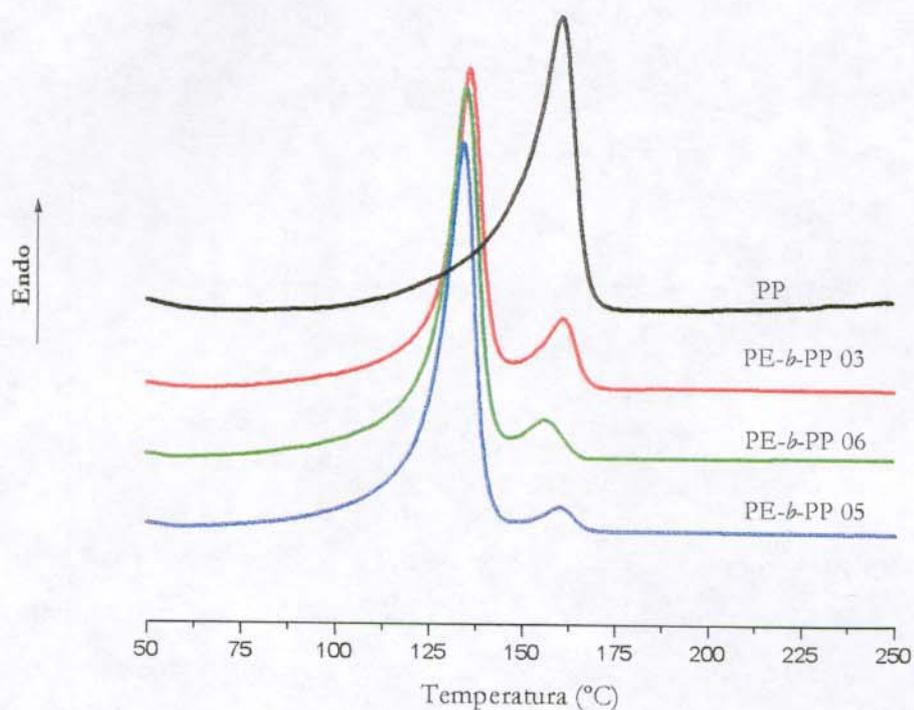


Figura 29 - DSC mostrado o crescimento do pico referente ao bloco de PP no copolímero PE-*b*-PP

Ao contrário do que foi observado na literatura em nossos copolímeros, obtido em fase gasosa, há o aparecimento de dois picos endotérmicos que se tornam-se mais pronunciados à medida que a quantidade de polipropileno é aumentada. Na Figura 29, esta tendência é observada mostrando a superposição dos termogramas de PE-*b*-PP 05, PE-*b*-PP 06 e PE-*b*-PP 03 que possuem 9, 19 e 37 % de propileno, respectivamente. A pequena variação da T_f e o aumento do pico de polipropileno com o aumento do seu teor podem ser um indicativo de que os blocos estão ligados covalentemente.

A Figura 30 mostra um termograma com aquecimento e resfriamento de uma blenda de polipropileno/polietileno preparada com teor de polipropileno de 30 %.

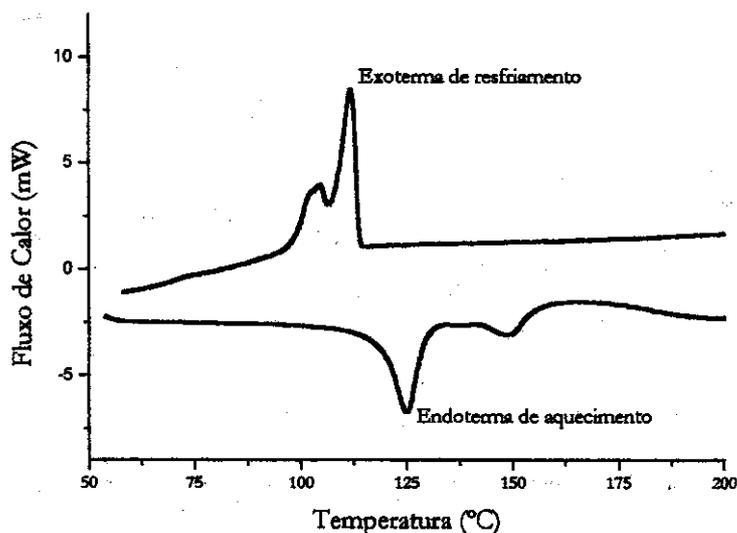


Figura 30 - DSC de aquecimento e resfriamento de uma blenda PE-PP.

Podemos notar que a endoterma de aquecimento possui dois picos em 125° e 150 °C que são referentes às temperaturas de fusão dos domínios de polietileno e polipropileno, respectivamente. Na exoterma de resfriamento observamos novamente dois picos em 115° e 105 °C, que são referentes às temperaturas de cristalização do polipropileno e polietileno, respectivamente. Levando em conta que o processo de cristalização do polietileno na presença de polipropileno poderia ser iniciado pelos cristais de polipropileno isotático, que agem como um nucleante, é esperado que na blenda realmente tenham dois picos na exoterma de resfriamento.

Na Figura 31 é apresentado um termograma de aquecimento e resfriamento de uma amostra de poli(etileno-b-propileno) 03, que possui 38 % de propileno.

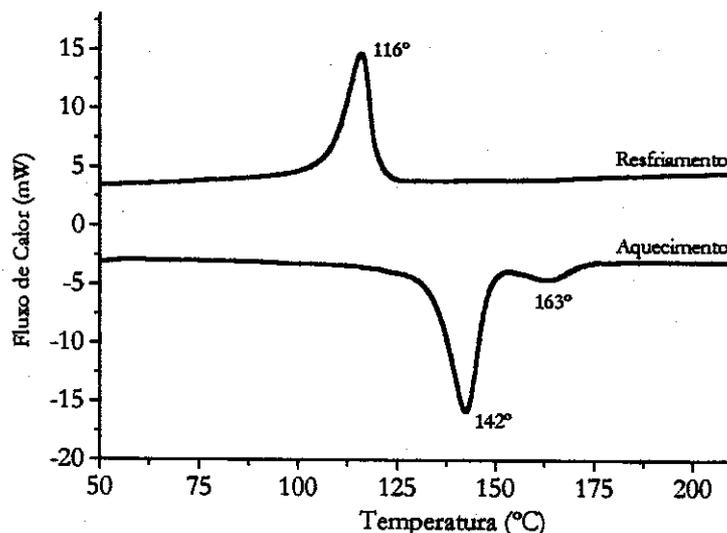


Figura 31 - DSC de aquecimento e resfriamento de PE-*b*-PP 03

Ao contrário do que foi apresentado para a blenda (Figura 30), a exoterma de resfriamento para este copolímero apresenta um único pico em 116 °C, o que comprova mais uma vez que o copolímero é formado por blocos de polietileno e polipropileno e que eles estão ligados covalentemente.

Na literatura [46] encontramos copolímero poliestireno-*b*-poli(etileno-*co*-propileno) obtido em fase líquida, com a polimerização iniciada com estireno utilizando catalisador $\text{TiCl}_4/\text{Al}(i\text{-butil})_3$, seguido da adição de propileno. Neste sistema catalítico a formação do copolímero em bloco é obtida com êxito pois a polimerização de α -olefinas é muito mais ativa do que a polimerização de estireno. As análises de DSC desse copolímero apresentam somente dois picos endotérmicos referentes ao poliestireno e polipropileno quando a concentração do propileno no copolímero é superior a 33%. Os dois picos encontrados apresentam temperaturas de fusão de 160 °C e 220 °C que correspondem aos blocos de polipropileno e poliestireno, respectivamente, estão levemente deslocados para temperaturas mais baixas do que é observado para os polímeros isolados (170 °C e 225 °C para polipropileno e poliestireno, respectivamente). Abaixo da concentração de 33% de polipropileno no copolímero observa-se somente um pico, referente à temperatura de fusão de poliestireno presente em maior concentração.

Os resultados das análises de DSC obtidas em nosso trabalho, para os copolímeros, apresentam-se em grande acordo com foi encontrado na literatura [46]

A presença de blocos em nossos copolímeros mostrados por DSC, ratifica os resultados encontrados por difratometria de raios-X.

5. Conclusões

Das bases de Lewis testadas, somente benzoato de etila se mostrou adequado na polimerização de propileno.

Benzoato de etila possui uma faixa ótima de ação, que varia de uma razão base/titânio III de 0,3 a 0,5, produz polipropileno com índices de isotaticidade que variam de 92 a 96%.

Benzoato de etila usada como doador interno de elétrons age como co-catalisador aumentando a atividade catalítica do sistema.

O sistema catalítico $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2(\text{reduzido})/\text{AlEt}_3$ produz copolímeros:

- a) Com distribuição de massa molar média (3.900 - 4.000), polidispersidade (2,1 - 2,6) e Cristalinidade (54,6 - 60,6), acima dos valores encontrados na literatura.
- b) Difractometria de raios-x e análise de DSC mostraram a existência de blocos nos copolímeros produzidos pelo sistema catalítico.
- c) A formação dos blocos pode ser atribuída à quimiosseletividade do catalisador empregado na polimerização.

6. Bibliografia

- 1 - M. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.*, **67** (1955) 541.
- 2 - M.L. Huggins, V. Desreux, H. Mark, G. Natta, *J. Polym. Sci.*, **56** (1962) 153.
- 3 - G. Natta, *J. Polym. Sci.*, **16** (1965) 143.
- 4 - G. Natta, *J. Polym. Sci.*, **34** (1959) 21.
- 5 - M. A. S. Costa, F. M. B. Coutinho, *Polym. Bull.*, **34** (1995) 555.
- 6 - R. Spiltz, C. Bobichon, M.F. Llauro-Darricades, A. Guyot, L. Duranel, *J. Mol. Catal.*, **56** (1989) 156.
- 7 - R. Ohnishi, H. Funabashi, A. Tanaka, *Makromol. Chemie-Rapid Comm.*, **12** (1991).
- 8 - L. Norisuti, P.C. Barbé, G. Baruzzi, *Makromol. Chem.*, **192** (1991) 1115.
- 9 - M. C. Sacchi, I. Tritto, C. Shan, R. Mendichi, L. Norisuti, *Macromol.*, **24** (1991) 6823.
- 10 - H. Sinn e W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, **18** (1980) 99.
- 11 - S. Pasynkiewicz, *Polyhedron*, **9** (1990) 429.
- 12 - H. Sin, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, **18** (1980) 99.
- 13 - M. R. Mason, J. M. Smith, S.G. Bolt, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.*, **115** (1993) 4971.
- 14 - S. I. Woo, Y. S. Koo e T. K. Ham, *Macromol. Rapid Comm.*, **16** (1995) 489.
- 15 - I. S. Paulino, “Polimerização de Etileno com Zirconoceno-MAO Suportado em Peneiras Moleculares”, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, **1999**.
- 16 - B. L. Small, M. Brookhart e A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.*, **120** (1998) 4049.
- 17 - G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White e D. J. Williams, *Chem. Commun.*, (1998) 849.
- 18 - I. S. Paulino, U. S. Schuchardt, Trabalho em desenvolvimento.
- 19 - C.N. Satterfield, “*Heterogeneous Catalysis in Practice*”, Mc Graw-Hill Book Company, New York, **1980**.
- 20 - P. C. Barbe, G. Cecchin, L. Noristi, *Adv. Polym. Sci.*, **81** (1986) 1.
- 21 - M. A. S. Costa, F. M. B. Coutinho, *Polym. Bull.*, **34** (1995) 555.
- 22 - R. Spiltz, C. Bobichon, M.F. Llauro-Darricades, A. Guyot, L. Duranel, *J. Mol. Catal.*, **56** (1989) 156.
- 23 - R. Ohnishi, H. Funabashi, A. Tanaka, *Makromol. Chemie-Rapid Comm.*, (1991) 12.
- 24 - L. Norisuti, P.C. Barbé, G. Baruzzi, *Makromol. Chem.*, **192** (1991) 1115.
- 25 - M.C. Sacchi, I. Tritto, C. Shan, R. Mendichi, L. Norisuti, *Macromol.*, **24** (1991) 6823.
- 26 - O. H. Ellestad, *J. Mol. Catal.*, **33** (1985) 289.

- 27 - J. P. Blitz e C.C. Maverden, "The Polymeric Materials Encyclopedia", CRC Press Inc., 1996.
- 28 - M.A. Fox, *Chentec.*, **22** (1922) 680.
- 29 - J.E. Bozik, R.F. Vogel, Y.V. Kissin, D.I. Beach, *J. Appl. Poly. Sci.*, **29** (1984) 3491.
- 30 - T. Sasaki, T. Ebara, K. Kawai, *Eur. Pat. Appl.*, EP 314 (1989) 131, *Chem. Abstr.*, **111** (1989) 135795.
- 31 - A. Wasilewski, S. Pasynkiewicz e W. Skupinski, *Przem. Chem.*, **65** (1986) 19, *Chem. Abstr.*, **104**, 225244 (1986).
- 32 - R.F. Howe e M. Gratzel, *J. Phys. Chem.*, **89** (1985) 4495.
- 33 - V.E. Henrich, *Prog. Surf. Sci.*, **14** (1983) 175.
- 34 - S. Jerico, U. Schuchardt, W. Kaminsky, I. Joekes, *J. Polym. Sci. Part A-Polym. Chem.*, **32** (1994) 929.
- 35 - U. Schuchardt, A. Espeleta, S. Jericó, I. Joekes, M.A. Nobre, "CRC Polymeric Materials", R. Solomone (ed), CRC Press, New York, 1996, p. 8136.
- 36 - Z. Sun, F. Yu, Y. Qi, *Polymer*, **32** (1991) 1059.
- 37 - Yamaguchi M, Nitta KH, Miyata H, Masuda T, *J Appl. Poly. Sci.*, **63** (1997) 467.
- 38 - W. Zhu, X.Q. Zhang, B.T. Huang, Z. L. Feng, *J. Appl. Poly. Sci.*, **58** (1995) 515.
- 39 - C. Coezewith, G. Ver Strate, S. Ju, *Macromol.*, **21** (1988) 3360.
- 40 - G. Ver Strate, *Encyc. Polym. Sci. Eng.*, **2** (1986) 522.
- 41 - J. Koivumaki, J.V. Seppälä, *Eur. Polym. J.*, **30** (1994) 1111.
- 42 - F. M. B. Coutinho, J. L. L. Xavier, *Polym. Bull.*, **39** (1997) 133.
- 43 - M Mehrabzadeh, K.H. Nia, *J. Appl. Poly. Sci.* **72** (1999) 1257.
- 44 - C. Coezewith, G. Ver Strate, S. Ju, *Macromolecules*, **21** (1988) 3360.
- 45 - J. Koivumaki, J.V. Seppälä, *Eur. Polym. J.*, **30** (1994) 1111.
- 46 - T. Chen, S. Lin, *Polymer*, **39** (1998) 5529.
- 47 - F.M.B. Coutinho, J.L. L. Xavier, *Eur. Polym. J.*, **33** (1997) 897.
- 48 - IUPAC, *Pure Appl. Chem.*, **18** (1985) 1427.
- 49 - N. M. Bikales, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd Edition (H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, Eds.), Vol. 10, John Wiley and Sons, New York, 1987, pp. 191
- 50 - Z.H. Sum, FS.. Yu, Y.C. QI, *Polymer*, **32** (1991) 1059.
- 51 - L Dorazio, R. Guarino, C. Mancarella, E. Martuscelli, G. Cecchin, *J. Appl. Polymer Sci.*, **65** (1997) 1539.

