

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO

**ESTUDO DA HIDROGENAÇÃO DO NBR EMPREGANDO
SISTEMA BIFÁSICO**

Lawrence André Müller

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade
Federal do Rio Grande do Sul para a obtenção do título de mestre em Química

Porto Alegre, 09 de março de 1998

SECRETARIA DE DOCUMENTAÇÃO
QUÍMICA

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado entre março de 1996 e fevereiro de 1998, no Instituto de química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob orientação do prof. Roberto Fernando de Souza, inteiramente pelo autor, salvo eventuais agradecimentos que apareçam no texto.

LAWRENCE ANDRÉ MÜLLER

INSTITUTO DE QUÍMICA
FACULDADE DE QUÍMICA

À Bibiana,

AGRADECIMENTOS

Ao professor Roberto F. de Souza pela orientação e dedicação demonstrados durante o desenvolvimento deste trabalho.

À professora Sandra Mara Einloft e ao colega Paulo Soares pela participação e o incentivo na parte inicial deste trabalho.

Às professoras Raquel dos Santos Mauler e Michèle Oberson de Souza e ao professor Adriano Lisboa Monteiro pela disponibilidade para discutir os assuntos pertinentes a este trabalho.

Aos professores Jairton Dupont, Maria Isabel Pais da Silva, Nilson Romeu Marcílio e João Henrique Z. dos Santos pela participação na banca examinadora.

Aos colegas Alexandre Umpierre e Vinicius Predebon ,pelas análises de DSC, às colegas Fernanda Nunes, e Andréia Torres, pela disponibilidade para as análises de GPC e ao colega Cristiano Krug pelo auxílio nas análises de IV.

Aos amigos Leonardo Simon, Fabiano Kauer, Elisa B. Coutinho, Vanessa Gasparini, Danilo Zim, Alessandro Cavagnoli, Josephine Orso, Rosane Ligabue, Marisa Tsao, Cláudia Wyrvalski, Leandro D. Pinto, Vanusa Lando, Daniela Vescia e demais colegas do laboratório K110.

Aos amigos Rafael Pereira, Silvana Silva, Jeane Dullius, Elton Corrêa, Crestina Consorti e demais colegas do laboratório K102.

À Nitriflex S.A. pelo envio de material para pesquisa.

À Petroflex Indústria e Comércio S.A. pelo incentivo tecnológico.

À Capes pela bolsa concedida.

À todos aqueles que de alguma forma ou de outra contribuíram em minha formação e para a conclusão desta tese.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	01
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
2.1. Hidrogenação em fase homogênea	04
2.1.1. Ativação do hidrogênio	04
2.1.1.1. Ativação por adição oxidativa	04
2.1.1.2. Ativação por adição homolítica	05
2.1.1.3. Ativação por adição heterolítica	06
2.1.2. Hidrogenação seletiva	07
2.1.3. Hidrogenação assimétrica	08
2.1.4. Hidrogenação por transferência de hidrogênio	09
2.2. Hidrogenação de polímeros	10
2.2.1. Propriedades e aplicação dos polímeros hidrogenados	10
2.2.1.1. O NBR hidrogenado	11
2.2.2. Hidrogenação do NBR em fase homogênea	13
2.2.2.1. Hidrogenação com complexos de ródio	13
2.2.2.2. Hidrogenação com complexos de rutênio	15
2.2.2.3. Hidrogenação com complexos de platina e paládio	19
2.2.3. Hidrogenação do NBR em fase heterogênea	20
2.2.4. Hidrogenação do NBR pela diimida	21
2.3. Os Sais fundidos	22
2.4. Hidrogenação em sistemas bifásicos	23
3 - PARTE EXPERIMENTAL	25
3.1. Síntese dos catalisadores	26
3.1.1. Síntese do $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	26
3.1.2. Síntese do $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$	26

3.1.3. Síntese do RuHCl(CO)(PCy₃)₂	27
3.2. Síntese dos sais fundidos	28
3.2.1. Síntese do MBIC	28
3.2.2. Síntese do [MBI][BF ₄]	29
3.3. Experimentos de hidrogenação	30
3.4. Técnicas analíticas	31
3.4.1. Espectroscopia de RMN de ¹ H, de ¹³ C e de ³¹ P	32
3.4.1.1. Determinação de conversão e microestrutura por RMN ¹ H	32
3.4.2. Espectroscopia vibracional	34
3.4.2.1. Determinação de conversão e microestrutura por IV	34
3.4.3. Cromatografia de permeação em gel	36
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1. Influência da temperatura	39
4.2. Influência da Pressão	44
4.3. Influência do meio iônico	46
4.4. Influência do solvente	49
4.5. Influência da concentração do catalisador	53
4.6. Reaproveitamento do sistema catalítico	56
4.6.1. Evidências da imobilização do catalisador na fase iônica	56
4.7. Determinação de reações paralelas	57
5 - ESTUDO CINÉTICO	59
5.1. Equacionamento cinético	61
5.2. Introdução às constantes resistivas	64
5.3. Ajuste da equação cinética	66
5.3.1. Método matemático de ajuste	67
5.3.2. Influência da pressão de H ₂	69
5.3.3. Influência da temperatura	71

5.3.4. Derivação da equação de pseudo-primeira ordem	75
5.3.5. Influência do meio iônico e de solventes polares	77
5.4. Aplicação da equação cinética	83
5.4.1. Previsão dos resultados de conversão	86
6 - CONCLUSÃO	89
7 - BIBLIOGRAFIA	92
8 - ANEXO	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mecanismo da hidrogenação por adição oxidativa envolvendo o complexo $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$	05
Figura 2: Ciclo catalítico para a hidrogenação de alquenos ativados por adição homolítica	06
Figura 3: Mecanismo de hidrogenação via adição heterolítica	07
Figura 4: Mecanismo da hidrogenação do NBR catalisada pelo complexo $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$	14
Figura 5: Mecanismo de hidrogenação do NBR envolvendo o complexo $\text{RuCl}(\text{CH}=\text{CH}(\text{Ph}))(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$	17
Figura 6: Esquema genérico da hidrogenação de polímeros pela diimida. (1) Geração da diimida por termólise da TSH. (2) Ataque ao substrato insaturado	22
Figura 7: tetrafluorborato de 1-metil-3-n-butylimidazol, solvente iônico empregado nas reações de hidrogenação em sistemas bifásicos	23
Figura 8: Esquema representativo de um reator batelada para hidrogenação	24
Figura 9: Reator batelada com agitação magnética utilizado nos experimentos de hidrogenação com sistema de retirada de alíquotas.	30
Figura 10: Curva de aquecimento típica para a reação de hidrogenação a 140°C .	31
Figura 11: Espectros de RMN ^1H do NBR contendo 29%-m em acrilonitrila. a) 0%; b) 50% e c) 98% hidrogenado.	33
Figura 12: Espectros de I.V. do NBR contendo 29% de acrilonitrila e a) 0%; b) 33%; c) 66%; d) 87%; e) 96% das insaturações 1,4- trans hidrogenadas.	35
Figura 13: Evolução da conversão total para a reação 10	40
Figura 14: Evolução da conversão das insaturações 1,4-trans do NBR a 10atm e 11) 100°C ; 12) 120°C ; 13) 140°C ; 14) 160°C	41

Figura 15: Variação do logaritmo de 1-X com o tempo nas temperaturas de 11) 100°C; 12) 120°C; 13) 140°C e 14) 160°C.	42
Figura 16: Variação de $\ln(k)$ em função do inverso da temperatura absoluta	43
Figura 17: Evolução da conversão das insaturações 1,4-trans do NBR a 140°C e 13) 10 atm; 15) 20 atm e 16) 30 atm	45
Figura 18: Variação da constante de velocidade (k) com a pressão de hidrogênio, a 140°C	46
Figura 19: Evolução da conversão para a hidrogenação do NBR na pressão de 10 atm, temperatura de 140°C e 18) 0 ml; 13) 3 ml; 19) 6ml e 20) 9ml de sal fundido	48
Figura 20: Variação das constantes de velocidade na hidrogenação do NBR em função do volume do sal fundido $[MBI][BF_4]$	49
Figura 21: Variação da pressão de vapor (P_v) com a temperatura para o solvente tolueno (1), e THF (2)	50
Figura 22: Evolução da conversão com o tempo para a hidrogenação do NBR em 140°C e 10 atm com solvente 13) tolueno e 21) THF	52
Figura 23: Evolução da conversão para a hidrogenação do NBR na pressão de 10 atm, temperatura de 140°C e 13) 0,11 mol%, 22) 0,05 mol% e 23) 0,03 mol% de $RuHCl(CO)(PCy_3)_2$.	54
Figura 24: Influência da relação entre o volume de sal fundido e a concentração de catalisador na constante de velocidade global, k	55
Figura 25: Ciclo catalítico proposto para a hidrogenação do NBR em meio bifásico e em meio homogêneo, com o catalisador $RuHCl(CO)(PCy_3)_2$	60
Figura 26: Forma da curva que correlaciona a variação de $1/\gamma$ com o aumento da pressão	65
Figura 27: Representação esquemática da conversão 1) Curva obtida experimentalmente com erro devido à curva de aquecimento e hidrogenação inicial das insaturações 1,2 e 1,4-cis; 2) Curva esperada sem o erro	67
Figura 28: Variação de $\ln(\gamma/\delta)$ em função do inverso da temperatura absoluta	72

Figura 29: Variação da constante resistiva ρ/γ com a temperatura	74
Figura 30: Evolução da conversão com o tempo para a reação 20, obtidos por: 1) equação cinética; 2) equação de pseudo-primeira ordem; e os pontos obtidos experimentalmente	77
Figura 31: Valores encontrados para δ/γ empregando diferentes volumes de sal fundido, diferentes concentrações de catalisador e diferentes solvente	80
Figura 32: Valores encontrados para ρ/γ empregando diferentes volumes de sal fundido, diferentes concentrações de catalisador e solvente	80
Figura 33: Variação do tempo com a conversão para a reação 13 considerando a influência da inicialização e da finalização do ciclo catalítico	84
Figura 34: Variação do tempo com a conversão para a reação 20 considerando a influência da inicialização e da terminação do ciclo catalítico	86

LISTA DE TABELAS

Tabela I: Aplicações automotivas para o HNBR	12
Tabela II: Alguns sistemas estudados para a hidrogenação de polímeros por complexos de Rh	15
Tabela III: Alguns sistemas estudados envolvendo complexos de Ru	18
Tabela IV: Sistemas conhecidos para a hidrogenação do NBR por complexos de Pd	20
Tabela V: Caracterização do $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$:	27
Tabela VI: Caracterização do MBIC por IV	29
Tabela VII: Caracterização do MBIC por RMN ^1H :	29
Tabela VIII: Caracterização do MBIC por RMN ^{13}C	29
Tabela IX: Caracterização do $[\text{MBI}][\text{BF}_4]$ por IV	30
Tabela X: Caracterização do $[\text{MBI}][\text{BF}_4]$ por RMN ^1H	30
Tabela XI: Caracterização do $[\text{MBI}][\text{BF}_4]$ por RMN ^{13}C	30
Tabela XII: Absortividades molares em polibutadienos	35
Tabela XIII: Dados microestruturais do NBR N-726	36
Tabela XIV: Resultados de conversão para a hidrogenação do NBR variando-se diferentes parâmetros	37
Tabela XV: Experimentos de hidrogenação do NBR e em diferentes temperaturas	39
Tabela XVI: Energias de ativação para a hidrogenação do NBR em meio homogêneo e em meio bifásico	43
Tabela XVII: Experimentos de hidrogenação do NBR em diferentes pressões	45
Tabela XVIII: Experimentos de hidrogenação do NBR com diferentes volumes de sal fundido	47
Tabela XIX: Experimentos de hidrogenação do NBR em meio bifásico empregando-se diferentes solventes	51
Tabela XX: Experimentos de hidrogenação do NBR em meio bifásico com diferentes concentrações de catalisador	53

Tabela XXI: Reação de reaproveitamento do sistema catalítico	57
Tabela XXII: Valores obtidos para os coeficientes ρ/γ e δ/γ de acordo com os parâmetros reacionais	68
Tabela XXIII: Valores calculados para o fator de correção, f , para reações em diferentes temperaturas	74
Tabela XXIV: Resumo das influências dos parâmetros reacionais em δ/γ e ρ/γ	85
Tabela XXV: Condições padronizadas em relação ao experimento 13	87

ABREVIATURAS

MBIC: cloreto de 1-metil-3-*n*-butilimidazol

[MBI][BF₄]: tetrafluorborato de 1-*n*-metil-3-*n*-butilimidazol

Ph: fenil

ⁱPr: isopropil

Cy: ciclohexil

E_a: energia de ativação de Arrhenius

v: estiramento

δ: deformação axial

n: número de móis

IV: espectroscopia vibracional

M: metal

RMN ¹H: espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton

RMN ¹³C: espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono

RMN ³¹P: espectroscopia de ressonância magnética nuclear de fósforo

ρ/γ: constante resistiva linear

δ/γ: constante resistiva logarítmica

NBR: borracha de butadieno e acrilonitrila

HNBR: borracha de butadieno e acrilonitrila hidrogenada

PBD: polibutadieno

SBR: borracha de estireno e butadieno

EPDM: terpolímero etileno, propileno e dieno

X: conversão

C_{olef}: concentração de olefina 1,4-*trans*

C_{olef0}: concentração de olefina 1,4-*trans* no início da reação

C_{CN} concentração de nitrila

C_{Ru} = [Ru]: concentração de rutênio

%-m: percentual mássico

COD: ciclooctadieno

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a hidrogenação do NBR em meio bifásico empregando complexos de rutênio e o líquido iônico [MBI][BF₄] que foi utilizado como agente imobilizante do catalisador. A hidrogenação mostrou-se efetiva em condições brandas como 10-40 atm e temperaturas de 140-160°C utilizando-se o complexo RuHCl(CO)(PCy₃)₂ onde obtiveram-se altas conversões (86-100%) entre 1,5 e 5 horas de reação. Os melhores resultados foram obtidos empregando-se a relação mL[MBI][BF₄]/mmolRu a partir de 100mL/mmol onde obteve-se um aumento de 2,2 vezes a constante de velocidade para a reação de pseudo-primeira ordem em relação às mesmas condições em meio homogêneo. Através do estudo cinético propomos uma nova equação que descreve o sistema e verificamos que a reação é limitada pela inibição ocasionada pela presença de grupamentos nitrila e a β-eliminação do alquil-metal em baixas concentrações de hidrogênio e em solventes apolares. A energia de ativação encontrada para a hidrogenação do NBR contendo 29% de acrilonitrila foi de 49kJ/mol.

ABSTRACT

In this work the NBR hydrogenation was studied in bifasic system employing rutenium complexes and the [MBI][BF₄] ionic liquid which were used as imobilizing agent of the catalyst. The hydrogenation was efective at low reaction conditions as 10-40 atm and 140-160°C with the complex RuHCl(CO)(PCy₃)₂, accomplishing high conversions (86-100%) with reaction times between 1,5 and 5h. The best results were obtained employing the ratio mL[MBI][BF₄]/mmolRu higher than 100mL/mmol where the reaction rate constant was 2,2 times higher for the pseudo-first order when compared with the same conditions in homogeneous systems. Through the kinetic studies a new equation is proposed, which describes the system performance. This equation takes into account the nitrile inhibition and the alkyl-metal β-elimination in low hydrogen concentrations and in apolar solvents. The activation energy found for the hydrogenation of NBR containing 29% of acilonitrila was 49kJ/mol.

1- INTRODUÇÃO

O grande interesse para a hidrogenação de polímeros reside na necessidade de obter-se materiais elastoméricos de maior resistência à degradação que as borrachas natural e sintéticas convencionais. As insaturações C=C, presentes no polímero original, quando reduzidas geram grupamentos saturados de grande resistência ao calor e ao oxigênio, dando a este material propriedades muito superiores que ao seu polímero originário e a atribuição de elastômero especial.

Diversos sistemas têm sido testados nos últimos 20 anos para a obtenção dos produtos hidrogenados. Tais procedimentos envolveram tanto métodos não catalíticos, catálise heterogênea e catálise homogênea, sendo que diversos problemas associados aos custos de produção têm dificultado o seu avanço em escala industrial.

O maior problema enfrentado até o momento tem sido a redução de insaturações C=C em copolímeros que contém grupos polares inibidores como o CN e o CO₂R. Para obter-se sucesso em sua hidrogenação total torna-se necessária a operação em condições drásticas e o emprego de complexos metálicos de alto custo como os de ródio, rutênio e paládio, em meio homogêneo, o que encarece o produto final.

Esta tese de mestrado teve como objetivo o estudo de um novo método de hidrogenação dos materiais poliméricos, como os copolímeros butadieno-acrilonitrila (NBR), através de catálise bifásica. O sistema bifásico possibilita o reaproveitamento do catalisador e o emprego de condições mais brandas nas reações, tornando-se uma alternativa tecnológica importante na tentativa de diminuição dos custos da hidrogenação.

No presente trabalho também pretendemos fazer uma analogia entre os métodos convencionais existentes, com principal atenção dedicada à hidrogenação em meio homogêneo, com o intuito de avaliar a potencialidade do sistema bifásico para a utilização em escalas comerciais.

Inicialmente discutimos, na revisão bibliográfica, os sistemas disponíveis atualmente para a hidrogenação de espécies insaturadas, os mecanismos mais aceitos e

a seletividade, com maior detalhamento para os sistemas catalíticos em meio homogêneo, que neste trabalho são de maior relevância.

No campo da hidrogenação de polímeros são abordados desde a importância destes materiais do ponto de vista comercial, com especial atenção para as aplicações do NBR hidrogenado (HNBR), o seu mercado potencial e a identificação dos materiais que competem com ele na indústria de artefatos elastoméricos de alto desempenho e resistentes ao óleo.

A hidrogenação do NBR é discutida em termos de sistemas catalíticos estudados até o momento, passando pelo uso da diimida, verificando as características da hidrogenação em fase heterogênea e principalmente detalhando as reações em meio homogêneo onde discutimos os complexos cataliticamente ativos mais utilizados, mecanismos de reação, sistemas cobertos por patentes ou simplesmente tornados públicos através de artigos de cunho científico.

Ainda na revisão bibliográfica abordamos o uso de sais fundidos em catálise bifásica, os meios iônicos estudados e as propriedades que os tornam atrativos não somente em meio acadêmico mas também para uso industrial. A hidrogenação em meio bifásico é discutida com base no trabalho de Souza e colaboradores^{62,63}, cujos excelentes resultados incentivaram a elaboração deste projeto para a hidrogenação de materiais poliméricos com a utilização de líquidos iônicos.

As técnicas utilizadas para o desenvolvimento do trabalho são descritas no Capítulo 3 onde é detalhada a síntese dos catalisadores, síntese de sais fundidos, experimentos de hidrogenação e outros. Neste mesmo capítulo são verificadas as técnicas de caracterização, é mostrado como são realizadas as análises dos resultados e quais são os principais procedimentos utilizados.

Os experimentos de hidrogenação encontram-se descritos no capítulo 4, classificados de acordo com os parâmetros analisados, como temperatura, pressão, meio iônico, solvente e concentração de catalisador. Diversos sistemas são estudados de forma a melhor elucidar o procedimento da hidrogenação em meio bifásico e correlacionar com os processos em meio homogêneo. Também é abordado brevemente neste capítulo considerações sobre o reaproveitamento da fase iônica para novas bateladas de reação e a possibilidade de ocorrência de reações paralelas, que são tópicos da maior importância para o seguimento deste trabalho.

No capítulo 5 é realizado o tratamento cinético desse sistema onde se estabelece definitivamente o vínculo da catálise bifásica com a catálise homogênea e grande parte dos fenômenos observados no capítulo 4 são elucidados com base em evidências de ordem cinética.

A cinética do sistema é introduzida através da proposição de um ciclo catalítico que devidamente analisado gera a equação cinética, que descreve com grande fidelidade os resultados de conversão para cada experimento. A influência dos parâmetros reacionais é então debatido com base nos termos dessa equação, que revela detalhes surpreendentes quanto ao mecanismo de reação e como o meio iônico interfere na atividade do sistema.

Ao final são feitas uma série de considerações quanto aos parâmetros reacionais e a natureza do substrato no sentido de se prever resultados de conversão apenas com a utilização da equação cinética.

O presente trabalho é então consolidado através da análise do avanço científico alcançado e as sugestões pertinentes à sua continuidade.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - HIDROGENAÇÃO EM FASE HOMOGÊNEA

Hidrogenação catalítica é a adição de hidrogênio a uma espécie insaturada através do hidrogênio molecular (H_2) ou por transferência de hidrogênio envolvendo uma espécie doadora. Os sistemas catalíticos envolvem metais de transição onde a espécie insaturada é geralmente ativada por coordenação e o hidrogênio por adição sobre o metal. São conhecidos sistemas envolvendo ativação do H_2 homolítica, heterolítica e por adição oxidativa. Através da escolha cuidadosa do catalisador elevada atividade e seletividade podem ser atingidas.

2.1.1 - Ativação do Hidrogênio

2.1.1.1 - Ativação por Adição Oxidativa

A ativação do hidrogênio por adição oxidativa foi proposta quando do estudo de reações de hidrogenação com o catalisador cloreto de *tris*(trifenilfosfina)Ródio(I), $RhCl(PPh_3)_3$, a partir de sua descoberta em 1965 por Wilkinson¹. O ciclo catalítico atualmente aceito é ilustrado na Figura 1.

O complexo $RhCl(PPh_3)_3$ dissocia um de seus ligantes PPh_3 (indicado como L) em solução para obter o complexo [1] que tem um solvente, S, coordenado. Ocorre a adição oxidativa do H_2 em [1] conduzindo a um complexo dihidreto [2]. O mesmo dihidreto também pode ser obtido, apesar de muito mais lentamente, pela adição oxidativa direta do H_2 ao complexo $RhCl(PPh_3)_3$ não dissociado formando o intermediário [5] com a subsequente dissociação da trifenilfosfina. O complexo octaédrico [3] é formado pela troca de S por uma olefina em [2] sendo seguido pela inserção da olefina na ligação Rh-H obtendo-se a espécie alquil-hidreto [4]. Um alceno é então eliminado redutivamente para regenerar a espécie [1]. O complexo [1] coordenativamente insaturado reage em seguida com H_2 para continuar o ciclo catalítico².

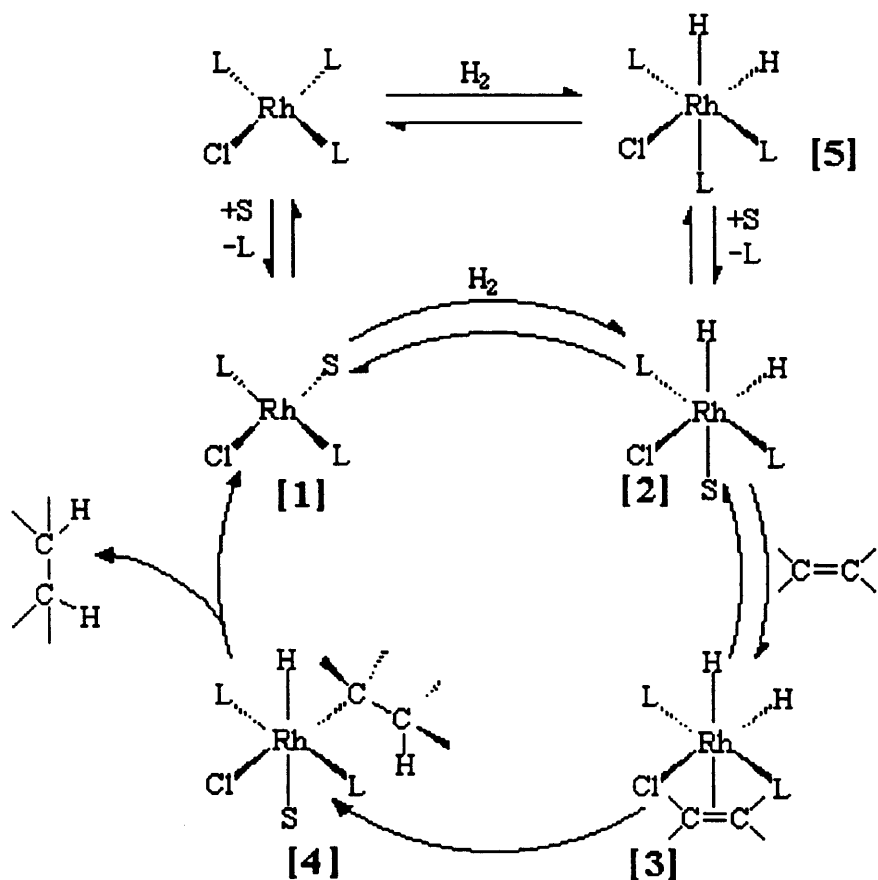
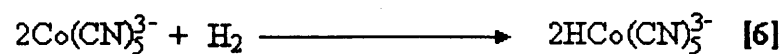


Figura 1: Mecanismo da hidrogenação por adição oxidativa envolvendo o complexo $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ¹

2.1.1.2 - Ativação por Adição Homolítica

Este tipo de ativação é exemplificado pelo sistema catalítico pentaciano cobalto(II). A principal espécie catalítica é o hidreto de pentaciano cobalto formado via clivagem homolítica do hidrogênio³, como mostrado abaixo.



A regra dos 18 elétrons aplicada a este complexo diamagnético [6] é de uso limitado a sistemas particulares, uma vez que o complexo de partida $\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_5^{3-}$ é um íon paramagnético de 17 elétrons.

O ciclo catalítico para a hidrogenação de olefinas é mostrado na Figura 2. A iteração inicial de [6] com a olefina ativada ocorre via um estado de transição de quatro centros [7] em que o átomo de hidrogênio é transferido ao carbono β . Dienos conjugados e polienos seguem o ciclo I enquanto que muitos outros substratos são hidrogenados via ciclo II³.

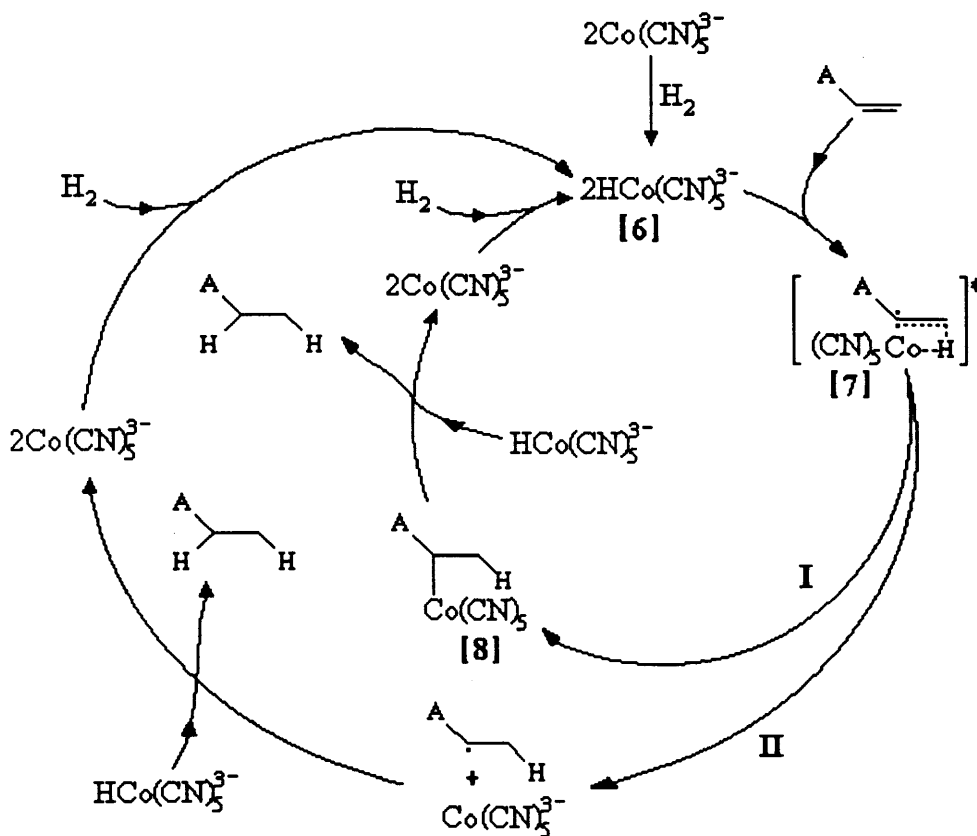


Figura 2: Ciclo catalítico para a hidrogenação de alquenos ativados por adição homolítica³.

2.1.1.3 - Ativação por Adição Heterolítica:

Neste caso a espécie catalítica metal-hidreto é formada por clivagem heterolítica do hidrogênio. Formalmente este processo não envolve mudança tanto no número de coordenação como no estado de oxidação, o que é verificado para o complexo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ na Figura 3. Ambas as espécies [9] e [10] são d^6 pentacoordenadas tendo 16 elétrons de valência. Contudo experimentalmente isto é, muitas vezes, extremamente difícil de distinguir entre adição heterolítica e adição oxidativa seguida por eliminação redutiva³.

Após formada a espécie [10] cataliticamente ativa esta sofre coordenação de uma olefina e a dissociação de uma fosfina originando a espécie [11]. Esta por sua vez rapidamente gera a espécie metal-alquil [12] com reassociação da fosfina terciária ou do solvente na molécula. Em seguida a espécie [12] sofre hidrogenólise conduzindo ao produto alcano e regenerando a espécie catalítica [10]. Esta última etapa pode ocorrer via clivagem heterolítica do H₂ mas mais provavelmente via adição oxidativa seguida por eliminação reductiva.

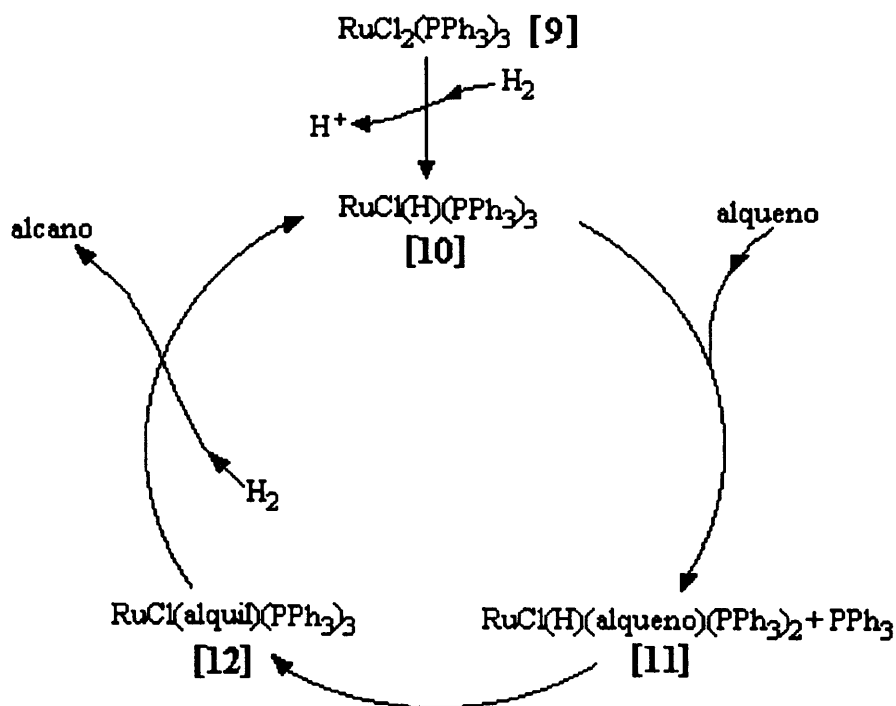


Figura 3: Mecanismo de hidrogenação via adição heterolítica³.

2.1.2 - Hidrogenação Seletiva

São conhecidos na literatura diversos sistemas capazes de catalisar seletivamente a redução de determinadas insaturações em compostos orgânicos e se mostrarem inativos em relação a outras.

Catalisadores homogêneos capazes de reduzir seletivamente alquenos e alquinos na presença de outros grupos funcionais são $\text{RhCl(PPh}_3)_3$ ⁴, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ⁵ e $\text{RhH(CO)(PPh}_3)_3$ ⁶. Através da escolha cuidadosa das condições de reação é possível,

por exemplo, reduzir um alquino seletivamente em relação ao correspondente alqueno. Estes catalisadores são extremamente sensíveis a efeitos estéricos no substrato e tem preferência distinta para alquenos e alquinos terminais. A tendência geral da razão de redução é: 1-alqueno > *cis*-2-alquenos >> *trans*-2-alquenos > *trans*-3-alquenos.

