

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

**ESTUDO DA HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE NBR**

*Gracélie Serpa Schulz*

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

Porto Alegre, fevereiro de 2005.

Dedico este trabalho a Daniel  
e minha família.

## AGRADECIMENTOS

---

Ao professor Roberto F. de Souza pela orientação e dedicação no desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas e amigos do Grupo de Catálise pelo apoio e colaboração.

À professora Raquel dos Santos Mauler , aos professores Jairton Dupont e Nilson Marcílio, pela participação na banca examinadora.

Ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e professores pelo aprendizado de qualidade conseguido ao longo da graduação e mestrado.

À PETROFLEX S.A pelo incentivo tecnológico e financeiro.

Ao colega e amigo Paulo Coutinho pelo incentivo e dedicação à este trabalho.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

A Daniel e minha família pelo carinho e incentivo à este trabalho.

A todos que de alguma forma contribuíram para minha formação e conclusão desta tese.

## RESUMO

---

Neste trabalho temos o Estudo da Hidrogenação Catalítica de NBR em meio Homogêneo, empregando complexos dos metais de transição. Nos experimentos de hidrogenação foram testados os complexos de paládio e rutênio em duas etapas diferentes. Para estes complexos, foram estudados os efeitos de temperatura, pressão, tempo e concentração de catalisador. Ainda, investigou-se os efeitos do teor de sólido de NBR em solução. Os solventes utilizados foram acetona e metiletilcetona.

A Hidrogenação do Butadieno-Acrilonitrila (NBR) foi realizado em escala laboratorial num reator Parr de 1 L. No sistema utilizando o complexo de Paládio, as duplas ligações foram totalmente convertidas nas condições de 60 °C, 27 atm, 2 g de NBR, 58 mg de catalisador e 1 h de reação. Nas reações com o complexo de Rutênio, a conversão total ocorreu nas condições de 140 °C, 40 atm, 10 g de NBR, 60 mg de catalisador e 8 h de reação. As Hidrogenações de NBR mostraram-se efetiva para ambos os catalisadores atingindo a máxima conversão (100% em mol) nos dois sistemas. No entanto, o sistema utilizando catalisador de rutênio mostrou-se mais efetivo e viável para a produção de HNBR em escala industrial.

## ABSTRACT

---

In this a work we describe the catalytic hydrogenation of synthetic rubber employing transition metals complexes in homogeneous phase. The hydrogenation experiments were performed with palladium and ruthenium complexes, under different temperatures, pressures, reaction times and catalyst concentration. The solvents used were ketone and methylethylketone.

The butadiene-acrylonitrile hydrogenation (NBR) was performed in laboratorial scale in a 1 L Parr reactor. In the system using the palladium complex, the carbon-carbon double bonds were totaly converted under conditions like 60 °C, 27 atm, 2 g de NBR, 100 mL of methylethylketone, 58 mg of catalyst and 1 h of reaction. In the reactions with the ruthenium complex, the total conversion occur in conditions like 140 °C, 40 atm, 10 g de NBR, 78 mL of methylethylketone, 60 mg of catalyst and 8 h of reaction. The NBR hydrogenations has been showed effective with both catalysts giving quantitative conversions (100% mol). However, the system using Ruthenium catalyst has been showed as being more effective and viable into the HNBR production in large scale.

# SUMÁRIO

---

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	3
<b>2.1. Hidrogenação não Catalítica</b> .....	3
<b>2.2. Hidrogenação Catalítica</b> .....	4
<b>2.2.1. Catálise Heterogênea</b> .....	4
<b>2.2.2. Catálise Homogênea</b> .....	5
<b>2.2.2.1. Catalisadores do tipo Ziegler-Natta</b> .....	6
<b>2.2.2.2. Catalisadores de Metais Nobres</b> .....	7
<b>2.2.2.2.1. Complexos de Ródio</b> .....	8
<b>2.2.2.2.2. Complexos de Rutênio</b> .....	10
<b>2.2.2.2.3. Complexos de Paládio</b> .....	14
<b>2.3. Catálise Bifásica</b> .....	17
<b>2.3.1. Sais Fundidos</b> .....	17
<b>2.3.2. Hidrogenação em Sistemas Bifásicos</b> .....	18
<b>2.4. Propriedades e Aplicações do NBR Hidrogenado</b> .....	19
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	23
<b>3.1. Considerações Gerais</b> .....	23
<b>3.2. Procedimentos de Hidrogenação</b> .....	25
<b>3.3. Técnicas Analíticas</b> .....	26
<b>3.3.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H</b> .....	27
<b>3.3.2. Espectroscopia Vibracional</b> .....	30
<b>3.3.3. Cromatografia de Permeação em Gel</b> .....	33
<b>3.3.4. Calorimetria Diferencial de Varredura</b> .....	34

<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>35</b>
4.1. Condições Reacionais para Hidrogenação de NBR.....	36
4.2. Sistema Catalítico de Paládio.....	37
4.2.1. Efeito da Temperatura.....	37
4.2.2. Efeito da Pressão.....	39
4.2.3. Efeito da Concentração do Catalisador.....	41
4.2.4. Efeito do Tempo.....	43
4.3. Sistema Catalítico de Rutênio.....	46
4.4. Mecanismos.....	50
4.4.1. Mecanismo Provável para o Sistema de Paládio.....	50
4.4.2. Mecanismo Provável para o Sistema de Rutênio.....	52
4.5. Técnicas Analíticas.....	53
4.5.1. Grau de Hidrogenação por RMN <sup>1</sup> H.....	53
4.5.2. Grau de Hidrogenação por IV.....	56
4.5.3. GPC e DSC.....	62
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>67</b>
<b>6. BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>69</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