- 52 - P. Flory, *Trans. Faraday Soc.*, **51** (1955) 848.
- 53 - K.H. Nitta, T. Kawada, V.V. Prokhorov, H. Yamahiro, H. Mori, M. Terano, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74** (1999) 958.
- 54 - Y. Feng, J.N. Hay, *Polymer*, **39** (1998) 6723.
- 55 - V. Busico, P. Corradini, P. Fontana, V. Savino, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **5** (1984) 737.
- 56 - Y. Po-len, A. W. Birley, D. A. Hemsley, *Polymer*, **26** (1985) 1155.
- 57 - P. Prentice, *Polymer*, **23** (1982) 1189.
- 58 - M. Kojima, *J. Macro. Sci. Phys. B19* (1981) 523.
- 59 - Z. Mo, L. Wang, H. Zhang, P. Han, B. Huang, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **25** (1987) 1829.
- 60 - L. D'Orazio, R. Greco, C. Mancarella, E. Martuscelli, G. Ragosta, C. Silvestre, *Polym. Eng. Sci.*, **22** (1982) 536.
- 61 - V. Choudhary, H. S. Varma, I. K. Varma, *J. Thermal. Anal.*, **32** (1987) 579.
- 62 - J. P. Luongo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9** (1960) 302.
- 63 - A. Espeleta, A. Noll, U. Schuchardt, *Anais do 8º Seminário Brasileiro de Catálise*, **1995**, 350.
- 64 - H. F. Mark, J. I. Kroschwitz, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. 6, 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1986, pp. 527.
- 65 - P. E. Wei, *Analyt. Chem.*, **33** (1961) 215.
- 66 - A. Zambelli, P. Locatelli, G. Bajo, F. A. Bovey, *Macromolecules*, **8** (1975) 687.
- 67 - Y.V. Kissin, *Polymers/Properties and Application 9*, "Isospecific Polymerization of Olefins with Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts", Springer-Verlag, New York, 1986, p.228.
- 68 - H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mulhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angw. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34** (1995) 1143.
- 69 - M. C. Sacchi, I. Tritto, P. Locatelli, *Prog. Polym. Sci.*, **16** (1991) 331.
- 70 - Zambelli, A., Ammendola, P., *Prog. Polym. Sci.* **16** (1991) 203.
- 71 - Bovey, F. A., "High Resolution NMR of Macromolecules", Academic Press, New York, **1972**.
- 72 - F. Ullmann, "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Vol. 4, 5th ed. VCH Publishers, New York, **1993**, pp. 482.
- 73 - D. Hlavatá, Z. Horák, *Eur. Polym. J.*, **30** (1994) 597.
- 74 - T. G. Heggs, *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, A 21, 5th Ed., VCH Publishers, New York, **1993**, pp. 533.
- 75 - Y. Qi, L. Wang, D. Chen, B. Huang, *Polym. Commun.*, **2** (1984) 109.
- 76 - B. Ke, *J. Polym. Sci.*, **61** (1962) 47.
- 77 - E. M. Barral II, R. S. Porter, J. F. Johnson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9** (1965) 3061.

- 78 - N. C. Billingham, "Molar Mass Measurements in Polymer Science", John Wiley & Sons, New York, 1977, Cap. 1.
- 79 - H. G. Scholte, N. L. J. Meijerink, H. M. Schffeleers, A. M. G. Brands, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29** (1984) 3763.
- 80 - A. Vogel, "Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", Longman Scientific & Tecnical, 4 ed. N.Y., 1989, pp. 741.
- 81 - R.P. Müller, J. Steinle, H.P. Boehm, *Z. Naturforsch.* **45b** (1990) 864.
- 82 - A. Shiga, H. Kawamura-Kuribayashi, T. Sasaki, *J. mol. Catal. A: Chem.*, **98** (1995) 15.
- 83 - K Szczegot, I Sibelskawiercigroch , *Polimery*, **42** (1997) 610.
- 84 - M Hagihara, T Shiono, T Ikeda, K Soga, *Polym. J.*, **29** (1997) 224.
- 85 - S Aoshima, H Onishi, M Kamiya, K Shachi, E Kobayashi, *J. Polym. Sci. A-Polym. Chem.*, **32** (1994) 879.
- 86 - C.B. Yang, C.C. Hsu, *Polym. Bull.*, **30** (1993) 529. I .Kim, H.K. Choi, T.K. Han, S.I. Woo, *J Polym Sci Pol Chem* **30** (1992) 2263.
- 87 - Silverstein, R. M., "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 3rd ed., New York, Wiley, 1995.
- 88 - Paukkeri, R., Väänäen, T., Lehtinen, A., *Polymer*, **34** (1993) 2488.
- 89 - Peill NJ, Hoffmann MR, Peill NJ, Hoffmann M. R., *J. Sol. Energ.-Trans. Asme.*, **119** (1997) 229.
- 90 - S. Jericó, "Estudos de Novos Suportes para Catalisadores de Ziegler-Natta", Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas, 1992.
- 91 - A. S. Espeleta, "Tetracloroeto de Titânio Suportado em Dióxido de Titânio Quimicamente Reduzido como Catalisador de Ziegler-Natta", Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Campinas, 1996.
- 92- K. Soga e T. Shiano M. Kaminaka, *Makromol. Chem.*, **193** (194) 1745.
- 93 - J. Koivumaki, J.V. Seppälä, *Eur. Polym. J.*, **30** (1994) 1111.
- 94 - C. Coezewith, G. Ver Strate, S. Ju, *Macromolecules*, **21** (1988) 3360.
- 95 - G. Ver Strate, *Encyc. Polym. Sci. Eng.* **2** (1986) 522.
- 96 - J. Koivumaki, J.V. Seppälä, *Eur. Polym. J.*, **30** (1994) 1111.

CAPÍTULO II

*Estudos Computacionais da Influência das Bases de Lewis na
Polimerização de Propileno por $TiCl_4/TiO_2(\text{reduzido})/Al(CH_3)_3$*

1. Introdução

Do ponto de vista clássico uma molécula nada mais é do que uma coleção de partículas carregadas em constante movimento interagindo através de forças electrostáticas (que obedecem a mecânica clássica Newtoniana e a lei de Coulomb). Desta forma para calcular a energia total (E_T) clássica não relativística (equação (11)) de um sistema molecular isolado basta conhecer a sua energia cinética (T) e energia potencial (V). Assim,

$$E_T = T + V \quad (11)$$

O termo energia cinética (equação (12)) é representado pelos momentos de todos os elétrons e núcleos. Assim, o termo de energia cinética para um sistema de N_e elétrons e N_N núcleos pode ser escrito por:

$$T = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{p_i^2}{2m_e} + \sum_{I=1}^{N_N} \frac{P_I^2}{2M_I} \quad (12)$$

Sendo p_i^2 e P_I^2 os momentos do i -ésimo elétron e I -ésimo núcleo, e m_e e M_I são as massas do elétron e núcleo, respectivamente. Uma vez que a massa de um próton é aproximadamente 1800 vezes maior que a de um elétron, isto sugere que o movimento do núcleo em relação ao de um elétron seja desprezível. Esta aproximação, necessária para o estudo das propriedades eletrônicas de átomos e moléculas é conhecida como aproximação de Born-Openheimer (B-O) e permite eliminar o segundo termo do lado direito da equação (12).

O termo de energia potencial é representado pelas energias de interação núcleo-elétron, elétron-elétron e núcleo-núcleo e é escrita em unidades atômicas como mostrado na equação (13),

$$V = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_N} \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i=1}^{N_e-1} \sum_{j=i+1}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{I=1}^{N_N-1} \sum_{J=I+1}^{N_N} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (13)$$

Sendo:

Z_I e Z_J os números atômicos dos núcleos I e J,

r_{ij} as distâncias entre o i -ésimo e o j -ésimo elétrons,

R_{IJ} a distância entre o I-ésimo e o J-ésimo núcleos, e

r_{iI} a distância entre o i -ésimo elétron e o I-ésimo núcleo.

Desta forma, a energia eletrônica total obedecendo a aproximação de B-O (equação (14) para uma determinada configuração nuclear (R), torna-se:

$$E(\mathbf{R}) = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{p_i^2}{2m_e} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_N} \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i=1}^{N_e-1} \sum_{j=i+1}^{N_e} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{I=1}^{N_N-1} \sum_{J=I+1}^{N_N} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (14)$$

Em mecânica quântica a energia de um sistema estacionário pode ser obtida resolvendo-se a equação de Schrödinger independente do tempo:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (15)$$

Sendo \hat{H} designado como operador hamiltoniano, Ψ é a função de onda que descreve o sistema de interesse e E a sua energia total. Levando-se em consideração a aproximação de B-O, o operador hamiltoniano pode ser obtido a partir das equações (14), e é representado matematicamente em unidades atômicas como mostrado na equação (16),

$$\hat{H}(\mathbf{R}) = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_N} \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i=1}^{N_e-1} \sum_{J=i+1}^{N_e} \frac{1}{r_{iJ}} + \sum_{I=1}^{N_N-1} \sum_{J=I+1}^{N_N} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (16)$$

Sendo:

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \quad (17)$$

Uma vez que os núcleos estão fixos, o último termo da Equação (16) corresponde, como mencionado acima, a uma constante. Usualmente considera-se o hamiltoniano eletrônico como sendo constituído por todos os termos da equação (18), menos o termo de repulsão nuclear, ou seja;

$$\hat{H}_{el} = -\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_N} \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i=1}^{N_e-1} \sum_{J=i+1}^{N_e} \frac{1}{r_{iJ}} \quad (18)$$

Desta forma, resolver a equação de Schrödinger para um sistema eletrônico empregando-se a aproximação de B-O, consiste em resolver a Equação (15) utilizando o operador hamiltoniano (18) para uma determinada configuração nuclear.

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (19)$$

Nesta expressão, Ψ_e é uma função de onda que descreve a distribuição eletrônica em um sistema ao qual se associa à energia eletrônica E_e . Denomina-se ainda por energia total na aproximação de Born-Oppenheimer, equação (20), a soma da energia eletrônica e a energia de repulsão núcleo-núcleo;

$$E_T = E_e + V_{NN} \quad (20)$$

Infelizmente não existe uma solução exata para a equação de Schrödinger exceto para sistemas monoelétrônicos, como o átomo de hidrogênio. Por outro lado, ela pode ser resolvida numericamente ou empregando-se determinadas aproximações, que caracterizam todos os mecanismos e métodos disponíveis nesta área [97].

1.1. O método Variacional

Um dos postulados da mecânica quântica diz que para cada quantidade observável, o , há um operador correspondente, \hat{O} , tal que em média o valor esperado da observável pode ser obtido pela expressão (21) [98],

$$o = \frac{\int \Psi^* \hat{O} \Psi dt}{\int |\Psi|^2 dt} \quad (21)$$

Se o operador for o hamiltoniano, teremos o valor médio da energia como resultado.

Na equação acima Ψ é uma função de onda que descreve uma distribuição de partículas no sistema em estudo que pode ser exata ou aproximada. Substituindo-se Ψ na equação (21), por uma função de onda aproximada, $\tilde{\Psi}$, o observável (o) será uma energia aproximada (E^{\sim}). O método variacional possibilita afirmar que independente da função de onda tentativa, a sua respectiva energia aproximada nunca apresentará uma energia menor do

que a energia exata do sistema. Na melhor das hipóteses, a energia da função tentativa será igual a energia exata.

Desta forma, a principal tarefa para se encontrar a energia eletrônica de uma molécula ou átomo é encontrar uma função de onda que possa representá-los da melhor forma possível e um dos critérios mais comumente utilizados para caracterizar a qualidade das funções de onda é o teorema variacional.

1.2. O Método Hartree-Fock

Na proposta inicial de Hartree, a função de onda tentativa de um estado contendo N elétrons era simplesmente um produto de funções de ondas monoelétrônicas, ϕ_i [99].

