Daniel Fujimura Leite

Estudo teórico/experimental comparativo do catalisador brometo de 1-propil-4-azobis(1-azônio)biciclo[2,2,2]octano (P-DABCO) para a ciclo-adição catalítica de CO₂ aos epóxidos para a formação de ciclocarbonatos orgânicos.

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de mestre em ciências.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

São Carlos
2015

RESUMO

Com o aumento da consciência global sobre os riscos do Aquecimento do Planeta e de suas possíveis causas ficou claro que é necessário desenvolver ou adaptar processos industriais de maneira a aproveitar dejetos como o CO₂. Dentre as formas de se aproveitar o CO₂, destaca-se a ciclo-adição aos epóxidos, com a formação de ciclocarbonatos. A reação é tecnologicamente interessante, pois ciclocarbonatos possuem diversas aplicações como solventes polares apróticos, eletrólitos e matéria prima para compostos como purinas, carbamatos, glicóis, policarbonato e outros. Para que a reação ocorra em tempo e condições viáveis, há a necessidade de se trabalhar com catalisadores. Foram reportados muitos catalisadores ao longo dos anos. Dentre os catalisadores mais comumente utilizados, destacam-se os sais orgânicos. Porém o estudo sobre modelos cinéticos e mecanismo de reação ainda carecem de mais atenção. Desta forma este trabalho propõe-se a estudar esta parte, através de experimentos cinéticos, modelos teóricos e cálculos de química quântica. Para isto escolheu-se estudar a ação catalítica do brometo de 1-propil-4-azo-1-azôniobiciclo[2,2,2]octano (P-DABCO) frente a um catalisador bem descrito na literatura, o brometo de tetrapropilamônio (TPA).

ABSTRACT

Nowadays mankind are becoming more aware about Global Warming risks and its possible causes. With that in mind, it is necessary to develop or to adapt industrial processes to use some wastes like CO₂. One of the best strategies to utilize CO₂ is to convert it to cyclic carbonate through cyclic addition reaction to epoxides. This reaction is important because cyclic carbonates have other useful applications. For example, they can be used as polar aprotic solvents, electrolytes and as starting material for other compounds like purine, carbamates, glycols, polycarbonate, among others. However, the cyclic addition reaction must be catalyzed so as to get the desired product in short possible time and under soft conditions. Many catalysts have been reported in the literature that can be used for the cyclic addition reaction, with the organic salts being very common ones. Most of these reports focus on the efficiency of the catalyst and little attention has been paid to the reaction kinetics models and reaction mechanisms. Thus, we intend to study this part. For this purpose, we will do kinetics experiments, theoretical models and quantum chemistry calculation. The 1-alkyl-4-aza-1-azabicyclo[2.2.2]octyl bromide was chosen to this work and will be compared with tetrapropylammonium bromide that is known in the literature.

Agradecimento

- A Deus, primeiramente, pois sei que todas as oportunidades provém dEle. “Não a nós, SENHOR, não a nós, mas ao teu nome dá glória, por amor da tua misericórdia e da tua fidelidade.” – Sl 115.1
- Ao Instituto de Química de São Carlos/USP pela estrutura, facilidade institucional e recursos fornecidos.
- Ao Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho, pela oportunidade concedida de orientação, espaço disponibilizado e todo o auxílio durante este mestrado.
- Aos Professores Dr. Hidetake Imasato e Dr. Francisco das Chagas Alves Lima por todo o auxílio, facilidades disponibilizadas e discussões apresentadas ao trabalho.
- A meus pais e irmã, pelo carinho e apoio que foram importantíssimos para a conclusão desta dissertação.
- Aos meus amigos de Araraquara que me incentivaram e fortaleceram na conclusão deste trabalho.
- Aos meus colegas do Grupo Química de Materiais Híbridos e Inorgânicos pelo apoio e ajuda quando necessário. E em especial ao Guto, por todo o auxílio prestado.
- A todos os Professores, Técnicos de laboratório e Funcionários da Secretária do Prédio da Química Ambiental e Seção de Pós Graduação que participaram e auxiliaram durante este trabalho de mestrado.
- Ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho da Universidade Federal do Ceará pelo espaço concedido para a realização dos cálculos apresentados neste trabalho.
- Ao CNPq pela bolsa de mestrado.
- A todos que de alguma forma participaram nesta minha etapa de mestrando.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	7
1.1. Motivação para o uso do CO ₂	7
1.2. Utilizações do CO ₂	10
1.2.1. Utilização física do CO ₂ como solvente.....	10
1.2.2. Utilização química do CO ₂ via reações químicas.....	11
1.3. Ciclo adição catalítica de CO ₂ a epóxido para produção de ciclo carbonatos orgânicos	13
1.4. Teoria do Funcional de Densidade (Density Functional Theory – DFT).....	18
1.5. Trânsito Sincrônico Quadrático (<i>Quadratic Synchronous Transit</i> - QST)	20
1.6. Método do Contínuo Polarizável com o Formalismo da Equação Integral (<i>Integral Equation Formalism for Polarizable Continuum Method</i> - IEFPCM)	21
2 OBJETIVOS	24
3 MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1. Catalisadores	25
3.1.1. Síntese Brometo de 1-propil-4-azo-1-azôniobiciclo[2,2,2]octano (P-DABCO) ou brometo de 1,4-Diazobiciclo[2,2,2]octano (DABCO) mono alquilado (P-DABCO) (C ₉ H ₁₉ N ₂ Br).	25
3.2. Caracterização dos Catalisadores	26
3.2.1. Cromatografia em camada delgada (CCD)	26
3.2.2. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	27
3.2.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	28
3.2.4. Condutimetria.....	28
3.3. Síntese do ciclocarbonato.....	28
3.4. Caracterização 1,2-epóxi-3-fenoxipropano (EpPP) e seu respectivo ciclocarbonato (CCEpPP).....	30
3.5. Cinética da Reação	31
3.6. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector Ultravioleta (CLAE-UV).....	34
3.7. Espectroscopia de Absorção Vibracional na região do Infravermelho por Transformada de Fourier por Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR)	35
3.8. Cálculos <i>ab Initio</i> de Química Quântica	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
Parte I – Resultados Experimentais	39
Parte A – Catalisador: Brometo de 1-propil-4-azo-1-azôniobiciclo[2,2,2]octano (P-DABCO)	39
4.1. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	39
4.2. Ressonância magnética nuclear de carbono 13 (RMN ¹³ C)	45

Parte B – Epóxido, ciclocarbonato e cinética.....	53
4.3. RMN ¹ H do 1,2-Epóxi-3-fenoxipropano (EpPP)	53
4.4. Cromatografia em Camada Delgada (CCD) EpPP e CCEpPP.....	62
4.5. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	63
4.6. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	65
4.7. Curva Padrão FTIR-ATR.....	70
4.8. Validação comparativa da técnica FTIR-ATR pela técnica CLAE.....	75
4.9. Condutimetria e atividade	78
4.10. Cinética – Parte 1: Considerações gerais	83
4.10. Cinética – Parte 2: Mecanismo cinético proposto	92
4.11. Cinética – Parte 3: Constante de velocidade observada experimentalmente, k'	97
Parte II – Resultados teóricos: Cálculos <i>Ab Initio</i> de Química Quântica	123
4.12. Energia e estruturas	123
4.13. Constante de velocidade teórica (k_T)	137
5 CONCLUSÃO	143
REFERÊNCIAS	145
APÊNDICE A - Calibração micropipetas e pipeta volumétrica 50 mL	151
APÊNDICE B - Tratamentos dos Espectros de FTIR para obtenção das áreas das bandas de interesse	156
APÊNDICE C – Resultados discriminados para as diferentes abordagens no tratamento dos dados.	173
APÊNDICE D – Energias calculadas.....	194

1 INTRODUÇÃO

1.1. Motivação para o uso do CO₂

O dióxido de carbono é o resíduo produzido em maior quantidade pelas atividades humanas. E considera-se que o acúmulo deste gás na atmosfera é a principal causa das mudanças climáticas ocorridas no planeta, devido a sua propriedade como gás de efeito estufa. De todos os gases estufas produzidos por ações humanas, cerca de 77% é CO₂.¹ Estima-se que a sua concentração na atmosfera aumentou de aproximadamente 278 ppm no período anterior a revolução industrial para 397 ppm em 2014, sendo este aumento uma tendência anual. A Figura 1 apresenta o gráfico com as médias anuais da concentração de CO₂ ao longo dos últimos 34 anos (1980 – 2014), evidenciando este aumento progressivo de sua concentração.²

Figura 1. Concentração média anual de CO₂ ao longo dos últimos 34 anos (1980 – 2014) em ppm.

Fonte. Earth System Research Laboratory - Global Monitoring Division.²

Dentre os principais problemas deste aumento progressivo da concentração de CO₂ na atmosfera, tem-se o aumento médio da temperatura global e as consequências diretas deste aumento de temperatura, como o degelo das calotas polares e o aumento do nível dos oceanos, como apresentado na Figura 2.¹

Figura 2. Reprodução gráfica retirada da instituição Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). a) Média das temperaturas anuais ao longo dos anos em °C. b) Média do nível dos mares (oceanos) ao longo dos anos em mm. c) Recobrimento de neve no hemisfério.

Fonte. Quarto relatório de avaliação sobre mudanças climáticas do IPCC, ano 2007.¹

Dentre os principais produtores de gases estufas destaca-se em primeiro lugar a produção de energia, em segundo lugar atividades industriais e não menos importante a emissão de transportes (coletivos e particulares). Somando-se estes três juntos chega-se a um total de 58,4% de todos os gases estufas produzidos. Estes dados são um reflexo da dependência ainda grande da utilização de combustíveis fósseis tais como o petróleo, gás

natural e carvão mineral, como exemplificado para o uso de fontes energéticas nos EUA (Figura 3).

Figura 3. Fontes energéticas utilizadas nos EUA. Estimativa apresentada pela Agencia Internacional de Energia (International Energy Agency – IEA) em 2004. E Renovável agrupa todas as fontes energéticas renováveis.

Fonte. Adaptado de Carbon Dioxide as Chemical Feedstock, p. 7.³

Além da produção clara de CO₂ provindas de fontes não renováveis, ou seja, fontes de carbono fora do ciclo natural do carbono há a questão que atualmente somente parte da energia utilizada destas fontes é transformada em energia útil, seja elétrica ou mecânica. A maior parte é desperdiçada em energia térmica emitida para o ambiente, o que contribui de certa forma, também para o aquecimento global. Estima-se que somente cerca de 30 – 35% da energia é utilizável (elétrica, mecânica, química) sendo os demais 65 – 70% perdidos em forma de calor para o ambiente.⁴

Todo este quadro nos fornece desta forma, estratégias para combater este aumento na temperatura global e as possíveis mudanças climáticas. Sendo estas estratégias entendidas como tecnologia a ser desenvolvida ou aperfeiçoada. A Tabela 1 apresenta algumas destas tecnologias como exemplo.

É importante salientar que nenhuma destas estratégias apresentaria resultados satisfatórios se utilizadas separadamente. Assim, é necessária uma combinação entre algumas, se não todas, as estratégias apresentadas.³

Neste trabalho, será dado exemplo somente da ultima estratégia (tecnologia) apresentada a utilização do CO₂, como apresentado a seguir.

Tabela 1. Exemplos de estratégias (tecnologias) possíveis de serem utilizadas para reduzir o acúmulo de CO₂ atmosférico.

Tecnologia	Exemplo de aplicação	Comentário
Eficiência	Produção de eletricidade	A eficiência em se converter energia química em elétrica, ao invés de térmica em elétrica, deve aumentar a eficiência de 32% para 50%
Combustíveis sem ser a base carbono	Energia nuclear	Uso da energia nuclear para produzir energia elétrica
Energias perenes	Solar, vento, hídrica, geotérmica	Dependência geográfica do país que pretende utilizá-las
Renováveis	Biomassa	Biomassa residual ou cultivada (terrestre/marinha) pode produzir combustíveis gasosos ou líquidos
Captura e armazenamento de CO ₂	Captura e disposição para utilização do CO ₂	Atualmente necessita de gasto energético e trabalho elevado para ocorrer
Utilização do CO ₂	CO ₂ é utilizado para produção de bens	Adicionar valor a este resíduo seja transformando-o em combustível/produtos químicos ou outras formas de utilização

Fonte. Adaptado de Carbon Dioxide as Chemical Feedstock, p. 5.³

1.2. Utilizações do CO₂

1.2.1. Utilização física do CO₂ como solvente

O dióxido de carbono possui alguns atributos interessantes para o seu uso como solvente em escala industrial tais como grande abundância natural, baixo custo, não tóxico, não inflamável e a capacidade de se tornar um líquido supercrítico (CO₂ supercrítico = scCO₂) em condições branda de temperatura ($T_c = 304,12 \text{ K}$) e pressão relativamente acessível ($P_c = 7,37 \text{ MPa}$). Lembrando que um gás puro (gás em condições normais de temperatura e pressão) se torna um líquido supercrítico quando seu estado encontra-se com valores de temperatura e pressão acima de seus respectivos valores críticos (T_c e P_c). Desta forma, por scCO₂ ser um líquido supercrítico, este possui algumas propriedades características destes fluídos como densidade modificável com pequenas variações nos parâmetros T e P, baixa viscosidade, alta miscibilidade com outros gases, fácil separação do solvente (líquido supercrítico) dos demais componentes sólidos ou líquidos ao final do processo. Outras características próprias do scCO₂ são sua capacidade de solubilizar moléculas orgânicas pequenas e médias, como a cafeína, monômeros e alguns oligômeros e tensos ativos (*surface-*

active agents - *surfactants*) o que permite abrir mais ainda a gama de reações químicas a serem trabalhadas, inatividade em reações de ramificações livres e efeitos de plastificação sobre polímeros. Desta forma, a utilização de scCO₂ pode apresentar uma eficiência energética maior que em processos baseados na utilização de água ou outros solventes orgânicos. Sendo os exemplos mais utilizados atualmente a extração de cafeína de café, chá e especiarias e a polimerização de fluoroolefinas como a produção de politetrafluoroetileno (Teflon[®]) dentre outros via scCO₂.⁵⁻⁶

1.2.2. Utilização química do CO₂ via reações químicas

A principal diferença desta seção com a anterior, é que neste caso o CO₂ é convertido em outros produtos químicos. Na seção anterior o CO₂ não sofria modificações podendo ser reaproveitado, teoricamente, infinita vezes.

O dióxido de carbono, juntamente com a água, é o produto final de qualquer combustão de substâncias que contenham carbono e hidrogênio. Isto significa que o CO₂ é a espécie binária neutra mais de menor energia. Porém, tal estabilidade não é uma dificuldade para a sua utilização como bloco de construção para outras espécies químicas. Em reações onde se preserva seu estado de oxidação +4, e há a incorporação completa da molécula de CO₂ em outras moléculas, as reações tendem a ser exotérmicas e termodinamicamente favoráveis, como no caso da produção de ureia ou carbonatos orgânicos. Em outras reações, no qual ocorre a redução do carbono, para a produção de outras espécies químicas, tais como aldeídos, ácido carboxílicos e álcoois há a necessidade de adicionar energia ao processo (térmica, elétrica, radiação) por se tratarem de reações termodinamicamente não favoráveis, mas não impossíveis de serem realizadas em escala industriais. A Figura 4 apresenta exemplos destas reações, tanto as espontâneas quanto as que necessitam de energia.^{3,4,7}

Figura 4. Exemplos de transformações químicas e utilizações para o CO₂. Rotas A e B (verde e roxo respectivamente) são reações com incorporação da molécula de CO₂ e preservação de seu estado de oxidação. São em maioria reações exotérmicas. Rotas C e D (vermelho e rosa respectivamente) são reações que ocorre a redução do carbono, há a necessidade de fornecer energia para que a reação ocorra.

Fonte. Carbon Dioxide as Chemical Feedstock, p. 11.³

Dentre as reações acima apresentadas, uma de grande interesse é a reação do CO₂ com epóxidos. A Figura 5 apresenta uma estrutura esquematizada de epóxido. Tal reação parte de uma molécula muito energética, o epóxido, e leva para outras espécies mais estáveis o ciclo carbonato ou o polycarbonato, ambas sem alterar o estado de oxidação do carbono do CO₂. Desta forma a reação é espontânea segundo a termodinâmica. Outra vantagem desta reação é a possibilidade de se selecionar um produto em detrimento do outro, obter ou ciclo carbonato ou polycarbonato, segundo o catalisador utilizado para a reação. Entre estas duas reações, a produção de ciclo carbonato destaca-se por este produto ser extensivamente utilizado como solvente polar aprótico, eletrólito em baterias secundárias, precursor para polycarbonatos dentre outros materiais poliméricos como poliuretanas e intermediário em produção de fármacos e produtos de química fina como carbamatos, pirimidinas, purinas e outros. A Figura 6 apresenta algumas reações possíveis para a utilização do ciclo carbonato.⁸

Figura 5. Estrutura geral para moléculas que apresentam o grupo epóxido. Sendo o R um grupo orgânico qualquer e o grupo epóxido o anel de três membros com um oxigênio.

Fonte. Próprio autor.

Figura 6. Possíveis aplicações do ciclo carbonato.

Fonte. Sun, J. Development in the green synthesis of cyclic carbonate from carbon dioxide using ionic liquids (Review). p. 3491.⁸

O foco deste trabalho será sobre a ciclo adição do CO_2 a epóxidos para a formação de ciclo carbonatos orgânicos.

1.3. Ciclo adição catalítica de CO_2 a epóxido para produção de ciclo carbonatos orgânicos

A molécula de dióxido de carbono apresenta uma estrutura linear com grupo pontual $D_{\infty h}$, com dois oxigênios em posições opostas em relação ao carbono central. Desta forma, apesar de haver uma diferença de eletronegatividade entre C-O (δ^+ e δ^- respectivamente), trata-se de uma molécula apolar. Outra característica importante é o a baixa densidade eletrônica sobre o átomo de carbono, tornando este um sítio eletrófilo facilmente atacado por grupos nucleófilos. A facilidade deste ataque é colaborado pelo fato de ser uma molécula linear, o que não proporciona impedimento estérico.⁴ Esta discussão é importante, pois, apesar das reações apresentadas na Figura 4 rotas A e B serem espontâneas termodinamicamente

falando, tratam-se de reações de cinética lenta. Desta forma, pode-se utilizar a propriedade eletrófila do carbono do CO_2 para facilitar as reações acima descritas e acelerá-las.

Desta forma a reação de CO_2 com epóxidos apresenta outra vantagem além da descrita já acima. Ao se abrir o anel epóxido de três membros, há a formação de um grupo alcóxido com o oxigênio, caso seja uma quebra heterolítica, como apresentada na Figura 7. Este grupo alcóxido é um grupo nucleófilo que pode atacar facilmente o carbono do CO_2 .

Figura 7. Estrutura esquemática de um grupo alcóxido após a quebra heterolítica do anel epóxido.

Fonte. Próprio autor.

No entanto, esta quebra não ocorre facilmente, apesar do epóxido ser uma molécula energética devido a tensão estérica do anel de três membros. Um dos fatores para que esta quebra não seja favorável é o aparecimento de um carbocátion, como apresentado na Figura 7. Desta forma, para que a reação ocorra em tempo e condições reacionais (temperatura, pressão) adequados é necessária à utilização de um catalisador. E como descrito anteriormente, a escolha do catalisador também irá influenciar na seletividade de produção de ciclo carbonato ou policarbonato.

Muitos catalisadores foram utilizados, pesquisados e reportados ao longo dos anos. Tais como: sais inorgânicos simples de haletos de metais alcalinos, sais orgânicos como amônios e fosfônios, hidróxidos orgânicos, complexos de metais de transição, óxidos de metais de transição, e, mais recentemente, líquidos iônicos. Também é reportado a utilização de uma mistura de compostos inorgânicos e orgânicos como catalisadores e co-catalisadores.⁸⁻²⁶

Todas as reações catalisadas por estes compostos possuem a característica de serem reações homogêneas na fase líquida e todas apresentam alta seletividade para a formação exclusiva do ciclo carbonato, com seletividade entre 97 a 99%. Tal seletividade evidencia a preferência para a formação de ciclo carbonato em detrimento do policarbonato.⁸⁻²⁶ Esta preferência é justificada pela estabilidade termodinâmica maior do anel de cinco membros do ciclo carbonato em relação ao policarbonato.¹¹

Todos estes catalisadores, apesar de algumas particularidades, possuem o mesmo princípio de atuação, o que leva a um mecanismo proposto geral, que pode ser utilizado por

todos os catalisadores. A Figura 8 apresenta este mecanismo geral, baseado nos mecanismos propostos nos artigos, que pode ser utilizado por todos os catalisadores.

Figura 8. Reação geral da ciclo adição catalítica de CO_2 a epóxido com a formação de ciclo carbonato. Nela é apresentada a ação de um catalisador qualquer ($\text{B}^- + \text{C}^+$) sobre um epóxido qualquer.

Fonte. Próprio autor.

Segundo os mecanismos propostos há sempre a necessidade da presença de um grupo nucleófilo para realizar o ataque ao carbono menos substituído do anel epóxido, promovendo a abertura deste (etapa 1). Este ataque é preferencial sobre o carbono menos substituído devido a questões estéricas, quanto menor o impedimento estérico, maior a preferência para o ataque.

Após a abertura do anel epóxido aparece a espécie alcóxido necessária para o ataque ao carbono do CO_2 (etapa 2), como comentando anteriormente. Nota-se que esta quebra do anel epóxido é facilitada pela presença do grupo nucleófilo. Desta forma não há o aparecimento do grupo carbocátion instável e também há a estabilização dos grupos negativos (alcóxido e carbonato) pelo cátion do catalisador.

O grupo carbonato que aparece após a incorporação do CO_2 à molécula orgânica, sofre a ciclização intramolecular, ocorrendo simultaneamente a restauração do grupo nucleófilo do catalisador, o que leva a formação do ciclo carbonato e a restauração do catalisador (etapa 3).

Em algumas condições especiais, como pressões elevadas de CO_2 , acima de 4 MPa ou CO_2 supercrítico, há a preferência do ataque do grupo nucleófilo ao CO_2 primeiramente, ao invés do anel epóxido, originando a espécie carbonato, sendo que esta espécie carbonato ataca posteriormente o epóxido.¹¹ Há casos de catalisadores específicos também projetados especificamente para o ataque ao carbono do CO_2 , em detrimento do anel epóxido. E desta forma há a formação grupo carbonato, seguindo a reação como descrito neste mesmo

parágrafo.²⁷ Porém, de maneira geral, todas as reações seguem como apresentado pela Figura 8.

Assim destaca-se outra característica importante além da presença de um grupo nucleófilo e um cátion. Como destacado pela etapa 3 (Figura 8), na etapa da ciclização intramolecular, há a necessidade da saída do grupo nucleófilo, assim este deve ser também um bom grupo abandonador (LG - *leaving group*). Grupos abandonadores eficientes em reações orgânicas, são caracterizados por não formarem ligações carbono-LG excessivamente estáveis, ou seja, que necessitam de muita energia para ser rompida. Caso a ligação carbono-LG necessite de muita energia para ser rompida, esta espécie não será um bom LG. O LG também levará sempre um par eletrônico consigo ao sair. Assim a espécie formada, carregada ou neutra, deverá possuir boa estabilidade no meio reacional ao sair com o par eletrônico.

Dentre os agentes nucleófilos mais conhecidos os halogênios cloreto, brometo e iodeto, se destacam como ânions de catalisadores. Dentre os trabalhos acima mencionado, estes são em grande maioria os ânions trabalhados.^{8-12 e 14-26} Isto pelo fato destes halogênios serem bons nucleófilos, possuem pares isolados de elétron disponível para a reação. E também, serem bons grupos abandonadores. Ou seja, possuem energia de ligação carbono-halogênio relativamente baixa, principalmente C-Br e C-I, com $\Delta H^0_{\text{médio}} = 68 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $\Delta H^0_{\text{médio}} = 51 \text{ kcal mol}^{-1}$ respectivamente, frente a uma ligação C-C com $\Delta H^0_{\text{médio}} = 83 \text{ kcal mol}^{-1}$.²⁸ Além de serem espécies estáveis no meio reacional ao saírem com o par eletrônico. Assim, estes ânions são sempre escolhidos para se trabalhar como catalisadores.

Dentre os catalisadores apresentados, o trabalho com líquidos iônicos como solvente e catalisador, apresentam bons resultados, devido principalmente a maior solubilidade de CO₂ neste meio e a grande disponibilidade de grupos nucleófilos para que ocorra o ataque ao anel epóxido.¹⁴⁻¹⁸ Estes apresentam ainda algumas desvantagens com relação ao custo e a hidrofiliabilidade.

Outro grupo que recebe destaque é o que utiliza um catalisador baseado em sal de haleto e um co-catalisador, algum sal de metal de transição,^{21,24} ou complexo de metal de transição^{19,20,22,23,26} ou um grupo orgânico capaz de realizar ligação de hidrogênio.²⁵

Os grupos que trabalham com algum metal de transição, seja um sal ou um complexo, adicional ao meio reacional um ácido de Lewis, o cátion metálico, capaz de se coordenar ao oxigênio do anel epóxido. Desta forma, pela doação de densidade eletrônica do oxigênio para o metal, há um enfraquecimento da ligação C-O do anel epóxido, o que facilita a sua abertura. O trabalho que adiciona um grupo orgânico capaz de realizar uma ligação de hidrogênio com oxigênio trabalha com ideia semelhante, de doação de densidade eletrônica do oxigênio para o

hidrogênio. Mesmo sendo uma interação mais fraca que a coordenação ao cátion metálico, ocorre também uma facilitação da abertura do anel epóxido. Mesmo com o aumento na eficiência catalítica, ainda há a desvantagem que com a adição de um co-catalisador, há a presença de uma substância adicional que necessitará uma futura separação do produto final.

Assim, pode-se traçar de forma intuitiva algumas características importantes para se aumentar a capacidade catalítica dos catalisadores para a ciclo adição de CO₂ a epóxidos para a formação de ciclo carbonatos. Porém, apesar de tantos estudos nesta área, na busca de novos catalisadores, o estudo mais cinético e mecanístico da reação em si ainda não foi tão trabalhada como poderia ter sido. Somente alguns trabalhos dedicam-se a apresentar um estudo cinético da reação.^{9,13,16,20,22,24}

Desta forma, com neste trabalho quer se desenvolver esta parte do estudo cinético desta reação catalítica. Para tanto escolheu-se a forma de estudo comparativo entre dois sais orgânicos de brometo, um bem conhecido na literatura o brometo de tetrapropilamônio (TPA), que apresenta boa eficiência entre os sais orgânicos,¹⁴ contra um sal menos conhecido o brometo de 1-propil-4-azo-1-azôniobiciclo[2,2,2]octano (P-DABCO). A Figura 9 apresenta a estrutura esquemática destes dois sais. Escolheu utilizar o método comparativo para se ter uma referência conhecida e, a partir do momento que se define experimentalmente qual dos dois apresenta maior eficiência, estudar o motivo para tal eficiência.

Figura 9. Estruturas esquematizadas para os catalisadores utilizados no trabalho: brometo de tetrapropilamônio (TPA) e 1-propil-4-azo-1-azôniobiciclo[2,2,2]octano (P-DABCO).

Fonte. Próprio autor.

Escolheu-se utilizar o brometo, pois, como discutido anteriormente, este apresenta qualidades desejadas para esta reação, como ser um bom nucleófilo e bom grupo abandonador. Escolheu-se também trabalhar com sais orgânicos para tornar o tratamento dos dados mais simples de serem analisados. Sem a presença de um co-catalisador diminui-se o

quantidade de variáveis a serem consideradas. E restringindo-se a átomos não metálicos facilita-se o trabalho com cálculos teóricos.

E o P-DABCO é interessante para o estudo, pois este também apresenta uma geometria tridimensional em volta do nitrogênio quartenário, similar ao sal quartenário de tetraalquilamônio. Contudo apresenta uma estrutura mais rígida. Assim, será um bom comparativo para ver influência desta geometria sobre a eficiência catalítica e a comparação disto com os sais quartenários de tetraalquilamônio.

Outra vantagem destas moléculas é a presença de um par eletrônico disponível, sobre o nitrogênio terciário em seus sais orgânicos. Este nitrogênio pode atuar como uma base de Lewis sobre o CO_2 para a formação de um carbamato. Foi constatado que a formação de carbamato é vantajosa para a reação de ciclo adição, pois este facilita a reação com o alcóxido do intermediário formado após a abertura do anel epóxido.^{20,25}

Desta forma irá se buscar montar modelos teóricos e experimentais para a cinética desta ciclo adição.

1.4. Teoria do Funcional de Densidade (Density Functional Theory – DFT)

A Teoria do Funcional de Densidade (DFT) tem sido atualmente largamente utilizada nos cálculos teóricos *Ab Initio* para auxiliar o estudo do mecanismo da ciclo adição catalítica de CO_2 a epóxidos para a formação de ciclo carbonatos orgânicos.^{13,16,29-35}

O DFT, em contraste com métodos semi-empíricos, não possui a necessidade que qualquer de seus parâmetros, nas derivações de seus cálculos, tenham seus valores definidos ou ajustados por parâmetros empíricos, a princípio. Além de possuir um hamiltoniano definido. Estas características colocam o DFT como um método *Ab Initio*. Este ainda possui vantagem sobre métodos *Ab Initio* baseados em Hartree-Fock-Roothaan (HFR) devido a um ganho na velocidade computacional e espaço em memória. Isto torna o método mais versátil e capaz de ser trabalhado com sistemas maiores e mais complexos que os possíveis para o HFR.

Este trabalho não possui o intuito de ser teórico, apenas de se utilizar ferramentas do cálculo de química quântica para a discussão dos resultados, desta forma a introdução aqui apresentada é apenas um breve apanhado do método DFT e as ferramentas as serem utilizadas com este. Mais detalhes podem ser encontrados nas literaturas de referência.³⁶⁻³⁷

O método DFT possui semelhanças em sua estrutura de métodos computacionais com os HFR. De fato, ambos partem da aproximação de Born-Oppenheimer que diz que toda a influência do núcleo atômico sobre os elétrons está reduzida a um potencial $v(r)$, chamado de potencial externo, que atua sobre os elétrons. Desta forma a equação de onda $\psi(r)$ que descreve o estado do sistema, da qual provém todos os observáveis, como a energia, é dependente somente das coordenadas eletrônicas. E ambos os métodos utilizam a combinação lineares de bases atômicas $\phi(r)$ para gerar os orbitais moleculares que dão origem as funções de onda $\psi(r)$.³⁶⁻³⁷ Lembrando que estas bases atômicas $\phi(r)$ são funções matemáticas como Gaussianas que se combinam linearmente para gerar os orbitais moleculares. O número destas funções primitivas varia de base para base bem como a forma de se combina-las.³⁸

A diferença principal entre estes dois métodos DFT e HFR, vem que o DFT não trabalha diretamente com a resolução da equação de onda de Schrödinger, como o método HFR. Mas trabalha com a densidade eletrônica $\rho(r)$, que descreve a distribuição de carga de uma molécula. Desta forma há dois postulados básicos que descrevem o DFT:

1. A função de onda do estado fundamental e as propriedades deste estado são funcionais da densidade eletrônica $\rho(r)$.
2. A energia do estado fundamental para um sistema multieletrônico sob um potencial externo $v(r)$, pode ser descrito como apresentado pela Equação 1.

$$E_\rho = \int v(r)\rho(r)dr + F(\rho) \quad \text{Equação 1}$$

$$\rho(r) = \sum_i^N [\psi_i(r)]^2 \quad \text{para N elétrons} \quad \text{Equação 2}$$

Sendo $F(\rho)$ um funcional universal que não depende do potencial externo $v(r)$. O termo $F(\rho)$ é definido para sistemas com interação eletrônicas, segundo a formulação de Hohenberg-Kohn-Sham, como: $F(\rho) = T_s(\rho) + J(\rho) + E_{xc}(\rho)$.

Sendo $T_s(\rho)$ a energia cinética para N elétrons, $J(\rho)$ a energia potencial de Coulomb e $E_{xc}(\rho)$ a energia de correlação e troca. As equações a seguir apresentam a descrição destes termos:

$$T_s(\rho) = \sum_i^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle \quad \text{Equação 3}$$

$$J(\rho) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 \quad \text{Equação 4}$$

$$E_{xc}(\rho) = T(\rho) - T_s(\rho) + V_{xc}(r) - J(\rho) \quad \text{Equação 5}$$

A diferença $T(\rho) - T_s(\rho)$ é tida como pequena, sendo o termo mais importante $V_{XC}(r)$, o potencial de troca e correlação. Desta forma, a qualidade dos resultados obtidos é função do tipo de $V_{XC}(r)$ utilizado.³⁶⁻³⁷

Assim, são utilizados funcionais para descrever esta energia $E_{XC}(\rho)$, como por exemplo, o funcional híbrido B3LYP, que combina o funcional de troca com três parâmetros de Becke (B3)^{39,42} com o funcional de correlação não local de Lee-Yang-Parr (LYP).⁴⁰⁻⁴¹

1.5. Trânsito Sincrônico Quadrático (*Quadratic Synchronous Transit - QST*)

Para o estudo de reações químicas, de suas energias de ativação e constantes de velocidade é necessário se encontrar os chamados Estados de Transição (TS), também conhecidos como Complexos Ativados. Para isto destaca-se o método conhecido pelo nome de Trânsito Sincrônico Quadrático (QST do Inglês *Quadratic Synchronous Transit*).⁴³

O QST permite a localização de um ponto de máxima energia entre reagentes e produtos, que é caracterizado como o TS da reação. Este método trabalha com algoritmos que realizam otimizações estruturais chamadas de ortogonais à parte da molécula responsável pela reação química, o que garante uma energia final calculada mais próxima ao valor experimental. Em outras palavras, caso uma reação envolva o rompimento de uma ligação química específica A, e a formação de uma ligação B, na extremidade da molécula, todo o restante da molécula que não participa diretamente das ligações A e B, terá sua estrutura otimizada ao longo do processo. Ou seja, uma complementação entre a busca pela maximização sobre o caminho da reação, para localizar o TS e, a minimização da energia, para que os valores calculados não sejam superestimados.

Uma variação deste método é o chamado QST3. Neste para que se localize o ponto de maior energia entre os reagentes e produtos, é necessário fornecer para o cálculo as estruturas otimizadas dos reagentes, produtos e uma terceira estrutura. Esta terceira estrutura é uma hipótese inicial do TS da reação fornecida pelo usuário. Esta estrutura fornecida direciona o caminho do cálculo, tornando este mais eficiente para se localizar o verdadeiro TS.⁴⁴

1.6. Método do Contínuo Polarizável com o Formalismo da Equação Integral (*Integral Equation Formalism for Polarizable Continuum Method - IEFPCM*)

Sabe-se que reações químicas comportam-se de maneira diferente caso estas procedam na fase gasosa ou em solução. Desta forma são necessários modelos teóricos que descrevam estas propriedades que se modificam quando os solutos encontram-se solvatados. Atualmente são largamente utilizados modelos mistos que combinam uma descrição químico-quântica do soluto com uma descrição clássica do solvente. Desta forma, o solvente não é tratado como partes discretas, mas sim como um meio contínuo infinito e polarizável (PCM), caracterizado por uma constante dielétrica ϵ . Estes métodos são chamados de Campo Reacional Auto Consistente (*Self-Consistent Reaction Field - SCRF*) ou métodos de cavitação. E eles permitem determinar as funções de onda das moléculas solvatadas sem acrescentar grandes custos computacionais ao cálculo, através de um potencial de solvatação V_R que atua como uma perturbação variável sobre o Hamiltoniano do soluto, como apresentado a seguir:

$$H^o\psi^o = E^o\psi^o \quad \text{no vácuo}$$

$$[H^o + V_R]\psi = E\psi \quad \text{em solução}$$

Sendo: H^o = Hamiltoniano do soluto no vácuo ; ψ^o = função de onda do soluto no vácuo ; ψ = função de onda do soluto em solução.

Porém estes modelos não representam corretamente interações específicas soluto-solvente por não apresentarem a estrutura molecular do solvente.

Para se avaliar a variação da energia livre (ΔG) durante o processo de solvatação, pode-se imaginar o seguinte processo, como apresentado pela Figura 10.

Figura 10. Processo de solvatação geral de um soluto molecular único em um solvente tratado como um meio contínuo infinito e polarizável.

Fonte. Adaptado de CANCÈS, E.; MENNUCCIA, B.⁴⁸

1. Inicia-se o processo a partir de uma condição em que o soluto e o solvente encontram-se isolados um do outro. As propriedades do soluto são referentes a este no vácuo.
2. No solvente, tratado como um meio contínuo, cria-se uma cavidade de volume (V) e superfície interna (S) no qual será introduzido o soluto. Tem-se que a constante dielétrica no interior desta cavidade é a do vácuo (ϵ_0). Esta variação de energia livre é chamada de energia de cavitação (ΔG_{cav}). Esta energia é função do solvente e da geometria da cavidade gerada, sendo seu valor sempre positivo e proporcional ao trabalho necessário para gerar a cavidade.
3. Ao se introduzir o soluto na cavidade gerada, a variação de energia nesta etapa é resultante de alguns componentes. A primeira contribuição advém do potencial eletrostático no interior da cavidade (chamada de campo de reação) que surge com a polarização criada no contínuo (solvente) pelo campo elétrico nos arredores da molécula. Este potencial eletrostático interagem com o soluto estabilizando-o, de forma que esta variação de energia é sempre negativa e chamada de contribuição (energia) eletrostática (ΔG_{el}). Os outros componentes provem da variação de energia devido a dispersão e repulsão do soluto. Geralmente são considerados juntos e chamados de energia de dispersão-repulsão ($\Delta G_{dis-rep}$).

Desta forma a variação total durante o processo de solvatação (ΔG_{sol}) é dado como apresentado pela Equação 6.

$$\Delta G_{sol} = \Delta G_{cav} + \Delta G_{el} + \Delta G_{dis-rep} \quad \text{Equação 6}$$

O formalismo aplicado para o calculo de cada energia, seus respectivos potenciais, que resultam na ΔG_{sol} e no potencial V_R irão determinar o quão bom serão os resultados obtidos para descrever as propriedades do sistema solvatado.⁴⁵⁻⁴⁸

O formalismo IEF cria a sua cavidade atraves de sobreposições de esferas ao redor do soluto. Sendo utilizado nestas esferas alguns parametros específicos de cada solvente trabalhado. Trata-se de um método que produs resultados consistentes com os experimentais além da possibilidade de ser utilizado para descrever líquidos anisotrópicos como cristais líquidos ou soluções iônicas.⁴⁵

Para uma visão mais detalhada e de outros métodos empregados para a solvatação, ver TOMASIA, J.⁴⁹ que apresenta uma revisão sobre estes métodos.

2 OBJETIVOS

Estudo comparativo do brometo de 1-propil-4-azo-1-azôniobiciclo[2,2,2]octano (P-DABCO), na ciclo-adição catalítica de CO₂ aos epóxidos para a formação de ciclocarbonatos orgânicos, frente ao catalisador brometo de tetrapropilamônio já descrito na literatura, analisando os mecanismo destes dois catalisadores através dos modelos cinéticos e com suporte dos cálculos teóricos de química quântica. Irá se manter o ânion brometo fixo para que este não seja um fator de variação.

- Preparo e purificação do brometo de 1-propil-4-azo-1-azôniobiciclo[2,2,2]octano (P-DABCO).
- Caracterização do P-DABCO por: cromatografia em camada delgada para verificar sua purificação, espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR) e ressonância magnética nuclear (RMN).
- Obtenção de um método de quantificação de ciclocarbonato por FTIR e validação por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).
- Estudo da ação catalítica dos sais supracitados (catalisadores) utilizando-se o epóxido 1,2-epóxi-3-fenoxipropano (EpPP), como epóxido representativo.
- Caracterização do(s) produto(s) formado(s) por FTIR, cromatografia em camada delgada (CCD) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).
- Comparação dos resultados experimentais e teóricos de FTIR das moléculas estudados.
- Verificar, teoricamente, o efeito do solvente e da temperatura na reação de ciclo adição do CO₂.
- Propor mecanismo de reação da ciclo adição com e sem catalisador.
- Estudo da cinética da reação com auxílio de modelos cinéticos e cálculos teóricos de química quântica utilizando-se o programa Gaussian[®] para os cálculos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Catalisadores

O catalisador brometo de tetrapropilamônio ($C_{12}H_{28}NBr$) (TPA) foi comprado diretamente da Sigma-Aldrich[®], com pureza de 98% e utilizado sem prévia purificação.

Todos os solventes utilizados neste trabalho possuem grau próprio para análises (PA) ou superior e, foram utilizados sem purificação ou secagem prévia. Acetonitrila, éter dietílico, acetato de etila. 1-bromopropano (Sigma-Aldrich[®], 99%) e 1,4-diazobiciclo-2,2,2-octano (DABCO) (Sigma-Aldrich $\geq 99\%$) foram utilizados sem prévia purificação.

3.1.1. Síntese Brometo de 1-propil-4-azo-1-azôniobiciclo[2,2,2]octano (P-DABCO) ou brometo de 1,4-Diazobiciclo[2,2,2]octano (DABCO) mono alquilado (P-DABCO) ($C_9H_{19}N_2Br$).

A síntese foi baseada no procedimento de Wykes, com modificações.⁵⁰ A seguir é feito uma breve descrição do procedimento utilizado:

Trabalhou-se na proporção 2:1 (n:n) de DABCO:1-bromopropano, para garantir que haja somente uma mono alquilação.

Solubilizou-se 2,0 g (17,8 mmol) de DABCO em 10mL de acetonitrila em balão de reação. 1,0964g (8,9mmol) de 1-bromopropano foram solubilizados em 10mL de acetonitrila e adicionado lentamente, sob agitação constante (agitador magnético) e temperatura ambiente, à solução de DABCO.

Colocou-se o sistema em refluxo e agitação por 48 horas protegido da luz, com o balão envolto em papel alumínio. Após este período o solvente reacional foi completamente evaporado deixando um pó branco. Este pó foi solubilizado em 20 mL de acetonitrila em um

béquer e, adicionou-se 40 mL de éter dietílico. Ocorreu o aparecimento de um precipitado branco em suspensão após a adição de éter, pelo fato do P-DABCO não ser solúvel em éter. Colocou-se a suspensão em ultrassom por aproximadamente 10 minutos até separação em duas fases líquidas. Separou-se a fase superior e descartou-se. A fase mais densa, é uma solução concentrada de P-DABCO em acetonitrila. O P-DABCO, como descrito anteriormente, não é solúvel em éter, porém os possíveis reagentes residuais o são. Repetiu-se este procedimento, desde a solubilização em 20 mL de acetonitrila, mais uma vez. Após este processo, lavou-se três vezes com porções de 20 mL cada de éter dietílico a solução concentrada de P-DABCO, com auxílio de um balão de extração.

O extrato anterior foi seco à pressão reduzida ($\sim 200\text{mmHg}$) e 70°C por aproximadamente 4 horas. Obteve-se o sólido branco de brometo de DABCO mono alquilado (P-DABCO).

3.2. Caracterização dos Catalisadores

3.2.1. Cromatografia em camada delgada (CCD)

Placas cromatográficas DC-Fertigfolien ALUGRAM[®] sílica gel 60 com indicador fluorescente UV₂₅₄ - Macherey-Nagel[®]. Sem necessidade de ativação prévia das placas.

Fase móvel: Brometo de Propil-DABCO: 40% metanol, 40% acetonitrila e 20% éter etílico (v:v:v) ou 50% metanol e 50% acetonitrila (v:v).

Revelador: Solução básica de permanganato de potássio.

O catalisador TPA, comprado comercialmente, não foi analisado. A CCD possui a finalidade de conferir a etapa de purificação do P-DABCO sintetizado. A Figura 11 apresenta o resultado, evidenciando a purificação. A Tabela 2 apresenta os fatores de retenção (R_f) para os reagentes e produtos.

Figura 11. Placas de CCD, para o P-DABCO, reveladas em solução básica de de permanganato de potássio queimadas, sendo "P" o local de aplicação do reagente "padrão"; "M" da "mistura", o local de aplicação tanto do reagente quanto da substância purificada; "R" o local de aplicação da substância purificada advinda da "reação". A placa da direita destaca as manchas superiores do DABCO alquilado. Estas manchas desaparecem com o passar do tempo. A placa da esquerda é o catalisador DABCO também, porém com um tempo maior após a revelação, evidenciando as manchas inferiores de DABCO não alquilado. Porém, as manchas superiores já desapareceram.

Fonte. Próprio autor.

Tabela 2. Fatores de retenção após revelação das placas de cromatografia de camada delgada (CCD) para o P-DABCO, sendo: DABCO: 1,4-diazobíciclo-2,2,2-octano; P-DABCO: brometo de propil-DABCO.

Nome	DABCO	P-DABCO
Rf	0,132	0,395

3.2.2. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Aparelho Shimadzu[®] - IRAffinity-1S FTIR[®]. Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) - Instituto de Química – USP, campus em São Carlos - SP.

Para os espectros adquiridos em modo de transmissão: intervalo de número-de-onda entre 400 e 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} com acúmulo de 32 espectros e função de apodização Happ-Genzel.