<b>Figura 1:</b> Hidrogenação de polímeros pela diimida. (1) Geração da diimida por termólise daTSH. (2) Ataque ao substrato insaturado.....	<b>3</b>
<b>Figura 2:</b> Mecanismo de hidrogenação de elastômeros dienos usando catalisadores Ziegler-Natta.....	<b>7</b>
<b>Figura 3:</b> Mecanismo da hidrogenação do NBR catalisada pelo complexo $RhCl(PPh_3)_3$ .....	<b>8</b>
<b>Figura 4:</b> Mecanismo de hidrogenação catalisada pelo complexo $RuCl_2(PPh_3)_3$ .....	<b>13</b>
<b>Figura 5:</b> Mecanismo de hidrogenação de NBR catalisada por $Pd(OAc)_2$ .....	<b>16</b>
<b>Figura 6:</b> Reator batelada para reações catalíticas em sistema bifásico. a) meio reacional antes da agitação ou após alguns segundos de repouso. b) meio reacional sob agitação.....	<b>18</b>
<b>Figura 7:</b> Reator da Parr Instruments Company de 1L utilizado nas reações de hidrogenações em escala laboratorial.....	<b>24</b>
<b>Figura 8:</b> Estrutura do NBR contendo 32%-m em acrilonitrila com suas unidades 1,4 cis-trans, 1,2 vinílica e nitrílica, respectivamente.....	<b>27</b>
<b>Figura 9:</b> Espectros de RMN <sup>1</sup> H do NBR contendo 32%-m em acrilonitrila. A) 0%; b) 61% e c) 100% hidrogenado.....	<b>28</b>
<b>Figura 10:</b> Espectros de IV do NBR contendo 32%-m em acrilonitrila e a) 0%; b) 17%, c) 31% e d) 100% hidrogenado.....	<b>31</b>
<b>Figura 11:</b> Gráfico representativo das equações utilizadas para os cálculos de conversão pelo IV dos elastômeros hidrogenados.....	<b>32</b>
<b>Figura 12:</b> Evolução da conversão das insaturações 1,4-trans do NBR (32% acrilonitrila) com 58 mg de catalisador em 100 mL de solvente em função da temperatura.....	<b>38</b>
<b>Figura 13:</b> Evolução da conversão das insaturações 1,4-trans do NBR (32% acrilonitrila) com 58 mg de catalisador em 100 mL de solvente em função da pressão.....	<b>40</b>
<b>Figura 14:</b> Evolução da conversão das insaturações 1,4-trans do NBR (32% acrilonitrila) em 100 mL de solvente em função da quantidade de catalisador.....	<b>42</b>

<b>Figura 15:</b> Evolução da conversão das insaturações 1,4-trans do NBR (32% acrilonitrila) em 100 mL de solvente em função do tempo.....	<b>44</b>
<b>Figura 16:</b> Evolução da conversão das insaturações 1,4-trans do NBR (32% acrilonitrila) com 58 mg de catalisador em 100 mL de solvente em função do teor de sólido NBR.....	<b>45</b>
<b>Figura 17:</b> Evolução da conversão das insaturações 1,4-trans do NBR (32% acrilonitrila) com 30 mg de catalisador ( $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ) em 78 mL de solvente em função da concentração de NBR....	<b>48</b>
<b>Figura 18:</b> Evolução da conversão das insaturações 1,4-trans do NBR (32% acrilonitrila) com 60 mg de catalisador, 10 g de NBR em 78mL de solvente em função do tempo com o complexo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ .....	<b>49</b>
<b>Figura 19:</b> Ciclo Catalítico do complexo $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ nos experimentos de hidrogenação em meio homogêneo.....	<b>50</b>
<b>Figura 20:</b> Formação do intermediário cíclico de quatro centros durante o deslocamento-1,2 na etapa lenta do ciclo catalítico do complexo $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ nos experimentos de hidrogenação em meio homogêneo.....	<b>51</b>
<b>Figura 21:</b> Ciclo Catalítico do complexo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ nos experimentos de hidrogenação em meio homogêneo.....	<b>52</b>
<b>Figura 22:</b> Espectro de $\text{RMN}^1\text{H}$ do NBR com 32% de acrilonitrila.....	<b>53</b>
<b>Figura 23:</b> Espectro de $\text{RMN}^1\text{H}$ do HNBR-18, referente à reação com 2 g de NBR e 0,058 g do complexo $\text{Pd}(\text{AcO}_2)_3$ .....	<b>54</b>
<b>Figura 24:</b> Espectro de $\text{RMN}^1\text{H}$ do HNBR-56, referente à reação com 2 g de NBR e 0,030 g do complexo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ .....	<b>55</b>
<b>Figura 25:</b> Espectro de $\text{RMN}^1\text{H}$ do HNBR-60, referente à reação com 10 g de NBR e 0,060 g do complexo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ . .....	<b>55</b>
<b>Figura 26:</b> Espectro de $\text{RMN}^1\text{H}$ do HNBR-68, referente à reação com 10 g de NBR e 0,060 g do complexo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ , utilizando catalisador e solvente (MEK) comercial.....	<b>56</b>
<b>Figura 27:</b> Espectro de Infravermelho do NBR com 32% de acrilonitrila.....	<b>57</b>
<b>Figura 28:</b> Espectro de Infravermelho do HNBR-18, referente à reação com 2 g de NBR e 0,058 g do complexo $\text{Pd}(\text{AcO}_2)_3$ . .....	<b>58</b>
<b>Figura 29:</b> Espectro de Infravermelho do HNBR-56, referente à reação com 2 g de NBR e 0,030 g do complexo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ .....	<b>59</b>