A principal deficiência no tratamento proposto por Hartree era que ele não levava em conta a indistinguibilidade dos elétrons. A função de onda para um sistema multieletrônico era encontrado fazendo um produto das funções de onda monoelétrônicas,

$$\psi(1,2,3,\dots,N) = \phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_N(N) \quad (22)$$

Em 1930 Fock sugeriu que uma função de onda para um sistema contendo N elétrons é mais convenientemente descrita na forma de um determinante de Slater, contemplando assim, a indistinguibilidade eletrônica, assim como a propriedade de antissimetria. Desta forma, a função de onda deveria ser escrita como em (23),

$$\Psi(1,2,\dots,N_e) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_2(1) & \phi_3(1) \cdots \phi_{N_e}(1) \\ \phi_1(2) & \phi_2(2) & \phi_3(2) \cdots \phi_{N_e}(2) \\ \phi_1(3) & \phi_2(3) & \phi_3(3) \cdots \phi_{N_e}(3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1(N_e) & \phi_2(N_e) & \phi_3(N_e) \cdots \phi_{N_e}(N_e) \end{vmatrix} \quad (23)$$

Os índices entre parênteses de ϕ devem indicar as quatro coordenadas eletrônicas (3 espaciais e uma de spin) especificando um spin-orbital, enquanto o sub-índice identifica o spin-orbital. Se trocarmos duas colunas quaisquer, mudamos o sinal do determinante, fazendo com que a exigência de anti-simetria seja mantida. Se dois spin-orbitais forem idênticos, por exemplo $\phi_1 = \phi_2$ então duas linhas ficariam iguais e o determinante se anularia.

Ao utilizar-mos a função de onda da equação (23) para determinar a energia eletrônica observa-se o aparecimento de duas grandezas expressas nas equações (24) e (25),

$$J_{ab} = \iint \phi_a(1)\phi_b(2) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_a(1)\phi_b(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (24)$$

$$K_{ab} = \iint \phi_a(1)\phi_b(2) \frac{e^2}{r_{12}} \phi_a(2)\phi_b(1) d\tau_1 d\tau_2 \quad (25)$$

Sendo J_{ab} denominada integral de coulomb e K_{ab} integral de troca, que representam interações eletrostáticas coulombianas, (equação (24) e um efeito puramente quântico denominado de efeito de troca, (equação (25)). Assim, a energia eletrônica total E_0 pode ser

escrita em termos de efeito de energia cinética e atração nuclear (H_i) e das interações de coulomb e troca, equação (26),

$$E_0 = \sum_{i=1}^{N_e} H_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_e-1} (J_{ab} - K_{ab}) \quad (26)$$

A aproximação de Hartree-Fock produz resultados excelentes para alguns casos, mas falha em outros. Por exemplo, ela prevê boas geometrias moleculares para inúmeras espécies, mas não consegue descrever corretamente a dissociação homolítica de ligação química. Vários métodos foram desenvolvidos para corrigir o método de Hartree-Fock. Esta correção está associada com deficiências no cálculo das repulsões eletrônicas resultante do uso da equação (23) e é conhecida como método para a correção dos efeitos de correlação eletrônica. Alguns desses métodos são: interações de configurações (CI) [100-102], teoria de Møller-Plesset truncado na segunda ordem (MP2) [103], teoria de Møller-Plesset truncado na terceira ordem (MP3) [104,105], teoria de Møller-Plesset truncado na quarta ordem (MP4) [106] e o de quinta ordem (MP5) [107]. O método da teoria do funcional de densidade utiliza a densidade eletrônica para realizar a descrição da distribuição eletrônica e ainda permitir a inclusão da correlação eletrônica.

1.3. A Equação de Roothaan

Uma das sistemáticas mais amplamente utilizadas para resolver as equações de Hartree-Fock foi formalizada por Roothaan. A aplicação desta técnica exige que se conheça um conjunto de funções de bases χ , em termos das quais as funções orbitais ou funções monoelétrônicas Ψ_i serão expandidas:

$$\Psi_i = \sum a_{ij} \chi_j \quad (27)$$

Esta representação, conhecida originalmente por combinação linear de orbitais atômicos (LCAO – *Linear Combination of Atomic Molecular*), considerava que as funções de base poderiam ser orbitais atômicos dos elementos que compunham o ambiente molecular, que por sua vez, também poderiam ser representadas como combinações lineares de conjuntos de funções matemáticas convenientes, que permitissem uma resolução computacionalmente adequada das equações de Hartree-Fock, ou seja, os orbitais atômicos também poderiam ser representados por:

$$\chi_j = \sum b_{jk} \phi_k \quad (28)$$

Desta forma, as funções monoelétrônicas em ambiente molecular podem ser expressas diretamente em termos de combinações lineares de funções de bases, substituindo-se a eq.(28) na eq. (27) e reorganizando os termos constantes a e b em C, proporcionando:

$$\Psi_i = \sum C_{ij} \phi_j \quad (29)$$

Uma vez definidos os conjuntos de base, o processo de solução das equações de Hartree-Fock se reduz a determinar o valor dos coeficientes numéricos C_{jk} .

Empregando-se a eq. (29) nas equações de Hartree-Fock:

$$\hat{f}|\phi_i\rangle = \epsilon_i |\phi_i\rangle \quad (30)$$

em que \hat{f} é o operador de Fock,

$$\hat{f} = \hat{h}(1) + \sum_{j=1}^{N/2} [2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(2)] \quad (31)$$

\hat{J} e \hat{K} são operadores de Coulomb e troca, respectivamente, e são definidos por:

$$\hat{J}_j(1)f(1) = f(1) \int |\phi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} dv_2 \quad \text{E,} \quad \hat{K}_j(1)f(1) = \phi_j(1) \int \frac{\phi_j^*(2)f(2)}{r_{12}} dv_2$$

f é uma função arbitrária e as integrais são definidas sobre todo o espaço.

Desta forma obtém-se um sistema de equações caracterizado pela seguinte representação matemática:

$$\sum C_{\bar{y}} F_{\bar{y}j} \chi_j = \epsilon_i \sum C_{\bar{y}} \chi_j \quad (32)$$

Este sistema de equações pode ser reorganizado matricialmente e é conhecido como equação secular (33) ou, quando aplicado na resolução das equações de Hartree-Fock, de equações de Hartree-Fock-Roothaan:

$$FC = SC\epsilon \quad (33)$$

Nesta equação matricial, F corresponde à matriz de Fock, constituída pelos elementos $F_{\bar{y}j}$:

$$F_{\bar{y}j} = \langle \varphi_{\bar{y}} | \hat{f} | \varphi_j \rangle \quad (34)$$

S é a matriz de recobrimento entre as funções de base:

$$S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle \quad (35)$$

e ϵ corresponde a uma matriz diagonal e caracteriza as energias dos orbitais moleculares:

$$\epsilon = \begin{bmatrix} \epsilon_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & 0 & 0 \\ 0 & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \epsilon_n \end{bmatrix} \quad (36)$$

Nesta ponto, o problema da descrição do sistema em estudo se reduz ao problema de resolver as equações de Hartree-Fock-Roothaan, que permitirão determinar os coeficientes C_{ik} . O processo de resolução da equação (36) é iterativo (método do campo auto-consistente, SCF – *Self-consistent field method*), uma vez que os elementos da matriz de Fock dependem dos coeficientes C_{ik} (F depende de \hat{f} por (34), que por sua vez depende das autofunções Ψ_i , que são expressas em termos de C_{ik} através de (29)).

1.4. Teoria do Funcional de Densidade (TFD).

Prever propriedades moleculares quantitativamente ou até mesmo tendências qualitativas dessas propriedades para explicar a natureza das ligações químicas está entre os principais objetivos da química quântica. Considerando estes interesses a teoria do funcional de densidade surgiu como uma boa alternativa aos já tradicionais métodos *ab initio* baseados na teoria de Hartree-Fock-Roothaan (HFR). A principal vantagem dos métodos baseados na teoria do funcional de densidade sobre o HFR está no custo computacional que ele requer. Em um sistema em estudo com N funções de bases, a utilização do TFD faz com que o esforço

computacional (em comparação ao método HFR utilizando técnicas de interação de configuração) seja reduzido de N^4 a N^5 para N^3 .

O ponto de partida para a teoria do funcional de densidade é de que a energia de um sistema eletrônico possa ser expresso em termos da sua densidade eletrônica, ou seja, $E = E[\rho]$ [108-112].

De forma cronológica cálculos quantitativos de mecânica quântica em sistemas moleculares tem sido tradicionalmente realizados através do método de Hartree-Fock, com os primeiros cálculos em nível *ab initio* a partir de 1950, enquanto que, cálculos com teoria do funcional de densidade não foram iniciados antes de 1960.

Em 1964, Hohenberg e Kohn, em seus trabalhos sobre gás de elétrons não-homogêneos, propuseram que a energia molecular no estado fundamental, e todas as propriedades eletrônicas moleculares pudessem ser determinadas unicamente pela densidade de probabilidade eletrônica $\rho(x, y, z)$. A energia no estado fundamental é um funcional de ρ e é escrita como $E_0 = E_0[\rho]$ [113,114,115].

O teorema de Hohenberg-Kohn não diz como é possível encontrar E_0 a partir de ρ ou como encontrar ρ sem encontrar Ψ . Este problema foi equacionado por Kohn e Sham nos anos de 1965 e 1966. Eles propuseram que no estado fundamental a energia puramente eletrônica E_0 de uma molécula com muitos elétrons no estado fundamental e com densidade de probabilidade eletrônica ρ , é dada pela equação (37) [113],

$$E_0 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \Psi_i(1) | \nabla_1^2 | \Psi_i(1) \rangle - \sum_{\alpha} \int \frac{Z_{\alpha} \rho(1)}{r_{1\alpha}} dv_1 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(1)\rho(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 + E_x[\rho] \quad (37)$$

sendo $\Psi_i = (1,2,\dots,n)$ os orbitais de Kohn-Sham; $E_x[\rho]$ corresponde à energia de troca e correlação e é um funcional de ρ . A notação Ψ_i e $\rho(1)$ indicam que Ψ_i e ρ são tomadas como funções das coordenadas espaciais do elétron 1; a integral de energia cinética na equação

(37) (primeiro termo a direita da igualdade) é sobre as coordenadas do elétron 1. Kohn e Sham também mostraram que no estado fundamental ρ pode ser encontrado a partir das Ψ_i 's por

$$\rho = \sum_{i=1}^n |\Psi_i|^2 \quad (38)$$

Os orbitais de Kohn-Sham são encontrados resolvendo a equação monoelétrica de Kohn-Sham,

$$\hat{F}_{KS}(1)\Psi_i(1) = \epsilon_{iKS} \Psi_i(1) \quad (39)$$

Sendo o operador \hat{F}_{KS} de Kohn-Sham:

$$F_{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \sum_{j=1}^n \hat{J}_j(1) + V_{xc}(1) \quad (40)$$

Nesta equação, $\hat{J}_j(1)$ é o operador de Coulomb, que pode ser obtido substituindo ϕ por ψ_j ,

$$\hat{J}_j(1)f(1) = f(1) \int |\Psi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\mathbf{v}_2 \quad (41)$$

e V_{xc} é o potencial de troca e correlação que é encontrado em termos de E_{xc} :

$$V_{xc} = \frac{\delta E_x}{\delta \rho} \quad (42)$$

Se E_x é conhecido, o funcional pode ser prontamente derivado em relação a ρ , levando V_x ser conhecido. O operador de Kohn-Sham \hat{F}_{KS} é semelhante ao operador de Hartree-Fock exceto que os operadores relacionados ao efeito de troca são substituídos por V_x .

Para um sistema de camada fechada no estado fundamental, os elétrons estão emparelhados em orbitais de Kohn-Sham, com dois elétrons possuindo spins opostos no mesmo espaço orbital.

A substituição da Equação 40 em 39 e usando 38 e 41, nos dá:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(2)}{r_{12}} + V_x(1) \right) \Psi_i(1) = \epsilon_{i,KS} \Psi_i(1) \quad (43)$$

Os orbitais de Kohn-Sham não tem um outro significado físico a não ser para permitir encontrar o valor exato da densidade eletrônica ρ a partir da Equação (38). O único problema em se utilizar a equação de Kohn-Sham para encontrar ρ e E_0 é o de não se conhecer qual o correto funcional E_x para uma molécula.

Vários funcionais E_x aproximados tem sido desenvolvidos e usados para investigar propriedades de moléculas. Na prática estas aproximações do funcional de troca e correlação eletrônica é que caracterizam as diferentes formas de calcular propriedades de átomos e moléculas através da teoria do funcional de densidade.

1.4.1. Aproximação de Densidade Local (LDA, *local density approximation*)

O gás de elétrons homogêneo, hipoteticamente neutro, é o principal instrumento que alimenta expressões usuais aproximadas para a energia de troca e correlação eletrônica. Se ρ varia muito lentamente com a posição, então a energia de troca e correlação E_{xc} total é obtida integrando-se ρ sobre todo espaço,

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(x, y, z) \varepsilon_{xc}(\rho) dx dy dz \quad (44)$$

onde, $\varepsilon_{xc}(\rho)$ é a energia de troca e correlação para cada elétron no gás homogêneo de elétrons com densidade eletrônica ρ . O gás homogêneo de elétrons consiste de um sistema com volume infinito e com número infinito de elétrons movendo-se através do espaço o qual possui cargas positivas uniformemente distribuídas. O número de elétrons por unidade de área tem um valor diferente de zero.

A aproximação de densidade local é aplicada para corrigir as distorções de densidades encontradas em moléculas. Visto que em sistemas moleculares a carga eletrônica não é uniformemente distribuída, mas sim localizada sobre os núcleos, a densidade varia rapidamente no sistema. Os cálculos de propriedades moleculares usando LDA não apresentam bons valores em relação ao experimental. Tentativas de melhorar a aproximação não local tem sido realizadas introduzindo-se as chamadas correções não-locais [112].

1.5. Aplicação da Teoria do Funcional de Densidade em Reatividade Química

Ao contrário da função de onda, a densidade eletrônica é muito mais fácil de ser relacionada às propriedades simples e observáveis de um sistema multieletrônico. A partir da TFD é possível obter-se parâmetros relacionados à estrutura e reatividade de moléculas. São

propriedades derivadas do potencial químico, μ , que mede a tendência dos elétrons escaparem de um sistema em equilíbrio, os conceitos de ácidos e bases “duros” e “moles” (*Hardness and Softness Acid Bases*- HSAB). O princípio de HSAB é definido naturalmente dentro do formalismo da teoria do funcional de densidade [116].