Para os espectros obtidos por reflexão atenuada total (ATR): intervalo de número-de-onda entre 650 e 4000 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} com acúmulo de 32 espectros e função de apodização Happ-Genzel.

Acompanhamento das modificações nas moléculas conforme ocorrem as alquilações.

Os catalisadores sólidos (modo transmissão) foram analisados em pastilhas de KBr, grau espectroscópico (~1/10 - m/m - amostra/KBr), pastilhados sob pressão (~1,5 MPa), sendo que como branco foi utilizado a pastilha de KBr pura.

Para a leitura via ATR utilizou-se soluções em clorofórmio com concentração de analito de aproximadamente $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e volume de leitura de $500 \text{ }\mu\text{L}$. O branco utilizado foi clorofórmio puro.

3.2.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Foi utilizado o espectrômetro Agilent 400 MHz NMR®, sistema: 400/54 *Premium Shielded* da Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) - Instituto de Química de São Carlos – USP para obter os espectros de RMN de ^{13}C .

Os experimentos de RMN de ^{13}C foram realizados com Efeito Nuclear Overhauser (NOE) e Ganho de Sinal sem Distorção por Transferência de Polarização (Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer - DEPT) usando pulsos de 45° , 90° e 135° .⁵¹

Tempo de aquisição: 1,3107 s. Frequência: 100,56 MHz. Espectros acumulados: 60. Calibração via padrão interno ácido 3-(trimethylsilyl)propionico-2,2,3,3-d₄ de sódio (NaTSP). Estes parâmetros foram utilizados tanto para o NOE quanto para os DEPT.

As leituras foram realizadas em solução de água deuterada (óxido de deutério): água deuterada Sigma-Aldrich® 99,9%.

3.2.4. Condutimetria

Utilizou-se o condutivímetro DM-32 Digimed® com constante de célula $\kappa = 1 \text{ cm}^{-1}$ do laboratório de ensino do Instituto de Química – USP, campus em São Carlos, SP.

Somente analisou-se o catalisador brometo de tetrapropilamônio (TPA). Realizou-se soluções em N,N-Dimetil Acetamida (Vetec® 99,5% e teor de água obtido por titulação Karl-Fischer 0,05%). Foram realizados dois experimentos. O primeiro somente com a presença do TPA com concentrações na faixa de $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. O segundo experimento foi realizado com TPA e o epóxido 1,2-epóxi-3-fenoxipropano (EpPP). Trabalhou-se com as concentrações de TPA iguais a $2,5 \times 10^{-3}$, $5,0 \times 10^{-3}$ e $7,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e concentrações de EpPP iguais a 0,2669 e $0,5338 \text{ mol L}^{-1}$.

3.3. Síntese do ciclocarbonato

Reagentes e solventes: Epóxido: 1,2-epóxi-3-fenoxipropano (EpPP) (Sigma-Aldrich® 99%), dióxido de carbono: Linde® 99,99% - fase líquida, N,N-Dimetil Acetamida (Vetec® 99,5% e

teor de água obtido por titulação Karl-Fischer 0,05%), acetato de etila (Mallinckrodt ChromAR[®] grau CLAE).

Método: Escolheu-se o 1,2-epóxi-3-fenoxipropano (EpPP) como epóxido modelo para se acompanhar a cinética da reação com os catalisadores de estudo. Os catalisadores utilizados foram: brometo de tetrapropilamônio e brometo de propil-DABCO, obtidos como descrito anteriormente.

A Figura 12 apresenta as estruturas esquematizadas do EpPP juntamente com o seu respectivo ciclocarbonato (CCEpPP) formado após a adição do CO₂.

Figura 12. Estrutura esquematizada do 1,2-epóxi-3-fenoxipropano (EpPP) e seu respectivo ciclocarbonato (CCEpPP) após a reação com CO₂.

Fonte. Próprio autor.

A reação foi realizada em um reator de aço inoxidável da Parr Instrument[®], a Figura 13 mostra algumas fotos do reator.

Figura 13. Reator da Parr Instrument[®] de aço inox. **a)** Reator montado para uso, com a manta aquecedora (1) abaixada. (2) mangueira de entrada de gás com sua respectiva válvula. (3) sensor para leitura da pressão. (4) sensor termopar para leitura e controle da temperatura do meio reacional. **b)** Copo do reator desmontado. (5) cinta e braçadeira metálicas desmontadas. **c)** Tampa do reator vista de baixo. (6) pás inclinadas (45°) para agitação. (7) tubo metálico para introdução do gás.

Fonte. Próprio autor.

Trata-se de um reator de aço inox com capacidade volumétrica de 78 mL. Trabalha com temperatura e pressão máximas de 300 °C e 3000 psi ($2,068 \times 10^7$ Pa) respectivamente.

O controle da temperatura (°C) e velocidade de agitação (rpm) foram realizados por um console situado ao lado do reator. O controle da pressão interna é realizado pela injeção do gás, neste caso CO₂, controlada por um registro de diafragma da White Martins® modelo LFS-200. A leitura da pressão interna é realizada pelo console lateral em psi (do inglês: *pound force per square inch*, libra força por polegada quadrada). O reator possui orifícios internos para purga do gás no interior do reator e para a retirada do material líquido para amostragem.

A temperatura de trabalho foi de 150 °C, enquanto o tempo de reação foi de 5 horas sob velocidade de agitação constante e igual a 250 rpm. A Pressão do gás usada foi de 150 psi ($1,034 \times 10^6$ Pa), mantida constante ao longo da reação, mantendo-se sempre aberto o registro do cilindro permitindo assim a reposição do CO₂ consumido.

As reações ocorreram em soluções de 50 mL de dimetilacetamida. Os catalisadores sempre estiveram em uma proporção de 1% em mol em relação ao epóxido.

Ao final das 5 horas reacionais, evaporou-se completamente o solvente. Solubilizou-se o pó obtido em aproximadamente 20 mL de acetato de etila e lavou-se a solução cinco vezes, em um balão de extração, com porções de aproximadamente 20 mL cada de água ultrapura. Após evaporação do solvente, obtém-se um pó branco fino de ciclocarbonato de EpPP.

3.4. Caracterização 1,2-epóxi-3-fenoxipropano (EpPP) e seu respectivo ciclocarbonato (CCEpPP)

Os equipamentos e materiais são os mesmos utilizados na caracterização dos catalisadores.

EpPP

Caracterização por: CCD, RMN e FTIR.

Fase móvel CCD: éter dietílico. Revelador: lâmpada ultravioleta tendo máximo de irradiação em 254 nm.

RMN: solução de aproximadamente 1×10^{-2} mol L⁻¹ em acetona deuterada-d₆. Nuclídeos e sequências de pulsos: ¹H, ¹³C e *Correlation Spectroscopy* (COSY) para ¹H.

Tanto a CCD quanto a RMN foram utilizadas principalmente para verificar a pureza do produto obtido e do reagente comprado.

FTIR: Foram coletados espectros em transmissão de filmes líquidos sobre discos de silício extrínseco com as duas faces polidas. Resolução espectral de 4 cm^{-1} com acúmulo de 32 espectros e função de apodização Happ-Genzel. O branco utilizado foi a própria pastilha de Si.

CCEpPP

Caracterização por: CCD e FTIR.

Fase móvel CCD: éter dietílico. Utilizado para verificar a purificação.

FTIR: pastilhas de KBr em modo transmissão. Resolução espectral de 4 cm^{-1} com acúmulo de 32 espectros e função de apodização Happ-Genzel. Sendo utilizado como branco uma pastilha de KBr pura.

3.5. Cinética da Reação

Os materiais, reagentes e solventes aqui utilizados são os mesmos da sessão 3.3.

Cada experimento seguiu o seguinte processo de preparo:

- Pesou-se a quantidade necessária do epóxido EpPP em um béquer e de catalisador em outro, de modo que a quantidade de catalisador seja 1% em mol do epóxido.
- Com auxílio de uma pipeta volumétrica, mediu-se $50,07 \pm 0,01\text{ mL}$ de dimetilacetamida (DMAc).
- Transferiu-se para o copo do reator o catalisador e o epóxido lavando-se os béqueres com a dimetilacetamida para garantir a completa transferência das massas do catalisador e do epóxido.
- Terminou-se de transferir todo o volume da dimetilacetamida para o copo do reator. Homogeneizou-se por agitação manual, até obter uma solução límpida.
- Montou-se o copo do reator no reator, como apresentado na Figura ya. Ajustou-se a manta aquecedora e ligou-se a agitação (250 rpm).
- Purgou-se CO_2 no interior do reator por aproximadamente 30 segundos. A válvula da purga deve estar aberta. Tal procedimento é para remover outros gases do interior do reator. Fechou-se válvula da purga e ligou-se o aquecimento.
- Ajustou-se a pressão interna do reator entre 50 e 60 psi ($3,447 \times 10^5$ e $4,137 \times 10^5$ Pa) e fechou-se entrada do gás. Depois que a temperatura interna equilibrou em

150 °C (entre 10 e 12 minutos), ajustou-se a pressão interna do reator para 150 psi. Tal procedimento evita uma pressão interna excessiva. Isto porque a 150 °C a pressão de vapor do solvente aumenta (ponto de ebulição 165 °C) e a solubilidade do CO₂ diminui. Trata-se de um procedimento de segurança, uma vez que, o registro de diafragma acoplado ao cilindro suporta até 200 psi ($1,379 \times 10^6$ Pa) em sua saída.

- Coletou-se uma alíquota para amostragem a cada meia hora, pela válvula adequada, ao longo das 5 horas de reação. Cada reação teve início a partir do momento que se liga o aquecimento e se introduz a quantidade inicial de CO₂, começou a contar o tempo reacional a partir deste momento. A amostra "zero" é coletada antes da primeira introdução de gás (purga) e a amostra "um" após meia hora do início da reação. Cada amostra possui um volume aproximado de 1 mL. Assim, ao todo foram recolhidas 11 amostras. Garante-se que não há formação posterior de ciclocarbonato ou consumo de epóxido na amostra coletada, pelo fato da reação ser cessada ao se retirar a amostra do reator, uma vez que sua temperatura é diminuída e a quantidade de CO₂ na atmosfera ambiente é extremamente baixa, comparada ao interior do reator. Quando necessário armazenar por longos períodos as amostras, foram guardadas à baixa temperatura e ambiente seco, para evitar hidrólise do epóxido por umidade atmosférica. Normalmente, não se guardou por mais tempo que 48 horas as amostras coletadas.
- Quando necessário, deixou-se a reação se prolongar por 22 a 24 horas totais, para garantir que se atingiu o equilíbrio termodinâmico da reação. Não se coletou mais alíquotas após as 5 horas, nestes casos, somente uma alíquota ao final das 22 a 24 horas de reação.

O fluxograma a seguir apresenta as etapas descritas acima de forma a facilitar a visualização das etapas a serem seguidas.

A estequiometria da reação segue como apresentada pela Equação 7.

Como a concentração do catalisador é constante durante a reação, espera-se que a cinética seja de uma reação de segunda ordem, como apresentado pela Equação 8.

$$\frac{dx}{dt} = k_2[\text{epóxido}][\text{CO}_2] = k_2(a-x)(b-x) \therefore \frac{1}{a-b} \cdot \ln \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right] = k_2 t \quad \text{Equação 8}$$

Outra forma de trabalhar é com a injeção constante do CO₂ de forma que a quantidade deste não varie ao longo da reação. Assim, se espera que a cinética seja uma reação de pseudo primeira ordem. Isto facilitará o trabalho e análise dos dados, como apresentado pela Equação 9.

$$\frac{dx}{dt} = k_1[\text{epóxido}] = k_1(a-x) \therefore \ln \left(\frac{a}{a-x} \right) = k_1 t \quad \text{Equação 9}$$

O acompanhamento da reação foi realizado de duas maneiras: formação do ciclocarbonato, quantificado por FTIR e, consumo do epóxido, quantificado por HPLC-UV, como validação para a técnica de FTIR.

3.6. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detector Ultravioleta (CLAE-UV)

Equipamento: Shimadzu - LC 20AT[®] com amostrador automático Shimadzu - SIL 20A[®]. Detector: Shimadzu - SPD 20A[®] UV-Vis.

Coluna: Kromasil Column 100[®] - C18 250 x 4,6 mm - 5 μm .

Solvente: Acetonitrila (J.T.Baker[®] grau CLAE)

Detector: 254 nm.

Fluxo fase móvel: 0,4 mL min⁻¹ - isocrática de acetonitrila.

Tempo total corrida: 15 min.

Volume injeção amostra: 20 μL .

Temperatura coluna: 25 °C - isotérmica.

Local: Laboratório de Processos Eletroquímicos e Ambientais, Instituto de Química – USP, campus em São Carlos – SP.

Trabalhou-se com *vials* próprios para o equipamento, com volumes de solução totalizando 1800 μL . Todas as soluções foram feitas com acetonitrila grau CLAE. Todas as amostras coletadas da reação foram diluídas aproximadamente 100 vezes sem tratamento prévio (20 μL da amostra diluída para 1800 μL total). Para a quantificação trabalhou-se com o levantamento de uma curva padrão. Os padrões foram preparados de forma a imitar a matriz das soluções diluídas das amostras em acetonitrila, para evitar o efeito de matriz. Estes foram preparados como indicado na Tabela 3. Foram preparadas três soluções de padrão EpPP em acetonitrila Ep1, Ep2 e Ep3 com concentrações iguais a $9,184 \times 10^{-1}$; $9,184 \times 10^{-2}$ e $9,184 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, respectivamente. Preparou-se também soluções do catalisador PMIm em acetonitrila com concentração igual a $2,705 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹. As medidas foram feitas em duplicata e utilizou-se a média das áreas para o levantamento da curva.

Tabela 3. Volumes acrescentados para a preparação de cada padrão utilizado na curva padrão. Cada padrão foi preparado nos *vials* próprios do equipamento com um volume total de 1800 μL . Sendo V EpPP referente ao volume das soluções do epóxido EpPP, V Cat referente à solução do catalisador PMIm, V DMAc referente a adição de dimetilacetamida e V MeCN referente ao volume de acetonitrila adicionado para completar o volume total.

Padrão	V EpPP (uL)	V Cat (uL)	V DMAc (uL)	V MeCN (uL)	Total (μL)
1	20 (Ep3)	20	20	1740	1800
2	100 (Ep3)	20	20	1660	1800
3	20 (Ep2)	20	20	1740	1800

4	50 (Ep2)	20	20	1710	1800
5	100 (Ep2)	20	20	1660	1800
6	15 (Ep1)	20	20	1745	1800
7	20 (Ep1)	20	20	1740	1800

Os cromatogramas foram exportados em formato texto (.txt) e tratados no programa MicroCal Origin® (número serial institucional: GF3S5-3078-7903112).

3.7. Espectroscopia de Absorção Vibracional na região do Infravermelho por Transformada de Fourier por Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR)

Aparelho Shimadzu - IRAffinity-1S FTIR®. Modo reflexão total atenuada (ATR) sobre cristal de seleneto de zinco (ZnSe). Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) - Instituto de Química – USP, campus em São Carlos - SP.

Porta amostra para soluções com tampa própria para evitar evaporação do solvente.

Sem necessidade de tratamento prévio ou diluição das alíquotas retiradas do reator.

Branco realizado com 30 µL de dimetilacetamida distribuídos em 7 a 8 gotas ao longo do cristal de ATR.

Foram empregados dois métodos para realizar as medidas:

- a) 200 µL da amostra + 100 µL de acetonitrila.
- b) 300 µL da amostra.

O método "b" mostrou-se melhor para o trabalho. E foi adotado posteriormente como o método padrão.

Para a quantificação do ciclocarbonato levantou-se uma curva padrão. Para esta curva padrão utilizou-se como padrão de ciclocarbonato o Propileno Carbonato (CCPC) (Sigma-Aldrich® 99% - frasco com septo).

Os padrões foram preparados com todos os componentes presentes nas amostras reacionais: catalisador, epóxido, ciclocarbonato e solvente dimetilacetamida (DMAc), para evitar efeito de matriz. Estes padrões foram produzidos com diluições de soluções originais em dimetilacetamida de 1,0 mol L⁻¹ do epóxido EpPP e 1,0 mol L⁻¹ do ciclocarbonato CCPC, e solução em dimetilacetamida 0,030 mol L⁻¹ do catalisador brometo de tetrapropilamônio. As diluições para cada padrão é apresentada na Tabela 4.

Tabela 4. Padrões preparados para o levantamento da curva padrão. O volume total de cada padrão preparado foi de 1000 μL . EpPP é a solução 1,0 mol L^{-1} do epóxido em DMAc. CCPC é a solução 1,0 mol L^{-1} do ciclocarbonato em DMAc. Catal é a solução 0,030 mol L^{-1} do catalisador em DMAc.

V (μL)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
EpPP	750	700	650	600	550	500	450	400	350	300	250
CCPC	0	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
Catal	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250

A curva padrão foi levantada tanto para o método "a" quanto o "b", utilizando-se do mesmo tipo de branco.

Monitorou-se a área da banda referente ao estiramento C=O do ciclocarbonato (aproximadamente 1800 cm^{-1}) em função da concentração do mesmo. Trata-se de uma banda intensa e sem a presença de outras espécies absorvedoras no mesmo número de onda. A área da banda do ciclocarbonato (CC) foi normalizada pela área total, pois esta varia com a área total. A discussão completa deste tratamento de dados se dará na sessão Tratamentos das áreas do FTIR, localizado no Apêndice B.

3.8. Cálculos *ab Initio* de Química Quântica

Trabalhou-se com cálculos *Ab Initio* de Química Quântica tanto para se encontrar estados fundamentais quanto estados de transição, com o objetivo de descrever geometrias, propriedades termodinâmicas, cinéticas e propriedades eletrônicas dos catalisadores e reagentes. Utilizou-se para os cálculos o programa Gaussian 09[®] (Serial: S9M016840714772W-1516N), Revision D.01⁵², e o GaussView 05[®], para a interface gráfica de introdução de dados e leitura dos resultados.

Utilizou-se o método da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) com o funcional híbrido de três parâmetros de Becke com correções de gradientes fornecidas pelos funcionais de Lee, Yang e Parr (B3LYP).³⁶⁻⁴² Empregou-se a base 6-311++G(d,p).

Otimização geométrica para o estado fundamental, para se obter parâmetros geométricos e termodinâmicos como a energia de Gibbs (ΔG) de formação dos sistemas estudados. A otimização é verificada pela presença de somente números positivos para as frequências vibracionais calculadas. Sendo as frequências calculadas a partir da derivada segunda da energia potencial pelos deslocamentos atômicos, em coordenadas cartesianas.⁵³

Fisicamente isto significa que qualquer movimento atômico implicaria em um aumento na energia potencial a partir da estrutura obtida.

A energia de Gibbs é obtida a partir de uma correção aplicada a energia eletrônica total encontrada para o sistema como apresentado na Equação 10. Os valores de ΔG , ϵ_0 e G_{corr} são obtidos diretamente do arquivo de saída (output) do cálculo.

$$\Delta G = \epsilon_0 + G_{corr} \quad \text{Equação 10}$$

Sendo: ΔG = energia de Gibbs ; ϵ_0 = energia eletrônica total ; G_{corr} = correção para energia de Gibbs.

Esta correção é obtida a partir das equações analíticas para a Entropia, Entalpia e Energia Interna, como apresentado nas Equações 11 a 14.⁵⁴

$$G_{corr} = H_{corr} - TS_{tot} \quad \text{Equação 11}$$

$$H_{corr} = E_{tot} + k_B T \quad \text{Equação 12}$$

$$S_{tot} = S_t + S_r + S_v + S_e \quad \text{Equação 13}$$

$$E_{tot} = E_t + E_r + E_v + E_e \quad \text{Equação 14}$$

Sendo: k_B = constante de Boltzmann ; S_t = contribuição translacional para a entropia total ; S_r = contribuição rotacional para a entropia total ; S_v = contribuição rotacional para a entropia total ; S_e = contribuição eletrônica para a entropia total ; E_t = contribuição translacional para a energia interna total ; E_r = contribuição rotacional para a energia interna total ; E_v = contribuição vibracional para a energia interna total ; E_e = contribuição eletrônica para a energia interna total.

Para se encontrar os chamados Estados de Transição (TS), também conhecidos como Complexos Ativados utilizou-se o método Trânsito Sincrônico Quadrático (QST do Inglês *Quadratic Synchronous Transit*). Mais especificamente método QST3. Neste é fornecido para o cálculo além das estruturas otimizadas previamente dos reagentes e produtos, uma estrutura hipótese de estado de transição (TS). Esta estrutura funciona como um guia para o caminho do cálculo. Este método foi empregado em todos os cálculos para se encontrar os TSs desejados. Utilizou-se o mesmo conjunto de base e funcional descritos acima.^{43,44}

A otimização na presença do solvente será realizada pelo método da Polarização Contínua (IEFPCM do Inglês *Integral Equation Formalism Polarizable Continuum Method*), com os parâmetros do solvente utilizado experimentalmente, a dimetilacetamida (DMAc). Utilizou-se o mesmo conjunto de base e funcional descritos acima.⁴⁵⁻⁴⁹

Os cálculos foram realizados no Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho – UFC (CENAPUFC).⁵⁵ Tal centro conta com vários servidores em *blade*:

- 48 *Blades* Bull 500, cada uma possuindo:

- 2x processadores Intel® Westmere® X5650 EP;
- 6x4GB DDR3 1333MHz de memória RAM;
- 1x 250GB SATA II 1,8" HDD.

Total: 576 núcleos de processamento e 1152GB de RAM podendo alcançar aproximadamente 6,2TFlops de processamento.

- 3 *Blades* Bullx B505, cada uma possuindo:

- 1x processador Intel® Xeon® CPU E5-2470;
- 96GB DDR3 de Memória RAM;
- 1x GPU NVidia Tesla K20m 5GB DRR5 de memória.

Total: 48 núcleos de processamento, 288GB de RAM e 15GB de GPU podendo alcançar aproximadamente 8Tflops de processamento.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Parte I – Resultados Experimentais

Parte A – Catalisador: Brometo de 1-propil-4-azo-1-azôniobiciclo[2,2,2]octano (P-DABCO)

4.1. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O catalisador brometo de 1-propil-4-azo-1-azôniobiciclo[2,2,2]octano (P-DABCO) foi sintetizado a partir dos precursores 1,4-diazobiciclo-2,2,2-octano (DABCO) e 1-bromopropano, como descrito na seção Materiais e Métodos. O produto da síntese foi devidamente purificado, como apresentado pela cromatografia em camada delgada (CCD).

Tanto o DABCO quanto o P-DABCO são sólidos brancos higroscópicos, sendo o P-DABCO mais higroscópico que seu precursor podendo se liquefazer em alguns minutos, dependendo da humidade relativa do ambiente. Isto torna o manuseio de ambos complicado para realização das medidas, além do surgimento de bandas referentes às interações DABCO-água e P-DABCO-água.

Para contornar tais dificuldades, trabalhou-se com soluções de aproximadamente 0,5 mol L⁻¹ em clorofórmio destes compostos orgânicos, com o auxílio da técnica de leitura Reflexão Total Atenuada (ATR), que permite a leitura em soluções.

Por se tratar de um solvente hidrofóbico, evita-se o problema de absorção de água. E por ser uma solução não concentrada, evita-se interações inter-moleculares, ou evita-se algumas interações inter-moleculares se não todas. Isto é uma vantagem ao se comparar estes resultados experimentais com os resultados calculados via química quântica, que não prevêem tais interações. O que facilita a interpretação dos resultados.

As Figuras 14 e 15 apresentam os espectros de FTIR para o DABCO e P-DABCO, respectivamente.

Figura 14. Espectros de FTIR para o DABCO. **a)** Comparação entre a técnica em transmitância (DABCO s) em vermelho contra a técnica em ATR (DABCO ATR) em preto, utilizando-se a solução $\sim 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em clorofórmio. **b)** Comparação entre o espectro experimental (DABCO ATR) em preto contra o espectro calculado (DABCO calc) em vermelho. O cálculo foi realizado via DFT – B3LYPE 6-311G++(d,p) com apenas uma moléculamolécula de DABCO no vácuo.

(a)

(b)

Fonte. Próprio autor.

Figura 15. Espectros de FTIR para o P-DABCO. **a)** Comparação entre a técnica em transmitância (P-DABCO s) em vermelho contra a técnica em ATR (P-DABCO ATR) em preto, utilizando-se a solução $\sim 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em clorofórmio. **b)** Comparação entre o espectro experimental (P-DABCO ATR) em vermelho contra o espectro calculado (P-DABCO calc) em preto. O cálculo foi realizado via DFT – B3LYPE 6-311G++(d,p) com apenas uma molécula de P-DABCO considerando solvatação pelo formalismo IEFPCM com os parâmetros para o clorofórmio. O ânion utilizado foi o brometo, para simular o sal do experimento. **c)** Ampliação dos espectros de “b” entre os números de onda de 700 a 1550 cm^{-1} aproximadamente.

Fonte. Próprio autor.

Ao se comparar as intensidades das bandas, tanto para o DABCO quanto P-DABCO, nota-se que ao se trabalhar com estes sólidos em pastilhas de KBr (DABCO s e P-DABCO s), as intensidades das bandas são maiores. Mas isto somente é um efeito de concentração ou sensibilidade da técnica de leitura. Pois a leitura em modo transmitância é mais sensível que em modo ATR. Isto porque em transmitância todo o feixe de radiação infravermelho (IV) atravessa a amostra, o que fornece uma quantidade maior de analitos para a interação com a radiação. Já no ATR, o feixe IV não interage diretamente com a amostra. Nos pontos de reflexo com o cristal do porta amostra, aparecem as chamadas ondas evanescentes que se propagam para dentro da amostra. Estas ondas que interagem com o analito e carregam a informação para o feixe IV. Desta forma a interação é menor do feixe IV com o analito. Porém, esta diferença nas intensidades não influencia na caracterização qualitativa desejada para esta seção.

Nota-se que os espectros tornam-se mais simples com a técnica de ATR, para o DABCO e P-DABCO, com o desaparecimento de algumas bandas. Dentre as bandas que desaparecem a mais evidente é a referente à ligação O-H da água entre 3300 a 3500 cm^{-1} . Como esperado ao se utilizar um solvente hidrofóbico.

Comparando-se os espectros de ATR contra os calculados (calc) nota-se que estes são muito semelhantes. Tanto os espectros de DABCO quanto P-DABCO calculados, apresentam boa concordância em relação ao número de bandas e posição destas. Há apenas pequenos deslocamentos para moires números de onda das bandas calculadas em relação às experimentais, como destacado na Figura 15c. Não há problema que haja pequenas diferenças entre as posições das bandas experimentais e teóricas. Estas não precisam necessariamente coincidir com exatidão para concluir que há boa concordância entre os dados experimentais e os calculados.^{56,57} As principais diferenças ocorrem em algumas intensidades das bandas e na posição das bandas na região próxima a 3000 cm^{-1} , como destacado nas Figuras 14b e 15b. Porém estas diferenças não comprometem a análise dos resultados, uma vez que as bandas principais encontram-se em menores números de onda (~650 a 1700 cm^{-1}). A Tabela 6, apresenta em parênteses e em vermelho, os valores calculados em comparação com os valores experimentais, para as vibrações mais importantes do P-DABCO.

Assim, pode-se concluir a utilização da técnica FTIR-ATR com as soluções em clorofórmio ajudou a eliminar as bandas provindas de interações intermoleculares molécula-molécula e molécula-água. O que tornou os espectros mais simples, sem perder informações referentes as próprias moléculas. Assim, utilizaram-se os espectros obtidos via FTIR-ATR em soluções em clorofórmio para a análise comparativa entre o DABCO e P-DABCO e para a atribuição das principais bandas de caracterização. A Figura 16 apresenta os espectros de FTIR-ATR para o DABCO e P-DABCO em soluções de aproximadamente 0,5 mol L⁻¹ em clorofórmio. Os números apresentados fazem referência à posição das bandas.

Figura 16. Espectros de FTIR-ATR para o DABCO em preto e o P-DABCO em vermelho. Ambos foram obtidos em solução de clorofórmio com concentrações aproximadamente iguais a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Os números apresentados fazem referência a posição das bandas que estes estão mais próximos, a menos que uma seta evidencie especificamente a qual banda tal número representa. Os números em preto são referentes ao DABCO e os números em vermelho são referentes ao P-DABCO. **a)** Espectros completos de 650 a 4000 cm^{-1} . **b)** Ampliação de “a” entre aproximadamente 700 a 1550 cm^{-1} .

(a)

(b)

Fonte. Próprio autor.

A Tabela 5 apresenta as atribuições das principais bandas para o DABCO e a Tabela 6 para o P-DABCO.

Tabela 5. Atribuição das principais bandas para o DABCO. Os números de onda fazem referencia com a Figura 16.⁷⁵

Número de onda (cm^{-1})	Ligação	Tipo
2955	C-H	v as
2935	C-H	v s
2870	C-H	v s
1456	C-H	δp s
1319	N-C, C-H	v s, δf as

1061	N-C, C-H	v as, δf as
989	N-C	δf s
895	C-C	v s
830	C-H	δf as
768	C-N	δf s
750	C-N	δp s

Tabela 6. Atribuição das principais bandas para o P-DABCO. Os números de onda fazem referência com a Figura 16. Os valores entre parênteses e vermelhos são os respectivos números de onda calculados teoricamente.⁷⁵

Número de onda (cm ⁻¹)	Ligação	Tipo
2976 (3129)	C-H	v as
2924 (3098)	C-H (propil)	v as
2891 (3064)	C-H	v s
1488 (1504)	C-H, C-H	δp s (metil), δp s (anel)
1467 (1473)	C-H	δf s (metileno)
1337 (1357)	C-H	δf as (metileno)
1326 (1330)	C-H	δf as
1098 (1096)	C-N (N-propil)	v s
1059 (1070)	C-N-C	v as
991 (994)	C-C (anel)	v s
945 (950)	C-H (metil)	δf as
934 (941)	C-H (metil)	δf s
889 (888)	C-H	δf
843 (850)	C-H (anel)	δp as
795 (797)	C-N-C(-C)	v s
758 (764)	C-H (propil)	δp s
702 (698)	N-C4 (lado propil)	v s

A simbologia utilizada nas Tabelas 5 e 6 são: s = simétrico ; as = assimétrico ; v = estiramento ; δp = deformação no plano ; δf = deformação fora do plano ; anel = anel do DABCO.

O espectro de FTIR-ATR para o DABCO é mais simples, apresenta menos bandas, que o P-DABCO. Isto ocorre pelo fato do DABCO ser uma molécula com alta simetria (D_{3h}). Quando ocorre a alquilação, ao se introduzir o grupo propila ao DABCO, resultando no P-DABCO, a simetria é diminuída, o que remove a degenerescência de estados vibracionais e possibilita novos modos vibracionais. Desta forma, novas bandas aparecem no espectro. Assim, o fato que o espectro de P-DABCO apresente mais bandas, é uma evidencia da alquilação.

No entanto o desdobramento da banda única em 1061 cm⁻¹ (DABCO) para as duas bandas em 1098 e 1059 cm⁻¹ (P-DABCO) juntamente com o surgimento da banda em 702 cm⁻¹

¹ (P-DABCO) fornecem as maiores evidências para a alquilação bem sucedida, pois são bandas referentes ao estiramento N-C de um nitrogênio quaternário. E como outras bandas referentes a vibrações N-C de um nitrogênio terciário não desaparecer, somente serem deslocadas, são evidências de uma mono-alquilação apenas, como desejado.

4.2. Ressonância magnética nuclear de carbono 13 (RMN ¹³C)

Realizou-se medida de RMN de ¹³C NOE e ¹³C DEPT 45°, 90° e 135° para o P-DABCO em óxido de deutério com padrão interno ácido 3-(trimetilsilil)propionico-2,2,3,3-d4 de sódio (NaTSP). Realizou-se também o espectro de ¹³C NOE somente do solvente com o padrão interno. As Figuras de 17 a 24 apresentam os respectivos espectros de RMN.

Figura 17. Espectro de RMN ¹³C com efeito nuclear Overhauser (NOE) para o padrão interno ácido 3-(trimetilsilil)propionico-2,2,3,3-d4 de sódio (NaTSP) no solvente óxido de deutério. Ao lado de cada pico é apresentado as suas respectivas ampliações a fim de evidenciar o formato destes. É apresentado também o deslocamento químico de cada pico em ppm.

Fonte. Próprio autor.

Figura 18. Espectro de RMN ^{13}C NOE para o P-DABCO em solvente óxido de deutério com o padrão interno NaTSP. Ampliação da região entre -5 a 80 ppm, pois, não há sinais de P-DABCO além deste intervalo.

Fonte. Próprio autor.

Figura 19. a) Espectro de RMN ^{13}C DEPT 45° (preto) sobreposto ao ^{13}C NOE (vermelho) para o P-DABCO em solvente óxido de deutério com o padrão interno NaTSP, para comparação entre as duas técnicas. **b)** Mesmo espectros de “a” porém com Offset horizontal para o ^{13}C NOE (vermelho) para facilitar a visualização de ambos os espectros.

(a)

(b)

Fonte. Próprio autor.

Figura 20. Espectro de RMN ^{13}C DEPT 45° para o P-DABCO em solvente óxido de deutério com o padrão interno NaTSP. Ao lado de cada pico é apresentado as suas respectivas ampliações a fim de evidenciar o formato destes. É apresentado também o deslocamento químico de cada pico em ppm.

Fonte. Próprio autor.

Figura 21. Espectro de RMN ^{13}C DEPT 90° para o P-DABCO em solvente óxido de deutério com o padrão interno NaTSP. São apresentados os valores dos deslocamentos químicos de cada pico.

Fonte. Próprio autor.

Figura 22. Espectro de RMN ^{13}C DEPT 135° para o P-DABCO em solvente óxido de deutério com o padrão interno NaTSP.

Fonte. Próprio autor.

Figura 23. Espectro de RMN ^{13}C DEPT 45° (vermelho) para o P-DABCO sobreposto ao espectro ^{13}C NOE para o padrão interno NaTSP (preto) em solvente óxido de deutério com o padrão interno NaTSP, para comparação. São apresentados ao lado de cada pico, suas respectivas ampliações para evidenciar a forma destes. Os números em preto são os valores dos deslocamentos químicos para o espectro de NaTSP e os em vermelho para o ^{13}C DEPT 45° .

Fonte. Próprio autor.

Figura 24. Espectro de RMN ^{13}C DEPT 135° (vermelho) sobreposto ao espectro ^{13}C DEPT 45° (preto) para o P-DABCO em solvente óxido de deutério com o padrão interno NaTSP, para comparação. São apresentados ao lado de cada pico, suas respectivas ampliações para evidenciar a forma destes.

Fonte. Próprio autor.

As técnicas Efeito Nuclear Overhauser (do inglês: Nuclear Overhauser Effect - NOE) e Ganho de Sinal sem Distorção por Transferência de Polarização (do inglês: Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer – DEPT), possuem princípios físicos diferentes por trás de seu funcionamento.

O NOE trata-se de uma interação magnética pelo espaço (acoplamento dipolar) entre os spins nucleares.⁵⁸ Já o DEPT é uma transferência de polarização através de um acoplamento escalar de spins nucleares.⁵⁹

Porém uma das finalidades finais de ambas as técnicas é obter um aumento (ganho) do sinal de átomos cuja sensibilidade à leitura direta seja baixa ou a abundância natural seja baixa, por meio da excitação de outro átomo com alta abundância natural e muito sensível à

RMN. Mais especificamente, para este trabalho, ambas as técnicas foram utilizadas para se obter um aumento do sinal do ^{13}C via excitação do ^1H . Isto implica que, para que haja um aproveitamento destas técnicas, o carbono necessariamente deve estar ligado a, pelo menos, um hidrogênio. Na técnica DEPT caso seja um carbono quaternário, este não aparece. Na técnica NOE, este aparece, porém sem ganho algum em seu sinal. Isto explica o fato do sinal em 188,61 ppm, da Figura 17, aparecer tão pequeno, por se tratar do carbono carboxílico do padrão NaTSP. Por isto, e por não aparecer nos espectro DEPT, os demais espectros somente apresentam um intervalo de δ de -5 a 80 ppm. E a necessidade que se apresentar hidrogênios ligados a carbonos, implica que os sinais apresentados para o NaTSP correspondem a porcentagem do NaTSP não deuterados nos carbonos metilas.

Outro ponto em comum entre estas duas técnicas, é o fato de sempre se aplicar um pulso de desacoplamento C-H, no período de leitura dos sinais dos carbonos. Desta forma, não ocorre acoplamento escalares entre C-H, o que torna o sinal de cada carbono um sigleto, facilitando a sua interpretação. Desta forma, cada pico corresponde a um carbono experimentando um ambiente magnético distinto. Porém, um único pico, pode ser referente a mais de um carbono, caso estes apresentem um mesmo ambiente magnético. Isto pode gerar picos mais intensos, como ocorre para o sinal em 0 ppm, ambas as técnicas e todos os espectros. Este sinal em 0 ppm corresponde às três metilas do padrão NaTSP, que apresentam um ambiente magnético igual.

Outra grande vantagem da técnica DEPT, além do ganho no sinal, é a possibilidade de se trabalhar com os valores dos sinais, dependendo da sequência de pulso aplicado. Em outras palavras, pode-se modular os valores dos sinais de ^{13}C , para positivo, negativo ou nulo, de acordo com sequência de pulso aplicado. O pulso diferencial recebe o nome correspondente a um grau ($^\circ$), sendo os mais utilizados 45° , 90° e 135° . E o resultado varia de acordo com a quantidade de hidrogênios ligados ao carbono, se CH_3 ou CH_2 ou CH . A Figura 25 apresenta os diferentes valores (*intensity*) que os carbonos podem assumir de acordo com os pulsos aplicados.

Figura 25. Valores das intensidades (Intensity) que os diferentes carbonos (CH_3 , CH_2 e CH) assumem de acordo com o pulso aplicado.

Fonte. Claridge, T. D. W. p. 138.²

Desta forma, torna-se fácil se distinguir entre uma metila, um metileno e um metino.

A Figura 26 apresenta as estruturas esquematizadas para os sais orgânicos NaTSP e P-DABCO. Os carbonos foram nomeados para facilitar a discussão, e esta nomenclatura será utilizada de forma recorrente.

Figura 26. Estruturas esquematizadas para a) NaTSP e b) P-DABCO. Os carbonos foram nomeados para facilitar a discussão e esta nomenclatura será sempre utilizada nesta seção. Carbonos com o mesmo nome apresentam mesmo ambiente magnético.

Fonte. Próprio autor.

A Figura 17 apresenta quatro sinais. Como comentado anteriormente, os três C_α apresentam ambientes magnéticos iguais, por isso aparecem como um único sinal. Desta forma os sinais são: $C_\alpha = 0$ ppm ; $C_\delta = 16,94$ ppm ; $C_\epsilon = 68,85$ ppm ; $C_\omega = 188,61$ ppm.

Desta maneira, podem-se identificar nos demais espectros, quais sinais correspondem ao padrão e quais correspondem ao P-DABCO.

Observando-se as Figura 18 e 19, principalmente a Figura 19, nota-se que não há diferenças significativas entre obter os espectros via NOE e via DEPT 45° , somente algumas intensidades variam ligeiramente. Assim, utilizou-se somente a técnica DEPT para a discussão dos resultados.

Como esperado, na presença do P-DABCO aumenta-se a quantidade de sinais. Para facilitar a identificação dos sinais do padrão e do P-DABCO, é mais interessante se observar a Figura 23, na qual se sobrepõem o espectro DEPT 45° contra o do padrão puro. É importante salientar que sempre que se refere a um espectro DEPT, sabe-se que este foi realizado com uma solução de P-DABCO em óxido de deutério na presença do padrão.

C_α continua aparecendo em 0 ppm, como esperado. Porém, há mudança nos sinais de C_δ e C_ϵ , algo que não era esperado. C_δ tem seu valor de deslocamento químico alterado de 16,94 ppm para 17,78 ppm. O C_ϵ , aparentemente preserva seu valor de δ , tem a intensidade de seu sinal reduzida. Isto pode ser um indício que o cátion do P-DABCO está interagindo com o cátion de NaTPS, modificando seu sinal.

C_α não é afetado por esta interação por situar-se longe do grupo carboxila, local onde provavelmente ocorre a interação cátion-ânion. Da mesma forma os C_A de P-DABCO não são afetados, apresentando assim um mesmo ambiente magnético, por estarem relativamente longe do nitrogênio quaternário positivo. Assim, C_A é o sinal intenso que aparece em 47,03 ppm.

Outra evidência desta interação cátion-ânion é o fato de C_D , C_E e C_F apresentarem ambientes magnéticos diferentes. O grupo propila atado ao nitrogênio quaternário, teoricamente poderia precessar com velocidade tal que o tempo médio próximo a C_D , C_E e C_F produzisse um ambiente magnético igual para todos, resultando em um único sinal. A partir do momento que este movimento do propila é limitado por algum motivo, como a proximidade do ânion carboxila, isto pode gerar ambientes magnéticos distintos, resultando em sinais diferentes, porém próximos, para estes três carbonos. Assim, estes podem ser os sinais que aparecem entre 54,88 a 54,95 ppm.

Ao se observar a Figura 24, confirma-se que os sinais entre 54,88 a 54,95 ppm e 47,03 ppm correspondem a metilenos (CH_2), por apresentarem seus sinais negativos no DEPT 135° .

Os sinais entre 12,75 a 12,78 ppm correspondem a um grupo metila, por aparecem com sinal positivo na Figura 24 e, pela proximidade com o sinal de C_{α} . Estes deveriam ser um único sinal, correspondente a C_X . Tratam-se de picos muito próximos, e um deles distorcido, indicando um baixo valor para seu sinal. O aparecimento destes três sinais pode ser devido a interação novamente cátion-ânion. Tal interação poderia criar três condições médias que geraria três condições de equilíbrio para a molécula de P-DABCO. Isto faria com que o grupo metila do P-DABCO experimentasse três ambientes magnéticos diferentes, porém próximos. Estas três condições de equilíbrio dividiria os poucos grupos metilas das moléculas de P-DABCO, em três ambientes magnéticos distintos, causando assim a diminuição do valor de seu sinal.

Desta forma, os sinais em 68,81 e 68,88 ppm correspondem aos carbonos C_M e C_N , não necessariamente nesta ordem. Pela Figura 24, confirma-se que os três sinais neste intervalo, correspondem a CH_2 , por apresentarem seus sinais com valores negativos no DEPT 135°.

Em nenhum momento considerou-se a presença de grupos metino (CH), porque nenhum dos dois sais orgânicos apresenta tal grupo. Nem sequer os precursores da síntese do P-DABCO. Desta maneira, realmente não há a presença de CH no meio.

A Figura 21 (DEPT 90°) não deveria apresentar sinal algum, porque no DEPT 90° somente o sinal referente a CH aparece. Porém, ao se analisar com cuidado esta figura, nota-se que a relação sinal/ruído é bem menor que para os demais espectros, ao se comparar o ruído da linha base. E os sinais que aparecem, com menor intensidade, correspondem aos sinais dos grupo CH_3 e CH_2 dos outros espectros (comparar valores de δ). Isto implica que na verdade o pulso aplicado para este experimento na verdade, pode apresentar um valor diferente de 90°, produzindo assim, sinais invertidos aos do DEPT 135°, porém com intensidade muito menor.

Haveria necessidade de se realizar uma leitura de ^{13}C para o P-DABCO em óxido de deutério, na ausência do padrão NaTPS, para se confirmar a teoria da interação cátion-ânion na modificação dos sinais dos espectros apresentados. Porém, tal experimento não foi realizado por falta de tempo.

Porém, mesmo sem essa confirmação, o RMN colaborou com a evidência que um grupo metila foi adicionado com sucesso ao P-DABCO (grupo metila do grupo propila), como esperado para a alquilação.

Parte B – Epóxido, ciclocarbonato e cinética

4.3. RMN ^1H do 1,2-Epóxi-3-fenoxipropano (EpPP)

A Figura 27 apresenta o espectro de RMN de ^1H da solução em acetona deuterada (Sigma-Aldrich 99,6%) do 1,2-Epoxi-3-fenoxipropano (EpPP). A faixa entre 1,5 a 7,5 ppm contém as informações necessárias para a atribuição completa da molécula..

Figura 27. Espectro de RMN de ^1H da solução de EpPP em acetona deuterada- d_6 .

Fonte. Próprio autor.

A Figura 28 ilustra o espectro da acetona deuterada.

Figura 28. Espectro de ^1H do solvente puro acetona deuterada- d_6 .

Fonte. Próprio autor

A acetona deuterada apresenta um átomo de hidrogênio residual cujo momento magnético ($S=1/2$) se acopla com os dois átomos de deutério ($S=1$) remanescentes na metila resultando em um conjunto de cinco linhas equidistantes em 2,20 Hz e com intensidades relativas 1:2:3:2:1 (29a e 29b).

O espectro apresenta ainda a linha de RMN da acetona- H_6 em torno de 2 ppm, que corresponde ao resíduo de acetona empregada no processo de limpeza do tubo de RMN e que doravante será desconsiderada.