<b>Figura 30:</b> Espectro de Infravermelho do HNBR-60, referente à reação com 10 g de NBR e 0,060 g do complexo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ . .....	<b>60</b>
<b>Figura 31:</b> Espectro de Infravermelho do HNBR-68, referente à reação com 10 g de NBR e 0,060 g do complexo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ , utilizando catalisador e solvente (MEK) comercial.....	<b>61</b>
<b>Figura 32:</b> Análise pelo GPC do HNBR-18, referente à reação com 2 g de NBR e 0,058 g do complexo $\text{Pd}(\text{AcO}_2)_3$ .....	<b>62</b>
<b>Figura 33:</b> Análise pelo GPC do HNBR-56, referente à reação com 2 g de NBR e 0,030 g do complexo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ .....	<b>63</b>
<b>Figura 34:</b> Análise pelo GPC do HNBR-60, referente à reação com 10 g de NBR e 0,060 g do complexo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ .....	<b>64</b>
<b>Figura 35:</b> Análise pelo DSC do NBR com 32% de acrilonitrila.....	<b>65</b>
<b>Figura 36:</b> Análise pelo DSC do HNBR-60, referente à reação com 10 g de NBR e 0,060 g do complexo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ .....	<b>66</b>

## ÍNDICE DE TABELAS

---

<b>Tabela 1:</b> Hidrogenação de Borracha Nitrilica usando catalisadores homogêneos a base de Ródio (reproduzido da referência 2).....	<b>9</b>
<b>Tabela 2:</b> Hidrogenação de Borracha Nitrilica usando catalisadores homogêneos a base de Rutênio (reproduzido da referência 2).....	<b>12</b>
<b>Tabela 3:</b> Hidrogenação de Borracha Nitrilica usando catalisadores homogêneos a base de Paládio (reproduzido da referência 2).....	<b>15</b>
<b>Tabela 4:</b> Aplicações automotivas para o HNBR.....	<b>22</b>
<b>Tabela 5:</b> Pesos Moleculares para o HNBR com 32% de acrilonitrila.....	<b>33</b>
<b>Tabela 6:</b> Experimentos de Hidrogenação do NBR em meio homogêneo em diferentes condições de temperatura em sistemas usando o complexo Pd(OAc) <sub>2</sub> e 2 g de NBR.....	<b>37</b>
<b>Tabela 7:</b> Experimentos de Hidrogenação do NBR em meio homogêneo em diferentes condições de pressão em sistemas usando o complexo Pd(OAc) <sub>2</sub> e 2 g de NBR.....	<b>39</b>
<b>Tabela 8:</b> Experimentos de Hidrogenação do NBR em meio homogêneo em diferentes concentrações de catalisador em sistemas usando o complexo Pd(OAc) <sub>2</sub> e 2 g de NBR.....	<b>41</b>
<b>Tabela 9:</b> Experimentos de Hidrogenação do NBR em meio homogêneo em diferentes tempos em sistemas usando o complexo Pd(OAc) <sub>2</sub> e 2 g de NBR.....	<b>43</b>
<b>Tabela 10:</b> Experimentos de Hidrogenações do NBR em meio homogêneo em equivalentes condições de temperatura, tempo, pressão e concentração de catalisador. Variando-se o teor do sólido NBR em relação ao tempo em sistemas usando o complexo RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	<b>47</b>
<b>Tabela 11:</b> Experimentos de Hidrogenações do NBR em meio homogêneo em equivalentes condições de temperatura, pressão, concentração de catalisador e teor do sólido NBR em relação ao tempo em sistemas usando o complexo RuCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	<b>49</b>

## ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

---

NBR	Copolímero butadieno-acrilonitrila
HNBR	Copolímero butadieno-acrilonitrila hidrogenado
RMN <sup>1</sup> H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
IV	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
$\nu$	Frequência de Absorção devido ao modo Vibracional de Estiramento
$\delta$	Deslocamento Químico
rpm	Rotação por minuto
MHz	Mega hertz
MEK	Methylethylketone
CN	Acrlonitrila
TSH	p-Tolueno Sulfonilhidrazida
SBR	Copolímero estireno-butadieno em bloco
SBS	Copolímero estireno-butadieno aleatório
BR	Polibutadieno

IR	Poliisopreno sintético
CR	Cloropreno
Rh	Metal Ródio
Ru	Metal Rutênio
Pd	Metal Paládio
PPh <sub>3</sub>	Ligante Fosfina
EDTA	Ácido Etilenodiaminotetraacético
N	Unidade estrutural nitrílica
V	Unidade estrutural vinílica
1,4	Unidade estrutural cis-trans
FR	Frequência de Rotação
NR	Número de Rotação

# 1. INTRODUÇÃO

---

O estudo da hidrogenação de polímeros tem atraído grande atenção como método de obtenção de elastômeros com melhores propriedades em relação aos produtos não modificados<sup>1,2</sup>.