1.5.1. Orbitais Moleculares de Fronteira (HOMO e LUMO).

As energias do HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) são muito estudadas em química orgânica [117,118,119,120] e são utilizadas como descritores em química quântica [121]. Os orbitais HOMO e LUMO têm papel muito importante para compreensão da reatividade química, formação de estados de transição [121] e na determinação dos *gaps* de bandas eletrônicas em sólidos, isto é, a diferença entre as energias de HOMO e LUMO em sólidos. Eles também são indicadores da transferência de cargas em complexos.

A energia do HOMO dentro da aproximação Hartree-Fock está diretamente ligada ao potencial de ionização e caracterizam a susceptibilidade de uma molécula em sofrer um ataque por um eletrófilo. A energia do LUMO está relacionada com a afinidade eletrônica de uma molécula e a susceptibilidade desta para um ataque de um nucleófilo. Ambas as energias, do HOMO e LUMO, são de suma importância nas reações radicalares.

1.5.2. Conceitos de Ácidos e Bases “Duros” e “Moles”

O conceito de ácidos e bases “duros” e “moles” também estão relacionados com as energias do HOMO/LUMO. Nucleófilos duros têm baixos valores de HOMO e nucleófilos moles tem alto valor de HOMO. De forma análoga, os eletrófilos duros têm altos valores de energia de LUMO e eletrófilos moles têm baixos valores de energias de LUMO [122,123]. Este conceito foi introduzido em química orgânica por Pearson em 1967 [124]. Várias alterações foram feitas nesta teoria até sua formalização por Parr *et al.* [125] através da aplicação da teoria do funcional de densidade. Este trabalho foi denominado de princípio de “dureza” ou “moleza” máxima e diz que para qualquer sistema químico o potencial químico, μ , e a dureza absoluta, η , são obtidos a partir das primeira e segunda derivadas de energia eletrônica em função do número de elétrons N .

As definições exatas destas quantidades são:

$$\mu = \left(\frac{\delta E}{\delta N} \right)_V \quad (45)$$

e,

$$\eta = \left(\frac{\delta^2 E}{\delta N^2} \right)_V \quad (46)$$

Sendo N o número de elétrons e V o potencial devido ao núcleo. As aproximações de diferenças finitas para as equações (45) e (46) são:

$$\mu = -\frac{(I + A)}{2} \quad (47)$$

e,

$$\eta = \frac{(I - A)}{2} \quad (48)$$

Sendo I e A potencial de ionização e a afinidade eletrônica, respectivamente. O valor negativo do potencial químico, $-\mu$, é definido como sendo a eletronegatividade de Mulliken, χ , e pode ser escrito como:

$$\chi = \frac{(I + A)}{2} = -\mu \quad (49)$$

As equações apresentadas acima são independentes de qualquer modelo molecular. Quando a teoria do orbital molecular é aplicada ao valor de qualquer sistema, χ , é chamado de eletronegatividade absoluta e é sempre constante para um sistema em equilíbrio. A “dureza” η , não precisa estar em equilíbrio e pode ter um valor local, mas $\frac{I-A}{2}$ é a média ou valor global. A “moleza”, σ , é simplesmente o inverso da “dureza”, $\sigma = \frac{1}{\eta}$ [126].

1.5.3. Afinidade Eletrônica, Potencial de Ionização e Eletronegatividade

Se dois sistemas, B e C, estão se aproximando, o deslocamento de elétrons ocorre daquele que possui menor valor de χ para o de maior χ até que os potenciais químicos, μ , de ambos os sistemas tornem-se iguais [126].

De acordo com o teorema de *Koopmans*, o potencial de ionização (I) e a afinidade eletrônica (A) podem ser representados em termos das energias dos orbitais de fronteira dentro da aproximação de Hartree-Fock, equações (50) e (51),

$$-\mathcal{E}_{\text{HOMO}} = I \quad (50)$$

e,

$$-\mathcal{E}_{\text{LUMO}} = A \quad (51)$$

Sendo $-\mathcal{E}_{\text{HOMO}}$ é a energia do HOMO e $-\mathcal{E}_{\text{LUMO}}$ a energia do LUMO [126]

A densidade eletrônica dos átomos nos orbitais de fronteira fornece uma maneira de caracterizar detalhadamente as interações entre um doador e acceptor de elétrons. De acordo com a teoria do orbital de fronteira a maioria das reações químicas ocorrem na posição e na orientação em que a aproximação entre HOMO e LUMO é máximo. No caso de moléculas

doadoras o HOMO é o responsável pela transferência dos elétrons e no caso de substâncias receptoras é a densidade do LUMO o mais importante.

No entanto, a densidade dos orbitais de fronteira é muito usada para descrever a reatividade de diferentes átomos na mesma molécula. Para comparar a reatividade de um átomo em diferentes moléculas, a densidade eletrônica nos orbitais de fronteira tem de ser substituída pelas energias dos orbitais moleculares correspondentes. Por exemplo, a densidade eletrônica do HOMO em um átomo é uma medida da reatividade daquele átomo na molécula, enquanto que o nível de energia do HOMO da molécula reflete na reatividade da molécula, assim é esperada uma maior reatividade como nucleófilo para moléculas com menores potenciais de ionização ($-\epsilon_{\text{HOMO}}$). As energias do HOMO e LUMO têm sido usadas para estudar propriedades em vários tipos de moléculas.

Vaschetto *et al.* [127] calcularam as energias de excitações de anilinas substituídas por grupos retiradores e doadores de elétrons, usando dois métodos diferentes e em dois níveis diferentes de teorias, Hartree-Fock e funcional de densidade. O primeiro método, baseado no teorema de Koopmans, utiliza as diferenças diretas entre energias de HOMO's e LUMO's e o segundo utiliza as diferenças entre as energias dos cátions e ânions das espécies correspondentes. Vaschetto *et al.* [127] constataram que o segundo método tem um custo computacional pelo menos três vezes maior que o método utilizando a diferença direta HOMO-LUMO. A partir da comparação entre as duas teorias eles observaram que a utilização da teoria do funcional de densidade, com o funcional híbrido B3LYP, apesar de superestimar os resultados das diferenças de HOMO-LUMO em aproximadamente 10 %, apresenta melhores resultados que a teoria de Hartree-Fock [127]. Energias de *gap* HOMO-LUMO foram utilizadas para estudar a retrodoação de dímeros heterocíclicos substituídos [128] e a influência de ligantes sigma-doadores e pi-aceptores de elétrons nos estados eletrônicos de complexos de ferro, $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{dppe})]^+$ [129]. As reatividades de clusters de Ni contendo 3, 5 e 7 átomos foram analisadas através do potencial de ionização e de afinidade eletrônica calculados pelas diferenças de energias mínimas dos ânions e cátions dos clusters, utilizando as energias dos orbitais de fronteira, HOMO e LUMO [130]. Raman *et al.* [131] usaram a diferença HOMO-LUMO para prever a reatividade de ciclopentadienilas substituídas frente a acroleína.

1.6. Cálculos Computacionais

Cálculos computacionais tem sido empregados para estudar mecanismo de inserção de α -olefinas em centros metálicos [132]. Novaro *et al.* [133] foram os primeiros a fazerem estudos computacionais do mecanismo proposto por Cossee [134], apresentado na Figura 32.

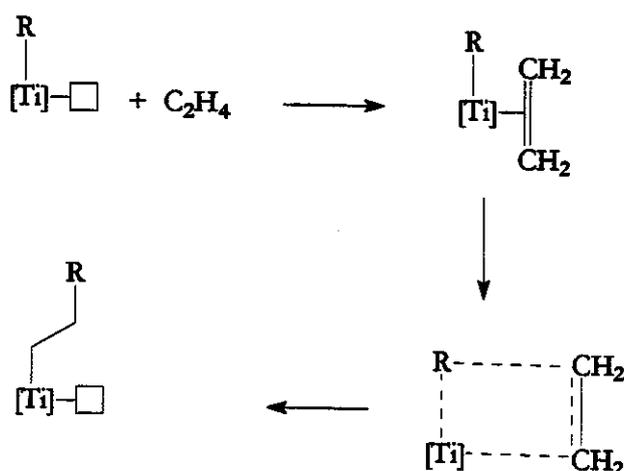


Figura 32 – Mecanismo de proposto por Cossee *et al.* estudado por Novaro

Sakai [135], em nível Hartree-Fock de teoria e usando funções de bases 3-21G, mostrou que a presença do co-catalisador (AlH_2Cl) no sistema catalítico à base de titânio reduz a energia de ativação na inserção de etileno em 20 kcal mol^{-1} .

Kawamura *et al.* [136] usaram métodos computacionais *ab initio* em nível Hartree-Fock com todos os elétrons* para estudar um ciclo completo de inserção de propileno no sítio ativo do catalisador de Ziegler-Natta. As energias de ligação para a formação de um complexo π , entre uma molécula de propileno e um centro metálico de titânio ($CH_3TiCl_2^+$) em um sistema homogêneo, foi calculado como sendo de $-52,6 \text{ kcal mol}^{-1}$, com a energia do estado de transição de $-35,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ e uma energia de ativação de $16,8 \text{ kcal mol}^{-1}$. Este valor está de acordo com a energia de ativação experimental ($11,6 \text{ kcal mol}^{-1}$) encontrada na literatura para

este tipo de polimerização [137]. Outros métodos teóricos também foram empregados para estudar os sítios ativos de TiCl_4 e TiCl_3 heterogeneizados na superfície de MgCl_2 ou SiO_2 na presença ou ausência de um doador interno de elétrons [138]. O método Hückel estendido foi usado para estudar as interações entre 2,2,6,6-tetrametilpiperidina e TiCl_4 em uma superfície de MgCl_2 [139]. As interações entre álcoois, cetonas, ésteres e o sítio ativo de um complexo $\text{Mg}_2\text{Cl}_8\text{TiCl}_4$ por meio de cálculos em nível Hartree-Fock com conjuntos de bases 3-21G [140] também foram estudadas. As inserções de etileno e propileno em $\text{R-Ti}(\text{Cl}_2\text{AlH}_2)^{2+}$ ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_3H_7) foram examinadas através de métodos *ab initio* de campo autoconsistente (SCF) e teoria de perturbação de muitos corpos [141]. A Teoria do Funcional de Densidade (TFD) foi utilizada para estudar a inserção de propileno em TiCl_4 em uma superfície de MgCl_2 [142-144].

O alto custo computacional tem se mostrado o principal obstáculo para estudar, em nível *ab initio*, grandes sistemas reacionais. Uma maneira utilizada para se reduzir os esforços computacionais é a substituição dos elétrons internos dos átomos por um pseudopotencial. Esta metodologia evita que um grande número de funções de base sejam utilizadas para representar esta região mais interna dos átomos.

Nesta tese nós procuramos estudar a inserção de propileno no sítio ativo de titânio, com número de oxidação igual a 4, do sistema catalítico $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2$ (reduzido) na presença de benzoato de metila, através de cálculos computacionais em nível Hartree-Fock seguindo o mecanismo proposto por Cossee para a polimerização de olefinas. O funcional B3LYP foi utilizado para adicionar correlação eletrônica ao sistema otimizado em nível Hartree-Fock de teoria.

* - Os conjuntos de base utilizadas foram: MIDI4 desenvolvida por Huzinaga para o titânio, 3-21G para os átomos de carbono, cloro e hidrogênio.

2. Objetivos

- Simular a inserção de propileno em TiCl_3 ligado à superfície de anatase reduzida utilizando cálculos *ab initio* em nível Hartree-Fock e teoria do funcional de densidade;
- Estudar o mecanismo desta polimerização, utilizando bases universais e pseudo potencial na teoria do funcional de densidade;
- Calcular a energia de dissociação do alquil de sistemas catalisados por titânio, em fase gasosa;
- Conhecer a face em que a olefina será inserida no sítio ativo;

3. Metodologia.

As geometrias e energias dos reagentes e produtos foram calculadas usando dois níveis de teoria: Hartree-Fock e Teoria do Funcional de Densidade. Todas as estruturas foram completamente otimizadas em nível Hartree-Fock (HF) com o conjunto de base 3-21G. Foram incluídos efeitos de correlação eletrônica nos cálculos usando o funcional B3LYP com conjunto de base 3-21G. Os cálculos usando o funcional B3LYP foram realizados em geometrias otimizadas anteriormente em nível HF. As cargas atômicas foram obtidas usando análise populacional de Mulliken em ambos os níveis de teoria HF e TFD. Propriedades de orbitais de fronteira também foram obtidos nesses dois níveis de teoria. Os cálculos foram realizados usando os programas computacionais GAUSSIAN 98 [145] e GAMESS 98 [146].

3.7. B3LYP

O funcional de densidade utilizado foi o de troca de Becke B3 [147] e combinado com o funcional de correlação de Lee, Yang e Parr LYP [148],

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0)E_X^{LSDA} + a_0E_X^{HF} + a_X\Delta E^{B88} + a_C E_C^{LYP} + (1 - a_C)E_C^{VWN} \quad (52)$$

- as constantes a_0 , a_X e a_C ($a_0 = 0,20$, $a_X = 0,72$, e $a_C = 0,81$) são baseadas em ajustes de calor de formação para uma série de moléculas [149,150].
- E_X^{HF} é a energia de troca obtida pelo Hartree-Fock,
- E_X^{LSDA} denota o funcional de troca local de Slater [151] da aproximação de densidade de spin local (LSDA), e pode ser expresso por:

$$E_X^{Slater} = -\frac{9}{8}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \alpha \int \rho^{4/3} dr \quad (53)$$

- ΔE^{B88} é o funcional de troca de Becke,

O funcional de troca E_x^{Becke} desenvolvido por Becke [152,153,154] é:

$$E_x^{\text{Becke}}[\rho] = -\frac{2}{3} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} dr - \int \rho^{4/3} \frac{b \cdot x^2}{1 + 6b \cdot x \cdot \sinh^{-1} x} dr \quad (54)$$

sendo; $x = \rho^{-4/3} |\nabla \rho|$, com $b=0,0042$ para ajustar energias dos átomos de gases inertes.