O sistema catalítico formado quando cianeto de cobalto é dissolvido em ácido clorídrico aquoso é altamente específico para a hidrogenação de dienos conjugados, polienos e certos monoenos ativados⁷. Outro catalisador que reduz seletivamente dienos a monoenos é o $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ⁸.

Para a hidrogenação de sistemas aromáticos e heterocíclicos são empregados sistemas Ziegler como o $\text{Co}(\text{2-etilhexanoato})/\text{AlEt}_3$ ³ e posteriormente o catalisador $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)]_2$ quando tratado com carbonato de sódio em 2-propanol⁹.

Também são conhecidos sistemas catalíticos para a hidrogenação de aldeídos e cetonas, como o $\text{CoH}(\text{CO})_3(\text{PBu}^n_3)$ ^{10,11} que catalisa a hidrogenação de aldeídos a álcoois e o complexo catiônico $[\text{Rh}(\text{dieno})\text{L}_2]^+$ (L= fosfina terciária) que é considerado mais reativo em relação a cetonas¹².

2.1.3 - Hidrogenação Assimétrica

Síntese assimétrica é o processo através do qual uma unidade aquiral é convertida em uma entidade quiral de tal forma que os estereoisômeros são obtidos em quantidades desiguais¹³. A eficiência de uma síntese assimétrica é medida em termos da percentagem de excesso de um enantiômero sobre o outro, ou seja, excesso enantiomérico percentual (ee%), onde $\text{ee}\% = \%R - \%S$. A síntese assimétrica é particularmente importante na indústria farmacêutica e agroquímica onde freqüentemente observa-se que dois isômeros ópticos da mesma molécula diferem marcadamente quanto a atividade farmacológica e biológica.

Para realizar-se uma síntese assimétrica deve-se utilizar um reagente quiral ou um catalisador que atue sobre um centro próquiral do substrato para criar um novo centro quiral.

A maioria dos catalisadores conhecidos para a hidrogenação homogênea assimétrica são baseados em complexos de ródio contendo fosfina terciária. Nestes sistemas dois métodos têm sido utilizados para introduzir atividade óptica. Um baseia-se no uso de ligantes do tipo $PR^1R^2R^3$ que são assimétricos ao nível do fósforo e outro em que a assimetria está contida em algum dos grupos ligados ao fósforo¹⁴.

2.1.4 - Hidrogenação por Transferência de Hidrogênio

A reação de transferência de hidrogênio é um tipo alternativo de hidrogenação onde o hidrogênio provém de uma molécula doadora DH_2 que sofre deshidrogenação com o decorrer da reação¹⁵, como mostrado abaixo.



Geralmente as moléculas doadoras estão presentes como solvente o que é uma vantagem por estar em excesso em relação à molécula acceptora A.

A molécula doadora é basicamente qualquer molécula capaz de doar hidrogênio. Na prática muito sucesso tem sido atingido usando álcoois como o isopropanol, ácidos como o ácido fórmico, éteres cíclicos e aminas cíclicas aromáticas.

Os catalisadores ativos para a hidrogenação envolvendo hidrogênio molecular geralmente são ativos na transferência de hidrogênio, uma vez que ocorrem muitos mecanismos similares nestes. Os sistemas mais utilizados envolvem o catalisador de Wilkinson, $RhCl(PPh_3)_3$ ¹⁶.

Como limitação nas reações por transferência de hidrogênio a molécula doadora deve ser capaz de competir com o alceno por um sítio catalítico vacante, sendo para isso necessário a incorporação de um grupo que promova a coordenação ao sítio metálico, e após deshidrogenada não inibir os reagentes de coordenar no metal.

A hidrogenação por transferência de hidrogênio tem como vantagem em relação aos métodos convencionais o fato de não utilizar gás hidrogênio, assim como não necessitar o aparato para reações a alta pressão.

2.2 - HIDROGENAÇÃO DE POLÍMEROS

Muitos dos mais importantes polímeros comerciais são elastômeros derivados de dienos como a borracha natural (poliisopreno, PI), a borracha de estireno-butadieno (SBR) e a borracha nitrílica (NBR). Sua grande utilidade para cientistas e engenheiros ocorre não somente pelas suas propriedades físicas, mas também pela possibilidade de modificação química, entre elas a vulcanização e a hidrogenação¹⁷.

A hidrogenação consiste basicamente na redução (seletiva ou não) das insaturações C=C provenientes do monômero ou dos comonômeros dienos utilizados na polimerização. Este processo conduz a significantes modificações nas propriedades químicas e físicas dos polímeros.

A hidrogenação do polibutadieno (PBD) com grande percentual de unidades repetitivas 1,4 causa a transformação de um material elastomérico em um polímero semicristalino pouco flexível que é similar ao polietileno linear.

As razões para o grande interesse neste processo têm sido principalmente em materiais que requerem acentuada resistência térmica e a degradação oxidativa. Provavelmente o único fator que tem limitado a utilização de polímeros hidrogenados em um grande número de aplicações é o seu alto custo de produção.

A hidrogenação de polímeros tem sido feita por métodos catalíticos e não catalíticos. O principal método de hidrogenação não catalítica é pela redução da diimida utilizando o reagente hidrazina. Entre os métodos catalíticos estudados há exemplos de hidrogenação heterogênea, que até o momento tem prevalecido, e a hidrogenação homogênea, onde tem-se concentrado os novos desenvolvimentos de forma a realizar quantitativamente a redução das duplas ligações carbono-carbono¹⁷.

2.2.1 - Propriedades e Aplicações dos Polímeros Hidrogenados

Os polidienos e seus copolímeros quando hidrogenados são considerados como elastômeros especiais. A sua importância em aplicações científicas e de engenharia tem crescido dramaticamente nos últimos 15 anos.

Os elastômeros hidrogenados possuem aplicações semelhante aos seus polímeros originários não hidrogenados com a vantagem de possuírem superior resistência à temperatura, excelente resistência ao oxigênio, ao ozônio e à radiação ultravioleta, e mesmo assim poderem ser vulcanizados através da pequena quantidade de insaturações ocasionalmente mantidas¹⁷.

Os copolímeros de butadieno que contém quantidades apropriadas de unidades 1,4 apresentam em seus produtos hidrogenados segmentos cristalinos na estrutura, o que aumenta sua resistência à tensão e lhes qualificam para o uso em diversas aplicações sem necessitar de vulcanização; são elastômeros termoplásticos¹⁸.

2.2.1.1 - O NBR Hidrogenado

Através de vários estudos realizados até o momento verificaram-se as propriedades que fazem do HNBR (borracha nitrílica hidrogenada) um elastômero especial resistente ao óleo^{19,20}. Os atributos mais importantes do HNBR que o fazem desejável para muitos usos são:

- 1- Superior resistência à abrasão mesmo a altas temperaturas;
- 2- Excelente resistência ao ozônio e ao oxigênio;
- 3- Excepcional resistência a ataques químicos a altas temperaturas;
- 4- Retenção das propriedades elastoméricas após uso em altas temperaturas.

Os fabricantes do HNBR^{17, 20} produzem diferentes graus de borracha cujas propriedades físicas mais importantes são determinadas pelo nível de nitrila (conteúdo de acrilonitrila) e nível de ligações C=C residuais (geralmente o nível de insaturação remanescente nos graus comerciais de HNBR estão entre 5 e 0,5% e os níveis de acrilonitrila entre 34 e 45%). A borracha nitrílica hidrogenada obtida comercialmente encontra-se pelos nomes Zeptol (Nippon Zeon), Therban (Bayer) e Tornac (Polysar).

O rápido desenvolvimento do HNBR tem sido incentivado pela necessidade de elastômeros resistentes ao óleo de alto desempenho. Muitas de suas aplicações em potencial são aquelas em que o NBR tem sido tradicionalmente usado. O NBR é amplamente utilizado nas diversas aplicações automotivas que requerem elastômeros resistentes ao óleo; contudo, mudanças na engenharia dos automóveis necessitam

materiais com maior durabilidade, melhor controle de poluição e melhor economia de combustível, tendo elevado a temperatura de operação dos motores dos carros a valores considerados impraticáveis a duas décadas atrás. Dessa forma vem se considerando os elastômeros especiais como materiais automotivos de modo a atingir a durabilidade requerida em seus componentes²¹.

As principais aplicações para o HNBR estão sumarizadas na Tabela I. Evidentemente há um grande potencial para esse produto, mas é somente um elastômero especial em um campo muito competitivo. Materiais como a borracha cloropreno (CR), polietileno clorado (CM), elastômero fluorado (FKM), EPDM, borracha de silicone, e polímeros de etileno clorossulfonado (CSM) também são utilizados para muitas aplicações, apesar de que em alguns casos estudados até o momento o HNBR tem mostrado a maior combinação de propriedades efetivas²².

Tabela I: Aplicações automotivas para o HNBR²³.

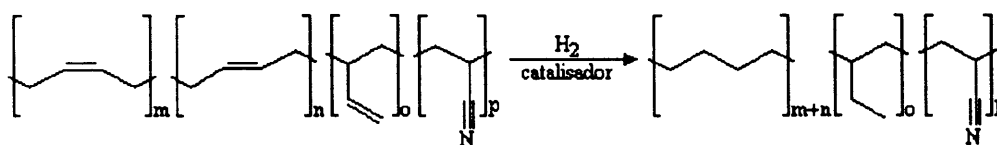
Aplicações	Propriedades de maior atrativo
Mangueiras	Resistência ao calor, gasolina ácida e aditivos de combustível
Linha de combustível	Resistência ao óleo quente e aditivos
Resfriamento de óleo do motor	Resistência ao calor combinada com impermeabilidade
Condicionamento de ar	Resistência ao calor e fluido
Guia de comando	
Selantes, diafragmas e gaxetas	
Bomba de água	
Guia de comando	
Motor	
Transmissão automática	Resistência ao calor e fluídos
Engrenagem	
Bomba de combustível	
Condicionamento de ar	
Correias	
Transmissão	Resistência ao calor e durabilidade dinâmica
Serpentina	Resistência ao calor, ao ozônio e durabilidade dinâmica

2.2.2 - Hidrogenação do NBR em Fase Homogênea

O número de diferentes catalisadores avaliados atualmente para a hidrogenação de insaturações C=C em polímeros é muito grande. A escolha de um sistema catalítico ótimo para determinado sistema é governado pela necessidade de seletividade, especialmente na hidrogenação de polímeros contendo grupos funcionais sensíveis como o CN e o CO₂H. A facilidade de obtenção, manuseio e o custo também são fatores que ditam a melhor escolha do catalisador para um sistema particular¹⁷.

Os catalisadores do tipo Ziegler-Natta têm sido utilizados para a hidrogenação de polímeros que não contém grupos funcionais inibidores como no SBR e no PBD. Inicialmente empregaram-se os catalisadores de Ni e Co na presença de um agente redutor dos grupos 1, 2 ou 13. Estes sistemas apresentaram problemas como a falta de seletividade para reações em temperaturas mais altas, modificações na distribuição de massa molecular e a necessidade de grande quantidade de catalisador que acabaram modificando as propriedades físicas dos polímeros. Melhores resultados foram obtidos com sistemas metallocenos do grupo 4, onde foi possível realizar a hidrogenação a altas temperaturas e pressões sem apreciáveis reações paralelas^{24,25}.

A hidrogenação de polímeros contendo grupos funcionais sensíveis, como no NBR, só foi possível com os catalisadores de Rh, Ru, Pd e Pt. Estes sistemas mostraram-se ativos na hidrogenação do NBR, como mostrado abaixo, por não serem significativamente inibidos pelo grupamento polar da cadeia polimérica.



2.2.2.1 - Hidrogenação com Complexos de Ródio

Os complexos de ródio são possivelmente os catalisadores mais efetivos para a hidrogenação seletiva de insaturações C=C no NBR. O maior número de trabalhos envolve a utilização do complexo de Wilkinson, RhCl(PPh₃)₃ que já há muito tempo

utilizado na hidrogenação de pequenas moléculas. O grande interesse por esse sistema deve-se provavelmente à produção em escala comercial e à facilidade de manuseio.

O complexo $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ é efetivo na hidrogenação seletiva do NBR podendo operar em soluções concentradas de polímero, altas pressões e temperaturas. Em geral as condições de reação para processos comerciais são otimizadas de forma a minimizar a concentração de catalisador relativa ao polímero. Dessa forma as condições operacionais envolvem temperaturas maiores que 100°C , pressões maiores que 27atm e concentração mássica de polímero entre 2 e 10%¹⁷.

Estudos cinéticos empregando este sistema indicaram que a reação é de primeira ordem em relação à concentração de duplas ligações, do catalisador e do hidrogênio, e de ordem inversa em relação às nitrilas, como mostra a figura 4. Também observou-se em outros estudos cinéticos que a energia de ativação para reações a alta pressão e temperatura é de $22\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ²⁶, enquanto que para condições brandas o valor encontrado foi de $87,28\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ²⁷.

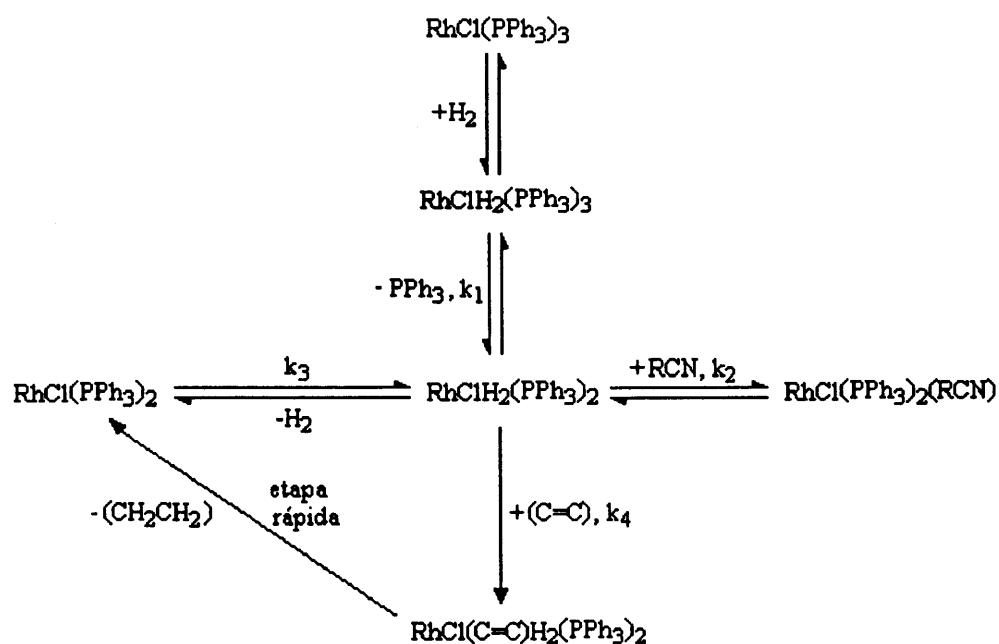


Figura 4: Mecanismo da hidrogenação do NBR catalisada pelo complexo $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ²⁷

A tabela II apresenta alguns sistemas estudados envolvendo a utilização de complexos de ródio. De modo geral os sistemas que envolvem a utilização do complexo de Wilkinson necessitam da adição de um excesso de PPh_3 para manter o sistema ativo. Os sistemas que envolvem o metal precioso Rh, apesar de sua alta

performance, possuem o inconveniente do alto custo deste metal e a instabilidade do seu preço nos últimos anos. Atualmente o ródio custa em torno de 35.000 US\$/kg e o seu preço já tem flutuado para acima de 250.000US\$/kg¹⁷.

Tabela II: Alguns sistemas estudados para a hidrogenação de polímeros por complexos de ródio.

catalisador	Substrato e condições de reação	ref.
RhCl(PPh ₃) ₃	NBR; alta pressão- otimização do processo	26
RhCl(PPh ₃) ₃ ou [Rh(COD)PPh ₃] ₃ O ₂ S	NBR e copolímeros com o complexo N-(4-anilino-fenil);Rh(COD) obtendo bons resultados	17
RhCl(PPh ₃) ₃	NBR; baixa pressão e a alta pressão	17
RhCl(PPh ₃) ₃	NBR	30
RhCl(PPh ₃) ₃	NBR de baixo peso molecular	31
RhCl(PPh ₃) ₃	NBR líquido carboxilado	28
RhCl(PPh ₃) ₃	butadieno e metacrilonitrila	29
RhCl(PPh ₃) ₃	NBR; cinética e mecanismo a baixa pressão	27
RhCl(PPh ₃) ₃	butadieno-isopreno-(metacrilonitrila)	32
RhH ₂ [dppb] ₂ (1,3-difenil-triazenido)	polímeros dienos e grupos funcionais como OH, OR, CO ₂ H e CN	17
RhH(PPh ₃) ₄	NBR	33
RhH(PPh ₃) ₄	NBR, SBR e PBD	17
RhH(dibenzo-fosfol) ₃	NBR	34

2.2.2.2 - Hidrogenação com Complexos de Rutênio

Os complexos de rutênio são conhecidos como excelentes catalisadores para a hidrogenação de insaturações C=C. Sabe-se contudo que para ligações C=C internas não são tão ativos quanto aos análogos complexos de ródio, no entanto o seu custo é cerca de trinta vezes mais barato.

Os sistemas envolvendo rutênio e ligantes PPh₃ (Ru-PPh₃) são efetivos para a hidrogenação do NBR mas promovem a formação de gel durante a hidrogenação a menos que esta seja feita empregando-se cetonas como solvente. Isto é verdadeiro para os catalisadores de rutênio mais acessíveis como o RuCl₂(PPh₃)₃, RuH(O₂CR)(PPh₃)₃ e o RuHCl(CO)(PPh₃)₃. Alguns destes sistemas têm sido utilizados juntamente com aditivos inibidores de gel como RCO₂H e PPh₃ quando não utilizaram-se cetonas como solvente³⁵.

Rempel e colaboradores estudaram os complexos de rutênio que podem hidrogenar quantitativamente insaturações olefinicas presentes no NBR quando não

utilizaram-se cetonas como solventes. Estes são complexos geralmente da forma $\text{RuHCl}(\text{CO})\text{L}_2$ (onde L é uma fosfina volumosa como a triciclohexil ou a *triisopropil* fosfina). Estes complexos apresentam uma alta atividade, não esperada (muito superior à dos complexos de rutênio contendo PPh_3), sem o inconveniente da formação de gel durante a hidrogenação do NBR^{36,37}.

Estes sistemas catalíticos ofereceram um notável benefício prático sobre os catalisadores de ródio (além do custo do metal) para a hidrogenação a altas pressões e temperaturas em que obteve-se a hidrogenação quantitativamente sem a necessidade da adição do ligante PPh_3 para manter a atividade catalítica.

Contudo estes complexos apresentaram pequenas alterações na massa molecular do polímero com o decorrer da reação, o que foi notado pelo fato que a viscosidade (tanto Mooney como viscosidade intrínseca) do substrato aumentou³⁸. Foi determinado que isto devia-se ao fato que os complexos de rutênio catalisam pequena quantidade da redução de grupos nitrílicos a amins secundárias. Pesquisas posteriores mostraram que o problema podia ser contornado pela adição de amins primárias³⁸, soluções aquosas de ácidos (mineral ou carboxílico) ou sais metálicos da primeira série de transição, assim como o CoSO_4 ou $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_4$ ^{39,40}.

Um estudo cinético examinou a atividade do complexo $\text{RuCl}(\text{CH}=\text{CH}(\text{Ph}))(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$ ³⁶. Este complexo foi escolhido porque mostrou excelente atividade e quando sólido é estável ao ar e dessa forma fácil de manusear. Nas condições de reação o grupo estiril é hidrogenado a etilbenzeno e a atividade catalítica deve-se então ao complexo $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$. A cinética de hidrogenação mostrou dependência de primeira ordem para a concentração de $\text{C}=\text{C}$, pressão de hidrogênio e concentração de catalisador, e dependência inversa sobre a concentração de nitrila. Com estas informações postulou-se o mecanismo de hidrogenação (Figura 5).

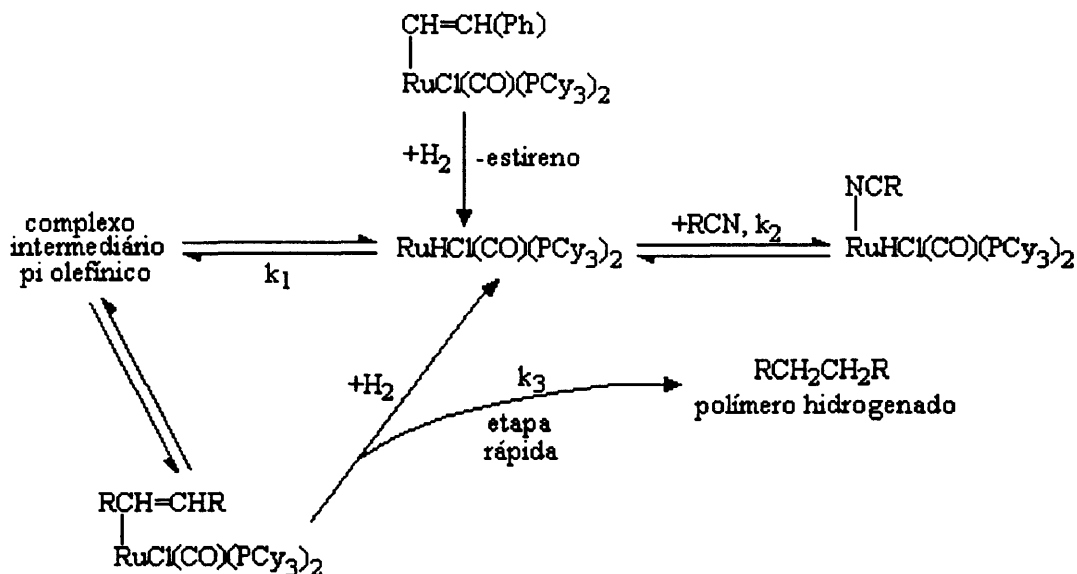


Figura 5: Mecanismo de hidrogenação do NBR envolvendo o complexo $\text{RuCl}(\text{CH}=\text{CH}(\text{Ph}))(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$.³⁶

Alguns exemplos sobre a hidrogenação do NBR catalisada por complexos de Ru estão sumarizados na Tabela III. A reatividade observada para o complexo $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$ em diversas condições é comparável às observadas para os complexos de ródio. Isso o deixa como uma escolha atrativa para processos que requerem catalisadores para hidrogenação seletiva e eficiente de insaturações C=C em polímeros funcionalizados.

Alguns complexos de Ru-PCy₃ tem sido utilizados em novos trabalhos que utilizam emulsão como fonte do substrato polimérico^{41, 42}. Este trabalho é de interesse prático porque não necessita precipitar o NBR antes da reação de hidrogenação. O sucesso desse procedimento requer que a emulsão seja dissolvida em um solvente orgânico como a 2-butanona. No entanto este sistema necessita grande quantidade de catalisador para obter-se altos rendimentos.

Tabela III: Alguns sistemas estudados envolvendo complexos de rutênio:

sist. catalítico	substrato polimérico e condições de reação	Ref.
$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3/\text{NEt}_3$	NBR; butadieno-metacrilonitrila, NEt_3 adicionado para melhorar a atividade catalítica; solventes cetonas	17
$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3/\text{PrOH}$	NBR; PrOH adicionado para melhorar a atividade catalítica; solventes cetonas	43
$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	NBR; butadieno-metacrilonitrila; solventes cetonas	17
$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3/\text{NH}_4\text{PF}_6$	NBR; butadieno-metaacrilonitrila; NBR co-4-anilino-fenilmetacrilamida; NH_4PF_6 adicionado para melhorar a atividade catalítica; cetonas como solventes	17
$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3/\text{NEt}_3$	NBR; butadieno-metacrilonitrila; NBR co-4-anilino-fenilmetacrilamida; NEt_3 adicionado para promover a atividade; cetonas como solventes	17
$\text{RuX}[\text{L}_1(\text{L}_2)_n]^a$	NBR; solventes cetonas	17
$\text{RuH}_m(\text{O}_2\text{CR})_n\text{L}_p$	NBR; solventes cetonas	44
$\text{RuHA}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$, $\text{RuXY}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ e outros, incluindo ligantes NO	NBR; formação de gel ao menos que aditivos como PPh_3 ou RCO_2H são utilizados ou então solventes cetonas	45
$\text{RuCl}(\text{O}_2\text{CPh})(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$	1,4-PBD; cinética para o NBR, mecanismo; baixa pressão	17
$\text{RuXCl}(\text{CO})(\text{PR}_3)_2$, X=H, estiril ou aril. R=Cy, Pr ou Ph	PBD; NBR, cinética, mecanismo; alta pressão	36
$\text{RuXY}(\text{CO})\text{ZL}_2$. (X, Y e Z) ^b	NBR	37
$\text{RuX}(\text{CO})(\text{Z})\text{L}_2/\text{RNH}_2$. (X, Y e Z) ^b	NBR; hidrogenação na presença de aditivos amina para reduzir o grau de reticulação	38
$\text{RuXCl}(\text{CO})(\text{Z})\text{L}_2$. (X, L e Z) ^c	NBR em clorobenzeno com meio aquoso ácido ou aditivos metálicos da 1ª série de transição para prevenir o grau de reticulação	39, 40
$\text{RuXCl}(\text{CO})\text{L}_n$.ou RuXYL_3 (X, L, n, Y) ^d	NBR em emulsão com solventes cetonas utilizando ácido e sais metálicos como aditivos para prevenir a reticulação e promover a atividade catalítica	41, 42
$\text{RuH}_{2n}\text{L}_{5-n}$. L= fosfina ou arsina, n=1 ou 2	NBR; solventes cetonas	17

^a X=halog., SnCl_3 , H. L_1 = halog., hidreto, indenil ou fluorenil. L_2 =fosfina, bifosfina ou arsina;

^b X= halogênio ou RCOO ; Y= halogênio, Ph, H, RCOO ou fenilvinil; Z= CO, piridina, PhCN ou não ligante;

^c X= halogênio, H, RCOO , aril ou estiril; L= PCy_3 ou P^iPr_3 ; Z= não ligante, CO ou PhCN;

^d X= H ou Cl; L= PCy_3 ou PPh_3 ; n= 2 ou 3; Y= halogênio ou RCOO .

2.2.2.3 - Hidrogenação com Complexos de Platina e Paládio

O interesse para a hidrogenação catalítica homogênea de polímeros envolvendo complexos de platina surgiu a cerca de 15 anos pelo fato desse ser ativo na hidrogenação seletiva de ligações C=C no NBR sem causar significativa redução dos grupos nitrílicos assim como não serem significativamente inibidos por esses.

Estudos fundamentais desses complexos resultaram em sua aplicação prática através das companhias Nippon Zeon Chemicals e Bayer/Polysar Rubber Corporation que passaram a produzir o HNBR pelos nomes comerciais de Zeptol e Therbon/Tornac, respectivamente¹⁷. Contudo o método empregado não é revelado⁴⁵.

Estes catalisadores de platina, efetivos na hidrogenação do NBR, também mostraram aplicação para a hidrogenação de ligações C=C no PBD e no SBR, porém devido ao seu alto custo tornaram-se menos atrativos que os catalisadores do tipo Ziegler da primeira série de transição¹⁷.

Um grande número de estudos tem sido feito para a hidrogenação homogênea de polímeros envolvendo complexos de paládio, principalmente para a hidrogenação do NBR. Os complexos do tipo carboxilato de paládio são possivelmente os sistemas homogêneos mais estudados⁴⁶. Este catalisador é dissolvido na solução polimérica mas nas condições de reação ele provavelmente é reduzido a paládio metálico que permanece em estado coloidal.

Os complexos de acetato de Pd são efetivos para a hidrogenação de ligações C=C no NBR exibindo atividades semelhantes às dos complexos de ródio e rutênio. Em temperaturas não muito altas eles são suficientemente seletivos para a hidrogenação do NBR sem causar significativa redução dos grupos nitrílicos. No entanto para temperaturas acima de 150°C eles catalisam a redução das nitrilas, mostrando que não podem ser utilizados nas mesmas condições de reação dos complexos de Rh e os melhores complexos de rutênio⁴⁶.

No entanto o custo do metal e o fato de existirem procedimentos bem desenvolvidos para recuperação desse após a hidrogenação, fazem dos complexos de paládio uma alternativa atrativa para a hidrogenação do NBR. A Tabela IV mostra alguns sistemas citados na literatura.

Tabela IV: Sistemas conhecidos para a hidrogenação do NBR por complexos de paládio.

sistema catalítico	substrato polimérico e condições de reação	ref.
[Pd(OOCCH ₃) ₂] ₃	NBR	46-48
Pd(carboxilatos)	NBR e outros polímeros contendo dienos	17
Pd(etilhexanoato)/Et ₃ Al	NBR; melhores níveis de hidrogenação com EtAl ₃ adicionado	49
Pd(etilhexanoato)/metilaluminoxana	NBR	50
Pd(carboxilatos)/hidrazina	NBR e outros polímeros derivados de dienos	17
[Pd(OOCCH ₃)(benzoilpiridina)] ₂	NBR carboxilado líquido	51,52
[Pd(OOCCH ₃)(benzoilpiridina)] ₂	NBR	17
Pd(benzoato) ₂ , PdCl ₂ (norbornadieno)	NBR em emulsão	49
PdO(H ₂ O) _n /CH ₃ CN/PhPO ₄	NBR	17
PdO complexado com NBR	NBR	17

2.2.3- Hidrogenação do NBR em Fase Heterogênea

A habilidade de hidrogenar um substrato polimérico utilizando catálise heterogênea em fase líquida é altamente dependente das condições do polímero difundir na direção da superfície catalítica e para fora dela⁵³. Esta difusão é muito restrita a medida que a massa molecular do substrato aumenta. Quando o tamanho da molécula é muito grande ocorre uma série de restrições estéricas que impedem suas insaturações de atingir o sítio catalítico.

A hidrogenação de polímeros em fase heterogênea geralmente compreende a utilização de um catalisador de hidrogenação metálico ou não metálico suportado em um sólido poroso particulado como o carvão ativado suspenso na solução polimérica⁵⁴. O suporte utilizado é geralmente de grande diâmetro de partícula de forma a facilitar a separação do catalisador, o que geralmente conduz a perdas em atividade devido à menor área do sistema particulado ou à dificuldade de difusão em meios porosos.

A separação do suporte catalítico e da solução polimérica é geralmente feita por filtração utilizando vários filtros ou o método de separação por centrífugas. As soluções muito viscosas possuem grande dificuldade nesses sistemas e necessitam de

grande quantidades de solventes, para a diluição do substrato, ou auxiliares de filtração. Também são conhecidos sistemas que empregam suportes de pequeno diâmetro de partícula de forma a aumentar a atividade da reação. Tais sistemas geralmente envolvem a utilização de catalisadores de paládio suportados em pequenas partículas de carvão ativado as quais permanecem com o polímero ao término da reação e são consideradas por não afetar as suas propriedades físicas e químicas após a hidrogenação⁵⁴.

A hidrogenação de polímeros em fase heterogênea possui como principal vantagem a possibilidade de separação do substrato e do sistema catalítico após o término da reação. Esse fato constitui em ganhos como a não contaminação do polímero com os catalisadores empregados assim como a possibilidade de reutilização desse sistema que geralmente emprega metais caros como Pd, Pt e Rh, o que resulta em uma possível queda de custo para o polímero hidrogenado. Porém os problemas associados com a baixa atividade, a dificuldade de separação dos suportes catalíticos e a dificuldade de realizar a hidrogenação quantitativamente fizeram com que nos últimos anos esse processo perdesse espaço para a hidrogenação em fase homogênea.

2.2.4- Hidrogenação do NBR pela Diimida

O uso da diimida para hidrogenar olefinas de baixo peso molecular é bem conhecido na literatura. A diimida tem sido gerada para a hidrogenação via oxidação da hidrazina, decarboxilação de azocarboxilato de potássio e por termólise de aril sulfonilhidrazidas, mais comumente a *p*-tolueno sulfonilhidrazida (TSH).

A diimida pode ser convenientemente preparada “in situ” por tratamento térmico de soluções de *p*-tolueno sulfonilhidrazida, conforme mostra a Figura 6, sendo o substrato insaturado atacado pela diimida gerando o produto hidrogenado e nitrogênio molecular.