Figura 29. Ampliação do espectro de 1H do EpPP, evidenciando as regiões dos sinais vindo do solvente. a) Ampliação entre 2 a 2,15 ppm. Espectro de 1H do solvente puro. b) Ampliação entre 2 a 2,15 ppm. Espectro de 1H da solução de EpPP. c) Ampliação entre 2,75 a 2,90 ppm. Espectro de 1H do solvente puro. d) Ampliação entre 2,75 a 2,90 ppm. Espectro de 1H da solução de EpPP.

Fonte. Próprio autor.

Nos espectro (c) e (d) da acetona (Figura 29), vemos picos referentes ao H da água. Por se tratar de um solvente muito higroscópico, é de se esperar que a acetona deuterada absorva uma pequena quantidade de água ao longo do tempo. Assim vemos um pico singlete intenso referente à H_2O e um triplo referente ao H de HOD.

A Figura 31 apresenta a estrutura do EpPP em seu estado fundamental com os átomos numerados para guiar a discussão. A molécula possui dez hidrogênios, sendo cinco aromáticos e os demais alifáticos.

Na Figura 30 é apresentada uma ampliação na região de 6,85 a 7,35 ppm, para dar destaque a região do anel aromático. Trata-se de um arranjo complexo de picos evidenciando interações de ordens superior a 1 pelo fato de que as constantes de acoplamento são similares às diferenças de deslocamentos químicos em Hertz dos respectivos hidrogênio. Contudo, pelos valores da integração das áreas, pode-se inferir inequivocamente aos cinco hidrogênios (números em vermelho na Figura 32) do anel aromático (ver estrutura na Figura 31) podendo-se caracterizar como um sistema spins $ABB'CC'$. A estrutura de acoplamento dd (6,0 e 9,4 Hz) e as integrais também permitem atribuir às linhas centradas em torno de 7,27 ppm aos H7 e H10 (Figura 31). Os três hidrogênios entre 6,90 a 6,96 ppm devem incluir o par H8 e H9 e o H11 que deverão apresentar-se como dupletos. Como os espectros envolvendo estes últimos prótons apresentam interações de segunda ordem é preciso cuidado para a sua interpretação. Entretanto o conjunto de linhas entre 6,90 e 6,93 apresentam um desdobramento ligeiramente menor e correspondem a uma área integrada menor podendo ser atribuídos ao H11. Consequentemente o conjunto de linhas entre 6,93 e 6,97 poderão ser atribuídos aos H8 e H9.

Figura 30. Espectro de RMN ^1H do EpPP. Ampliação entre 6,85 a 7,35 ppm , evidenciando a região dos hidrogênios pertencentes ao anel aromático.

Fonte. Próprio autor.

Figura 31. Modelo estrutural de bolas e varetas do EpPP no estado fundamental a 25°C. *Ab Initio* da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) com o funcional B3LYP e bases 6-311G++ (d,p). O solvente foi considerado pelo formalismo IEFPCM com o parâmetros da acetona. Bolas cinzas são carbonos. As brancas são hidrogênios. As vermelhas são oxigênio.

Fonte. Próprio autor.

A Figura 32 apresenta o espectro evidenciando também a região alifática e do epóxido do EpPP, As integrações expressas pelos números em vermelho demonstram que é possível identificar nove hidrogênios. O padrão dos picos adjacentes ao sinal do H da água permite inferir que o sinal pode ser atribuído ao décimo hidrogênio do EpPP.

Figura 32. Espectro de RMN ^1H do EpPP entre 2,60 a 7,40 ppm. Os números em vermelho são referentes ao valor da integração das áreas dos picos.

Fonte. Próprio autor.

A Figura 33 apresenta uma ampliação do espectro na região alifática e do epóxido, onde se relaciona os picos com seus possíveis hidrogênios.

Em função da estrutura do estado fundamental (Figura 31) pode-se propor que os pares de hidrogênio metilênicos não são magneticamente equivalentes.

Figura 33. Espectro de RMN ^1H do EpPP ampliação entre 2,62 a 4,35 ppm destacando os sinais dos hidrogênios alifáticos do EpPP. O números após o H fazem referência aos rótulos de identificação da Figura 5.

Fonte. Próprio autor.

Tabela 7. Valores experimentais de deslocamentos químicos em ppm para os hidrogênios alifáticos do EpPP, obtidos a partir do espectro de ^1H .⁶⁰

Hidrogênio	H13	H14	H17	H20	H21
δ , ppm	3,86	4,30	3,30	2,69	2,81

As Figura 35 e Figura 37 são úteis para se atribuir os pares de hidrogênios metilênicos. Cada conjunto de linhas são caracteristicamente duplo duplete. Na Figura 35 estão representados dois duplo dupletos: o primeiro entre 2,80 a 2,83 ppm com acoplamentos

de 4,1 e 5,2 Hz e o segundo entre 2,68 e 2,71 ppm com acoplamentos de 2,54 e 5,2 Hz. Por outro lado na Figura 37 os dois duplo dupletos são: entre 4,27 e 4,33 ppm com acoplamentos de 2,74 e 11,30 Hz e entre 3,83 e 3,89 ppm com acoplamentos de 6,26 e 11,30 Hz. As constantes 5,2 Hz e 11,30 Hz agrupam os hidrogênios que compõem os metilenos.

A razão das inequivalências magnéticas dos hidrogênios metilênicos nos dois sistemas de spin do tipo ABC será argumentada a seguir.

O primeiro conjunto envolvendo o anel epóxido pode ser atribuído à rigidez da estrutura. A inequivalência se deve à possibilidade do acoplamento entre um dos hidrogênios metilênicos representado, trans ao hidrogênio da metina, constante de acoplamento $^3J_{trans}$, ser diferente ao acoplamento cis, constante de acoplamento $^3J_{cis}$. De acordo com a previsão segundo a sistematização de Karplus, a constante $^3J_{trans}$ deve ser maior que a $^3J_{cis}$.

O segundo conjunto é consequência da rotação restrita ao redor da ligação C12, C16 como indicado na Figura 34. A rotação livre tornaria a população entre os rotâmeros I, II e III equivalentes a 33,3%. Se as barreiras de energia livre nas interconversões entre os três rotâmeros fossem baixas, as velocidades seriam suficientemente altas para atribuir valores equivalentes para o acoplamento entre um dos hidrogênios metilênicos em C12 com o hidrogênio metina do epóxido e deste hidrogênio com o segundo hidrogênio ligado ao C12.

Figura 34. Representação de rotâmeros “gauche” ao redor da ligação C12-C16. A posição III representa a estrutura apresenta na Figura 5, com um ângulo diedro entre H14 e H17 igual a 72,6°.

Fonte. Próprio autor.

A Figura 36 apresenta os picos referentes à H17. Este se acopla com H20, H21, H13 e H14 de maneira diferente com cada um dos hidrogênios, devido aos diferentes ambientes magnéticos, como comentado anteriormente. Este acoplamento múltiplo, com J semelhantes, resulta em um padrão de multipletos complexo superior à primeira ordem. Assim, as

intensidades dos picos não se ajustam à regra do triângulo de Pascal, nem a distância entre os picos são iguais as constantes de acoplamento em Hz.

Figura 35. Ampliação do espectro de ^1H entre 2,67 a 2,85 ppm, destacando os sinais de H20 e H21. Estes estão identificados na figura. As setas duplas coloridas indicam as constantes de acoplamento J em Hz para os picos.

Fonte. Próprio autor.

Figura 36. Ampliação do espectro de ^1H entre 3,20 a 3,40 ppm, destacando o sinal referente a H17. É apresentada uma estrutura complexa de múltiplos acoplamento de ordem superior a primeira.

Fonte. Próprio autor.

Figura 37. Ampliação do espectro de ^1H entre 3,82 a 4,35 ppm, destacando os sinais referentes a H13 e H14. As setas duplas e traço preto indicam os valores de J bem como a quais picos eles correspondem.

Fonte. Próprio autor.

A Tabela 8 apresenta todas as constantes de acoplamento entre os hidrogênios alifáticos de EpPP e relaciona qual hidrogênio acopla com qual. Os valores de J estão em Hz.

Tabela 8. Constantes de acoplamento J em Hz para os hidrogênios alifáticos de EpPP.

J, Hz	H13	H14	H17	H20	H21
H13	-	11,30	6,26	-	-
H14	11,30	-	2,74	-	-
H17	6,26	2,74	-	2,54	4,1 ~ 4,2
H20	-	-	2,54	-	5,20
H21	-	-	4,1~4,2	5,20	-

A Figura 38 apresenta o COSY realizado para o EpPP no mesmo solvente, para a confirmação das hipóteses de acoplamento citadas acima.

Figura 38. COSY do EpPP realizado em acetona deuterada-d6. A reta preta indica a diagonal da imagem. As retas vermelhas orientam acoplamentos secundários. **a)** COSY da região total. **b)** Ampliação da região alifática da molécula.

Fonte. Próprio autor.

No espectro COSY as manchas presentes na diagonal do espectro sempre correspondem ao cruzamento dos picos do mesmo hidrogênio, seja no tempo de evolução t_1 ou t_2 . Experimentalmente significa que a mancha na diagonal corresponde ao pico do hidrogênio A em seu δ_A tanto no eixo horizontal (t_1) quanto no vertical (t_2). Desta forma podemos atribuir facilmente a qual pico cada mancha se relaciona. As manchas abaixo e acima das manchas diagonais são chamadas de “crosspeaks” e são resultantes de acoplamentos escalares entre hidrogênios diferentes. Isto porque durante o segundo tempo de evolução (t_2), parte da polarização do hidrogênio A foi transferido para o hidrogênio X, ao qual este está acoplado. O contrário também é verdadeiro. Assim, o “crosspeak” AX irá aparecer em δ_A no eixo horizontal e em δ_X no eixo vertical. O acoplamento recíproco também ocorre. Desta forma o “crosspeak” XA aparecerá em δ_X no eixo horizontal e em δ_A no eixo vertical.

Estas relações facilitam a visualização dos acoplamentos escalares entre os hidrogênios de uma molécula. Uma vez que basta identificar qual hidrogênio está se observando a partir

da mancha na diagonal, e percorrer o espectro 2D na vertical, para verificar com quais hidrogênios, o hidrogênio em questão, está acoplado.

Foram adicionadas retas em vermelho à Figura 10b para facilitar a visualização dos acoplamentos escalares que ocorrem, e a quais hidrogênios eles se referem. Por meio da Figura 38a e 38b, são confirmadas as hipóteses dos acoplamentos discutidos com o experimento 1D apresentado acima.

Desta forma todos os picos encontrados pelo espectro ^1H do EpPP foram caracterizados, o que confirma que este reagente encontra-se puro e podendo ser utilizado sem prévia purificação, inclusive como um reagente padrão.

4.4. Cromatografia em Camada Delgada (CCD) EpPP e CCEpPP

Ao final das 5h reacionais para a obtenção do ciclocarbonato de EpPP (CCEpPP), este foi devidamente purificado, como apresentado na seção Materiais e Métodos. Para verificar sua purificação, realizou-se a cromatografia em camada delgada (CCD). A Figura 39 apresenta a foto tirada da placa revelada com irradiação ultravioleta ($\lambda_{\text{máx}} = 254 \text{ nm}$) em uma câmara apropriada.

Figura 39. Placas de CCD após corrida sendo éter etílico a fase móvel para EpPP e CCEpPP. Sendo “P” a posição de depósito do EpPP puro; “M” a posição de depósito da mistura do EpPP e CCEpPP; “R” a posição de depósito do CCEpPP. A frente do solvente foi marcada como a linha horizontal superior. **a)** Foto com incidência de UV com $\lambda_{\text{máx}} = 254 \text{ nm}$. **b)** Foto sem a incidência do UV. Os locais das manchas observadas com a incidência do UV foram circuladas.

Fonte. Próprio autor.

Como apresentado na seção Materiais e Métodos, a própria placa de CCD apresenta indicador luminescente, assim, a coloração esverdeada é devido à luminescência deste indicador. Qualquer substância não luminescente (e com capacidade de absorver o UV) sobre a placa irá aparecer como uma mancha escura. A Figura 39b mostra somente a posição das

manchas observadas sob a luz UV (Figura 39a), as quais foram circuladas. Desta forma a discussão será toda referenciada à Figura 39a.

As manchas referentes ao EpPP e CCEpPP aparecem nos locais esperados. Sendo a placa de CCD de fase normal de sílica (polar), espera-se que a substância mais polar interaja mais com a fase fixa, e menos com o solvente apolar (éter etílico), o que resulta em uma retenção maior e, conseqüentemente, em um fator de retenção (R_f) menor. Lembremos que o fator de retenção de uma substância X é a sua posição (em relação à origem) dividida pela posição da frente do solvente (também em relação à origem), como apresentado a seguir: $R_f = d_X/d_S$, sendo d_X e d_S as distâncias da substância X e do solvente, respectivamente. O CCEpPP é mais polar que o EpPP devido à presença do grupo ciclocarbonato, e a mancha referente a este realmente aparece mais abaixo com um R_f igual a 0,42 frente ao R_f do EpPP igual a 0,67. A Tabela 9 apresenta os fatores R_f para ambas as substâncias, para facilitar a visualização.

Tabela 9. Fatores de retenção R_f para o EpPP e CCEpPP.

EpPP	$R_f = 0,67$
CCEpPP	$R_f = 0,42$

Nota-se também que não há a presença de nenhuma mancha espúria, o que indica que a purificação do CCEpPP foi realizada com êxito.

4.5. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 40 apresenta os espectro de FTIR para EpPP e CCEpPP, que foram realizados como indicado na seção Materiais e Métodos. As principais bandas são destacadas com seus respectivos números de onda.

Figura 40. Espectros de FTIR para o EpPP (epóxido) em preto e CCEpPP (ciclocarbonato) em vermelho. As bandas principais estão destacadas com seus respectivos números de onda. A banda larga acima de 3500 cm^{-1} é atribuída à vibração OH da água.

Fonte. Próprio autor.

A Tabela 10 apresenta as atribuições das bandas, tanto para o EpPP quanto para o CCEpPP.

Tabela 10. Atribuições vibracionais para as bandas dos espectros apresentados na Figura 40. Há vibrações comuns tanto para o EpPP quanto para o CCEpPP. Estas são apresentadas compartilhando uma coluna em comum no meio, entre as legendas do EpPP e CCEpPP. Os símbolos presentes são: ν = estiramento; ν_{si} = simétrico; ν_{assi} = assimétrico; δp = deformação angular no plano; δf = deformação angular fora do plano.

EpPP	CCEpPP	Ligação	Tipo
3201-2880		C-H	ν_{si} e ν_{assi} (anel e alifático)
-	1800	C=O (carbonato)	ν
1601		C-C=C (anel)	ν_{assi}
1589		C-C=C (anel)	ν_{si}
1497-1375		C-H	δp e δf ν_{si} e ν_{assi} (anel e alifático)
1291		C-H (alifático)	δp ν_{si}
1244		C-H (alifático)	δp ν_{assi}
1172		C-O-C (éter)	ν_{assi}
865	-	C-O-C (epóxido)	ν_{si}
816	-	C-O-C (epóxido)	ν_{assi}

A principal banda que caracteriza a formação do ciclocarbonato CCEpPP, é o surgimento da banda em 1800 cm^{-1} , referente ao estiramento C=O da espécie carbonato. Trata-se de uma banda muito intensa e característica deste grupo orgânico. Outra evidência é o desaparecimento das bandas referentes ao grupo epóxido (865 e 816 cm^{-1}). São bandas de menor intensidade, porém o desaparecimento destas bandas é visível. Outras bandas referentes aos outros grupos orgânicos, como o anel aromático, éter e C-H alifáticos, estão presentes em ambos os espectros. Isto contribui para a ideia que não houve degradação ou reação em outras partes da molécula, somente a conversão do epóxido para ciclocarbonato.

Algumas bandas apresentam intensidades diferentes, mesmo possuindo a mesma atribuição, mas isto pode ser devido a forma como cada espectro foi obtido. Lembrando que o EpPP, por ser líquido, teve seu espectro obtido diretamente sobre discos de silício próprios para FTIR. Já o CCEpPP, por ser sólido, foi medido em pastilha de KBr. Ou seja, este foi homogeneizado com KBr sólido (com auxílio de pistilo de almofariz) e em seguida submetido a uma alta pressão para formar a pastilha. Desta forma, espera-se que algumas interações intramoleculares sejam modificadas, como as interações entre anéis aromáticos. E estas diferentes interações influenciarão até certo ponto, na forma de algumas bandas.

Assim, pode-se concluir que houve a formação do CCEpPP como desejado.

4.6. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

Foram realizadas duplicatas para o levantamento da curva padrão de EpPP para se determinar a relação entre a área sob o pico cromatográfico e a concentração deste. A Tabela 11 apresenta os resultados, para ambas as medidas, bem como a média, e a concentração que cada área corresponde.

Tabela 11. Resultado das medidas de CLAE para os padrões de EpPP. Apresentado aqui as áreas das duplicatas "a" e "b" bem como o valor médio das duplicatas e, a concentração que cada área corresponde. É apresentada também a diferença percentual ($\Delta\%$) entre as áreas.

Conc EpPP (mol L ⁻¹)	Área a	Área b	$\Delta\%$	Média
1,020 x 10 ⁻⁰⁴	36586,436	36535,295	0,140	36560,865
5,102 x 10 ⁻⁰⁴	47026,187	47166,683	0,298	47096,435
1,020 x 10 ⁻⁰³	56810,666	56766,654	0,077	56788,660
2,551 x 10 ⁻⁰³	85908,647	85977,313	0,080	85942,980
5,102 x 10 ⁻⁰³	135972,737	136032,696	0,044	136002,717
7,653 x 10 ⁻⁰³	197048,318	197211,864	0,083	197130,091
1,020 x 10 ⁻⁰²	246892,419	246889,949	0,001	246891,184

Utilizou-se o teste de Kolmogorov-Smirnov⁶¹ para determinação da normalidade dos dados. Como estes apresentam uma tendência do tipo distribuição gaussiana, utilizou-se o *teste t* pareado para a comparação entre as duas populações, adotando-se um nível de significância de $P \leq 0,05$. Utilizou-se *t* pareado pelo fato da Área b ser uma replicata da Área a, porém de uma mesma solução padrão.

Obteve-se um valor para $P_{\text{calc}} = 0,1867$ para 95% de confiança. Desta forma, por ser $P_{\text{calc}} > P$ ($P = 0,05$), dizemos que as duas populações não são significativamente diferentes.

Assim, pode-se trabalhar com a média das duas medidas, pois as pequenas variações que ocorrem entre as duas colunas são causadas por erros aleatórios unicamente.

A Figura 41 apresenta o gráfico que relaciona as médias das áreas em função da concentração, bem como a regressão linear, sua equação de reta e o coeficiente de determinação.

Figura 41. Gráfico que apresenta a média das áreas medidas em duplicata em função da concentração do EpPP. É apresentado a regressão linear, bem como sua equação de reta e o coeficiente de determinação.

Fonte: Próprio autor.

O valor próximo a 1 do coeficiente de regressão indica uma boa explicação dos resultados pelo modelo linear da reta traçada pela regressão linear. Em outras palavras, a equação da reta traçada, explica bem os valores obtidos experimentalmente. Desta forma, podemos utilizar esta equação da reta para encontrar os valores das concentrações a partir das áreas medidas.

Utilizou-se a equação da reta apresentada na Figura 41, para se encontrar os valores das concentrações de EpPP no experimento de cinética de ciclo-adição de CO₂ ao epóxido EpPP, para a formação do seu respectivo ciclocarbonato, o CCEpPP. Ao experimento foi dado o nome de KC17EpPP.

Por se tratar de uma reação extremamente seletiva, com a formação de exclusiva do ciclo-carbonato em questão espera-se que todo o epóxido consumido irá produzir o CCEpPP. Assim, a concentração deste pode ser determinada a partir da diferença entre a concentração inicial de EpPP pela concentração presente nas amostras ao longo do tempo de reação.¹⁰

A Figura 42 apresenta os cromatogramas das amostras de KC17EpPP obtidos pela técnica de CLAE-UV, como descrito na sessão Materiais e Métodos.

Figura 42. Cromatogramas de CLAE-UV referente ao experimento de cinética KC17EpPP, com o objetivo de se monitorar a conversão do EpPP para CCEpPP. Os números apresentados nas legendas são os tempos em horas de cada amostra. Sendo a amostra em tempo zero, a amostra coletada antes de se iniciar a reação. **a)** Cromatogramas das 11 amostras apresentados no tempo total de cada corrida. Sendo cada corrida de 15 minutos. **b)** Ampliação de "a" evidenciando somente a região das bandas. Os números perto das bandas são seus respectivos tempos de retenção. As bandas em 6,54 minutos são referente ao CCEpPP e as em 7,14 minutos, são referentes ao EpPP. **c)** Cromatograma somente da amostra zero apresentado no tempo total da corrida. Sendo a mostra 0, a amostra coletada antes do início da reação.

(a)

(b)

(c)

Fonte: Próprio autor.

A Figura 42c apresenta a banda referente ao EpPP, com um tempo de retenção igual a 7,14 minutos. Este cromatograma evidencia a pureza do epóxido, pois apresenta uma única banda. Também evidencia que os demais componentes do meio reacional, catalisador e solvente dimetilacetamida (DMAc), não interferem na leitura da amostra. Assim, o único tratamento prévio necessário, é a diluição da amostra em acetonitrila grau CLAE.

A Figura 42a apresenta todos os cromatogramas referente as 11 amostras da cinética KC17EpPP. Nestes cromatogramas evidencia a formação de somente um produto a partir do reagente EpPP, pois somente há a presença de duas bandas ao longo de toda a corrida.

A Figura 42b apresenta a ampliação dos 11 cromatogramas, na região das duas bandas. São destacados os respectivos tempos de retenção de cada espécie. O tempo de retenção do CCEpPP era esperado que fosse menor em função da maior polaridade deste composto em relação ao epóxido original, EpPP. Os momentos dipolares calculados (DFT-B3LYPE 6-311g++(d,P) - IEFPCM acetonitrila) para ambos os compostos são iguais a 6,2837 e 3,2204 Debye, respectivamente. Isto resulta em interações mais fracas com a coluna apolar C18. O que fica evidente nos cromatogramas. Esta figura também evidencia a interconversão das duas espécies químicas, pois enquanto a banda referente ao EpPP diminuí, a banda referente ao CCEpPP aumenta, ao longo do tempo de reação. A barra preta, presente na Figura 42b, indica a posição escolhida para delimitar o limite de separação entre as duas bandas. Assim, a região para a integração da área para a banda EpPP começa a partir deste ponto. Este ponto foi escolhido por ser o ponto de convergência e mínimo entre as duas bandas.

Pelos cromatogramas apresentados na Figura 42a e 42b, podemos integrar a região da banda referente ao EpPP para obter as suas áreas ao longo do tempo reacional. E pela equação da reta apresentada na Figura 1, podemos achar a suas respectivas concentrações. A Tabela 12 apresenta as áreas referente à banda EpPP e suas respectivas concentrações, bem como o tempo de reação a que cada área corresponde. Também apresenta a concentração depois de corrigir pela diluição aplicada no preparo das amostras para injeção no aparelho de CLAE. O modo de preparo das amostras é descrito na sessão Materiais e Métodos.

Tabela 12. Áreas e concentrações referentes a cinética KC17EpPP em relação ao tempo reacional. Sendo: U.A. = unidade arbitrária; Conc EpPP = a concentração do EpPP encontrada pela equação da reta provinda da regressão linear; Conc EpPP corr = a concentração do EpPP após a correção da diluição empregada no preparado das amostras para injeção no aparelho de CLAE. Sendo a correção: Conc Epp corr = Conc Epp x 90.

Tempo (h)	Área EpPP (U.A.)	Conc EpPP (mol L ⁻¹)	Conc EpPP corr (mol L ⁻¹)
0,0	97381,04	$3,021 \times 10^{-3}$	$2,719 \times 10^{-1}$
0,5	82682,37	$2,315 \times 10^{-3}$	$2,083 \times 10^{-1}$
1,0	67981,61	$1,608 \times 10^{-3}$	$1,448 \times 10^{-1}$
1,5	54903,82	$9,800 \times 10^{-4}$	$8,820 \times 10^{-2}$
2,0	46564,48	$5,793 \times 10^{-4}$	$5,214 \times 10^{-2}$
2,5	43176,53	$4,165 \times 10^{-4}$	$3,749 \times 10^{-2}$
3,0	38021,75	$1,688 \times 10^{-4}$	$1,519 \times 10^{-2}$
3,5	37744,98	$1,555 \times 10^{-4}$	$1,399 \times 10^{-2}$
4,0	36017,85	$7,251 \times 10^{-5}$	$6,526 \times 10^{-3}$
4,5	35220,58	$3,420 \times 10^{-5}$	$3,078 \times 10^{-3}$
5,0	34856,07	$1,668 \times 10^{-5}$	$1,501 \times 10^{-3}$

A concentração da amostra no tempo zero é a concentração inicial de EpPP, e deve ser igual à quantidade de reagente adicionada para a reação. Acontece que a quantidade inicial de EpPP adicionada para a reação fornece uma concentração igual a $2,587 \times 10^{-1}$ mol L⁻¹. Uma diferença pequena, mas que pode ser corrigida, já que conhecemos a concentração verdadeira. Se fizermos a razão entre as duas concentrações obtemos: $2,719 \times 10^{-1} / 2,587 \times 10^{-1} = 1,051$. Como se trata de uma regressão linear, ou seja, todas as concentrações encontradas possuem uma relação diretamente proporcional à área, pode-se inferir que o valor 1,051 vezes maior para uma concentração, se repete para todas as concentrações encontradas por esta regressão linear. Desta forma, basta dividir todos os valores das concentrações por 1,051 para termos um valor mais próximo ao valor verdadeiro.

A Tabela 13 apresenta este valor após a correção na concentração, com o respectivo tempo de reação, bem como a concentração de CCEpPP obtidos a partir da concentração do EpPP. Todas as concentrações são apresentadas em mol L⁻¹.

Tabela 13. Concentração de EpPP (Conc EpPP) e CCEpPP (Conc CCEpPP) em mol L⁻¹, para a curva cinética KC17EpPP, com o respectivo tempo reacional. Estas concentrações encontradas após a correção nas concentradas providas da curva padrão.

Tempo (h)	Conc EpPP (mol L ⁻¹)	Conc CCEpPP (mol L ⁻¹)
0,0	$2,587 \times 10^{-1}$	0,000
0,5	$1,982 \times 10^{-1}$	$6,048 \times 10^{-2}$
1,0	$1,377 \times 10^{-1}$	$1,210 \times 10^{-1}$
1,5	$8,392 \times 10^{-2}$	$1,748 \times 10^{-1}$
2,0	$4,961 \times 10^{-2}$	$2,091 \times 10^{-1}$
2,5	$3,567 \times 10^{-2}$	$2,230 \times 10^{-1}$
3,0	$1,446 \times 10^{-2}$	$2,443 \times 10^{-1}$
3,5	$1,332 \times 10^{-2}$	$2,454 \times 10^{-1}$
4,0	$6,209 \times 10^{-3}$	$2,525 \times 10^{-1}$
4,5	$2,928 \times 10^{-3}$	$2,558 \times 10^{-1}$
5,0	$1,428 \times 10^{-3}$	$2,573 \times 10^{-1}$

A concentração de CCEpPP encontrada para KC17EpPP será utilizada para a validação das concentrações encontradas pela técnica de FTIR-ATR.

4.7. Curva Padrão FTIR-ATR

Para a quantificação do ciclocarbonato CCEpPP formado durante os experimentos de cinética, pela técnica de FTIR-ATR, realizou-se o levantamento da curva padrão, segundo descrito na seção Materiais e Métodos. Foram levantada duas curvas padrões chamadas de CP19a e CP19b, sendo a CP19b a duplicata da CP19a. Ou seja, ambas foram realizadas com o mesmo conjunto de soluções padrões. Porém, cada curva foi levantada com áreas totais diferentes, para observar como a área total do espectro influenciava sobre a área da banda referente ao ciclocarbonato (estiramento C=O em 1800 cm⁻¹), que será chamada de banda CC daqui para frente. Para uma discussão completa sobre o tratamento dos espectros de FTIR-ATR e a influencia da área total do espectro, ver o Apêndice B - Tratamentos dos Espectros de FTIR para obtenção das áreas das bandas de interesse.

A Figura 43 apresenta os espectros para CP19a e CP19b.

Figura 43. Espectros de FTIR-ATR para as curvas padrões CP19a e CP19b. O valores na legenda de cada gráfico são as concentrações de propileno carbonato presente em cada padrão medido. **a)** Espectros da curva padrão CP19a. **b)** Ampliação dos espectros de “a” evidenciando a banda referente ao estiramento C=O do ciclocarbonato. **c)** Espectros da curva padrão CP19b. **d)** Ampliação dos espectros de “c” evidenciando a banda referente ao estiramento C=O do ciclocarbonato.

(a)

(b)

(c)

Fonte. Próprio autor.

Todos os espectros foram tratados conforme descrito no Apêndice B. Os espectros da Figura 43b e 43d deveriam ser equivalentes, por um ser a duplicata do outro. Porém, há uma pequena diferença devido à variação na área total de cada espectro. As variações nas áreas totais influenciam sobre as respectivas áreas da banda CC. Novamente, uma discussão mais detalhada sobre este assunto, ver o Apêndice B. Estas pequenas variações foram consideradas.

A Tabela 14 apresenta os valores das áreas da banda CC em função da concentração do propilenocarbonato (CCPC).

Tabela 14. Valores para a área da banda CC em função da concentração do propileno carbonato (CCPC) para as curvas padrões CP19a e CP19b.

Concentração CCPC (mol/L)	Área banda CC CP19a	Área banda CC CP19b
0,0000	0,3724	0,2096
0,0515	1,8970	1,6748
0,1027	3,3045	3,1743
0,1518	4,7772	4,6172
0,2017	6,0569	5,6774
0,2523	7,3917	7,2142
0,3003	8,4350	8,7255
0,3501	9,5642	9,4001
0,3989	10,9500	10,8429
0,4488	12,4043	12,2620
0,4968	13,5488	12,8471

Visualmente, as duas populações aparentam ser diferentes, mesmo uma sendo duplicata da outra. Para confirmar esta diferença realizou-se um teste estatístico entre as duas populações. Utilizou-se o teste de Kolmogorov-Smirnov⁶¹ para determinação da normalidade dos dados. Como estes apresentam uma tendência do tipo distribuição gaussiana, utilizou-se o teste *t* pareado para a comparação entre as duas populações, adotando-se um nível de

significância de $P \leq 0,05$. Utilizou-se t pareado pelo fato da CP19b ser uma duplicata de CP19a, utilizando-se um mesmo conjunto de padrões.

Obteve-se um valor para $P_{\text{calc}} = 0,0240$ para 95% de confiança. Desta forma, por ser $P_{\text{calc}} < P$ ($P = 0,05$), dizemos que as duas populações são significativamente diferentes. Isto evidencia que a área total apresenta um papel importante na área da banda CC. A média da área total para CP19a e CP19b são iguais a 339 u.a. e 250 u.a. respectivamente. Sendo u.a. a abreviação para “unidades de área”.

Assim, irá se trabalhar com duas regressões lineares, uma para CP19a e outra para CP19b. As concentrações serão encontradas empregando-se as regressões de CP19a e CP19b e será considerada a média de ambas.

Porém, não se utilizará a estas áreas das bandas CC diretamente para obter as equações de retas provindas das regressões lineares, para a obtenção das concentrações de CCEpPP dos experimentos de cinética, pelo fato de CP19a e CP19b terem sido levantadas utilizando-se o padrão CCPC. Assim, as áreas CC da Tabela 4 foram devidamente corrigidas, ver Apêndice B, e seus novos valores são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Valores para a área da banda CC em função da concentração do propileno carbonato (CCPC) para as curvas padrões CP19a e CP19b após a correção das áreas. O asterisco indica a curva padrão cuja área da banda CC foi corrigida.

Concentração CCPC (mol/L)	Área banda CC CP19a*	Área banda CC CP19b*
0,0000	0,3898	0,2345
0,0515	1,9779	1,7335
0,1027	3,6269	3,2854
0,1518	4,9444	4,7788
0,2017	6,2689	6,2923
0,2523	7,6504	7,4667
0,3003	9,1397	9,0309
0,3501	10,3287	10,1992
0,3989	11,3333	11,2224
0,4488	12,8385	12,6912
0,4968	14,0230	13,8436

Novamente foram aplicados os testes estatísticos de Kolmogorov-Smirnov⁶¹ para verificação da normalidade das populações e, visto que estes apresentam distribuição normal, aplicou-se o *teste t* pareado para verificar se as áreas da banda CC originais de CP19a e CP19b são significativamente diferente das áreas após a correção para CP19a* e CP19b*. Sendo que o asterisco indica a curva padrão que teve sua área corrigida. Adotando-se um nível de significância de $P \leq 0,05$ (95%).

Obteve-se assim valores de P_{calc} para a comparação entre CP19a vs CP19a* e CP19b vs CP19b* iguais a 0,0007 e 0,0026 respectivamente. Como $P_{\text{calc}} < P$ ($P = 0,05$), para ambos os testes, podemos dizer que ambas as populações são significativamente diferentes. Assim as correções são significativas.

A Figura 44 apresenta os gráficos levantados das áreas CC corrigidas em função da concentração dos padrões de CCPC, para CP19a* e CP19b*. Em cada gráfico é evidenciado a equação da reta vinda da regressão linear e os respectivos coeficientes de determinação.

Figura 44. Gráficos de área CC corrigida em função da concentração de CCPC. É evidenciado em cada gráfico as equações das retas vindas das regressões lineares bem como seus respectivos coeficientes de determinação. a) CP19a*. b) CP19b*.

Fonte. Próprio autor.

Ambos os gráficos apresentam bons coeficientes de determinação, próximos a 1, o que significa que as equações vindas da regressão linear, as funções obtidas, explicam bem os pontos experimentais.

4.8. Validação comparativa da técnica FTIR-ATR pela técnica CLAE

A técnica de FTIR sempre foi utilizada extensivamente para caracterização de grupos funcionais em moléculas orgânicas. Mas sua aplicação como uma técnica quantitativa não é tão comum. Recentemente esta técnica começou a ganhar um aspecto quantitativo, acoplado ao ATR ou não, principalmente em trabalhos envolvendo epóxidos e ciclocarbonatos.^{20,62,63}

Há uma preferência para a leitura realizada *in situ* (ver trabalhos referenciados), porém, por limitações experimentais, neste trabalho todas as medidas foram realizadas *ex situ*, com amostras coletadas e separadas do meio reacional, para depois realização das leituras pelo equipamento de FTIR-ATR. Assim, fez-se necessário uma validação comparativa para verificar se os valores obtidos por FTIR-ATR neste trabalho, nas condições aqui aplicadas, são significativos. Para tanto escolheu comparar o método aqui empregado contra a técnica CLAE.

A comparação foi realizada com a quantificação, por ambas as técnicas, de ciclocarbonato CCEpPP formado em um experimento de cinética. Este experimento específico recebeu o nome de KC17EpPP, como apresentado na sessão acima Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

A quantificação para o FTIR-ATR seguiu todo o procedimento explicado no Apêndice B. São apresentados na Figura 45 todos os espectros de FTIR-ATR deste experimento cinético.

Figura 45. Espectros de FTIR-ATR para o experimento de cinética KC17EpPP. A legenda apresenta o tempo reacional no qual cada amostra foi retirada em horas. Assim, a amostra zero é amostra coletada antes do início da reação. A amostra 0,5 foi coletada meia hora após o início da reação e assim sucessivamente. **a)** Espectros apresentados no intervalo total de números de ondas permitido para este equipamento de FTIR-ATR, de 650 a 4000 cm^{-1} . A região delimitada entre as barras em preto foi a região escolhida para o trabalho, por ser a região mais reprodutível dos espectros. **b)** Ampliação dos espectros de “a” para evidenciar a banda CC em aproximadamente 1800 cm^{-1} .

Fonte. Próprio autor.

Como observado na Figura 45, a região delimitada é reprodutível entre os espectros medidos. Observa-se também que a banda CC, referente à formação do CCEpPP, aumenta ao longo do tempo reacional, sendo que a partir de aproximadamente 3h, o aumento passa a ser pequeno, praticamente estabilizando ao final do período reacional. Isto indica que o patamar de equilíbrio termodinâmico, para esta reação nestas condições, está próximo de ser atingido, se já não o foi.

A Tabela 16 apresenta os valores das áreas da banda CC ao longo do tempo reacional, bem como as concentrações obtidas através das curvas padrões CP19a* e CP19b* e a média

das duas. É importante salientar que o tratamento dos dados foram realizados como descrito no Apêndice B.

Tabela 16. Área da banda CC em função do tempo reacional para o experimento cinético KC17EpPP. São apresentadas as concentrações referente a cada área obtidas pelas curvas padrões CP19a* e CP19b* bem como a média das duas em mol L⁻¹.

Tempo (h)	Área Banda CC	C CP19a* (mol L ⁻¹)	C CP19b* (mol L ⁻¹)	Média (mol L ⁻¹)
0	0,3360	-0,013	-0,006	-0,009
0,5	1,6112	0,033	0,039	0,036
1	4,1740	0,125	0,129	0,127
1,5	5,3539	0,167	0,170	0,169
2	6,3533	0,203	0,205	0,204
2,5	6,9217	0,223	0,225	0,224
3	7,2573	0,235	0,236	0,236
3,5	7,3879	0,240	0,241	0,240
4	7,4733	0,243	0,244	0,243
4,5	7,6399	0,249	0,250	0,250
5	7,6840	0,251	0,252	0,251

É observado que a área da banda CC referente a amostra zero não é zero. Possui um valor pequeno, porém diferente de zero. Isto ocorre, pois em aproximadamente 1750 cm⁻¹ há a presença de uma banda espúria referente ao solvente DMAc. Devido a sua proximidade com a banda CC, esta acaba sendo um pouco distorcida, o que leva a área da amostra zero ser diferente de zero. Porém, não há a necessidade de realizar um tratamento mais cuidadoso de deconvolução de bandas, para calcular a área das bandas isoladas, pois se trata de um erro sistemático que existe desde o levantamento das curvas padrões. Assim, esta pequena área a mais não interfere significativamente. Como observado no cálculo das concentrações a partir de CP19a* e CP19b* bem como a média das duas. Trata-se de um valor muito pequeno e negativo. Como não há significado físico para concentrações negativas, esta deve ser considerada na prática como zero e, será daqui para frente, escrito como sendo zero todas as vezes que um valor negativo próximo a zero, for encontrado para as concentrações. Bem como, será escrito como sendo igual a zero todas as concentrações de ciclocarbonato e tempo reacional igual a zero.

A Tabela 17 apresenta os valores de concentrações obtidas pelas técnicas de CLAE e FTIR-ATR ao longo do tempo reacional para comparação entre as duas. É utilizado os valores da média da Tabela 6 para os valores de FTIR-ATR.

Tabela 17. Concentrações de CCEpPP ao longo do tempo obtidos pelas técnicas de CLAE e FTIR-ATR para o experimento cinético KC17EpPP.

Tempo (h)	CLAE (mol L ⁻¹)	FTIR-ATR (mol L ⁻¹)
0	0,000	0,000
0,5	0,060	0,036
1	0,121	0,127
1,5	0,175	0,169
2	0,209	0,204
2,5	0,223	0,224
3	0,244	0,236
3,5	0,245	0,240
4	0,253	0,243
4,5	0,256	0,250
5	0,257	0,251

Para determinar se as duas populações de amostras são semelhantes realizou-se testes estatísticos apropriados. Utilizou-se novamente o teste de Kolmogorov-Smirnov⁶¹ para determinar a normalidade das amostras. Como estas apresentam uma distribuição normal, utilizou-se o *teste t* não pareado para a comparação das populações, adotando-se o nível de significância de $P \leq 0,05$.

Para 95% de confiança, encontrou-se um valor para $P_{\text{calc}} = 0,8641$. Como $P_{\text{calc}} > P$ ($0,8641 > 0,05$), podemos afirmar que não há diferença significativa entre as duas populações. Em outras palavras, com 95% de confiança, as duas colunas apresentam valores semelhantes.

Desta forma conclui-se que o método aplicado juntamente com a técnica de FTIR-ATR neste trabalho pode ser utilizado para quantificar a formação do ciclocarbonato CCEpPP nos experimentos de cinética.

4.9. Condutimetria e atividade

É importante para o trabalho verificar se a concentração real dos íons em solução é igual a sua concentração nominal. Ou seja, verificar se nas condições de trabalho, os sais estão totalmente solubilizados e não há formação de par iônico. Uma vez que a formação de um par iônico não permitiria a atuação do brometo como agente nucleófilo para a abertura do anel epóxido.

Para essa verificação realizou-se medidas de condutimetria para o catalisador TPA em dimetilacetamida (DMAc) (solvente de trabalho) a temperatura ambiente. Mediu-se a condutância em função da concentração. A Tabela 18 apresenta estes resultados. A Figura 46 apresenta os mesmos valores, porém de forma gráfica para facilitar a interpretação dos dados.

Tabela 18. Condutância em função da concentração do catalisador TPA em DMAc a temperatura ambiente.

Concentração (mol L^{-1})	Condutância ($\mu\text{S cm}^{-1}$)
5,00E-04	30,93
7,50E-04	45,32
1,00E-03	60,06
2,50E-03	136,16
5,00E-03	262,8
7,50E-03	369,1
1,00E-02	476,1

Figura 46. Condutância em função da concentração de TPA em DMAc a temperatura ambiente. É apresentado a equação de reta e o coeficiente de determinação vindos da regressão linear.

Fonte. Próprio autor.

Como apresentado pela Figura 46, a condutância apresenta um comportamento linear ($R^2 = 0,998$) em relação a concentração de TPA nesta faixa trabalhada. Esta faixa de concentração abrange todas as concentrações utilizadas no estudo da cinética.

A Figura 47 apresenta a condutividade molar em função da raiz quadrada da concentração.

Figura 47. Condutividade molar (Λ) em função da raiz quadrada da concentração de TPA.

Fonte. Próprio autor.

Segundo estudos de Kohlrausch, soluções diluídas de eletrólitos fortes apresentam um comportamento linear quando se expressa a condutividade molar em função da raiz quadrada da concentração do eletrólito, conforme apresentado pela Equação 15.

$$\Lambda = \Lambda^{\infty} - \kappa\sqrt{c} \quad \text{Equação 15}$$

Sendo: Λ = condutividade molar ; Λ^{∞} = condutividade molar a diluição infinita ; $\sqrt{c}$ = raiz quadrada da concentração.

Como observado pela Figura 47, o TPA em DMAc apresenta um comportamento de eletrólito forte, pois os pontos são relativamente bem explicados pela regressão linear, e há uma diminuição na condutividade molar com o aumento da concentração.

Assim, devido ao comportamento linear e o comportamento de eletrólito forte diluído, pode-se concluir que toda a quantidade de catalisador adicionado ao meio reacional está completamente dissociada, não havendo a permanência de par iônico. Desta forma, não há brometo que não esteja dissociado. Espera-se que o catalisador P-DABCO apresente comportamento semelhante.

Outro aspecto importante a ser analisado é verificar a necessidade de se trabalhar com o conceito de atividade ao invés da concentração do catalisador. Isto pelo fato da solução do catalisador ser uma solução iônica.

A atividade iônica é obtida conforme apresentado na Equação 16.

$$a = \gamma \times c \quad \text{Equação 16}$$

Sendo: a = atividade ; γ = coeficiente de atividade ; c = concentração dos íons.

O coeficiente de atividade pode ser determinado segundo a equação de Debye-Hückel como apresentado na Equação 17. É considerado o coeficiente médio do cátion e ânion uma vez que experimentalmente é impossível ter um sem ter o outro.

$$\ln(\gamma)_{\pm} = -\frac{A|z_+z_-|\sqrt{I}}{1+B\sqrt{I}} \quad \text{Equação 17}$$

Sendo: z_+ = carga do cátion ; z_- = carga do ânion ; I = força iônica da solução ; A = constante cujo valor depende do solvente e temperatura ; B = parâmetro empírico de ajuste.

A força iônica é calculada como apresentado na Equação 18.

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i z_i^2 \quad \text{Equação 18}$$

Sendo: m = molalidade iônica ; z = carga do íon.

Para forças iônicas menores ou iguais a 0,01 ($I \leq 0,01$), consideradas soluções diluídas de baixa força iônica, o termo $B\sqrt{I}$ da Equação 34 torna-se muito pequeno podendo ser desprezado. Assim a Equação 34 torna-se a equação limite de Debye-Hückel para soluções diluídas como apresentado na Equação 19.

$$\ln(\gamma)_{\pm} = -A|z_+z_-|\sqrt{I} \quad \text{Equação 19}$$

O parâmetro A da equação de Debye-Hückel é equivalente a algumas constantes e valores experimentais, como apresentado na Equação 20.⁶⁴

$$A = \frac{q^3(2N_A\rho)^{1/2}}{8\pi(\epsilon_r\epsilon_0k_BT)^{3/2}} \quad \text{Equação 20}$$

Sendo: q = carga elementar ; N_A = constante de Avogadro ; ρ = densidade do solvente ; ϵ_r = permissividade dielétrica relativa do solvente ; ϵ_0 = permissividade do vácuo ; k_B = constante de Boltzmann ; T = temperatura.