- E_c^{LYP} é a funcional de correlação desenvolvido por Lee, Yang e Parr, que inclui os termos de correção locais e não locais.

$$E_c^{\text{LYP}} = C \cdot E_c^{\text{LYP}} + (1 - C) \cdot E_c^{\text{VWN}} \quad (55)$$

- E_c^{VWN} é a energia de correlação calculada usando o funcional de Vosko, Wilk e Nuassair [155],

3.8. Pseudopotencial

Na determinação das energias de dissociação foram utilizados o funcional B3LYP com pseudopotencial [156] LAN2DZ [157,158], implementados no programa computacional GAUSSIAN 98, para representar os elétrons das camadas internas dos átomos de titânio e CEP-4G [159,160] para representar os elétrons das camadas internas de carbono, alumínio, oxigênio e cloro.

Para os átomos de hidrogênio, alumínio, oxigênio e o carbono foram utilizados o conjuntos de base 3-21G e LANL2DZ para os átomos de titânio e cloro.

Os arquivos de entrada foram construídos com auxílio dos programas gráficos MOLDEEN e SPARTAN [145].

4. Resultados e Discussão

Uma cela unitária da anatase que é constituída por $\text{Ti}_{11}\text{O}_{23}$, foi utilizada como ponto de partida para a construção do modelo que pudesse representar o sistema catalítico de interesse. A Figura 33 mostra a representação da superfície de anatase composta por 4 células unitárias.

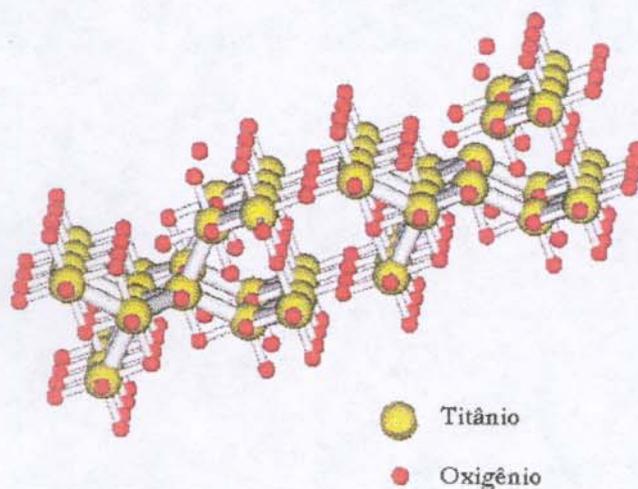


Figura 33 - Representação de 4 células unitárias de TiO_2 (anatase).

O alto custo computacional inviabiliza a utilização da cela unitária completa para representar o modelo do suporte, então para os cálculos que se seguem foi utilizado uma unidade TiO_2 de anatase, como representado na Figura 34.

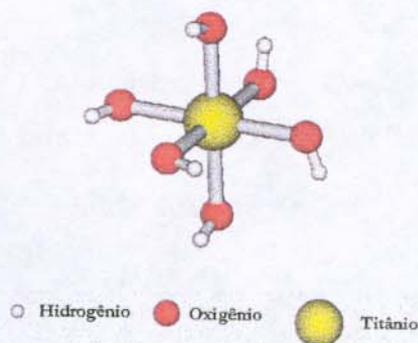


Figura 34 - Unidade de TiO_2 .

4.9. Cálculos de Energias Eletrônicas e dos Orbitais de Fronteiras

Tal como ocorre no laboratório, o butil lítio foi utilizado para reduzir quimicamente os átomos de titânio presentes na superfície do dióxido de titânio anatase. Esta reação foi utilizada como ponto de partida para os estudos computacionais, e esta representada esquematicamente na Figura 35.

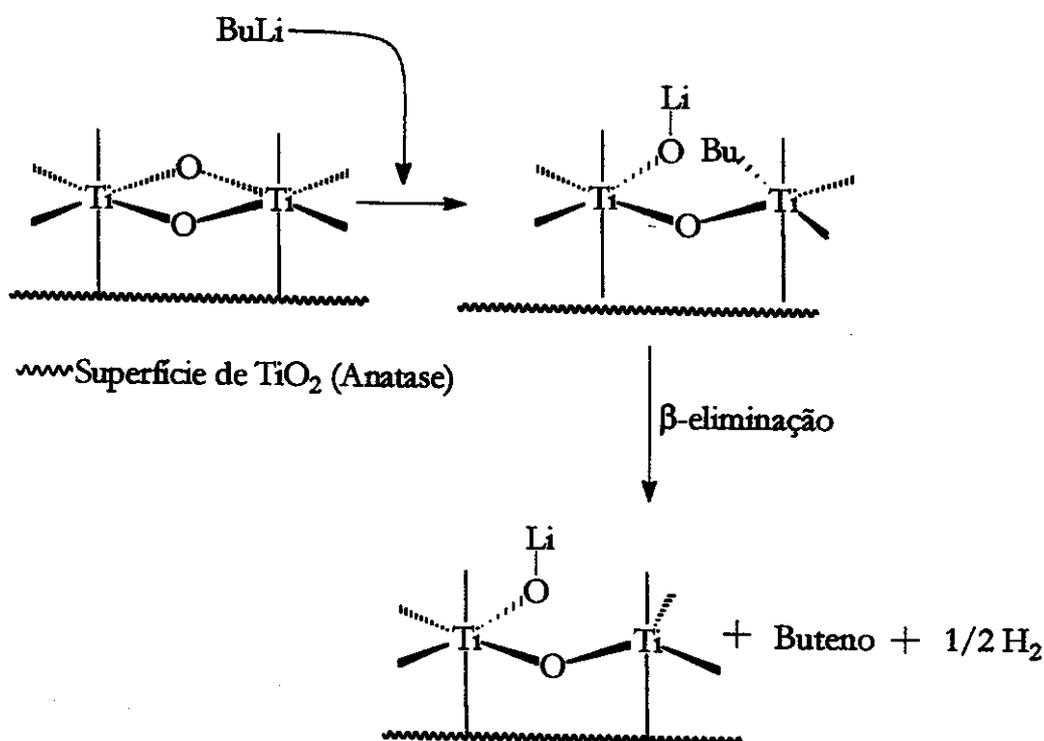


Figura 35 – Redução química da superfície da anatase por n-butil lítio

A adição de butil lítio reduz Ti(IV) para Ti(III) e isto produz o aparecimento de defeitos nas superfícies dos cristais onde TiCl_4 será impregnado. Nesta reação, o TiCl_4 será inserido na falha da superfície TiO_2 , provocada pela ação do agente redutor butil lítio, eliminando cloreto de lítio.

A simulação destes passos iniciais foi realizada considerando-se que a superfície de TiO_2 (anatase) reduzida pudesse ser descrita de forma aproximada como mostra a Figura 36,

Estrutura 1. Átomos de hidrogênio foram empregados para saturar os elétrons de valência de Ti preservando a geometria octaédrica, tal como é observada para a anatase. Embora os átomos de hidrogênio não sejam a melhor espécie para representar o efeito do vizinho sobre o átomo de titânio, eles fornecem um dispositivo necessário para reduzir os custos computacionais.

A reação de Ti do complexo 1 (obtido na etapa anterior) com TiCl_4 é mostrada na Figura 36.

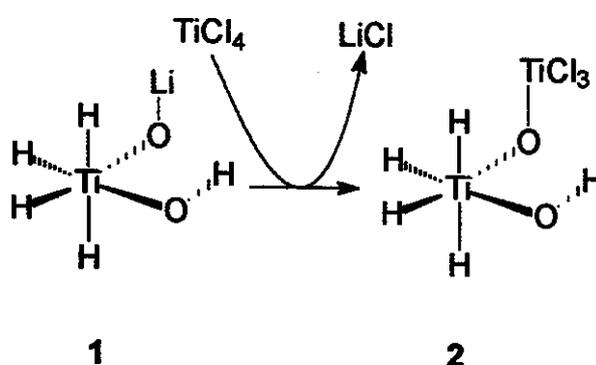


Figura 36 - Representação esquemática da reação de anatase com tetracloreto de titânio

A diferença de energias Hartree-Fock calculada (produtos menos reagentes) para esta etapa foi $-51,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ e sugere uma liberação razoável de energia para esta reação. A análise desta reação pela TFD forneceu uma diferença de energia muito menor, $-24,8 \text{ kcal mol}^{-1}$. Apesar da diferença significativa nestes resultados encontrados em ambos os métodos, o produto 2, é consideravelmente mais estável que os reagentes.

A etapa seguinte na simulação da preparação do catalisador foi a inserção do co-catalisador, trimetilalumínio, que possibilita a formação do sítio ativo (Figura 37).

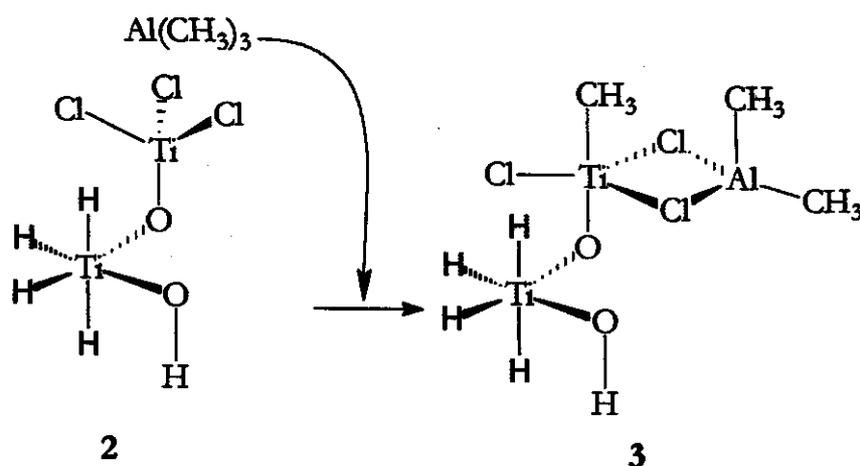


Figura 37 - Inserção de trimetil alumínio em TiCl_3 heterogeneizado

A energia de formação da Estrutura 3 é menor que a energia dos reagentes. O complexo de TiCl_3 é formado com $33,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ mais estável do que a soma das energias dos reagentes, Estrutura 2, em nível Hartree-Fock e $20,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ usando o funcional B3LYP. A estrutura proposta em 3 para o sítio ativo de titânio segue o mecanismo sugerido por Cossee. No qual o co-catalisador participa da formação do sítio ativo e, é caracterizado pela troca de um grupo alquila do co-catalisador heterogeneizado por um átomo de cloro do TiCl_4 (Figura 37). O átomo de alumínio nesta estrutura tem geometria tetraédrica enquanto o titânio no sítio ativo é convertido a uma bipirâmide trigonal. Alguns aspectos eletrônicos interessantes também podem ser observados no catalisador. A carga atômica do Ti no sítio ativo apresenta uma mudança significativa, independente do tipo de cálculo usado, Hartree-Fock ou B3LYP. A carga atômica mudou de 1,510 em 2 para 1,660 em 3 em nível de SCF. Através de TFD a mudança foi de 1,090 para 1,190. A redução na densidade eletrônica do Ti sugere que o sítio ativo torna-se mais eletrofílico, favorecendo a coordenação com uma olefina para formar um complexo π .

A preparação do catalisador é finalizada com a coordenação da base de Lewis. A representação esquemática para esta reação é mostrada na Figura 38.

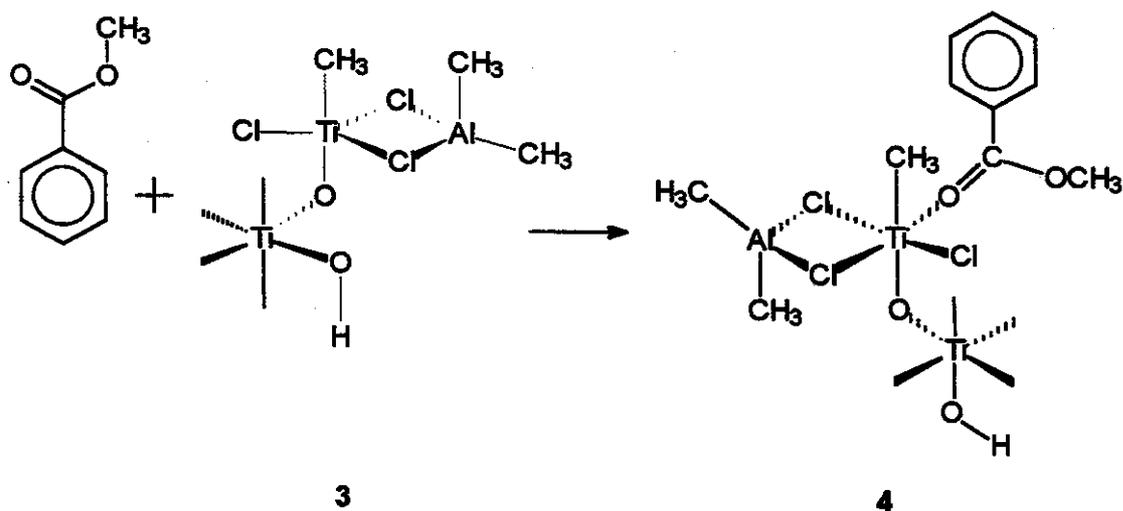
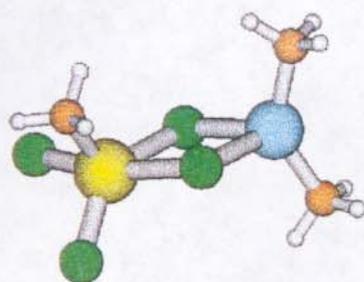


Figura 38 - Coordenação de benzoato de metila no sítio ativo de 3.