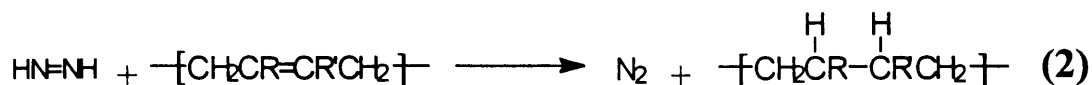
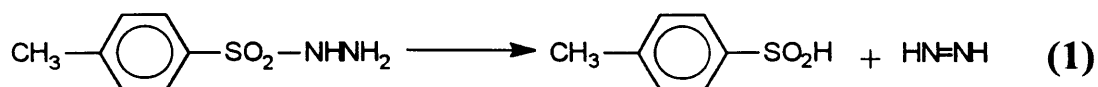


Figura 6: Esquema genérico da hidrogenação de polímeros pela diimida. (1) Geração da diimida por termólise da TSH. (2) Ataque ao substrato insaturado.

Quando a TSH é aquecida em soluções aquosas de carbonato de sódio ou bis-2-metoxietil éter são formados o ácido *p*-toluenosulfônico e o *bis*-(*p*-tolil)disulfeto. A reação desses sub-produtos com sítios insaturados do polímero leva à sua degradação e adição de espécies contendo enxofre na cadeia polimérica, o que tem sido reconhecido como um sério fator limitante para o uso desses reagentes na hidrogenação de polímeros.

Estes problemas tem sido resolvidos em grande parte pela adição de uma amina de ponto de ebulição elevado como a tri-*n*-propilamina. A protonação da amina ao invés da olefina mostra um grande decréscimo do ataque dos grupos sulfurados ao polímero. Além disso a base adicionada pode aumentar a razão de hidrogenação por auxiliar a desprotonação da TSH⁵⁵.

2.3 - OS SAIS FUNDIDOS

A catálise homogênea dispõe atualmente de um grande número de ferramentas que permitem a obtenção de produtos necessários ao homem através de processos com altas atividades e seletividades em ampla gama de aplicações: oligomerização, hidrogenação, polimerização, etc. Infelizmente tais avanços científicos não vêem seu reflexo integral no campo industrial pois as questões tecnológicas envolvendo a separação dos catalisadores dos produtos de reação levam, invariavelmente, a custos operacionais elevados que chegam, em bom número de casos, a impedir a industrialização catalítica em fase homogênea.

Uma das maneiras de resolver este impasse tecnológico é a introdução de solventes nos quais os catalisadores sejam miscíveis enquanto os produtos de reação são imiscíveis, cabendo portanto a separação catalisador/produtos por simples

decantação de duas fases líquidas, imiscíveis entre si. Este princípio já serve de base para diversas aplicações industriais de grande sucesso⁵⁶⁻⁵⁸.

Pesquisadores do Instituto Francês do Petróleo (IFP) introduziram, em 1985, o uso de organocloro aluminatos como solventes para reações de oligomerização de olefinas⁵⁹. Estes organocloroaluminatos, descritos por Hurley em 1951 mas utilizados por Hussey somente em 1982^{60, 61}, fazem parte de uma classe de substâncias que se tornaram populares pelo nome de “sais fundidos”. Estes materiais apresentaram propriedades de grande atrativo tais como:

- suas características de líquidos iônicos nos quais os hidrocarbonetos são muito pouco solúveis, além de sua elevada densidade, que facilita a separação entre os produtos e a solução de catalisador no líquido iônico;

- sua compatibilidade química com os compostos alquil-alumínio, conhecidos como catalisadores em sistemas Ziegler-Natta empregados em polimerização e em oligomerização de olefinas;

- sua alta polaridade, que os qualifica como solventes para metais, característica amplamente empregada em eletroquímica.

Os sais fundidos compreendem basicamente um cátion monovalente do imidazol dissustituído e um ânion derivado de ácido de Lewis do tipo AlCl_4^- , FeCl_4^- , PF_6^- , BF_4^- ou ZnCl_4^{2-} , como mostra a Figura 7.

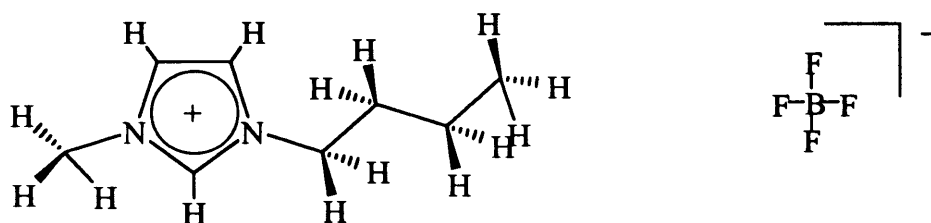


Figura 7: tetrafluorborato de 1-metil-3-*n*-butilimidazol, solvente iônico empregado nas reações de hidrogenação em sistemas bifásicos.

2.4 - HIDROGENAÇÃO EM SISTEMAS BIFÁSICOS

O estudo da hidrogenação de compostos insaturados envolvendo sistemas bifásicos iniciou-se com Suarez e colaboradores^{62, 63} utilizando-se catalisadores clássicos como o $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, $[\text{Rh}(\text{cod})_2][\text{BF}_4]$, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ e o $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_5$, através dos quais obteve-se boas conversões nas reações. Destacaram-se principalmente nestes

experimentos o sistema obtido com o catalisador $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ e o solvente iônico $[\text{MBI}][\text{BF}_4]$ que apresentou uma atividade superior, não esperada⁶³, em relação ao meio homogêneo. Atribuiu-se este fato à grande influência do meio iônico na formação da espécie ativa a partir deste composto.

Os experimentos de hidrogenação em sais fundidos geralmente envolvem a solubilização do catalisador no líquido iônico e a introdução dessa solução juntamente com o substrato e o hidrogênio em um reator batelada como mostra a Figura 8.

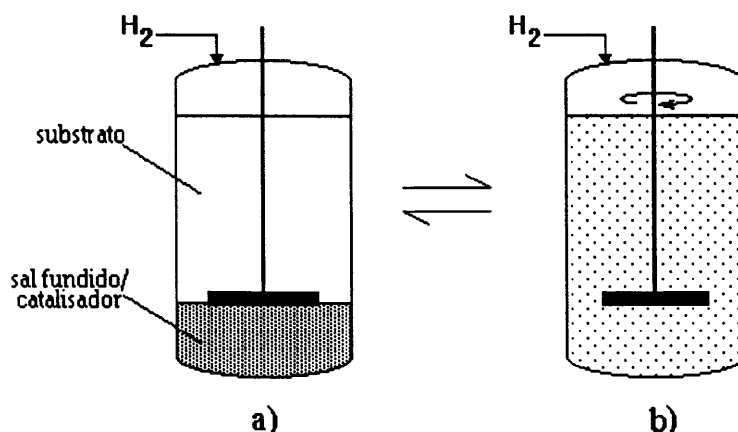


Figura 8: Reator batelada para hidrogenação. a) meio reacional antes da agitação ou após alguns segundos de repouso. b) meio reacional sob agitação.

Por força da energia mecânica de agitação o meio, inicialmente bifásico, passa a constituir um sistema formado por micropartículas de sal fundido, juntamente com o catalisador solvatado, dispersos no substrato ou a solução contendo o substrato de forma a obter um íntimo contato entre as fases. A reação nesse caso é grandemente dependente da eficiência do agitador.

O sistema constituído sob agitação é termodinamicamente instável e sofre coalescência tão logo esta seja suspensa, restaurando o meio bifásico inicial em poucos segundos. O catalisador, de acordo com a sua natureza, tende a retornar juntamente com o seu solvente para a fase apropriada. Entre os sistemas catalíticos testados por Suarez e colaboradores, na hidrogenação do ciclohexeno, apenas observou-se migração detectável para a fase apolar com a utilização do catalisador de Wilkinson, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, sendo que os demais permaneceram na fase iônica.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

Para o desenvolvimento deste trabalho foi empregado a borracha nitrílica N-726 contendo 29% de acrilonitrila, fornecida pela Nitriflex S.A. Os solventes utilizados nos experimentos de hidrogenação (tolueno, THF e clorobenzeno) e os demais utilizados nas sínteses dos catalisadores e do sal fundido foram de qualidade P.A. enquanto que o etanol utilizado na precipitação do polímero foi de qualidade comercial. Os gases utilizados foram o argônio (99,99% de pureza) e o hidrogênio (99,99% de pureza).

Os demais reagentes utilizados foram:

- $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Aldrich;
- PPh_3 98% Riedel-de Haën;
- P^iPr_3 Aldrich;
- PCy_3 97% Strem;
- NaBH_4 98% Aldrich;
- Metilimidazol >99% Merk;
- Clorobutano >99% Merk;
- NaBF_4 98% Aldrich.

Os equipamentos utilizados nos experimentos de hidrogenação foram:

- Reator em aço inox de 130mL com copo de vidro;
- Agitador magnético;
- Camisa de aquecimento elétrica e potenciômetro regulável;
- Termômetro digital Hanna Instruments.

As sínteses e os experimentos de hidrogenação foram realizados em atmosfera inerte utilizando solventes previamente destilados com agente dessecante e sob argônio.

3.1 - SÍNTESE DOS CATALISADORES

Os catalisadores $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ e $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$ foram preparados conforme procedimentos já descritos na literatura⁶⁴⁻⁶⁸. Em ambas as sínteses empregou-se a técnica de tubos de Schlenk. Os produtos foram caracterizados por IV, RMN ^1H e RMN ^{31}P . Abaixo encontram-se descritos detalhadamente estes procedimentos.

3.1.1 - Síntese do $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$

O $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ foi preparado conforme o procedimento de G. Wilkinson⁶⁴:

Em um tubo de Schlenk foram dissolvidos 0,229g (1,1 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em 50mL de metanol. Após adicionou-se 1,23g (4,7 mmol) de PPh_3 sob argônio. Adaptou-se um condensador e sob agitação magnética deixou-se em refluxo durante 4,5 horas. Após o refluxo resfriou-se à temperatura ambiente e em seguida no refrigerador, obtendo-se um precipitado castanho avermelhado. Após filtrados os cristais foram lavados com 20mL de metanol e 30mL de éter etílico sendo então secados e armazenados sob vácuo em um tubo de Schlenk. Obteve-se 0,60g (0,63 mmol) de $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ num rendimento de 75 %.

Caracterização:

IV (Nujol): 3050 cm^{-1} [$\nu(\text{C-H})$ aromático], 1480 cm^{-1} e 1433 cm^{-1} [$\nu(\text{C-C})$ aromático], 1087 cm^{-1} ($\nu(\text{P-C})$).

3.1.2 - Síntese do $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$

O catalisador $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ foi preparado no Laboratório de Síntese Assimétrica do IQ/UFRGS conforme o procedimento descrito por Esteruelas e colaborador⁶⁵.

3.1.3 - Síntese do RuHCl(CO)(PCy₃)₂

A síntese do complexo RuHCl(CO)(PCy₃)₂ pode ser feita através de diversos métodos já descritos na literatura⁶⁶⁻⁶⁸. Este complexo foi sintetizado em nosso laboratório conforme os procedimentos de Moers⁶⁶ (síntese 1) e de James⁶⁷ (síntese 2).

Procedimento de Moers:

Adicionou-se 0,27g (1,0 mmol) de RuCl₃.nH₂O a uma solução de 0,85g (3,0 mmol) de PCy₃ em 40 mL 2-metoxietanol sob atmosfera de argônio. A mistura foi aquecida por 48h a 130°C. Após resfriar a temperatura ambiente os cristais avermelhados foram filtrados, lavados com 30 mL de etanol e secados em alto vácuo. O rendimento foi de 40%.

Procedimento de James:

Uma solução de RuCl₃.nH₂O (0,2g (0,76 mmol) em 7mL de etanol) e de NaBH₄ (0,15g (4,0 mmol) em 7mL de etanol) foram adicionados sob agitação a uma solução, em ebulição, de PCy₃ em etanol (1,1g (3,9 mmol) em 40mL). Deixou-se a solução sob refluxo por 10 minutos observando-se a formação de um precipitado mostarda. O produto foi filtrado e lavado com uma mistura de etanol/H₂O e etanol/hexano e em seguida secado sob vácuo. O rendimento foi de 75%.

Caracterização:

Tabela V: Caracterização do RuHCl(CO)(PCy₃)₂:

$\nu(\text{CO})^a$ (cm ⁻¹)	$\nu(\text{M-H})^a$ (cm ⁻¹)	$\delta(\text{M-H})$	$\delta(\text{P-31})^b$ ppm	$J(\text{P-H})^b$ Hz
1900	2107	-24,5(triplete)	46,7(singlete)	18
1905	2030		-	

^a IV em Nujol sobre janela de NaCl;

^b Solvente C₆D₆, equipamento Varian XL 300.

3.2 - SÍNTESE DOS SAIS FUNDIDOS

O meio iônico utilizado para imobilizar o catalisador nas reações de hidrogenação do NBR foi o [MBI][BF₄].

Para a síntese dos sais fundidos é necessário primeiramente obter o cloreto de 1-metil-3-*n*-butilimidazol (MBIC) a partir do metilimidazol, obtido comercialmente, para em seguida partir para a troca do íon cloreto pelo ânion BF₄⁻.

3.2.1 - Síntese do MBIC

O MBIC foi sintetizado conforme o procedimento já descrito por S. Einloft⁶⁹.

Primeiramente destilou-se 90mL (1,1 mol) de metilimidazol, sob atmosfera inerte de argônio de modo a retirar os seus resíduos oxidados. O metilimidazol purificado e 200 mL (1,9 mol) de clorobutano foram adicionados em um balão Schlenk e deixados em refluxo sob atmosfera inerte por 24h. O material não reagido foi retirado sob vácuo até obter-se o produto na forma de um bloco sólido.

Para a purificação dissolveu-se o MBIC com 60 mL de acetonitrila de forma a obter uma solução saturada que foi precipitada em um balão contendo 750 mL de tolueno sob agitação. Para facilitar a precipitação adicionou-se um pouco de MBIC já cristalizado. O produto foi filtrado e secado sob vácuo sendo a sua armazenagem em atmosfera inerte de argônio.

Caracterização:

O MBIC foi caracterizado por IV, RMN ¹H e RMN ¹³C, conforme o modelo da estrutura abaixo.

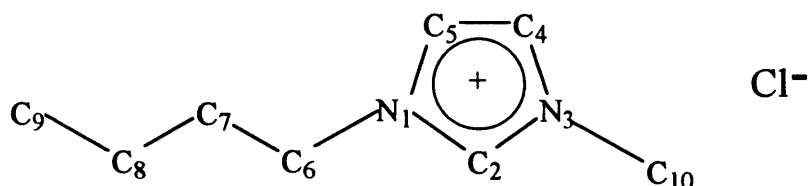


Tabela VI: Caracterização do MBIC por IV⁷⁰:

$\nu\text{C-H aromatico (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu\text{C-H alifático (cm}^{-1}\text{)}$	$\nu\text{C=C (cm}^{-1}\text{)}$
3141	2961	1570
3082	2940	1464
-	2870	-

- IV em pastilha de KBr.

Tabela VII: Caracterização do MBIC por RMN ¹H⁷⁰:

s, 1H, H2	s, 1H, H4	s, 1H, H5	t, 2H, H6 ³ J _{HH} =7,4 Hz	s, 3H, H10	2m, 4H H7 e H8	t, 3H, H9 ³ J _{HH} =7,3 Hz
10,84	7,50	7,38	4,35	4,17	1,43 e 1,93	1,02

- Solvente CDCl₃ em equipamento Varian VXR200.

Tabela VIII: Caracterização do MBIC por RMN ¹³C⁷⁰:

C2	C4	C5	C6	C10	C7	C8	C9
139,0	123,8	121,1	50,4	37,2	32,7	20,0	14,0

- Solvente CDCl₃ em equipamento Varian VXR200.

3.2.2 - Síntese do [MBI][BF₄]

O [MBI][BF₄] foi sintetizado conforme procedimento descrito por Suarez⁷⁰.

Em um tubo de Schlenk foram adicionados 60g (0,34 mol) de MBIC e 40g (0,36 mol) de NaBF₄ sob atmosfera inerte de argônio, juntamente com 130 mL de acetona seca e deixados sob agitação por 48 horas. Após filtrou-se lentamente a solução em um filtro de vidro sinterizado contendo um pouco de celite para evitar a passagem dos cristais de NaCl formados na reação. Algumas gotas do filtrado foram adicionados a uma solução aquosa de AgNO₃ para certificar-se da ausência de íons cloreto.

O filtrado foi então secado sob vácuo e armazenado sob atmosfera inerte de argônio. O produto teve um rendimento de 90%.

Caracterização:

Para a caracterização do [MBI]BF₄] utilizou-se o mesmo modelo proposto para o MBIC, exceto que neste caso o ânion é o BF₄⁻ em lugar do Cl⁻.

Tabela IX: Caracterização do [MBI][BF₄] por IV:

ν C-H aromático (cm ⁻¹)	ν C-H alifático (cm ⁻¹)	ν BF(cm ⁻¹)	ν C=C (cm ⁻¹)
3166	2967	1061	1575
3121	2941	-	1472
-	2883	-	-

- IV em filme sobre janela de NaCl.

Tabela X: Caracterização do [MBI][BF₄] por RMN ¹H:

s, 1H, H2	s, 1H, H4	s, 1H, H5	t, 2H, H6 ³ J _{HH} =6,6 Hz	s, 3H, H10	2m, 4H H7 e H8	t, 3H, H9 ³ J _{HH} =7,2 Hz
8,53	7,44	7,38	4,07	3,80	1,68 e 1,13	0,69

- Solvente CDCl₃. Equipamento Varian VXR200.

Tabela XI: Caracterização do [MBI][BF₄] por RMN ¹³C⁷⁰:

C2	C4	C5	C6	C10	C7	C8	C9
136,4	123,4	122,0	49,0	35,4	31,5	18,9	12,7

- Solvente CDCl₃. Equipamento Varian VXR200.

3.3 - EXPERIMENTOS DE HIDROGENAÇÃO

Os experimentos de hidrogenação foram realizados em um reator batelada de volume interno de 130mL, com agitação magnética e munido de um sistema de retiradas de alíquotas com o decorrer da reação, conforme mostra a Figura 9.

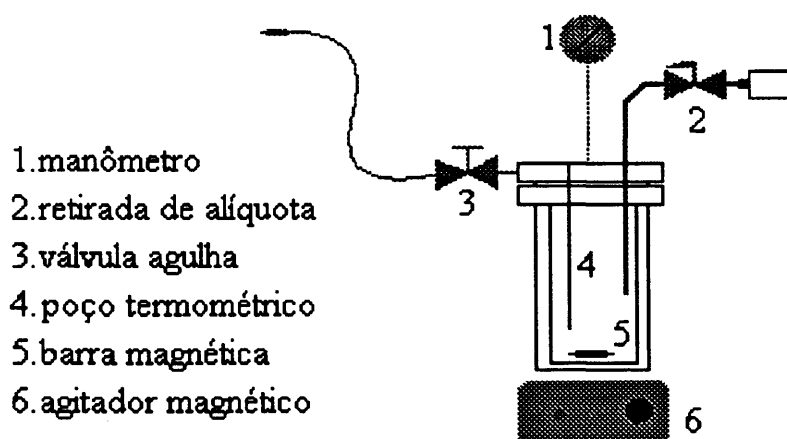


Figura 9: Reator batelada com agitação magnética utilizado nos experimentos de hidrogenação com sistema de retirada de alíquotas.

O procedimento para a hidrogenação de polímeros em sistema bifásico é muito semelhante aos realizados em meio homogêneo¹⁷. Inicialmente o NBR é dissolvido no solvente orgânico. O catalisador é disperso com o sal fundido em um tubo de Schlenk e em seguida, sob atmosfera de argônio, a mistura é colocada no reator. A solução polimérica é então adicionada e o sistema agitado através de uma barra magnética, o reator é pressurizado continuamente com hidrogênio e sua temperatura é elevada através de uma camisa de aquecimento elétrica que é controlada com um potenciômetro regulável. Após o término da reação suspende-se a agitação e o reator é despressurizado e resfriado. Observa-se a formação de duas fases líquidas e retira-se a fase superior que constitui-se da solução polimérica. O líquido iônico (fase inferior) pode ser reaproveitado para nova reação ou então descartado.

O polímero é precipitado em etanol e em seguida secado sob vácuo. Não observa-se qualquer modificação na coloração do NBR, o que aparentemente indica pouca ou nenhuma contaminação de catalisador.

Na Figura 10 verificamos uma curva de aquecimento típica nos experimentos de hidrogenação, onde podemos observar que o reator atinge a temperatura estacionária somente após 30 minutos de reação.

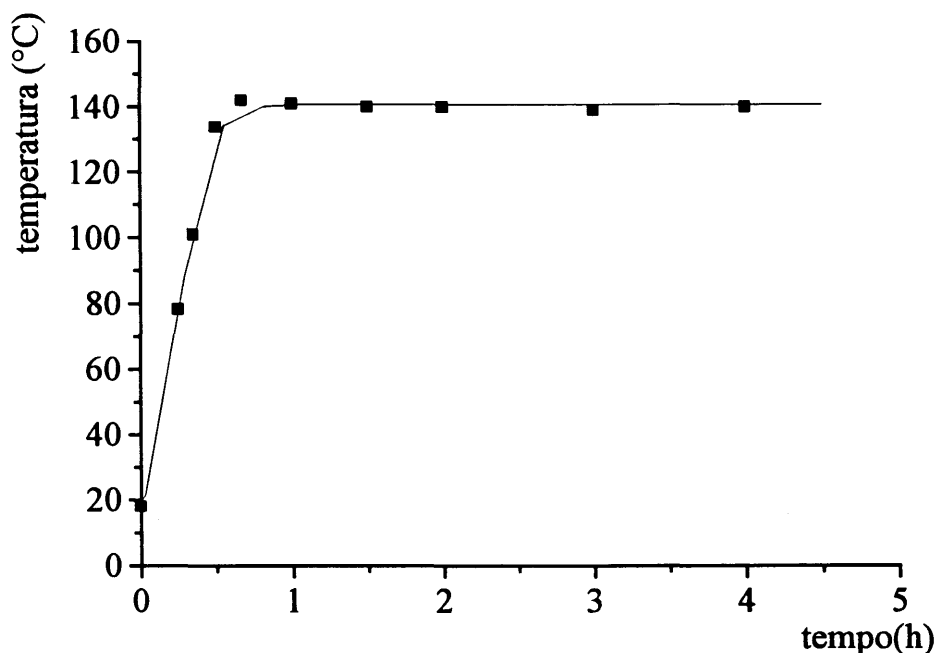


Figura 10: Curva de aquecimento típica para a reação de hidrogenação a 140°C.

3.4 - TÉCNICAS ANALÍTICAS

Foram utilizados diversos recursos analíticos para a caracterização dos catalisadores, do sal fundido e do NBR, bem como para a obtenção dos resultados de conversão nos produtos reacionais. Empregaram-se as técnicas de RMN ^1H , RMN ^{13}C , RMN ^{31}P , IV e GPC, sendo abaixo descritos detalhadamente estes procedimentos.

3.4.1 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H , de ^{13}C e de ^{31}P

A espectroscopia de RMN ^1H foi utilizada amplamente neste trabalho para as caracterizações e para a determinação dos resultados de conversão na hidrogenação do NBR. Foram utilizados os aparelhos Varian VXR 200 e o Varian XL 300 que operaram na frequência de 200 e 300 MHz, respectivamente. A espectroscopia de RMN ^{13}C foi utilizada na caracterização dos meios iônicos em um aparelho Varian VXR200, operado em 50,3 MHz. Os deslocamentos químicos foram expressos em ppm e calculados em relação ao tetrametilsilano (TMS).

As amostras do catalisador $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$ e do NBR não hidrogenado, sujeitos a oxidação, foram manipulados em atmosfera inerte de argônio.

O RMN ^{31}P foi utilizado para a caracterização das fosfinas e dos catalisadores sintetizados contendo estes ligantes. Os deslocamentos químicos encontram-se expressos em ppm e relativos ao H_3PO_4 (85%) que foi introduzido no tubo de RMN através de um capilar fechado contendo pequena quantidade de amostra. Utilizou-se para estas análises um aparelho Varian VXR 200 operado na frequência de 81MHz.

3.4.1.1 - Determinação de Conversão e Microestrutura por RMN ^1H

A conversão pode ser determinada por RMN ^1H através do decréscimo dos prótons olefinicos na região entre 4,8 e 6,0 ppm e o aumento dos prótons alifáticos na região entre 0,7 e 1,8 ppm²⁷, como é verificado na Figura 11.

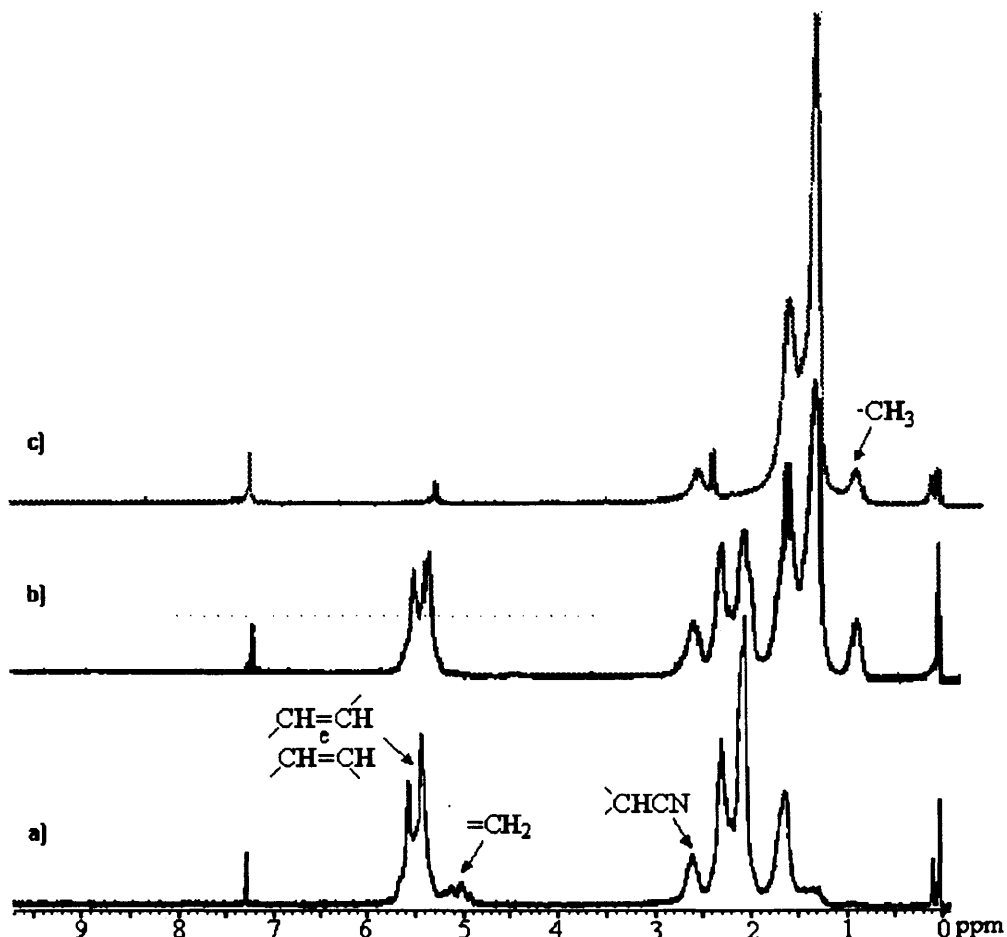


Figura 11: Espectros de RMN ^1H do NBR contendo 29%-m em acrilonitrila. a) 0%; b) 50% e c) 98% hidrogenado.

Os prótons correspondentes à unidade 1,2 do butadieno ($=\text{CH}_2$) podem ser integrados entre 4,9 e 5,3 ppm, o próton correspondente à acrilonitrila ($-\text{CH}-\text{CN}$) aparece entre 2,5 e 2,7 ppm e as unidades *cis* e *trans*, cujos picos não podem ser resolvidos separadamente, são observadas entre 5,3 e 5,8 ppm ($-\text{CH}=\text{CH}-$) e 1,9 a 2,5 ppm ($-\text{CH}_2-\text{C}=\text{}$)^{71,72}.

A determinação por RMN ^1H apresenta problemas em altas conversões devido a diminuição da solubilidade nos solventes comumente empregados nessa técnica, o que determina o manuseio em altas temperaturas para alguns *grades*.

A microestrutura do NBR utilizado nos experimentos de hidrogenação foi caracterizada por RMN ^1H juntamente com a técnica de IV. Por RMN ^1H determinou-se o percentual dos diferentes tipos de estruturas, onde encontrou-se:

- Unidades 1,2 (vinílicas): 8%;
- Unidades 1,4 (*cis e trans*): 63%;
- Unidades acrilonitrila: 29%.

3.4.2 - Espectroscopia Vibracional

A espectroscopia de IV foi utilizada neste trabalho para a caracterização dos complexos metálicos, dos meios iônicos, determinação microestrutural do NBR e para a determinação de conversão nos experimentos de hidrogenação. Foi utilizado o espectrômetro Bomen B-102, operando no intervalo de 4000 a 650 cm^{-1} , sendo o número de onda calibrado em relação à banda em 1601 cm^{-1} de um filme padrão de poliestireno. As amostras sólidas foram preparadas na forma de uma suspensão em nujol, colocadas sobre pastilha de KBr; amostras líquidas foram analisadas na forma de filme entre janelas de NaCl ou KBr e filme de polímeros foram depositados diretamente sobre uma janela de NaCl ou KBr.

3.4.2.1 - Determinação de Conversão e Microestrutura por IV

A utilização do IV é a maneira mais prática aplicável para a determinação de conversão nos experimentos de hidrogenação do NBR¹⁷. O espectro é analisado em absorbância onde observa-se o decréscimo das bandas $\delta_{\text{C-H}}$ em 969 cm^{-1} (unidades 1,4-trans) e 910 cm^{-1} (unidades 1,2) relativos à absorção dos grupamentos nitrílicos ν_{CN} em 2236 cm^{-1} , que permanece constante, como é verificado na Figura 12.

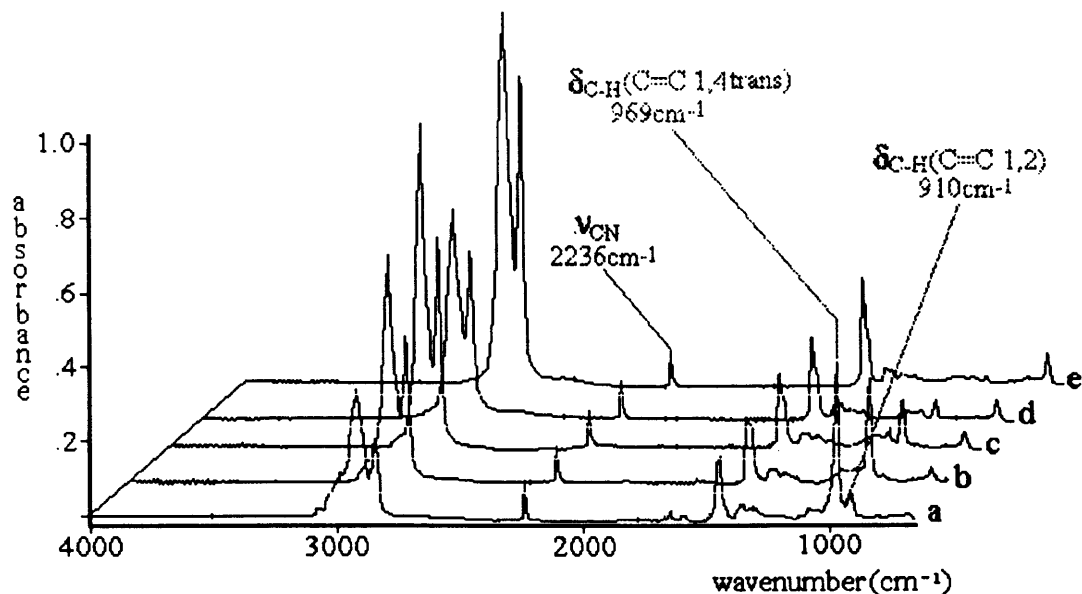


Figura 12: Espectros de I.V. do NBR contendo 29% de acrilonitrila e a) 0%; b) 33%; c) 66%; d) 87%; e) 96% das insaturações 1,4- trans hidrogenadas.

Através do IV foi possível determinar o percentual de grupamentos 1,4-*cis* e *trans* valendo-se das quantidades já determinadas por RMN¹H, onde as unidades 1,2 e as unidades 1,4 (*cis* e *trans*) corresponderam a 8% e a 63%, respectivamente. Para isso montou-se um sistema de equações onde considerou-se as absorvidades molares⁷³ das unidades 1,2 e 1,4-*cis* e *trans* nas bandas de absorção do IV em 969 cm⁻¹ e 910 cm⁻¹, como é mostrado na Tabela XII.