Apesar de possuir uma fórmula analítica, normalmente “ A ” é determinado experimentalmente. É interessante analisar que A depende do solvente e da temperatura de trabalho, pois todos os outros parâmetros são constantes.

Ao se calcular as forças iônicas para as concentrações de trabalho, pela Equação 18, para ambos os catalisadores chega-se aos valores apresentados a seguir. Como referência, é apresentado a quantidade inicial de EpPP utilizado, e a média da concentração dos catalisadores trabalhado. Considerou-se $\rho_{DMAC} = 0,94 \text{ Kg L}^{-1}$ a 25 °C.

TPA

$$EpPP = 2g \rightarrow c_1 = 2,718 \times 10^{-3} mol L^{-1} \rightarrow I_1 = 2,891 \times 10^{-3} mol Kg^{-1}$$

$$EpPP = 4g \rightarrow c_2 = 5,348 \times 10^{-3} mol L^{-1} \rightarrow I_2 = 5,689 \times 10^{-3} mol Kg^{-1}$$

P-DABCO

$$EpPP = 2g \rightarrow c_3 = 2,677 \times 10^{-3} mol L^{-1} \rightarrow I_3 = 2,848 \times 10^{-3} mol Kg^{-1}$$

$$EpPP = 3g \rightarrow c_4 = 4,094 \times 10^{-3} mol L^{-1} \rightarrow I_4 = 4,355 \times 10^{-3} mol Kg^{-1}$$

A maior força iônica trabalhada é I_2 e seu valor é menor que $0,01 mol Kg^{-1}$, assim pode-se trabalhar com a equação limite de Debye-Hückel como apresentado na Equação 19, o que torna o calculo mais fácil.

Para se calcular a razão entre as atividades de um mesmo catalisador, somente variando a sua concentração teremos as seguintes relações, como apresentado nas Equações 21 e 22, para os catalisadores TPA e P-DABCO, respectivamente.

$$\frac{a_2}{a_1} = \frac{\gamma_{2\pm} c_2}{\gamma_{1\pm} c_1} \quad \text{Equação 21}$$

$$\frac{a_4}{a_3} = \frac{\gamma_{4\pm} c_4}{\gamma_{3\pm} c_3} \quad \text{Equação 22}$$

As razões entre os coeficientes de atividade γ são apresentado a seguir, com o exemplo para o TPA (Equação 23):

$$\frac{\ln(\gamma_2)_{\pm}}{\ln(\gamma_1)_{\pm}} = \frac{A_2 |z_+ z_-| \sqrt{I_2}}{A_1 |z_+ z_-| \sqrt{I_1}} \quad \text{Equação 23}$$

Ora, a única diferença entre A_1 e A_2 , ao se analisar a Equação 20, seria a constante dielétrica relativa do solvente ϵ_r e sua densidade ρ , uma vez que a quantidade de soluto EpPP dissolvido é diferente entre eles. Porém, como se tratam de soluções não muito concentradas, da ordem de $0,26$ e $0,50 mol L^{-1}$ de soluto, pode-se considerar somente o ϵ_r e ρ do solvente DMAc, que é o mesmo para ambos. Assim, A_1 torna-se igual a A_2 , simplificando a Equação 40 como apresentada na Equação 24.

$$\frac{\ln(\gamma_2)_{\pm}}{\ln(\gamma_1)_{\pm}} = \frac{\sqrt{I_2}}{\sqrt{I_1}} \quad ou \quad \frac{\gamma_{2\pm}}{\gamma_{1\pm}} = \frac{e^{\sqrt{I_2}}}{e^{\sqrt{I_1}}} \quad \text{Equação 24}$$

Substituindo-se a segunda forma da Equação 24 na Equação 21, chega-se a Equação 25.

$$\frac{a_2}{a_1} = \frac{e^{\sqrt{I_2} \times c_2}}{e^{\sqrt{I_1} \times c_1}} \quad \text{Equação 25}$$

Por meio da Equação 25, pode-se calcular a razão entre as duas atividades. De maneira análoga, também pode-se calcular a razão entre as atividades do catalisador P-DABCO. Estes valores são apresentados a seguir:

$$\frac{a_2}{a_1} = 2,0107 \quad e \quad \frac{a_4}{a_3} = 1,5487$$

Fazendo a comparação entre as razões das concentrações versus as razões das atividades para ambos os catalisadores chega-se a:

TPA

$$\frac{c_2}{c_1} = 1,9676 \quad vs \quad \frac{a_2}{a_1} = 2,0107 \quad \Delta\% = 2,14\%$$

P-DABCO

$$\frac{c_4}{c_3} = 1,5293 \quad vs \quad \frac{a_4}{a_3} = 1,5487 \quad \Delta\% = 1,25\%$$

Nota-se que as diferenças percentuais são pequenas entre as razões. Isto se deve ao fato das concentrações dos catalisadores serem relativamente baixas, da ordem de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, assim a concentração se aproxima da atividade iônica, podendo assim, trabalhar-se com a concentração dos catalisadores ao invés de suas atividades.

4.10. Cinética – Parte 1: Considerações gerais

Realizou-se o estudo comparativo entre os catalisadores brometo de tetrapropilamônio (TPA) e o brometo de 1-propil-4-azo-1-azôniobiciclo[2,2,2]octano (P-DABCO) para as ações catalíticas na reação de ciclo-adição de CO_2 à epóxido para a formação de ciclocarbonato.

A Tabela 19 apresenta a lista com todos os experimentos cinéticos realizados, com suas características e qual catalisador utilizado. Todos os experimentos seguiram o mesmo método e este método está discriminado na seção Materiais e Métodos.

Tabela 19. Experimentos cinéticos realizados neste trabalho. As células verdes indicam experimentos realizados com o catalisador TPA, sendo verde claro com aproximadamente 2g iniciais de EpPP e verde escuro com aproximadamente 4g iniciais de EpPP. As células azuis indicam experimentos realizados com o catalisador P-DABCO, sendo azul claro com aproximadamente 2g iniciais de EpPP e azul escuro com aproximadamente 3g iniciais de EpPP. Células em amarelo indica um experimento realizado sem catalisador para comparação.

Nome	Catalisador	Massa EpPP (g)
KC4EpPP	TPA	2,0188
KC5EpPP	TPA	2,0220
KC6EpPP	TPA	2,0162
KC7EpPP	TPA	2,0103
KC17EpPP	TPA	2,0131
KC8EpPP	TPA	3,9997
KC11EpPP	TPA	4,0089
KC12EpPP	TPA	4,0198
KC16EpPP	TPA	4,0073
KC13EpPP	P-DABCO	1,9969
KC14EpPP	P-DABCO	2,0384
KC15EpPP	P-DABCO	2,0198
KC18EpPP	P-DABCO	2,0170
KC19EpPP	P-DABCO	3,0100
KC20EpPP	P-DABCO	3,0205
KC21EpPP	P-DABCO	3,0003
KC10EpPP	Sem Catalisador	2,0069

Como observado na Tabela 19, foram realizadas replicatas para os experimentos, para verificar sua reprodutibilidade e tornar os resultados mais robustos. O número diferente de replicatas ocorreu por questão de tempo e gastos, sendo reduzida um pouco a quantidade de experimentos repetidos.

A Figura 48 apresenta os espectros para KC10EpPP. Este experimento foi realizado sem a presença de qualquer catalisador.

Figura 48. a) Espectro de FTIR-ATR para o experimento KC10EpPP, que foi realizado sem a presença de qualquer catalisador. a) Intervalo total de números de ondas permitido para este equipamento de FTIR-ATR, de 650 a 4000 cm^{-1} . b) Ampliação de “a” evidenciando a banda CC em aproximadamente 1800 cm^{-1} .

Fonte. Próprio autor.

Como observado na Figura 48, melhor evidenciado em 48b, a reação de formação do ciclocarbonato CCEpPP ocorre mesmo sem a presença de um catalisador, por se tratar de condições um pouco drásticas que favorecem esta formação, a saber, ambiente rico em CO_2 (alta pressão) e elevada temperatura (150 $^{\circ}\text{C}$). A alta temperatura pode realizar a abertura do anel epóxido dando início assim a reação. Porém, fica evidente que a velocidade que a reação acontece é drasticamente diminuída. Aparentemente há formação apreciável de CCEpPP somente depois de 1,5h de reação. E o crescimento contínuo da banda ao longo do tempo (mesmo após as 5h), indica que o patamar de equilíbrio termodinâmico, ainda está longe de ser atingido, um contraste com KC17EpPP, apresentado na Figura 43. Em KC17EpPP após aproximadamente 3h de reação, as bandas CC já começam a se sobrepor, indicando que a reação caminha para o final. Para uma comparação mais precisa, na Tabela 20 é apresentado os valores das concentrações de CCEpPP formado ao longo do tempo de reação para KC10EpPP e para KC17EpPP. É apresentado também, os valores das concentrações de EpPP

iniciais ($[EpPP]_0$), em mol por litro, para ambos os experimentos para comparação. Pode-se realizar uma comparação direta, uma vez que a quantidade inicial de EpPP foi aproximadamente a mesma, e foram utilizadas as mesmas condições reacionais.

Tabela 20. Valores de concentração de CCEpPP em mol L⁻¹ formados ao longo do tempo reacional para KC17EpPP (1% em mol de TPA) e KC10EpPP (sem catalisador).

Tempo (h)	KC17EpPP (mol L ⁻¹) [EpPP] ₀ = 0,259 mol L ⁻¹	KC10EpPP (mol L ⁻¹) [EpPP] ₀ = 0,258 mol L ⁻¹
0	0,000	0,000
0,5	0,036	0,000
1	0,127	0,001
1,5	0,169	0,010
2	0,204	0,022
2,5	0,224	0,042
3	0,236	0,062
3,5	0,240	0,084
4	0,243	0,105
4,5	0,250	0,129
5	0,251	0,146

A Figura 49 apresenta os mesmos valores das concentrações de CCEpPP ao longo do tempo, apresentados na Tabela 20, porém de forma gráfica.

Figura 49. Gráfico de concentração de CCEpPP formado em função do tempo reacional para KC17EpPP (1% em mol de TPA) e KC10EpPP (sem catalisador).

Fonte. Próprio autor.

Pela Tabela 20 e Figura 49 fica evidente a necessidade do uso de um catalisador para que a reação ocorra em tempo reacional adequado. Após as 5h reacionais a reação com a

presença do catalisador (KC17EpPP) converte cerca de 97% dos reagentes, enquanto que na ausência do catalisador (KC10EpPP) converte somente 57%, pouco mais da metade, mesmo trabalhando-se com alta temperatura e pressão de CO₂.

Os espectros dos experimentos de cinética apresentados na Tabela 19 seguem um padrão muito parecido com os de KC17EpPP apresentados na Figura 43. Desta forma, estes não serão aqui apresentados. Será apresentado diretamente as concentrações de CCEpPP em função do tempo para cada experimento. As Tabelas 21 a 24 apresentam as concentrações dos experimentos citados na Tabela 19, juntamente com a média destes valores. As Figuras 50 a 53 apresentam as mesmas informações, porém de forma gráfica.

Tabela 21. Concentrações de CCEpPP em mol L⁻¹ formados ao longo do tempo reacional para KC4EpPP, KC5EpPP, KC6EpPP, KC7EpPP e KC17EpPP e a média destes valores. Catalisador: TPA. Quantidade inicial de EpPP: ~2g.

Tempo	KC4EpPP	KC5EpPP	KC6EpPP	KC7EpPP	KC17EpPP	Média
0,0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,5	0,071	0,052	0,066	0,047	0,036	0,055
1,0	0,122	0,127	0,129	0,107	0,127	0,123
1,5	0,182	0,172	0,180	0,169	0,169	0,174
2,0	0,218	0,215	0,203	0,199	0,204	0,208
2,5	0,234	0,227	0,227	0,222	0,224	0,227
3,0	0,243	0,227	0,238	0,235	0,236	0,236
3,5	0,251	0,244	0,247	0,244	0,240	0,245
4,0	0,254	0,250	0,250	0,248	0,243	0,249
4,5	0,255	0,250	0,250	0,251	0,250	0,251
5,0	0,256	0,251	0,252	0,252	0,251	0,252

Figura 50. Gráfico de concentração de CCEpPP formado em função do tempo reacional para KC4EpPP, KC5EpPP, KC6EpPP, KC7EpPP e KC17EpPP.

Fonte. Próprio autor.

Tabela 22. Concentrações de CCEpPP em mol L⁻¹ formados ao longo do tempo reacional para KC8EpPP, KC11EpPP, KC12EpPP e KC16EpPP e a média destes valores. Catalisador: TPA. Quantidade inicial de EpPP: ~4g.

Tempo	KC8EpPP	KC11EpPP	KC12EpPP	KC16EpPP	Média
0,0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,5	0,154	0,173	0,130	0,198	0,164
1,0	0,315	0,345	0,292	0,358	0,327
1,5	0,405	0,408	0,401	0,439	0,413
2,0	0,454	0,446	0,444	0,458	0,450
2,5	0,469	0,465	0,468	0,473	0,469
3,0	0,474	0,467	0,470	0,481	0,473
3,5	0,475	0,474	0,471	0,484	0,476
4,0	0,476	0,480	0,474	0,484	0,478
4,5	0,478	0,483	0,482	0,487	0,482
5,0	0,483	0,486	0,482	0,487	0,484

Figura 51. Gráfico de concentração de CCEpPP formado em função do tempo reacional para KC8EpPP, KC11EpPP, KC12EpPP e KC16EpPP.

Fonte. Próprio autor.

Tabela 23. Concentrações de CCEpPP em mol L⁻¹ formados ao longo do tempo reacional para KC13EpPP, KC14EpPP, KC15EpPP e KC18EpPP e a média destes valores. Catalisador: P-DABCO. Quantidade inicial de EpPP: ~2g.

Tempo	KC13EpPP	KC14EpPP	KC15EpPP	KC18EpPP	Média
0,0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,5	0,035	0,064	0,056	0,074	0,057
1,0	0,096	0,123	0,122	0,162	0,126
1,5	0,160	0,185	0,166	0,201	0,178
2,0	0,193	0,222	0,204	0,226	0,211
2,5	0,217	0,235	0,220	0,241	0,229
3,0	0,233	0,250	0,231	0,246	0,240
3,5	0,238	0,253	0,240	0,246	0,244
4,0	0,242	0,253	0,244	0,249	0,247
4,5	0,244	0,256	0,246	0,250	0,249
5,0	0,246	0,258	0,249	0,251	0,251

Figura 52. Gráfico de concentração de CCEpPP formado em função do tempo reacional para KC13EpPP, KC14EpPP, KC15EpPP e KC18EpPP.

Fonte. Próprio autor.

Tabela 24. Concentrações de CCEpPP em mol L⁻¹ formados ao longo do tempo reacional para KC19EpPP, KC20EpPP e KC21EpPP e a média destes valores. Catalisador: P-DABCO. Quantidade inicial de EpPP: ~3g.

Tempo	KC19 - 3,01	KC20 - 3,0205	KC21 - 3,0003	Média
0,0	0,000	0,000	0,000	0,000
0,5	0,1206	0,1070	0,1046	0,111
1,0	0,2464	0,2704	0,2015	0,239
1,5	0,3024	0,3261	0,2949	0,308
2,0	0,3465	0,3692	0,3268	0,347
2,5	0,3630	0,3728	0,3462	0,361
3,0	0,3633	0,3777	0,3618	0,368
3,5	0,3715	0,3871	0,3700	0,376
4,0	0,3746	0,3904	0,3743	0,380
4,5	0,3753	0,3916	0,3861	0,384
5,0	0,3780	0,3929	0,3872	0,386

Figura 53. Gráfico de concentração de CCEpPP formado em função do tempo reacional para KC19EpPP, KC20EpPP e KC21EpPP.

Fonte. Próprio autor.

Aparentemente, comparando os gráficos e valores das tabelas de forma visual, os valores de uma mesma série de experimento, são equivalentes. Mas para confirmar isto, realizaram-se testes estatísticos apropriados para cada sequência de amostras. Utilizou-se o teste de Kolmogorov-Smirnov⁶¹ para determinação da normalidade das amostras (se as amostras seguem uma tendência de distribuição gaussiana). Como estas não apresentaram uma distribuição normal (nenhuma sequência de amostras), utilizou-se o teste não paramétrico de Mann-Whitney,^{65,66} para amostras não pareadas com um nível de significância de $P \leq 0,05$. A Tabela 25 apresenta os resultados para P_{calc} e as respectivas sequências de experimento. Aqui as sequências de experimentos foram agrupadas de acordo com o catalisador e massa inicial aproximada de EpPP (igual ao esquema de cores da Tabela 19).

Tabela 25. Resultados do teste estatístico não paramétrico de Mann-Whitney^{65,66} (P_{calc}) para as sequências de experimentos.

Catalisador	Massa EpPP (g)	P_{calc}
TPA	2	0,9243
TPA	4	0,5319
P-DABCO	2	0,6475
P-DABCO	3	0,4556

Como observado pela Tabela 25, todos os valores de P_{calc} são maiores que o de P para 95% de confiança ($P = 0,05$). Assim, pode-se afirmar que as populações não são significativamente diferentes entre si, são equivalentes. Isto colabora com a reprodutibilidade dos experimentos. Em outras palavras, os experimentos realizados foram reprodutíveis e seus

valores (dentro de cada sequencia de experimentos) podem ser utilizados cooperativamente para cálculo de média e desvio padrão amostral.

4.10. Cinética – Parte 2: Mecanismo cinético proposto

Segundo a literatura (trabalhos experimentais e teóricos) o mecanismo proposto para a ciclo-adição de CO_2 a epóxido para a formação de ciclocarbonatos catalisada por sais de halogênios somente, é descrito como apresentado na Figura 54.^{9,14,20,21,29,30,32,33,35} Nesta figura o cátion do sal de halogênio foi omitido, porém ele sempre está presente para balancear a carga e estabilizar as espécies aniônicas. É dado o exemplo da ciclo-adição de CO_2 ao epóxido EpPP catalisado por Br^- .

Figura 54. Mecanismo de reação proposto para a ciclo-adição de CO_2 a epóxidos para a formação de ciclocarbonatos catalisado por sais de halogênios somente. Aqui é dado o exemplo com a catálise pelo brometo e epóxido EpPP. O cátion é omitido. É apresentado as constantes de velocidades absolutas k_n e as reações à quais elas se relacionam. TS denomina estado de transição e Int denomina intermediário.

Fonte. Próprio autor.

Aqui se considerou que um estado de transição pode voltar para a etapa anterior, porém, uma vez que este avança para a etapa posterior, este não retorna ao estado de transição. Por isto não se tem as constantes de retorno k_{-2} , k_{-4} e k_{-6} . A constante k_{-6} é improvável que ocorra, pois envolveria a quebra de uma espécie muito estável, o ciclocarbonato. A constante k_{-2} é improvável que ocorra, pois o retorno ao estado de transição TS1 conduziria para a formação novamente do epóxido, algo improvável nas condições experimentais devido a alta

temperatura (150 °C). A constante k_4 precisaria ultrapassar uma barreira energética desfavorável, pois Int2 é mais estável que Int1, assim, não muito provável que este ocorra. Resumindo, não é considerado que ocorra o retorno para o estado de transição TS, uma vez que este evoluiu para a etapa seguinte da reação. Assim, não há as suas respectivas constantes cinéticas de retorno, a saber: k_2 , k_4 e k_6 .

Podemos escrever assim as seguintes etapas reacionais:

Desta forma, podem-se montar as seguintes equações cinéticas para as espécies químicas apresentadas na Figura 54. Aqui se aplicou a aproximação do estado estacionário para todos os estados de transição.⁶⁷ As equações 16 a 22 apresentam tais equações cinéticas.

$$\frac{-d[EpPP]}{dt} = k_1[EpPP][Br^-] - k_{-1}[TS1] \quad \text{Equação 16}$$

$$\frac{d[TS1]}{dt} = k_1[EpPP][Br^-] - k_{-1}[TS1] - k_2[TS1] = 0 \quad \text{Equação 17}$$

$$\frac{d[Int1]}{dt} = k_2[TS1] - k_3[Int1][CO_2] \quad \text{Equação 18}$$

$$\frac{d[TS2]}{dt} = k_3[Int1][CO_2] - k_{-3}[TS2] - k_4[TS2] = 0 \quad \text{Equação 19}$$

$$\frac{d[Int2]}{dt} = k_4[TS2] - k_5[Int2] \quad \text{Equação 20}$$

$$\frac{d[TS3]}{dt} = k_5[Int2] - k_{-5}[TS3] - k_6[TS3] = 0 \quad \text{Equação 21}$$

$$\frac{d[CCEpPP]}{dt} = k_6[TS3] \quad \text{Equação 22}$$

Devido as condições experimentais de se trabalhar com excesso de CO_2 , este em grande quantidade sempre e reposição constante, pode-se concluir que o equilíbrio: $Int1 + CO_2 \rightleftharpoons TS2$, está muito deslocado para a formação de TS2, ou seja, $k_3 \gg k_4$ e k_3 pode ser aproximado para zero. Outra colocação a ser feita é que, TS3 teria primazia em formar o ciclocarbonato em detrimento de voltar para Int2, devido ao ciclocarbonato ser uma espécie muito estável. Assim, aproxima-se também k_5 para zero.

Com estas aproximações as Equações 19 e 21 se tornam como apresentado nas Equações 23 e 24 respectivamente.

$$\frac{d[TS2]}{dt} = k_3[Int1][CO_2] - k_4[TS2] = 0 \quad \text{Equação 23}$$

$$\frac{d[TS3]}{dt} = k_5[Int2] - k_6[TS3] = 0 \quad \text{Equação 24}$$

As Equações 17, 23 e 24 podem ser rearranjadas para dar as Equações 25, 26 e 27 respectivamente. Este rearranjo é importante para evidenciar a concentração dos estados de transição ou dos intermediários.

$$[TS1] = \frac{k_1}{(k_{-1} + k_2)} \times [EpPP][Br^-] \quad \text{Equação 25}$$

$$[TS2] = \frac{k_3}{k_4} \times [Int1][CO_2] \quad \text{ou} \quad [Int1] = \frac{k_4}{k_3} \times \frac{1}{[CO_2]} \times [TS2] \quad \text{Equação 26}$$

$$[TS3] = \frac{k_5}{k_6} \times [Int2] \quad \text{ou} \quad [Int2] = \frac{k_6}{k_5} \times [TS3] \quad \text{Equação 27}$$

Se aplicarmos a derivada em relação ao tempo para ambos os lados da Equação 26, a segunda forma desta, não irá alterar a sua igualdade. Assim a Equação 13 apresenta este tratamento.

$$\frac{d[Int1]}{dt} = \frac{k_4}{k_5} \times \frac{1}{[CO_2]} \times \frac{d[TS2]}{dt} \quad \text{Equação 28}$$

Como k_4/k_5 e $1/[CO_2]$ são constantes que multiplicam $[TS2]$, estes se mantem iguais, e multiplicam $d[TS2]/dt$. Devido a aproximação do estado estacionário tem-se que $d[TS2]/dt = 0$, desta forma $d[Int1]/dt = 0$. Se realizar o mesmo tratamento para a segunda forma da Equação 12, chega-se ao mesmo resultado de $d[Int2]/dt = 0$. Assim as Equações 18 e 20 se tornam como apresentado nas Equações 29 e 30 respectivamente.

$$\frac{d[Int1]}{dt} = k_2[TS1] - k_3[Int1][CO_2] = 0 \quad \text{Equação 29}$$

$$\frac{d[Int2]}{dt} = k_4[TS2] - k_5[Int2] = 0 \quad \text{Equação 30}$$

Desta forma é possível somar algumas equações e tornar alguns parâmetros mais evidentes. Por exemplo, ao se somar as Equações 23 e 29, obtém-se a Equação 31:

$$k_3[Int1][CO_2] - k_4[TS2] = 0 \quad \text{Equação 23}$$

+

$$k_2[TS1] - k_3[Int1][CO_2] = 0 \quad \text{Equação 29}$$

$$k_2[TS1] - k_4[TS2] = 0 \quad \text{Equação 31}$$

E ao se somar as Equações 24 e 30, obtém-se a Equação 32:

$$k_5[Int2] - k_6[TS3] = 0 \quad \text{Equação 24}$$

+

$$k_4[TS2] - k_5[Int2] = 0 \quad \text{Equação 30}$$

$$k_4[TS2] - k_6[TS3] = 0 \quad \text{ou} \quad k_4[TS2] = k_6[TS3] \quad \text{Equação 32}$$

Substituindo a segunda forma da Equação 32 na Equação 31 obtém-se a Equação 33:

$$k_2[TS1] - k_6[TS3] = 0 \quad \text{ou} \quad k_6[TS3] = k_2[TS1] \quad \text{Equação 33}$$

Com estas equações pode-se montar modelos cinéticos tanto para o consumo de EpPP quanto para a formação de CCEpPP, como demonstrado a seguir. Substituindo-se a Equação 25 na Equação 16 obtém-se a Equação 34:

$$\frac{-d[EpPP]}{dt} = k_1[EpPP][Br^-] - k_{-1}[TS1] \quad \text{Equação 16}$$

$$[TS1] = \frac{k_1}{(k_{-1} + k_2)} \times [EpPP][Br^-] \quad \text{Equação 25}$$

$$\frac{-d[EpPP]}{dt} = k_1[EpPP][Br^-] - \frac{k_{-1}k_1}{k_{-1} + k_2} [EpPP][Br^-] \rightarrow$$

$$\rightarrow \frac{-d[EpPP]}{dt} = \left[k_1 - \frac{k_{-1}k_1}{k_{-1} + k_2} \right] \times [EpPP][Br^-] \quad \text{Equação 34}$$

Ou

$$\frac{-d[EpPP]}{dt} = k'[EpPP] \quad \text{sendo } k' = \left[k_1 - \frac{k_{-1}k_1}{k_{-1} + k_2} \right] \times [Br^-] \quad \text{Equação 35}$$

Substituindo-se a segunda forma da Equação 33 na Equação 32 obtém-se a Equação 36. Logo após, substituindo-se a Equação 25 na Equação 36, e após rearranjar esta, obtém-se a Equação 37.

$$\frac{d[CCEpPP]}{dt} = k_6[TS3] \quad \text{Equação 23}$$

$$k_6[TS3] = k_2[TS1] \quad \text{Equação 33}$$

$$\frac{d[CCEpPP]}{dt} = k_2[TS1] \quad \text{Equação 36}$$

$$\frac{d[CCEpPP]}{dt} = \left[\frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \right] \times [EpPP][Br^-] \quad \text{Equação 37}$$

Ou

$$\frac{d[CCEpPP]}{dt} = k''[EpPP] \quad \text{sendo } k'' = \left[\frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \right] \times [Br^-] \quad \text{Equação 38}$$

Experimentalmente, nota-se que o consumo de EpPP é equivalente à produção de CCEpPP, vide Resultados e Discussão a sessão CLAE, no qual se comparou o consumo de EpPP ao longo do tempo quantificado diretamente por CLAE, com a quantificação indireta do consumo de EpPP pela formação de CCEpPP ao longo do tempo, pela técnica de FTIR-ATR. Os resultados são equivalentes. Colocando em forma de equações: $-\frac{d[EpPP]}{dt} = \frac{d[CCEpPP]}{dt}$.

Isto significa que as constantes de velocidade de consumo de EpPP e de formação de CCEpPP devem ser iguais, ou seja, $k' = k''$.

Se realizar a aproximação que TS1 evolui majoritariamente para a formação do Int1, tendo em vista que o retorno ao epóxido é pouco favorável para a reação e sendo o grupo epóxido uma função orgânica instável em altas temperaturas (150 °C), k_1 torna-se desprezível e aproximadamente zero. Isto torna a Equação 16 mais simples e o consumo de EpPP somente dependente de k_1 , como apresentado pela Equação 39.

$$\frac{-d[EpPP]}{dt} = k_1[EpPP][Br^-] \quad \text{Equação 39}$$

Ou

$$\frac{-d[EpPP]}{dt} = k'''[EpPP] \quad \text{sendo } k''' = k_1 \times [Br^-] \quad \text{Equação 40}$$

Desta forma o consumo de EpPP depende somente da abertura do anel epóxido. De maneira similar, a produção de CCEpPP também se torna dependente somente desta etapa. Assim, esta passa a ser a etapa principal de toda a reação.

Nesta seção adotou-se a nomenclatura de k' , k'' e k''' para a velocidade de reação observada experimentalmente. E k_n as velocidades de reação absolutas.

Resumo:

Consumo de EpPP ao longo do tempo:

$$\frac{-d[EpPP]}{dt} = k'[EpPP] \text{ sendo } k' = \left[k_1 - \frac{k_1 k_{-1}}{k_{-1} + k_2} \right] \times [Br^-] \quad \text{Equação 35}$$

Produção de CCEpPP ao longo do tempo:

$$\frac{d[CCEpPP]}{dt} = k''[EpPP] \text{ sendo } k'' = \left[\frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \right] \times [Br^-] \text{ e } k'' = k' \quad \text{Equação 38}$$

Consumo de EpPP ao longo do tempo, com aproximação de $k_{-1} = 0$:

$$\frac{-d[EpPP]}{dt} = k'''[EpPP] \text{ sendo } k''' = k_1 \times [Br^-] \quad \text{Equação 40}$$

O cálculo teórico irá colaborar para ver qual ou quais das equações acima são as considerações mais corretas.

4.11. Cinética – Parte 3: Constante de velocidade observada experimentalmente, k'

Como apresentado acima há uma equivalência entre o consumo de EpPP e a formação de CCEpPP, como apresentado pela Equação 41 a seguir.

$$-\frac{d[EpPP]}{dt} = \frac{d[CCEpPP]}{dt} \quad \text{Equação 41}$$

Desta forma, as concentrações de CCEpPP encontradas pela técnica de FTIR-ATR, podem ser convertidas para concentrações de EpPP conforme a relação a seguir (Equação 42):

$$[EpPP] = [EpPP]_0 - [CCEpPP] \quad \text{Equação 42}$$

Sendo: $[EpPP]$ a concentração de EpPP ao longo do tempo reacional ; $[EpPP]_0$ a concentração inicial de EpPP ; $[CCEpPP]$ a concentração de CCEpPP ao longo do tempo reacional.

Desta maneira, pode-se trabalhar com os dados tanto em função de $[CCEpPP]$ quanto $[EpPP]$. As Figuras 55 e 56 apresentam, respectivamente, os gráficos de formação de CCEpPP e de consumo de EpPP ao longo do tempo reacional para os experimentos com a presença de 1% em mol de TPA e quantidade inicial de EpPP aproximadamente igual a 2g.

Figura 55. Concentração de CCEpPP ao longo do tempo reacional para os experimentos de TPA e quantidade inicial de EpPP aproximadamente igual a 2g. As linha continuas são as regressões exponenciais das respectivas cores dos símbolos.

Fonte. Próprio autor.

Figura 56. Concentração de EpPP ao longo do tempo reacional para os experimentos de TPA e quantidade inicial de EpPP aproximadamente igual a 2g. As linha continuas são as regressões exponenciais das respectivas cores dos símbolos.

Fonte. Próprio autor.

Para a abordagem pelo CCEpPP temos:

$$\frac{d[CCEpPP]}{dt} = k'([CCEpPP]_{max} - [CCEpPP]) \quad \text{Equação 43}$$

Como a integração direta da Equação 43 não é possível trabalha-se com substituição de variável como apresentado a seguir (Equação 44 e 45):

$$u = ([CCEpPP]_{max} - [CCEpPP]) \quad \therefore \quad du = -d[CCEpPP] \quad \text{Equação 44}$$

$$\frac{du}{dt} = -k' \times u \quad \text{ou} \quad \frac{du}{u} = -k' dt \quad \text{Equação 45}$$

Integrando-se a Equação 45, chega-se a Equação 46. Ao se fazer as devidas substituições chega-se a Equação 47.

$$\int_{u_0}^u \frac{du}{u} = -k' \int_{t_0}^t dt \quad \rightarrow \quad \ln\left(\frac{u}{u_0}\right) = -k'(t - t_0) \quad \text{Equação 46}$$

$$\ln\left(\frac{[CCEpPP]_{max} - [CCEpPP]}{[CCEpPP]_{max} - [CCEpPP]_0}\right) = -k'(t - t_0) \quad \text{Equação 47}$$

Como $t_0 = [CCEpPP]_0 = 0$ a Equação 47 se torna como apresentado na Equação 48, que representa a forma do gráfico apresentado pela Figura 55.

$$\ln\left(\frac{[CCEpPP]_{max} - [CCEpPP]}{[CCEpPP]_{max}}\right) = -k't \quad \rightarrow \quad \frac{[CCEpPP]_{max} - [CCEpPP]}{[CCEpPP]_{max}} = e^{-k't} \quad \rightarrow \quad [CCEpPP]_{max} - [CCEpPP] = [CCEpPP]_{max} \times e^{-k't} \quad \rightarrow$$

$$[CCEpPP] = [CCEpPP]_{max} - [CCEpPP]_{max} \times e^{-k't} \quad \text{Equação 48}$$

Verifica-se que a Equação 48 explica o comportamento do gráfico apresentado pela Figura 55 ao se aplicar duas condições de contorno, sendo elas: $t = 0$ e $t = \infty$.

Para $t = 0$:

$$[CCEpPP] = [CCEpPP]_{max} - [CCEpPP]_{max} \times e^{-k' \times 0}$$

$$[CCEpPP] = [CCEpPP]_{max} - [CCEpPP]_{max} \times e^0$$

$$[CCEpPP] = [CCEpPP]_{max} - [CCEpPP]_{max} \times 1$$

$$[CCEpPP] = [CCEpPP]_{max} - [CCEpPP]_{max} = 0$$

$$[CCEpPP] = 0$$

É de se esperar que antes da reação se iniciar a concentração de CCEpPP seja igual a zero.

Para $t = \infty$:

Como:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} e^{-t} = 0$$

$$[CCEpPP] = [CCEpPP]_{max} - [CCEpPP]_{max} \times e^{-\infty}$$

$$[CCEpPP] = [CCEpPP]_{max} - [CCEpPP]_{max} \times 0$$

$$[CCEpPP] = [CCEpPP]_{max}$$

É de se esperar que após um tempo suficientemente longo, a concentração de CCEpPP atinja um valor máximo. Sendo esse valor máximo: $[EpPP]_0 \leq [CCEpPP]_{max}$; igual a quantidade inicial de EpPP caso haja 100% de conversão (chamado aqui de valor teórico) ou menor, caso a conversão seja abaixo de 100%.

Para a abordagem pelo EpPP temos:

$$-\frac{d[EpPP]}{dt} = k' \times [EpPP] \quad \text{Equação 49}$$

Integrando-se a Equação 49 e considerando $t_0 = 0$, chega-se a Equação 50 que explica o gráfico apresentado pela Figura 56.

$$\begin{aligned} \int_{[EpPP]_0}^{[EpPP]} \frac{d[EpPP]}{[EpPP]} &= -k' \int_{t_0}^t dt \rightarrow \ln\left(\frac{[EpPP]}{[EpPP]_0}\right) = -k'(t - t_0) \rightarrow \\ \ln\left(\frac{[EpPP]}{[EpPP]_0}\right) &= -k' \times t \rightarrow \frac{[EpPP]}{[EpPP]_0} = e^{-k't} \rightarrow \\ [EpPP] &= [EpPP]_0 \times e^{-k't} \quad \text{Equação 50} \end{aligned}$$

Novamente, pode-se verificar que a Equação 50 representa o gráfico apresentado pela Figura 56 aplicando as condições de contorno de: $t = 0$ e $t = \infty$.

Para $t = 0$:

$$[EpPP] = [EpPP]_0 \times e^{-k' \times 0}$$

$$[EpPP] = [EpPP]_0 \times e^0$$

$$[EpPP] = [EpPP]_0 \times 1$$

$$[EpPP] = [EpPP]_0$$

No tempo zero, antes de começar a reação, a concentração de epóxido tem que ser igual à concentração inicial necessariamente.

Para $t = \infty$:

$$[EpPP] = [EpPP]_0 \times e^{-k' \times \infty}$$

$$[EpPP] = [EpPP]_0 \times 0$$

$$[EpPP] = 0$$

Após um tempo reacional suficiente, é de se esperar que a concentração chegue a zero.

Assim, pelas Equações 48 e 50 podem-se calcular as constantes de velocidade observadas experimentais. Para comparação, os dois métodos de abordagem serão utilizados.

$$[CCEpPP] = [CCEpPP]_{max} - [CCEpPP]_{max} \times e^{-k't} \quad \text{Equação 48}$$

$$[EpPP] = [EpPP]_0 \times e^{-k't} \quad \text{Equação 50}$$

É importante salientar que a constante de velocidade observada (k') obtida desta maneira, possui unidades iguais a: $\text{mol L}^{-1}\text{h}^{-1}$. Isto é verificado fazendo-se uma breve análise dimensional.

Para tal, a forma linearizada da equação de formação de CCEpPP ou consumo de EpPP é mais fácil de se trabalhar. Tomando por exemplo a Equação 50, do consumo de EpPP, em sua fórmula linearizada: $\ln[EpPP] = -k't + \ln[EpPP]_0$.

Trata-se de uma equação de reta. Como o gráfico é a concentração (mol L^{-1}) em função do tempo (h), seu coeficiente linear adquire unidades de concentração (mol L^{-1}) e seu coeficiente angular unidades de concentração pelo tempo ($\text{mol L}^{-1}\text{h}^{-1}$). Sendo k' o coeficiente angular, ele então adquire as unidades: $\text{mol L}^{-1}\text{h}^{-1}$.

Nota-se que estas não são unidades de uma constante de cinética de primeira ordem. Uma constante de cinética de primeira ordem possui somente a unidade inversa do tempo. Mas isto não é estranho ao trabalho, uma vez que, analisando as Equações 35, 38 e 40, temos que k' é na verdade resultante das constantes absolutas multiplicado pela concentração do catalisador, mais precisamente, a concentração de brometo em solução. Desta forma, para se obter a real constante da cinética (k_c) deve-se dividir k' pela concentração do catalisador: $k_c = k'/[Br^-]$. Desta forma, k_c possui realmente a unidade de uma constante de cinética de primeira ordem, neste caso unidade igual a h^{-1} .

Ao longo deste trabalho irá se discutir sobre os valores de k' . Sendo este transformado em k_c somente quando for necessário.

Porém, antes de dar continuidade, é necessário salientar uma dificuldade experimental, a qual foi carregada por todos os experimentos.

Como apresentado na seção Materiais e Métodos, a reação é conduzida em alta temperatura (150 °C) e alta pressão de CO₂ (150 psi = 1,034 Mpa).

Inicialmente o reator, os reagentes e solução, estão a temperatura ambiente, mais precisamente entre 20 e 22 °C, temperatura da sala do reator que é climatizada. Desta forma, demora-se um tempo (entre 10 e 12 min) para o aquecimento do reator para atingir o patamar de temperatura constante e igual a 150 °C, que será mantido ao longo das 5h reacionais. É apresentado na Figura 57 de maneira esquemática, o perfil da temperatura ao longo do tempo reacional.

Figura 57. Perfil de temperatura ao longo do tempo reacional para todos os experimentos realizados. Aqui é apresentado como sendo 12 min (0,2 h) o tempo necessário para se atingir o patamar de temperatura constante e igual a 150 °C, que será mantido ao longo das 5h reacionais.

Fonte. Próprio autor.

O tempo de reação é contado desde o início do aquecimento, pois desde o início já se adiciona o CO₂ ao reator. Este procedimento é adotado com o intuito de se evitar a formação de qualquer outra substância via decomposição térmica do epóxido. É um procedimento preventivo para garantir que todo o EpPP adicionado se converta unicamente em CCEpPP.

A dificuldade não é muito grave, pois esta se repete em todos os experimentos de ambos os catalisadores. Trata-se assim, de um erro sistemático, que não influenciará a comparação entre os dados.

Porém, pode-se tornar um problema para se determinar valores absolutos de k' observada. Isto porque se sabe que o valor de k' é dependente da temperatura. Desta forma, para uma rampa crescente de temperatura, é esperada uma rampa crescente de k' . Sendo os valores de k' nesta rampa, sempre menores que após atingir 150 °C.

A consequência visível deste k' menor ao longo da rampa de aquecimento é um deslocamento dos pontos iniciais de concentração, em 0,5h e 1h, em relação às regressões não lineares baseadas em todos os pontos. O deslocamento é mais perceptível no ponto 0,5h.

Se os dados forem abordados pela formação de CCEpPP, o ponto estará deslocado em apresentar uma concentração de CCEpPP menor que o previsto pela regressão exponencial, o ponto aparecerá deslocado para baixo da linha da regressão.

Se os dados forem abordados pelo consumo de EpPP, o ponto estará deslocado em apresentar uma concentração restante de EpPP maior que o previsto pela regressão exponencial, o ponto aparecerá deslocado para cima da linha da regressão.

Para exemplificar, são apresentados nas Figuras 58 e 59 os gráficos para a formação de CCEpPP e consumo de EpPP, respectivamente, para todos os experimentos realizados, com destaque para os pontos deslocados.

Figura 58. Concentração de CCEpPP em função do tempo reacional, indicado pelos símbolos. As linhas contínuas são as respectivas regressões exponenciais seguindo o mesmo padrão de cores dos símbolos. Em destaque os pontos em 0,5h deslocados para baixo das regressões exponenciais, ou seja, apresentam uma concentração menor que a esperada para este tempo. **a)** Catalisador TPA, concentração inicial de EpPP aproximadamente 2g. **b)** Catalisador TPA, concentração inicial de EpPP aproximadamente 4g. **c)** Catalisador DABCO, concentração inicial de EpPP aproximadamente 2g. **d)** Catalisador DABCO, concentração inicial de EpPP aproximadamente 3g.

Fonte. Próprio autor.

Figura 59. Concentração de EpPP em função do tempo reacional, indicado pelos símbolos. As linhas contínuas são as respectivas regressões exponenciais seguindo o mesmo padrão de cores dos símbolos. Em destaque os pontos em 0,5h deslocados para cima das regressões exponenciais, ou seja, apresentam uma concentração maior que a esperada para este tempo. **a)** Catalisador TPA, concentração inicial de EpPP aproximadamente 2g. **b)** Catalisador TPA, concentração inicial de EpPP aproximadamente 4g. **c)** Catalisador DABCO, concentração inicial de EpPP aproximadamente 2g. **d)** Catalisador DABCO, concentração inicial de EpPP aproximadamente 3g.

(b)

(c)

(d)

Fonte. Próprio autor.

No entanto, esta rampa de aquecimento, aproximado para 12 min (0,2h) representa somente 4% do tempo total da reação de 5h. Porém, situa-se no início da reação e por se tratar de um comportamento exponencial, os primeiros pontos são os mais importantes. Assim, para verificar o impacto desta etapa de aquecimento sobre o comportamento geral da cinética abordou-se os dados de formas distintas e os resultados foram comparados para observar se realmente esta rampa é relevante. Caso seja relevante, qual a melhor forma de ajustar os dados a ela.

Para realizar as regressões exponenciais, utilizou-se o programa Microcal Origin[®]. Este programa fornece uma equação exponencial como apresentada a seguir (Equação 51):

$$y = y_0 + A1 \times e^{-kx} \quad \text{Equação 51}$$

$$[CCEpPP] = [CCEpPP]_{max} - [CCEpPP]_{max} \times e^{-k't} \quad \text{Equação 48}$$

$$[EpPP] = [EpPP]_0 \times e^{-k't} \quad \text{Equação 50}$$

Ao se comparar a Equação 36 com as abordagens via CCEpPP (Equação 48) ou via EpPP (Equação 50), nota-se que os parâmetros assumem significados físicos distintos:

Para CCEpPP:

$$y = [CCEpPP]; \quad y_0 = [CCEpPP]_{max}; \quad A1 = [CCEpPP]_{max}; \quad x = t$$

Para EpPP:

$$y = [EpPP]; y_0 = 0; A1 = [EpPP]_0; x = t$$

As abordagens, realizadas tanto para CCEpPP quanto EpPP, para verificar a relevância da rampa de aquecimento foram:

1. Regressão exponencial normal:

Realizou-se uma regressão exponencial normal sobre os dados, ignorando-se que existe o pequeno desvio no início da curva cinética. Isto fornece uma equação exponencial igual à Equação 51.

2. Deslocamento do tempo inicial:

Como o tempo aproximado para o aquecimento do reator é igual a 12 min (0,2h), deslocou-se o primeiro ponto de $t = 0h$ para $t = 0,2h$. Desta forma aproxima-se que não há formação significativa de CCEpPP nos 12 min iniciais de aquecimento, e assim, sua concentração é arredondo para zero. Em outras palavras: estipula-se de maneira artificial que a reação inicia-se somente em $t = 0,2h$.

Com este primeiro ponto deslocado para $t = 0,2h$, realizou-se a regressão exponencial simples, o que fornece uma equação igual à Equação 36.