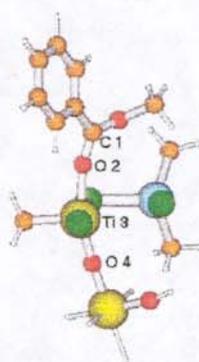
Novamente, os resultados do SCF e TFD indicam a formação de um complexo mais estável, 4. A energia observada para esta reação foi de $-29,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $-29,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ por SCF e TFD, respectivamente. A carga atômica do titânio em 4 mostrou-se mais positiva que na espécie 3. Os valores encontrados foram 1,799 em nível SCF e 1,281 com a utilização do funcional B3LYP. A base de Lewis coordena-se ao titânio pelo oxigênio da carbonila. O aumento na carga atômica está consistente com valores encontradas na literatura. De acordo com Puhakka *et al.* [140] a inclusão do doador de elétrons faz com que o sítio ativo fique mais reativo para a α -olefina. Nesta fase, a geometria do titânio envolvida na formação do sítio ativo é octaédrica.

A análise das cargas atômicas do átomo de Ti em um sistema catalítico não suportado (Figura 39) apresentou valores menores do que foi observado pelo sistema suportado e com a presença de benzoato de metila (Figura 40).



○ Hidrogênio ● Cloro ● Alumínio
 ● Carbono ● Titânio

Figura 39 – Representação de um sistema catalítico não suportado, geometria otimizada em nível B3LYP/3-21G//HF/3-21G.



○ Hidrogênio ● Oxigênio ● Alumínio
 ● Carbono ● Cloro ● Titânio

Figura 40 - Representação de um sistema catalítico suportado, geometria otimizada em nível B3LYP/3-21G//HF/3-21G.

A Tabela 11 compara estes os valores entre os dois sistemas catalíticos.

Tabela 11 - Comparação de cargas atômicas de Mulliken.

Sistema Catalítico	HF (ua)	DFT (ua)
Suportado	1,799	1,281
Não-Suportado	1,556	1,154

Estes valores mostram claramente que o titânio envolvido no sítio ativo é muito mais eletrofílico quando está suportado em TiO_2 , reduzido que em sistema não suportado. Este resultado explica porque as massas molares (de 2000-4000 kg mol^{-1}) dos homopolímeros e copolímeros de propileno e etileno-propileno, respectivamente, são maiores que os polímeros obtidos utilizando sistemas não suportados (400 a 800 kg mol^{-1}). A presença da base de Lewis e a forte interação entre a olefina e o sítio catalítico, em sistema suportado, torna a β -eliminação menos freqüente neste sistema que em sistema não suportado. Também foi observado que há diferenças nos comprimentos de ligações entre os átomos cloro e o titânio que variam de 3,39 Å para 2,79 Å e 2,47 Å. Sob estas condições é possível dizer que o sítio catalítico está ativado e a polimerização pode ser iniciada.

Como podemos observar através de parâmetros geométricos (Figura 40), as repulsões eletrostáticas entre o anel aromático do benzoato de metila e o sítio ativo fazem com que haja uma deformação de 17° no ângulo de torção entre os átomos de C1-O2-Ti3-O4. Esta torção faz com que o sítio ativo esteja mais exposto pela face contendo o anel aromático do benzoato de metila. Desta forma, é esperado que a inserção da olefina ocorra por esta face.

Após a adição da base de Lewis formando o complexo **4** fez-se então um estudo para verificar a forma como ocorreria a inserção da olefina no sítio ativo do catalisador. Nas Figura 41 I a IV estão representadas as quatro inserções possíveis do propileno no átomo de titânio pelo propileno, pela face contendo anel benzênico da base de Lewis.

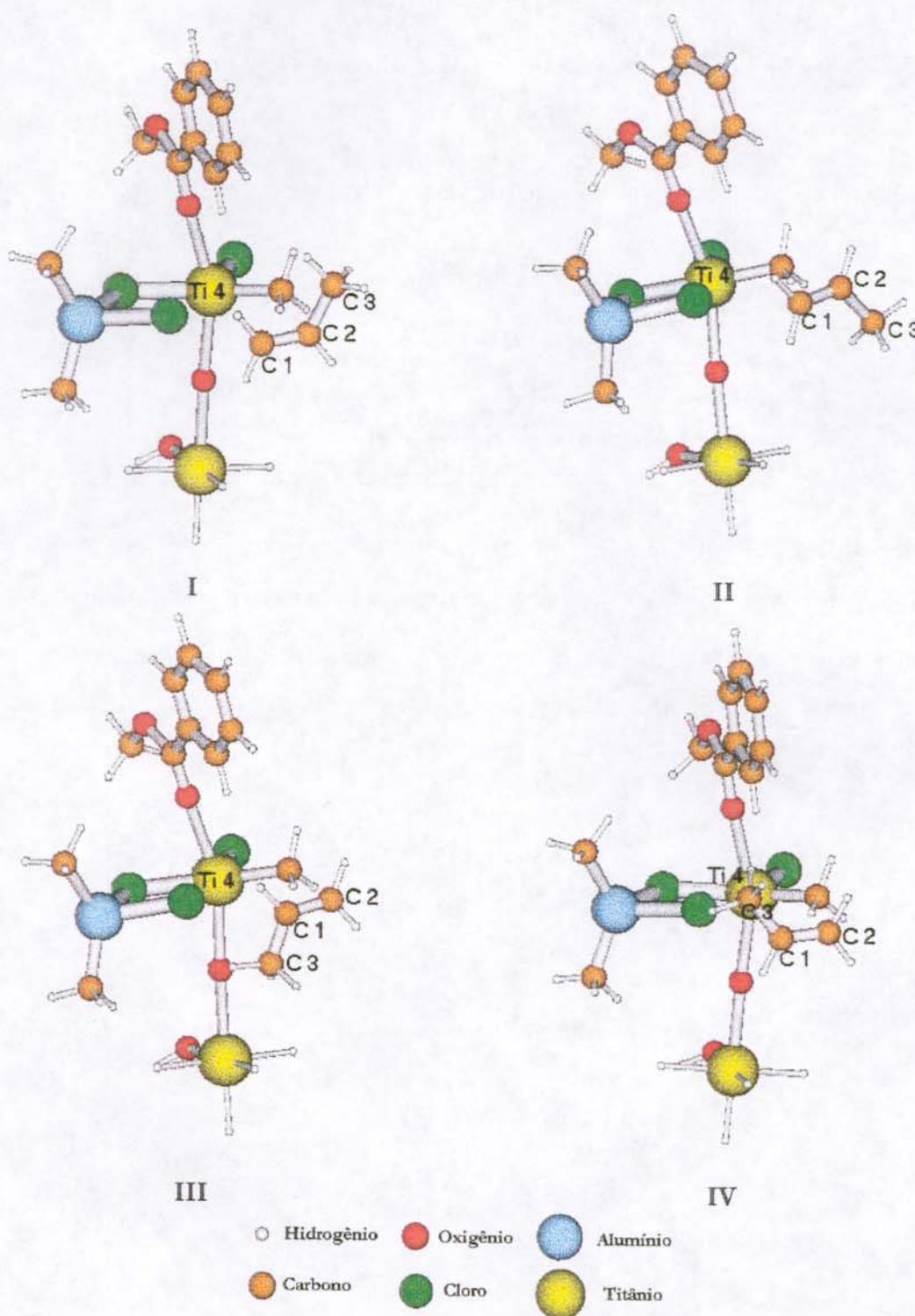


Figura 41 - Inspeção de propileno com a metila fora do plano com ângulos diedros Ti4,C1,C2,C3 de 120, 240 e 360° em relação ao sítio ativo de Ti. Cálculo realizado em HF/3-21G.

Os valores das energias absolutas correspondentes das estruturas apresentadas na Figura 41 estão dispostos na Tabela 3 em u.a (unidade atômica) e kcal mol⁻¹.

Tabela 12 - Energia de inserção de propileno, com a metila fora do plano.

Estrutura	Energia (u.a.)	ΔE (kcal mol ⁻¹)
I	-4142,0614656	-6,06
II	-4142,0521429	-0,21
III	-4142,0546637	-1,79
IV	-4142,0518104	0,00

Desta forma, a Estrutura I (a mais estável entre todas as 4 apresentadas nas Figura 41) foi escolhida para verificar como o anel benzênico poderia direcionar a inserção do propileno.

Esta análise serviu como base para realizar os cálculos da aproximação do primeiro propileno ao sítio catalítico, como está esquematizado na Figura 42.

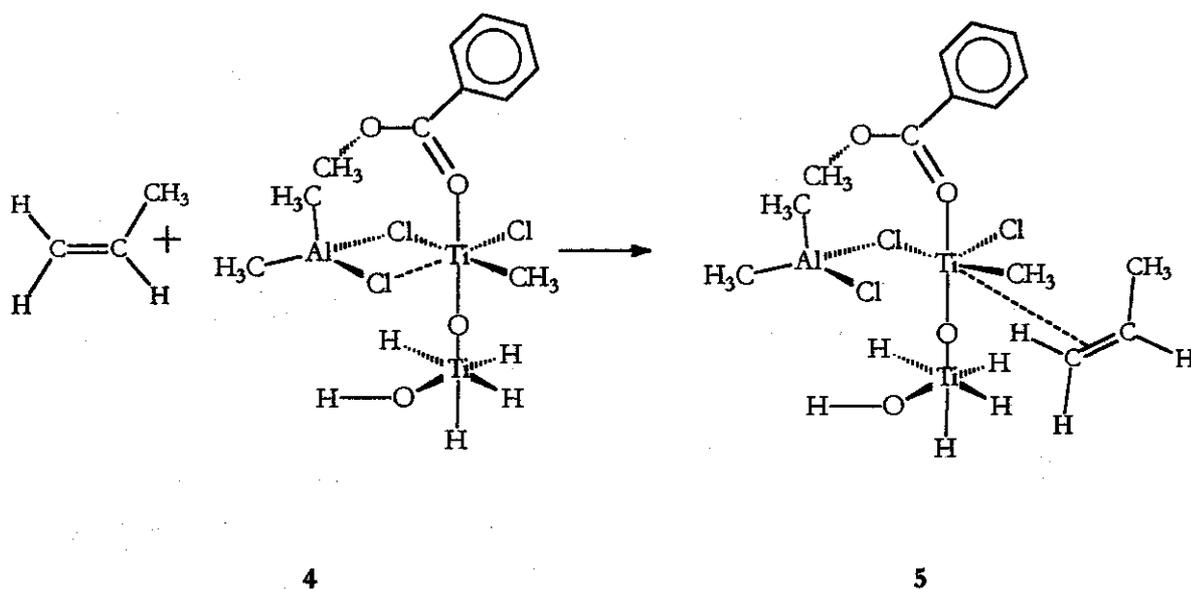


Figura 42 – Esquema da provável formação do complexo π- no sítio ativo

Esta aproximação do propileno ao sítio catalítico possibilita a formação do complexo-π 5 que é -15.8 kcal.mol⁻¹ mais estável em ambos os níveis de cálculos SCF e TFD. O mecanismo

de Cossee sugere que após a formação do complexo π , a α -olefina forma um estado de transição cíclico de quatro membros

Na segunda etapa do mecanismo de Cossee o grupo alquila, ligado ao titânio, é então transferido para o monômero que agora forma a ligação com o propileno (6), e portanto a cadeia carbônica começa a crescer (Figura 43). A energia calculada para este processo foi $-18,7$ kcal mol⁻¹ mais estável em SCF e $-21,3$ kcal mol⁻¹ em TFD. A energia de estabilização total destes dois passos foi de $-34,5$ kcal mol⁻¹ e $37,1$ kcal mol⁻¹, de acordo com os cálculos em SCF e TFD, respectivamente.

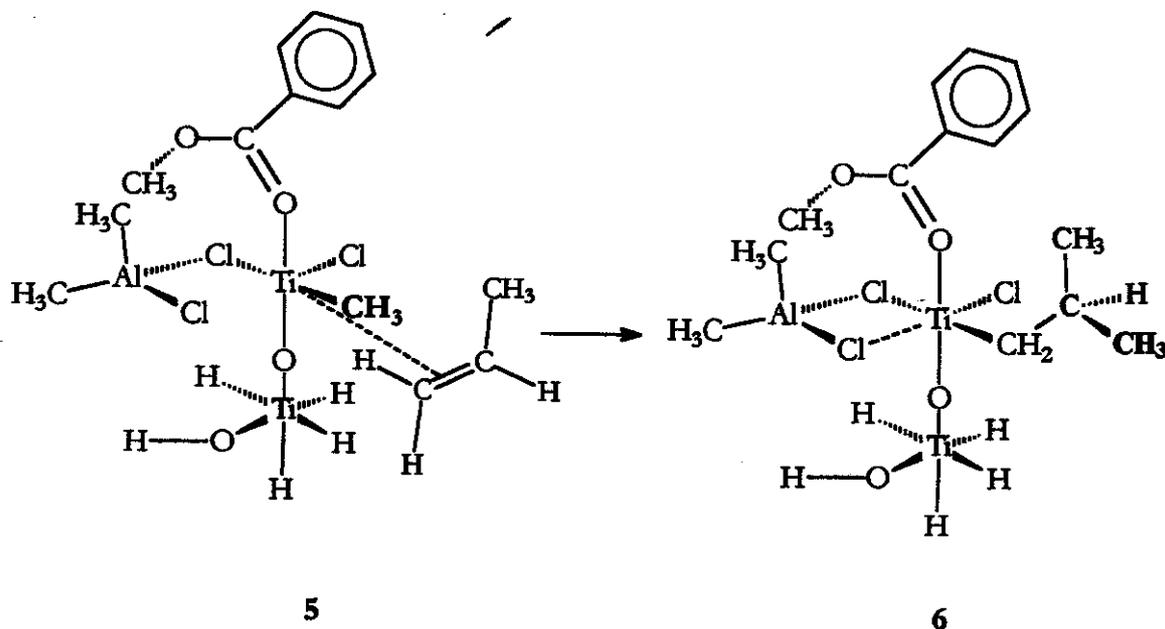


Figura 43 – Inserção do primeiro propileno no sitio ativo

A inserção da segunda molécula de propileno foi estudada, como mostrado na Figura 44.