Tabela XII: Absorvidades molares em polibutadienos⁷³:

Componentes (unidades)	Absorvidade molar (L.Mol ⁻¹ .cm ⁻¹)		
	969cm ⁻¹	910cm ⁻¹	média entre 833 a 635cm ⁻¹
1,4- <i>trans</i>	133	2,4	0,86
1,2 (<i>vinil</i>)	6,7	184	4,7
1,4- <i>cis</i>	4,4	1,9	10,1

A caracterização microestrutural é verificada na Tabela XIII juntamente com os valores obtidos através do boletim técnico⁷⁴ da Nitriflex S.A., que apresentaram-se levemente diferenciados.

Tabela XIII: Dados microestruturais do NBR N-726:

componentes	microestrutura calculada (%mássica)	boletim técnico Nitriflex S.A. (% mássica)
%1,2 (vinil)	8	6
%1,4- cis	3	4
%1,4- trans	60	63
%acrilonitrila	29	27

3.4.3 - Cromatografia de Permeação em Gel

Foram realizadas análises de determinação de massa molecular (Mn e Mw) em um aparelho de HPLC Waters 410, contendo 3 colunas do tipo Styragel HR com partículas de 5 μ m, operado a temperatura ambiente com solvente THF e um aparelho Waters 150 CV-plus, contendo conjunto de 3 colunas do tipo Styragel HT com partículas de 10 μ m, operado a alta temperatura (145°C) em corridas de 1h de duração com solvente triclorobenzeno. As amostras foram preparadas dissolvendo-se 8 mg do polímero em 4 ml de solvente.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A hidrogenação de polímeros em sistema bifásico constitui uma inovação proposta pelo Laboratório de Reatividade e Catálise (LRC). Nesta tese de mestrado foram particularmente estudados os sistemas capazes de reduzir seletivamente as ligações duplas carbono-carbono. Foram realizados diversos experimentos de hidrogenação do NBR variando-se parâmetros importantes como temperatura, pressão, solvente, volume do meio iônico, catalisador e outros, de forma a obter-se os melhores resultados de conversão. Também serão abordados neste capítulo o cálculo das constantes de velocidade global e da energia de ativação, de forma a se fazer uma analogia com os resultados obtidos por Rempel e colaboradores³⁶ para a hidrogenação do NBR em meio homogêneo.

Inicialmente este trabalho envolveu o estudo da hidrogenação do NBR variando-se diversos parâmetros de forma a compreender o comportamento do sistema em baixas pressões (10 a 20 atm), o que geralmente não é citado na maioria dos trabalhos que envolvem complexos de rutênio. Os resultados são apresentados na Tabela XIV.

Tabela XIV: Resultados de conversão para a hidrogenação do NBR variando-se diferentes parâmetros:

Reação	conc. cat. (mol %)	solvente ^a	temperatura (°C)	pressão (atm)	conversão ^b total (%)	tempo (h)
01 ^c	0,30	THF	150	17	80	5,0
02 ^d	0,40	THF	105	15	80	16,0
03 ^e	0,10	THF	100	19	41	3,0
04 ^f	0,14	THF	56	10	27	18,0
05 ^f	0,15	THF ^g	100	12	-	16,0
06 ^f	0,15	THF	100	10	>99	20,0
07 ^f	0,15	THF	120	12	36	2,0
08 ^f	0,15	THF	140	14	>99	4,0
09a ^f	0,11	PhCl	60	10	10	4,0
09b ^f	0,11	PhCl	60	10	28	24,0

a) Concentração de polímero a 3% mássica (NBR com 29% de acrilonitrila);

b) Conversão determinada por RMN ¹H.

c) Reação em meio homogêneo com o catalisador RuCl₂(PPh₃)₃;

d) Reação com 3ml do sal fundido [MBI][BF₄] e o catalisador RuCl₂(PPh₃)₃;

e) Reação com o sistema [MBI][BF₄]/ RuHCl(CO)(PⁱPr₃)₂;

f) Reação com o sistema [MBI][BF₄]/ RuHCl(CO)(PCy₃)₂;

g) Concentração de polímero a 5% mássica (NBR com 29% de acrilonitrila);

Com os primeiros estudos na hidrogenação do NBR verificamos que o catalisador $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ provoca a formação de gel no sistema reacional tanto em meio homogêneo (reação 01) como em meio bifásico (reação 02), o que interrompe a agitação e conseqüentemente o prosseguimento da hidrogenação para uma conversão superior a 80%. Diversos trabalhos já haviam descrito a formação de gel com este catalisador para reações em meio homogêneo quando não utilizava-se solventes do tipo cetonas¹⁷.

Nas reações envolvendo os catalisadores $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ (reação 03) e $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$ (reações 04-09) não ocorreu a formação de gel, o que também é verificado em meio homogêneo¹⁷.

No experimento 05 onde utilizou-se o NBR em uma concentração mássica de 5% verificou-se um aumento muito grande na viscosidade da solução a qual comprometeu a agitação e a evolução da reação. Tal fato foi atribuído a um aumento da massa molecular do polímero devido a contaminação do solvente com peróxidos, o que associado a maior concentração desse em relação as demais reações, originou a alta viscosidade e a dificuldade de agitação através do sistema com barra magnética.

Nas reações 06 e 08 verificamos que é possível obter-se altas conversões a 100°C e 140°C, respectivamente, mesmo operando-se em baixas pressões (10 e 14 atm). Deve-se salientar que, como mostrado na referência 17, os sistemas catalíticos similares aos estudados neste trabalho apresentaram atividade significativa acima de 40 atm, porém com concentrações de catalisador proporcionalmente menor.

Para a reação 09, a 60°C, a conversão é de 10% em 4 horas de reação enquanto que ao final de 24 horas esta atinge somente 28%. Tal fato é atribuído a alta reatividade das insaturações 1,2 (vinílicas) e 1,4-cis em relação às insaturações 1,4-trans. Em baixas conversões são atingidas as ligações duplas $\text{C}=\text{C}$ vinílicas e 1,4-cis, facilmente redutíveis, enquanto que em conversões maiores ocorre principalmente a redução das insaturações 1,4-trans, que possuem uma taxa de reação menor.

Sabendo-se que a hidrogenação do NBR é efetiva em meio bifásico, onde apresentou excelentes resultados nas diversas condições reacionais inicialmente propostas, partimos para o estudo detalhado da influência de cada parâmetro através de experimentos de hidrogenação empregando o sistema $[\text{MBI}][\text{BF}_4]/\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$, que une alta atividade e a não formação de gel.

4.1 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

A temperatura é um dos parâmetros de maior importância na hidrogenação do NBR. A sua influência não deve-se somente ao aumento das constantes de velocidade (k), conforme Arrhenius, mas também porque esta interfere na pressão de vapor do solvente e na solubilidade do hidrogênio na solução polimérica. Na Tabela XV encontram-se descritos os resultados obtidos para os experimentos realizados em diferentes temperaturas.

Tabela XV: Experimentos de hidrogenação do NBR em diferentes temperaturas:

reação ^p	temperatura (°C)	pressão (atm)	conversão ^q 1,4- <i>trans</i> (%)	conversão ^r total (%)	tempo (h)
10a	35	9	-	1	3,0
10b	35	9	-	2	6,0
10c	35	9	-	6	24,0
10d	35	9	-	16	72,0
11a	100	10	35	-	4,5
11b	100	10	43	52	6,5
11c	100	10	56	63	8,5
11d	100	10	64	70	10,5
12a	120	10	41	50	2,0
12b	120	10	76	77	4,0
12c	120	10	89	88	6,0
12d	120	10	90 ^s	92	8,0
13a	140	10	31	-	1,0
13b	140	10	49	57	2,0
13c	140	10	69	74	3,0
13d	140	10	86	88	4,0
14a	160	10	33	-	1,0
14b	160	10	66	71	2,0
14c	160	10	87	89	3,0
14d	160	10	96	97	4,0

^p) Reações com 0,11 mol% do catalisador RuHCl(CO)(PCy₃)₂; 3%-m do NBR (com 29% de acrilonitrila) em tolueno e 3ml do sal fundido [MBI][BF₄];

^q) Conversão 1,4-*trans* determinada por IV;

^r) Conversão total determinada na reação 10 por RMN ¹H e nas demais por IV assumindo que as insaturações vinílicas e cis-olefinicas já foram hidrogenadas;

^s) Ponto desconsiderado.

Podemos verificar que a temperatura é um fator determinante na atividade do sistema. Na reação 10, a 35°C, a velocidade de reação é muito lenta e impraticável quando desejam-se altas conversões. Já para as reações acima de 100°C (reações 11 a 14) as taxas de reação aumentam significativamente e altas conversões são alcançadas entre 4 e 10h.

Na Figura 13 verificamos a evolução da conversão para o experimento 10 onde a maior parte das insaturações hidrogenadas são derivadas das unidades vinílicas, conforme verificado por RMN ^1H . As insaturações 1,4-*trans* são hidrogenadas mais lentamente e dessa forma a curva tende a apresentar inclinações menores para conversões superiores ao total das duplas ligações 1,2 e 1,4-*cis* presentes, assim como foi discutido para o experimento 09 (Tabela XIV).

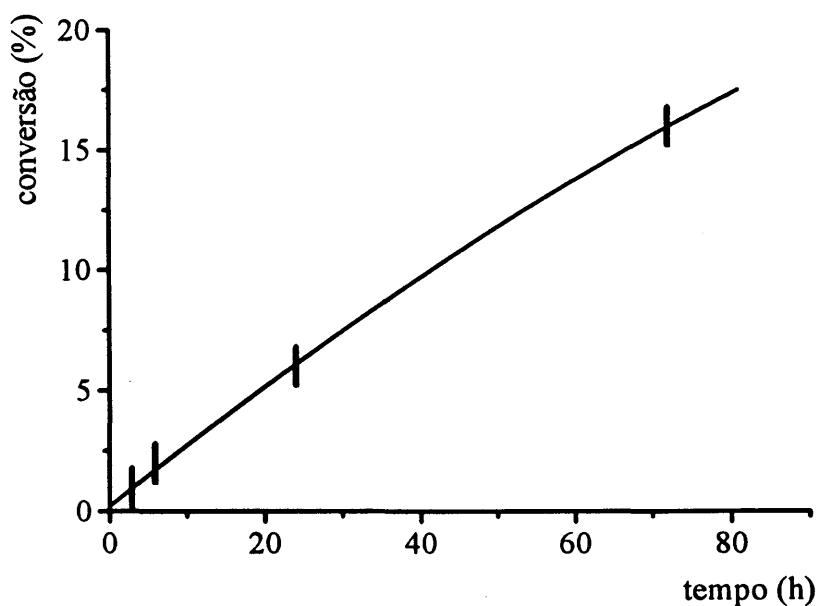


Figura 13: Evolução da conversão total para a reação 10 com 0,11mol% de $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$, NBR (29% de acrilonitrila) a 3%-m em tolueno e 3ml de $[\text{MBI}][\text{BF}_4]$. Condições reacionais: 10 atm e 35°C.

Na Figura 14 verificamos a evolução da conversão para os experimentos 11-14 que foram realizados em diferentes temperaturas mantendo-se as demais condições constantes. A medida que a temperatura aumenta obtém-se conversões maiores em tempos menores e os melhores resultados são obtidos no intervalo entre 120 e 160°C. Na reação 11, a 100°C, a conversão é muito baixa para a operação em escalas comerciais, mesmo utilizando-se um tempo de reação superior a 10h.

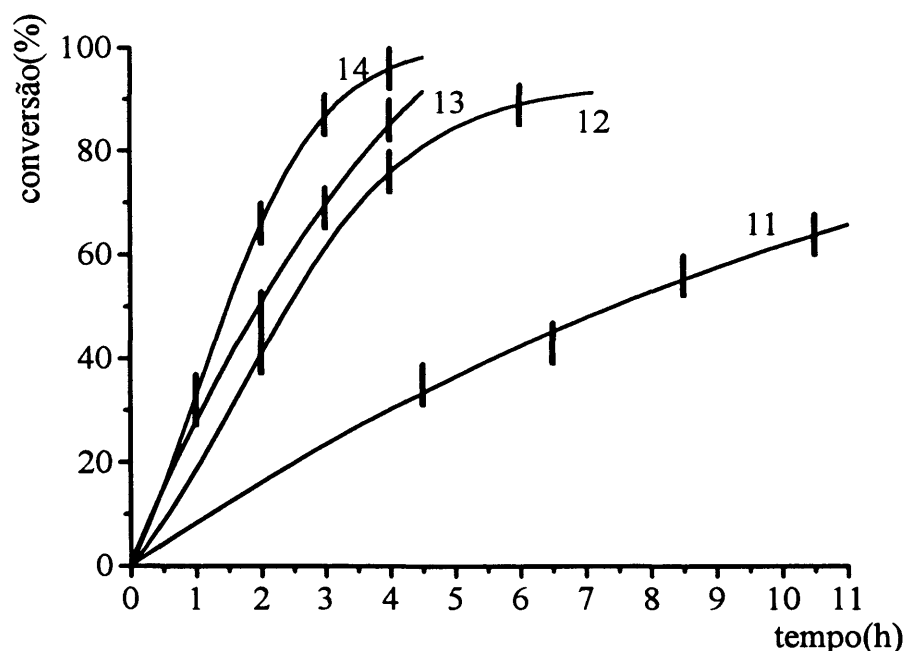


Figura 14: Evolução da conversão das insaturações 1,4-trans do NBR (29% de acrilonitrila) com 0,11mol% de $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$, a 3%-m em tolueno e 3ml de $[\text{MBI}][\text{BF}_4]$. Experimentos a 10atm e 11) 100°C; 12) 120°C; 13) 140°C; 14) 160°C.

Através dos resultados de conversão em função do tempo é possível obter-se as constantes de velocidade para cada reação utilizando-se o modelo proposto por Rempel e colaboradores³⁶ que para pressão de hidrogênio constante considera a reação como sendo de pseudo-primeira ordem em relação à olefina, de acordo com a equação (1),

$$\frac{-dC_{\text{olef}}}{dt} = k' C_{\text{olef}} \quad (1)$$

que integrada e transformada em função de X, fica:

$$\ln(1-X) = -k' \cdot t \quad (2)$$

onde:

- C_{olef} = concentração da espécie C=C 1,4-trans, [mmol/L];
- k' = constante de velocidade para a reação de pseudo-primeira ordem, [min^{-1}];
- X = conversão;
- t = tempo, [min].

Sabendo-se que a reação de hidrogenação do NBR também é de primeira ordem em relação ao catalisador³⁶, podemos definir a constante de velocidade k a partir de k' para um volume reacional constante de 78 mL,

$$k = \frac{k'}{n_{\text{cat}}} \quad (3)$$

onde n_{cat} é o número de mols de catalisador no sistema.

Dessa forma as constantes de velocidade (k) para cada reação correspondem às respectivas inclinações das retas obtidas em um gráfico $\ln(1-X)$ versus tempo, conforme mostra a Figura 15. A reta é plotada sem considerar-se o ponto em que o tempo e a conversão valem zero, de forma a minimizar o erro ocasionado pela curva de aquecimento (Figura 10) e pelas insaturações 1,2 e 1,4-cis, que são hidrogenadas em grande parte antes de retirarmos a 1ª alíquota.

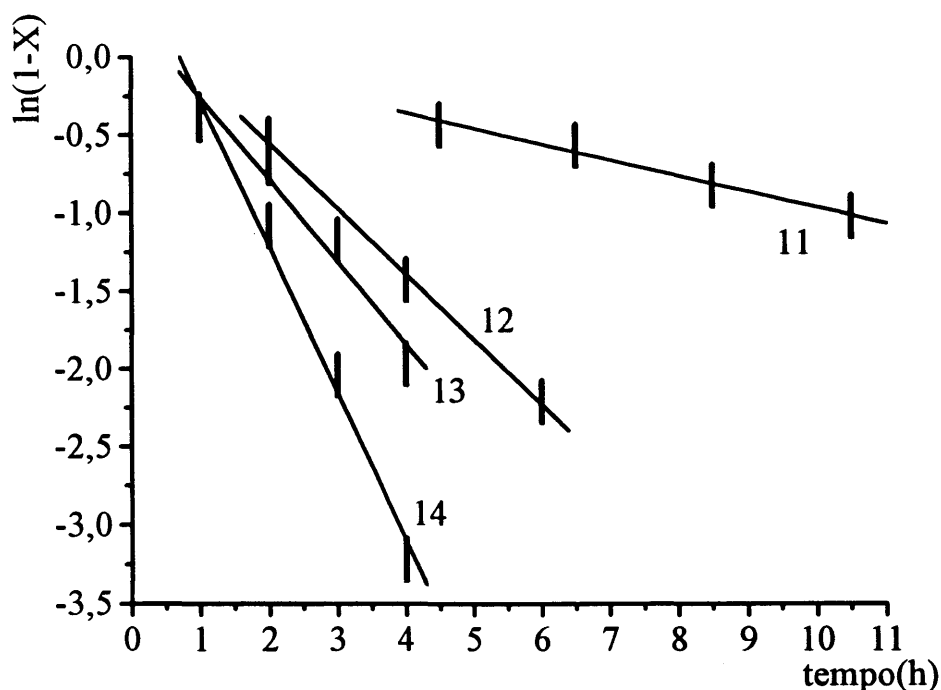


Figura 15: Variação do logaritmo de $1-X$ com o tempo. A inclinação das retas representa k nas respectivas temperaturas, 11) 100°C; 12) 120°C; 13) 140°C e 14) 160°C.

Os valores de k encontradas foram de $0,059 \text{ min}^{-1}\text{mmolRu}^{-1}$ a 100°C, $0,224 \text{ min}^{-1} \text{mmolRu}^{-1}$ a 120°C, $0,299 \text{ min}^{-1}\text{mmolRu}^{-1}$ a 140°C e $0,535 \text{ min}^{-1} \text{mmolRu}^{-1}$ a 160°C.

A partir destes valores de k , em diferentes temperaturas, é possível calcular a energia de ativação (E_a) através da inclinação da reta⁷⁵ no gráfico $\ln(k)$ versus $1/T$, conforme mostra a Figura 16.

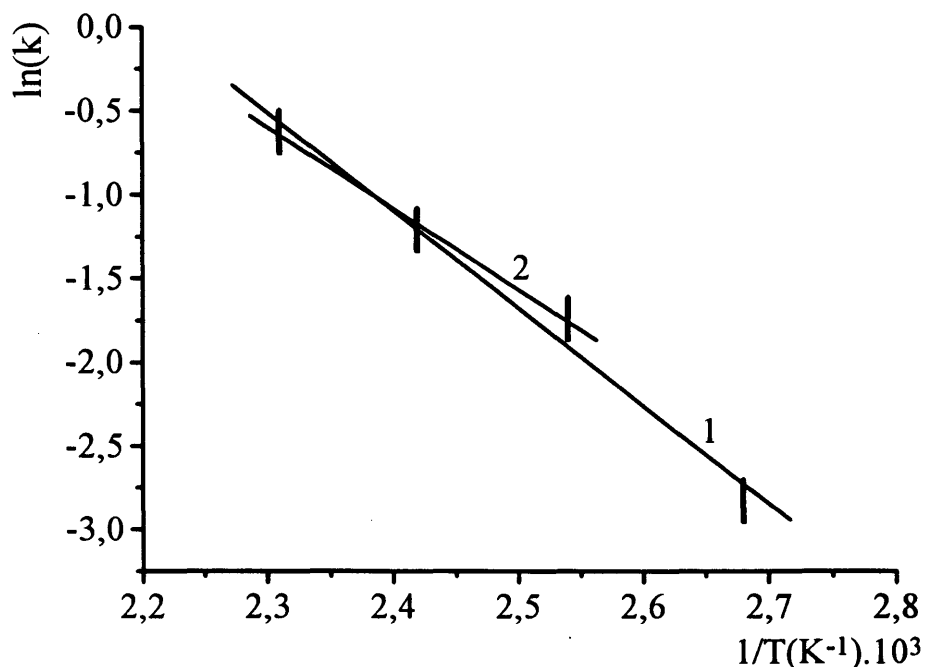


Figura 16: Variação de $\ln(k)$ em função do inverso da temperatura absoluta para as reações 11-14. A inclinação da reta nos dá a energia de ativação do sistema. 1) Considerando os experimentos 11-14 e 2) Considerando somente as reações 11-13.

Foram plotadas as retas representativas 1 e 2 cuja inclinação nos fornece as energias de ativação E_{a1} e E_{a2} , respectivamente. Na curva 1 considerou-se as constantes de velocidade obtidas na faixa de temperatura entre 100-160°C, enquanto que a curva 2 foram considerados as constantes na faixa de 120-160°C de forma a comparar com a energia de ativação obtida em meio homogêneo (E_{ahom}), por Rempel e colaboradores³⁶ (faixa de temperatura de 135-160°C), para a hidrogenação do NBR com este mesmo catalisador. Na tabela XVI verificamos estes valores.

Tabela XVI: Energias de ativação para a hidrogenação do NBR em meio homogêneo³⁶ e em meio bifásico:

	E_{ahom} ³⁶	E_{a1}	E_{a2}
E_a (kJ·mol ⁻¹)	78	49±3	40±3
solvente	PhCl	tolueno	tolueno
% de acrilonitrila	38%	29%	29%

As energias de ativação obtidas em meio bifásico foram inferiores à encontrada em meio homogêneo, contudo os experimentos foram realizados em solventes diferentes e o substrato não continha as mesmas concentrações de acrilonitrila. O desvio observado entre E_{a1} e E_{a2} sugere uma mudança de mecanismo para reações em temperaturas mais baixas, conforme cita Fremaux⁷⁵, que pode estar relacionado a dissociação de um ligante ou a um conjunto de etapas complexas que sejam favorecidas em temperaturas mais elevadas.

4.2 - INFLUÊNCIA DA PRESSÃO

A pressão também exerce grande influência na velocidade de hidrogenação. Para reações em meio homogêneo descritas na literatura dificilmente esta encontra-se abaixo de 20 atm, sendo o seu valor geralmente acima de 40 atm, juntamente com altas temperaturas (140-160°C) de forma a otimizar a quantidade de catalisador empregada¹⁷. Contudo para procedimentos industriais é desejável a operação em pressões mais baixas, dada a limitação dos reatores e ao alto custo associado à aquisição de equipamentos dimensionados para altas pressões.

Com o desenvolvimento da catálise bifásica a perda do complexo metálico deixa de ser um fator limitante para as condições operacionais de forma a possibilitar a hidrogenação em concentrações maiores de catalisador e pressões de H₂ mais baixas sem acarretar perdas significativas do sistema catalítico. Na Tabela XVII verificamos os resultados de conversão e na Figura 17 a evolução da hidrogenação do NBR para as reações em diferentes pressões.

Podemos verificar que a velocidade de reação aumenta significativamente a medida que a pressão aumenta, de tal forma que no experimento 17 (pressão de 40 atm) a reação foi tão rápida que não foi possível acompanhar a evolução da curva, já que em menos de 1,5h ela atingiu mais de 99% de conversão.

Tabela XVII: Experimentos de hidrogenação do NBR em meio bifásico e em diferentes pressões.

reação ^p	pressão (atm)	conversão ^q 1,4-trans (%)	conversão ^r total (%)	tempo (h)
13a	10	31	-	1,0
13b	10	49	57	2,0
13c	10	69	74	3,0
13d	10	86	88	4,0
15a	20	41	-	0,8
15b	20	83	16	1,5
15c	20	97	98	2,2
15d	20	>99	>99	3,0
16a	30	55	62	0,5
16b	30	76	80	1,0
16c	30	93	94	1,5
16d	30	>99	>99	2,0
17a	40	33	-	0,5
17b	40	>99	>99	1,5

^p) Reações a 140°C, com 0,11 mol% do catalisador RuHCl(CO)(PCy₃)₂; 3%-m do NBR (com 29% de acrilonitrila) em tolueno e 3ml do sal fundido [MBI][BF₄];

^q) Conversão 1,4-*trans* determinada por IV;

^r) Conversão total determinada por IV assumindo que as insaturações 1,2 e 1,4-*cis* já foram hidrogenadas.

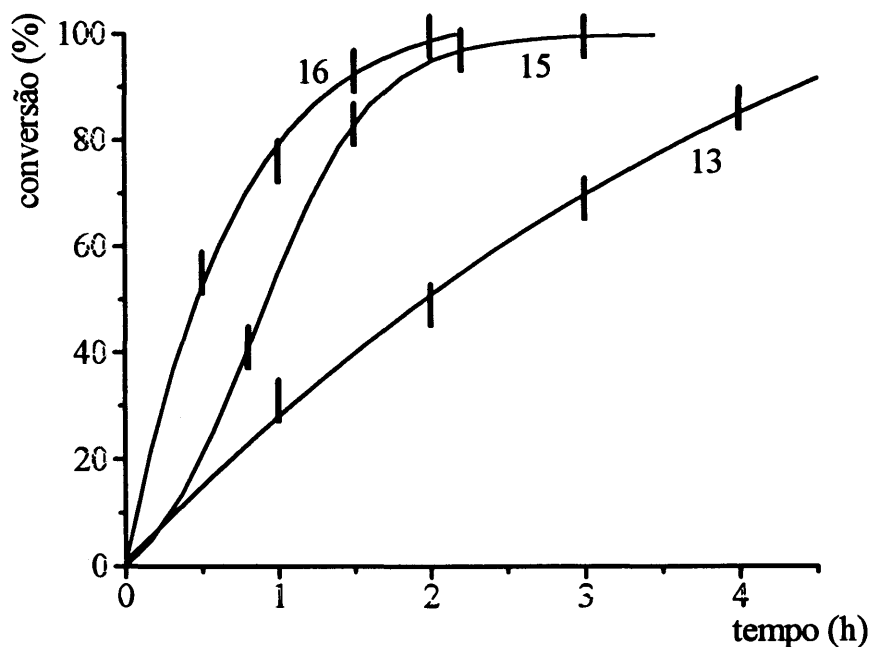


Figura 17: Evolução da conversão das insaturações 1,4-*trans* do NBR(29% acrilonitrila) com 0,11mol% de RuHCl(CO)(PCy₃)₂, a 3%-m em tolueno e 3 ml de [MBI][BF₄]. Experimentos realizados a 140°C e 13) 10 atm; 15) 20 atm e 16) 30 atm.

As constantes de velocidade encontradas para estes experimentos foram de $1,65 \text{ min}^{-1} \text{ mmolRu}^{-1}$ a 30 atm, $1,22 \text{ min}^{-1} \text{ mmolRu}^{-1}$ a 20 atm e $0,299 \text{ min}^{-1} \text{ mmolRu}^{-1}$, como já tinha sido verificado para a reação 13, a 10 atm. Ao contrário do esperado e do que já descrito por Rempel e colaboradores estes valores não apresentaram dependência de primeira ordem com a pressão, como mostra a Figura 18. A pressão parcial de vapor do tolueno a 140°C ($P_0 = 2,2 \text{ atm}^{76}$) foi tomada como o ponto onde a atividade é zero de forma a minimizar o erro no esboço da curva.

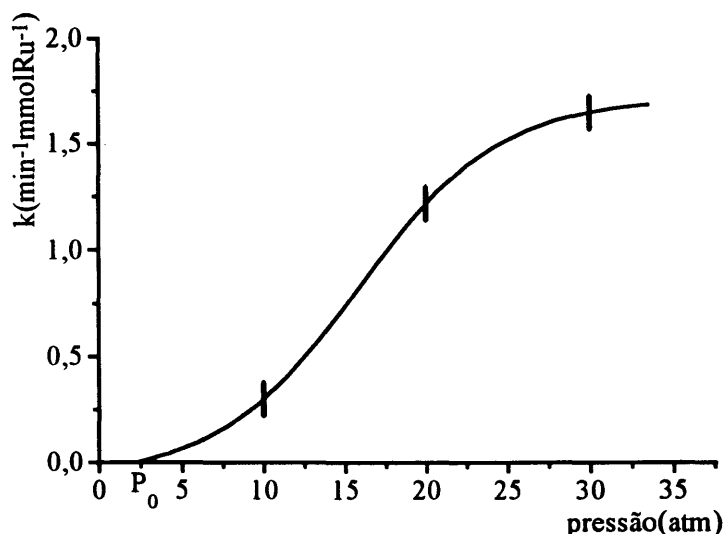


Figura 18: Variação da constante de velocidade (k) com a pressão de hidrogênio para a hidrogenação do NBR (29% acrilonitrila), a 140°C . P_0 representa a pressão parcial de vapor do solvente.

Como podemos observar, a medida que a pressão aumenta k cresce de maneira exponencial até próximo a 20 atm, quando apresenta um crescimento menos acentuado com a pressão. Apesar destas constantes de velocidade estarem afetadas por um erro relativamente grande (cerca de 20%), os resultados obtidos sugerem uma reavaliação da cinética empregada, o que será discutida no capítulo 5.

4.3 - INFLUÊNCIA DO MEIO IÔNICO

O meio iônico tem diferentes funções nas reações de hidrogenação. Uma delas, provavelmente a mais importante, é a solubilização do catalisador e a formação de um sistema bifásico que possibilita a separação deste da fase apolar com o término da agitação. Desta forma, visando o aproveitamento do sistema catalítico para bateladas

sucessivas de hidrogenação, o meio iônico deve ser o mais insolúvel possível na solução polimérica e deve ser bom solvente para o catalisador sem inibir a sua atividade catalítica.

Os sistemas estudados empregando o líquido iônico [MBI][BF₄] e catalisadores de rutênio apresentaram excelentes resultados até o momento^{63,70}. O catalisador é preferencialmente dissolvido na fase iônica, não é inibido por esta e pode ser convenientemente recuperado após o término da reação.

Contudo, apesar do meio iônico possuir como propriedade fundamental a imobilização do catalisador, este interfere significativamente na atividade das reações. Souza e colaboradores⁶³ já observaram um grande aumento na taxa de hidrogenação do ciclo-hexeno, em relação às mesmas condições em meio homogêneo, com o emprego do sal fundido [MBI][BF₄] e o catalisador RuCl₂(PPh₃)₃. Na Tabela XVIII são apresentados os resultados de conversão obtidos para a hidrogenação do NBR em reações que envolveram diferentes volumes de sal fundido.

Tabela XVIII: Experimentos de hidrogenação do NBR com diferentes volumes de sal fundido:

reação ^p	Vol. sal fundido (mL)	conversão ^q 1,4- <i>trans</i> (%)	conversão ^r total (%)	tempo (h)
18a	0	26	-	1,0
18b	0	51	59	2,0
18c	0	66	71	3,2
18d	0	88	90	4,3
13a	3	31	-	1,0
13b	3	49	57	2,0
13c	3	69	74	3,0
13d	3	86	88	4,0
19a	6	47	55	1,0
19b	6	75	79	2,0
19c	6	95	96	3,0
19d	6	>99	>99	4,0
20a	9	33	-	0,8
20b	9	64	70	1,6
20c	9	88	90	2,3
20d	9	>99	>99	3,0

^{p)} Reações a 10 atm, 140°C e com 0,11 mol% do catalisador RuHCl(CO)(PCy₃)₂; 3%-m do NBR (com 29% de acrilonitrila) em tolueno e 3mL do sal fundido [MBI][BF₄];

^{q)} Conversão 1,4-*trans* determinada por IV;

^{r)} Conversão total determinada por IV assumindo que as insaturações 1,2 e 1,4-*cis* já foram hidrogenadas.

Para compreender o comportamento desse sistema observamos a evolução da conversão em função do tempo nos experimentos 18,13,19 e 20, de acordo com a Figura 19.