3. Adição de um tempo de latência livre:

O Origin[®] possui uma função que permite a introdução de uma constante a ser somada a variável independente. Assim, a Equação 51 assume a forma como apresentado pela Equação 52:

$$y = y_0 + A1 \times e^{-k(x+x_0)} \quad \text{Equação 52}$$

Fisicamente, isto significa que t_0 é diferente de zero. Desta forma, para o CCEpPP o $[CCEpPP]_{\max}$ também se torna diferente de zero. Desta maneira, as Equações 48 e 50 ganham outras formas, como apresentado nas Equações 53 e 54 respectivamente:

$$[CCEpPP] = [CCEpPP]_{\max} - ([CCEpPP]_{\max} - [CCEpPP]_0) \times e^{-k'(t+t_0)} \quad \text{Equação 53}$$

$$[EpPP] = [EpPP]_0 \times e^{-k'(t+t_0)} \quad \text{Equação 54}$$

O Origin[®] ajusta um valor, através de métodos iterativos, para este tempo de latência, que será chamado daqui para frente de t_0 . E obtêm-se assim equações exponenciais vinda das regressões não lineares.

4. Adição de um tempo de latência fixo:

Utilizou-se a mesma Equação 52, porém estipulou-se que $t_0 = 0,2h$, por ser o tempo de aquecimento, e calcularam-se as equações exponenciais pelas regressões não lineares.

5. Deslocamento do tempo inicial para t_0 :

Realizou-se o mesmo procedimento da abordagem 2, porém, desta vez, ao invés de se deslocar o primeiro ponto para $t = 0,2h$, deslocou-se para o t_0 encontrado pela abordagem 3, descrita acima.

Após isto, realizou-se uma regressão exponencial simples, obtendo uma equação igual a Equação 51.

Esta abordagem somente foi realizada para os dados de CCEpPP.

6. Exclusão de pontos:

Os pontos em $t = 0,5$ e $1h$ estão ligeiramente deslocados em relação a regressão exponencial, mais o ponto em $t = 0,5h$, como comentado anteriormente. Desta forma, excluíram-se estes dois pontos e traçou-se a regressão exponencial simples sobre os demais pontos tendo o primeiro ponto em $t = 0$. Isto porque os pontos mais afastados da rampa de aquecimento, aparentemente não sofre muita influencia desta.

Esta abordagem também só foi realizada para os dados de CCEpPP.

Os resultados para todos os experimentos e abordagens estão apresentados nas Tabelas 15 a 22. Nestas são apresentados somente as médias das sequencias de experimentos para determinado catalisador e quantidade inicial de EpPP, agrupados como apresentado nas Tabelas 15 e 21, a saber: TPA 2g, TPA 4g, P-DABCO 2g e P-DABCO 3g. Os valores discriminados para todos os experimentos estão registrados no Apêndice C deste trabalho.

Tabela 26. Valores médios obtidos por regressões exponenciais para TPA 2g e CCEpPP, para as abordagens descritas acima. O sistema de cores é para facilitar a comparação das abordagens entre as tabelas.

Abordagem	k'	t_0	y_0	y_{0teo}	A1	R^2	$A1-y_0$ ($\Delta\%$)	y_0-y_{0teo} ($\Delta\%$)
1	0,70±0,05	-	0,267±0,004	0,259	0,278±0,006	0,986	4±1	3±1
2	0,87±0,06	-	0,259±0,003	0,259	0,311±0,004	0,996	17±1	0±1
3	0,70±0,05	0,07±0,08	0,267±0,004	0,259	0,29±0,02	0,984	-	3±1
4	0,70±0,05	0,200	0,267±0,004	0,259	0,320±0,004	0,986	-	3±1
5	0,76±0,05	0,07	0,264±0,004	0,259	0,288±0,005	0,990	8±1	2±1
6	0,78±0,05	-	0,260±0,002	0,259	0,261±0,002	0,998	0,2±0,1	0±1

Sendo: k' = constante de velocidade observada ; t_0 = tempo de latência ; y_0 = $[CCEpPP]_{max}$; y_{0teo} = $[CCEpPP]_{max}$ teórico ; $A1$ = $[CCEpPP]_{max}$ quando $t_0 = 0$ ou $A1$ = $[CCEpPP]_{max} + [CCEpPP]_0$ quando t_0 = tempo de latência ; R^2 = coeficiente de determinação ; $\Delta\%$ = diferença percentual entre os termos descritos.

Lembrando que se chamou $[CCEpPP]_{max}$ teórico quando: $[CCEpPP]_{max} = [EpPP]_0$. O valor do erro foi omitido na tabela por causa do espaço disponível. A expressão correta deste valor é: $[CCEpPP]_{max} = [EpPP]_0 = 0,259 \pm 0,001 \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 27. Valores médios obtidos por regressões exponenciais para TPA 2g e EpPP, para as abordagens descritas acima. O sistema de cores é para facilitar a comparação das abordagens entre as tabelas.

Abordagem	k'	t_0	y_0	A1	A1r	R^2	$A1-A1r$ ($\Delta\%$)
1	0,70±0,05	-	-0,008±0,004	0,278±0,006	0,259	0,986	7±2
2	0,87±0,06	-	0,000±0,004	0,312±0,004	0,259	0,996	17±1
3	0,70±0,05	0,03±0,03	-0,008±0,004	0,28±0,01	0,259	0,984	9±2
4	0,70±0,05	0,200	-0,008±0,004	0,320±0,004	0,259	0,986	19±1

Sendo: k' = constante de velocidade observada ; t_0 = tempo de latência ; $y_0 = 0$; $A1$ = $[EpPP]_0$; $A1r$ = $[EpPP]_0$ real ; R^2 = coeficiente de determinação ; $\Delta\%$ = diferença percentual entre os termos descritos.

Chamou-se de $[EpPP]_0$ o valor verdadeiro da quantidade inicial de EpPP adicionado ao meio reacional. Na tabela seu erro foi omitido por causa do espaço disponível. A expressão correta deste valor é: $[EpPP]_{0real} = 0,259 \pm 0,001 \text{ mol L}^{-1}$.

As seguintes tabelas também seguem com os mesmos termos já apresentados.

Tabela 28. Valores médios obtidos por regressões exponenciais para TPA 4g e CCEpPP, para as abordagens descritas acima. O sistema de cores é para facilitar a comparação das abordagens entre as tabelas.

Abordagem	k'	t_0	y_0	y_{0teo}	A1	R^2	$A1-y_0$ ($\Delta\%$)	y_0-y_{0teo} ($\Delta\%$)
1	1,1±0,1	-	0,492±0,003	0,498	0,51±0,01	0,987	4±1	1,1±0,5
2	1,5±0,2	-	0,484±0,002	0,498	0,65±0,02	0,998	26±2	2,9±0,5
3	1,1±0,1	0,15±0,07	0,492±0,003	0,498	0,60±0,05	0,985	-	1,1±0,5
4	1,1±0,1	0,200	0,492±0,003	0,498	0,633±0,009	0,987	-	1,1±0,5
5	1,4±0,2	0,15	0,486±0,003	0,498	0,60±0,01	0,997	20±1	2,4±0,5
6	1,3±0,1	-	0,483±0,002	0,498	0,484±0,002	0,999	0,03±0,03	2,9±0,4

Tabela 29. Valores médios obtidos por regressões exponenciais para TPA 4g e EpPP, para as abordagens descritas acima. O sistema de cores é para facilitar a comparação das abordagens entre as tabelas.

Abordagem	k'	t_0	y_0	A1	A1r	R^2	$A1-A1r$ ($\Delta\%$)
1	1,1±0,1	-	0,006±0,003	0,51±0,01	0,498	0,987	2±1
2	1,5±0,2	-	0,014±0,002	0,65±0,02	0,498	0,998	24±2
3	1,1±0,1	0,17±0,08	0,006±0,003	0,62±0,06	0,498	0,985	19±7
4	1,1±0,1	0,200	0,006±0,003	0,636±0,009	0,498	0,987	22±1

Tabela 30. Valores médios obtidos por regressões exponenciais para P-DABCO 2g e CCEpPP, para as abordagens descritas acima. O sistema de cores é para facilitar a comparação das abordagens entre as tabelas.

Abordagem	k'	t_0	y_0	y_{0teo}	A1	R^2	$A1-y_0$ ($\Delta\%$)	y_0-y_{0teo} ($\Delta\%$)
1	0,8±0,2	-	0,266±0,007	0,259	0,28±0,01	0,985	4±1	3±1
2	0,9±0,2	-	0,258±0,006	0,259	0,32±0,01	0,996	18±3	2±1
3	0,8±0,2	0,08±0,03	0,266±0,007	0,259	0,29±0,01	0,983	-	3±2
4	0,8±0,2	0,200	0,266±0,007	0,259	0,321±0,007	0,985	-	3±2
5	0,8±0,2	0,08	0,262±0,006	0,259	0,289±0,007	0,990	9±1	2±1
6	0,9±0,2	-	0,258±0,004	0,259	0,259±0,005	0,998	0,2±0,1	1,1±0,8

Tabela 31. Valores médios obtidos por regressões exponenciais para P-DABCO 2g e EpPP, para as abordagens descritas acima. O sistema de cores é para facilitar a comparação das abordagens entre as tabelas.

Abordagem	k'	t_0	y_0	A1	A1r	R^2	$A1-A1r$ ($\Delta\%$)
1	0,8±0,2	-	-0,006±0,007	0,28±0,01	0,259	0,985	6±3
2	0,9±0,2	-	0,001±0,005	0,32±0,01	0,259	0,996	18±3
3	0,8±0,2	0,08±0,03	-0,006±0,007	0,38±0,07	0,259	0,983	30±14
4	0,8±0,2	0,200	-0,006±0,007	0,321±0,007	0,259	0,985	19±2

Tabela 32. Valores médios obtidos por regressões exponenciais para **P-DABCO 3g** e CCEpPP, para as abordagens descritas acima. O sistema de cores é para facilitar a comparação das abordagens entre as tabelas.

Abordagem	k'	t_0	y_0	y_{0teo}	A1	R^2	$A1-y_0$ ($\Delta\%$)	y_0-y_{0teo} ($\Delta\%$)
1	1,0 $\pm$ 0,1	-	0,394 $\pm$ 0,008	0,396	0,41 $\pm$ 0,01	0,986	3 $\pm$ 1	0,5 $\pm$ 0,1
2	1,2 $\pm$ 0,2	-	0,386 $\pm$ 0,008	0,396	0,50 $\pm$ 0,03	0,997	22 $\pm$ 4	2,7 $\pm$ 0,4
3	1,0 $\pm$ 0,1	0,06 $\pm$ 0,02	0,394 $\pm$ 0,008	0,396	0,43 $\pm$ 0,02	0,984	-	0,5 $\pm$ 0,1
4	1,0 $\pm$ 0,1	0,200	0,394 $\pm$ 0,008	0,396	0,49 $\pm$ 0,02	0,986	-	0,5 $\pm$ 0,1
5	1,0 $\pm$ 0,1	0,06	0,392 $\pm$ 0,008	0,396	0,43 $\pm$ 0,01	0,990	8 $\pm$ 1	1,2 $\pm$ 0,2
6	1,1 $\pm$ 0,2	-	0,387 $\pm$ 0,007	0,396	0,387 $\pm$ 0,007	0,999	0,07 $\pm$ 0,04	2,5 $\pm$ 0,5

Tabela 33. Valores médios obtidos por regressões exponenciais para **P-DABCO 3g** e EpPP, para as abordagens descritas acima. O sistema de cores é para facilitar a comparação das abordagens entre as tabelas.

Abordagem	k'	t_0	y_0	A1	A1r	R^2	$A1-A1r$ ($\Delta\%$)
1	1,0 $\pm$ 0,1	-	0,002 $\pm$ 0,001	0,41 $\pm$ 0,01	0,396	0,986	3 $\pm$ 1
2	1,2 $\pm$ 0,2	-	0,011 $\pm$ 0,002	0,50 $\pm$ 0,03	0,396	0,997	25 $\pm$ 7
3	1,0 $\pm$ 0,1	0,09 $\pm$ 0,09	0,002 $\pm$ 0,001	0,45 $\pm$ 0,05	0,396	0,984	12 $\pm$ 11
4	1,0 $\pm$ 0,1	0,200	0,002 $\pm$ 0,001	0,49 $\pm$ 0,02	0,396	0,986	24 $\pm$ 4

Baseado nos resultados apresentados pode-se chegar a algumas conclusões. A primeira é que todas as regressões exponenciais representam bem os dados que estão sendo tratados, todos os coeficientes de determinação (R^2) são maiores que 0,98. Em outras palavras, o modelo descrito pelas equações exponenciais encontradas, todos eles, explicam mais de 98% dos dados tratados.

Outra conclusão é que, para os valores da constante de velocidade observada (k'), que neste caso é o parâmetro de maior interesse, não há diferença em se abordar os dados via CCEpPP ou EpPP. Os resultados obtidos foram exatamente os mesmos. Algumas diferenças encontram-se somente em outros parâmetros que envolvem a diferença porcentual entre valores teóricos (esperados) e experimentais. Mas, mesmo nestes parâmetros, há similaridade nas diferenças. Sendo as maiores diferenças no parâmetro **A1** quando se modifica a posição do primeiro ponto. Porém, trata-se de uma modificação matemática sobre o fator pré-exponencial por uma modificação imposta pelo usuário.

Quanto às diferentes abordagens empregadas, nota-se que os valores de k' encontrados são equivalentes, ao se considerar o erro. Tendo o único valor considerado diferente o da Abordagem 2 para os catalisadores TPA, no caso do DABCO, não há diferença se considerar a barra de erro. Desta forma, dá-se preferência para as abordagens que não alteram os dados experimentais (Abordagens 1, 3 e 4). Uma possível exceção a isto é a Abordagem 6. Isto

porque, ao se observar os parâmetros possíveis de comparação com valores teóricos (esperados), nota-se que estes apresentam as menores diferenças percentuais. Ou seja, ao se manter somente os dados obtidos sob as condições de equilíbrio térmico e barométrico, estes se comportam muito bem de acordo com o modelo proposto de pseudo-primeira ordem. É um risco se trabalhar excluindo alguns dados do início de uma curva exponencial. No entanto, como o impacto desta abordagem sobre k' é mínimo (valor equivalente), e os outros parâmetros obtidos possuem valores muito próximos ao esperado (maior diferença percentual igual a 2,9%), é um risco calculado que vale a pena correr. Além de ser um forte argumento para o comportamento de pseudo-primeira ordem esperado e, o pequeno desvio deste comportamento devido à rampa de aquecimento no início da reação.

E como última conclusão, tem-se que a rampa de aquecimento no início da reação, resultando no retardamento da velocidade de reação nestes minutos iniciais, possui um impacto pequeno sobre a reação de maneira geral. Isto é esperado, pois como comentado anteriormente, a rampa de aquecimento ocupa apenas 4% do tempo reacional (12 minutos de 300 minutos totais). Porém, esta não será desprezada, desta forma, irá se trabalhar com os valores de k' pelas Abordagens 1, 3 e 4 (que são iguais) e a Abordagem 6.

A Tabela 34 apresenta os valores das constantes k' que serão utilizados para comparação, identificando-os de acordo com o experimento e Abordagens.

Tabela 34. Constantes de velocidade observada k' ($\text{mol L}^{-1}\text{h}^{-1}$) para os conjuntos de experimentos realizados. Estes estão identificados segundo o conjunto de experimentos e Abordagens de tratamento de dados.

Experimento	k' ($\text{mol L}^{-1}\text{h}^{-1}$)	
	Abordagens 1, 3 e 4	Abordagem 6
TPA 2g	$0,70 \pm 0,05$	$0,78 \pm 0,05$
TPA 4g	$1,1 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$
P-DABCO 2g	$0,8 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,2$
P-DABCO 3g	$1,0 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,2$

Como descrito anteriormente, a rampa de aquecimento não tem um impacto significativo sobre a constante de velocidade. Desta forma a discussão sobre um determinado valor de k' , para uma das Abordagens, é igualmente válida para as demais Abordagens.

Pela Tabela 34 é destacado que, considerando-se o erro, as constantes k' para TPA e P-DABCO são iguais. Quando se compara uma mesma quantidade inicial de EpPP. Isto porque todos os experimentos foram realizados com 1% em mol de catalisador em relação a

quantidade molar de EpPP. Assim, as concentrações dos catalisadores TPA e P-DABCO em TPA 2g e P-DABCO 2g são aproximadamente iguais. Média TPA 2g: $[TPA] = 2,718 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Média P-DABCO 2g: $[P-DABCO] = 2,677 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

E de fato isto é observado se comparar as concentrações de CCEpPP ao longo do tempo reacional para TPA 2g e P-DABCO 2g. A Tabela 35 apresenta a média das concentrações de CCEpPP para estes dois conjuntos de experimentos.

Tabela 35. Média das concentrações de CCEpPP em mol L^{-1} ao longo do tempo reacional para TPA e P-DABCO com quantidade inicial de EpPP igual a 2g.

Tempo (h)	TPA 2g (mol L^{-1})	P-DABCO 2g (mol L^{-1})
0,0	0,000	0,000
0,5	0,055	0,057
1,0	0,123	0,126
1,5	0,174	0,178
2,0	0,208	0,211
2,5	0,227	0,229
3,0	0,236	0,240
3,5	0,245	0,244
4,0	0,249	0,247
4,5	0,251	0,249
5,0	0,252	0,251

Utilizou-se o teste de Kolmogorov-Smirnov⁶¹ para determinação da normalidade dos dados. Como estes não apresentam distribuição normal, aplicou-se o teste de Mann-Whitney^{65,66} não pareado, para dados não paramétricos com nível de significância para $P \leq 0,05$.

Para 95% de confiança obteve-se $P_{\text{calc}} > 0,999$. Desta forma não há diferenças significativas entre as duas populações. Assim, para estas condições de trabalho, não há diferença entre a eficiência catalítica destes dois catalisadores.

Infelizmente, por limitações de tempo e experimentais, não foi possível realizar mais experimentos com uma diversidade maior de concentrações dos catalisadores. Assim, as análises a seguir serão mais para indicar tendências.

Outro ponto a ser destacado é o não aumento proporcional do valor da constante de velocidade com o aumento da concentração do catalisador.

Tendo em vista que todos os experimentos foram realizados mantendo-se a relação de substrato para o catalisador em 1% em mol, quando se aumentou a quantidade inicial de EpPP, a quantidade de catalisador aumentou proporcionalmente (em mol) para ambos os

catalisadores. Desta forma, é de se esperar que com o aumento da concentração de catalisador k' aumente também, como descrito, por exemplo, pela Equação 35, escrita novamente a seguir:

$$\frac{-d[EpPP]}{dt} = k'[EpPP] \quad \text{sendo } k' = \left[k_1 - \frac{k_1 k_{-1}}{k_{-1} + k_2} \right] \times [Br^-] \quad \text{Equação 35}$$

Se as constantes de velocidade absolutas k_n são constantes a uma determinada temperatura, caso $[Br^-]$ aumente, k' deve aumentar proporcionalmente. Principalmente por ter se demonstrado que o modelo de pseudo-primeira ordem representa bem a reação em questão.

O valor de k' aumenta com o aumento da concentração do catalisador, porém isto não ocorre de maneira proporcional, como demonstrado a seguir, onde será apresentada a média das concentrações dos catalisadores para cada conjunto de experimento:

Para TPA

$$\frac{TPA \ 4g}{TPA \ 2g} \rightarrow \frac{5,348 \times 10^{-3} mol \ L^{-1}}{2,718 \times 10^{-3} mol \ L^{-1}} = 1,97 \quad k' \rightarrow \frac{1,1 \ mol \ L^{-1} h^{-1}}{0,70 \ mol \ L^{-1} h^{-1}} = 1,57 \quad \text{ou} \quad \frac{1,3 \ mol \ L^{-1} h^{-1}}{0,78 \ mol \ L^{-1} h^{-1}} = 1,67$$

Para P-DABCO

$$\frac{P-DABCO \ 3g}{P-DABCO \ 2g} \rightarrow \frac{4,094 \times 10^{-3} mol \ L^{-1}}{2,677 \times 10^{-3} mol \ L^{-1}} = 1,53 \quad k' \rightarrow \frac{1,0 \ mol \ L^{-1} h^{-1}}{0,8 \ mol \ L^{-1} h^{-1}} = 1,25 \quad \text{ou} \quad \frac{1,1 \ mol \ L^{-1} h^{-1}}{0,9 \ mol \ L^{-1} h^{-1}} = 1,22$$

Os valores de k' foram retirados da Tabela 34.

Para se verificar a influência da concentração do EpPP sobre a constante de velocidade k' , fez-se um teste de cinética no qual manteve-se a quantidade inicial de EpPP igual a 2g, mas variou-se proporção molar de catalisador de 1% para 1,3%. Infelizmente, devido a limitação de tempo somente foi realizado um único experimento denominado de KC22EpPP para o catalisador TPA. A Tabela 36 apresenta os resultados de KC22EpPP para as Abordagens 1, 3 e 4. Não há valores para a incerteza uma vez que somente se realizou um único experimento.

Tabela 36. Valores obtidos por regressões exponenciais para KC22EpPP e CCEpPP, para as abordagens 1, 3 e 4. Utilizou-se o mesmo sistema de cores das tabelas acima.

Abordagem	k'	t_0	y_0	y_{0teo}	A1	R^2	$A1-y_0$ ($\Delta\%$)	y_0-y_{0teo} ($\Delta\%$)
1	0,94	-	0,276	0,269	0,287	0,984	4	3
3	0,94	0,026	0,276	0,269	0,294	0,981	-	6
4	0,94	0,200	0,276	0,269	0,347	0,984	-	6

Ao se realizar a mesma comparação empregada acima, tem-se:

Para TPA KC22EpPP

$$\frac{KC22EpPP}{TPA\ 2g} \rightarrow \frac{3,530 \times 10^{-3} mol\ L^{-1}}{2,718 \times 10^{-3} mol\ L^{-1}} = 1,30 \quad k' \rightarrow \frac{0,94\ mol\ L^{-1}h^{-1}}{0,70\ mol\ L^{-1}h^{-1}} = 1,34$$

Assim, pode-se observar que quando se varia somente a concentração do catalisador, mantendo a concentração de EpPP fixo, há uma resposta diretamente proporcional ao aumento do catalisador, como esperado.

Outra forma de abordar esta questão é o levantamento de gráficos de $\ln k'$ em função de $\ln$ [catalisador], sendo [catalisador] a concentração do catalisador. Isto porque, se considerarmos parte da Equação 35 temos:

$$k' = \left[k_1 - \frac{k_1 k_{-1}}{k_{-1} + k_2} \right] \times [Br^-]^z \rightarrow k' = k_c \times [Br^-]^z \rightarrow \ln k' = \ln(k_c \times [Br^-]^z) \rightarrow$$

$$\ln k' = \ln k_c + \ln [Br^-]^z \rightarrow \ln k' = \ln k_c + z \times \ln [Br^-] \quad \text{sendo: } k_c = \left[k_1 - \frac{k_1 k_{-1}}{k_{-1} + k_2} \right]$$

Assim, em um gráfico de $\ln k'$ em função de $\ln$ [catalisador], deve-se obter uma reta com o coeficiente angular igual ao expoente do catalisador. Para que k' seja diretamente proporcional a concentração do catalisador, espera-se que o coeficiente do catalisador seja igual a 1 (um). Como é observado que não ocorre esta proporcionalidade direta (e sim menor), espera-se que esse coeficiente seja diferente e menor que 1.

Apesar de ter somente dois pontos, pode-se ter uma ideia da tendência que eles representam, mesmo que uma regressão linear propriamente dita, não seja possível. A Figura 60 apresenta os gráficos das constantes k' em função da concentração de catalisador e $\ln k'$ em função de $\ln$ [catalisador].

Figura 60. a) Constante de velocidade k' em função da concentração dos catalisadores. É apresentado a barra de erro e equação da reta. Preto indica o catalisador TPA e azul o P-DABCO. b) Logaritmo natural de k' em função do logaritmo natural da concentração dos catalisadores. É apresentado as respectivas equações das retas. Preto para o catalisador TPA, azul para o P-DABCO e vermelho para KC22EpPP.

(a)

(b)

Fonte. Próprio autor.

Como se pode observar pela Figura 60b, os coeficientes angulares indicam a tendência destacada pelas razões apresentadas acima. Para TPA e P-DABCO há coeficientes angulares menores que 1 e, para KC22EpPP um coeficiente angular próximo a 1. Possivelmente este valor um pouco acima de 1 (~11% maior) é devido a erros experimentais, sendo passível de ser corrigido, com as medidas de replicatas do mesmo experimento.

Isto colabora com a ideia apresentada anteriormente que o aumento simultâneo da concentração de EpPP, para se manter a relação em mol de substrato/catalisador em 1%, influencia sobre o valor de k' .

Para se analisar mais precisamente esse fato deve-se retomar alguns conceitos como a equação que representa a formação do CCEpPP ao longo do tempo reacional, como apresentado pelas Equação 33 e 36, escritas novamente a seguir.

$$y = y_0 + A1 \times e^{-kx} \quad \text{Equação 51}$$

$$[CCEpPP] = [CCEpPP]_{max} - [CCEpPP]_{max} \times e^{-k't} \quad \text{Equação 48}$$

Rescrevendo a Equação 36 para que ela fique equivalente a Equação 48 obtém-se a Equação 55, cuja única mudança é o sinal no fator pré-exponencial A1:

$$y = y_0 - A1 \times e^{-kx} \quad \text{Equação 55}$$

Fazendo-se a derivada primeira de y em função de x obtém-se a Equação 56:

$$\frac{dy}{dx} = k \times A1 \times e^{-kx} \quad \text{Equação 56}$$

Ao se substituir os termos recíprocos da Equação 48 na Equação 56, obtém-se a Equação 57, que é a derivada de [CCEpPP] pelo tempo, em outras palavras, é a velocidade de formação de CCEpPP:

$$\frac{d[CCEpPP]}{dt} = k' \times [CCEpPP]_{max} \times e^{-k't} \quad \text{Equação 57}$$

A razão $\frac{d[CCEpPP]}{dt}$ possui unidades iguais a $\text{mol L}^{-1}\text{h}^{-1}$ como demonstrado a seguir:

$$k' \times t = \frac{\text{mol}}{\text{L} \times \text{h}} \times \text{h} = \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$k' \times [CCEpPP]_{max} \times \frac{1}{e^{k't}} = \frac{\text{mol}}{\text{L} \times \text{h}} \times \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times \frac{\text{L}}{\text{mol}} = \frac{\text{mol}}{\text{L} \times \text{h}} \text{ ou } \text{mol L}^{-1}\text{h}^{-1}$$

Pela Equação 57 observa-se que a velocidade de formação de CCEpPP também é um decaimento exponencial, com velocidade igual a zero quando o tempo tende a infinito: $\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d[CCEpPP]}{dt} = 0$. E com a velocidade máxima de formação em $t = 0$.

Lembrando-se que $[CCEpPP]_{max}$ relaciona-se com $[EpPP]_0$ da forma que: $[CCEpPP]_{max} \leq [EpPP]_0$. Chamando-se de $[CCEpPP]_{max}$ teórico quando estes são iguais, ou seja, há 100% de conversão.

Para facilitar a discussão, iremos considerar a igualdade: $[CCEpPP]_{max} = [EpPP]_0$. Substituindo assim esta igualdade na Equação 57, obtém-se a Equação 58:

$$\frac{d[CCEpPP]}{dt} = v = k' \times [EpPP]_0 \times e^{-k't} \quad \text{Equação 58}$$

Desta forma, nota-se que a velocidade de formação depende da concentração inicial de EpPP e da constante de velocidade k' .

Resta saber agora, se os dados obtidos para os experimentos são representados por estes modelos. Para isto, escolheu-se trabalhar com os resultados obtidos pela Abordagem 6, por essa se ajustar melhor ao modelo da pseudo-primeira ordem, assim, os dados utilizados serão os seguintes retirados das Tabelas 26, 28, 30 e 32:

Experimento	k'	y_0	y_{0teo}	A1	R^2	$A1-y_0$ ($\Delta\%$)	y_0-y_{0teo} ($\Delta\%$)
TPA 2g	$0,78 \pm 0,05$	$0,260 \pm 0,002$	0,259	$0,261 \pm 0,002$	0,998	$0,2 \pm 0,1$	0 ± 1
TPA 4g	$1,3 \pm 0,1$	$0,483 \pm 0,002$	0,498	$0,484 \pm 0,002$	0,999	$0,03 \pm 0,03$	$2,9 \pm 0,4$
P-DABCO 2g	$0,9 \pm 0,2$	$0,258 \pm 0,004$	0,259	$0,259 \pm 0,005$	0,998	$0,2 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,8$
P-DABCO 3g	$1,1 \pm 0,2$	$0,387 \pm 0,007$	0,396	$0,387 \pm 0,007$	0,999	$0,07 \pm 0,04$	$2,5 \pm 0,5$

Fazendo o cálculo para as velocidades máximas, quando $t = 0$, tem-se:

$$\frac{d[CCEpPP]}{dt} \max = v_{\max} = k' \times [CCEpPP]_{\max}, \text{ como descrito anteriormente } [CCEpPP]_{\max} =$$

A1. É interessante utilizar o fator pré-exponencial A1, por ser este o que aparece na Equação 41. Assim, se pode calcular as velocidades máximas para os experimentos:

$$\text{TPA 2g: } v_{\max} = 0,2036 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

$$\text{TPA 4g: } v_{\max} = 0,6474 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

$$\text{P-DABCO 2g: } v_{\max} = 0,2331 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

$$\text{P-DABCO 3g: } v_{\max} = 0,4257 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

Ao se comparar as razões entre $v_{\max}$, A1 e k' temos respectivamente:

Para TPA:

$$\frac{\text{TPA 4g}}{\text{TPA 2g}} \rightarrow \frac{0,6474 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}}{0,2036 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}} = 3,18 \rightarrow \frac{0,484 \text{ mol L}^{-1}}{0,261 \text{ mol L}^{-1}} = 1,85 \rightarrow \frac{1,3 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}}{0,78 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}} = 1,67$$

$$\frac{\text{TPA 4g}}{\text{TPA 2g}} \rightarrow \frac{y_{0teo}}{y_{0teo}} = \frac{0,498 \text{ mol L}^{-1}}{0,259 \text{ mol L}^{-1}} = 1,91$$

$$1,85 \times 1,67 = 3,09 \quad \Delta\% = 2,8\%$$

Para P-DABCO:

$$\frac{\text{P-DABCO 3g}}{\text{P-DABCO 2g}} \rightarrow \frac{0,4257 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}}{0,2322 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}} = 1,83 \rightarrow \frac{0,387 \text{ mol L}^{-1}}{0,259 \text{ mol L}^{-1}} = 1,49 \rightarrow \frac{1,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}}{0,9 \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1}} = 1,22$$

$$\frac{TPA\ 4g}{TPA\ 2g} \rightarrow \frac{y_{0teo}}{y_{0teo}} = \frac{0,396\ mol\ L^{-1}}{0,259\ mol\ L^{-1}} = 1,53$$

$$1,49 \times 1,22 = 1,82 \quad \Delta\% = 0,6\%$$

Ao se analisar as razões entre as velocidades, A1 e k' , confirma-se mais uma vez que o modelo de pseudo-primeira ordem se ajusta bem a esta reação. Pois há relação entre as razões das velocidades máximas, com as razões entre A1 e k' , sendo a maior diferença percentual de 2,8% apenas. Também há relação entre os dados esperados (chamado de y_{0teo}) e os experimentais tratados desta maneira.

Comparando-se as razões entre A1 e y_{0teo} , nota-se que estes são muito próximos, sendo suas diferenças percentuais para TPA e P-DABCO igual a 3,1% e 2,6% respectivamente. Isto significa que o aumento na concentração inicial de EpPP teve o efeito esperado. Desta forma, o aumento não proporcional da velocidade de reação está relacionado realmente com o aumento não proporcional no valor de k' (seus respectivos valores não aumentam da mesma forma que a concentração aumenta). E, reforçando, como demonstrado em KC22EpPP, o aumento somente na concentração do catalisador, resulta em um aumento proporcional no valor de k' , ou seja, ao se dobrar a concentração do catalisador, o valor de k' dobra.

Existe um efeito negativo de desaceleração na velocidade de reação de formação de CCEpPP com o aumento da concentração de EpPP. Esta desaceleração pode ser resultante de uma concentração não real de catalisador disponível no meio reacional. Em outras palavras, a concentração de íons brometo no meio reacional, não é igual à concentração nominal do sal orgânico adicionado. Alternativamente, poder-se-ia dizer que a atividade dos íons brometo é menor que a concentração nominal.

Mesmo tendo sido demonstrado que em DMAc puro, ocorre a dissociação completa do sal TPA nas concentrações de trabalho, o fato de se ter uma solução com EpPP, pode alterar a constante dielétrica do meio, favorecendo a formação de pares iônicos entre o cátion e ânion do sal, que antes não existiam. Valores típicos de permissividade elétrica relativa para resinas epóxi líquidas comerciais estão em torno de 3,0 a 3,4^{68,69} enquanto a N,N-dimetilacetamida possui permissividade dielétrica relativa superior a 37.⁷⁰ Desta forma a quantidade real disponível de Br^- será menor que a nominal.

Para se obter evidências desta hipótese realizou-se novamente medidas de condutimetria, porém desta vez com as concentrações de EpPP utilizadas nas cinéticas do catalisador TPA, a saber: $TPA\ 2g \rightarrow C_{EpPP} = 0,2669\ mol\ L^{-1}$ (EpPP 1) ; $TPA\ 4g \rightarrow C_{EpPP} =$

0,5338 mol L⁻¹ (EpPP 2). A Figura 61 apresenta os resultados para a condutância e condutância molar destes resultados. As concentrações de TPA variaram de $\sim 2,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ a $\sim 7,5 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹.

Figura 61. Resultados para a condutância e condutância molar em função da concentração e raiz quadrada da concentração do catalisador TPA, respectivamente. As linhas das mesmas cores que os símbolos são suas respectivas regressões lineares, juntamente com suas equações e coeficientes de determinação. **a)** Condutância. **b)** Condutância molar.

Fonte. Próprio autor.

Em ambas as concentrações de EpPP (EpPP 1 e EpPP 2) a condutância apresenta um comportamento linear em relação a concentração do catalisador TPA, nesta faixa de

concentração. Ou seja, aparentemente há uma completa dissociação do sal orgânico. Porém, nota-se que na concentração maior de EpPP (EpPP 2) a condutância possui valores menores que em EpPP 1. Isto significa que a concentração maior de EpPP influencia, de alguma forma, negativamente em sua condutância, para uma mesma concentração nominal de TPA.

Ao se observar a condutância molar em função da raiz quadrada da concentração, a interpretação dos resultados tornam-se mais claros. EpPP 1 mantém o seu comportamento linear em função da raiz quadrada da concentração, ou seja, apresenta o comportamento de um eletrólito forte capaz de se dissociar completamente nesta faixa de concentração. Mas EpPP 2 perde sua resposta linear em função da raiz quadrada da concentração de TPA, evidenciado pela diminuição do valor do coeficiente de determinação. Isto implica que na concentração mais elevada de EpPP, o TPA perde seu comportamento de eletrólito forte para esta faixa de concentração. Em outras palavras, na concentração de EpPP de EpPP 2, a dissociação do TPA não é completa, para esta faixa de concentração. Estes resultados colaboram com a hipótese da concentração real de brometo na solução reacional ser inferior a concentração nominal de catalisador adicionado, em concentrações mais elevadas de EpPP, pela formação de pares iônicos não dissociados. O que resulta na diminuição da atividade real do Br^- . E, por causa disto, o valor de k' não aumenta linearmente ao aumento da concentração nominal de catalisador adicionado.

Este comportamento não é observado em KC22EpPP (manteve-se a concentração de EpPP constante e aproximadamente igual ao EpPP 1), pois como observado em EpPP 1, nesta concentração de EpPP, o TPA se comporta como um eletrólito forte, ou seja, espera-se que sua dissociação seja completa para esta faixa de concentração. Assim, ocorre um aumento real na concentração de brometo, com o aumento na concentração do catalisador adicionado.

Desta maneira, chega-se as seguintes conclusões: (1) o modelo de psedou-primeira ordem representa bem a reação trabalhada; (2) nas condições experimentais empregadas neste trabalho, os catalisadores TPA e P-DABCO apresentam comportamento cinéticos semelhantes, com mesmo valores de k' e mesma velocidade de formação de CCEpPP; (3) nestas condições experimentais a velocidade de consumo de EpPP é equivalente a velocidade de formação de CCEpPP; (4) o aumento simultâneo da concentração de EpPP e catalisador, proporciona um efeito negativo sobre a velocidade da reação, uma vez que, desta maneira, a velocidade da reação aumenta proporcionalmente menos que o aumento da concentração do catalisador. E, uma possível explicação para este fato, é o favorecimento da formação de pares iônicos com o aumento da concentração de EpPP.

Parte II – Resultados teóricos: Cálculos *Ab Initio* de Química Quântica

4.12. Energia e estruturas

Foram realizados cálculos *ab initio* de química quântica para a reação de ciclo adição do epóxido 1,2-Epoxi-3-fenoxipropano (EpPP) com CO₂ para a formação do seu respectivo ciclocarbonato (CCEpPP), para os dois catalisadores estudados: brometo de tetrapropilamônio (TPA) e brometo de 1-propil-4-azo-1-azôniobiciclo[2,2,2]octano (P-DABCO), como descrito na seção Materiais e Métodos. Igualmente, foi realizado o cálculo desta mesma reação na ausência de catalisadores, para a comparação energética.

A Figura 63 apresenta as estruturas calculadas para a reação na ausência de catalisador a temperatura ambiente (298 K).

A Figura 2 apresenta as energias de Gibbs (ΔG) em mol L⁻¹ relativas aos reagentes, para cada etapa. A apresentação é exibida em forma gráfica, seguindo o caminho da reação.

Figura 62. Caminho da reação com as respectivas energias ΔG em mol L⁻¹ relativas aos reagentes, para a reação sem catalisador.

Fonte. Próprio autor.

Figura 63. Estruturas calculadas em modelo esferas e varas, para a reação de ciclo-adição de CO₂ ao epóxido EpPP sem catalisador. Em cada figura está identificado a qual etapa esta se refere. Esferas cinza: carbono; brancas: hidrogênio; vermelhas: oxigênio; azul: nitrogênio; vermelho escuro: brometo.

Fonte. Próprio autor.

O valor para o estado de transição encontrado está em bom acordo com os apresentados na literatura para o TS da reação de ciclo-adição de CO₂ ao epóxido. A Tabela 37 apresenta os valores encontrados na literatura bem como qual epóxido é utilizado no cálculo e qual método de cálculo empregado. A única frequência imaginária calculada para esse TS foi de 638,80i cm⁻¹.

Tabela 37. Relação entre energia do estado de transição para a reação de ciclo-adição de CO₂ ao epóxido óxido de propileno (OP) para os diferentes artigos. É apresentado o método do cálculo empregado e a temperatura do cálculo. Para aqueles que não apresentam a temperatura, supõem-se a temperatura padrão do Gaussian[®] igual a 298K. Todos os cálculos utilizaram o programa Gaussian[®] e foram realizados no vácuo (sem a presença de solvente).

Artigo	Método	Epóxido	Temperatura (K)	ΔG (kJ mol ⁻¹)
1	DFT-BP86 cc-pVTZ	OP	298	224,5
2	DFT-B3PW91 6-31G(d,p)	OP	-	242,6
3	DFT-B3LYP 6-311G**	OP	403	286,0
4	DFT-B3LYP 6-311++G(d,p)	OP	-	256,6
5	DFT-CAM-B3LYP 6-31G(d,p)	OP	-	263,3

1 CASTRO-GÓMEZ²⁹, 2 SUN³⁰, 3 GUO³¹, 4 MA³², 5 FOLTRAN³³.

Mesmo não se tratando do mesmo epóxido, espera-se que tanto o óxido de propileno (OP) (Figura 3) quanto o EpPP, tenham comportamentos semelhantes. A principal diferença entre os cálculos das energias nos trabalhos citados é referente aos diferentes tipos de métodos de cálculos empregados, mais precisamente, aos diferentes funcionais e bases empregados. Uma exceção a este comentário é o artigo 3, no qual se trabalhou a uma temperatura mais elevada.

Porém, a comparação é interessante para se ter uma idéia da ordem de grandeza de ΔG da reação na ausência de um catalisador, principalmente quando se compara com o artigo 4, no qual se utiliza o mesmo funcional e a mesma base. Neste caso, o valor de energia calculado é muito próximo, sendo a diferença devido ao diferente epóxido trabalhado. Desta forma, conclui-se que o método de cálculo escolhido e os resultados obtidos representam bem o sistema de estudo.

Figura 64. Estrutura esquematizada do óxido de propileno (OP).

Fonte. Próprio autor.

As Figuras 65 e 66 apresentam as estruturas calculadas para a reação de cicloadição para os catalisadores TPA e P-DABCO, respectivamente. Aqui utiliza-se as mesmas nomenclaturas e sequência do esquema apresentado na Figura 54, seção Resultados e Discussão - Cinética – Parte 2: Mecanismo cinético proposto, representado aqui novamente.

Figura 54. Mecanismo de reação proposto para a cicloadição de CO_2 a epóxidos para a formação de ciclocarbonatos catalisado por sais de halogênios somente. Aqui é dado o exemplo com a catálise pelo brometo e epóxido EpPP. O cátion é omitido. É apresentado as constantes de velocidades absolutas k_n e as reações à quais elas se relacionam. TS denomina estado de transição e Int denomina intermediário.

Fonte. Próprio autor.

Figura 65. Estruturas calculadas em modelo esferas e varas, para a reação de ciclo-adição de CO_2 ao epóxido EpPP para o catalisador TPA. Em cada figura está identificado a qual etapa esta se refere. Alguns átomos mais importantes estão identificados com rótulos numéricos. Estes mesmos rótulos serão utilizados a seguir. Esferas cinza: carbono; brancas: hidrogênio; vermelhas: oxigênio; azul: nitrogênio; vermelho escuro: brometo.

Fonte. Próprio autor.

Figura 66. Estruturas calculadas em modelo esferas e varas, para a reação de ciclo-adição de CO₂ ao epóxido EpPP para o catalisador P-DABCO. Em cada figura está identificado a qual etapa esta se refere. Alguns átomos mais importantes estão identificados com rótulos numéricos. Estes mesmos rótulos serão utilizados a seguir. Esferas cinza: carbono; brancas: hidrogênio; vermelhas: oxigênio; azuis: nitrogênio; vermelho escuro: brometo.

Fonte. Próprio autor.

A Tabela 38 apresenta as distâncias entre os átomos destacados nas Figuras 65 e 66, para ambos os catalisadores. Utilizam-se as mesmas identificações e os mesmos rótulos numéricos anteriores. As distâncias estão em angstroms (Å).

Tabela 38. Distância entre os átomos destacados nas Figuras 65 e 66, para os catalisadores (Cat) TPA e P-DABCO. Utilizam-se as mesmas identificações numéricas e de etapas anteriores. Células coloridas igualmente apresentam as distâncias para os mesmos átomos, ou átomos equivalentes para catalisadores diferentes. As distâncias estão em angstrom (Å).

Cat	Átomos	Reagentes	TS1	Int1	TS2	Int2	TS3	Produto
TPA (Å)	O1-C1	2,85	2,89	-	-	1,46	1,40	1,34
	O1-N1	6,13	3,77	-	-	4,37	3,98	4,89
	C1-N1	5,52	5,53	-	-	4,32	4,54	4,45
	C2-Br1	4,20	2,68	-	-	2,00	2,53	3,63
	Br1-N1	4,19	6,74	-	-	4,87	7,65	4,24
P-DABCO (Å)	O1-C1	6,92	6,92	6,86	2,15	1,40	1,47	1,35
	O1-N1	4,54	3,32	3,18	3,31	5,37	6,90	5,09
	C1-N1	5,54	5,56	5,58	4,48	4,00	6,26	4,90
	C2-Br1	4,18	2,72	2,02	2,01	1,99	2,63	3,58
	Br1-N1	3,89	7,35	7,06	7,06	8,52	5,54	4,09

A Tabela 39 apresenta os valores das energias de Gibbs (ΔG) calculadas para as reações para ambos os catalisadores. Os valores estão em kJ mol^{-1} e são relativas a energia dos reagentes, estes sendo normalizados para zero.

Tabela 39. Valores das energias de Gibbs (ΔG) em kJ mol^{-1} , para as etapas da reação de ciclo-adição de CO_2 ao epóxido EpPP para os catalisadores TPA e P-DABCO. Os valores das energias são relativos aos dos reagentes, sendo estes normalizados para zero.

Etapas	ΔG TPA (kJ mol^{-1})	ΔG P-DABCO (kJ mol^{-1})
Reagentes	0,00	0,00
TS1	102,55	117,89
Int1	-	52,87
TS2	-	56,63
Int2	12,55	33,89
TS3	84,65	?
Produto	-40,22	-14,85

As Figuras 67 e 68 apresentam as mesmas informações da Tabela 39 de forma gráfica, para facilitar a visualização dos dados. Estes foram montados como o caminho da reação para os catalisadores TPA e P-DABCO, respectivamente.