O interesse especial pela obtenção da borracha nitrílica hidrogenada (HNBR), surge do fato de que comparando a borracha nitrílica (NBR) originalmente obtida com o produto hidrogenado, observa-se que o mesmo que é muito mais resistente aos óleos e solventes à alta temperatura, aos gases como o oxigênio e o ozônio, à radiação ultravioleta, à abrasão e ataques químicos. Isto deve-se ao fato, das ligações duplas carbono-carbono ( $C = C$ ) quando reduzidas, eliminarem o problema de oxidação, gerando um elastômero com melhores propriedades químicas.

Assim, o NBR hidrogenado apresenta larga aplicação industrial, como nas indústrias de extração de petróleo, de energia atômica, militar e aeroespacial, como também na indústria automotiva.

A hidrogenação deste tipo de polímero insaturado pode envolver tanto métodos não catalíticos quanto catalíticos: catálise homogênea e heterogênea. Durante a hidrogenação catalítica, o polímero reage com o hidrogênio na presença de catalisadores, sejam eles homogêneos ou heterogêneos. Os fatores que devem ser considerados na escolha do catalisador adequado à redução desejada são: a natureza do catalisador, sua atividade, seletividade, conversão, ocorrência de reações paralelas, envenenamento do catalisador e problemas associados com a reciclagem do mesmo.

Na escolha do método e tipo de catalisadores deve-se observar que certos polímeros apresentam grupos polares inibidores como o CN e o  $CO_2R$ , sendo que para ocorrer à hidrogenação total sem a redução destes grupos, torna-se necessário o emprego da catálise homogênea com o uso de metais como o ródio, rutênio e paládio. A utilização destes metais em certos sistemas tem um custo elevado, podendo impedir o seu avanço em escala industrial.

A partir destes fatos, o interesse deste trabalho é encontrar um sistema com máxima conversão das duplas ligações e que ao mesmo tempo seja viável economicamente.

Assim, este trabalho surge com base no trabalho de McManus e colaboradores <sup>1</sup> com o objetivo de estudar novos métodos de hidrogenação para o copolímero butadieno-acrilonitrila (NBR), em meio homogêneo, onde há maior seletividade e condições reacionais mais brandas. O maior interesse deste trabalho é testar complexos com metais que apresentam um custo mais baixo sem perder a seletividade e a conversão do processo. Com isso, este sistema torna-se uma alternativa tecnológica importante na tentativa de diminuição dos custos de hidrogenação, e tornando-se um sistema viável em escala industrial.

Desta forma, é apresentada a seguir uma revisão bibliográfica citando os sistemas disponíveis atualmente para a hidrogenação de espécies insaturadas e os mecanismos mais aceitos. Inicialmente, abordaremos sistemas que fazem o uso da diimina, verificando as características da hidrogenação em fase heterogênea, detalhando principalmente as reações em meio homogêneo e os complexos cataliticamente ativos mais usados e a catálise bifásica com o uso de sais fundidos com base no trabalho de Souza e colaboradores <sup>3,4,5</sup>.

Ainda na revisão bibliográfica, são abordadas as propriedades e aplicações do polímero hidrogenado (HNBR).

No capítulo 3, as técnicas utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho são apresentadas, detalhando-se o processo de hidrogenação, os experimentos e as técnicas analíticas.

No capítulo 4 é apresentada a discussão dos resultados obtidos para os sistemas catalíticos estudados. Neste são discutidos os resultados obtidos de acordo com os parâmetros analisados, como temperatura, pressão, tempo, solvente, concentrações de catalisador e de polímero, como também são apresentados os mecanismos mais prováveis. Nos próximos capítulos 5 e 6, tem-se respectivamente, a conclusão e a bibliografia.

Diversos sistemas foram estudados com o propósito de obter-se um sistema ideal, com máxima ou total conversão das insaturações e com um complexo catalítico de fácil obtenção no mercado e de baixo custo, para que o mesmo seja viável industrialmente.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

### 2.1. HIDROGENAÇÃO NÃO CATALÍTICA

A hidrogenação de polímeros insaturados tem sido realizada via oxidação da hidrazina, decarboxilação de azocarboxilato de potássio e por termólise de aril sulfonilhidrazinas ou a *p*-tolueno sulfonilhidrazida (TSH). A hidrogenação não catalítica de olefinas de baixo peso molecular ocorre através do uso estequiométrico do reagente conhecido como diimida, geralmente gerada *in situ*.

A preparação da diimida pode ser convenientemente preparada *in situ* por tratamento térmico de soluções de *p*-tolueno sulfonilhidrazida, sendo o substrato insaturado atacado pela diimida gerando o produto hidrogenado e nitrogênio molecular<sup>6</sup>, conforme mostra a Figura 1.