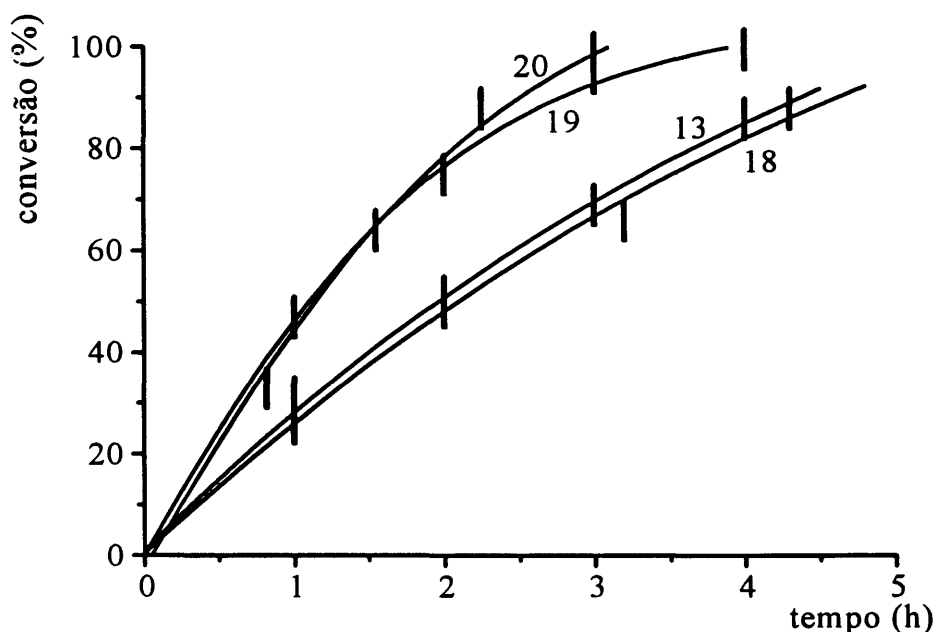


Figura 19: Evolução da conversão para a hidrogenação do NBR (29% acrilonitrila) a 3%-m em tolueno com 0,11 mol% de $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$, pressão de 10 atm, temperatura de 140°C e 18) 0 ml; 13) 3 ml; 19) 6 ml e 20) 9 ml de sal fundido.

A velocidade da hidrogenação é maior quando emprega-se maiores volumes de sal fundido, sendo que observamos praticamente dois conjuntos de curvas diferenciadas. O primeiro conjunto é formado pelos experimentos 18 e 13 e caracteriza-se pela baixa atividade, já o segundo conjunto compreende os experimentos 19 e 20 e possui atividade mais elevada. Tal constatação é melhor compreendida quando analisamos as suas constantes de velocidade que foram $0,302 \text{ min}^{-1}\text{mmolRu}^{-1}$ em meio homogêneo, $0,299 \text{ min}^{-1}\text{mmolRu}^{-1}$ com 3 mL, $0,644 \text{ min}^{-1} \text{mmolRu}^{-1}$ com 6 mL e $0,665 \text{ min}^{-1}\text{mmolRu}^{-1}$ com 9 mL de sal fundido. A figura 20 mostra o aumento das constantes de velocidade em função do volume do meio iônico.

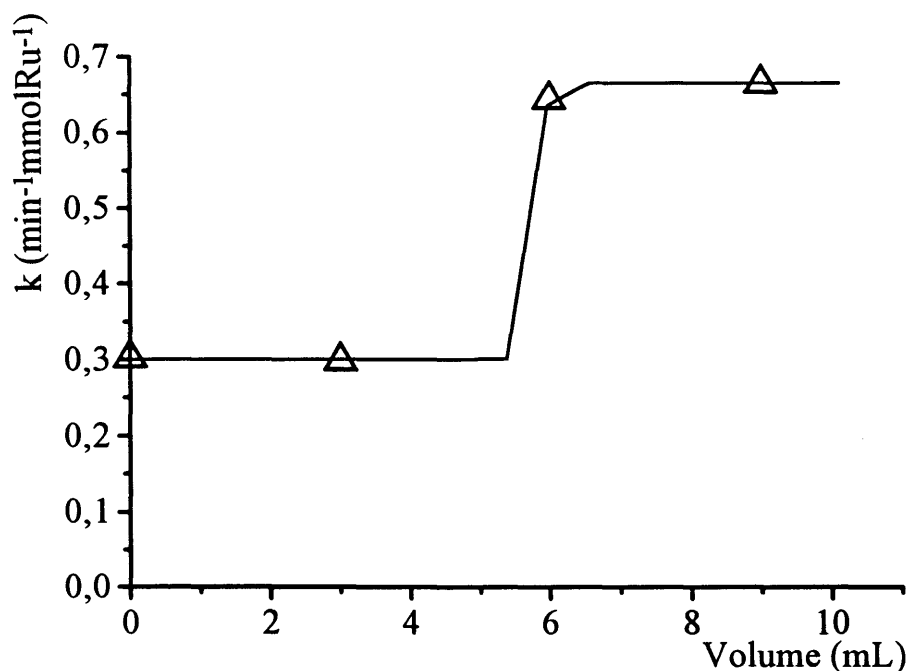


Figura 20: Variação das constantes de velocidade na hidrogenação do NBR em função do volume do sal fundido [MBI][BF₄]. Reações empregando 0,11 mol% do catalisador RuHCl(CO)(PCy₃)₂ e 78 mL da solução de NBR a 3%-m em tolueno.

A razão para este aumento da atividade ainda não é totalmente elucidada, sabe-se através de comparações empíricas que alguns gases, como o argônio, apresentam grande solubilidade nestes líquidos iônicos, o que poderia resultar em uma maior concentração de hidrogênio no sistema catalítico e conseqüentemente o aumento na taxa de reação devido ao acréscimo de um dos reagentes. Por outro lado este fato poderia ser justificado pela formação de uma espécie mais ativa no interior do sal fundido, semelhante a observada por Wilkinson e colaboradores⁵ através da adição de ácidos em experimentos de hidrogenação com complexos de rutênio. No capítulo 5 serão abordadas as considerações de ordem cinética para a elucidação dos fatos acima descritos.

4.4 - INFLUÊNCIA DO SOLVENTE

O solvente orgânico influi significativamente na hidrogenação de polímeros em meio homogêneo através de fenômenos como a solvatação do substrato, a influência

da pressão de vapor, a solubilização do H_2 e do catalisador. Em sistemas bifásicos, por sua vez, os solventes orgânicos apresentam diferentes solubilidades para o sal fundido e juntamente com este formam diferentes coeficientes de partição na solubilização do catalisador.

Para a hidrogenação do NBR, onde requerem-se altas temperaturas, a pressão de vapor (P_v) do solvente orgânico é de grande importância pois, sabendo-se que a pressão total do sistema está limitada a um valor constante, o aumento da P_v do solvente diminui na mesma proporção a pressão parcial do hidrogênio no sistema. Tal fator pode não ser significativo em reações realizadas a temperatura ambiente, porém a $140^\circ C$ o tolueno possui uma P_v de $2,2 \text{ atm}^{76}$ e o THF apresenta uma P_v de 6 atm , conforme determinado experimentalmente. Dessa forma, a medida que a temperatura aumenta a atividade diminui devido a diminuição da concentração desse reagente no meio reacional. Este fator é limitante para reações que utilizam solventes orgânicos de baixo ponto de ebulição como o THF. Na Figura 21 podemos verificar o comportamento da P_v desses solventes em diferentes temperaturas.

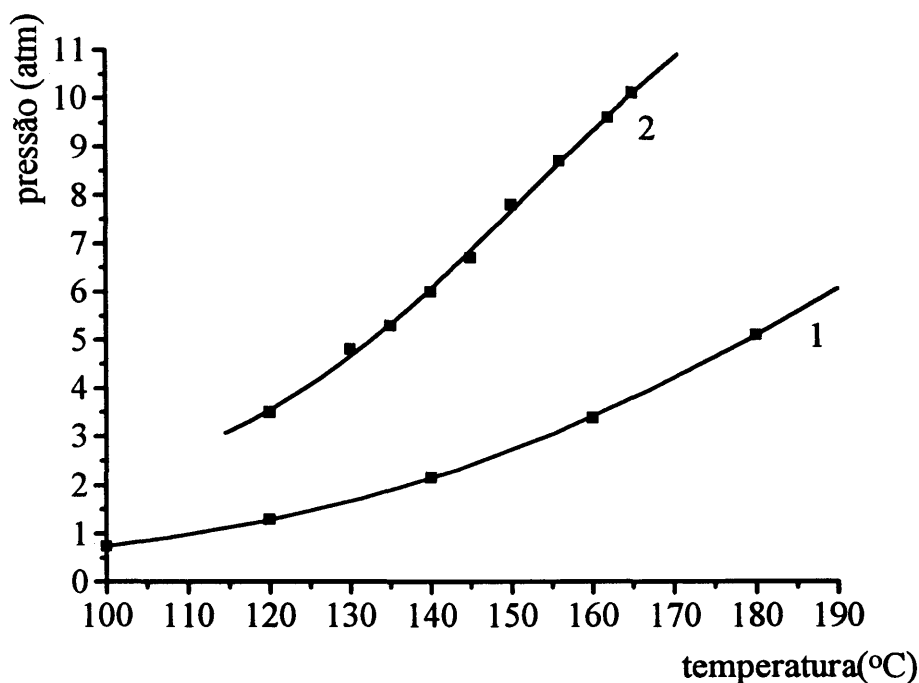


Figura 21: Variação da pressão de vapor (P_v) com a temperatura para o solvente tolueno (1) e THF (2).

De forma a compreender a sua influência nas reações de hidrogenação do NBR foram realizados experimentos em condições reacionais semelhantes porém utilizando-se diferentes solventes, conforme mostra a Tabela XIX.

Tabela XIX: Experimentos de hidrogenação do NBR em meio bifásico empregando-se diferentes solventes.

reação ^p	solvente	conversão ^q 1,4-trans (%)	conversão ^r total (%)	tempo (h)
13a	tolueno	31	-	1,0
13b	tolueno	49	57	2,0
13c	tolueno	69	74	3,0
13d	tolueno	86	88	4,0
21a	THF	25	-	1,0
21b	THF	51	59	2,0
21c	THF	82	85	3,0
21d	THF	95	96	4,0

^p) Reações com 0,11 mol% do catalisador RuHCl(CO)(PCy₃)₂; 3%-m do NBR (com 29% de acrilonitrila), temperatura= 140°C, pressão= 10 atm e 3ml do sal fundido [MBI][BF₄];

^q) Conversão 1,4-*trans* determinada por IV;

^r) Conversão total determinada por IV assumindo que as insaturações 1,2 e 1,4-*cis* já foram hidrogenadas:

Na Figura 22 observamos a evolução da conversão para estes experimentos. A hidrogenação do NBR empregando o solvente THF (reação 21) inicia com uma taxa de reação relativamente mais baixa que o experimento com tolueno (reação 13) e no entanto esta aumenta com o decorrer da hidrogenação, chegando a ter um valor superior que a correspondente a partir de certo grau de conversão. Este fato será melhor elucidado a partir das discussões no capítulo 5.

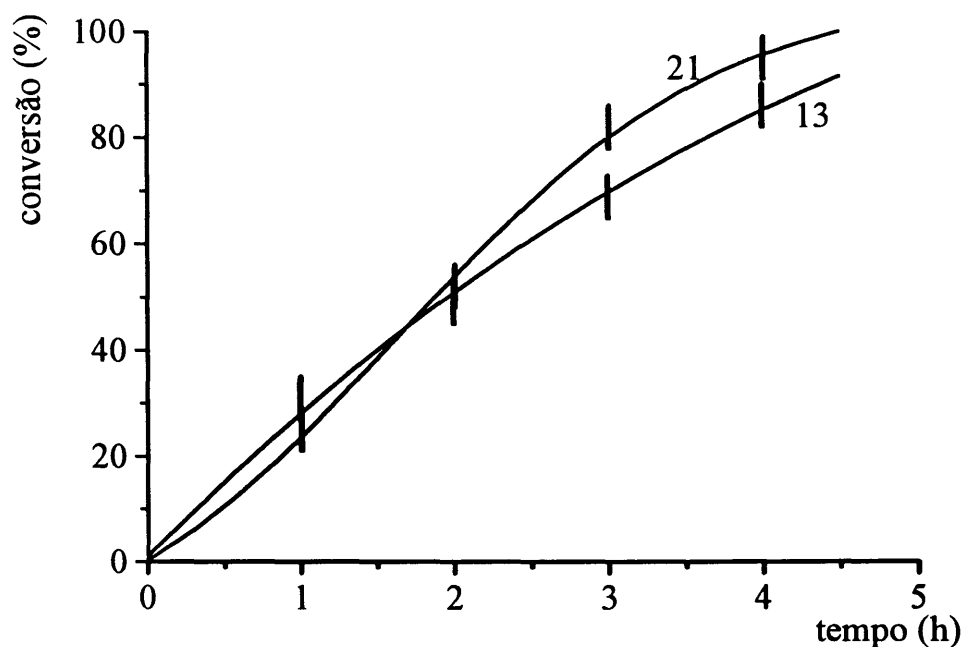


Figura 22: Evolução da conversão das insaturações 1,4-*trans* com o tempo para a hidrogenação do NBR em 140°C e 10 atm com solvente 13) tolueno e 21) THF.

Os resultados de conversão apresentam contudo valores próximos para as reações nestes solventes, sendo que quando utilizado o THF a conversão final mostrou um pequeno acréscimo. Tais resultados seriam esperados se a pressão de vapor desses solventes nessa temperatura (140°C), fossem semelhantes. No entanto a reação 21, que possui uma pressão parcial de hidrogênio menor em relação a reação 13, apresentou uma atividade ligeiramente superior.

Este fato pode ser compreendido se considerarmos que diferentes solventes orgânicos podem apresentar diferentes solubilidades para o hidrogênio, o que pode ser quantificado através das constantes de solubilidade de Henry⁷⁷ no H₂ do respectivo solvente. Contudo não foi encontrado a constante de Henry para o H₂ em THF na literatura convencional, para efetuarmos esta comparação. Outra explicação plausível pode ser devido a diferentes iterações deste solvente e o meio iônico com o catalisador, o que pode proporcionar um aumento de atividade, como verificado anteriormente para o tolueno quando empregado maior volume de sal fundido.

A baixa solubilidade do meio iônico/catalisador na solução polimérica também é de grande importância para possibilitar o reaproveitamento desse sistema em bateladas sucessivas de reações sem perda substancial do sistema catalítico. Estas

condições podem ser alcançadas através da escolha cuidadosa do meio iônico e do solvente e a realização de ensaios suficientes para a determinação de sua potencialidade.

4.5 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR

Para as reações de hidrogenação realizadas em meio homogêneo com o complexo $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$ o aumento da atividade é proporcional ao aumento da concentração de catalisador ³⁶, sendo a sua quantidade limitada apenas pelo custo do complexo e pela contaminação do polímero hidrogenado com este metal. Em reações empregando líquidos iônicos o metal é recuperado ao final da reação, o que elimina as limitações ocasionadas pelo seu custo e pela contaminação do polímero.

Através de experimentos realizados em meio bifásico com menores concentrações de catalisador, para o mesmo volume de sal fundido, observou-se um aumento de atividade significativo, como é mostrado na Tabela XX.

Tabela XX: Experimentos de hidrogenação do NBR em meio bifásico com diferentes concentrações de catalisador:

reação ^p	conc. de catalisador (mol%)	conversão ^q 1,4- <i>trans</i> (%)	tempo (h)
13a	0,11	31	1,0
13b	0,11	49	2,0
13c	0,11	69	3,0
13d	0,11	86	4,0
22a	0,05	49	1,3
22b	0,05	77	2,5
22c	0,05	94	4,0
22d	0,05	>99	5,0
23a	0,03	16	1,3
23b	0,03	29	2,5
23c	0,03	52	3,8
23d	0,03	75	5,0

^p) Reações com o catalisador $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$; 3%-m do NBR (com 29% de acrilonitrila) em tolueno e 3mL do sal fundido $[\text{MBI}][\text{BF}_4]$. Temperatura= 140°C e pressão= 10 atm;

^q) Conversão 1,4-*trans* determinada por IV.

A concentração de catalisador foi diminuída nos experimentos 22 e 23 para valores de aproximadamente 1/2 e 1/4, respectivamente, da concentração utilizada na reação 13 e de forma impressionante apresentaram atividades superiores a esperada. Na reação 22 a hidrogenação teve conversão total (>99%) em apenas 5 horas de reação, como mostra a Figura 23.

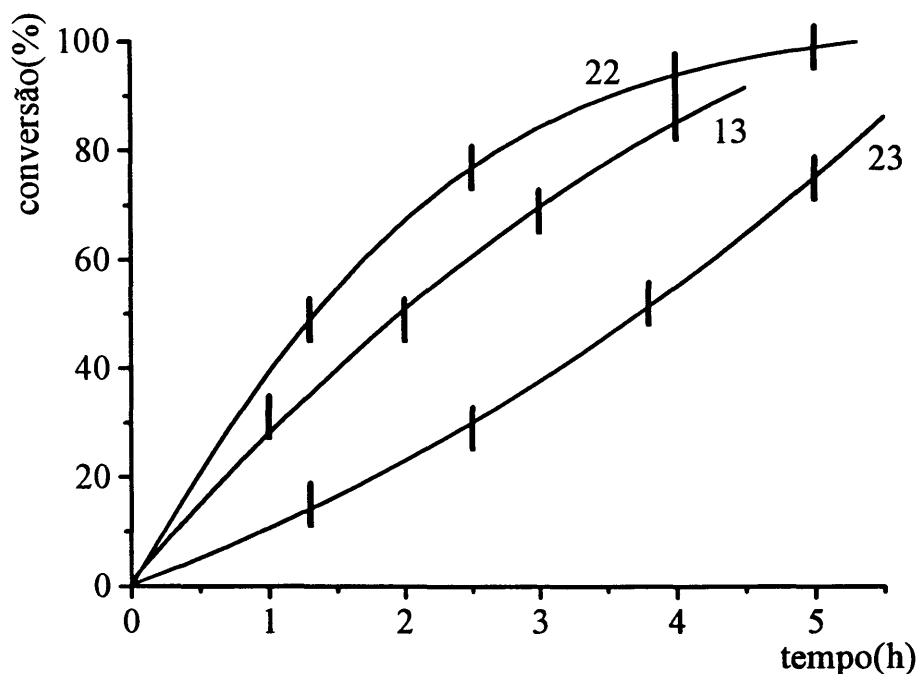


Figura 23: Evolução da conversão para a hidrogenação do NBR (29% acrilonitrila) a 3%-m em tolueno, 3mL de [MBI][BF₄], pressão de 10 atm, temperatura de 140°C e 13) 0,11 mol%, 22) 0,05 mol% e 23) 0,03 mol% de RuHCl(CO)(PCy₃)₂.

O aumento de atividade com a diminuição de catalisador foi semelhante ao observado quando analisamos os experimentos de hidrogenação em que empregou-se maior quantidade de sal fundido, de forma que constatamos que a velocidade de reação era dependente da relação meio iônico/catalisador. Na Figura 24 verificamos comparativamente o comportamento da constante de velocidade global, k , frente às modificações na relação meio iônico/catalisador (mL[MBI][BF₄]/mmolRu), em que consideramos tanto os experimentos realizados em diferentes concentrações de catalisador quanto os realizados com maior volume de sal fundido (Tabela XVIII).

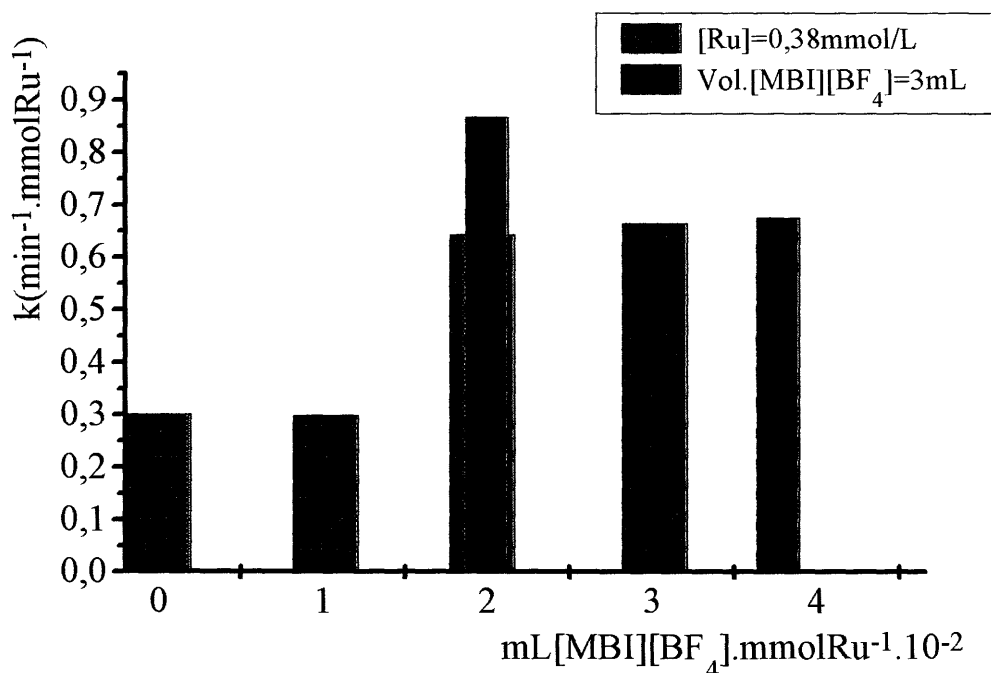


Figura 24: Influência da relação entre o volume de sal fundido e a concentração de catalisador na constante de velocidade global, k , para as reações de hidrogenação do NBR (29% de acrilonitrila) a 3%-m em tolueno, pressão de 10 atm e temperatura de 140°C.

Os resultados obtidos demonstram que a alta atividade atingida através do uso de líquidos iônicos é decorrência de uma quantidade relativa mínima deste com o catalisador e não devida à concentração individual do sal fundido no meio reacional, como verificamos na Figura 20. As possíveis explicações para justificar estes resultados, o que foi discutido nas seções anteriores, são até o momento baseadas em observações empíricas e tornam-se menos prováveis à medida que novos resultados vão surgindo. Dessa forma no presente trabalho tem sido feito um grande esforço para tentar elucidar os fenômenos mecanísticos através de um estudo cinético, o que é o tema de abordagem do capítulo 5.

4.6 - REAPROVEITAMENTO DO SISTEMA CATALÍTICO

Esta tese de mestrado não teve como prioridade o estudo do reaproveitamento do sistema catalítico para bateladas sucessivas de reação, embora este seja o principal atributo tecnológico da catálise bifásica em relação aos processos em fase homogênea. A otimização do reaproveitamento é um processo que requer uma padronização do método de decantação da fase iônica, como o tempo de repouso, temperatura e acima de tudo encontrar a melhor combinação entre o solvente orgânico e o meio iônico que possibilitem a maior recuperação do sistema catalítico. Tal processo é uma etapa que deverá seguir inevitavelmente este trabalho, dado o grande interesse do ponto de vista industrial.

4.6.1 - Evidências da Imobilização do Catalisador na Fase Iônica

Embora não tenhamos realizado a análise da quantidade de catalisador, retida por absorção atômica, assim como procederam Souza e colaboradores⁶³ para a hidrogenação do ciclohexeno, podemos observar este fato empiricamente através das seguintes observações:

- **Reação em fase homogênea:** A solução polimérica, contendo o catalisador e o polímero solubilizado, apresenta uma coloração esverdeada de média intensidade. O polímero hidrogenado precipitado a partir dessa solução possui uma tonalidade escura, o que indica a presença de metal.

- **Reação em sistema bifásico:** Quando em repouso o sistema reacional forma duas fases distintas onde a fase superior, contendo a solução polimérica, não apresenta qualquer coloração que a diferencie da solução original (contendo apenas o NBR e o solvente orgânico). A fase inferior, contendo o meio iônico e o catalisador, apresenta uma coloração rósea de baixa intensidade diferenciando-se do sal fundido de partida que não possui coloração. O polímero hidrogenado precipitado por sua vez não modifica sua tonalidade em relação ao NBR original, o que aparentemente indica a ausência de metal.

Além destas observações foram realizados experimentos de hidrogenação do NBR em meio bifásico onde reaproveitou-se o mesmo sistema catalítico para nova reação em batelada, como mostra a Tabela XXI:

Tabela XXI: Reação de reaproveitamento do sistema catalítico na hidrogenação do NBR (3%-m em clorobenzeno) empregando o catalisador $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$ e 3,5mL do sal fundido $[\text{MBI}][\text{BF}_4]$.

Reação	conc. de cat. (mol%)	temperatura (°C)	pressão (atm)	conversão (1,4-trans)%	tempo (h)
24	0,15	105	10	35	5,0
25 ^a	-	115	10	66	16,5

a) reaproveitado o sistema catalítico da reação 24

Podemos verificar que o meio iônico manteve-se ativo quando reaproveitado para nova batelada de reação, embora que tenha sido constatado uma perda de atividade da reação 24 para a reação 25.

A perda de atividade pode ser devida principalmente a dois fatores. A migração parcial do catalisador para a solução polimérica, visto que o clorobenzeno é um bom solvente para este complexo, ou mesmo a desativação parcial do catalisador devido a contaminantes nesta solução.

Por esse motivo que torna-se necessário um estudo aprofundado de otimização do sistema catalítico, o que possibilitaria determinar o quanto um sistema pode ser recuperado e a influência dos diversos parâmetros na recuperação do meio iônico.

4.7 - DETERMINAÇÃO DE REAÇÕES PARALELAS

A ocorrência ou não de reações paralelas durante a hidrogenação do NBR deve-se à redução parcial dos grupamentos nitrila, em que se observa-se a formação de gel, ou às reações de reticulação, que são verificadas pelo aumento da viscosidade da solução polimérica¹⁷.

A formação de gel ocorreu nas reações com o catalisador $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$, enquanto que com os catalisadores $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$ e $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$ não foi observado, sendo comprovado pelos espectros de IV que não indicaram o

aparecimento de bandas ν_{N-H} devido a aminas primárias⁷⁸ na região entre 3400 e 3500 cm^{-1} .

Para verificar a ocorrência ou não de reações de reticulação, Rempel e colaboradores^{17,38-40}, utilizaram-se da medida de viscosidade de Mooney para o polímero hidrogenado, a qual foi comparada com a viscosidade do NBR original. Para a determinação de possíveis reações cruzadas do HNBR em nossos experimentos, propomos a utilização das técnicas de cromatografia de permeação em gel, GPC, em baixa e alta temperatura.

A técnica de GPC em baixa temperatura foi inicialmente utilizada para a determinação de massa molecular do NBR original, a qual apresentou valores de $M_n=43301\text{g/mol}$ e $M_w=65298\text{g/mol}$. No entanto quando tentamos determinar M_n e M_w para o NBR hidrogenado este não apresentou a devida solubilidade no THF para a realização do experimento em baixa temperatura. O mesmo procedimento foi realizado para a técnica em alta temperatura a qual apresentou $M_n=100867\text{g/mol}$ e $M_w=254450\text{g/mol}$ para o polímero parcialmente hidrogenado da reação 14.

Contudo quando procedemos novamente a análise do NBR não hidrogenado para alta temperatura, verificou-se que este sofria reticulação, sendo retida grande quantidade do material no filtro do aparelho. O pequeno percentual do polímero que passou pelo filtro apresentou distribuições de massa molecular muito superiores às observadas anteriormente. Estes resultados indicaram a oxidação das insaturações presentes, devida a alta temperatura da análise (135°C), com o conseqüente aumento da massa molecular, o que comprometeu inclusive a confiabilidade nos resultados observados para a reação 14.

Dada a provável ineficiência do antioxidante para estabilizar as insaturações C-C do NBR de forma a adquirirmos resultados confiáveis, além da medida de precaução quanto a danos no aparelho, as análises não foram continuadas.

A determinação de possíveis reações de reticulação serão contudo verificadas através da viscosidade de Mooney em um trabalho conjunto com a Petroflex Indústria e Comércio S.A., onde se dará seguimento ao projeto iniciado nesta tese de mestrado.

5 - ESTUDO CINÉTICO

Rempel e colaboradores³⁶ propuseram uma cinética de pseudo-primeira ordem em relação a concentração de olefina trabalhando com pressões constantes de H₂ para a hidrogenação do NBR com catalisadores de rutênio em meio homogêneo. Este equacionamento mostrou-se eficaz para o cálculo das constantes de velocidade e da energia de ativação na hidrogenação do NBR, mas algumas questões permanecem em aberto quando analisamos o ciclo catalítico da Figura 5 ou mesmo quando nos defrontamos com os resultados observados na hidrogenação em meio bifásico, discutidos no capítulo anterior. A utilização de uma constante de velocidade geral surge como uma simplificação para descrever a cinética da reação e não explica satisfatoriamente o comportamento do sistema frente às variações dos diversos parâmetros estudados. Dessa forma propomos um estudo cinético baseado em uma análise detalhada do ciclo catalítico.

Tomando como ponto de partida o ciclo da Figura 5, no capítulo 2, e detalhando algumas etapas conhecidas⁷⁹⁻⁸¹, chegamos a proposição cinética ilustrada na Figura 25. Este ciclo catalítico será considerado tanto para meio homogêneo como em meio bifásico de forma a comparar os resultados obtidos.

Inicialmente o complexo RuHCl(CO)(PCy₃)₂, [A], sofre a coordenação da olefina gerando a espécie [B] e, através de um deslocamento-1,2, conduz à espécie [C]. A espécie [C], que tem sua reatividade limitada pela concentração de hidrogênio no meio, sofre a adição do H₂ gerando a espécie [D]. Por analogia com o que é observado em diferentes complexos de ródio⁸² e outros complexos de rutênio^{3, 83} considera-se a espécie [D] seguida por uma adição oxidativa e uma eliminação redutiva, de forma a regenerar a espécie [A]. Este passo possivelmente envolve a formação de uma espécie heptacoordenada visto que não há informações de dissociação dos outros ligantes^{17,36}. De qualquer modo a natureza das transformações a partir da espécie [D] para regenerar a espécie [A] não terá efeito maior sobre o equacionamento cinético que estamos propondo.

A formação das espécies [E] e [F] é postulada em função da inibição da atividade ocasionada pela presença dos grupamentos nitrila e que, logicamente, esta

pode coordenar-se ao metal no momento em que tiver um sítio livre, ou seja, a partir das espécies [A] e [C].

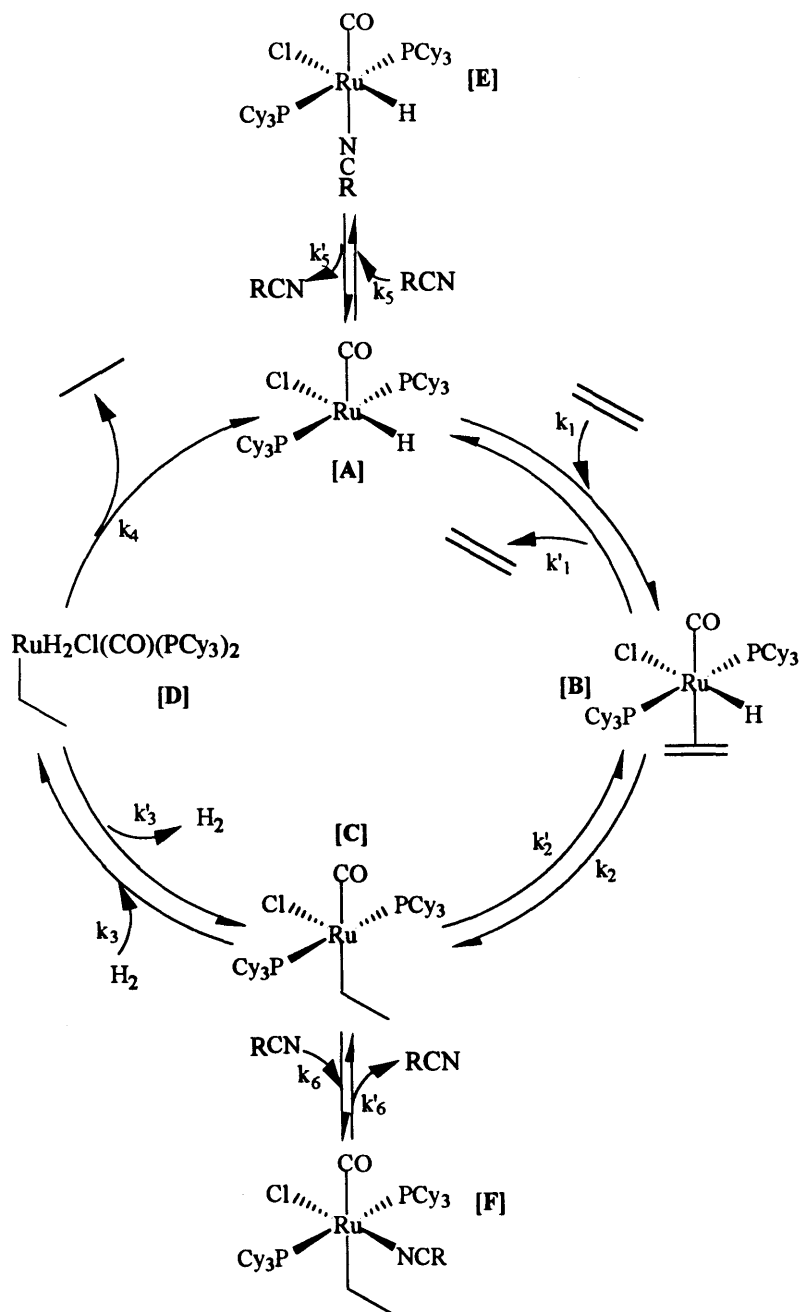


Figura 25: Ciclo catalítico proposto para a hidrogenação do NBR em meio bifásico e em meio homogêneo, com o catalisador $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$.