Figura 67. Caminho da reação com as respectivas energias ΔG em mol L^{-1} relativas aos reagentes, para o catalisador TPA. Sendo as frequências imaginárias encontradas: TS1 = $410,04i \text{ cm}^{-1}$ e TS3 = $413,83i \text{ cm}^{-1}$.

Fonte. Próprio autor.

Figura 68. Caminho da reação com as respectivas energias ΔG em mol L^{-1} relativas aos reagentes, para o catalisador P-DABCO. Sendo as frequências imaginárias encontradas: TS1 = $402,88i \text{ cm}^{-1}$, TS2 = $107,37i \text{ cm}^{-1}$ e TS3 = ?.

Fonte. Próprio autor.

Aqui estão apresentados os resultados para os cálculos realizados no vácuo e a 298 K. Não foi considerado o solvente nem a temperatura do meio reacional. O local que está com o ponto de interrogação (?) representa o valor de TS3 para o P-DABCO. Isto porque até o momento não foi possível obter este valor. O cálculo está apresentando dificuldades, não convergindo para uma estrutura adequada. Na Figura 68, a posição de

TS3 foi colocada de forma arbitrária somente para tornar a figura mais ilustrativa. Os valores para as distâncias foram obtidos de uma estrutura provinda do cálculo. Sua escolha foi realizada de forma arbitrária pelo usuário. Mas, escolheu-se uma estrutura da curva de otimização do QST3. Assim, seus valores são mais ilustrativos, podendo ser alterados no futuro.

O cálculo para o catalisador TPA não encontra o Int1, a espécie com o alcóxido. Consequentemente, não é encontrado o TS2. O TS1 (410,04i cm⁻¹) é conduzido diretamente para o Int2, a espécie com o anel carbonato. Isto pode ocorrer pelo fato do alcóxido ser muito reativo e pouco estabilizado pelo cátion do TPA, levando a reação seguinte do alcóxido com o CO₂ sem a presença de uma barreira energética, resultando em Int2. Por isso, Int1 e TS2 não estão representados na Figura 67 nem possuem valores nas Tabelas 38 e 39.

Ao se observar a barreira energética de TS2 (107,37i cm⁻¹) para o P-DABCO, percebe-se que esta é muito pequena, apenas de 3,76 kJ mol⁻¹. Isto significa que a transição de Int1 para Int2, para o P-DABCO, também deve ser rápida. Mas Int1 é suficientemente estável para ser encontrado pelo cálculo teórico. Sua maior estabilização pode ser devido ao formato distinto dos cátions. O TPA apresenta um volume grande e uma forma aproximada de esfera, enquanto o P-DABCO, pelo fato dos três grupos etilas estarem presos, somente com o grupo propila livre para se movimentar, apresenta uma geometria mais compacta, assemelhando-se aproximadamente a um cilindro. Isto pode permitir uma aproximação maior do alcóxido ao cátion, criando assim uma interação íon-íon mais estável. Lembremos que, segundo a lei de Coulomb, a força de interação entre duas cargas varia com o inverso do quadrado da distância entre elas (Equação 59). Isto é verificado na Tabela 38, na qual observa-se que a distância O1-N1 (alcóxido-nitrogênio quaternário) é de apenas 3,18 Å. Esta comparação com a distância é interessante para verificar o quanto uma molécula pode se aproximar da outra, não necessariamente que ambas estarão sempre fixas a esta distância uma da outra.

$$\vec{F} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r^2} \quad \text{Equação 59}$$

Sendo: $\vec{F}$ = o vetor força ; ϵ_0 = a permissividade elétrica no vácuo ; q_1 e q_2 = valores das cargas ; r = distância entre as cargas.

A Figura 69 apresenta de maneira esquemática os valores da energia de ativação ($\Delta G^\ddagger$ / kJ mol^{-1}) para as reações sem catalisador, com TPA e P-DABCO, para tornar mais ilustrativa o impacto da presença dos catalisadores sobre a reação. Ao se comparar os dois catalisadores chega-se a algumas considerações. A primeira é que tanto o catalisador TPA quanto o P-DABCO apresentam um impacto significativo sobre o valor da barreira energética do TS sem a presença do catalisador. Comparando-se os valores de TS1 dos catalisadores (que são os maiores) contra o TS sem catalisador, nota-se que há uma diminuição de mais 50% do valor deste. Em outras palavras, o valor da energia de ativação do TS, sem catalisador, sai de $268,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ para $102,55 \text{ kJ mol}^{-1}$ com catalisador TPA e $117,89 \text{ kJ mol}^{-1}$ com catalisador P-DABCO. Isto reflete no aumento da velocidade reacional, como observado experimentalmente e justifica a necessidade do uso de catalisadores nesta reação.

Figura 69. Caminho da reação com os respectivos valores de energia para as etapas reacionais da cicloadição de CO_2 ao epóxido EpPP. Em preto sem catalisador. Em azul com o P-DABCO. Em vermelho com TPA. $\Delta E = 150,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. $\Delta E = 166,1 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Fonte. Próprio autor.

Outra consideração é a diferença no número de etapas que a reação passa durante a cicloadição do CO_2 ao epóxido. A saber, o TPA apresenta dois estados de transição (TS1 e TS3) e apenas um intermediário (Int2). Enquanto que o P-DABCO apresenta três estados de transição (TS1, TS2 e TS3) e dois intermediários (Int1 e Int2), como previsto pelos modelos propostos de cinética. No entanto, como discutido anteriormente, a evolução de Int1 para Int2 deve ser algo rápido devido a baixa barreira

energética de TS2. E como experimentalmente, os valores de k' para o TPA e para o P-DABCO são equivalentes, o fato de P-DABCO apresentar uma etapa a mais, não é algo determinante para a reação de modo geral. Assim, conclui-se que esta etapa a mais, não é determinante para a reação e, sua presença ou ausência, não influencia na velocidade da reação.

A análise da Tabela 38 é interessante para verificar algumas distâncias entre moléculas e entre átomos. Esta análise pode colaborar para explicações de estabilizações. No entanto, deve-se lembrar que, numa reação química, as espécies não ficam estáticas, mas em movimento. Para uma análise mais precisa de distâncias intermoleculares far-se-ia necessário o uso de métodos de dinâmica molecular. Mas, novamente, a análise é interessante para se verificar as posições e conformações de menores energias, além das ligações químicas formadas. Para facilitar a discussão, irá se utilizar o sistemas de cores azul para os valores de distâncias de P-DABCO e vermelho para o TPA.

Desta forma, o fato do CO₂ em P-DABCO estar mais distante que em TPA (O1-C1: 6,92 Å e 2,85 Å respectivamente), no começo da reação (etapa reagentes), não implica em que a reação com TPA será necessariamente mais rápida. Pois, como comentado anteriormente, trata-se de um sistema dinâmico e, como o CO₂ não possui uma interação muito forte com o epóxido, a posição deste pode variar continuamente.

É interessante analisar a evolução da distância de C1-N1 e O1-N1 se aproximando um do outro, após a abertura do anel epóxido, ou seja, verificar as distâncias destes para TS1 (5,54/5,52 Å e 4,54/6,13 Å), Int1 (5,58 Å e 3,18 Å), TS2 (4,48 Å e 3,31 Å), Int2 (4,48/4,32 Å e 5,37/4,37 Å) e TS3 (6,26/4,54 Å e 6,90/3,98 Å). Nestes, há os grupos alcóxido e carbonato, carregados negativamente, aproximando-se de N1 (nitrogênio quaternário do cátion), aumentando sua estabilização. No caso de TS3, o afastamento indica a formação do ciclocarbonato e a mudança da densidade de carga negativa novamente para o brometo. Isto implica que a proximidade de N1 com C1 e O1 já não é mais tão necessária para a estabilização, uma vez que a carga negativa está sendo deslocada novamente para o brometo.

Outra distância a se analisar é a sequência de aproximação e afastamento entre C2-Br1, o qual é o átomo de carbono do epóxido atacado pelo brometo. Nesta evolução verifica-se a formação da ligação em TS1 (2,72/2,68 Å), com a aproximação do brometo do referido carbono. Seguido da ligação formada e mantida durante Int1 (2,02

Å), TS2 (2,01 Å) e Int2 (1,99/2,00 Å), verificado pela distância pequena C1-Br1 de no máximo 2,02 Å. O início do rompimento da ligação em TS3 (2,63/2,53 Å), indicado pelo aumento na ligação. E o afastamento do brometo na etapa final do produto (3,58/3,63 Å).

De igual modo, a ligação O1-C1 apresenta a evolução da ligação. Com a aproximação destes em TS1 (2,89 Å) para o TPA e em TS2 (2,15 Å) para o P-DABCO, indicando a formação de uma ligação simples C-O em Int2 (1,40/1,46 Å) e TS3 (1,47/1,40 Å). Seguido de uma redução no comprimento da ligação ao se formar o ciclocarbonato, na etapa final do produto (1,35/1,34 Å).

Infelizmente, ainda não foi possível obter o valor de TS3 para P-DABCO. Porém, caso este se comporte como o catalisador TPA, as discussões realizadas para TPA, serão válidas para o P-DABCO. Experimentalmente, verificou-se que ambos se comportam de maneira semelhante. Logo, a suposição de que TS3 de TPA e P-DABCO são semelhantes, é válida.

Observa-se que a barreira energética no TS1 é maior que TS3 em relação aos reagentes. E se comparar TS3 com Int2, que é a espécie que deve vencer a barreira energética para se atingir TS3, nota-se que o valor da barreira energética é na verdade menor, com valor igual a $\Delta G^\ddagger = 84,65 - 12,54 = 72,11 \text{ kJ mol}^{-1}$. Assim a diferença entre as barreiras energéticas entre TS1 e TS3 é na realidade maior: $\Delta G^\ddagger = 102,5 - 72,11 = 30,39 \text{ kJ mol}^{-1}$. Pode-se concluir então que a abertura do anel epóxido, cuja barreira energética é TS1, é a etapa determinante da velocidade de reação, como previsto pelo modelo cinético proposto.

Mesmo que TS3 para o P-DABCO apresente um valor um pouco maior que o TS3 para o TPA, o Int2 para o P-DABCO apresenta um valor relativo aos reagentes, maior que o Int2 para o TPA. Desta forma, espera-se que a barreira energética para TS3 para o P-DABCO também seja menor que TS1, apresentando um comportamento semelhante.

O valor energético de TS1 para o TPA é um pouco menor que o P-DABCO, uma diferença de $15,4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Como esta se trata da etapa determinante para reação, espera-se que o catalisador TPA seja um pouco mais eficiente que o P-DABCO. Porém, experimentalmente, isto não é verificado, nas condições utilizadas. Isto pode ser explicado pelo fato do cálculo ter sido realizado à temperatura ambiente (298 K) e no vácuo, o que não reproduz as condições do experimento, executado em solução de DMAc e temperatura de 150°C (423 K). Para se verificar a influência do solvente e da

temperatura, foram realizados os mesmos cálculos apresentados anteriormente para o P-DABCO, desta feita considerando-se o solvente e a temperatura. O solvente foi incluído nos cálculos utilizando-se o formalismo IEFPCM, como descrito na seção Materiais e Métodos, com os parâmetros para DMAc. Infelizmente, por falta de tempo, o cálculo para o TPA considerando-se a temperatura e solvente, não foi realizado. Mesmo para o P-DABCO, ainda ficou faltando o valor da energia para TS2, uma vez que este está apresentando problemas na convergência, como o TS3, deste mesmo catalisador, porém no vácuo e à temperatura ambiente. Para comparação, também foram realizados os cálculos à temperatura ambiente (298 K) considerando-se o solvente DMAc, para o P-DABCO, para os reagentes, Int1, Int2 e produtos.

A Tabela 40 apresenta os valores para as etapas do P-DABCO à temperatura ambiente e no vácuo (P-DABCOv), à temperatura elevada e o solvente (P-DABCOs) e a temperatura ambiente e solvente (P-DABCOy). A Figura 70 apresenta os dados de P-DABCOv e P-DABCOs de forma gráfica, apresentando o caminho da reação.

Tabela 40. Valores das energias de Gibbs (ΔG) em kJ mol^{-1} , para as etapas da reação de ciclo-adição de CO_2 ao epóxido EpPP para o catalisador P-DABCO a temperatura ambiente e vácuo (P-DABCOv), a 473 K e solvente DMAc (P-DABCOs) e a 298 K e solvente DMAc (P-DABCOy). Os valores das energias são relativos aos dos reagentes, sendo estes normalizados para zero.

Etapas	ΔG P-DABCOv (kJ mol^{-1})	ΔG P-DABCOs (kJ mol^{-1})	ΔG P-DABCOy (kJ mol^{-1})
Reagentes	0,00	0,00	0,00
TS1	117,89	97,99	-
Int1	52,87	87,75	85,27
TS2	56,63	?	-
Int2	33,89	63,19	49,00
TS3	?	109,30	-
Produto	-14,85	-22,22	-31,20

Figura 70. Caminho da reação com os respectivos valores de energia para as etapas reacionais da cicloadição de CO₂ ao epóxido EpPP. Em azul reação à temperatura ambiente e vácuo (P-DABCOv). Em vermelho a reação a 150 °C (423 K) e em solvente DMAc (P-DABCOs).

Fonte. Próprio autor.

Pode ser observado que tanto a temperatura quanto o solvente influenciam sobre os valores das energias, principalmente sobre a diferença energética reagentes e produtos. Era de se esperar que, devido ao fato da DMAc apresentar uma constante dielétrica relativa elevada para um solvente orgânico aprótico ($\epsilon = 37,78$), o produto ciclo carbonato fosse aqui melhor estabilizado do que no vácuo, por ser uma molécula polar. Além, é claro, da estabilização maior também do catalisador, por ser uma espécie iônica. Porém, como o catalisador está presente nos reagentes e produto, e a energia é calculada para o sistema todo, com todas as substâncias presentes, a diferença maior no ΔG é devido à maior estabilização do CCEpPP em relação ao EpPP.

De fato, o EpPP também é melhor estabilizado ao se considerar o solvente. Isto é observado pelos valores absolutos da energia do sistema (apresentados no apêndice D) e não nos valores relativos aos reagentes. Isto explica o porquê das espécies iônicas Int1 e Int2 apresentarem valores relativos maiores, quando comparados com os valores no vácuo. O fato é que tanto Int1 quanto Int2 apresentam valores absolutos menores, porém a estabilização dos reagentes foi em maior proporção. Ou seja, a energia absoluta dos reagentes diminuiu mais do que a dos intermediários, resultando em um aumento da energia relativa. No caso do produto, como comentado anteriormente, a estabilização do CCEpPP é em proporção maior que o EpPP. Por isso, neste caso, até sua energia

relativa diminui. Isto implica em que, termodinamicamente, a reação é favorecida quando se utiliza o solvente DMAc em relação à reação no vácuo.

Em maiores temperaturas, é de se esperar energias mais elevadas, pelo fato de estar fornecendo energia ao sistema.

Percebe-se também que TS3 adquire um valor maior que TS1. No entanto, como Int2 também aumenta, o verdadeiro valor para a barreira energética de TS3 é: $\Delta G^\ddagger = 109,3 - 63,19 = 46,11 \text{ kJ mol}^{-1}$. Assim, a abertura do anel continua sendo a etapa determinante da velocidade, com a barreira energética de TS1 ($\Delta G^\ddagger = 97,99 \text{ kJ mol}^{-1}$).

A barreira energética diminui em $19,91 \text{ kJ mol}^{-1}$ quando se considera o solvente e a temperatura. Não se tem o valor que TS1 do TPA assume, caso também seja considerado, mas esperando um comportamento análogo, este também deve diminuir. Caso a diminuição seja um pouco menos expressiva, as energias de TS1 poderiam se aproximar o que explicaria o comportamento catalítico semelhante, nas condições experimentais.

4.13. Constante de velocidade teórica (k_T)

A constante de velocidade pode ser calculada como apresentado na Equação 60. Nesta, a partir de constantes universais e dos valores das energias ΔG calculadas a uma determinada temperatura, é possível se obter os valores de k_T .^{54,71,72}

$$k_T = \kappa \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\circ / RT} \quad \text{Equação 60}$$

Sendo: k_B = constante de Boltzmann ($1,3806488 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) ; h = constante de Planck ($6,62606957 \times 10^{-34} \text{ J s}$) ; T = temperatura em Kelvin ; ΔG° = energia de Gibbs padrão entre o TS e etapa anterior ; R = constante universal dos gases.

A constante κ é definida em (71) como sendo a fração dos sistemas que cruzam a barreira energética em direção aos produtos, ou seja, que não retornam para a etapa anterior na cinética. É chamada de κ em (71) e (72) e de c° em (54).

Esta constante pode ser aproximada para 1 (valor unitário) para várias reações simples. Este valor será utilizado neste trabalho para o cálculo das constantes de velocidade.^{54,71,72}

Fazendo-se uma breve análise dimensional, verifica-se que o valor de k_T tem unidade de s^{-1} .

Análise dimensional:

$$\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{J}{mol} \times \frac{1}{K} \times \frac{mol \cdot K}{J} = 1$$

$$\frac{k_B T}{h} = \frac{J}{K} \times K \times \frac{1}{mol \cdot s} = s^{-1}$$

$$s^{-1} \times 1 = s^{-1}$$

Desta forma, pode-se utilizar diretamente esta equação para se obter os valores das constantes de velocidades para cinéticas de primeira ordem, cuja unidade é o inverso da unidade de tempo.

Uma vez que se concluiu que a passagem por TS1 é a etapa determinante da reação, calculou-se a constante de velocidade k_T para as energias obtidas para TS1 para ambos os catalisadores. No caso de P-DABCO, calculou-se utilizando-se os valores de P-DABCOv e P-DABCOs. Calculou-se também a constante de velocidade para a reação sem a presença de um catalisador.

Para TPA $\rightarrow$ TS1 = 1,025 x 10⁵ J mol⁻¹ e T = 298 K:

$$k_{TPA298} = \frac{1,3806488 \times 10^{-23} \times 298}{6,62606957 \times 10^{-34}} \times \exp\left(-\frac{1,025 \times 10^5}{8,314462 \times 298}\right) = 6,709 \times 10^{-6} s^{-1}$$

Para P-DABCOv $\rightarrow$ TS1 = 1,179 x 10⁵ J mol⁻¹ e T = 298 K:

$$k_{P-DABCOv} = \frac{1,3806488 \times 10^{-23} \times 298}{6,62606957 \times 10^{-34}} \times \exp\left(-\frac{1,179 \times 10^5}{8,314462 \times 298}\right) = 1,580 \times 10^{-7} s^{-1}$$

Para P-DABCOs $\rightarrow$ TS1 = 9,799 x 10⁴ J mol⁻¹ e T = 423 K:

$$k_{P-DABCOs} = \frac{1,3806488 \times 10^{-23} \times 423}{6,62606957 \times 10^{-34}} \times \exp\left(-\frac{9,799 \times 10^4}{8,314462 \times 423}\right) = 6,998 s^{-1}$$

Sem catalisador $\rightarrow$ TS = 2,686 x 10⁵ J mol⁻¹ e T = 298 K:

$$k_{s/cat} = \frac{1,3806488 \times 10^{-23} \times 298}{6,62606957 \times 10^{-34}} \times \exp\left(-\frac{2,686 \times 10^5}{8,314462 \times 298}\right) = 5,160 \times 10^{-35} s^{-1}$$

Pelas constantes de velocidade (a 298 K), observa-se claramente o impacto dos catalisadores sobre a velocidade da reação, aumentando a sua velocidade em pelo menos 28 ordens de grandeza. Assim, mesmo que a reação seja termodinamicamente favorável, esta não acontece devido à sua baixa velocidade. Não se realizou o cálculo

para a reação sem catalisador a 423 K. Possivelmente o valor da constante iria aumentar, pois se observa a formação de CCEpPP, embora mais lentamente do que com a utilização de catalisadores.

Ao se comparar as constantes $k_{P-DABCOv}$ e $k_{P-DABCOs}$ observa-se que há um aumento significativo sobre o seu valor, de 7 ordens de grandeza, o que torna a reação muito mais rápida. Isto evidencia o impacto da temperatura sobre a velocidade da reação. De fato o valor da barreira energética (TS1) não varia tanto comparado a variação da constante de velocidade, somente $19,9 \text{ kJ mol}^{-1}$. Assim, o impacto maior sobre a velocidade da reação realmente é a sua temperatura. Neste caso ela foi aumentada de 25°C para 150°C (298 K para 423 K).

Para ilustrar este fato fez-se uma simulação teórica, considerando-se o valor de $\Delta G^\ddagger$ fixo e igual a $9,799 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}$ (P-DABCOs) e variando-se a temperatura de 100 a 500 K na Equação 2. Os valores para k_c são apresentado na Tabela 41 e Figura 71.

Tabela 41. Valores teóricos para k_c em (s^{-1}) para o P-DABCOs em função da temperatura (K) considerando que o valor de $\Delta G^\ddagger$ permanece fixo. Utilizou-se a Equação 60 para o cálculo.

T (K)	$k_c (\text{s}^{-1})$
100	1,365E-39
200	1,067E-13
300	5,429E-05
400	1,333E+00
500	6,040E+02

Figura 71. Valores teóricos para k_c em (s^{-1}) para o P-DABCOs em função da temperatura (K) considerando que o valor de ΔG permanece fixo. Utilizou-se a Equação 60 para o cálculo.

Fonte. Próprio autor.

Como observado, o valor de k_c aumenta drasticamente com o aumento da temperatura. O aumento da velocidade reacional com a temperatura foi o principal motivo para se trabalhar a 423 K no presente estudo, a fim de que em poucas horas se pudesse obter o perfil completo da cinética da reação.

A partir das Tabelas 26, 28, 30 e 32, temos os valores de k' experimental, que serão aqui novamente reproduzidos:

Experimento	$k' (\text{mol L}^{-1}\text{h}^{-1})$
TPA 2g	$0,78 \pm 0,05$
TPA 4g	$1,3 \pm 0,1$
P-DABCO 2g	$0,9 \pm 0,2$
P-DABCO 3g	$1,1 \pm 0,2$

Os valores de k' relacionam-se com as constantes das cinéticas (k_c) dividindo-se seus valores pela concentração dos catalisadores (Equação 61), como comentado anteriormente:

$$k_c = \frac{k'}{[\text{Br}^-]} \quad \text{Equação 61}$$

A Tabela 42 apresenta os valores de k_c para os respectivos conjuntos de experimentos realizados, juntamente com a média das concentrações dos catalisadores de cada conjunto de experimentos.

Tabela 42. Valores para as constantes de velocidade observada (k') e cinética (k_c) e para as médias das concentrações dos catalisadores para os respectivos conjuntos de experimentos.

Experimento	$k' (\text{mol L}^{-1}\text{h}^{-1})$	Catalisador (mol L^{-1})	$k_c (\text{h}^{-1})$
TPA 2g	$0,78 \pm 0,05$	$(2,72 \pm 0,07) \times 10^{-3}$	288 ± 15
TPA 4g	$1,3 \pm 0,1$	$(5,35 \pm 0,02) \times 10^{-3}$	247 ± 24
P-DABCO 2g	$0,9 \pm 0,2$	$(2,68 \pm 0,03) \times 10^{-3}$	319 ± 66
P-DABCO 3g	$1,1 \pm 0,2$	$(4,1 \pm 0,1) \times 10^{-3}$	267 ± 30

Para o cálculo do k_c são utilizados os valores nominais das concentrações dos catalisadores como a concentração de brometo, como apresentado na Tabela 42. Teoricamente deveria haver um único valor de k_c para cada catalisador, uma vez que este valor é característico de cada catalisador. Porém, isto não é observado, o que pode ser justificado pela hipótese da concentração real de brometo ser menor que a nominal,

quando se aumenta a concentração inicial de EpPP, como discutido anteriormente. Para esta seção, bastam os valores de k_c .

Os valores obtidos pela Equação 60, chamados de k_T , têm a mesma dimensão de k_c somente com a diferença na unidade: k_T é apresentado em s^{-1} enquanto k_c o é em h^{-1} . Para se converter os valores expressos em s^{-1} para h^{-1} , basta que se multiplique o valor em s^{-1} por 3600. Não faz sentido comparar os valores calculados para $T = 298$ K, pois como comentado anteriormente, a temperatura afeta drasticamente a velocidade da reação. Desta forma, somente comparou-se a $k_{T-DABCOs}$ com os valores de k_c para P-DABCO. Convertendo-se o valor de s^{-1} para h^{-1} temos:

$$k_{P-DABCOs} = 6,998 \times 3600 = 25192,8 h^{-1}$$

Nota-se que o valor obtido pelo cálculo é muito maior que o obtido experimentalmente, seja qual valor de P-DABCO se compare. Pode-se aventar diferentes hipóteses para explicar tal discrepância, por exemplo, o valor da constante κ da Equação 60, para esta reação, pode ter um valor menor que 1. Ou, a concentração de brometo talvez seja menor que a concentração nominal de catalisador. Ou ainda, a energia obtida utilizando-se o formalismo IEFPCM para simular os efeitos do solvente sobre esta reação em especial, pode não ser muito representativo.

Porém, seja qual for o motivo para a diferença, o cálculo contribuiu para reforçar a hipótese que, de fato, a abertura do anel epóxido é a etapa determinante da velocidade da reação. E, no caso de ser verdadeira a hipótese de que κ seja igual a 1, a reação se torna governada somente por k_1 , uma vez que k_{-1} se torna zero ou próximo a zero:

$$\frac{-d[EpPP]}{dt} = k'[EpPP] \quad \text{sendo } k' = \left[k_1 - \frac{k_1 k_{-1}}{k_{-1} + k_2} \right] \times [Br^-] \quad \text{Equação 35}$$

$$\text{Se } k_{-1} = 0: \left[k_1 - \frac{k_1 \times 0}{0 + k_2} \right] = k_1 \quad \therefore \quad k' = k_1 \times [Br^-]$$

$$\frac{d[CCEpPP]}{dt} = k''[EpPP] \quad \text{sendo } k'' = \left[\frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \right] \times [Br^-] \quad \text{e } k'' = k' \quad \text{Equação 38}$$

$$\text{Se } k_{-1} = 0: \left[\frac{k_1 k_2}{0 + k_2} \right] \rightarrow \left[\frac{k_1 \cancel{k_2}}{\cancel{k_2}} \right] = k_1 \quad \therefore \quad k'' = k_1 \times [Br^-] = k'$$

$$\text{Portanto: } k_1 = k_c$$

É plausível supor que k_2 possua um valor muito maior que k_1 , uma vez que se pode considerar que os estados de transição TS possuam tempo de vida muito curto, por serem espécies muito instáveis. Assim, toda TS1 que se forma tende a evoluir rapidamente para o intermediário seguinte. Por outro lado, k_1 é governado pela abertura do anel, algo que demanda o vencimento de barreira energética. Assim, k_2 contribui muito pouco para a velocidade global da reação.

Desta maneira, a busca por catalisadores mais eficientes devem focar em diminuir a barreira energética de TS1, de forma a aumentar a constante de velocidade k_1 , resultando no aumento da velocidade da reação.

5 CONCLUSÃO

O sal orgânico brometo de 1-propil-4-azo-1-azôniobiciclo[2,2,2]octano (P-DABCO) é de fácil obtenção pois sua síntese ocorre sem dificuldades a partir dos reagentes 1-alkil-4-azo-1-azoniobiciclo[2,2,2]octano (DABCO) e 1-bromopropano. Sua purificação não é trabalhosa, sendo suficiente apenas uma extração simples líquido-líquido para obter o sal puro, como verificado por cromatografia em camada delgada.

A espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier, com leitura via reflexão total atenuada (FTIR-ATR), é uma boa técnica quantitativa para a quantificação de ciclocarbonato. A linha base os espectros era sempre bem definida e linear e espectros reprodutíveis. O tipo de leitura via reflexão total atenuada, permite a utilização de um porta-amostra para líquidos. Desta forma pode-se trabalhar diretamente com as soluções amostradas do experimento de cinética, além de dispor de um volume fixo e preciso em todas as leituras. Na leitura via transmitância isto não seria possível, pois, as bandas referentes ao solvente extrapolariam a escala de leitura, por excesso de quantidade. Além de ser mais complicada a utilização de líquido durante a leitura, bem como definir uma quantidade fixa e igual para todas as leituras.

Comparativamente, a técnica FTIR-ATR se mostrou eficiente para quantificar o ciclocarbonato, em relação à técnica de cromatografia líquida de alta eficiência com leitor de ultra violeta (CLAE-UV - $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$). A quantificação foi obtida por comparação com curvas analíticas de padrões, sendo somente necessária a padronização de alguns métodos de processamentos dos dados. Após tal processamentos, os resultados obtidos foram compatíveis com a técnica CLAE-UV.

O método teórico de cálculo escolhido para o trabalho, o DFT-B3LYP 6-311g++(d,p), com o formalismo IEFPCM, quando simulada a presença de solventes, e o formalismo QST3 para o cálculo de estados de transição, apresentaram uma boa relação entre o custo de tempo computacional e bons resultados. A duração foi em média de três dias para os cálculos mais complexos e de poucas horas para os mais simples. Os espectros vibracionais calculados apresentam concordância com os espectros experimentais. Os valores calculados para as energias são muito próximos àqueles obtidos da literatura. Porém, trata-se de cálculos não triviais e alguns não foram terminados a tempo para sua inclusão neste trabalho.

O catalisador P-DABCO e sua referência o brometo de tetrapropilamônio (TPA) apresentaram ações catalíticas semelhantes nas condições experimentais trabalhadas empregando solução de DMAc, alta pressão de CO₂ (150 psi) e alta temperatura (150 °C). Resultados comparáveis foram observados na velocidade de formação do ciclocarbonato do epóxido 1,2-Epóxi-3-fenoxipropano (EpPP), o CCEpPP bem como por apresentarem constantes de velocidade equivalentes. Uma vez que o TPA é tido como um bom catalisador para a reação de ciclo-adição de CO₂ à epóxido para a formação de ciclocarbonato, por analogia conclui-se que o P-DABCO é também um bom catalisador para tal função.

Utilizando-se modelos cinéticos teóricos e cálculos de química quântica, pôde se estabelecer um modelo de pseudo-primeira ordem para a reação. Este modelo representou bem os resultados obtidos. Também foi possível evidenciar que a abertura do anel epóxido é a etapa determinante para a reação. A abertura do anel epóxido apresenta a maior barreira energética a ser vencida na reação e, portanto, a menor constante de velocidade, sendo a etapa limitante da reação. Desta forma mesmo mudanças nas energias ao longo das outras etapas da reação, seja a adição do CO₂, ou a ciclização intramolecular para a formação do ciclocarbonato, não influenciarão tanto na velocidade da reação. Assim, a busca por catalisadores mais eficientes devem focar na diminuição da barreira energética da abertura do anel epóxido.

Esperava-se que a forma do cátion do P-DABCO pudesse, de alguma forma, estabilizar melhor as outras etapas na reação, o que provocaria um aumento na velocidade da reação. No entanto, como comentado anteriormente, por estas não serem etapas determinantes da velocidade, e como tanto o cátion de TPA quanto o de P-DABCO não participam diretamente na abertura do anel epóxido, seus comportamentos cinéticos são semelhantes.

REFERÊNCIAS

- 1 Quarto relatório de avaliação sobre mudanças climáticas do IPCC, ano 2007.
http://www.ipcc.ch/publications_and_data/publications_and_data_figures_and_tables.shtml (acessado: 17/06/2015)
- 2 Earth System Research Laboratory - Global Monitoring Division.
<http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html> (acessado: 17/06/2015)
- 3 ARESTA, M. Carbon Dioxide as Chemical Feedstock. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Alemanha, 2010, Cap. 1.
- 4 ARESTA, A., DIBENEDETTO, A. Utilisation of CO₂ as a chemical feedstock: opportunities and challenges. **Dalton Transactions**. p. 2975–2992, 2007.
- 5 BEHLES, J. A., DESIMONE, J. M. Developments in CO₂ research. **Pure and Applied Chemistry**. v. 73, p. 1281–1285, 2001.
- 6 ARESTA, M. Carbon Dioxide as Chemical Feedstock. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Alemanha, 2010, Cap. 2.
- 7 SAKAKURA, T., CHOI, J. C., YASUDA, H. Transformation of Carbon Dioxide. **Chemical Reviews**. v. 107, p. 2365-2387, 2007.
- 8 SUN, J., FUJITA, S., ARAI, M. Development in the green synthesis of cyclic carbonate from carbon dioxide using ionic liquids (Review). **Journal of Organometallic Chemistry**. v. 690, p. 3490–3497, 2005.
- 9 KIHARA, N.; HARA, N.; ENDO, T. Catalytic Activity of Various Salts in the Reaction of 2,3-Epoxypropyl Phenyl Ether and Carbon Dioxide under Atmospheric Pressure. **Journal of Organic Chemistry**. v. 58, p. 6198-6202, 1993.
- 10 NORTH, M.; PASQUALE, R.; YOUNG, C. Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂. **Green Chemistry**. v.12, p. 1415-1439, 2010.
- 11 DARENSBOURG, D. J.; HOLT CAMP, M. W. Catalysts for the reactions of epoxides and carbon dioxide. **Coordination Chemistry Reviews**. v. 153, p. 155-174, 1996.
- 12 CHATELET, B.; et al. Azaphosphatranes as Structurally Tunable Organocatalysts for Carbonate Synthesis from CO₂ and Epoxides. **Journal of the American Chemical Society**. v. 135, p. 5348–5351, 2013.
- 13 EMA, T.; et. al. Quaternary ammonium hydroxide as a metal-free and halogen-free catalyst for the synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide. **Catalysis Science & Technology**. p. 2314–2321 v. 5,, 2015.

- 14 CALÓ, V.; et al. Cyclic Carbonate Formation from Carbon Dioxide and Oxiranes in Tetrabutylammonium Halides as Solvents and Catalysts. **Organic Letters**. v. 4, p. 2561-2563, 2002.
- 15 PENG, J.; DENG, Y. Cycloaddition of carbon dioxide to propylene oxide catalyzed by ionic liquids. **New Journal of Chemistry**. v. 25, p. 639-641, 2001.
- 16 WONG, W. L.; et. al. A green catalysis of CO₂ fixation to aliphatic cyclic carbonates by a new ionic liquid system. **Applied Catalysis A: General**. v. 472, p. 160–166, 2014.
- 17 ZHANG, S.; et. al. Fixation and conversion of CO₂ using ionic liquids. **Catalysis Today**. v. 115, p. 61–69, 2006.
- 18 WEI-LI, D.; et. al. Functionalized phosphonium-based ionic liquids as efficient catalysts for the synthesis of cyclic carbonate from epoxides and carbon dioxide. **Applied Catalysis A: General**. v. 470, p. 183– 188, 2014.
- 19 OMAE, I. Recent developments in carbon dioxide utilization for the production of organic chemicals. **Coordination Chemistry Reviews**. v. 256, p. 1384-1405, 2012.
- 20 NORTH, M.; PASQUALE, R. Mechanism of Cyclic Carbonate Synthesis from Epoxides and CO₂. **Angewandte Chemie**. v. 121, p. 2990 –2992, 2009.
- 21 BOK, T.; NOH, E. K.; LEE, B. Y. Coupling Reaction of CO₂ with Epoxides by Binary Catalytic System of Lewis Acids and Onium Salts. **Bulletin of the Korean Chemical Society**. v. 27, p. 1171–1174, 2006.
- 22 LUO, R.; et. al. New bi-functional zinc catalysts based on robust and easy-to-handle N-chelating ligands for the synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂ under mild conditions. **Green Chemistry**. v. 16, p. 4179–4189, 2014.
- 23 BABA, A.; NOZAKI, T.; MATSUDA, H. Carbonate formation from oxiranes and carbon dioxide catalyzed by organotin halide-tetraalkylphosphonium halide complexes. **The Chemical Society of Japan**. v. 60, p. 1552-1554, 1987.
- 24 LIU, M.; et. al. Kinetics and Mechanistic Insight into Efficient Fixation of CO₂ to Epoxides over N-Heterocyclic Compound/ZnBr₂ Catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 54, p. 633–640, 2015.
- 25 XIAO, B.; et al. Triethanolamine/KI: A Multifunctional Catalyst for CO₂ Activation and Conversion with Epoxides into Cyclic Carbonates. **Synthetic Communications**. v. 43, p. 2985-2997, 2013.
- 26 LU, X.-B.; et al. Chemical fixation of carbon dioxide to cyclic carbonates under extremely mild conditions with highly active bifunctional catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 210, p. 31-34, 2004.
- 27 TSUTSUMI, Y.; et al. Bifunctional Organocatalyst for Activation of Carbon Dioxide and Epoxide To Produce Cyclic Carbonate: Betaine as a New Catalytic Motif. **Organic Letters**. v. 12, p. 5728-5731, 2010.

28 <http://www.cem.msu.edu/~reusch/OrgPage/bndenrgy.htm> (acessado em 06/11/2013)

29 CASTRO-GÓMEZ, F.; SALASSA, G.; KLEIJ, A. W.; BO, C. A DFT Study on the Mechanism of the Cycloaddition Reaction of CO₂ to Epoxides Catalyzed by Zn(Salphen) Complexes. **Chemistry, A European Journal**. v. 19, p. 6289 – 6298, 2013.

30 SUN, H.; ZHANG, H. Density Functional Theory Study on the Cycloaddition of Carbon Dioxide with Propylene Oxide Catalyzed by Alkylmethylimidazolium Chlorine Ionic Liquids. **Journal of Physical Chemistry A**. v. 111, p. 8036-8043, 2007.

31 GUO, C. H.; WU, H. S.; ZHANG, X. M.; SONG, J. Y.; ZHANG, X. A Comprehensive Theoretical Study on the Coupling Reaction Mechanism of Propylene Oxide with Carbon Dioxide Catalyzed by Copper(I) Cyanomethyl. **Journal of Physical Chemistry A**. v. 113, p. 6710–6723, 2009.

32 MA, J.; LIU, J.; ZHANG, Z.; HAN, B. The catalytic mechanism of KI and the co-catalytic mechanism of hydroxyl substances for cycloaddition of CO₂ with propylene oxide. **Green Chemistry**. v. 14, p. 2410–2420, 2012.

33 FOLTRAN, S.; MEREAU, R.; TASSAING, T. Theoretical study on the chemical fixation of carbon dioxide with propylene oxide catalyzed by ammonium and guanidinium salts. **Catalysis Science & Technology**. v. 4, p. 1585–1597, 2014.

34 REN, Y.; GUO, C. H.; JIA, J. F.; WU, H. S. A Computational Study on the Chemical Fixation of Carbon Dioxide with Epoxide Catalyzed by LiBr Salt. **Journal of Physical Chemistry A**. v. 115, p. 2258–2267, 2011.

35 WANG, J. Q.; et. al. Insights into quaternary ammonium salts-catalyzed fixation carbon dioxide with epoxides. **Catalysis Science & Technology**. v. 2, p. 1480–1484, 2012.

36 MORGON, N. H.; CUSTODIO, R. Teoria do Funcional de Densidade. **Química Nova**. v. 18, p. 44-55, 1995.

37 CAPELLE, K. A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory. Departamento de Física e Informática, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.

38 DITCHFIELD, R.; HEHREI, W. J.; POPLE, J. A. Self-Consistent Molecular-Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular-Orbital Studies of Organic Molecules. **The Journal of Chemical Physics**. v. 54, p. 1971.

39 BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, p. 5648-5652, 1993.

40 LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**. v. 37, p. 785-789, 1988.

- 41 MIEHLICH, B.; SAVIN, A.; STOLL, H.; PREUSS H. Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr. **Chemical Physics Letters**. v. 157, p. 200–206, 1989.
- 42 STEPHENS, P. J. *et al.* Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 98, p. 11623–11627, 1994.
- 43 PENG, C.; AYALA, P. Y.; SCHLEGEL, H. B.; FRISCH, M. J. Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states. **Journal of Computational Chemistry**. v. 17, p. 49–56, 1996.
- 44 HALGREN, T. A., LIPSCOMB, W. N. The synchronous-transit method for determining reaction pathways and locating molecular transition states. **Chemical Physics Letters**. v. 49, p. 225–232, 1977.
- 45 TOMASIA, J.; MENNUCCIA, B.; CANCE`S, E. The IEF version of the PCM solvation method: an overview of a new method addressed to study molecular solutes at the QM ab initio level. **Journal of Molecular Structure (Theochem)**. v. 464, p. 211–226, 1999.
- 46 CANCE`S, E. A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics. **Journal of Chemical Physics**. v. 107, p. 3032–3041, 1997.
- 47 COSSI, M.; BARONE, V.; CAMMI, R.; TOMASI J. Ab initio study of solvated molecules: a new implementation of the polarizable continuum model. **Chemical Physics Letters**. v. 255, p. 327–335, 1996.
- 48 CANCE`S, E.; MENNUCCIA, B. New applications of integral equations methods for solvation continuum models: ionic solutions and liquid crystals. **Journal of Mathematical Chemistry**. v. 23, p. 309–326, 1998.
- 49 TOMASIA, J.; MENNUCCIA, B.; CAMMI, R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. **Chemical Reviews**. v. 105, p. 2999–3093, 2005.
- 50 WYKES, A.; MACNEIL, S. L. Synthesis of New Lewis Basic Room-Temperature Ionic Liquids by Monoquaternization of 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO). **SYNLETT**, v. 1, p. 0107–0110, 2007.
- 51 CLARIDGE, T. D. W. **High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry** Kidlington, Oxford: Elsevier Ltd, 1999. 139 p.
- 52 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant,

J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, M. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. **Gaussian 09, Revision D.01**; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

53 OCHTERSKI, J. W. Vibrational Analysis in Gaussian. *Gaussian, Inc.* 1999.
http://www.gaussian.com/g_whitepap/vib.htm (acessado 28/01/2015)

54 OCHTERSKI, J. W. Thermochemistry in Gaussian. *Gaussian, Inc.* 2000.
http://www.gaussian.com/g_whitepap/thermo.htm (acessado 28/01/2015)

55 <http://www.cenapad.ufc.br/> (acessado em 16/01/2015)

56 PIMENTEL, A. S.; LIMA, F. C. A.; SILVA, A. B. F. The asymmetric dimerization of nitrogen dioxide. **Chemical Physics Letters**. v. 436, p. 47–50, 2007.

57 PIMENTEL, A. S.; LIMA, F. C. A.; SILVA, A. B. F. The Isomerization of Dinitrogen Tetroxide: $\text{O}_2\text{N-NO}_2 \rightarrow \text{ONO-NO}_2$. **Journal of Physical Chemistry A**. v. 111, p. 2913-2920, 2007.

58 Claridge, T. D. W. High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry. **Elsevier Ltd.** London, UK, 1990, p. 277-282.

59 Claridge, T. D. W. High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry. **Elsevier Ltd.** London, UK, 1990, p. 130-142.

60 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Tradução de Alencastro, R. B. 7. ed. Rio de Janeiro – RJ: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, 2010.

61 <http://www.physics.csbsju.edu/stats/KS-test.html> (acessado em 26/02/2015)

62 FOLTRAN, S.; CLOUTET, E.; CRAMAIL, H.; TASSAING, T. In situ FTIR investigation of the solubility and swelling of model epoxides in supercritical CO_2 . **The Journal of Supercritical Fluids**. v. 63, p. 52-58, 2012.

63 FOLTRAN, S. *et al.* On the chemical fixation of supercritical carbon dioxide with epoxides catalyzed by ionic salts: an in situ FTIR and Raman study. **Catalysis Science & Technology**. v. 3, p. 1046-1055, 2013.

64 Adaptado de
<http://www.le.ac.uk/chemistry/thermodynamics/pdfs/1000/Topic0680.pdf> (17/04/2015)

65 KLOTZ, J. H. **A Computational Approach to Statistics**. Department of Statistics University of Wisconsin at Madison, 2006. Cap 15: Nonparametric Methods.

66 CHEUNG, Y. K.; KLOTZ, J. H. The Mann Whitney Wilcoxon Distribution Using Linked Lists. **Statistica Sinica**, v. 7, p. 805-813, 1997.

67 Avery, H. E. Cinética Química Básica y Mecanismos de Reacción. Tradução de Ordax, F. A. e Sáenz, A. A. 1. ed. Barcelona – Espanha, 1982. Cap 5 e 7.

68 Companion bulletins, DOW Epoxy Resins Product Stewardship, Safe Handling and Storage Manual (Form No. 296-00312).

69 DOW Epoxy Curing Agents Product Stewardship, Safe Handling and Storage Manual (Form No. 296-01331), The Dow Chemical Company, 1999.

70 ŚWIERGIEL, J.; JADŻYN, J. Static Dielectric Permittivity and Electric Conductivity of N-Methylacetamide + N,N-Dimethylacetamide Mixtures. **Journal of Chemical & Engineering Data**. v. 54, p. 2296–2300, 2009.

71 EYRING, H. The Activated Complex and the Absolute Rate of Chemical Reactions. **Chemical Reviews**. v. 17, p. 65-77, 1935.

72 LAIDLE, K. J.; KLING, C. The Development of Transition-State Theory. **Journal of Chemical Physics**. v. 87, p. 2657-2664, 1983.