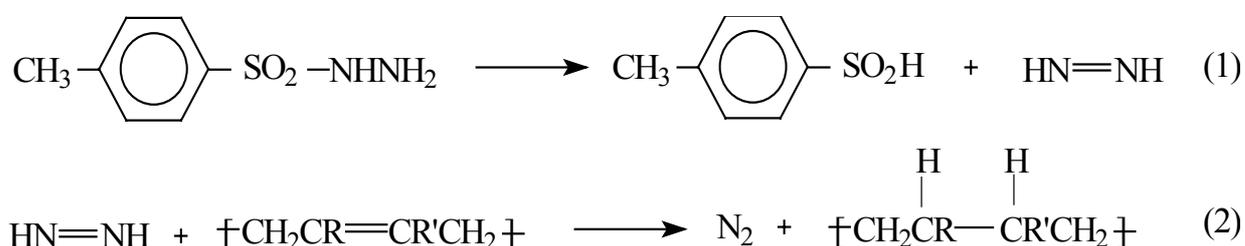


Figura 1: Hidrogenação de polímeros pela diimida. (1) Geração da diimida por termólise da TSH. (2) Ataque ao substrato insaturado<sup>2</sup>.

Aquecendo-se a TSH em soluções aquosas de carbonato de sódio ou bis-2-metoxietil éter são formados o ácido *p*-toluenosulfônico e o *bis*-(*p*-tolil)disulfeto, onde a reação desses subprodutos com as insaturações do polímero levam à sua degradação e adição de espécies contendo enxofre na cadeia polimérica. Com isso, pode-se utilizar a tri-*n*-propilamina, evitando a protonação da olefina, auxiliando a desprotonação do TSH<sup>6</sup> e diminuindo o ataque dos grupos sulfurados ao polímero.

Como a hidrogenação através da diimida ocorre em temperaturas na faixa de 100 a 160 °C e em solventes aromáticos de alto ponto de ebulição, há a decomposição da forma reativa  $N_2H_2$  que subsequente reduz as duplas ligações carbono-carbono e pode também ocasionar degradação e ciclização dos polímeros prejudicando as propriedades físicas e mecânicas dos produtos formados.

Outro problema, do uso da hidrogenação via a diimida é o fato desta ser estequiométrica e, portanto inconveniente para o uso em grandes escalas. Além de promover isomerizações *cis-trans* de 1,4-dienos.

## **2.2. HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA**

### **2.2.1. CATÁLISE HETEROGÊNEA**

Na catálise heterogênea, durante a hidrogenação, temos a espécie cataliticamente ativa e o substrato em duas fases diferentes. Geralmente, este tipo de hidrogenação é realizado por agitação da solução do polímero a ser reduzido, com um catalisador insolúvel sob atmosfera de hidrogênio. O polímero hidrogenado é isolado simplesmente por filtração do catalisador, seguido por evaporação do solvente. A seleção do solvente, a temperatura e a pressão de hidrogênio depende da natureza do polímero e do catalisador escolhido. A eficiência dos catalisadores heterogêneos depende da sua área superficial e da natureza do suporte catalítico, onde entre os complexos com o metal Ni, tem-se o NiO com menor atividade. Por isso, este tipo de catalisador irá necessitar temperaturas e pressões maiores, podendo levar à degradação do produto. No entanto, catalisadores mais ativos como platina, paládio, ródio e rutênio necessitam de condições mais brandas e levam a produtos com maior integridade estrutural.

Na hidrogenação por catálise heterogênea a maior vantagem é a fácil separação do catalisador do polímero. Entretanto, a eficácia da hidrogenação de um substrato polimérico depende das condições do polímero difundir na direção da superfície catalítica e para fora dela<sup>7</sup>, sendo que esta difusão é limitada quando há um aumento da massa molecular do substrato. Isto ocorre pelo fato das insaturações serem impedidas estericamente de atingirem os sítios catalíticos.

Na hidrogenação em meio heterogêneo temos a utilização de um catalisador de hidrogenação metálico suportado em um sólido poroso particulado como o carvão ativado suspenso na solução polimérica <sup>8</sup>. O suporte utilizado possui geralmente grande diâmetro de partícula, de forma a facilitar a separação do catalisador, conduzindo à perdas na atividade devido à menor área do sistema particulado ou à difusão em meios porosos.

O grau de hidrogenação é baixo e este tipo de sistema de catálise frequentemente requer temperaturas e/ou pressões altas e também altas concentrações de catalisador com tempos de reação também longos. Isto ocorre principalmente devido à dificuldade de orientação das cadeias longas das macromoléculas aos sítios cataliticamente ativos. Além disto, pode ocorrer adsorção do polímero na superfície do catalisador fazendo com que a atividade catalítica diminua. As condições de reação com temperaturas e/ou pressões altas levam à degradação dos elastômeros causando deterioração das propriedades desejadas dos produtos.

A principal vantagem da hidrogenação em fase heterogênea é a fácil separação do substrato e do sistema catalítico. Além, da possibilidade de reutilização do sistema catalítico de metais caros. Entretanto, a hidrogenação em fase homogênea torna-se mais atraente por não apresentar problemas do processo heterogêneo como a baixa atividade e dificuldade de realizar a hidrogenação quantitativamente.

### **2.2.2. CATÁLISE HOMOGÊNEA**

No processo de catálise homogênea para a hidrogenação de polímeros a espécie cataliticamente ativa é molecularmente dispersa no mesmo. Durante as reações de hidrogenação, em meio homogêneo ocorre a ativação do hidrogênio molecular pelo complexo de metal de transição em solução e a subsequente transferência de hidrogênio ao substrato insaturado. Os sistemas homogêneos apresentam alta seletividade quando comparados aos sistemas heterogêneos, pela mudança dos ligantes coordenados ao centro metálico <sup>2</sup>.