Em resumo este ciclo catalítico explica a hidrogenação de olefinas por processo de deslocamento-1,2 envolvendo o intermediário hidreto de rutênio, sendo a hidrogenação terminada por eliminação redutiva do alceno.

5.1 - EQUACIONAMENTO CINÉTICO

Com base no ciclo catalítico proposto na Figura 25 podemos equacionar o sistema através do balanço das espécies presentes.

Inicialmente introduzimos algumas variáveis que serão utilizadas no tratamento matemático:

C_{Ru} = concentração total de catalisador, [mmol/L];

C_A = concentração da espécie [A], [mmol/L];

C_B = concentração da espécie [B], [mmol/L];

C_C = concentração da espécie [C], [mmol/L];

C_D = concentração da espécie [D], [mmol/L];

C_E = concentração da espécie [E], [mmol/L];

C_F = concentração da espécie [F], [mmol/L];

C_{olef} = concentração das insaturações 1,4-trans no meio reacional, [mmol/L];

C_{CN} = concentração dos grupamentos nitrila, [mmol/L];

C_{H_2} = concentração de H_2 , [mmol/L].

Considerando todas as etapas como sendo de 1ª ordem, obtemos através do balanço de massa:

$$-dC_A/dt = k_1 C_A C_{olef} - k_4 C_D - k_1' C_B + k_5 C_A C_{CN} - k_5' C_E \quad (4)$$

$$-dC_B/dt = k_2 C_B - k_2' C_C + k_1' C_B - k_1 C_A C_{olef} \quad (5)$$

$$-dC_C/dt = k_3 C_C C_{H_2} - k_3' C_D - k_2 C_B + k_2' C_C + k_6 C_C C_{CN} - k_6' C_F \quad (6)$$

$$-dC_D/dt = k_4 C_D - k_3 C_C C_{H_2} + k_3' C_D \quad (7)$$

$$-dC_E/dt = k_5' C_E - k_5 C_A C_{CN} \quad (8)$$

$$-dC_F/dt = k_6' C_F - k_6 C_C C_{CN} \quad (9)$$

$$C_{Ru} = C_A + C_B + C_C + C_D + C_E + C_F \quad (10)$$

$$-dC_{olef}/dt = k_1 C_A C_{olef} - k_1' C_B \quad (11)$$

Em estado estacionário podemos considerar as espécies [A], [B], [C], [D], [E] e [F] invariáveis com o tempo. Dessa forma, obtemos:

$$-dC_A/dt = -dC_B/dt = -dC_C/dt = -dC_D/dt = -dC_E/dt = -dC_F/dt = 0 \quad (12)$$

O estado estacionário propriamente dito não é atingido num sistema em batelada, uma vez que C_{olef} vai diminuindo com o decorrer da reação e as espécies catalíticas vão alterando suas concentrações até que seja atingido o equilíbrio. Contudo para efeitos de cálculo podemos considerar a equação (12) sem acarretar em erros significativos, uma vez que C_{olef} é tão elevada que pode ser considerada constante em relação a C_A , C_B , C_C , C_D , C_E e C_F .

Substituindo a equação (12) nas equações (4), (5), (6), (8), (9) e rearranjando-as, obtemos:

$$C_D = \frac{k_1}{k_4} C_A C_{olef} - \frac{k'_1}{k_4} C_B \quad (13)$$

$$C_B = \frac{k_1}{(k_2 + k'_1)} C_A C_{olef} + \frac{k'_2}{k_2 + k'_1} C_C \quad (14)$$

$$C_C = \frac{k'_3}{(k_3 C_{H_2} + k'_2)} C_D + \frac{k_2}{k_3 C_{H_2} + k'_2} C_B \quad (15)$$

$$C_E = \frac{k_5}{k'_5} C_A C_{CN} \quad (16)$$

$$C_F = \frac{k_6}{k'_6} C_C C_{CN} \quad (17)$$

Substituindo as equações (13), (14), (15), (16) e (17) na equação (10) e rearranjando até eliminar as variáveis C_B , C_C , C_D , C_E e C_F , obtemos:

$$C_{Ru} = C_A \left[k_1 C_{olef} \left(A + \frac{B}{C + D \cdot C_{H_2}} \right) + E \right] \quad (18)$$

onde:

$$A = \frac{k_2 + k_4}{k_4 (k_2 + k'_1)} \quad (19)$$

$$B = k_2 (k'_3 + k_4) (k_4 k'_6 (k_2 + k'_2 + k'_1) - k'_1 k_2 k'_6 + k_6 k_4 (k_2 + k'_1) C_{CN}) \quad (20)$$

$$C = k'_1 k'_2 k_4 k'_6 (k_2 + k'_1)(k_4 + k'_3) \quad (21)$$

$$D = k_4^2 k_3 (k_2 + k'_1)^2 k'_6 \quad (22)$$

$$E = 1 + \frac{k_5}{k'_5} C_{CN} \quad (23)$$

Para conseguirmos uma expressão que possa ser integrada em função do tempo e em função de C_{olef} substituímos a equação (18) na equação (11), o que resulta em:

$$\frac{-dC_{olef}}{dt} = \frac{C_{Ru}}{A + \frac{B}{C + D \cdot C_{H2}} + \frac{E}{k_1 C_{olef}}} - k'_1 C_B \quad (24)$$

No entanto ainda é necessário eliminar o termo $k'_1 C_B$ desta equação. Substituímos $k'_1 C_B$ na equação (13) e em seguida utilizamos as equações (7), (14) e (15), obtendo a seguinte expressão,

$$k'_1 C_B = k_1 C_A C_{olef} (1 - \gamma) \quad (25)$$

onde:

$$\gamma = \frac{k_2 k_3 k_4 C_{H2}}{(k'_3 + k_4) k'_1 k'_2 + k_3 k_4 (k_2 + k'_1) C_{H2}} \quad (26)$$

Substituindo a equação (25) na equação (11), obtemos:

$$\frac{-dC_{olef}}{dt} = \gamma k_1 C_A C_{olef} \quad (27)$$

Com o termo $k'_1 C_B$ eliminado podemos utilizar novamente a equação (18) para substituir C_A na equação (27) e obter a equação diferencial que descreve o decréscimo das insaturações 1,4-trans em função do tempo:

$$\frac{-dC_{olef}}{dt} = \frac{\gamma C_{Ru}}{A + \frac{B}{C + D \cdot C_{H2}} + \frac{E}{k_1 C_{olef}}} \quad (28)$$

Para facilitar a interpretação transformamos C_{olef} em função da conversão, X , e rearranjamos de forma a obter:

$$C_{olef0} \left(A + \frac{B}{C + D \cdot C_{H2}} \right) dX + \frac{E}{k_1(1-X)} dX = \gamma C_{Ru} dt \quad (29)$$

onde:

$$C_{olef0} = C_{olef} \text{ em } t=0,$$

$$e, X = \frac{C_{olef0} - C_{olef}}{C_{olef0}}$$

Para reações em temperatura e pressão constantes os termos A , B , C , D , E , k_1 , C_{H2} e γ são constantes e a expressão (29) torna-se uma equação diferencial ordinária de 1ª ordem, que pode ser integrada separadamente em função de t e X :

$$\int_0^X \left(C_{olef0} \left(A + \frac{B}{C + DC_{H2}} \right) + \frac{E}{k_1(1-X)} \right) dX = \gamma C_{Ru} \int_0^t dt \quad (30)$$

A expressão resultante da equação (30) fica:

$$C_{olef0} \left(A + \frac{B}{C + DC_{H2}} \right) X - \frac{E}{k_1} \ln(1-X) = \gamma C_{Ru} t \quad (31)$$

5.2 - INTRODUÇÃO ÀS CONSTANTES RESISTIVAS

A equação cinética (31) será utilizada para descrever teoricamente os resultados de conversão com o tempo de reação. Não fazem parte deste trabalho a investigação das constantes de velocidade em cada etapa, porém a proposição de um modelo que possa elucidar a influência da pressão, temperatura, solvente e do meio iônico nas reações de hidrogenação do NBR. Podemos em um primeiro momento verificar que a equação (31) pouco se assemelha à equação (1), que é de pseudo-primeira ordem em relação a olefina, assim como proposto por Rempel e colaboradores³⁶ e como foi tratado no capítulo 4.

Para a melhor compreensão da equação (31) trataremos as constantes das expressões do 1º termo como resistências à hidrogenação e cujos valores encontram-se intrinsecamente relacionados com as constantes de velocidade do ciclo catalítico, com a concentração de nitrila (C_{CN}), e a concentração de olefina inicial (C_{olef0}).

A equação cinética apresenta praticamente duas etapas resistivas, uma relacionada ao termo linear, que é influenciada principalmente pela terminação do ciclo (após a coordenação da olefina), e outra relacionada ao termo logarítmico, que é influenciada principalmente pela coordenação da olefina e a inibição da nitrila. Dessa forma podemos rescrever a equação (31) como:

$$\rho X - \delta \ln(1 - X) = \gamma C_{Ru}t \quad (32)$$

onde:

$$\rho = C_{olef0} \left(A + \frac{B}{C + DC_{H2}} \right) \quad \text{é a constante resistiva linear;}$$

$$\delta = \frac{E}{k_1} \quad \text{é a constante resistiva logarítmica.}$$

O termo $1/\gamma$, que é variável com a pressão, influencia tanto na parte linear assim como a parte logarítmica. A partir da equação (26) podemos verificar que $1/\gamma$ é uma função do tipo $\frac{a + bC_{H2}}{C_{H2}}$, que segue uma curva como aquela mostrada na Figura 26:

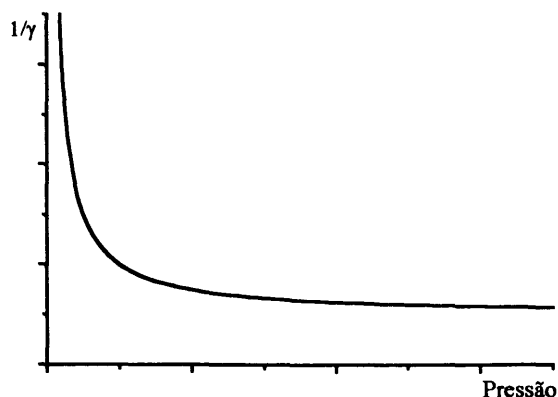


Figura 26: Forma da curva que correlaciona a variação de $1/\gamma$ com o aumento da pressão. A curva é qualitativa, apenas de caráter ilustrativo.

Em outras palavras $1/\gamma$ apresenta grande resistividade em pressões baixas, enquanto que para pressões mais elevadas esta vai diminuindo assintoticamente para um valor constante, em cada temperatura, o que é determinado pelas constantes de velocidade descritas na equação (26).

Como não dispomos dos coeficientes a e b para descrever a variação de $1/\gamma$ com a pressão, podemos interpretar a constante resistiva linear como ρ/γ e a constante resistiva logarítmica como δ/γ . Dessa forma a equação (32) fica:

$$\frac{\rho}{\gamma} X - \frac{\delta}{\gamma} \ln(1 - X) = C_{Ru} t \quad (33)$$

As constantes resistivas ρ/γ e δ/γ são os coeficientes da equação cinética que determinarão a atividade do sistema e que nos ajudará a elucidar qual a etapa é limitante do sistema. De modo geral à medida que estas constantes diminuem a velocidade da reação aumenta.

Este será o modelo cinético, correspondente ao ciclo catalítico da Figura 25, que será utilizado para os dados experimentais obtidos neste trabalho.

5.3 - AJUSTE DA EQUAÇÃO CINÉTICA

A partir dos resultados de conversão obtidos experimentalmente no capítulo 4 resta-nos encontrar os valores mais adequados para as constantes resistivas ρ/γ e δ/γ que possam descrever satisfatoriamente as curvas de conversão. Através dos valores encontrados para ρ/γ e δ/γ serão discutidas a influência da temperatura, da pressão, solvente, do meio iônico e da concentração de catalisador em cada caso.

Os resultados experimentais apresentam um erro ocasionado pela curva de aquecimento, Figura 10, e pela presença das insaturações 1,2 e 1,4-*cis* no início da hidrogenação. O erro experimental ocorreu de modo geral nos 30 minutos iniciais de cada reação e comprometeu o traçado correto da curva, como mostra a Figura 27.

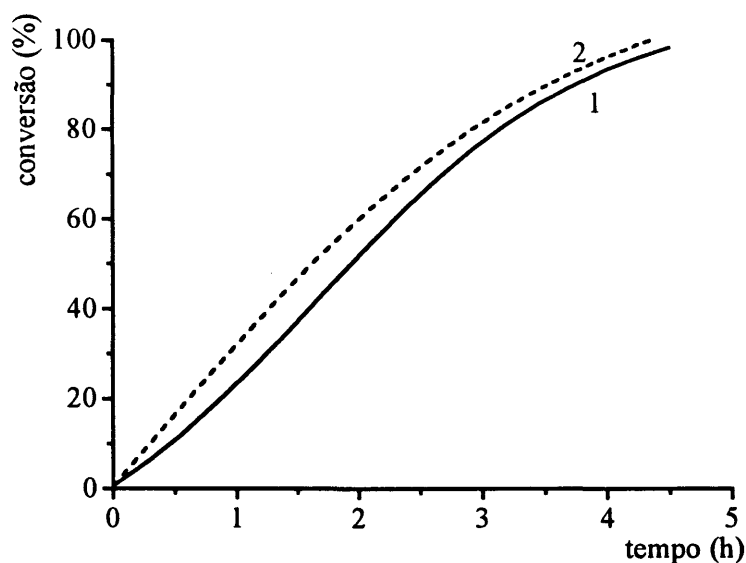


Figura 27: Representação esquemática da conversão na hidrogenação das insaturações 1,4-*trans* do NBR. 1) Curva obtida experimentalmente com erro devido a curva de aquecimento e hidrogenação inicial das unidades 1,2 e 1,4-*cis*; 2) Curva esperada sem o erro.

A equação cinética será ajustada para cada caso com os resultados obtidos experimentalmente e dessa forma o seu traçado será semelhante ao da curva 1, na figura acima, estando também afetado pelo erro. A influência do erro experimental será discutido convenientemente em cada caso quando os coeficientes ρ/γ e δ/γ apresentarem desvios significativos em relação ao modelo proposto.

5.3.1 - Método Matemático de Ajuste

Para o ajuste correto da equação cinética aos resultados obtidos experimentalmente utilizamos o critério dos mínimos quadrados⁸⁴, que consiste na resolução de um sistema composto pelo somatório das equações derivadas em cada ponto, conforme detalhado abaixo:

$$\frac{\rho}{\gamma} \sum X - \frac{\delta}{\gamma} \sum \ln(1 - X) = C_{Ru} \sum t \quad (34)$$

$$\frac{\rho}{\gamma} \sum (X \cdot t) - \frac{\delta}{\gamma} \sum (t \cdot \ln(1 - X)) = C_{Ru} \sum t^2 \quad (35)$$

Substituindo os pontos experimentais nas equações (34) e (35) e resolvendo o sistema obtemos ρ/γ e δ/γ para cada reação, conforme mostra a Tabela XXII.

Tabela XXII: Valores obtidos para os coeficientes ρ/γ e δ/γ através do ajuste da equação cinética (33) com os parâmetros reacionais^a.

experimento	T(°C)	P(atm)	V(mL) ^b	C_{Ru} (mmol/L)	ρ/γ (mmol.h/L)	δ/γ (mmol.h/L)
11	100	10	3	0,368	1,05	3,15
12	120	10	3	0,384	0,95	0,64
13	140	10	3	0,378	0,89	0,40
14	160	10	3	0,376	0,81	0,22
15	140	20	3	0,385	0,43	0,15
16	140	30	3	0,381	0,22	0,12
18	140	10	0	0,372	1,07	0,34
19	140	10	6	0,391	0,59	0,21
20	140	10	9	0,385	0,86	0,07
21 ^c	140	10	3	0,422	1,25	0,17
22	140	10	3	0,192	0,35	0,14
23	140	10	3	0,102	1,18	-0,30

a) Reações empregando o catalisador $RuHCl(CO)(PCy_3)_2$ e 78 ml de solução a 3%-m do NBR (com 29% de acrilonitrila) em tolueno;

b) Volume do sal fundido $[MBI][BF_4]$;

c) Reação com solvente THF.

Com os valores obtidos para ρ/γ e δ/γ , em cada experimento, podemos utilizar a equação (33) para obtermos a curva de conversão em função do tempo em cada experimento, onde verificamos que esta assemelha-se muito a curva original obtida através dos pontos experimentais e o programa matemático que descreve uma curva assintótica a partir destes.

Contudo nosso objetivo maior é encontrar um conjunto de expressões que justifiquem os valores dos coeficientes ρ/γ e δ/γ em função das variações dos parâmetros reacionais e que possam descrever como seriam os resultados de conversão com o tempo nas diferentes combinações destes parâmetros reacionais, como veremos a seguir.

5.3.2 - Influência da Pressão de H₂

Para verificarmos o efeito da pressão de H₂ podemos ajustar as equações originárias de ρ/γ e δ/γ com os seus valores obtidos nos experimentos em diferentes pressões. Em reações a temperatura constante δ é constante e portanto δ/γ segue uma curva do tipo,

$$\frac{\delta}{\gamma} = \frac{r + s \cdot P_{H_2}}{P_{H_2}} \quad (36)$$

onde P_{H_2} é a pressão parcial de H₂. Assume-se que C_{H_2} é proporcional a P_{H_2} na faixa de temperatura de 100 a 160°C.

Utilizando a equação (36) podemos obter numericamente os valores de r e s através do critério dos mínimos quadrados⁸⁴:

$$\frac{\delta}{\gamma} \sum P_{H_2} = \sum r + \sum (s \cdot P_{H_2}) \quad (37)$$

$$\frac{\delta}{\gamma} \sum P_{H_2}^2 = \sum (r \cdot P_{H_2}) + \sum (s \cdot P_{H_2}^2) \quad (38)$$

Substituindo para cada experimento, nas equações (37) e (38), as pressões parciais de H₂, os valores de δ/γ da Tabela XXII e resolvendo o sistema, encontramos $r=2,80 \text{ mmol.h.atm.L}^{-1}$ e $s=0,015 \text{ mmol.h.L}^{-1}$, que é válido para reações a 140°C em solvente tolueno.

Dessa forma a equação (36) fica:

$$\frac{\delta}{\gamma} = \frac{2,80 + 0,015P_{H_2}}{P_{H_2}} \quad (39)$$

Para descrevermos convenientemente a equação que descreve ρ/γ em função da pressão, utilizamos a expressão,

$$\frac{\rho}{\delta} = \frac{\left(\frac{\rho}{\gamma}\right)_{\text{exp}}}{\left(\frac{\delta}{\gamma}\right)_{\text{teor}}} \quad (40)$$

onde $(\rho/\gamma)_{\text{exp}}$ são os valores obtidos para ρ/γ na Tabela XXII, e $(\delta/\gamma)_{\text{teor}}$ são derivados da equação (39).

Sabendo-se que δ é constante a temperatura constante, ρ/δ fica uma expressão do tipo:

$$\frac{\rho}{\delta} = a + \frac{1}{c + d \cdot P_{\text{H}_2}} \quad (41)$$

As constantes a, c e d podem ser obtidas numericamente resolvendo-se o sistema abaixo, que foi igualmente obtido utilizando-se o critério dos mínimos quadrados⁸⁴:

$$\sum(a \cdot c) + \sum(a \cdot d \cdot P_{\text{H}_2}) + \sum 1 = \sum\left(\frac{\rho}{\delta} \cdot c\right) + \sum\left(\frac{\rho}{\delta} \cdot d \cdot P_{\text{H}_2}\right) \quad (42)$$

$$\sum(a \cdot c \cdot P_{\text{H}_2}) + \sum(a \cdot d \cdot P_{\text{H}_2}^2) + \sum P_{\text{H}_2} = \sum\left(\frac{\rho}{\delta} \cdot c \cdot P_{\text{H}_2}\right) + \sum\left(\frac{\rho}{\delta} \cdot d \cdot P_{\text{H}_2}^2\right) \quad (43)$$

$$\sum(a \cdot c \cdot P_{\text{H}_2}^2) + \sum(a \cdot d \cdot P_{\text{H}_2}^3) + \sum P_{\text{H}_2}^2 = \sum\left(\frac{\rho}{\delta} \cdot c \cdot P_{\text{H}_2}^2\right) + \sum\left(\frac{\rho}{\delta} \cdot d \cdot P_{\text{H}_2}^3\right) \quad (44)$$

Substituindo os valores de P_{H_2} e ρ/δ , obtidos na equação (40) e resolvendo o sistema, obtemos $a=1,68\text{mmol}\cdot\text{h}\cdot\text{L}^{-1}$, $c=1,26\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\text{mmol}^{-1}$ e $d=0,035\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\text{mmol}^{-1}\text{atm}^{-1}$. Assim a equação (41) fica:

$$\frac{\rho}{\delta} = 1,68 + \frac{1}{1,26 + 0,035P_{\text{H}_2}} \quad (45)$$

Para obtermos a expressão que descreve ρ/γ , multiplicamos a equação (45) pela equação (39), que fica:

$$\frac{\rho}{\gamma} = \left(1,68 + \frac{1}{1,26 + 0,035P_{H_2}} \right) \left(\frac{2,80 + 0,015P_{H_2}}{P_{H_2}} \right) \quad (46)$$

5.3.3 - Influência da Temperatura

A temperatura influi nos resultados de conversão através das variações nas constantes de velocidade onde cada etapa possui uma energia de ativação própria e consequentemente, por Arrhenius⁷⁵, respostas diferentes frente às modificações na temperatura.

Dessa forma, para obtermos uma equação que descreva a variação da conversão em função da temperatura, são necessários um grande número de experimentos de modo a podermos calcular as constantes de velocidade e por conseguinte a energia de ativação em cada etapa.

Contudo podemos obter expressões mais simplificadas que possam descrever ρ/γ e δ/γ em função da temperatura. Através da análise das reações 11 a 14, na Tabela XXII, podemos verificar que δ/γ apresenta o maior decréscimo com o aumento de T, enquanto que ρ/γ diminui pouco e de forma praticamente linear. Tal observação sugere que o efeito da temperatura na hidrogenação deve-se principalmente à variação em δ e muito pouco em ρ e γ .

A constatação de que δ sofre maior modificação com a temperatura é consistente com a consideração de que esta constante resistiva é influenciada pela associação da olefina e pelo equilíbrio cinético da nitrila com o centro metálico, formação do aduto [E], que por sua vez necessitam grande quantidade de energia para coordenar a espécie insaturada em um sítio de grande impedimento estérico e dissociar o aduto formado pela nitrila e o metal, respectivamente. Utilizando as equações (23) e (32) obtemos a expressão que descreve δ/γ :

$$\frac{\delta}{\gamma} = \frac{1 + \frac{k_5}{k'_5} C_{CN}}{k_1 \cdot \gamma} \quad (47)$$

Invertendo, logaritmando e aplicando a lei de Arrhenius, obtemos a seguinte expressão:

$$\ln\left(\frac{\gamma}{\delta}\right) = \ln(\gamma \cdot k_{01}) - \frac{E_{k1}}{R \cdot T} - \ln\left(1 + \frac{k_{05}}{k'_{05}} C_{CN} \cdot e^{\left(\frac{E_{k'5} - E_{k5}}{R \cdot T}\right)}\right) \quad (48)$$

onde:

- k_{01} , k_{05} e k'_{05} são as constantes de Arrhenius;

- E_{k1} , E_{k5} e $E_{k'5}$ são as energias de ativação associadas a k_1 , k_5 e k'_5 , respectivamente.

Analisando a equação (48) observamos que quando a concentração de nitrila for igual a zero pode-se obter a energia de ativação da etapa de coordenação da olefina, E_{k1} , através da inclinação da reta obtida em um gráfico $\ln(\gamma/\delta)$ versus $1/T$. Contudo nas soluções de NBR a concentração dos grupamentos nitrila é elevada e o

termo $-\ln\left(1 + \frac{k_{05}}{k'_{05}} C_{CN} \cdot e^{\left(\frac{E_{k'5} - E_{k5}}{R \cdot T}\right)}\right)$ transforma esta reta em uma curva com

decaimento semelhante ao mostrado na Figura 28.

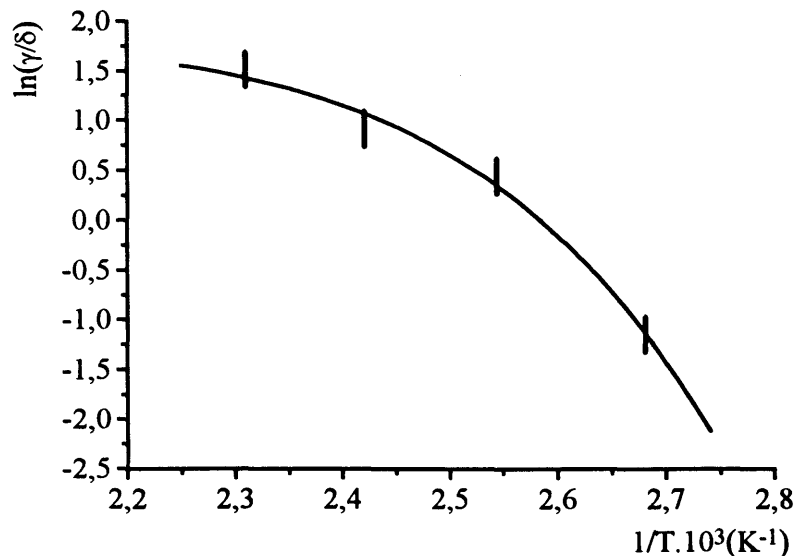


Figura 28: Variação de $\ln(\gamma/\delta)$ em função do inverso da temperatura absoluta. O traçado curvo deve-se à influência da nitrila na energia de ativação do sistema.

Como veremos adiante o termo $\ln(\gamma/\delta)$ pode ser comparado ao $\ln(k')$ da Figura 16, no capítulo 4, e E_{k1} comparado com a energia de ativação global, E_{a1} , obtida naquela ocasião. Dessa forma podemos verificar que o desvio obtido para a reação 11, a 100°C, deve-se ao efeito inibidor da nitrila e provavelmente não a uma mudança de mecanismo como sugerimos anteriormente. A equação (48) vai mais adiante e consegue explicar através deste efeito inibidor as razões pelas quais a hidrogenação do NBR com este catalisador não possui atividade significativa em temperaturas inferiores a 120°C, conforme é descrito em diversos trabalhos¹⁷.

Por analogia com a equação (48), quando analisamos este sistema como sendo de pseudo-primeira ordem, é possível encontrar diferentes energias de ativação globais variando-se a concentração de nitrila, C_{CN} , ou mesmo a faixa de temperatura escolhida para se aplicar a lei de Arrhenius. Isto é comprovado pelo fato de termos obtido duas energias de ativação diferentes, na Figura 16 (49 e 40 kJ/mol), quando considerado e não considerado a reação a 100°C, e também pelo fato de Rempel e colaboradores³⁶ encontrarem um valor mais elevado para reações em meio homogêneo (78 kJ/mol).

É importante salientar que C_{CN} e, conseqüentemente, a energia de ativação global aumentam não somente quando o NBR original apresenta um percentual de acrilonitrila maior, mas também quando utiliza-se o mesmo polímero em soluções mais concentradas, visto que C_{CN} refere-se a concentração molar da nitrila na solução. Dessa forma para considerarmos a energia de ativação global como parâmetro cinético do sistema é necessário que seja descrito o valor de C_{CN} e a faixa de temperatura utilizada nos experimentos.

A necessidade de grande quantidade de energia para dissociar o aduto [E] do ciclo catalítico, que é formado pela nitrila coordenada ao metal, é evidenciada pelos resultados apresentados acima, do mesmo modo que é confirmada no trabalho de Rempel e colaboradores³⁶ que encontraram adutos estáveis hexacoordenados formados por este catalisador de rutênio em presença de benzonitrila.

Dessa forma a variação de δ/γ com a temperatura pode ser quantificada através da introdução de um fator de correção f , na equação (39), uma vez que esta encontra-se normalizada para 140°C. O fator de correção obtém-se dividindo-se δ/γ na temperatura desejada, obtido da Figura 28, pelo seu valor a 140°C. Assim a equação (39) fica:

$$\frac{\delta}{\gamma} = \frac{2,80 + 0,015P_{H_2}}{P_{H_2}} \cdot f \quad (49)$$

Na Tabela XXIII encontram-se calculados alguns valores de f para temperaturas correspondentes ao intervalo estudado e próximo deste.

Tabela XXIII: Valores calculados para o fator de correção, f , para reações em diferentes temperaturas:

T(°C)	90	100	110	120	130	140	150	160	170
f	29,0	8,82	3,71	2,08	1,34	1,00	0,80	0,71	0,63

A constante resistiva ρ/γ também pode ser corrigida em função da temperatura embora a sua variação seja menos significativa no intervalo de T estudado. Dessa forma podemos introduzir o fator de correção g na equação (46), que encontra-se normalizada para a temperatura de 140°C.

$$\frac{\rho}{\gamma} = \left(1,68 + \frac{1}{1,26 + 0,035P_{H_2}} \right) \left(\frac{2,80 + 0,015P_{H_2}}{P_{H_2}} \right) \cdot g \quad (50)$$

O fator de correção g pode ser aproximado por uma reta derivada a partir da Figura 29.

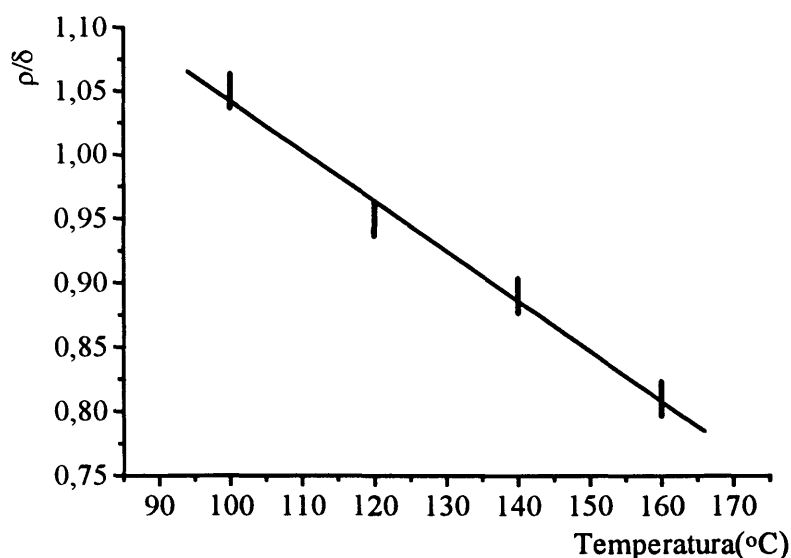


Figura 29: Variação da constante resistiva ρ/γ com a temperatura.

Por regressão linear, expressão que descreve o fator de correção g , fica então,

$$g = 1,616 - 0,0044 \cdot T \quad (51)$$

onde T é a temperatura em °C.

A pequena variação observada em ρ/γ com a temperatura revela que o conjunto das etapas de terminação do ciclo catalítico possuem energias de ativação inferiores ao conjunto de etapas de iniciação do ciclo, o que por sua vez sugere que o aduto [F], formado pela associação da nitrila com a espécie alquil-metal, seja pouco estável quando comparado com o aduto [E] e dessa forma apresente pouca atividade inibidora no sistema.

As constantes resistivas δ/γ e ρ/γ também podem variar com a temperatura devido a modificação no coeficiente de solubilidade de Henry⁷⁷ e a alteração da pressão parcial de H_2 com a pressão de vapor do solvente, conforme foi discutido no capítulo anterior. Tais considerações são significativas para o cálculo de ρ/γ e δ/γ em temperaturas muito distantes de 140°C, que foi tomada como padrão nas equações (39) e (46). Contudo em intervalos próximos a esta temperatura podemos omitir a influência da constante de Henry e considerar P_{H_2} como sendo o mesmo que a 140°C, sem acarretar erros significativos.