73 SALA, O. **Fundamentos da Espectroscopia Raman e no infravermelho**. 2. ed. São Paulo – SP: Editora UNESP, p. 23-46, 2008.

75 SOCRATES, G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies Tables and Charts. 3. ed. Chichester – England. John Wiley & Sons, LTD.

APÊNDICE A - Calibração micropipetas e pipeta volumétrica 50 mL

Neste trabalho foram utilizadas para preparação dos padrões, diluições de amostras bem como seu manuseio, micropipetas Eppendorf® com escalas de 10 a 100 µL e menor divisão da escala de 0,1 µL (amarela), 100 a 1000 µL com menor divisão de 1 µL (azul) e 1000 a 5000 µL com menor divisão de 5 µL (roxa) e, uma pipeta volumétrica de vidro Pyrex® com volume de 50 mL. A calibração foi executada utilizando-se água ultrapura recém coletada (em frasco de plástico) como substância padrão de calibração, pois esta possui a relação entre sua densidade e temperatura muito bem conhecida, como demonstrada pela equação empírica abaixo (Equação 1). As medidas foram realizadas medindo-se a massa da água coletada pelas pipetas, com diferentes volumes nominais. Antes de cada medida verificou-se a temperatura da água com auxílio de um termômetro de mercúrio, graduado com menor divisão de 0,5 °C. A micropipeta roxa (1000 a 5000 µL) não teve sua calibração averiguada, pois esta encontrava-se dentro do prazo de calibração padrão de fábrica.

$$\rho \text{ (Kg m}^{-3}\text{)} = (999,83952 + 16,94517 \times T - 7,9870401 \times 10^{-3} \times T^2 - 46,17046 \times 10^{-6} \times T^3 + 105,5630 \times 10^{-9} \times T^4 - 280,5425 \times 10^{-12} \times T^5) / (1 + 16,87985 \times 10^{-3} \times T) \text{ Equação 1}^1$$

1 Kell, G. S. Density, Thermal Expansivity, and Compressibility of Liquid Water from 0° to 150°C: Correlations and Tables for Atmospheric Pressure and Saturation Reviewed and Expressed on 1968 Temperature Scale. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 20, p. 97-105, 1975.

A Tabela 1 apresenta os resultados para as medidas realizadas para a micropipeta amarela (10 a 100 µL). Foram feitas ao todo dez medidas. Os volumes nominais escolhidos foram os mais comumente empregados nas experiências.

Tabela 1. Valores obtidos para a aferição da calibração da micropipeta amarela (10 a 100 µL). Ao todo foram realizadas dez medidas, sendo a temperatura da água verificada a cada medida. Os volumes nominais para m1, m2, m3 e m4 são respectivamente: 20, 30, 50 e 80 µL. V1, V2, V3 e V4 são os volumes convertidos a partir da densidade, provindos das massas m1, m2, m3 e m4 respectivamente.

Medida	T (°C)	ρ (Kg/m ³)	ρ (g/cm ³)	m1 (g)	m2 (g)	m3 (g)	m4 (g)	V1 (cm ³)	V2 (cm ³)	V3 (cm ³)	V4 (cm ³)
1	22,9	997,6	0,9976	0,0198	0,0297	0,0496	0,0793	0,0198	0,0298	0,0497	0,0795
2	23,0	997,5	0,9975	0,0199	0,0297	0,0495	0,0794	0,0199	0,0298	0,0496	0,0796
3	23,0	997,5	0,9975	0,0199	0,0298	0,0495	0,0795	0,0199	0,0299	0,0496	0,0797
4	23,0	997,5	0,9975	0,0199	0,0297	0,0493	0,0794	0,0199	0,0298	0,0494	0,0796
5	23,0	997,5	0,9975	0,0200	0,0298	0,0497	0,0796	0,0200	0,0299	0,0498	0,0798

6	23,0	997,5	0,9975	0,0201	0,0297	0,0497	0,0795	0,0201	0,0298	0,0498	0,0797
7	23,0	997,5	0,9975	0,0197	0,0300	0,0498	0,0795	0,0197	0,0301	0,0499	0,0797
8	23,0	997,5	0,9975	0,0199	0,0297	0,0497	0,0795	0,0199	0,0298	0,0498	0,0797
9	23,0	997,5	0,9975	0,0200	0,0301	0,0495	0,0794	0,0200	0,0302	0,0496	0,0796
10	23,0	997,5	0,9975	0,0198	0,0295	0,0502	0,0796	0,0198	0,0296	0,0503	0,0798

A Tabela 2 apresenta os resultados médios para cada um dos volumes medidos.

Tabela 2. Valores médios para os quatro volumes medidos, sendo a média e desvio padrão das dez medidas realizadas. Int confiança é o intervalo de confiança para 95% de confiança.

Medida	V1 (cm ³)	V2 (cm ³)	V3 (cm ³)	V4 (cm ³)
Média	0,0199	0,0298	0,0498	0,0797
Desvio padrão	0,0001	0,0002	0,0002	0,0001
Int confiança	0,0001	0,0001	0,0002	0,0001

Observando-se os resultados obtidos, pode-se concluir que a pipeta amarela está devidamente calibrada, com os volumes nominais condizentes com os resultados experimentais. Assim, para fins práticos, utilizou-se o volume nominal desta micropipeta amarela como verdadeiro, mais ou menos o intervalo de confiança. Exemplo: para V1, $v = 20,0 \pm 0,1 \mu\text{L}$.

A Tabela 3 apresenta os resultados para a micropipeta azul (100 a 1000 μL). Devido ao tamanho desta tabela, esta foi dividida em parte a e b, sendo a parte (a) referente à temperatura, densidade e massa, e a parte (b) aos volumes calculados. A nomenclatura foi a mesma da Tabela 1, sendo Vn referente ao volume calculado da massa medida **mn**. Ao todo foram realizadas sete medidas. Foram escolhidos vários volumes nominais e no final foi traçada uma curva que relaciona os volumes nominais com os reais. Desta forma, por meio de uma regressão linear, pode-se obter o volume real para qualquer valor de volume nominal.

A Tabela 4 apresenta os valores médios das medidas.

Tabela 3a. Valores obtidos para a aferição da calibração da micropipeta azul (100 a 1000 μL). Ao todo foram realizadas sete medidas, sendo a temperatura da água verificada

Medida	T ($^{\circ}\text{C}$)	ρ (Kg/m ³)	ρ (g/cm ³)	m1 (g) - 100	m2 (g) - 150	m3 (g) - 200	m4 (g) - 250	m5 (g) - 300	m6 (g) - 350	m7 (g) - 400	m8 (g) - 500	m9 (g) - 600	m10 (g) - 700	m11 (g) - 750	m12 (g) - 1000
1	22,3	997,7	0,9977	0,0957	0,1440	0,1964	0,2449	0,2888	0,3373	0,3839	0,4824	0,5731	0,6735	0,7173	0,9617
2	22,4	997,7	0,9977	0,1000	0,1469	0,1950	0,2444	0,2903	0,3401	0,3856	0,4823	0,5768	0,6717	0,7176	0,9576
3	22,5	997,7	0,9977	0,0990	0,1480	0,1951	0,2450	0,2902	0,3372	0,3855	0,4823	0,5819	0,6796	0,7281	0,9611
4	22,5	997,7	0,9977	0,1011	0,1465	0,1953	0,2447	0,2900	0,3382	0,3862	0,4775	0,5746	0,6721	0,7206	0,9574
5	22,5	997,7	0,9977	0,0994	0,1464	0,1941	0,2441	0,2903	0,3370	0,3851	0,4801	0,5772	0,6712	0,7145	0,9521
6	22,7	997,6	0,9976	0,0991	0,1467	0,1940	0,2422	0,2892	0,3374	0,3840	0,4800	0,5763	0,6723	0,7205	0,9593
7	23	997,5	0,9975	0,0990	0,1471	0,1935	0,2421	0,2905	0,3385	0,3848	0,4751	0,5757	0,6679	0,7178	0,9582

a cada medida. Os números que aparecem sob cada "m" representam o volume nominal em μL .

Tabela 3b. Volumes calculados a partir das massas medidas e da densidade em função da temperatura. Os volumes V_n correspondem as respectivas massas **mn**.

Medida	V1 (cm ³)	V2 (cm ³)	V3 (cm ³)	V4 (cm ³)	V5 (cm ³)	V6 (cm ³)	V7 (cm ³)	V8 (cm ³)	V9 (cm ³)	V10 (cm ³)	V11 (cm ³)	V12 (cm ³)
1	0,0959	0,1443	0,1969	0,2455	0,2895	0,3381	0,3848	0,4835	0,5744	0,6751	0,7190	0,9640
2	0,1002	0,1472	0,1955	0,2450	0,2910	0,3409	0,3865	0,4834	0,5781	0,6733	0,7193	0,9599
3	0,0992	0,1483	0,1956	0,2456	0,2909	0,3380	0,3864	0,4834	0,5833	0,6812	0,7298	0,9634
4	0,1013	0,1468	0,1958	0,2453	0,2907	0,3390	0,3871	0,4786	0,5760	0,6737	0,7223	0,9596
5	0,0996	0,1467	0,1946	0,2447	0,2910	0,3378	0,3860	0,4812	0,5786	0,6728	0,7162	0,9543
6	0,0993	0,1471	0,1945	0,2428	0,2899	0,3382	0,3849	0,4812	0,5777	0,6739	0,7222	0,9617
7	0,0992	0,1475	0,1940	0,2427	0,2912	0,3393	0,3857	0,4763	0,5771	0,6695	0,7196	0,9606

Tabela 4. Valores médios e os respectivos desvios padrões (Desv Pad) dos doze volumes medidos. Foram feitas sete medidas para cada volume. "Int conf" é o intervalo de confiança para 95% de confiança.

Medida	V1 (cm ³)	V2 (cm ³)	V3 (cm ³)	V4 (cm ³)	V5 (cm ³)	V6 (cm ³)	V7 (cm ³)	V8 (cm ³)	V9 (cm ³)	V10 (cm ³)	V11 (cm ³)	V12 (cm ³)
Média	0,099	0,147	0,195	0,244	0,291	0,339	0,386	0,481	0,578	0,674	0,721	0,960
Desv Pad	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003	0,003	0,004	0,004	0,003
Int Conf	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002	0,003	0,003	0,002

Os resultados indicam que há uma discrepância entre os valores nominais e os valores reais. Para verificar se o desvio era linear, levantou-se uma curva entre o volume real em função do volume nominal. A Figura 1 apresenta este gráfico.

Figura 1. Volume real medido em função do volume nominal para a micropipeta azul (100 a 1000 μL). A reta em preto é a regressão linear dos pontos, juntamente com sua equação e seu coeficiente de determinação R^2 .

Fonte. Próprio autor.

A regressão linear indica que há uma relação linear entre o volume nominal e o volume real, em outras palavras, o erro entre o volume nominal e o real é linear, sendo a relação entre ambos fornecida pela equação da reta. Desta forma pode-se encontrar qualquer volume real, dentro do intervalo das medidas, a partir do valor de volume nominal, para esta micropipeta. Assim, para este trabalho, utilizou-se o valor médio obtido através das medidas, quando disponível. Caso não o fosse, usava-se o valor real corrigido a partir do valor nominal. Tal correção era realizada pela equação da reta. Exemplo: para V8 o volume nominal é igual a 500 μL e para o cálculo se utilizou $v = 481 \pm 2 \mu\text{L}$.

A Tabela 5 apresenta os resultados medidos para a pipeta volumétrica Pyrex[®] de vidro de 50 mL. Foram realizadas ao todo dez medidas, sendo a temperatura da água verificada a cada medida.

Tabela 5. Valores obtidos para a aferição da calibração da pipeta volumétrica Pyrex® de vidro de 50 mL. Ao todo foram realizadas dez medidas, sendo a temperatura da água verificada a cada medida.

Medida	T (°C)	ρ (Kg/m ³)	ρ (g/cm ³)	m (g)	V (cm ³)
1	22,00	997,771	0,99777	49,9498	50,0614
2	22,20	997,725	0,99772	49,9424	50,0563
3	22,50	997,656	0,99766	49,9310	50,0483
4	22,50	997,656	0,99766	49,9342	50,0515
5	22,50	997,656	0,99766	49,9530	50,0704
6	22,50	997,656	0,99766	49,9708	50,0882
7	22,50	997,656	0,99766	49,9383	50,0556
8	22,50	997,656	0,99766	49,9662	50,0836
9	22,50	997,656	0,99766	49,9702	50,0876
10	22,50	997,656	0,99766	49,9581	50,0755

A média e o desvio padrão para as dez medidas foram iguais a 50,07 e 0,02 respectivamente. O intervalo de confiança para 95% foi de 0,01. Como o volume real é muito próximo do valor nominal (50,00 ml)*, este foi usado nos cálculos.

* Pipetas volumétricas de vidro de 50 ml têm sua incerteza na segunda casa após a vírgula.

APÊNDICE B - Tratamentos dos Espectros de FTIR para obtenção das áreas das bandas de interesse

Nesta sessão serão discutidos e explicados todos os processos utilizados para o tratamento dos espectros de FTIR, bem como as correções aplicadas para as medidas das áreas das bandas de absorção, a fim de que estas possuam valores física e quimicamente coerentes e com relevância para o trabalho.

Utilizou-se as ferramentas do Microcal Origin[®] para o tratamento dos espectros. Os espectros originais, do equipamento de FTIR, foram exportados no formato de texto (.txt) e importados no Microcal Origin[®] (número serial institucional: GF3S5-3078-7903112).

1. Correção do *Offset* e delimitação da "área total"

O método de integração para curvas utilizado pelo Microcal Origin[®] considera como limite superior de integração a linha da curva do gráfico e como limite inferior uma linha reta situada em "zero" no eixo das ordenadas. Isto vale para a região positiva do gráfico, em relação ao eixo das ordenadas.

Para a região negativa, em relação ao eixo das ordenadas, o limite superior de integração é uma linha reta situada em "zero" no eixo das ordenadas e o limite inferior, a linha da curva do gráfico. O valor calculado para a região negativa do gráfico é subtraído do valor calculado para a região positiva.

A Figura 1 apresenta um gráfico qualquer para exemplificar o que foi explicado acima. Neste gráfico a região positiva do gráfico em relação às ordenadas, é colorido de azul, e a região negativa de vermelho. Estão destacados no gráfico os limites superiores e inferiores para cada região. Desta forma, a área total da integração deste gráfico será dada pela seguinte equação: $A_{total} = A_{azul} - A_{vermelha}$.

Figura 1. Exemplo de um gráfico hipotético para o entendimento dos limites superiores e inferiores de integração utilizados pelo programa Microcal Origin®. A região positiva do gráfico, em relação ao eixo das ordenadas, está colorida de azul. A região negativa está colorida de vermelho. Estão destacados os limites superiores e inferiores de integração.

Fonte: Próprio autor.

Com isso conclui-se que, caso o gráfico esteja deslocado verticalmente (*Offset*), o valor calculado para a área será diferente do valor real. Este valor pode ser menor que o valor real, caso ocorra um *Offset* para baixo, ou seja, um deslocamento vertical para a região negativa do eixo das ordenadas. Pelo contrário, pode ter um valor maior, caso se trate de um *Offset* para cima, ou seja, um deslocamento vertical para a região positiva das ordenadas. Assim, é necessário o emprego de um método eficaz e reproduzível para a correção do *Offset*, pois este ocorre naturalmente devido aos erros aleatórios durante as aquisições dos interferogramas e sua conversão para os respectivos espectros.

A Figura 2 apresenta um conjunto de espectros de FTIR-ATR de uma curva cinética. São espectros sem tratamento prévio, apenas colocados juntos para se visualizar a presença do *Offset*. Todos os espectros foram obtidos utilizando-se o mesmo porta-amostras, com 300 μL de amostra por medida, um mesmo branco e com fluxo constante e igual de nitrogênio no interior do equipamento, para evitar modificações na atmosfera interna com relação à umidade e à concentração de CO_2 . Os números na legenda fazem referência ao número da amostra coletada. Estas foram coletadas com intervalos de meia hora entre si. A amostra zero corresponde àquela colhida antes de se iniciar a reação.

Figura 2. Espectros de FTIR-ATR de uma amostragem da cinética química da reação de ciclo adição de CO_2 a epóxico, com formação de ciclo carbonato. Os números na legenda fazem referência ao número da amostra medida. Cada amostra foi coletada meia hora após a anterior. A amostra zero foi aquela coletada antes de se iniciar a reação. Não foi realizada qualquer correção nos espectros. Estes apenas foram importados e superpostos. **a)** Espectros na região total de leitura do equipamento, de 650 a 4000 cm^{-1} . **b)** Ampliação dos mesmos espectros na região entre 1700 a 2400 cm^{-1} , destacando-se sua região linear (~ 1900 a 2700 cm^{-1}) e a banda referente ao estiramento $\text{C}=\text{O}$ do ciclo carbonato, em 1800 cm^{-1} . Em destaque o *Offset* entre os espectros.

(a)

(b)

Fonte. Próprio autor.

É importante salientar que não é realizada correção na linha base dos espectros, pois isto poderia alterar de modo aleatório sua forma, gerando erros nas suas áreas e tornando as medidas quantitativas baseadas no espectro não reproduzíveis. Porém, como pode ser apreciado na Figura 2, os espectros sem qualquer tratamento prévio apresentam boa linha base e boa reprodutibilidade entre eles. Esta é uma das vantagens de se trabalhar com a técnica FTIR-ATR para obtenção de espectros de soluções, o que garante uma maior reprodutibilidade.

Observando-se a Figura 2, principalmente a ampliação em 2b, é possível ver deslocamentos verticais, ou *Offset*, entre os espectros. Estes *Offset*, alteram a área calculada.

A correção do *Offset* é realizada utilizando-se a ferramenta *Subtract Straight Line* do Origin[®]. Esta ferramenta traça uma linha horizontal imaginária em um ponto do gráfico determinado pelo usuário, ou seja, uma linha paralela ao eixo das abscissas com uma altura vertical em relação ao eixo das ordenadas, determinada pelo usuário. Esta ferramenta irá deslocar verticalmente todos os pontos do gráfico, para cima ou para baixo, de modo que a posição final da reta seja igual à zero no eixo das ordenadas. Em outras palavras, a ferramenta realiza um *Offset* segundo o comando do usuário, sendo esse *Offset* guiado por esta reta imaginária traçada.

Para se padronizar a correção do *Offset*, escolheu-se sempre colocar o ponto-a reta a ser traçada pelo programa em 2000 cm^{-1} . Ou seja, a linha imaginária da ferramenta *Subtract Straight Line*, irá sempre estar sobre o ponto em 2000 cm^{-1} de cada espectro. Para se traçar a reta imaginária com mais precisão sobre o ponto escolhido, primeiro se amplia a região linear do espectro, de forma a evidenciar bem o ponto em 2000 cm^{-1} . A região linear do espectro, situada aproximadamente entre 1900 a 2700 cm^{-1} , é aquela na qual não ocorre nenhuma espécie absorvedora, ou seja, há ausência de bandas, com exceção de bandas desprezíveis referentes ao CO_2 do ar ou de alguma outra impureza, como contaminação de sinal. Assim, aí se espera teoricamente uma linha paralela ao eixo das abscissas. Este ponto foi escolhido arbitrariamente, porém com alguns motivos direcionadores, como o fato de pertencer à região linear do espectro e ser de fácil localização.

A Figura 3 apresenta os mesmos espectros da Figura 2, porém após a correção do *Offset* pela ferramenta *Subtract Straight Line*, como descrito no parágrafo acima.

Figura 3. Os mesmos espectros de FTIR-ATR apresentados na Figura 1, porém com a correção do *Offset* realizada. **a)** Espectros na região total de leitura do equipamento de 650 a 4000 cm^{-1} . **b)** Ampliação dos mesmos espectros na região entre 1700 a 2400 cm^{-1} , destacando-se a região linear do espectro (~ 1900 a 2700 cm^{-1}) e a banda referente ao estiramento C=O do ciclocarbonato em 1800 cm^{-1} .

Fonte. Próprio autor.

Observando-se a Figura 3, principalmente a 3b, nota-se que o *Offset* apresentado na Figura 2 foi praticamente eliminado. Assim diminui-se uma fonte de erro para o cálculo da área pela integração da curva, o que torna o experimento mais reprodutível.

Outra forma de tornar o experimento mais reprodutível e confiável consiste em se limitar horizontalmente a região de integração, ou seja, colocando-se os limites de integração horizontais em locais apropriados. Analisando-se a Figura 3a, que apresenta os espectros completos, nota-se que, nas extremidades horizontais dos espectros, estes se tornam ruidosos e com suas linhas divergentes. Aí ocorre muito ruído, o que compromete as informações nestas regiões. Além disto, acima de 3400 cm^{-1} ,

aparentemente, não há informações relevantes para o experimento. Assim, escolheu-se chamar de "área total" do espectro à região entre 935 a 3154 cm^{-1} , por ser a mais reprodutível dos espectros. Esta região está delimitada entre as duas barras pretas na Figura 3a.

2. Relação entre a força do oscilador do Propileno Carbonato (CCPC) e ciclocarbonato EpPP (CCEpPP)

Neste trabalho utilizou-se o Propileno Carbonato (99% Sigma-Aldrich[®], frasco com septo) como padrão de ciclocarbonato para o levantamento da curva analítica da área da banda característica do ciclocarbonato em função da concentração deste.

A posição da banda característica referente ao estiramento C=O do CCPC aparece aproximadamente na mesma região da banda do CCEpPP, porém a sua área é ligeiramente menor, quando se compara uma mesma concentração de soluções de CCPC e CCEpPP. A área de uma banda é proporcional à sua absorbância.

A absorbância de uma solução é expressa pela lei de Lambert-Beer, como apresentado na Equação 1.

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad \text{Equação 1}$$

Sendo: A = absorbância ; ε = absortividade molar ; l = caminho óptico ; c = concentração.

Como afirmado anteriormente, a área da banda é proporcional à absorbância da amostra. Como se trabalhou com a mesma técnica (FTIR-ATR), com o mesmo porta amostras e mesmo volume de amostra, tanto para a leitura de uma solução de CCPC quanto de CCEpPP (ambas com matrizes semelhantes), supõem-se que o caminho óptico seja o mesmo para ambas as soluções. Trabalhou-se com a mesma concentração molar para ambas as soluções. Desta forma pode-se concluir que a diferença nas absorbâncias das soluções se deve às diferentes absortividades molares das espécies em questão . Como a área referente ao CCPC é menor, este deve possuir um ε menor.

Na técnica de FTIR, o ε é proporcional à força do oscilador do grupo funcional envolvido na transição vibracional. Esta força do oscilador é proporcional à curvatura do poço de energia potencial de uma ligação química ou do conjunto de átomos do grupo funcional supracitado.⁷³

Para se avaliar essa diferença entre as forças de osciladores, estas foram calculadas tanto para o CCPC quanto para o CCEpPP. O cálculo foi realizado pelo

programa Gaussian 09[®], utilizando o método *Ab Initio* DFT, com o funcional híbrido B3LYP e base 6-311++(d,p). Considerou-se o efeito do solvente dimetilacetamida (DMAc) pelo método da polarização contínua IEFPCM.

O resultado do cálculo é apresentado a seguir. A força do oscilador é dada em unidades arbitrárias (U.A.).

Força do oscilador para o CCEpPP: 1220,4359 U.A.

Força do oscilador para o CCPC: 1180,1236 U.A.

Razão entre as forças dos osciladores CCEpPP/CCPC: $1220,4359/1180,1236 = 1,0342$

Desta forma pôde-se verificar que o CCEpPP apresenta uma força de oscilador maior, o que resulta, para a mesma concentração e mesmo caminho óptico, em uma área de banda maior. A diferença é pequena, mas existe. O valor da razão entre as forças de oscilador pode ser confirmado experimentalmente fazendo-se a razão das áreas das bandas CC em 1800 cm^{-1} . Para isso é necessário que se trabalhe com soluções de CCPC e CCEpPP em matrizes semelhantes e mesmas concentrações. A seguir são apresentados os resultados das áreas das bandas CC para três experimentos. Em cada experimento é indicada a concentração das soluções, bem como a área da banda CC para cada solução.

Experimento 1:

Concentração CCEpPP em DMAc: $0,2960\text{ mol L}^{-1}$

Concentração CCPC em DMAc: $0,2958\text{ mol L}^{-1}$

Área CC do CCEpPP média de 3 medidas: 8,97

Área CC do CCPC média de 3 medidas: 8,68

Razão: $8,97/8,68 = 1,0334$

Experimento 2:

Concentração CCEpPP em DMAc: $0,2960\text{ mol L}^{-1}$

Concentração CCPC em DMAc: $0,2958\text{ mol L}^{-1}$

Área CC do CCEpPP média de 3 medidas: 8,8

Área CC do CCPC média de 3 medidas: 8,5

Razão: $8,8/8,5 = 1,0353$

Experimento 3:

Concentração CCEpPP em DMAc: 0,2981 mol L⁻¹

Concentração CCPC em DMAc: 0,2980 mol L⁻¹

Área CC do CCEpPP média de 5 medidas: 8,90

Área CC do CCPC média de 10 medidas: 8,58

Razão: 8,90/8,58 = 1,0372

Uma observação a ser feita é que, entre os experimentos realizados, a área da banda CC variou, mesmo que as concentrações não tenham variado tanto. Essa variação é devido à variação na área total entre um experimento e outro, por possuírem brancos diferentes. A relação entre a área total e a área CC será discutida na próxima seção. Por enquanto basta saber que, para um mesmo experimento, foi utilizado um mesmo branco tanto para a leitura da solução de CCEpPP quanto para CCPC, o que elimina o problema da variação da área total.

A média das três razões experimentais é igual a 1,0353. Este valor está em acordo com o valor encontrado teoricamente, 1,0342.

Toda essa discussão é importante, pois, a curva padrão é levantada com soluções de CCPC, mas as cinéticas são realizadas com o acompanhamento da formação de CCEpPP. Desta forma, a leitura das áreas das bandas CC em função da concentração será superestimada, pois para uma mesma concentração o CCPC terá uma área CC menor que o CCEpPP. Assim é necessário corrigir as áreas das bandas CC na curva padrão, para que esta possa ser utilizada para a leitura das soluções de CCEpPP.

Como se trata de uma característica intrínseca das moléculas, pode-se utilizar a razão entre as áreas ou a razão entre as forças dos osciladores, como fator de correção para as áreas. Escolheu-se o valor de 1,035 como fator de correção, por ser a média aproximada dos valores encontrados experimentalmente. Desta forma, basta multiplicar cada área da curva padrão pelo fator de correção, para que se tenha uma curva padrão de CCPC compatível para leituras de soluções de CCEpPP. A Equação 2 apresenta a operação que deve ser realizada.

$$A_{CCEpPP} = A_{CCPC} \times 1,035 \quad \text{Equação 2}$$

Sendo: A_{CCEpPP} = área da banda do ciclocarbonato de uma solução de CCEpPP em uma determinada concentração ; A_{CCPC} = área da banda do ciclocarbonato de uma solução de CCPC em uma determinada concentração.

3. Relação entre a "área total" e a área da banda CC

Uma observação a ser feita é que, entre os experimentos realizados, a área da banda CC variou, mesmo que as concentrações não tenham variado tanto. Essa variação é devido à variação na área total entre um experimento e outro, por possuírem brancos diferentes. A relação entre a área total e a área CC será discutida na próxima seção. Por enquanto basta saber que, para um mesmo experimento, foi utilizado um mesmo branco tanto para a leitura da solução de CCEpPP quanto para CCPC, o que elimina o problema da variação da área total.

A média das três razões experimentais é igual a 1,0353. Este valor está em acordo com o valor encontrado teoricamente, 1,0342.

Toda essa discussão é importante, pois, a curva padrão é levantada com soluções de CCPC, mas as cinéticas são realizadas com o acompanhamento da formação de CCEpPP. Desta forma, a leitura das áreas das bandas CC em função da concentração será superestimada, pois para uma mesma concentração o CCPC terá uma área CC menor que o CCEpPP. Assim é necessário corrigir as áreas das bandas CC na curva padrão, para que esta possa ser utilizada para a leitura das soluções de CCEpPP.

Como se trata de uma característica intrínseca das moléculas, pode-se utilizar a razão entre as áreas ou a razão entre as forças dos osciladores, como fator de correção para as áreas. Escolheu-se o valor de 1,035 como fator de correção, por ser a média aproximada dos valores encontrados experimentalmente. Desta forma, basta multiplicar cada área da curva padrão pelo fator de correção, para que se tenha uma curva padrão de CCPC compatível para leituras de soluções de CCEpPP. A Equação 2 apresenta a operação que deve ser realizada.

$$A_{CCEpPP} = A_{CCPC} \times 1,035 \quad \text{Equação 2}$$

Sendo: A_{CCEpPP} = área da banda do ciclocarbonato de uma solução de CCEpPP em uma determinada concentração ; A_{CCPC} = área da banda do ciclocarbonato de uma solução de CCPC em uma determinada concentração.

3. Relação entre a "área total" e a área da banda CC.

Entende-se por "área total", que será escrita sem aspas daqui para frente, como a área delimitada entre 935 a 3154 cm^{-1} , como apresentada na Figura 3a. A área da banda CC, ou somente área CC, é a área da banda referente ao estiramento C=O do ciclo carbonato, que aparece em aproximadamente 1800 cm^{-1} .

Como apresentado na seção Materiais e Métodos: 3.7. Espectroscopia de Absorção Vibracional na região do Infravermelho por Transformada de Fourier por Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR), antes das medidas realizadas no equipamento da Shimadzu[®] de FTIR, é necessário realizar um branco com dimetilacetamida (DMAc). Este branco é com 30 µL de DMAc, espalhado fracionado em 7 a 8 gotas, ao longo da superfície do cristal de seleneto de zinco (ZnSe) do porta amostras. Utiliza-se este branco, ou invés do cristal de ZnSe puro, para evitar a saturação dos sinais referente ao DMAc, por ser o solvente da solução. Não se pode utilizar uma quantidade grande de DMAc para o branco, como por exemplo 100 µL, pois isto já seria suficiente para intensificar muito os sinais do solvente, o que causaria distorções indesejáveis no espectro, por haverem bandas importantes próximas ou sobrepostas com as do solvente. Assim padronizou-se o método dos 30 µL distribuídos em 7 a 8 gotas. Porém, mesmo com estes cuidados, a área total varia entre experimentos diferentes com brancos diferentes. Mesmo dentro de uma mesma sequência de experimentos, realizados com um mesmo branco, variações na área total podem acontecer. Mas, como são variações menores, serão englobadas juntamente com a variação devido aos diferentes brancos. Fala-se em "diferentes brancos" quando se realiza um novo branco, seguindo os procedimentos descritos acima. O método pelo qual o branco é preparado não muda.

A variação da área total pela variação dos brancos é um problema, pois isto influencia a área da banda CC, sendo necessária uma correção, para que um experimento possa ser comparado com outro realizado em dias diferentes. Ou seja, com leituras em dias diferentes, realizadas com brancos diferentes.

Para demonstrar como a área total influencia na área CC, realizou-se a leitura de FTIR-ATR com soluções padrões em DMAc de CCEpPP e CCPC, simulando-se a matriz do meio reacional. São soluções com concentrações conhecidas. Variou-se somente a área total, mudando-se o branco. As soluções de CCEpPP e CCPC possuem as respectivas concentrações iguais a 0,2960 e 0,2958 mol L⁻¹. Foram realizadas triplicatas para cada solução com duas áreas totais diferentes. A Tabela1 apresenta a média destas medidas.

Tabela 1. Média das triplicatas realizadas para as soluções de CCEpPP e CCPC em DMAc. As soluções são as mesmas durante todas as medidas, somente variou-se a área total, modificando um pouco a forma de se realizar o branco.

Solução:	CCEpPP		CCPC	
Área total	362	256	357	242
Área CC	8,97	8,82	8,68	8,51

As células coloridas com a mesma cor tiveram suas medidas realizadas com um mesmo branco. Isto indica que a solução de CCPC possui sempre uma área total um pouco menor que a solução de CCEpPP, mas pode ser desconsiderado. Isto evidencia o efeito da força do oscilador nas áreas CC, como discutido na seção acima.

Toda a discussão a seguir, sobre a relação entre a área total e a área CC, será feita somente para o CCEpPP, pois o CCPC comporta-se de forma semelhante. O maior interesse está sobre o CCEpPP, pois, a cinética é acompanhada pela formação deste.

Comparando-se a célula cinza com a amarela, observa-se uma grande variação na área total, de mais de 100 unidades de área, e uma variação na área CC. Tivemos uma variação percentual de 29,3% para a área total e de apenas 1,67% para a área CC. Ou seja, a área total é muito mais sensível às mudanças no branco do que a área CC. Mas mesmo essa pequena variação na área CC é importante para determinar sua concentração utilizando-se uma regressão linear de uma curva analítica.

Para se demonstrar que mesmo uma pequena variação da área total deve ser levada em consideração, é mostrado a seguir o cálculo da determinação da concentração a partir das duas curvas padrões, as CP19a e CP19b. Estas curvas já tiveram suas áreas CC corrigidas pelo fator das forças de oscilador, por terem sido levantadas utilizando-se o CCPC.

Tanto a CP19a quanto a CP19b foram feitas com um mesmo conjunto de amostras padrões, mas suas medidas foram realizadas com brancos diferentes, o que resultou em áreas totais diferentes, a saber: CP19a com uma área total igual a 339 unidades de área e a CP19b com área total igual a 250 unidades de área. Isto influenciou na área CC e consequentemente na regressão linear de cada curva padrão. A seguir são apresentadas as equações das retas para ambas as curvas analíticas.

$$\text{CP19a: } y = 27,195x + 0,6914 \quad R^2 = 0,998 \quad \text{Área total} = 339$$

$$\text{CP19b: } y = 27,359x + 0,4917 \quad R^2 = 0,998 \quad \text{Área total} = 250$$

A Tabela 2 apresenta as concentrações utilizando-se ambas as regressões para as duas médias da Tabela 1 do CCEpPP.

Tabela 2. Concentrações obtidas utilizando-se as equações das retas das regressões, para a solução de CCEpPP.

	CP19a		CP19b	
Área total CCEpPP	362	256	362	256
Conc (mol L ⁻¹)	0,3042	0,2988	0,3097	0,3043

Lembrando que a concentração real da solução é igual a 0,2960 mol L⁻¹. Os resultados na Tabela 2 evidenciam valores diferentes para ambas as curvas e para ambas as áreas totais.

Há, portanto, a necessidade de se corrigir a área CC pela área total. Porém uma normalização direta não é possível, pelo fato da área total variar muito mais que a área CC. Buscou-se então realizar uma correlação linear entre a área total e área CC, proporcionalmente às suas variações. Para isto, por relações lineares, atribui-se valores que as áreas CC deveriam possuir, caso a área total fosse igual às áreas totais das curvas padrões. Essas relações lineares podem ser imaginadas organizando-se os números em escalas, como apresentado a seguir:

Área Total	Área CC
362	8,97
339	X
256	8,82
250	Y

São apresentados na Tabela 3, os valores encontrados para X e Y.

Tabela 3. Valores que as áreas CC deveriam possuir aproximadamente nas respectivas áreas totais para a solução de CCEpPP em DMAc, nesta matriz, com concentração igual a 0,2960 mol L⁻¹.

Área T	Área CC
362	8,965
339	8,937
256	8,816
250	8,812

Com estes valores podemos relacionar a razão entre as áreas, de forma a encontrar uma relação entre a área total e a área CC. Convencionamos sempre colocar a área maior, seja esta a área total ou a área CC, no denominador. Assim, são apresentadas na

Tabela 4 todas as combinações possíveis de divisões, mantendo-se o padrão de colocar a área maior sempre no denominador. É importante salientar que os pares são sempre mantidos, por exemplo, caso a razão das áreas totais sejam a linha 2 dividida pela linha 1, na Tabela 3, o seu respectivo par para área CC, será a linha 2 dividida pela linha 1. Por exemplo, a primeira linha de valores na Tabela 4: $A_t/A_T = 362/339 = 0,9362$ e $A_{cc}/A_{CC} = 8,965/8,937 = 0,9969$.

Tabela 4. Razões obtidas a partir da Tabela 3. Sendo: A_t = área total menor ; A_T = área total maior ; A_{cc} = área CC menor ; A_{CC} = área CC maior.

A_t/A_T	A_{cc}/A_{CC}
0,9362	0,9969
0,7060	0,9834
0,6893	0,9829
0,7540	0,9865
0,7362	0,9859
0,9764	0,9994

A partir destes pares, levantou-se um gráfico e fez-se a regressão linear, para se verificar se as razões eram linearmente proporcionais. A Figura 4 apresenta este gráfico, com sua respectiva regressão linear, a equação da reta e o coeficiente de determinação.

Figura 4. Gráfico apresentando as razões da Tabela 4, juntamente com a regressão linear dos valores, a equação da reta e o coeficiente de determinação.

Fonte. Próprio autor.

As razões apresentam um comportamento diretamente proporcional, como apresentado pelo coeficiente de determinação. Em função deste resultado, sempre foi utilizada a equação da reta para a correção da área CC de qualquer medida, para a área total das curvas padrões CP19a e CP19b. Para tornar mais claro como isso foi feito, segue um exemplo no qual se utilizou os resultados para a solução CCEpPP, com a área total de 362 unidades de área (u.a.).

A solução CCEpPP possui área total igual a 362 u.a. e área CC igual a 8,965 u.a. Para se descobrir quanto seria a sua área CC nas áreas totais das curvas padrões CP19a e CP19b, deve utilizar a equação da reta da Figura 4. A partir do momento em que se tem a área CC corrigida, pode-se determinar sua concentração utilizando-se as respectivas equações das regressões das curvas padrões.

Primeiro para a CP19a. Esta possui área total igual a 339 u.a. Fazendo-se as razões das áreas totais teremos: $A_t/A_T = 339/362 = 0,936464$. Jogando-se este valor na equação da reta da Figura 4 temos:

$$y = 0,0577x + 0,943 = 0,0577 \times 0,936464 + 0,943 = 0,9970$$

Este valor é referente a razão A_{cc}/A_{CC} . A área CC maior é a própria área do CCEpPP, e queremos calcular o quanto ficará a área CC na área total menor que é do CP19a. Logo: $\frac{A_{cc}}{8,965} = 0,9970 \rightarrow A_{cc} = 8,9387$

Colocando-se este valor na equação da regressão da CP19a temos:

$$CP19a \rightarrow y = 27,195x + 0,6914 \rightarrow 8,9387 = 27,195x + 0,6914 \rightarrow x = 0,3033$$

O valor de x é a concentração encontrada para a solução CCEpPP. Lembrando que a concentração real é na verdade $0,2960 \text{ mol L}^{-1}$, verifica-se que este método não foi eficaz para se encontrar o valor real da concentração da solução. Contudo, este método permitiu padronizar-se um valor que pode ser corrigido por um parâmetro empírico de maneira sistemática. Esse valor empírico é a razão entre a solução obtida pela regressão e a concentração verdadeira: $0,3033/0,2960 = 1,024$.

Como se trata sempre de uma relação linear, pode-se inferir que todas as concentrações encontradas por este método, para a correção de área total igual a da CP19a, irá ter sua concentração 1,024 vezes maior que o esperado. Desta forma, basta sempre se dividir o resultado obtido, por este valor da razão.

Fazendo-se o mesmo raciocínio, porém desta vez para a CP19b, com área total igual a 250 u.a. e com sua própria equação de reta, provinda da regressão linear, chegamos em uma concentração para CCEpPP igual a $0,3041 \text{ mol L}^{-1}$. Isto nos leva a

uma razão igual a: $0,3041/0,2960 = 1,027$, a qual será o fator empírico de correção utilizado quando a concentração obtida for a partir da CP19b.

Para se testar esse método, fez-se as correções e encontrou-se as concentrações para outros experimentos realizados com soluções padrões de CCEpPP. Os resultados são apresentados na Tabela 5, juntamente com a descrição do experimento e qual curva padrão foi utilizada, CP19a ou CP19b.

Tabela 5. Teste para verificação do método utilizado para a quantificação de soluções de CCEpPP.

Experimento	Conc CCEpPP (mol L ⁻¹)	Área total	Área CC	Conc CP19a (mol L ⁻¹)	Conc CP19b (mol L ⁻¹)
1	0,2960	256	8,816	0,2959	0,2960
2	0,2981	351	8,903	0,2943	0,2942
3	0,2981	353	9,051	0,2995	0,2993

Se agruparmos os pares de valores de concentração real e concentração calculada é possível utilizar um teste estatístico para verificar se os valores podem ser considerados equivalentes. Utilizou-se o teste de Kolmogorov-Smirnov⁶¹ para determinação da normalidade das amostras (se as amostras seguem uma tendência de distribuição gaussiana).² Como estas não apresentaram uma distribuição normal, utilizou-se o teste de Mann-Whitney^{65,66}, para amostras não pareadas com um nível de significância de $P \leq 0,05$.³⁻⁴ Uma observação necessária é que, como o número de amostras é pequeno, menor que dez, pelo menos, não podemos afirmar categoricamente que estes valores não apresentam uma distribuição normal, mas que possuem uma tendência a não seguir uma distribuição de acordo com uma gaussiana.

Conc real:	0,2960	0,2960	0,2981	0,2981	0,2981	0,2981
Conc calculada:	0,2959	0,2960	0,2943	0,2942	0,2995	0,2993

Para 95% de confiança chegamos a um valor de $P_{\text{calc}} = 0,4600$. Como o P calculado (P_{calc}) é grande, maior que o P de significância (0,05), podemos afirmar que não há diferença significativas entre as duas populações. Em outras palavras, com 95% de confiança, as duas populações possuem valores equivalentes.

Como último teste, fez-se a comparação entre os valores de concentração encontrados por este método de correção das áreas obtidas por FTIR-ATR, com os

valores obtidos por HPLC-UV, de uma curva cinética. A comparação foi realizada com intuito de validar-se o método aqui apresentado.

A curva cinética é realizada com o acompanhamento da formação do CCEpPP ao longo do tempo reacional. Assim, espera-se um valor crescente para a concentração deste ao longo do tempo.

O HPLC foi realizado como descrito na sessão de Materiais e Métodos, bem como o FTIR-ATR.

Chamou-se este experimento de cinética de KC17EpPP e a seguir, na Tabela 6, são apresentados os valores de concentração CCEpPP obtidos por ambas as técnicas, ao longo do tempo de reação. Nesta tabela, os valores de FTIR-ATR são a média dos valores obtidos a partir de CP19a e CP19b.

Tabela 6. Valores das concentrações de CCEpPP ao longo do tempo de reação, obtidas pelas técnicas HPLC-UV e FTIR-ATR, para a cinética KC17EpPP.

Tempo (h)	HPLC (mol L ⁻¹)	FTIR-ATR (mol L ⁻¹)
0	0,0000	-0,0092
0,5	0,0605	0,0359
1	0,1210	0,1268
1,5	0,1748	0,1688
2	0,2091	0,2039
2,5	0,2230	0,2240
3	0,2443	0,2358
3,5	0,2454	0,2434
4	0,2525	0,2404
4,5	0,2558	0,2499
5	0,2573	0,2511

Utilizou-se novamente o teste de Kolmogorov-Smirnov⁶¹ para determinar a normalidade das amostras. Como estas apresentam uma distribuição normal, utilizou-se o teste t não pareado para a comparação das populações, adotando-se o nível de significância de $P \leq 0,05$.

Para 95% de confiança, encontrou-se um valor para $P_{\text{calc}} = 0,8641$. Como $P_{\text{calc}} > P$ ($0,8641 > 0,05$), podemos afirmar que não há diferença significativa entre as duas populações. Em outras palavras, com 95% de confiança, as duas colunas apresentam valores semelhantes.

Uma observação a ser levantada aqui, é que as concentrações obtidas pela técnica de FTIR-ATR neste trabalho permitem uma precisão de somente três algarismos significativos. Porém na Tabela 6 são apresentados os valores com quatro somente por

força de comparação entre as técnicas. Em outros locais os valores de concentração obtidos por FTIR-ATR, serão representados somente com seus três algarismos significativos.

Desta forma podemos dizer que este método de correções de áreas, juntamente com a técnica de FTIR-ATR, podem ser utilizados para quantificar as concentrações de CCEpPP no estudo de sua cinética de formação.

APÊNDICE C – Resultados discriminados para as diferentes abordagens no tratamento dos dados

Neste trabalho foram realizados experimentos de cinética para a reação de ciclo adição de CO₂ ao epóxido 1,2-Epoxi-3-fenoxipropano (EpPP), para a formação do seu respectivo ciclocarbonato (CCEpPP). Os experimentos foram realizados em replicatas e agrupados segundo o catalisador (brometo de tetrapropilamônio (TPA) e brometo de 1-propil-4-azo-1-azônio-biciclo[2,2,2]octano (P-DABCO)) e a quantidade inicial do reagente EpPP, como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Experimentos cinéticos realizados neste trabalho. As células verdes indicam experimentos realizados com o catalisador TPA, sendo verde claro com aproximadamente 2g iniciais de EpPP e verde escuro com aproximadamente 4g iniciais de EpPP. As células azuis indicam experimentos realizados com o catalisador P-DABCO, sendo azul claro com aproximadamente 2g iniciais de EpPP e azul escuro com aproximadamente 3g iniciais de EpPP. Células em amarelo indica um experimento realizado sem catalisador para comparação.