Na escolha do melhor sistema para hidrogenar polímeros obtidos a partir de dienos, precisa-se de sistemas seletivos, especialmente quando o polímero contém grupos funcionais tais

como CN ou COOH. A catálise homogênea pode ser dividida dependendo do tipo de catalisador empregado em catalisadores do tipo Ziegler-Natta e os de metais nobres.

### **2.2.2.1. CATALISADORES DO TIPO ZIEGLER-NATTA**

Na catálise homogênea os catalisadores do tipo Ziegler-Natta consistem da mistura de um metal-alquil dos Grupos 1 a 3 ou co-catalisadores com um sal de um metal dos Grupos 4 a 10, onde nem todas as combinações são efetivas e muitas das combinações são ativas apenas para certos monômeros ou sob certas condições<sup>9</sup>.

A escolha de um sistema adequado conduz a um alto grau de hidrogenação das insaturações do polímero, em pressões e temperaturas relativamente moderadas, com baixa quantidade de catalisador e tempo de reação. Estes sistemas são eficientes para a redução de polímeros a base de estireno (SBR, SBS), butadieno (BR) e isopreno (IR, SE). Contudo, muitos destes não são adequados para polímeros que possuem grupos funcionais polares tais como o copolímero acrilonitrila-butadieno (NBR). Inicialmente, empregou-se os catalisadores de Ni e Co na presença de um agente redutor dos grupos 1, 2 ou 13. Porém, 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 acabaram modificando as propriedades físicas dos polímeros nestes sistemas. Onde os sistemas metallocenos do grupo 4, apresentaram melhores resultados possibilitando a hidrogenação em altas temperaturas e pressões sem apreciáveis reações paralelas<sup>10,11</sup>.

O mecanismo de hidrogenação usando catalisadores Ziegler-Natta envolve a formação de hidretos de baixa valência dos metais de transição como catalisadores ativos para a hidrogenação (Figura 2).

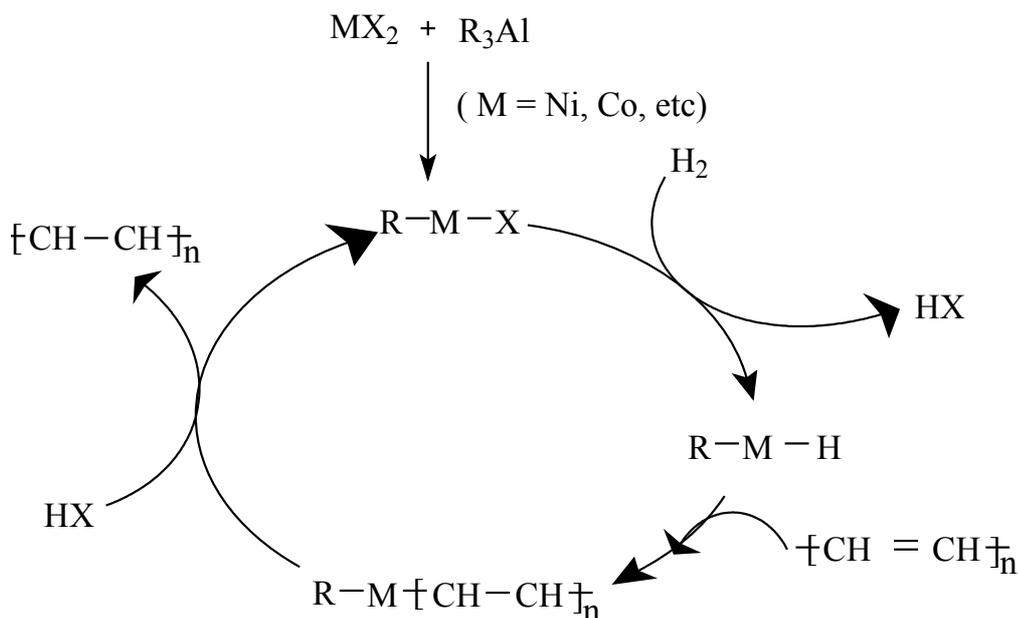


Figura 2: Mecanismo de hidrogenação de elastômeros dienos usando catalisadores Ziegler-Natta<sup>2</sup>.

#### 2.2.2.2. CATALISADORES DE METAIS NOBRES

Catalisadores de metais nobres são bastante empregados devido a sua alta seletividade, uma vez que a principal característica destes complexos é que eles são capazes de reagir seletivamente com polímeros obtidos a partir de dienos que apresentam grupos inibidores.

A borracha nitrílica hidrogenada (HNBR) é um excelente exemplo de modificação química que gera um elastômero de grande interesse e excelente performance. A literatura referente a catalisadores baseados em metais nobres usados na preparação de HNBR vem crescendo. Apesar destes catalisadores apresentarem custo mais elevado quando comparados com os complexos de Ni e Co, sua alta seletividade, eficiência na hidrogenação e as ótimas propriedades resultantes dos polímeros hidrogenados justificam seu custo.

A hidrogenação efetiva de polímeros com grupos funcionais, como o NBR, só foi possível com os catalisadores de Rh, Ru, Pd e Pt<sup>2</sup>.