5.3.4 - Derivação da Equação de Pseudo-primeira Ordem

A equação cinética, (33), que foi obtida através da análise do ciclo catalítico da Figura 25, é capaz de descrever as curvas de conversão com o tempo por meio do ajuste das constantes resistivas ρ/γ e δ/γ com os parâmetros reacionais, assim como foi visto nas seções anteriores e como será discutido adiante para as reações influenciadas por solventes polares e pelo meio iônico. Contudo para nos certificarmos da validade da equação (33) é necessário que, por meio de simplificações, seja possível chegarmos a equação de pseudo-primeira ordem descrita por Rempel e colaboradores³⁶.

A maior simplificação necessária para chegar a equação de Rempel, que quando integrada possui apenas o termo logarítmico, é eliminar a constante resistiva linear ρ/γ , cujo influência apresenta menor significado principalmente em altas conversões, e dessa forma considerar a equação cinética como tendo apenas a parte logarítmica. Na verdade os desvios que seriam observados na curva de conversão com a eliminação da constante ρ/γ são compensados em grande parte por um aumento na constante resistiva logarítmica δ/γ , o que da origem a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, k' .

Assim, partindo da equação diferencial (28) e considerando o termo $\frac{E}{k_1 C_{olef}}$ bem maior que o termo $\left(A + \frac{B}{C + D \cdot C_{H2}} \right)$, obtemos a seguinte expressão:

$$\frac{-dC_{olef}}{dt} = \frac{k_1 C_{olef} C_{Ru} \frac{P_{H2}}{r + s \cdot P_{H2}}}{1 + \frac{k_5}{k'_5} C_{CN}} \quad (52)$$

Sabendo-se da equação (39) que a 140°C $r \gg s \cdot P_{H2}$ na expressão de γ , podemos omitir o termo $s \cdot P_{H2}$. Dessa forma obtemos a equação de pseudo-primeira ordem descrita por Rempel, a partir da equação (52):

$$\frac{-dC_{olef}}{dt} = k' C_{olef} \quad (1)$$

onde:

$$k' = \frac{k_1 C_{Ru} P_{H2} / r}{1 + \frac{k_5}{k'_5} C_{CN}} \quad (53)$$

Na Figura 30 observamos a evolução da conversão com o tempo previstos através da equação cinética (33) e da equação de pseudo-primeira ordem (1), ambas ajustadas com os pontos experimentais da reação 20. Podemos verificar que através da equação de pseudo-primeira ordem não é possível obtermos uma curva que descreva corretamente a evolução da conversão, enquanto que a equação cinética consegue descrever satisfatoriamente a curva que passa pelos pontos obtidos experimentalmente.

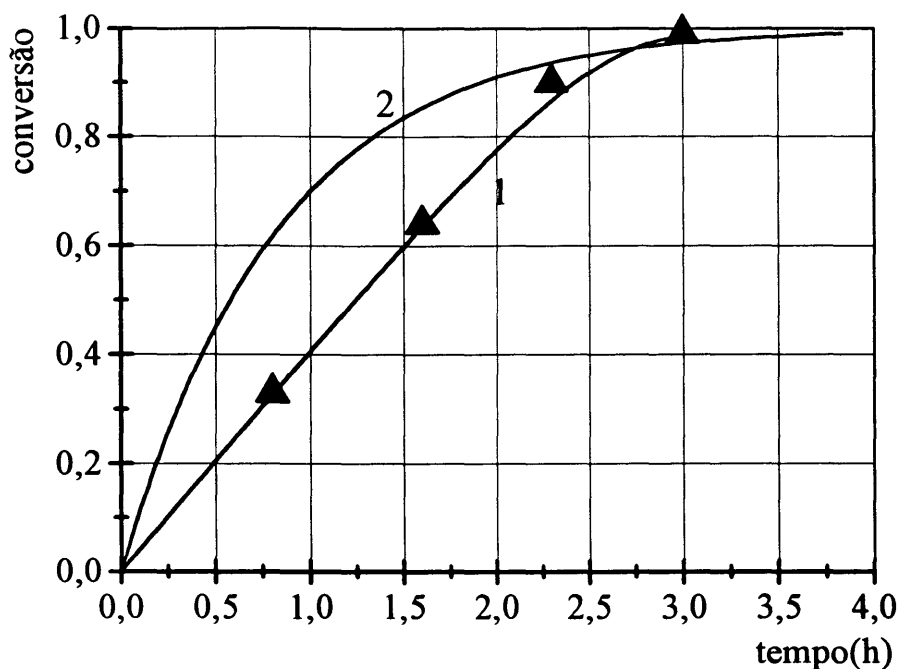


Figura 30: Evolução da conversão com o tempo para a reação 20, obtidos por: 1) equação cinética; 2) equação de pseudo-primeira ordem; e os pontos obtidos experimentalmente (em azul):

5.3.5 - Influência do Meio Iônico e de Solventes Polares

A influência do meio iônico e de solventes polares, na atividade do sistema, ficou evidenciada no capítulo 4 quando verificamos um aumento na constante de velocidade global, k , destes experimentos. Naquele momento discutimos a possibilidade de o hidrogênio apresentar maior solubilidade na reação em que ocorre maior atividade, seja pela pelo acréscimo do meio iônico ou pela mudança do solvente orgânico, o que sugere que k aumenta simplesmente devido a maior quantidade de um dos reagentes. Outra hipótese considerada foi a de que as reações em meio bifásico apresentassem maior atividade devido a uma mudança de mecanismo, envolvendo possivelmente uma espécie catiônica.

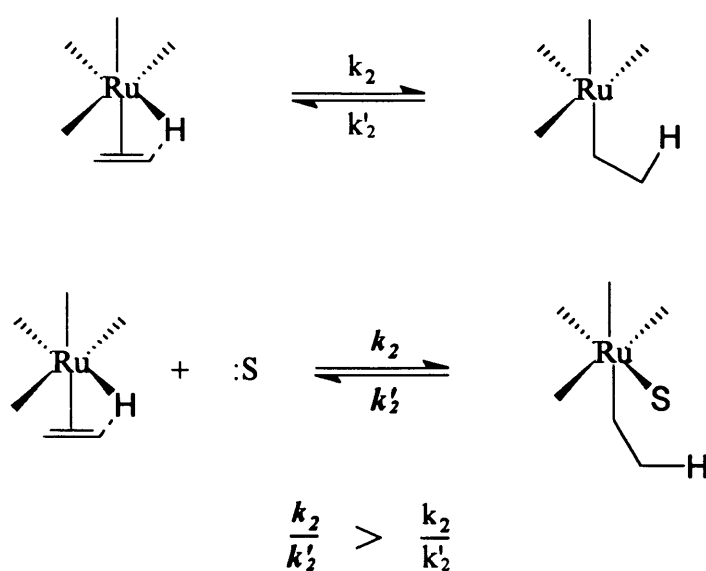
Embora não disponhamos dos coeficientes de solubilidade de Henry do H₂ no sal [MBI][BF₄] e no THF para descartar a primeira consideração, demonstraremos através dos resultados cinéticos que o aumento da atividade deve-se principalmente à inibição da β-eliminação da espécie alquil-metal [C], do ciclo catalítico, e pouco provavelmente pelo aumento de solubilidade do H₂ ou pela mudança de mecanismo.

A constatação de que o catalisador RuHCl(CO)(PCy₃)₂ conduz a reações paralelas de β-eliminação foi resultado do desenvolvimento da equação cinética quando analisamos o ciclo catalítico de duas formas diferentes na etapa de coordenação da olefina. Na primeira forma não consideramos a reversibilidade da coordenação ou seja, a dissociação da olefina, o que segue o modelo utilizado para o catalisador de Wilkinson (RhCl(PPh₃)₃)⁸², enquanto que na segunda forma equacionamos a reversibilidade, conforme propuseram Rempel e colaboradores³⁶.

O fato de consideramos a reversibilidade na etapa de inicialização do ciclo originou o aparecimento da constante γ na equação cinética, conforme podemos observar comparando as equações (24) e (28), o que possibilitou compreender porque a constante resistiva logarítmica também variava com a pressão. A constante γ , como vimos anteriormente, determina a grande influência da pressão na atividade do sistema e a sua origem deve-se à existência de reversibilidade na etapa de coordenação da olefina. Estas observações nos levaram a concluir que a espécie alquil-metal [C] apresenta β-eliminação em baixas pressões de H₂, enquanto que o hidrogênio atua no sentido de bloquear o sítio catalítico livre e dar seguimento à reação no sentido direto.

Rempel e colaboradores³⁶ já haviam descrito que este catalisador isomerizava facilmente o cis-polibutadieno em trans-polibutadieno sob atmosfera de argônio, ou seja, para que ocorra a isomerização a β-eliminação deve ocorrer facilmente. Outro fato interessante nestas observações é que a derivação da equação de pseudo-primeira ordem, vista na seção anterior, só é possível quando utilizado o coeficiente γ , o que resulta que k' possui uma dependência de primeira ordem com P_{H₂} e não de ordem zero como foi observado quando omitido o termo γ .

Uma vez evidenciada a facilidade com que este catalisador conduz à β -eliminação, juntamente com os resultados que apresentaremos a seguir para as reações em que utilizou-se o solvente THF, maior volume de sal fundido, ou menor quantidade de catalisador, concluímos que o meio iônico e solventes polares agem de forma semelhante ao hidrogênio no sentido de ocupar o sítio livre da espécie [C], o que propicia um acréscimo na constante de velocidade que descreve a inserção da olefina, k_2 , e principalmente ao decréscimo na constante que descreve a reversibilidade desta etapa, ou seja, a β -eliminação. Como resultado disso tudo observa-se um aumento de velocidade no sentido direto da reação. O esquema 2 mostra como os solventes coordenantes atuam nesta etapa.



:S= solvente coordenante

Esquema 2

Os resultados apresentados no esquema 2 podem ser comprovados comparando-se os valores numéricos obtidos para as constantes resistivas ρ/γ e δ/γ , como mostram as Figuras 31 e 32, com as equações (19), (20), (21), (22), (26) e (32), que descrevem estas constantes resistivas em função das constantes de velocidade do ciclo catalítico.

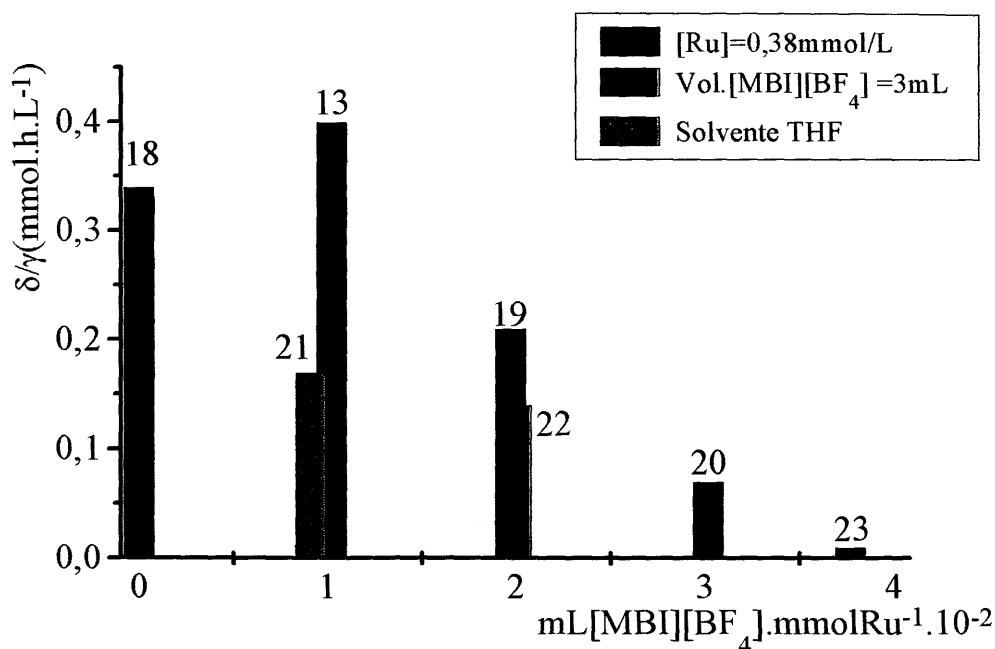


Figura 31: Valores encontrados para δ/γ nas reações de hidrogenação do NBR empregando diferentes volumes de sal fundido (em preto), diferentes concentrações de catalisador (em azul) e o solvente THF (em verde), conforme as reações 13, 18-23 da Tabela XXII. O valor de δ/γ da reação 23 é apenas ilustrativo.

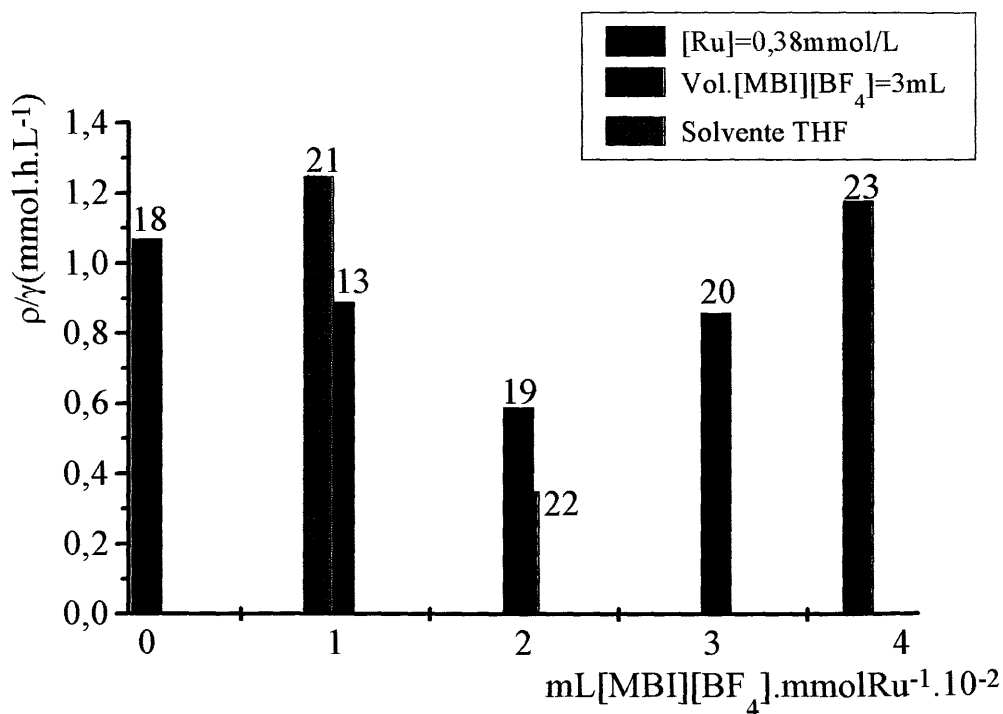


Figura 32: Valores encontrados para ρ/γ nas reações de hidrogenação do NBR empregando diferentes volumes de sal fundido (em preto), diferentes concentrações de catalisador (em azul) e o solvente THF (em verde), conforme as reações 13, 18-23 da Tabela XXII.

Através da análise das Figuras 31 e 32 podemos observar que a reação 18, em meio homogêneo, apresenta para δ/γ valores semelhantes aos encontrados quando a hidrogenação ocorre com pequena quantidade de sal fundido, (reação 13), ao passo que com o aumento da relação $\text{MBI.BF}_4/\text{Ru}$ a constante δ/γ diminui de forma praticamente exponencial, enquanto que ρ/γ inicialmente diminui e em seguida aumenta (semelhante a uma parábola) quando o valor correspondente a δ/γ torna-se muito próximo a zero.

Quando analisamos a dependência da equação cinética com as constantes de velocidade k_2 e k'_2 , observamos que a combinação dos efeitos devido a influência de solventes coordenantes (aumento de k_2 e diminuição de k'_2) resulta que a constante resistiva δ/γ somente pode diminuir, enquanto que para ρ/γ pode ocorrer uma dependência parabólica, como foi observado, dependendo da variação em k_2 e k'_2 . A hipótese de que o aumento da atividade é devida à maior solubilidade do hidrogênio no meio iônico pode então ser descartada pois o seu resultado seria um decréscimo tanto na constante δ/γ quanto na constante ρ/γ , o que não foi observado. Esta observação mostra a consistência da equação cinética que é capaz de prever detalhes do mecanismo de iteração dos solventes coordenantes simplesmente pela forma do traçado da curva de conversão.

Para a reação 23 foi encontrado um valor negativo para δ/γ , como mostrado na Tabela XXII, o que deve-se à influência da curva de aquecimento e das insaturações vinílicas e *cis*-olefínicas que hidrogenam primeiramente e determinam o traçado côncavo observado na curva de conversão com o tempo (Figura 23). A influência destas insaturações é marcante neste experimento porque a quantidade de catalisador é quatro vezes menor que nas demais reações, além disso o valor numérico real de δ/γ está próximo a zero, assim como extrapolado na Figura 31 e como previsto na equação cinética, resultando que a curva de conversão deste caso, que deveria ser semelhante a uma reta para baixas conversões, seja mais sensível à mudança de concavidade.

Na reação 21, em que empregou-se o solvente THF, observamos que δ/γ é menor que para a reação correspondente em tolueno (reação 13), enquanto que ρ/γ é superior. Vale lembrar que para a reação 21 P_{H_2} é de apenas 4atm, o que deveria resultar neste experimento um valor comparativamente bem maior para δ/γ que na reação 13, onde P_{H_2} é de 7,8atm, dada a grande variação de $1/\gamma$ com a pressão, como

foi visto na Figura 26. Isto nos leva a concluir que para a reação com THF a contribuição para o aumento de k_2/k'_2 ocorre com uma relação $MBI.BF_4/Ru$ inferior ao tolueno devido a diferentes iterações do sal fundido e o solvente com o catalisador neste sistema, ou mesmo à capacidade coordenativa do THF. Por outro lado, analisando o conjunto de experimentos publicados por Rempel e colaboradores⁶⁸ em fase homogênea, verificamos claramente que as reações realizadas em clorobenzeno apresentaram uma atividade de aproximadamente o dobro da reação feita em tolueno sob as mesmas condições, o que comprova a influência do solvente coordenante.

Outra constatação importante refere-se a atividade encontrada para as reações de hidrogenação em sistema bifásico. Como já foi descrito por Souza e colaboradores^{63,70} e evidenciado neste trabalho, a atividade das reações de hidrogenação é comparável ou superior aos descritos em meio homogêneo. Apesar de tratarmos de reações através de líquidos imiscíveis onde uma fase contém o substrato e a outra o catalisador, a consideração de que a reação ocorre na interface ou no interior de micropartículas do sal fundido contendo o catalisador só seria justificado se a espécie catalítica fosse extremamente ativa de forma a compensar a perda de atividade por fatores difusionais, o que é amplamente aceitável em catálise heterogênea^{85,86}. No entanto tratando-se de polímeros esta perda de atividade seria bem mais acentuada devido à pequena difusibilidade dessa macromolécula em relação a outros substratos como o ciclohexeno, por exemplo.

Os resultados obtidos em sistema bifásico por sua vez apresentaram grande fidelidade ao comportamento em meio homogêneo, de forma que o aumento de atividade ocasionado pela influência do meio iônico foi comparável ao observado quando utilizado solventes polares.

A coerência dos resultados observados com a equação cinética, o fato de todas as reações apresentarem velocidades de reação da mesma ordem de grandeza que em meio homogêneo e a observação de que a quantidade de sal fundido influencia de forma relativa à quantidade de catalisador, nos levaram a concluir que a reação ocorre de forma semelhante ao meio homogêneo. Por estes resultados o meio iônico não forma micropartículas que confinam o catalisador em seu interior ou em sua interface e sim o catalisador encontra-se, durante a reação, solubilizado no solvente orgânico e sofre a influência do sal fundido somente quando a relação $MBI.BF_4/Ru$ atinge determinado valor.

A formação de micropartículas que confinam o catalisador pode no entanto ser notada para maiores volumes de sal fundido, podendo ser observada comparando-se as reações 19 e 22 nas Figuras 31 e 32 que possuem a mesma relação $\text{MBI.BF}_4/\text{Ru}$, porém com diferentes concentrações destes para o mesmo volume de substrato. Na reação 22, que possui a metade da concentração de Ru, observa-se que ambas as constantes δ/γ e ρ/γ apresentam um decréscimo em relação a reação 19, o que mostra que a partir de certo volume da fase iônica é inevitável a perda de atividade pela coalescência de partículas de sal fundido que englobem o catalisador. A partir desse volume particular de MBI.BF_4 , relativo ao substrato, a agitação possivelmente passa então a ter efeito marcante.

A hipótese de formação de uma espécie catalítica extremamente ativa, pode então ser descartada neste caso pelos resultados apresentados acima e pelo fato de que em nenhum momento observou-se mudança de seletividade das reações em meio bifásico em relação ao meio homogêneo, ou seja, a razão de hidrogenação entre as duplas vinílicas e *trans*-olefinicas permaneceram as mesmas, como confirmado por IV, não houve hidrogenação da nitrila, o catalisador que formava gel em meio homogêneo ($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$) formou também quando utilizado o meio iônico ao passo de que aqueles que não formavam gel ($\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$ e $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{P}^i\text{Pr}_3)_2$) também não formaram gel em sistema bifásico, além de que a atividade relativa entre estes catalisadores manteve-se a mesma, ou seja, não ocorreu mudança de mecanismo.

5.4 - APLICAÇÃO DA EQUAÇÃO CINÉTICA

O objetivo do desenvolvimento da equação cinética foi inicialmente possibilitar a compreensão dos fenômenos mecanísticos da reação de hidrogenação do NBR e identificar a influência dos parâmetros reacionais na atividade das reações. Uma vez encontrada a equação cinética e identificado onde os parâmetros reacionais influenciam, a aplicação desta equação é extremamente prática para prever curvas de

conversão em diferentes condições reacionais e para otimizar o sistema onde determinados parâmetros, como a pressão, são limitados pelas condições de operação do reator.

Como a equação cinética (33) é implícita em X podemos inverter e melhor analisá-la em gráficos de t versus X, de acordo com a equação (54):

$$t = \frac{\frac{\rho}{\gamma} X + \frac{\delta}{\gamma} \ln(1-X)}{C_{Ru}} \quad (54)$$

Através da equação (54) podemos plotar as curvas de conversão onde a variável independente é X, como mostra a Figura 33, onde observamos que o tempo da reação é dependente da etapa de inicialização do ciclo catalítico (devido a δ/γ) e da etapa de finalização do ciclo (devido a ρ/γ).

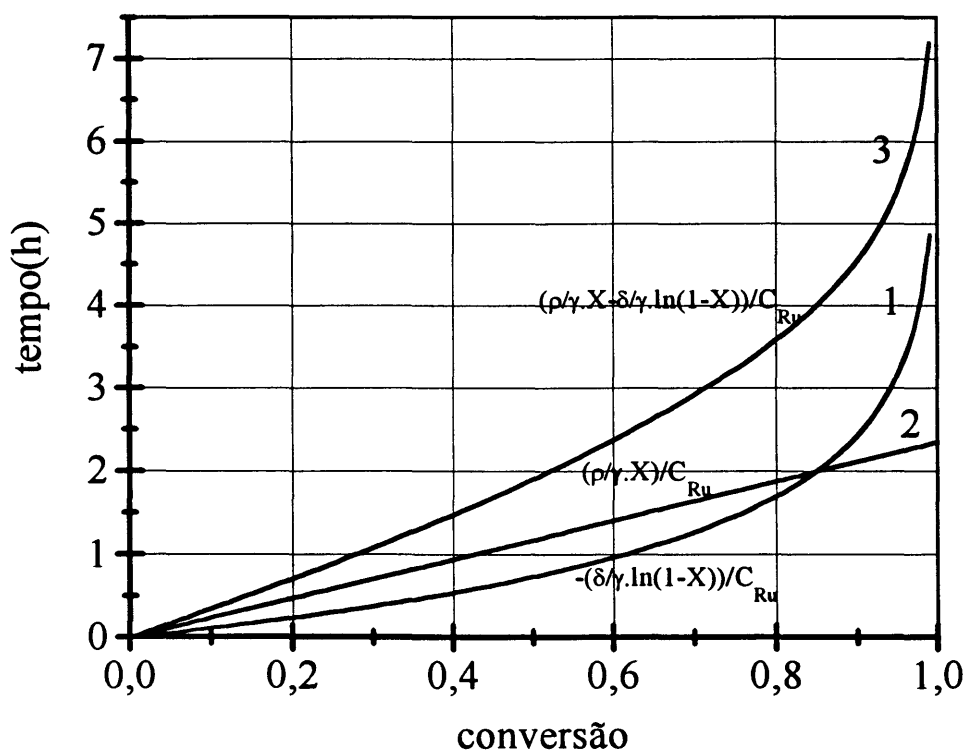


Figura 33: Variação do tempo com a conversão para a reação 13 (extrapolada até X=1) considerando a influência da inicialização do ciclo catalítico (curva 1), da finalização do ciclo (curva 2) e o somatório das duas (curva 3), que representa o tempo real de reação.

As curvas 1 e 2 observadas na Figura 32 indicam que para a reação 13 não existe uma única etapa limitante da atividade do sistema, mas sim a um somatório de etapas que devem-se a inicialização e a finalização do ciclo catalítico. A etapa de inicialização do ciclo influi pouco em baixas conversões, quando há grande concentração de olefinas, ao passo que a medida que a concentração de olefinas vai diminuindo a sua influência no tempo de reação passa a ser decisivo. A etapa de finalização por sua vez influi de forma linear no tempo de reação pois esta deve-se somente a concentração de hidrogênio e de catalisador, que permanecem constantes com o decorrer da reação. Na tabela XXIV verificamos resumidamente a influência dos parâmetros reacionais nas etapas de inicialização (δ/γ) e de terminação do ciclo catalítico (ρ/γ).

Tabela XXIV: Resumo das influências dos parâmetros reacionais em δ/γ e ρ/γ :

Varição dos parâmetros reacionais	δ/γ	ρ/γ :
↑ da temperatura	↓ muito	↓ pouco
↑ da pressão de H ₂	↓ muito	↓ muito
↑ de MBIC/Ru	↓ muito	1° ↓ e depois ↑
↑ de C _{CN} ^a	↑	↑ pouco
↑ de C _{olef} ^a	não influi	↑ proporcionalmente com C _{olef}

a) Variação estimada pelos termos da equação cinética.

A escolha adequada dos parâmetros reacionais podem favorecer ou prejudicar cada etapa, como mostra a Tabela XXIV, de modo que um sistema reacional pode estar ora limitado pela inicialização do ciclo e em outro momento pela terminação, dependendo das condições de reação. Comparando as Figuras 33 e 34 podemos observar como é possível reduzir o tempo de reação para a conversão total (>99%) de aproximadamente 7 horas (reação 13) para aproximadamente 3h (reação 20) em sistemas que operam com a mesma quantidade de catalisador, pressão e temperatura, exceto pelo maior volume de sal fundido utilizado na reação 20. O maior desempenho dessa reação deve-se essencialmente à diminuição da resistência na etapa de inicialização do ciclo catalítico.

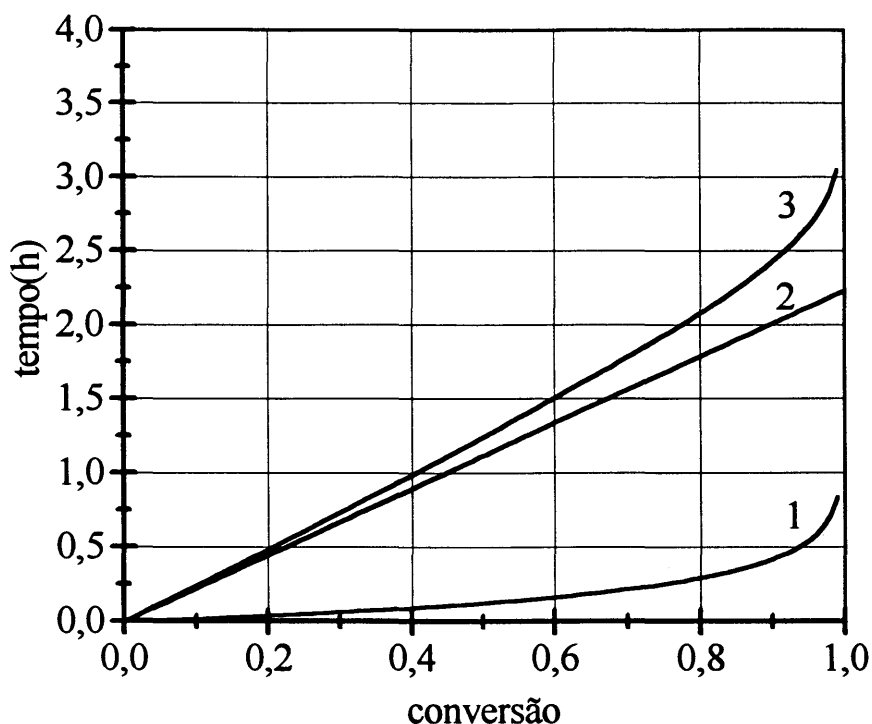


Figura 34: Variação do tempo com a conversão para a reação 20. 1) Influência da inicialização do ciclo catalítico; 2) Influência da terminação do ciclo e 3) Tempo de reação total.

5.4.1 - Previsão dos Resultados de Conversão

Através do uso da equação cinética (33) e as demais expressões que descrevem a dependência de δ/γ e ρ/γ com os parâmetros de reação, é possível prever a curva de conversão com o tempo para a hidrogenação do NBR utilizando o catalisador $\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_2$. A validade da equação cinética é restrita à faixa utilizada nas condições experimentais, ao tipo de NBR utilizado, solvente, meio iônico e as devidas concentrações de catalisador, como foi mencionado no rodapé das Tabelas e Figuras dos respectivos experimentos. No entanto pode-se extrapolar as constantes δ/γ e ρ/γ para condições não experimentadas, uma vez que se conhece as expressões que determinam a influência de cada parâmetro.

Assim, partindo do experimento 13, através do qual foi normalizado as expressões que descrevem a influência dos parâmetros reacionais em δ/γ e ρ/γ , temos as condições padronizadas, como mostra a Tabela XXV:

Tabela XXV: Parâmetros reacionais padronizados utilizados no desenvolvimento das expressões que descrevem a variação de δ/γ e ρ/γ com as condições reacionais:

P_{H_2} (atm)	temperatura (°C)	solvente	C_{olef0} (mmol/L)	C_{olefv0} (mmol/L)	C_{CN} (mmol/L)	MBIC/Ru (mL/mmol)
7,8	140	tolueno	28,7	5,2	14,1	102

C_{olef0} = concentração inicial de olefinas 1,4-*trans*;

C_{olefv0} = concentração inicial das olefinas vinílicas e *cis*-olefinicas.

A partir das condições padronizadas na Tabela XXV, sugerimos a seguir o procedimento mais adequado para ajustar as constantes δ/γ e ρ/γ com os parâmetros reacionais.

Variação da temperatura:

-Faixa de validade: 100 a 160°C.

- δ/γ : utilizar a equação (49) a ajustar f através da Tabela 23.

- ρ/γ : utilizar a equação (50) e ajustar g com a equação (51).

Variação da pressão de H_2 :

-Faixa de validade: 10 a 30 atm.

- δ/γ : utilizar a equação (39).

- ρ/γ : utilizar a equação (46).

Variação da relação MBIC/Ru:

Faixa de validade: 0 a 377mL(MBIC)/mmmolRu.

- δ/γ : estimar a partir da Figura 30.

- ρ/γ : estimar a partir da Figura 31.

Obs.: Quando o volume de MBIC aumenta a atividade depende da eficiência do agitador.

Variação do solvente:

-Corrigir nas equações (39) e (46) o coeficiente de solubilidade de Henry (que encontra-se implícito no termo P_{H_2}).

-Solventes apolares devem apresentar comportamento semelhante ao tolueno, enquanto que solventes polares podem alterar δ/γ e ρ/γ assim como observado para o THF nas Figuras 31 e 32.

Varição de C_{olef0} :

-É limitado apenas pela viscosidade que interfere nos fatores difusionais do sistema.

- δ/γ : pela equação cinética não muda.

- ρ/γ : varia proporcionalmente com o total de insaturações presentes.

Varição de C_{olefv0} :

- δ/γ : Diminui pouco com o aumento de C_{olefv0} (falta comprovar experimentalmente).

- ρ/γ : varia proporcionalmente com o total de insaturações presentes(falta comprovar experimentalmente).

Varição de C_{CN} :

- δ/γ : varia de acordo com a equação (47). As constantes k_1 , k_5 e k'_5 , na equação (47), não são conhecidas (falta comprovar experimentalmente).

- ρ/γ : varia pouco (falta comprovar experimentalmente).

* As variações previstas na equação cinética ainda devem ser confirmadas.