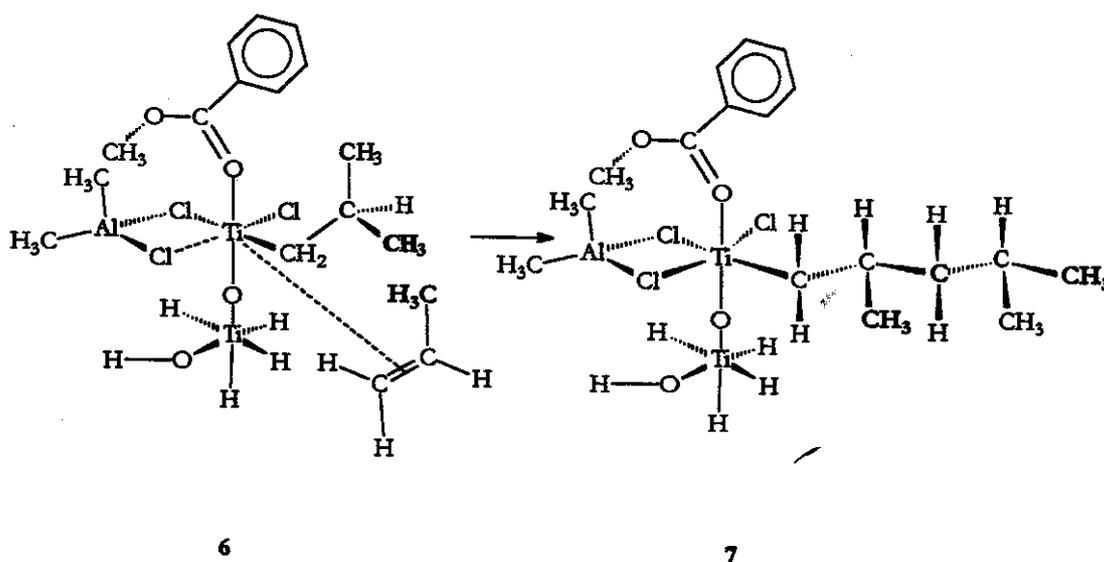


Figura 44 – Possível mecanismo, crescimento do polímero no sítio ativo

A energia de formação (energia eletrônica mais a energia de repulsão núcleo-núcleo) do composto 7 é $4,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ (SCF) ou $4,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ (TFD), menos estável que a energia de formação do primeiro complexo. Os valores de energias eletrônicas observadas foram de $-11,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $-11,4 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente. Este aumento na energia eletrônica pode estar associado ao impedimento estérico existente ao redor do sítio catalítico.

Os resultados obtidos em todas as etapas estão resumidos na Tabela 13 e mostram claramente que as energias em B3LYP/3-21G são semelhantes às energias obtidas pelo método Hartree-Fock, com exceção dos dois primeiros passos da preparação do sítio ativo. A Tabela 3 mostra resumidamente os resultados alcançados na preparação do sistema catalítico $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2/\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, na presença de base de Lewis.

Tabela 13 - Energia total das etapas de reação calculadas por Hartree-Fock (RHF) e teoria do Funcional de Densidade (B3LYP)

Reação	ΔE^* (kcal mol ⁻¹)	
	RHF/3-21G	TFD/3-21G
Adição do TiCl ₄ no TiO ₂ reduzido	-51,5	-24,8
Adição do co-catalisador no sistema TiCl ₃ /TiO ₂	-33,0	-20,2
Adição de Base de Lewis no sistema catalítico	-29,9	-29,5
Formação complexo π	-15,8	-15,8
Primeira inserção de propileno	-18,7	-21,3
Segunda inserção de propileno	-11,8	-11,4

* conjunto de bases utilizado: 3-21G (TFD/3-21G energias calculadas através das geometrias otimizadas por Hartree-Fock).

Uma análise teórica completa da polimerização de propileno catalisada por TiCl₃CH₃ foi realizada por Kawamura *et al.*[136]. Comparando-se as energias calculadas para a primeira inserção apresentada na Tabela 13 e os resultados obtidos por Kawamura observa-se alguns aspectos interessantes. As energias calculadas em nosso trabalho (-34,5 kcal mol⁻¹ em SCF e -37,1 kcal mol⁻¹ em B3LYP) são maiores do que aquela obtida por Kawamura *et al.*, (-52,6 kcal mol⁻¹). Este resultado já era esperado visto que Kawamura não usou um sistema suportado em seus cálculos. Nossos cálculos tentam simular um sistema heterogêneo e o impedimento estérico é consideravelmente mais alto comparado a um sistema sem suporte. A redução em energia encontrada neste trabalho também explica porque a atividade catalítica é mais baixa para os sistemas suportados em comparação aos sistemas homogêneos.

4.10. Cálculos de Cargas Atômicas

Os cálculos de cargas atômicas no átomo de Ti apontam para uma mudança à medida que o catalisador é formado. A evolução da carga atômica no sítio catalítico é mostrada na Figura 45. O aumento encontrado na carga atômica demonstra que o sítio ativo fica mais susceptível à aproximação de uma α -olefina e explica, desta forma, o caráter eletrofílico dos catalisadores de Ziegler-Natta.

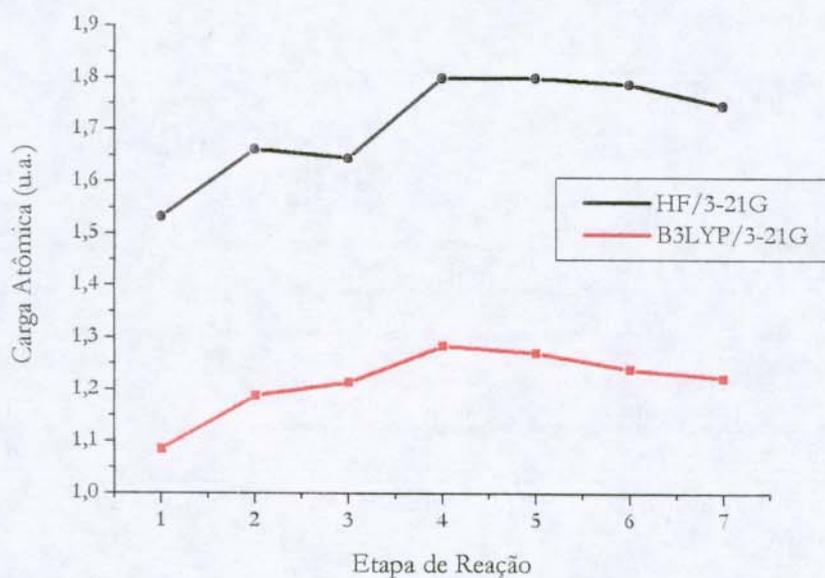


Figura 45 - Evolução da carga atômica, desde a preparação do catalisador até a inserção da olefina ao sítio ativo. [Etapas: 1 – TiCl_4 ; 2 – Adição do TiCl_4 em $\text{TiO}_2\text{H}_4\text{Li}$; 3 – Adição de $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, TiCl_4 , TiO_2H_4 ; 4 – Adição de Benzoato de Metila; 5 – Formação do Complexo- π ; 6 – Inserção do 1º propileno; 7 – Inserção do 2º propileno no sítio ativo].

Após as inserções do primeiro e segundo propilenos a carga atômica no átomo de titânio torna-se menos positiva, o que é uma demonstração de que está havendo uma doação de carga do propileno para o metal.

É interessante notar que mesmo após adição da base de Lewis etapa 4 de reação o átomo de titânio torna-se mais positivamente carregado. As Tabela 14 e Tabela 15 trazem um resumo do ambiente eletrônico do sítio ativo antes e após a adição da base de Lewis.

Tabela 14 - Migração da carga atômica após a adição da Base de Lewis

Átomo	Antes da adição de BM	Após a adição da BM	1ª Inserção
Al	1,170	1,156	1,158
Cl	-0,514	-0,526	-0,531
Cl	-0,497	-0,448	-0,446
Cl	-0,374	-0,556	-0,552
Ti	1,214	1,285	1,240
Total	0,999	0,914	0,869

BM = benzoato de metila

Na Tabela 14 acima observamos que a carga total dos átomos envolvidos na formação do sítio ativo cai de 0,999 para 0,914 após a adição da base de Lewis. Apesar de haver um ligeiro aumento a densidade eletrônica no titânio, que irá gerar o sítio ativo, a carga total deste fragmento da molécula ($TiCl_3$) é menor em 0,085 que o anterior. Desta forma, os outros átomos que formam o sítio catalítico devem estar envolvidos como aceptores de elétrons. Para comprovar esta possibilidade analisamos as cargas atômicas nos átomos de cloro ligados ao átomo de titânio. A Tabela 15 mostra os valores da densidade eletrônica nestes átomos antes e após a adição do benzoato de metila.

Tabela 15 - Migração da carga atômica do benzoato de etila para os átomos de cloro.

Átomo	Adição do $Al(CH_3)_3$	Adição da Base	1ª Inserção
Cl1	-0,514	-0,526	-0,531
Cl2	-0,497	-0,445	-0,445
Cl3	-0,374	-0,556	-0,552
Total	-1,385	-1,527	-1,529

Como podemos observar, a carga atômica total ao redor dos átomos de cloro fica mais negativo em 0,142. O que é aproximadamente o mesmo valor que o benzoato de metila fica mais positivo (0,154) após a sua adição no sistema catalítico (Tabela 16).

Tabela 16 - Cargas atômicas dos átomos de carbono no benzoato de metila.

Átomos	Benzoato de etila	benzoato no sistema catalítico
C	-0,1174	-0,1814
C	0,7045	-0,1714
C	-0,1651	-0,1183
C	-0,1825	-0,1810
C	-0,1767	-0,1784
C	-0,1814	-0,1667
C	-0,1701	0,8624
Total	-0,2886	-0,1349

Estes resultados mostram claramente que o deslocamento eletrônico vai da base de Lewis (benzoato de metila) para os átomos de cloro ligados ao titânio. Estes átomos de cloro também são os responsáveis pela redução da densidade eletrônica ao redor do átomo de titânio (envolvido na formação do sítio ativo). Todo este deslocamento eletrônico faz com que o átomo de titânio fique suficientemente eletrofílico para coordenar o propileno.

4.11. Cálculos de Afinidade Eletrônica, Potencial de Ionização e Eletronegatividade

Os resultados de energia de ionização e atividade química, utilizando a aproximação de *Koopmans*, são apresentados na Tabela 17. Os valores de ionização e atividade química foram obtidos através da energia do HOMO ($-\epsilon_{HOMO} = I$) e LUMO ($-\epsilon_{LUMO} = A$), respectivamente.

O potencial químico foi calculado pela fórmula: $\mu = -\frac{(I + A)}{2}$ e a dureza por: $\eta = \frac{(I - A)}{2}$. A

eletronegatividade foi obtida por $\chi = -\mu$.

Tabela 17 - Parâmetros obtidos através de SCF B3LYP/3-21G, em eV.

Etapa	Epécie	I ^a	A ^b	μ ^c	χ ^d	η ^e	S ^f
1	TiO ₂ (Anatase)	5,555	4,354	-4,955	4,955	0,601	1,665
	BuLi	3,575	1,176	-2,376	2,376	1,200	0,834
2	TiO ₂ Li	5,308	1,272	-3,290	3,290	2,018	0,496
	TiCl ₄	8,267	3,840	-6,054	6,054	2,213	0,452
3	TiCl ₃ /TiO ₂ (red.)	9,377	6,740	-8,058	8,058	1,319	0,758
	Trimetilalumínio	5,578	-0,706	-2,436	2,436	3,142	0,318
4	TiCl ₃ TiO ₂ Al(CH ₃) ₃	6,508	2,818	-4,663	4,663	1,095	0,913
	Benzoato de Metila	6,060	1,084	-3,572	3,572	2,488	0,402
5	Antes da Inserção	5,936	2,743	-4,339	4,339	1,596	0,626
	Propileno	5,667	-0,564	-2,552	2,552	3,116	0,321

a) potencial de ionização, b) afinidade eletrônica, c) potencial químico, d) eletronegatividade, e) "dureza"
f) "moleza"

De acordo com o conceito de eletronegatividade (χ) o deslocamento de elétrons deve ocorrer de sistemas com menores valores de χ para aqueles que possuem maiores valores de χ . A tabela acima apresenta todos os valores de eletronegatividade envolvida durante a preparação do sistema catalítico e até a primeira inserção de propileno. Como podemos ver nas etapas 1 e 2 o deslocamento de elétron é do butilítio ($\chi=1,176$) para o TiO₂ (4,955) e do TiO₂Li ($\chi = 3,290$) para o TiCl₄ ($\chi=6,054$), respectivamente. Nesta última etapa temos inicialmente a reação do cloro do TiCl₄ com o lítio do TiO₂Li. Desta forma, temos como produto resultante TiO₂⁻ e TiCl₃⁺, justificando assim o deslocamento de elétrons. Na etapa 3, o deslocamento de elétron é do trietilalumínio para o TiCl₃/TiO₂ (red.). Neste caso, pode-se dizer que em uma primeira etapa o grupo metila está sendo introduzido ao átomo de titânio envolvido no sítio ativo. Em uma segunda etapa teremos a coordenação do alumínio com um átomo de cloro. Nas etapas 4 e 5 o deslocamento de elétrons vai do benzoato de metila ($\chi=3,572$) para o TiCl₃TiO₂Al(CH₃)₃ ($\chi=4,663$) (apesar do átomo de titânio ficar mais positivo como foi discutido no item anterior) e do propileno ($\chi=2,552$) para o complexo antes da inserção ($\chi=4,339$). Esse deslocamento de elétrons mostra que as etapas envolvidas no mecanismo proposto por Cossee e discutido neste trabalho são corretos.

4.12. Energia de Dissociação de *iso*-Buteno do Titânio

Com o intuito de simular a terminação da cadeia polimérica fizemos a dissociação do hidrocarboneto formado após a inserção da primeira molécula de propileno Figura 46.