### 2.2.2.2.1. Complexos de Ródio

O catalisador de Wilkinson <sup>12</sup> [cloreto de *tris*(trifenilfosfina) ródio(I) – RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] preparado a partir de um sal de ródio em presença de excesso de trifenilfosfina é utilizado na maioria dos trabalhos que citam complexos de Rh. Isto deve-se ao fato deste catalisador apresentar alta atividade e seletividade para ligações duplas carbono-carbono em presença de outros grupos funcionais, tais como a borracha nitrílica NBR.

O complexo RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> é efetivo na hidrogenação seletiva do NBR podendo operar em soluções concentradas de polímero, altas pressões e temperaturas. Em processos comerciais as condições reacionais são otimizadas de forma a minimizar a concentração de catalisador relativa ao polímero. As condições operacionais envolvem temperaturas maiores que 100 °C, pressões maiores que 27 atm e concentração mássica de polímero entre 2 e 10%.

O mecanismo de reação proposto para este complexo é:

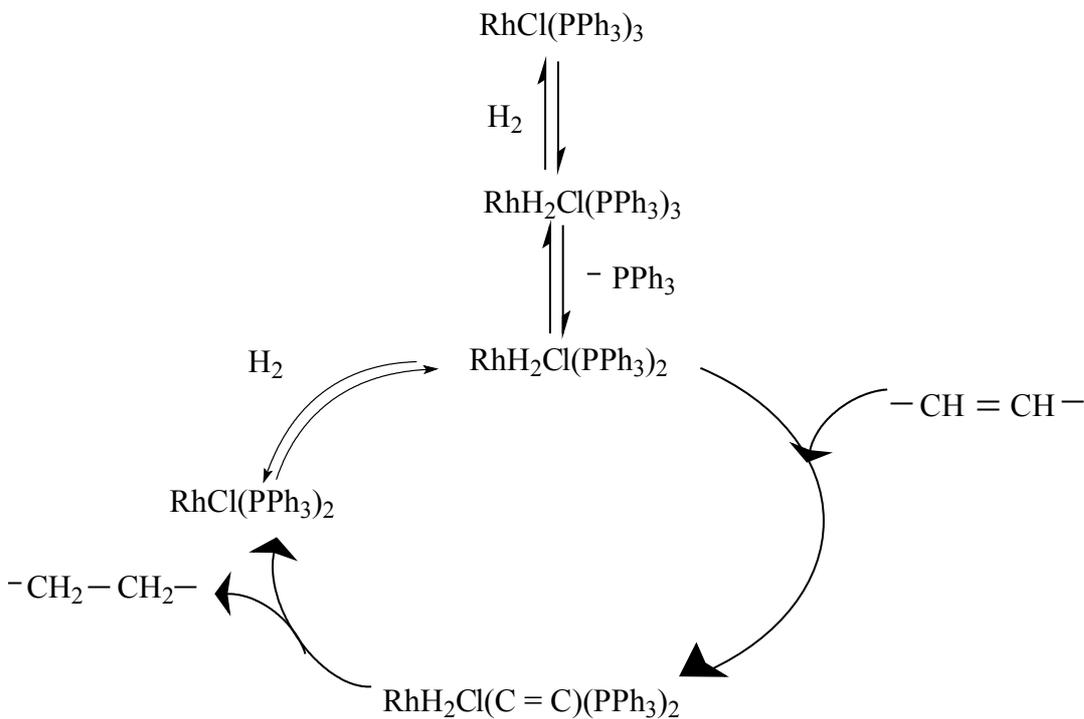


Figura 3: Mecanismo da hidrogenação do NBR catalisada pelo complexo RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> <sup>2</sup>.

A Bayer A.G. foi a primeira companhia a usar o catalisador de Wilkinson para hidrogenação de NBR em clorobenzeno obtendo um produto com completa saturação das duplas vinil e trans do polímero. Este e outros exemplos de sistemas utilizados na hidrogenação de borrachas nitrílicas são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Hidrogenação de Borracha Nitrilica usando catalisadores homogêneos a base de Ródio (reproduzido da referência 2).

Polímero	Catalisador	Solvente	Condições	Hidrog. (%mol)	Companhia
NBR	Rh(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl	Clorobenzeno	T = 100 <sup>0</sup> C, 5,5 h P=60atm	100	Bayer A.G.
NBR	Rh(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl	Clorobenzeno	T=70-75 <sup>0</sup> C, 10-12 h P=69 atm	99,7	-
NBR	Rh(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> H	Clorobenzeno	T= 87-130 <sup>0</sup> C, 2-15h P=14 -28atm	51-99,95	Polysar Ltd.
NBR	Rh(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> H	Clorobenzeno	T=55 <sup>0</sup> C, 19h P=0,9atm	91	Polysar Ltd.
NBR	Rh(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl	Clorobenzeno	T=120 <sup>0</sup> C, 5 h P=190atm	99,7	Bayer A.G.
NBR	[Rh(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (COD)]OTS	Clorobenzeno	T = 100 <sup>0</sup> C, 10 h P=50atm	99,5	Mitsubishi Kasei Corp.
NBR	Rh(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl	Clorobenzeno	T=100 <sup>0</sup> C, 11h P=56atm	100	-
NBR	Rh(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl	Clorobenzeno	T=120 <sup>0</sup> C, P=150atm	99,2	Bayer A.G.