Nome	Catalisador	Massa EpPP (g)
KC4EpPP	TPA	2,0188
KC5EpPP	TPA	2,0220
KC6EpPP	TPA	2,0162
KC7EpPP	TPA	2,0103
KC17EpPP	TPA	2,0131
KC8EpPP	TPA	3,9997
KC11EpPP	TPA	4,0089
KC12EpPP	TPA	4,0198
KC16EpPP	TPA	4,0073
KC13EpPP	P-DABCO	1,9969
KC14EpPP	P-DABCO	2,0384
KC15EpPP	P-DABCO	2,0198
KC18EpPP	P-DABCO	2,0170
KC19EpPP	P-DABCO	3,0100
KC20EpPP	P-DABCO	3,0205
KC21EpPP	P-DABCO	3,0003
KC10EpPP	Sem Catalisador	2,0069

Nestes experimentos, excetuando-se o KC10EpPP (experimento realizado sem a presença de qualquer catalisador), utilizou-se sempre a relação em mol de 1% de catalisador em relação ao substrato EpPP.

Neste apêndice são apresentados os resultados para as diferentes abordagens dos tratamentos de dados. Tais abordagens são descritas a seguir:

$$[CCEpPP] = [CCEpPP]_{max} - [CCEpPP]_{max} \times e^{-k't} \quad \text{Equação 33}$$

$$[EpPP] = [EpPP]_0 \times e^{-k't} \quad \text{Equação 35}$$

1. Regressão exponencial normal:

Realizou-se uma regressão exponencial normal sobre os dados, ignorando-se que existe um pequeno desvio no início da curva cinética. Isto fornece uma equação exponencial igual à Equação 1.

$$y = y_0 + A1 \times e^{-kx} \quad \text{Equação 1}$$

2. Deslocamento do tempo inicial:

Como o tempo aproximado para o aquecimento do reator é igual a 12 min (0,2h), deslocou-se o primeiro ponto de $t = 0h$ para $t = 0,2h$. Desta forma considera-se que não haja formação significativa de CCEpPP nos 12 min iniciais de aquecimento e que sua concentração no final deste intervalo de tempo seja zero. Em outras palavras, estipula-se, de maneira artificial, que a reação se inicia somente em $t = 0,2h$.

Com este primeiro ponto deslocado para $t = 0,2h$, realizou-se a regressão exponencial simples, o que fornece uma equação igual a Equação 1.

3. Adição de um tempo de latência extra livre:

O Origin[®] possui uma função que permite a introdução de uma constante a variável independente, sendo essa constante referente a um deslocamento inicial ao esperado. Assim, a Equação 1 assume a forma como apresentado pela Equação 2:

$$y = y_0 + A1 \times e^{-k(x+x_0)} \quad \text{Equação 2}$$

Fisicamente, isto significa que t_0 é diferente de zero. Desta forma, para o CCEpPP o $[CCEpPP]_{\max}$ também se torna diferente de zero. Desta maneira, as Equações 33 e 35 ganham outras formas, como apresentado nas Equações 3 e 4 respectivamente:

$$[CCEpPP] = [CCEpPP]_{\max} - ([CCEpPP]_{\max} - [CCEpPP]_0) \times e^{-k'(t+t_0)} \quad \text{Equação 3}$$

$$[EpPP] = [EpPP]_0 \times e^{-k'(t+t_0)} \quad \text{Equação 4}$$

O Origin[®] ajusta um valor, através de métodos iterativos, para este tempo de latência, que será chamado daqui para frente de t_0 . Obtém-se assim equações exponenciais provenientes das regressões não lineares.

4. Adição de um tempo de latência extra fixo:

Utilizou-se a mesma Equação 2, porém estipulou-se que $t_0 = 0,2h$, por ser o tempo de aquecimento, e calculou-se as equações exponenciais pelas regressões não lineares.

5. Deslocamento do tempo inicial para t_0 :

Realizou-se o mesmo procedimento da abordagem 2, porém, desta vez, ao invés de se deslocar o primeiro ponto para $t = 0,2h$, deslocou-se para o t_0 encontrado pela abordagem 3, descrita acima.

Após isto, realizou-se uma regressão exponencial simples, obtendo-se uma equação igual à Equação 1.

Esta abordagem somente foi realizada para os dados de CCEpPP.

6. Exclusão de pontos:

Os pontos em $t = 0,5$ e $1h$ estão ligeiramente deslocados em relação à regressão exponencial, mais o ponto em $t = 0,5h$, como comentado anteriormente. Desta forma, excluiu-se estes dois pontos e traçou-se a regressão exponencial simples sobre os demais, estando localizado o primeiro em $t = 0$. Os pontos mais afastados da rampa de aquecimento se comportam melhor porque, aparentemente, não sofrem muita influência desta.

Esta abordagem também só foi realizada para os dados de CCEpPP.

Para maiores informações sobre os diferentes tipos de abordagem e o porquê delas terem sido realizadas da maneira como o foram, vide seção Resultados e Discussão: Cinética – Parte 3: Constante observável experimentalmente k' . Aqui serão apresentados somente os resultados, nas tabelas a seguir.

Para tanto basta saber que, quando a abordagem é realizada via a formação de CCEpPP, temos:

Para CCEpPP: k' = constante de velocidade observada ($\text{mol L}^{-1}\text{h}^{-1}$) ; t_0 = tempo de latência (h) ; $y_0 = [\text{CCEpPP}]_{\text{max}}$ (mol L^{-1}) ; $y_{0\text{teo}} = [\text{CCEpPP}]_{\text{max}}$ teórico (mol L^{-1}) ; $A1 = [\text{CCEpPP}]_{\text{max}}$ quando $t_0 = 0$ ou $A1 = [\text{CCEpPP}]_{\text{max}} + [\text{CCEpPP}]_0$ quando t_0 = tempo de latência (para ambos - mol L^{-1}) ; R^2 = coeficiente de determinação ; $\Delta\%$ = diferença porcentual entre os termos descritos ; **cat** = quantidade (mol L^{-1}) de catalisador utilizado. Sendo $[\text{CCEpPP}]_{\text{max}}$ teórico quando: $[\text{CCEpPP}]_{\text{max}} = [\text{EpPP}]_0$.

Quando a abordagem é realizada via consumo de EpPP temos:

Para EpPP: k' = constante de velocidade observada ($\text{mol L}^{-1}\text{h}^{-1}$) ; t_0 = tempo de latência (h) ; $y_0 = 0$; $A1 = [\text{EpPP}]_0$ (mol L^{-1}) ; $A1r = [\text{EpPP}]_0$ real (mol L^{-1}) ; R^2 = coeficiente de determinação ; $\Delta\%$ = diferença percentual entre os termos descritos ; **cat** = quantidade (mol L^{-1}) de catalisador utilizado.

Chamou-se de $[\text{EpPP}]_0$ o valor verdadeiro da quantidade inicial de EpPP adicionado ao meio reacional.

Os resultados das tabelas a seguir utilizam as nomenclaturas apresentadas na Tabela 1 para identificar a qual experimento este se refere. Utiliza-se o Desvio Padrão amostral (Desv Pad) como incerteza para as medidas.

A identificação das tabelas será realizadas segundo o catalisador utilizado, a quantidade aproximada de EpPP inicial, se a abordagem é pela formação de CCEpPP ou pelo consumo de EpPP e a qual abordagem esta se refere. Por exemplo:

TPA 2g CCEpPP Abordagem 1

Esta tabela apresenta os resultados dos experimentos realizados com o catalisador TPA, com quantidade inicial de EpPP aproximadamente igual a 2g. São os experimentos coloridos de verde claro na Tabela 1. A abordagem utilizada foi a formação de CCEpPP e utiliza-se a Abordagem 1.

TPA 2g CCEpPP Abordagem 1

Experimento	k'	y_0	y_{0teo}	A1	R^2	Cat	A1- y_0 ($\Delta\%$)	y_0-y_{0teo} ($\Delta\%$)
KC4EpPP	0,7377	0,2698	0,2594	0,2770	0,9897	2,727E-03	2,61	3,83
KC5EpPP	0,7237	0,2641	0,2598	0,2751	0,9845	2,824E-03	3,98	1,63
KC6EpPP	0,7384	0,2640	0,2591	0,2705	0,9945	2,689E-03	2,39	1,87
KC7EpPP	0,6201	0,2724	0,2584	0,2850	0,9850	2,652E-03	4,40	5,16
KC17EpPP	0,6859	0,2661	0,2587	0,2814	0,9774	2,697E-03	5,43	2,77
Média	0,70	0,267	0,259	0,278	0,986	0,00272	4	3
Desv Pad	0,05	0,004	0,001	0,006	0,006	0,00007	1	1

TPA 2g CCEpPP Abordagem 2

Experimento	k'	y_0	y_{0teo}	A1	R^2	Cat	A1- y_0 ($\Delta\%$)	y_0-y_{0teo} ($\Delta\%$)
KC4EpPP	0,9012	0,2628	0,2594	0,3133	0,9947	2,727E-03	16,12	1,28
KC5EpPP	0,8987	0,2570	0,2598	0,3062	0,9988	2,824E-03	16,08	-1,11
KC6EpPP	0,9069	0,2570	0,2591	0,3062	0,9988	2,689E-03	16,08	-0,83
KC7EpPP	0,7709	0,2631	0,2584	0,3130	0,9961	2,652E-03	15,95	1,79
KC17EpPP	0,8570	0,2572	0,2587	0,3159	0,9939	2,697E-03	18,60	-0,61
Média	0,87	0,259	0,259	0,311	0,996	0,00272	17	0
Desv Pad	0,06	0,003	0,001	0,004	0,002	0,00007	1	1

TPA 2g CCEpPP Abordagem 3

Experimento	k'	t_0	y_0	y_{0teo}	A1	R^2	Cat	A1- y_0	$y_0 - y_{0teo}$ ($\Delta\%$)
KC4EpPP	0,7377	0,0752	0,2698	0,2594	0,2928	0,988	2,727E-03	0,0230	3,83
KC5EpPP	0,7237	0,2001	0,2641	0,2598	0,3179	0,982	2,824E-03	0,0538	1,63
KC6EpPP	0,7384	0,0192	0,2640	0,2591	0,2744	0,994	2,689E-03	0,0103	1,87
KC7EpPP	0,6291	0,0144	0,2724	0,2584	0,2876	0,983	2,652E-03	0,0151	5,16
KC17EpPP	0,6859	0,0340	0,2661	0,2587	0,2880	0,974	2,697E-03	0,0219	2,77
Média	0,70	0,07	0,267	0,259	0,29	0,984	0,00272	0,02	3
Desv Pad	0,05	0,08	0,004	0,001	0,02	0,007	0,00007	0,02	1

TPA 2g CCEpPP Abordagem 4

Experimento	k'	t_0	y_0	y_{0teo}	A1	R^2	Cat	A1- y_0	$y_0 - y_{0teo}$ ($\Delta\%$)
KC4EpPP	0,7377	0,2000	0,2698	0,2594	0,3210	0,9897	2,727E-03	0,0513	3,83
KC5EpPP	0,7237	0,2000	0,2641	0,2598	0,3179	0,9845	2,824E-03	0,0538	1,63
KC6EpPP	0,7384	0,2000	0,2640	0,2591	0,3136	0,9945	2,689E-03	0,0495	1,87
KC7EpPP	0,6291	0,2000	0,2724	0,2584	0,3232	0,9850	2,652E-03	0,0508	5,16
KC17EpPP	0,6859	0,2000	0,2661	0,2587	0,3227	0,9774	2,697E-03	0,0566	2,77
Média	0,70	0,20	0,267	0,259	0,320	0,986	0,00272	0,052	3
Desv Pad	0,05	0,00	0,004	0,001	0,004	0,006	0,00007	0,003	1

TPA 2g CCEpPP Abordagem 5

Experimento	k'	y_0	y_{0teo}	A1	R^2	Cat	A1- y_0 ($\Delta\%$)	y_0-y_{0teo} ($\Delta\%$)
KC4EpPP	0,7913	0,2671	0,2594	0,2876	0,9926	2,727E-03	7,13	2,88
KC5EpPP	0,7797	0,2612	0,2598	0,2855	0,9893	2,824E-03	8,51	0,52
KC6EpPP	0,7931	0,2614	0,2591	0,2809	0,9972	2,689E-03	6,94	0,87
KC7EpPP	0,6756	0,2689	0,2584	0,2930	0,9896	2,652E-03	8,22	3,91
KC17EpPP	0,7403	0,2628	0,2587	0,2911	0,9837	2,697E-03	9,74	1,54
Média	0,76	0,264	0,259	0,288	0,990	0,00272	8	2
Desv Pad	0,05	0,004	0,001	0,005	0,005	0,00007	1	1

TPA 2g CCEpPP Abordagem 6

Experimento	k'	y_0	y_{0teo}	A1	R^2	Cat	A1- y_0 ($\Delta\%$)	y_0-y_{0teo} ($\Delta\%$)
KC4EpPP	0,8404	0,2628	0,2594	0,2634	0,9984	2,727E-03	0,22	1,30
KC5EpPP	0,8043	0,2576	0,2598	0,2581	0,9955	2,824E-03	0,19	-0,86
KC6EpPP	0,8007	0,2593	0,2591	0,2597	0,9990	2,689E-03	0,12	0,09
KC7EpPP	0,7166	0,2628	0,2584	0,2633	0,9990	2,652E-03	0,22	1,67
KC17EpPP	0,7555	0,2589	0,2587	0,2595	0,9983	2,697E-03	0,26	0,05
Média	0,78	0,260	0,259	0,261	0,998	0,00272	0,2	0
Desv Pad	0,05	0,002	0,001	0,002	0,001	0,00007	0,1	1

TPA 2g EpPP Abordagem 1

Experimento	k'	y_0	A1	R^2	Cat	A1r	A1-A1r ($\Delta\%$)
KC4EpPP	0,7377	-0,0103	0,2770	0,9897	2,727E-03	0,2594	6,34
KC5EpPP	0,7237	-0,0043	0,2751	0,9845	2,824E-03	0,2598	5,55
KC6EpPP	0,7384	-0,0049	0,2705	0,9945	2,689E-03	0,2591	4,21
KC7EpPP	0,6291	-0,0141	0,2850	0,9850	2,652E-03	0,2584	9,33
KC17EpPP	0,6859	-0,0074	0,2814	0,9774	2,697E-03	0,2587	8,05
Média	0,70	-0,008	0,278	0,986	0,00272	0,2591	7
Desv Pad	0,05	0,004	0,006	0,006	0,00007	0,0006	2

TPA 2g EpPP Abordagem 2

Experimento	k'	y_0	A1	R^2	Cat	A1r	A1-A1r ($\Delta\%$)
KC4EpPP	0,9012	-0,0034	0,3133	0,9947	2,727E-03	0,2594	17,20
KC5EpPP	0,8987	0,0035	0,3115	0,9957	2,824E-03	0,2598	16,58
KC6EpPP	0,9069	0,0021	0,3062	0,9988	2,689E-03	0,2591	15,38
KC7EpPP	0,7709	-0,0047	0,3130	0,9961	2,652E-03	0,2584	17,46
KC17EpPP	0,8570	0,0016	0,3159	0,9939	2,697E-03	0,2587	18,10
Média	0,87	0,000	0,312	0,996	0,00272	0,2591	17
Desv Pad	0,06	0,004	0,004	0,002	0,00007	0,0006	1

TPA 2g EpPP Abordagem 3

Experimento	k'	t_0	y_0	A1	R^2	Cat	A1r	A1-A1r ($\Delta\%$)
KC4EpPP	0,7377	0,0774	-0,0103	0,2933	0,9882	2,727E-03	0,2594	11,54
KC5EpPP	0,7237	0,0484	-0,0043	0,2849	0,9823	2,824E-03	0,2598	8,80
KC6EpPP	0,7384	0,0298	-0,0049	0,2765	0,9937	2,689E-03	0,2591	6,30
KC7EpPP	0,6291	0,0058	-0,0141	0,2860	0,9828	2,652E-03	0,2584	9,66
KC17EpPP	0,6859	0,0012	-0,0074	0,2816	0,9742	2,697E-03	0,2587	8,13
Média	0,70	0,03	-0,008	0,28	0,984	0,00272	0,2591	9
Desv Pad	0,05	0,03	0,004	0,01	0,007	0,00007	0,0006	2

TPA 2g EpPP Abordagem 4

Experimento	k'	t_0	y_0	A1	R^2	Cat	A1r	A1-A1r ($\Delta\%$)
KC4EpPP	0,7377	0,2000	-0,0103	0,3210	0,9897	2,727E-03	0,2594	19,19
KC5EpPP	0,7237	0,2000	-0,0043	0,3179	0,9845	2,824E-03	0,2598	18,27
KC6EpPP	0,7384	0,2000	-0,0049	0,3136	0,9945	2,689E-03	0,2591	17,37
KC7EpPP	0,6291	0,2000	-0,0141	0,3232	0,9850	2,652E-03	0,2584	20,05
KC17EpPP	0,6859	0,2000	-0,0074	0,3227	0,9774	2,697E-03	0,2587	19,84
Média	0,70	0,20	-0,008	0,320	0,986	0,00272	0,2591	19
Desv Pad	0,05	0,00	0,004	0,004	0,006	0,00007	0,0006	1

TPA 4g CCEpPP Abordagem 1

Experimento	k'	y_0	y_{0teo}	A1	R^2	Cat	A1- y_0 ($\Delta\%$)	y_0-y_{0teo} ($\Delta\%$)
KC8EpPP	1,0589	0,4925	0,4969	0,5089	0,9854	5,371E-03	3,22	0,88
KC11EpPP	1,1382	0,4888	0,4979	0,4995	0,9915	5,348E-03	2,15	1,84
KC12EpPP	0,9700	0,4957	0,4992	0,5172	0,9789	5,318E-03	4,15	0,70
KC16EpPP	1,2667	0,4924	0,4977	0,5017	0,9926	5,356E-03	1,85	1,07
Média	1,1	0,492	0,498	0,51	0,987	0,00535	3	1,1
Desv Pad	0,1	0,003	0,001	0,01	0,006	0,00002	1	0,5

TPA 4g CCEpPP Abordagem 2

Experimento	k'	y_0	y_{0teo}	A1	R^2	Cat	A1- y_0 ($\Delta\%$)	y_0-y_{0teo} ($\Delta\%$)
KC8EpPP	1,3740	0,4838	0,4969	0,6428	0,9983	5,371E-03	24,74	2,63
KC11EpPP	1,5121	0,4802	0,4979	0,6496	0,9991	5,348E-03	26,07	3,56
KC12EpPP	1,2454	0,4858	0,4992	0,6357	0,9957	5,318E-03	23,58	2,69
KC16EpPP	1,7115	0,4851	0,4977	0,6817	0,9995	5,356E-03	28,84	2,54
Média	1,5	0,484	0,498	0,65	0,998	0,00535	26	2,9
Desv Pad	0,2	0,002	0,001	0,02	0,002	0,00002	2	0,5

TPA 4g CCEpPP Abordagem 3

Experimento	k'	t_0	y_0	y_{0teo}	A1	R^2	Cat	A1- y_0	y_0-y_{0teo} ($\Delta\%$)
KC8EpPP	1,0589	0,1243	0,4925	0,4969	0,5804	0,9833	5,371E-03	0,0880	0,88
KC11EpPP	1,1382	0,2516	0,4888	0,4979	0,6651	0,9902	5,348E-03	0,1763	1,84
KC12EpPP	0,9700	0,1518	0,4957	0,4992	0,5992	0,9759	5,318E-03	0,1035	0,70
KC16EpPP	1,2667	0,0850	0,4924	0,4977	0,5587	0,9915	5,356E-03	0,0663	1,07
Média	1,1	0,15	0,492	0,498	0,60	0,985	0,00535	0,11	1,1
Desv Pad	0,1	0,07	0,003	0,001	0,05	0,007	0,00002	0,05	0,5

TPA 4g CCEpPP Abordagem 4

Experimento	k'	t_0	y_0	y_{0teo}	A1	R^2	Cat	A1- y_0	y_0-y_{0teo} ($\Delta\%$)
KC8EpPP	1,0589	0,2000	0,4925	0,4969	0,6289	0,9854	5,371E-03	0,1364	0,88
KC11EpPP	1,1382	0,2000	0,4888	0,4979	0,6271	0,9915	5,348E-03	0,1384	1,84
KC12EpPP	0,9700	0,2000	0,4957	0,4992	0,6279	0,9789	5,318E-03	0,1322	0,70
KC16EpPP	1,2667	0,2000	0,4924	0,4977	0,6463	0,9926	5,356E-03	0,1539	1,07
Média	1,1	0,20	0,492	0,498	0,633	0,987	0,00535	0,14	1,1
Desv Pad	0,1	0,00	0,003	0,001	0,009	0,006	0,00002	0,01	0,5

TPA 4g CCEpPP Abordagem 5

Experimento	k'	y_0	y_{0teo}	A1	R^2	Cat	A1- y_0 ($\Delta\%$)	y_0-y_{0teo} ($\Delta\%$)
KC8EpPP	1,2801	0,4859	0,4969	0,5993	0,9962	5,371E-03	18,92	2,20
KC11EpPP	1,3969	0,4824	0,4979	0,5993	0,9985	5,348E-03	19,51	3,13
KC12EpPP	1,1649	0,4882	0,4992	0,5979	0,9924	5,318E-03	18,35	2,21
KC16EpPP	1,5708	0,4870	0,4977	0,6197	0,9992	5,356E-03	21,41	2,16
Média	1,4	0,486	0,498	0,60	0,997	0,00535	20	2,4
Desv Pad	0,2	0,003	0,001	0,01	0,003	0,00002	1	0,5

TPA 4g CCEpPP Abordagem 6

Experimento	k'	y_0	y_{0teo}	A1	R^2	Cat	A1- y_0 ($\Delta\%$)	y_0-y_{0teo} ($\Delta\%$)
KC8EpPP	1,2951	0,4823	0,4969	0,4826	0,9987	5,371E-03	0,06	2,93
KC11EpPP	1,2473	0,4836	0,4979	0,4836	0,9996	5,348E-03	0,00	2,88
KC12EpPP	1,2335	0,4819	0,4992	0,4821	0,9991	5,318E-03	0,04	3,47
KC16EpPP	1,5114	0,4858	0,4977	0,4857	0,9998	5,356E-03	0,02	2,39
Média	1,3	0,483	0,498	0,484	0,999	5,35E-03	0,03	2,9
Desv Pad	0,1	0,002	0,001	0,002	0,001	0,00002	0,03	0,4

TPA 4g EpPP Abordagem 1

Experimento	k'	y_0	A1	R^2	Cat	A1r	A1-A1r ($\Delta\%$)
KC8EpPP	1,0589	0,0044	0,5089	0,9854	5,371E-03	0,4969	2,36
KC11EpPP	1,1382	0,0092	0,4995	0,9915	5,348E-03	0,4979	0,31
KC12EpPP	0,9700	0,0035	0,5172	0,9789	5,318E-03	0,4992	3,48
KC16EpPP	1,2667	0,0053	0,5017	0,9926	5,356E-03	0,4977	0,79
Média	1,1	0,006	0,51	0,987	0,00535	0,498	2
Desv Pad	0,1	0,003	0,01	0,006	0,00002	0,001	1

TPA 4g EpPP Abordagem 2

Experimento	k'	y_0	A1	R^2	Cat	A1r	A1-A1r ($\Delta\%$)
KC8EpPP	1,3740	0,0131	0,6428	0,9983	5,371E-03	0,4969	22,70
KC11EpPP	1,5121	0,0177	0,6496	0,9991	5,348E-03	0,4979	23,35
KC12EpPP	1,2454	0,0134	0,6357	0,9957	5,318E-03	0,4992	21,47
KC16EpPP	1,7114	0,0127	0,6817	0,9995	5,356E-03	0,4977	26,98
Média	1,5	0,014	0,65	0,998	0,00535	0,498	24
Desv Pad	0,2	0,002	0,02	0,002	0,00002	0,001	2

TPA 4g EpPP Abordagem 3

Experimento	k'	t_0	y_0	A1	R^2	Cat	A1r	A1-A1r ($\Delta\%$)
KC8EpPP	1,0589	0,1214	0,0044	0,5787	0,9833	5,371E-03	0,4969	14,14
KC11EpPP	1,1382	0,2992	0,0092	0,7021	0,9902	5,348E-03	0,4979	29,08
KC12EpPP	0,9700	0,1388	0,0035	0,5917	0,9759	5,318E-03	0,4992	15,64
KC16EpPP	1,2667	0,1306	0,0053	0,5920	0,9915	5,356E-03	0,4977	15,92
Média	1,1	0,17	0,006	0,62	0,985	0,00535	0,498	19
Desv Pad	0,1	0,08	0,003	0,06	0,007	0,00002	0,001	7

TPA 4g EpPP Abordagem 4

Experimento	k'	t_0	y_0	A1	R^2	Cat	A1r	A1-A1r ($\Delta\%$)
KC8EpPP	1,0589	0,2000	0,0044	0,6289	0,9854	5,371E-03	0,4969	20,99
KC11EpPP	1,1382	0,2000	0,0092	0,6408	0,9902	5,348E-03	0,4979	22,29
KC12EpPP	0,9700	0,2000	0,0035	0,6279	0,9789	5,318E-03	0,4992	20,50
KC16EpPP	1,2667	0,2000	0,0053	0,6463	0,9926	5,356E-03	0,4977	22,99
Média	1,1	0,20	0,006	0,636	0,987	0,00535	0,498	22
Desv Pad	0,1	0,00	0,003	0,009	0,006	0,00002	0,001	1

P-DABCO 2g CCEpPP Abordagem 1

Experimento	k'	y_0	y_{0teo}	A1	R^2	Cat	A1- y_0 ($\Delta\%$)	y_0-y_{0teo} ($\Delta\%$)
KC13EpPP	0,6007	0,2699	0,2567	0,2866	0,9752	2,713E-03	0,0167	5,84
KC14EpPP	0,7444	0,2723	0,2619	0,2825	0,9851	2,653E-03	0,0102	3,61
KC15EpPP	0,6899	0,2627	0,2595	0,2716	0,9914	2,662E-03	0,0089	3,29
KC18EpPP	0,9784	0,2573	0,2592	0,2654	0,9884	2,679E-03	0,0081	3,06
Média	0,8	0,266	0,259	0,28	0,985	0,00268	0,01	4
Desv Pad	0,2	0,007	0,002	0,01	0,007	0,00003	0,00	1

P-DABCO 2g CCEpPP Abordagem 2

Experimento	k'	y_0	y_{0teo}	A1	R^2	Cat	A1- y_0 ($\Delta\%$)	y_0-y_{0teo} ($\Delta\%$)
KC13EpPP	0,7386	0,2597	0,2567	0,3127	0,9911	2,713E-03	16,95	1,15
KC14EpPP	0,9156	0,2651	0,2619	0,3211	0,9946	2,653E-03	17,44	1,23
KC15EpPP	0,8472	0,2548	0,2595	0,3035	0,9990	2,662E-03	16,06	1,84
KC18EpPP	1,2588	0,2520	0,2592	0,3264	0,9991	2,679E-03	22,77	2,76
Média	0,9	0,258	0,259	0,32	0,996	0,00268	18	2
Desv Pad	0,2	0,006	0,002	0,01	0,004	0,00003	3	1

P-DABCO 2g CCEpPP Abordagem 3

Experimento	k'	t_0	y_0	y_{0teo}	A1	R^2	Cat	A1- y_0	y_0-y_{0teo} ($\Delta\%$)
KC13EpPP	0,6007	0,1119	0,2699	0,2567	0,3065	0,9716	2,713E-03	11,96	4,87
KC14EpPP	0,7444	0,0529	0,2723	0,2619	0,2939	0,9830	2,653E-03	7,34	3,84
KC15EpPP	0,6899	0,0440	0,2627	0,2595	0,2800	0,9901	2,662E-03	6,18	1,18
KC18EpPP	0,9784	0,0949	0,2573	0,2592	0,2912	0,9868	2,679E-03	11,66	0,75
Média	0,8	0,08	0,266	0,259	0,29	0,983	0,00268	9	3
Desv Pad	0,2	0,03	0,007	0,002	0,01	0,008	0,00003	3	2

P-DABCO 2g CCEpPP Abordagem 4

Experimento	k'	t_0	y_0	y_{0teo}	A1	R^2	Cat	A1- y_0	y_0-y_{0teo} ($\Delta\%$)
KC13EpPP	0,6007	0,2000	0,2699	0,2567	0,3232	0,9752	2,713E-03	16,50	4,87
KC14EpPP	0,7444	0,2000	0,2723	0,2619	0,3279	0,9851	2,653E-03	16,95	3,84
KC15EpPP	0,6899	0,2000	0,2627	0,2595	0,3118	0,9914	2,662E-03	15,76	1,18
KC18EpPP	0,9784	0,2000	0,2573	0,2592	0,3227	0,9884	2,679E-03	20,29	0,75
Média	0,8	0,200	0,266	0,259	0,321	0,985	0,00268	17	3
Desv Pad	0,2	0,000	0,007	0,002	0,007	0,007	0,00003	2	2

P-DABCO 2g CCEpPP Abordagem 5

Experimento	k'	y_0	y_{0teo}	A1	R^2	Cat	A1- y_0 ($\Delta\%$)	y_0-y_{0teo} ($\Delta\%$)
KC13EpPP	0,6525	0,2655	0,2567	0,2951	0,9821	2,713E-03	10,05	3,30
KC14EpPP	0,8081	0,2692	0,2619	0,2955	0,9900	2,653E-03	8,89	2,74
KC15EpPP	0,7488	0,2593	0,2595	0,2823	0,9955	2,662E-03	8,16	0,11
KC18EpPP	1,0759	0,2551	0,2592	0,2849	0,9939	2,679E-03	10,44	1,57
Média	0,8	0,262	0,259	0,289	0,990	0,00268	9	2
Desv Pad	0,2	0,006	0,002	0,007	0,006	0,00003	1	1

P-DABCO 2g CCEpPP Abordagem 6

Experimento	k'	y_0	y_{0teo}	A1	R^2	Cat	A1- y_0 ($\Delta\%$)	y_0-y_{0teo} ($\Delta\%$)
KC13EpPP	0,6998	0,2578	0,2567	0,2588	0,9972	2,824E-03	0,40	0,42
KC14EpPP	0,8705	0,2640	0,2619	0,2646	0,9978	2,689E-03	0,23	0,82
KC15EpPP	0,7500	0,2571	0,2595	0,2578	0,9983	2,652E-03	0,27	0,95
KC18EpPP	1,0928	0,2532	0,2592	0,2535	0,9991	2,697E-03	0,09	2,30
Média	0,9	0,258	0,259	0,259	0,998	0,00272	0,2	1,1
Desv Pad	0,2	0,004	0,002	0,005	0,001	0,00008	0,1	0,8

P-DABCO 2g EpPP Abordagem 1

Experimento	k'	y_0	A1	R^2	Cat	A1r	A1-A1r ($\Delta\%$)
KC13EpPP	0,6007	-0,0132	0,2866	0,9752	2,727E-03	0,2594	9,48
KC14EpPP	0,7444	-0,0105	0,2825	0,9851	2,824E-03	0,2598	8,03
KC15EpPP	0,6899	-0,0031	0,2716	0,9914	2,689E-03	0,2591	4,60
KC18EpPP	0,9784	0,0020	0,2654	0,9884	2,652E-03	0,2584	2,64
Média	0,8	-0,006	0,28	0,985	0,00272	0,259	6
Desv Pad	0,2	0,007	0,01	0,007	0,00007	0,001	3

P-DABCO 2g EpPP Abordagem 2

Experimento	k'	y_0	A1	R^2	Cat	A1r	A1-A1r ($\Delta\%$)
KC13EpPP	0,7386	-0,0030	0,3127	0,9911	2,727E-03	0,2594	17,04
KC14EpPP	0,9156	-0,0033	0,3211	0,9946	2,824E-03	0,2598	19,09
KC15EpPP	0,8472	0,0048	0,3035	0,9990	2,689E-03	0,2591	14,63
KC18EpPP	1,2588	0,0072	0,3264	0,9991	2,652E-03	0,2584	20,84
Média	0,9	0,001	0,32	0,996	0,00272	0,2592	18
Desv Pad	0,2	0,005	0,01	0,004	0,00007	0,0006	3

P-DABCO 2g EpPP Abordagem 3

Experimento	k'	t_0	y_0	A1	R^2	Cat	A1r	A1-A1r ($\Delta\%$)
KC13EpPP	0,6007	0,6770	-0,0132	0,4304	0,9716	2,727E-03	0,2594	39,72
KC14EpPP	0,7444	0,0224	-0,0105	0,2873	0,9830	2,824E-03	0,2598	9,55
KC15EpPP	0,6899	0,6911	-0,0031	0,4375	0,9901	2,689E-03	0,2591	40,78
KC18EpPP	0,9784	0,3215	0,0020	0,3635	0,9868	2,652E-03	0,2584	28,92
Média	0,8	0,4	-0,006	0,38	0,983	0,00272	0,2592	30
Desv Pad	0,2	0,3	0,007	0,07	0,008	0,00007	0,0006	14

P-DABCO 2g EpPP Abordagem 4

Experimento	k'	t_0	y_0	A1	R^2	Cat	A1r	A1-A1r ($\Delta\%$)
KC13EpPP	0,6007	0,2000	-0,0132	0,3232	0,9752	2,727E-03	0,2594	19,73
KC14EpPP	0,7444	0,2000	-0,0105	0,3279	0,9851	2,824E-03	0,2598	20,76
KC15EpPP	0,6899	0,2000	-0,0031	0,3118	0,9914	2,689E-03	0,2591	16,90
KC18EpPP	0,9784	0,2000	0,0020	0,3227	0,9884	2,652E-03	0,2584	19,94
Média	0,8	0,20	-0,006	0,321	0,985	0,00272	0,2592	19
Desv Pad	0,2	0,00	0,007	0,007	0,007	0,00007	0,0006	2

P-DABCO 3g CCEpPP Abordagem 1

Experimento	k'	y_0	y_{0teo}	A1	R^2	Cat	A1- y_0 ($\Delta\%$)	y_0-y_{0teo} ($\Delta\%$)
KC19EpPP	1,0105	0,3850	0,3876	0,3953	0,9906	4,074E-03	0,0104	2,63
KC20EpPP	1,0452	0,4007	0,4023	0,4174	0,9763	4,235E-03	0,0167	4,00
KC21EpPP	0,8055	0,3973	0,3996	0,4084	0,9906	3,972E-03	0,0111	2,71
Média	1,0	0,394	0,396	0,41	0,986	0,0041	0,01	3
Desv Pad	0,1	0,008	0,008	0,01	0,008	0,0001	0,00	1

P-DABCO 3g CCEpPP Abordagem 2

Experimento	k'	y_0	y_{0teo}	A1	R^2	Cat	A1- y_0 ($\Delta\%$)	y_0-y_{0teo} ($\Delta\%$)
KC19EpPP	1,3040	0,3775	0,3876	0,4907	0,9992	4,074E-03	23,07	2,60
KC20EpPP	1,3737	0,3929	0,4023	0,5286	0,9946	4,235E-03	25,67	2,34
KC21EpPP	1,0056	0,3873	0,3996	0,4733	0,9970	3,972E-03	18,17	3,08
Média	1,2	0,386	0,396	0,50	0,997	0,0041	22	2,7
Desv Pad	0,2	0,008	0,008	0,03	0,002	0,0001	4	0,4

P-DABCO 3g CCEpPP Abordagem 3

Experimento	k'	t_0	y_0	y_{0teo}	A1	R^2	Cat	A1- y_0	y_0-y_{0teo} ($\Delta\%$)
KC19EpPP	1,0105	0,0668	0,3850	0,3876	0,4230	0,9893	4,074E-03	8,99	0,68
KC20EpPP	1,0452	0,0714	0,4007	0,4023	0,4497	0,9730	4,235E-03	10,90	0,40
KC21EpPP	0,8055	0,0354	0,3973	0,3996	0,4202	0,9892	3,972E-03	5,44	0,57
Média	1,0	0,06	0,394	0,396	0,43	0,984	0,0041	8	0,5
Desv Pad	0,1	0,02	0,008	0,008	0,02	0,009	0,0001	3	0,1

P-DABCO 3g CCEpPP Abordagem 4

Experimento	k'	t_0	y_0	y_{0teo}	A1	R^2	Cat	A1- y_0	y_0-y_{0teo} ($\Delta\%$)
KC19EpPP	1,0105	0,2000	0,3850	0,3876	0,4839	0,9906	4,074E-03	20,45	0,68
KC20EpPP	1,0452	0,2000	0,4007	0,4023	0,5144	0,9763	4,235E-03	22,11	0,40
KC21EpPP	0,8055	0,2000	0,3973	0,3996	0,4798	0,9906	3,972E-03	17,19	0,57
Média	1,0	0,200	0,394	0,396	0,49	0,986	0,0041	20	0,5
Desv Pad	0,1	0,000	0,008	0,008	0,02	0,008	0,0001	3	0,1

P-DABCO 3g CCEpPP Abordagem 5

Experimento	k'	y_0	y_{0teo}	A1	R^2	Cat	A1- y_0 ($\Delta\%$)	y_0-y_{0teo} ($\Delta\%$)
KC19EpPP	1,0850	0,3827	0,3876	0,4173	0,9943	4,074E-03	8,30	1,27
KC20EpPP	1,1263	0,3983	0,4023	0,4423	0,9824	4,235E-03	9,95	0,98
KC21EpPP	0,8595	0,3941	0,3996	0,4240	0,9935	3,972E-03	7,05	1,37
Média	1,0	0,392	0,396	0,43	0,990	0,0041	8	1,2
Desv Pad	0,1	0,008	0,008	0,01	0,007	0,0001	1	0,2

P-DABCO 3g CCEpPP Abordagem 6

Experimento	k'	y_0	y_{0teo}	A1	R^2	Cat	A1- y_0 ($\Delta\%$)	y_0-y_{0teo} ($\Delta\%$)
KC19EpPP	1,1268	0,3795	0,3876	0,3798	0,9983	4,074E-03	0,09	2,09
KC20EpPP	1,2319	0,3927	0,4023	0,3928	0,9984	4,235E-03	0,03	2,38
KC21EpPP	0,9275	0,3875	0,3996	0,3871	0,9991	3,972E-03	0,10	3,02
Média	1,1	0,387	0,396	0,387	0,999	4,09E-03	0,07	2,5
Desv Pad	0,2	0,007	0,008	0,007	0,000	0,0001	0,04	0,5

P-DABCO 3g EpPP Abordagem 1

Experimento	k'	y_0	A1	R^2	Cat	A1r	A1-A1r ($\Delta\%$)
KC19EpPP	1,0105	0,0026	0,3953	0,9906	5,371E-03	0,3876	2,00
KC20EpPP	1,0452	0,0016	0,4174	0,9763	5,348E-03	0,4023	3,75
KC21EpPP	0,8055	0,0023	0,4084	0,9906	5,318E-03	0,3996	2,20
Média	1,0	0,002	0,41	0,986	0,00535	0,396	3
Desv Pad	0,1	0,001	0,01	0,008	0,00003	0,008	1

P-DABCO 3g EpPP Abordagem 2

Experimento	k'	y_0	A1	R^2	Cat	A1r	A1-A1r ($\Delta\%$)
KC19EpPP	1,3040	0,0101	0,4907	0,9992	5,371E-03	0,3876	26,61
KC20EpPP	1,3737	0,0094	0,5286	0,9946	5,348E-03	0,4023	31,39
KC21EpPP	1,0056	0,0123	0,4733	0,9970	5,318E-03	0,3996	18,43
Média	1,2	0,011	0,50	0,997	0,00535	0,396	25
Desv Pad	0,2	0,002	0,03	0,002	0,00003	0,008	7

P-DABCO 3g EpPP Abordagem 3

Experimento	k'	t_0	y_0	A1	R^2	Cat	A1r	A1-A1r ($\Delta\%$)
KC19EpPP	1,0105	0,0046	0,0026	0,3972	0,9893	5,371E-03	0,3876	2,47
KC20EpPP	1,0452	0,1750	0,0016	0,5012	0,9730	5,348E-03	0,4023	24,58
KC21EpPP	0,8055	0,0835	0,0023	0,4368	0,9892	5,318E-03	0,3996	9,31
Média	1,0	0,09	0,002	0,45	0,984	0,00535	0,396	12
Desv Pad	0,1	0,09	0,001	0,05	0,009	0,00003	0,008	11

P-DABCO 3g EpPP Abordagem 4

Experimento	k'	t_0	y_0	A1	R^2	Cat	A1r	A1-A1r ($\Delta\%$)
KC19EpPP	1,0105	0,2000	0,0026	0,4839	0,9906	5,371E-03	0,3876	24,85
KC20EpPP	1,0452	0,2000	0,0016	0,5144	0,9763	5,348E-03	0,4023	27,87
KC21EpPP	0,8055	0,2000	0,0023	0,4798	0,9906	5,318E-03	0,3996	20,07
Média	1,0	0,20	0,002	0,49	0,986	0,00535	0,396	24
Desv Pad	0,1	0,00	0,001	0,02	0,008	0,00003	0,008	4

APÊNDICE D – Energias calculadas

Neste apêndice são apresentadas as energias calculadas para a reação de cicloadição de CO₂ ao epóxido EpPP para a formação do seu respectivo ciclocarbonato (CCEpPP). Os cálculos das energias foram realizadas considerando sempre os sistemas com todas as espécies envolvidas neste sistema. Por exemplo, para o sistema dos reagentes, estão envolvidos o EpPP, CO₂ e catalisador. Para o sistema Int1, estão envolvidos o Int1, CO₂ e catalisador. Para o sistema produto, estão envolvidos o CCEpPP e catalisador. É importante sempre calcular a energia com a presença de todas as espécies envolvidas para levar em consideração as possíveis interações intermoleculares que influenciarão na energia.

As energias absolutas de cada sistema estão expressas em Hartree e as energias relativas aos reagentes da energia de Gibbs de formação em kJ mol⁻¹.

Para o catalisador TPA, somente foram realizados cálculos no vácuo e a 298 K (25 °C). Para o catalisador P-DABCO, além dos cálculos no vácuo e a 298 K (25 °C), foram realizados também cálculos no solvente DMAc e a 473 K (150 °C) e, para os estados estacionários em solvente DMAc e a 298 K (25 °C).

Para todos os cálculos utilizou-se a Teoria do Funcional de Densidade (DFT), com o funcional híbrido B3LYP e a base 6-311g++(d,p). Para os cálculos considerando o solvente utilizou-se o formalismo IEFPCM com os parâmetros para DMAc. Os cálculos para os estados de transição (TS) foram realizados com o formalismo QST3. Todos estes métodos estão descritos na seção Materiais e Métodos.

As tabelas a seguir apresentam os valores para as energias.

A notação (?) significa que até o momento não foi possível obter o valor da energia para esta etapa, por problemas de convergência no cálculo.

A notação (-) significa que não existe ou não foi encontrada no cálculo a etapa referida.

A notação (x) significa que o cálculo não foi realizado para esta etapa.

Tabela 1. Valores das energias calculadas para o catalisador TPA no vácuo a 298 K. São apresentadas a energia absoluta dos sistemas em Hartree e a energia relativa aos reagentes para a energia de Gibbs de formação ΔG em kJ mol⁻¹.

Etapa	E (Hartree)	ΔG (kJ mol ⁻¹)
Reagentes	-3.790,8590	0,00
TS1	-3.790,8199	102,55
Int1	-	-
TS2	-	-
Int2	-3.790,8542	12,54
TS3	-3.790,8267	84,65
Produto	-3.790,8743	-40,22

Tabela 2. Valores das energias calculadas para o catalisador P-DABCO, sendo as notações: P-DABCOv vácuo e 298 K ; P-DABCOs em DMAc e 473 K ; P-DABCOy em DMAc e 298 K. São apresentadas a energia absoluta dos sistemas em Hartree e a energia relativa aos reagentes para a energia de Gibbs de formação ΔG em kJ mol^{-1} .

Etapa	P-DABCOv		P-DABCOs		P-DABCOy	
	E (Hartree)	ΔG (kJ mol^{-1})	E (Hartree)	ΔG (kJ mol^{-1})	E (Hartree)	ΔG (kJ mol^{-1})
Reagentes	-3.725,9222	0,00	-3.726,0155	0,00	-3.725,9667	0,00
TS1	-3.725,8773	117,89	-3.725,9782	97,99		
Int1	-3.725,9021	52,87	-3.725,9821	87,75	-3.725,9343	85,27
TS2	-3.725,9007	56,63	-3.725,9554	157,92		
Int2	-3.725,9093	33,89	-3.725,9915	63,19	-3.725,9481	49,00
TS3	-3.725,7994	322,58	-3.725,9739	109,30		
Produto	-3.725,9279	-14,85	-3.726,0240	-22,22	-3.725,9786	-31,20