A variação de mais de um parâmetro reacional, a partir das condições padronizadas na Tabela XXV, pode ser realizado aplicando-se as diversas regras acima estabelecidas. Contudo o erro relacionado com este procedimento pode ser muito grande de forma que sugerimos a aplicação da equação cinética, neste caso, apenas para se estimar os valores de conversão.

7 - CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos com o estudo da hidrogenação do NBR em sistema bifásico utilizando catalisadores de rutênio, podemos concluir que:

1) A hidrogenação do NBR é factível em meio bifásico ocorrendo em alta atividade e seletividade, semelhante ao observado em meio homogêneo.

2) A fase iônica, que contém o catalisador, decanta quando a agitação é interrompida e pode ser convenientemente recuperada com o término da reação para a hidrogenação de novas bateladas. O sistema contudo apresenta perda parcial de atividade a medida que vai se reutilizando este sistema.

3) Os resultados de conversão apresentam grande coerência e fidelidade ao ciclo catalítico proposto de forma que é possível descrever o sistema através da equação cinética. A equação é obtida através da análise do ciclo catalítico e seus coeficientes são ajustados a partir dos resultados experimentais.

4) Os coeficientes da equação cinética representam resistências à hidrogenação devido as etapas de inicialização do ciclo (coordenação da olefina e formação da espécie alquil-metal) e a etapa de terminação do ciclo (ataque do hidrogênio e formação do produto hidrogenado). A forma da curva que descreve a conversão em função do tempo é resultado da influência de cada etapa.

5) A pressão de hidrogênio possui grande influência na atividade do sistema por dar continuidade ao sentido direto da reação, na etapa de finalização, e principalmente por impedir a β -eliminação, o que resulta a sua importância na etapa de inicialização do ciclo catalítico.

6) A influência da temperatura para o bom desempenho da hidrogenação deve-se principalmente ao efeito inibidor da nitrila, que coordena ao metal formando espécies hexacoordenadas pouco reativas em baixas temperaturas, além da associação da olefina que tem sua velocidade aumentada de acordo com Arrhenius.

7) A energia de ativação global do sistema é variável com a concentração de nitrila total na solução e a faixa de temperatura analisada, podendo somente ser utilizada como parâmetro cinético deste sistema quando forem conhecidas estas condições.

8) Através de uma série de simplificações na equação cinética é possível chegar a equação de pseudo-primeira ordem descrita por Rempel e colaboradores³⁶ e analisar o sistema como sendo dependente apenas da etapa de inicialização do ciclo catalítico. Tal consideração compromete o traçado correto das curvas de conversão.

9) A influência de solventes polares e do sal fundido no aumento de atividade da hidrogenação ocorre a nível da espécie formada pela olefina coordenada ao metal, [B], e a espécie alquil-metal [C], deslocando a reação para o sentido direto, aumentando k_2 e diminuindo k'_2 . A inibição da β -eliminação é uma consequência da diminuição de k'_2 .

10) A hidrogenação em sistema bifásico apresenta atividades semelhantes ao meio homogêneo provavelmente porque o catalisador, durante a agitação, encontra-se solubilizado no solvente orgânico e sofre a influência do sal fundido somente a partir de certo volume deste, relativo a concentração de rutênio, quando a atividade começa a aumentar. Por outro lado a medida que a fase iônica aumenta em relação a solução polimérica o sistema tende a perder eficiência por fatores difusionais, devido a maior probabilidade de formação de misturas (micropartículas) capazes de reter o catalisador.

11) A equação cinética proposta neste trabalho pode ser utilizada para prever, dentro das faixas de validade, os resultados de conversões em condições não experimentadas, ou mesmo para se estimar determinados resultados quando os parâmetros reacionais desejados encontram-se fora da faixa estudada neste trabalho.

Como sugestões para o seguimento deste trabalho podemos destacar as seguintes:

1) Estudo da recuperação da fase iônica para novas bateladas de reações. Os parâmetros mais importantes a serem estudados para se determinar o melhor reaproveitamento são: temperatura de separação das fases, tempo de repouso e principalmente a combinação entre o solvente orgânico e o sal fundido.

2) Estudo da ocorrência ou não de reações paralelas de reticulação do NBR em meio bifásico. Verificar a influência do meio iônico e otimizar a adição de aditivos inibidores, caso confirmado a ocorrência de ligações cruzadas.

3) Na parte da cinética diversos trabalhos podem ser realizados como, por exemplo, um estudo detalhado do efeito da agitação, o desenvolvimento de expressões mais complexas que descrevam a influência da concentração da nitrila e a variação devido a relação entre as insaturações vinílicas e *cis*-olefinicas com as duplas *trans*-olefinicas ou, a realização de um número maior de experimentos de hidrogenação de forma que se possa determinar os valores das constantes de velocidade em cada etapa do ciclo e verificar o quanto um solvente polar ou determinado líquido iônico pode modificar estas constantes de velocidade.

7 - BIBLIOGRAFIA

- 1 - Young, J. F.; Osborn, J. A.; Jardine, F. H.; Wilkinson, G., *Chem. Ind.*, **13**, 560 (1965);
- 2 - James, B. R., *Adv. Organometal. Chem.*, **17**, 319 (1979);
- 3 - Masters, C., *Homogeneous Transition Metal Catalysis*, Chapman and Hall, Londres, pg. 40 (1973);
- 4 - Candlin, J. P.; Oldham, A. R., *Discuss. Faraday Soc.*, **46**, 60 (1968);
- 5 - Hallman, P. S.; McGarvey, B. R.; Wilkinson, G., *J. Chem. Soc. (A)*, **12**, 3143 (1968);
- 6 - O'Connor, G.; Wilkinson, G., *J. Chem. Soc. (A)*, **11**, 2665 (1968);
- 7 - Kwiatek, J.; Seyler, J. K., *Adv. Chem. Ser.*, **70**, 207 (1968);
- 8 - Frankel, E. N.; Emken, E. A.; Peters, H. M.; Davison, V. L.; Butterfield, R. O., *J. Org. Chem.*, **29**, 3292 (1964);
- 9 - Bennet, M. A.; Huang, T. N.; Turney, T. W., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **7**, 312 (1979);
- 10 - Tucci, E. R., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **7**, 32 (1968);
- 11 - Tucci, E. R., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **7**, 125 (1968);
- 12 - Schrock, R. R.; Osborn, J. A., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **9**, 567 (1970);
- 13 - Morrison, J. D.; Masler, W. F.; Newberg, M. K., *Adv. Catal.*, **25**, 81 (1976);
- 14 - Fischer, C.; Mosher, H. S., *Tet. Letts.*, 2487 (1977);
- 15 - Briegen, G.; Nestricks, T. J., *Chem. Rev.*, **74**, 567 (1974);
- 16 - Masters, C.; Kiffen, A. A.; Visser, J. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1357 (1976);
- 17 - McManus, N. T.; Rempel, G. L., *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C35**, 239 (1995);
- 18 - Finch Jr., A. M. T., U.S. Patent 3,700,637;
- 19 - Bhattacharjee, S.; Bhowmick, A. K.; Avasthi, B. N., *Polymer Degradation and Stability*, **31**, 71 (1991);

- 20 - Kovshov, Y. S.; Moiseev, V. V.; Zhasrkikh, T. P.; Zornikov, I. P., *Kouchuk i Rezina*, **6**, 28 (1990);
- 21 - Dunn, J. R., *Elastomerics*, January, 24 (1989);
- 22 - Klingender, R. C.; Bradford, W. G., *Elastomerics*, August, 10 (1991);
- 23 - Dunn, J. R., *Elastomerics*, February, 28 (1989);
- 24 - Teramoto, T.; Goshima, K.; Takeuchi, M., EP 0,339,986 A1;
- 25 - Parellada, M. D.; Barrio, J. A.; Delgado, J. A., *Real Academia de Ciências Exactas, Físicas e Naturales*, **87**, 127 (1993);
- 26 - Bhattacharjee, S.; Bhowmick, A. K.; Avosthi, B. N., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1086 (1991);
- 27 - Mohammadi, N. A.; Rempel, G. L., *Macromolecules*, **20**, 2362 (1987);
- 28 - Bhattacharjee, S.; Bhowmick, A. K.; Avasthi, B. N., *Makromol. Chem.*, **193**, 659 (1992);
- 29 - Yokota, K.; Miwa, M.; Hirabayashi, T.; Inai, Y., *Macromolecules*, **25**, 5821 (1992);
- 30 - Oppelt, D.; Schuster, H.; Thorner, J.; Braden, R., British Patent 1,558,491;
- 31 - Buding, H.; Zsalt, S.; Thoermer, J., U.S. Patent 4,647,627;
- 32 - Buding, H.; Thoermer, J.; Oppenheimer-Stix, J.; Liebrandt, F., EP 471,250;
- 33 - Rempel, G. L.; Azizian, H., U.S. Patent 4,464,515;
- 34 - Rempel, G. L.; Azizian, H., U.S. Patent 4,503,196;
- 35 - Rempel, G. L.; Mohammadi, N. A.; Farwaha, R., EP 0,298,386 A2;
- 36 - Martin, P.; McManus, N. T.; Rempel, G. L., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **73**, 161 (1992);
- 37 - Rempel, G. L.; McManus, N. T.; Mohammadi, N. A., U.S. Patent 5,057,581;
- 38 - McManus, N. T.; Rempel, G. L., U.S. Patent 5,075,388;
- 39 - McManus, N. T.; Guo, X. Y.; Rempel, G. L., U.S. Patent 5,241,013;
- 40 - Guo, X. Y.; McManus, N. T.; Rempel, G. L., U.S. Patent 5,258,467;
- 41 - Guo, X. Y.; Rempel, G. L., U.S. Patent 5,298,906;
- 42 - Guo, X. Y.; Rempel, G. L.; U.S. Patent 5,210,151;
- 43 - Buding, H.; Thörmer, J.; Nolte, W.; Fiedler, P.; Himmler, T.; Hahn, J., EP 0,405,266 A2;

- 44 - Fiedler, P.; Buding, H.; Braden, R.; Thöermer, J., U.S. Patent 4,746,707;
- 45 - Bhattacharjee, S.; Bhowmick, A. K.; Avasthi, B. N., *J. Applied Polym. Sci.*, **41**, 1357 (1990);
- 46 - Kubo, Y.; Kohtaki, T.; Ouva, K., U.S. Patent 4,510,293;
- 47 - Bhattacharjee, S.; Bhowmick, A. K.; Avasthi, B. N., *J. Polym. Sci. Polymer Chem.*, **A30**, 471 (1992);
- 48 - Hoxmeier, R. J., U.S. Patent 4,892,928;
- 49 - Bhattacharjee, S.; Bhowmick, A. K.; Avasthi, B. N., *J. Polym. Sci.:Part A: Polymer Chem.*, **30**, 1961 (1992);
- 50 - Patterson, R. T., EP 467,468 (1992);
- 51 - Takenaka, K.; Kato, K.; Hattori, T.; Hirao, A.; Nakahama, S., *Macromolecules*, **23**, 3619 (1990);
- 52 - Hoxmeier, R. J.; Slough, L. H., U.S. Patent 4,876,314;
- 53 - Jenkins, J. W., GB 2,011,911 A;
- 54 - Kubo, Y. Y.; Ohishi, T. T.; Ohura, K. K., U.S. Patent 4,384,081;
- 55 - Hahn, S. F., *J. Polymer Sci., Polymer Chem.*, **A30**, 397 (1992);
- 56 - Wittcoff, H. A.; Reuben, B. G., *Industrial Organic Chemical in Perspective*, Part I, John Wiley & Sons, Nova York, pg. 233 (1980);
- 57 - Kuntz, E. G., *Chemtech*, September, 570 (1987);
- 58 - Takahashi, S.; Saeki, I.; Akimoto, K., *J. Surf. Fin. Soc. Jpn.*, **40**, 42 (1989);
- 59 - Chauvin, Y.; Gilbert, B.; Guibard, I., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **23**, 1715 (1990);
- 60 - Hurley, F. H.; Wier, T. P.; *J. Electrochem Soc.*, **98**, 203 (1951);
- 61 - Hussey, C. L., in *Advances in Molten Salts Chemistry*, Vol. 5, Mamantov G. Mamantov C. ed., Elsevier, Nova York, pg.185 (1983);
- 62 - Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; Souza, R. F.; Dupont, J., *Polyhedron*, **7**, 1217 (1996);
- 63 - Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; Souza, R. F.; Dupont, J., *Inorg. Chim. Acta*, **255**, 207 (1997);
- 64 - Setephenson, T. A.; Wilkinson, G., *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **28**, 945 (1966);

- 65 - Esteruelas, M. A.; Werner, H., *J. Organomet. Chem.*, **303**, 221 (1986);
- 66 - Moers, F. G.; Langhout, J. P., *Rec. Trav. Pays. Bas.*, **91**, 591 (1972);
- 67 - James, B. R.; Preece, M., *Adv. Chem. Ser.*, **196**, 145 (1982);
- 68 - Rempel, G. L.; Mohammadi, N., EP 0,455,154 A1;
- 69 - Einloft, S. M. O., *Estudo de Processos de Dimerização do propeno por Complexos de Niquel em Meio Bifásico*, Tese de Doutorado, PPGEMM - UFRGS, Porto Alegre, 1993;
- 70 - Suarez, P. A. Z., *Hidrogenação de Olefinas em Sistema Bifásico*, Tese de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, 1996;
- 71 - Santee Jr., E. R.; Mochel, V. D.; Morton, M., *Polymer Letters*, **11**, 449 (1973);
- 72 - Shahab, Y. A.; Basheer, R. A., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 2667 (1978);
- 73 - Silas, R. S.; Yates, J.; Thornton, V., *Anal. Chem.*, **31**, 529 (1959);
- 74 - Boletim Técnico N-726, Nitriflex S.A.;
- 75 - Fremaux, B.; *Eléments de Cinétique et de Catalyse*, Technique et Documentation, Lavoisier, Paris, pg. 23 (1989);
- 76 - Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3^a ed., Vol. 23, John Wiley, Nova York, pg. 247 (1983);
- 77 - Pilla, L., Físico Química, Vol. 2, Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, pg. 616 (1980);
- 78 - Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C., *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 5^a ed., Guanabara Koogan S. A., Rio de Janeiro, pg. 85 (1994);
- 79 - Crabtree, R. H., *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, John Wiley, Nova York, pg. 121 (1987);
- 80 - Collman, J. P.; Hegedus, L. S.; Norton, J. R.; Finke, R. G.; *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, 2^a ed., University Science Books, Mill Valley, (1987);
- 81 - Zaera, F., *Chem. Rev.*, **95**, 2651 (1995);

- 82 - Gates, B. C., *Catalytic Chemistry*, John Wiley, Nova York, pg. 79 (1992);
- 83 - Bennett, M. A.; Matheson, T. W., *In Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 4, Wilkinson, G.; Stone, F. G. A.; Abel, E. W. Eds., Pergamon Press; Oxford, pg. 931 (1982);
- 84 - Pizzato, S., *Cadernos de Matemática e Estatística - Série B: Trabalhos de Apoio Didático - Cálculo Numérico 2^a ed.*, Porto Alegre, pg. 105 (1991);
- 85 - Herrmann, W. A.; Kohlpainter, C. W., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 1524 (1993);
- 86 - Hartley, F. R.; Vezey, P. N., *In Adv. Organomet. Chem.*, **15**, 189 (1977);

8 - ANEXO

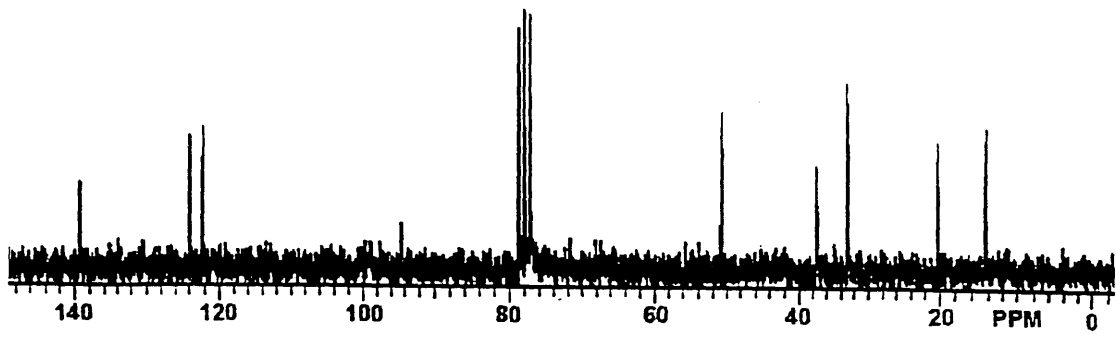
Tabela XXVI: Valores considerados na resolução do sistema formado pelas equações (34) e (35), a partir dos resultados de conversão:

	t	X	$-\ln(1-X)$	$C_{Ru}t$	$t \cdot X$	$-t \cdot \ln(1-X)$	$C_{Ru}t^2$
reação 11	4,5	0,35	0,431	1,656	1,575	1,940	7,452
$\rho/\gamma=1,05$	6,5	0,43	0,562	2,392	2,795	3,653	15,548
$\delta/\gamma=3,15$	8,5	0,56	0,821	3,128	4,760	6,979	26,588
	10,5	0,64	1,022	3,864	6,720	10,731	40,572
Σ		1,98	2,84	11,04	15,85	23,30	90,16
reação 12	2,0	0,41	0,528	0,768	0,82	1,056	1,536
$\rho/\gamma=0,95$	4,0	0,76	1,427	1,536	3,04	5,708	6,144
$\delta/\gamma=0,64$	6,0	0,89	2,207	2,304	5,34	13,242	13,824
Σ		2,06	4,16	4,61	9,2	20,01	21,50
reação 13	1,0	0,31	0,371	0,378	0,31	0,371	0,378
$\rho/\gamma=0,89$	2,0	0,49	0,673	0,756	0,98	1,346	1,512
$\delta/\gamma=0,40$	3,0	0,69	1,171	1,134	2,07	3,513	3,402
	4,0	0,86	1,966	1,512	3,44	7,864	6,048
Σ		2,35	4,18	3,78	6,8	13,09	11,34
reação 14	1,0	0,33	0,400	0,376	0,33	0,400	0,376
$\rho/\gamma=0,81$	2,0	0,66	1,079	0,752	1,32	2,158	1,504
$\delta/\gamma=0,22$	3,0	0,87	2,040	1,128	2,61	6,120	3,384
	4,0	0,96	3,219	1,504	3,84	12,876	6,016
Σ		2,82	6,74	3,76	8,1	21,55	11,28
reação 15	0,8	0,41	0,528	0,308	0,328	0,422	0,246
$\rho/\gamma=0,43$	1,5	0,83	1,772	0,578	1,245	2,658	0,866
$\delta/\gamma=0,15$	2,2	0,97	3,507	0,847	2,134	7,715	1,863
	3,0	0,99	4,605	1,155	2,970	13,815	3,465
Σ		3,2	10,42	2,89	6,68	24,62	6,45
reação 16	0,5	0,55	0,799	0,191	0,275	0,400	0,095
$\rho/\gamma=0,22$	1,0	0,76	1,427	0,381	0,760	1,427	0,381
$\delta/\gamma=0,12$	1,5	0,93	2,659	0,572	1,395	3,989	0,857
	2,0	0,99	4,605	0,762	1,980	9,210	1,524
Σ		3,23	9,50	1,90	4,41	15,03	2,85
reação 18	1,0	0,26	0,301	0,372	0,260	0,301	0,372
$\rho/\gamma=1,07$	2,0	0,51	0,713	0,744	1,020	1,426	1,488
$\delta/\gamma=0,34$	3,2	0,66	1,079	1,190	2,112	3,453	3,809
	4,3	0,88	2,120	1,600	3,784	9,116	6,878
Σ		2,31	4,21	3,91	7,18	14,30	12,55

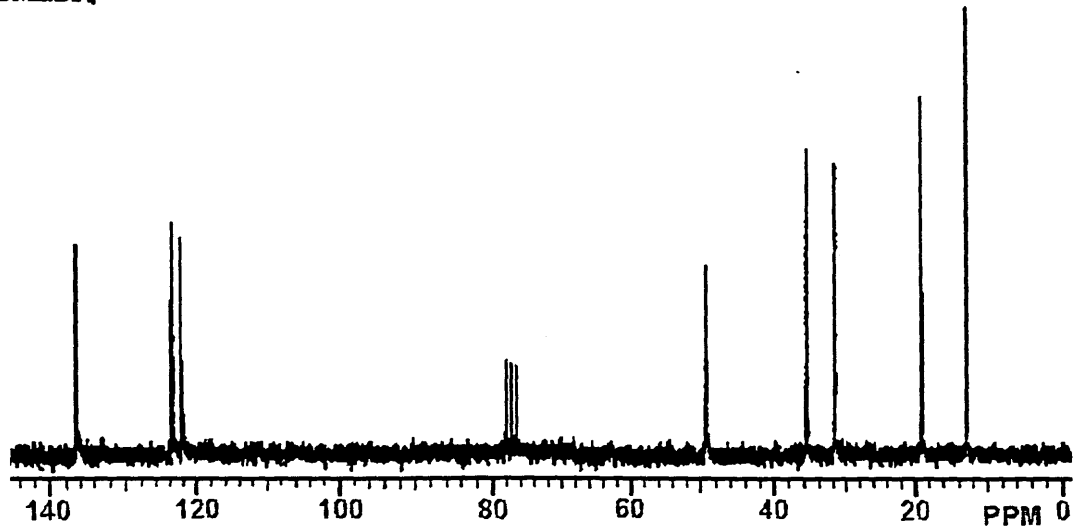
	t	X	$-\ln(1-X)$	$C_{Ru}t$	t·X	$-t \cdot \ln(1-X)$	$C_{Ru}t^2$
reação 19	1,0	0,47	0,635	0,391	0,47	0,635	0,391
$\rho/\gamma=0,59$	2,0	0,75	1,386	0,782	1,50	2,772	1,564
$\delta/\gamma=0,21$	3,0	0,95	2,996	1,173	2,85	8,988	3,519
	4,0	0,99	4,605	1,564	3,96	18,420	6,256
Σ		3,16	9,63	3,91	8,78	30,82	11,73
reação 20	0,8	0,33	0,400	0,308	0,264	0,320	0,246
$\rho/\gamma=0,86$	1,6	0,64	1,022	0,616	1,024	1,635	0,986
$\delta/\gamma=0,07$	2,3	0,88	2,120	0,886	2,024	4,876	2,037
	3,0	0,99	4,605	1,155	2,970	13,815	3,465
Σ		2,84	8,15	2,97	6,28	20,65	6,74
reação 21	2,0	0,51	0,713	0,814	1,02	1,426	1,688
$\rho/\gamma=1,25$	3,0	0,82	1,715	1,266	2,46	5,145	3,798
$\delta/\gamma=0,17$	4,0	0,95	2,996	1,688	3,80	11,984	6,752
Σ		2,28	5,42	3,80	7,28	18,56	12,24
reação 22	1,3	0,49	0,673	0,500	0,637	0,875	0,324
$\rho/\gamma=0,35$	2,5	0,77	1,470	0,480	1,925	3,675	1,200
$\delta/\gamma=0,14$	4,0	0,94	2,813	0,768	3,760	11,252	3,072
	5,0	0,99	4,605	0,960	4,950	23,030	4,800
Σ		3,19	9,57	2,46	11,27	38,83	9,4
reação 23	1,3	0,16	0,174	0,133	0,208	0,226	0,172
$\rho/\gamma=1,18$	2,5	0,29	0,342	0,255	0,725	0,855	0,638
$\delta/\gamma=-0,3$	3,8	0,52	0,734	0,388	1,976	2,789	1,473
	5,0	0,75	1,386	0,510	3,750	6,930	2,550
Σ		1,72	2,64	1,29	6,66	10,80	4,83

ESPECTROS DE ^{13}C RMN:

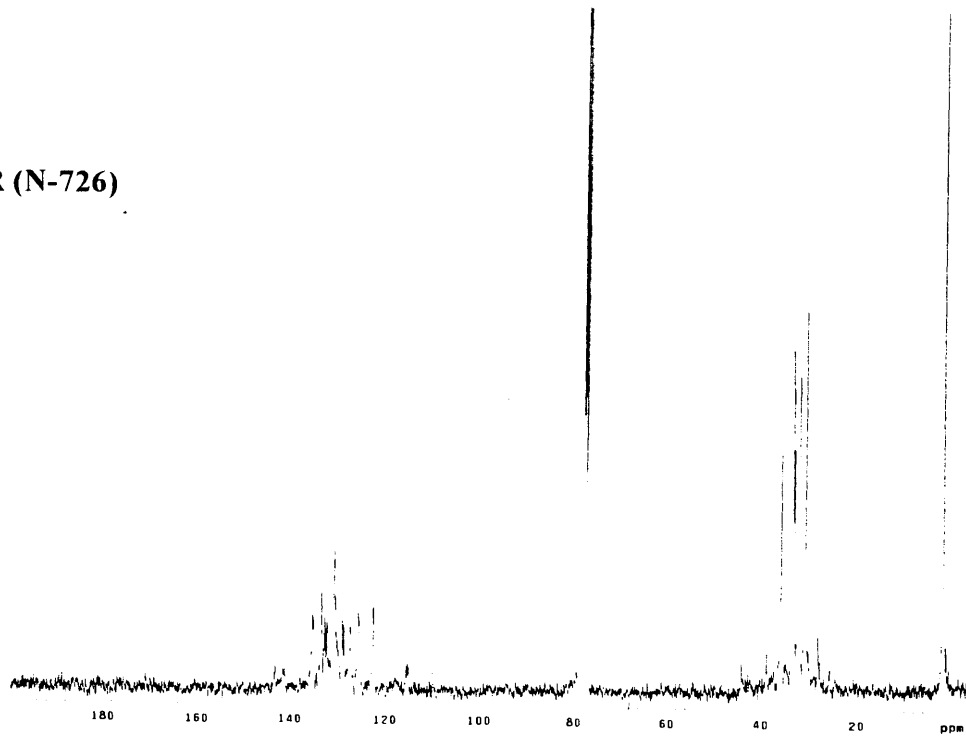
BMLCl



BMLBF₄

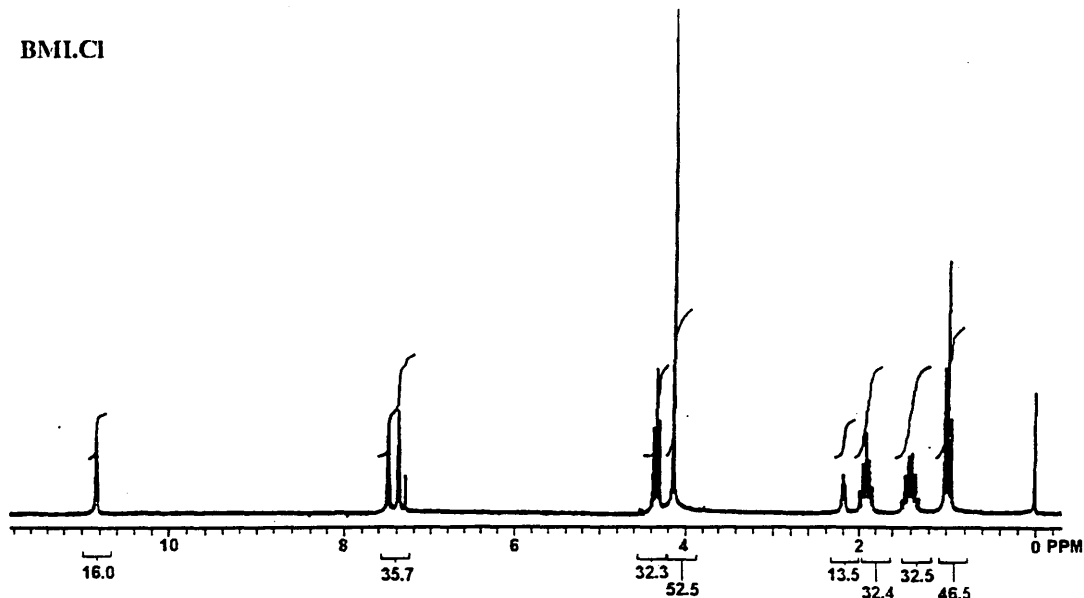


NBR (N-726)

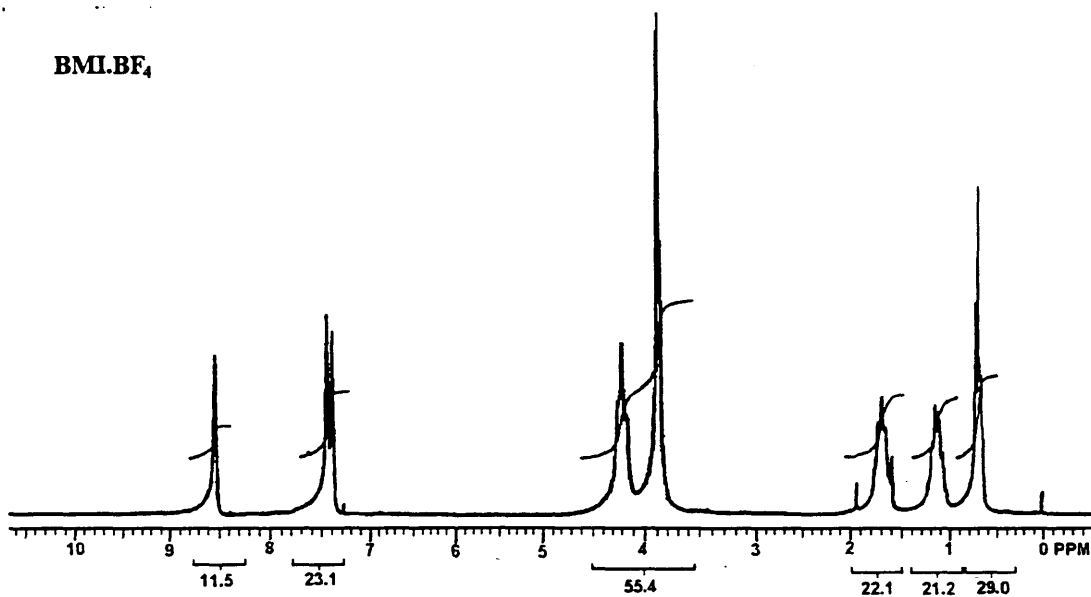


ESPECTROS DE ^1H RMN:

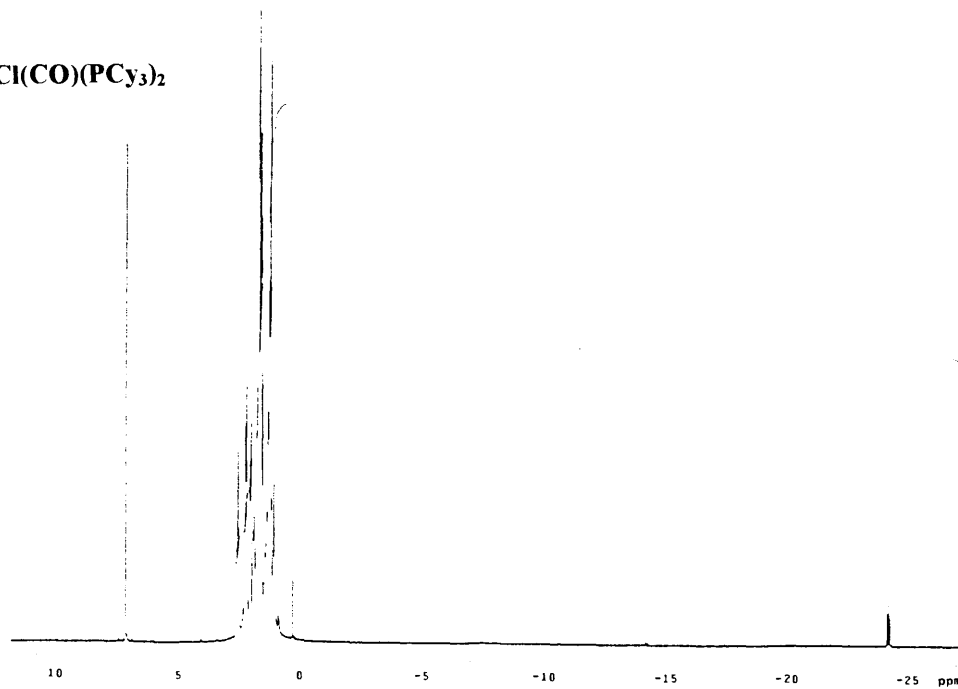
BMLCl



BMLBF₄



RuHCl(CO)(PCy₃)₂



ESPECTROS DE IV