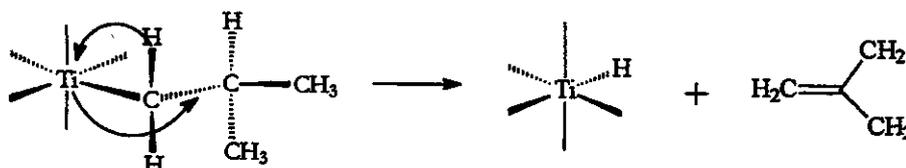


Figura 46 – Representação esquemática da dissociação do *iso*-buteno do metal ativo na polimerização

A energia de dissociação do *iso*-buteno do sistema catalítico utilizado neste trabalho foi comparado com a uma dissociação semelhante em sistema catalítico não suportado ($\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, em fase gasosa. Os diagramas de dissociação para o sistema catalítico $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2\text{-Al}(\text{CH}_3)_3/\text{BM}$ e para o sistema $(\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{CH}_3)_3)$ são apresentados nas Figura 47 e Figura 48, respectivamente.

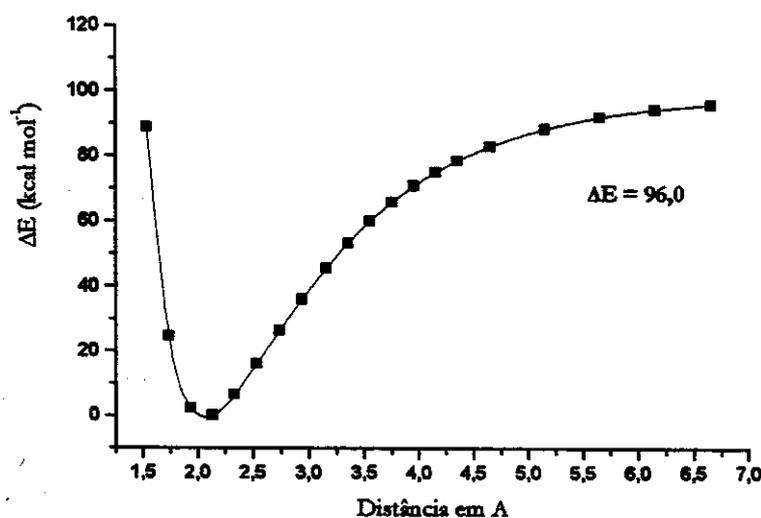


Figura 47 – Diagrama de energia de dissociação de *iso*-buteno $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2\text{-Al}(\text{CH}_3)_3/\text{benzoato}$ de metila. Cálculo realizado com funcional B3LYP/CEP-3G.

Enquanto a energia eletrônica de dissociação do *i*-buteno do sistema catalítico estudado neste trabalho foi de $96,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Figura 47) a mesma energia para um sistema típico de Ziegler-Natta foi de $85,3 \text{ kcal mol}^{-1}$. A diferença de aproximadamente $11,0 \text{ kcal mol}^{-1}$, apesar de não termos incluído a contribuição vibracional e/ou de correção do erro de superposição de base (BSSE), nos dá a idéia de que seja um dos principais fatores responsável por termos massa molar tão expressiva (3900 kg mol^{-1}) para PE-*b*-PP quando realizados em fase gasosa.

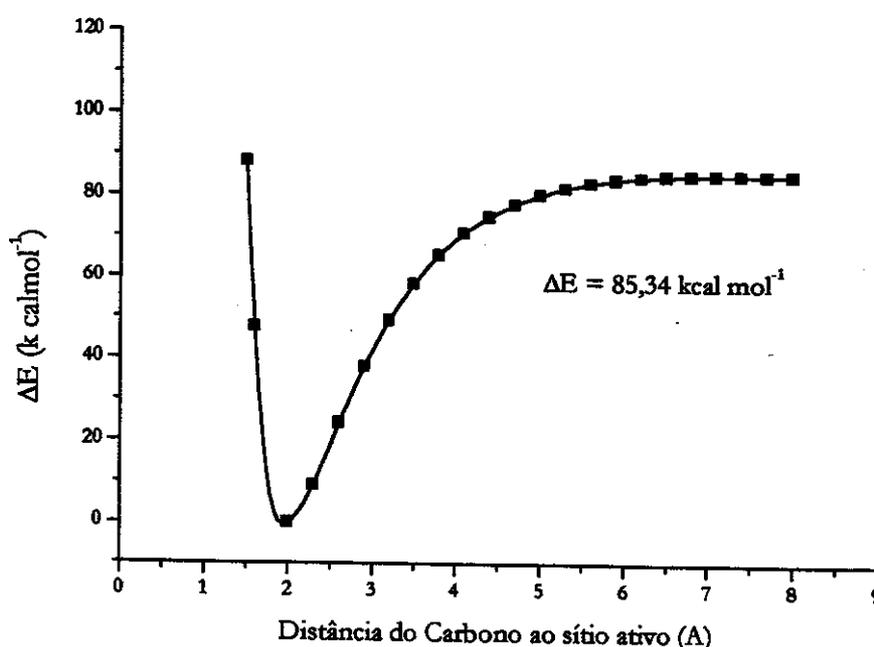


Figura 48 – Diagrama de energia de dissociação de *iso*-buteno em $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{CH}_3)_3$. Cálculo realizado com funcional B3LYP/CEP-3G. Cada valor de energia foi obtido ponto-a-ponto através do afastamento do *iso*-buteno do átomo de titânio.

O comprimento de ligação entre o carbono do grupo alquil e o titânio do sítio ativo é outro fator que pode influir no comprimento do polímero que cresce no sítio ativo. Os comprimentos das ligações em equilíbrio (Figura 47 e Figura 48) de $2,141 \text{ \AA}$ para carbono ligado ao titânio no sistema catalítico $\text{TiCl}_4/\text{TiO}_2(\text{red.})/\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ e $1,980 \text{ \AA}$ para o carbono do ligado ao titânio no sistema homogêneo, a ausência de interação do tipo agóstica e a energia de dissociação mais elevada para o sistema suportado podem explicar os altos valores de massa molar obtido para as reações realizadas em fase gasosa.

5. Conclusões

1. A densidade eletrônica no centro ativo é reduzida durante a adição do co-catalisador e da base de Lewis ao sítio catalítico, tornando-o desta forma mais susceptível à coordenação com uma olefina,
2. Todas as reações estudadas apresentaram valores de ΔE negativo, mostrando que são termodinamicamente favoráveis,
3. Com exceção dos dois primeiros passos, há uma boa concordância entre as energias eletrônicas calculadas em nível *ab initio* Hartree-Fock e a Teoria do Funcional de Densidade,
4. A energia da primeira inserção de propileno no sítio ativo é maior em sistema catalítico suportado do que em catalisadores homogêneos, devido a impedimentos estéricos,
5. Os resultados de cargas atômicas e deslocamento de densidade eletrônica mostram que o átomo de titânio, envolvido na formação do sítio ativo, torna-se mais positivamente carregado e, portanto, mais apropriado para coordenar-se com o propileno, como está previsto pelo mecanismo proposto por Cossee.
6. O alto valor encontrado para a massa molar dos copolímeros ($\sim 4000 \text{ kg mol}^{-1}$) poderia ser explicado pela energia de dissociação calculada para o sistema suportado ser 11 kcal mol^{-1} mais elevada do que para o sistema não suportado.

6. Bibliografia

- 97 - A. Rauki, "Orbital Interaction Theory of Organic Chemistry", John Wiley-Sons, Inc., New York, 1994.
- 98 - a) I. N. Irvine, "Quantum Chemistry" 4th Edition, Prentice Hall, New Jersey, 1991, pp. 521.
b) W. John Moore, "Físico-Química" Vol. 2, tradução da 4ª Ed. Americana por Ivo Jordan, São Paulo, Edgard Blücher, 1988.
- 99 - P. W. Atkins, Physical Chemistry, Sixth Edition, Oxford University Press, Inc., 1997, Cap. 3.
- 100 - J. A. Pople, R. Seeger and R. Krishnan, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **11** (1977) 149.
- 101 - R. Krishnan, H. B. Schlegel and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **72** (1980) 4654.
- 102 - K. Raghavachari and J. A. Pople, *Int. J. Quant. Chem.* **20** (1981) 167.
- 103 - M. Head-Gordon, J. A. Pople and M. J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.* **153** (1988) 503.
- 104 - C. Møller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **46** (1934) 618.
- 105 - J. A. Pople, J. S. Binkley and R. Seeger, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* **10** (1976) 1.
- 106 - R. Krishnan and J. A. Pople, *Int. J. Quant. Chem.* **14** (1978) 91.
- 107 - K. Raghavachari, J. A. Pople, E. S. Replogle and M. Head-Gordon, *J. Phys. Chem.*, **94** (1990) 5579.
- 108 - L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, **23** (1927) 542.
- 109 - E. P. Fermi, *Z. Phys.*, **48** (1928) 73.
- 110 - P. A. Dirac, *Proc. Cambridge Soc.*, **26** (1930) 376.
- 111 - E. P. Wigner, *Phys. Rev.*, **46** (1934) 1002.
- 112 - T. Ziegler, *Chem. Rev.*, **91** (1991) 651.
- 113 - P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136** (1964) B864.
- 114 - W. Kohn, A. D. Becke, R.G. Parr, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 12974.
- 115 - P. Itskowitz, M. Berkowitz, *J. Phys. Chem. A*, **101** (1997) 5687.
- 116 - W. Kohn, A. D. Becke, R.G. Parr, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 12974.
- 117 - J. V. Raman, K. E. Nielsen, L. H. Randall, L. A. Burke, G. I. Dimitrienko, *Tet. Lett.*, **35** (1994) 5973.
- 118 - S. Tomoda, T. Senju, *Tetrahedron*, **55** (1999) 5303.
- 119 - M. E. Zandler, F. D'Souza, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **401** (1997) 301.
- 120 - M. E. Vaschetto, B. A. Retamal, A. P. Monkam, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **468** (1999) 209.
- 121 - M. Karelson, V. Lobanov, A. R. Katritzky, *Chem. Rev.*, **96** (1996) 1027.
- 122 - H. Skelmar, J. Jaguer, *Int. Quantum. Chem.*, **16** (1979) 457

- 123 - I. Fleming, "Frontier Orbital and Organic Chemical Reactions", John Wiley and Sons: New York, 1976.
- 124 - R. G. Pearson, J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.*, **89** (1967) 1827.
- 125 - Z. Zhou, R. G. Parr, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 5721.
- 126 - R. G. Pearson, *J. Org. Chem.*, **54** (1989) 1423.
- 127 - M. E. Vaschetto, B. A. Retamal, A. P. Monkman, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **468** (1999) 209.
- 128 - U. Salzner, *Synth. Met.* **101** (1999) 482
- 129 - K. Costuas, J.Y. Saillard, *Organometallics*, **18** (1999) 2505.
- 130 - G.A. Cisneros, M. Castro, D.R. Salahub, *Int. J. Quant. Chem.*, **75** (1999) 847.
- 131 - J. V. Raman, K. E. Nielsen, L. H. Randall, Luke A. Burke, G. I. Dimitrienko, *Tet. Lett.*, **35** (1994) 5973.
- 132 - G. Giunchi, E. Clementi, M.E. Ruizvizcaya, O. Novaro, *Chem. Phys. Lett.*, **49** (1977) 8.
- 133 - O. Novaro, E. Blaistenbarojas, E. Clementi, G. Giunchi, *J. Chem. Phys.*, **68** (1978) 2337.
- 134 - E. J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.*, **3** (1964) 99.
- 135 - S.Sakai, *J. Phys. Chem.*, **98** (1994) 12053.
- 136 - H. Kawamura-Kuribayashi, N. Koga, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 2359.
- 137 - R. Kahraman, M. Erdogan, T. Bilgic, O. T. Savasci, *J. App. Poly. Sci.*, **53** (1994) 1129.
- 138 - L. A. Novokshonova; N. Y. Kovaleva; Y. A. Gavrilo, V. G. Krashenninnikov, I. O. Leipunskii, A. N. Zhigach, M. N. Larichev, M. V. Chebunin, *Polym. Bull.*, **39** (1997) 59
- 139 - M. L. Ferreira, N.J. Castellani D.E. Damiani , A. Juan, *J. Mol. Catal.*, **122** (1997) 25.
- 140 - Puhakka E, Pakkanen TT, Pakkanen TA, *J. Phys. Chem. A*, **101** (1997) 6063.
- 141 - S. Sakai, *Int. J. Quant. Chem.*, **65** (1997) 739.
- 142 - E. A. Colbourn, P.A. Cox , B. Carruthers , P.J.V. Jones, *J. Mat. Chem.*, **4** (1994) 805.
- 143 - R. Fusco , L. Longo, *Macromol. Symp.*, **89** (1995) 197.
- 144 - L. Fan, D. Harrison, L. Deng, T.K. Woo, D. Swerhone, T. Ziegler, *Can. J. Chem.*, **73** (1995) 989.
- 145 - Gaussian 98 (Revision A.1), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, , T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W.

Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.

146 - GAMESS 98, M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, *J. Comput. Chem.* **14** (1993) 1347.

147 - A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 1372.

148 - C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 785.

149 - A.D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **85** (1986) 7184.

150 - D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **88** (1988) 1053.

151 - W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140** (1965) A1133.

152 - A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38** (1988) 3098.

153 - A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648.

154 - J. A. Pople, M. Head-Gordon, D. J. Fox, K. Raghavachari and L. A. Curtiss, *J. Chem. Phys.* **90** (1989) 5622.

155 - S. H. Vosko, L. Wilk and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58** (1980) 1200.

156 - M.N. Glukhovtsev, R. D. Bach, C. J. Nagel, *J. Phys. Chem. A* **101** (1977) 316.

157 - P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **82** (1985) 270.

158 - W. R. Wadt and P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, **82** (1985) 284.

159 - W. Stevens, H. Basch and J. Krauss, *J. Chem. Phys.*, **81** (1984) 6026.

160 - W. J. Stevens, M. Krauss, H. Bausch, P. G. Jasien, *Can. J. Chem.*, **70** (1992) 612.