Apesar da alta eficiência destes complexos, o maior problema relacionado ao seu uso é o alto custo. Assim, reações utilizando catalisadores de metais nobres mais baratos como rutênio e paládio têm sido desenvolvidas.

#### **2.2.2.2.2. Complexos de Rutênio**

Os complexos de rutênio são também excelentes catalisadores para hidrogenação de insaturações C=C oferecendo vantagens econômicas, se comparado com o ródio, embora não sejam tão ativos para duplas ligações internas.

Catalisadores envolvendo rutênio e ligantes trifenilfosfina (Ru-PPh<sub>3</sub>) são efetivos para a hidrogenação do NBR mas podem promover a formação de gel durante a hidrogenação pois são necessárias temperaturas e pressões mais altas e, nestas condições, começam a ocorrer reações de ciclização entre as ligações C=C e C≡N que levam a modificações na estrutura química e física do polímero, formando-se o gel<sup>13,14</sup>. Porém sistemas com cetonas como solventes foram apresentadas como solução para este problema. Alguns dos catalisadores de rutênio mais acessíveis como o RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, RuH(O<sub>2</sub>CR)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> e o RuHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> se encontram nesta condição. Quando não se utilizaram cetonas como solvente, aditivos como RCO<sub>2</sub>H e PPh<sub>3</sub> têm sido utilizados como inibidores de gel. Outro exemplo, apresentado por Buding e colaboradores<sup>13</sup>, mostrou a utilização do catalisador RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> com adição de álcool isopropílico ao sistema para melhorar a atividade catalítica.

Na Tabela 2, exemplos de sistemas com complexos de rutênio são apresentados sendo alguns com adição de inibidores.

O complexo do tipo RuHCl(CO)L<sub>2</sub> (onde L é uma fosfina volumosa como a triciclohexil ou a tri-isopropil fosfina) foram estudados por Rempel e colaboradores<sup>15,16</sup> na hidrogenação de NBR. Estes complexos de rutênio levaram a hidrogenação quantitativa sem o inconveniente da formação de gel durante a hidrogenação do NBR. Assim, em sistemas que não utilizam acetona como solvente, o complexo torna-se mais favorável e ativo em relação à complexos de rutênio contendo PPh<sub>3</sub>. A diferença ocorre porque uma fosfina como a triciclohexil-fosfina é mais básica do que a trifenil-fosfina e, com isto, o centro metálico coordenado a

tríciclo-hexil-fosfina é mais rico em elétrons tendo menos afinidade para o grupo nitrila que é bastante eletronegativo. Assim, ocorre menor possibilidade de coordenação à nitrila e conseqüentemente menor formação de gel.

Tabela 2: Hidrogenação de Borracha Nitrílica usando catalisadores homogêneos a base de Rutênio (reproduzido da referência 2).

Polímero	Catalisador	Solvente	Condições	Hidrog (%mol)	Comp.
NBR	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	MEK	T = 150 <sup>0</sup> C, P=140atm	99	Bayer A.G.
NBR	$\text{RuH}(\text{MeCO}_2)(\text{PPh}_3)_2$	MEK	T=145°C, P=140atm	99	-
NBR	$\text{RuH}_4(\text{PPh}_3)_3$	MEK	T=130 <sup>0</sup> C, 4h P=140atm	95	Polysar Ltd.
NBR	$\text{RuHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ + $\text{CH}_3\text{COOH}$	Clorobenzeno	T = 140 <sup>0</sup> C, 1,8h P=15atm	99	Universidade Waterloo
NBR	$\text{RuH}(\text{OAc})(\text{PPh}_3)_3$	Acetona	T=145°C, 6 h	90	Mitsubishi Kasei Corp.
NBR	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	-	T=145°C, P=50atm	93	Mitsubishi Kasei Corp.
NBR	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$	-	T=145 <sup>0</sup> C, 6h	100	Mitsubishi Kasei Corp.
NBR	$\text{RuCl}(\text{CO})(\text{PCy}_3)_3$	Clorobenzeno	T=140 <sup>0</sup> C, 2h	99	Universidade Waterloo
NBR	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + $\text{PPh}_3$ + $\text{Et}_4\text{NCl}$	Acetona	T=145°C, 5h P=100atm	99	Mitsubishi Kasei Corp.
NBR	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + $\text{PPh}_3$ + $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Acetona	T=145°C, 3h	85	Mitsubishi Kasei Corp.
NBR	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + $\text{PPh}_3$ + $\text{CH}_3\text{COOH}$	Acetona	T=155°C 6h	92	Mitsubishi Kasei Corp.

Em alguns casos, entretanto, foram observadas alterações na massa molecular do polímero, verificado pelo aumento da viscosidade do substrato. Isto ocorre devido ao fato de que complexos de rutênio podem catalisar pequena quantidade de redução de grupos nitrílicos a aminas secundárias<sup>16</sup>. Rempel e colaboradores mostraram que o problema pode ser resolvido pela adição de aminas primárias<sup>17</sup>, soluções aquosas de ácidos minerais ou carboxílicos ou ainda sais metálicos da primeira série de transição como  $\text{CoSO}_4$  ou  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_4$ <sup>18,19</sup>.

A Figura 4 mostra o ciclo catalítico de hidrogenação usando  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  como catalisador.

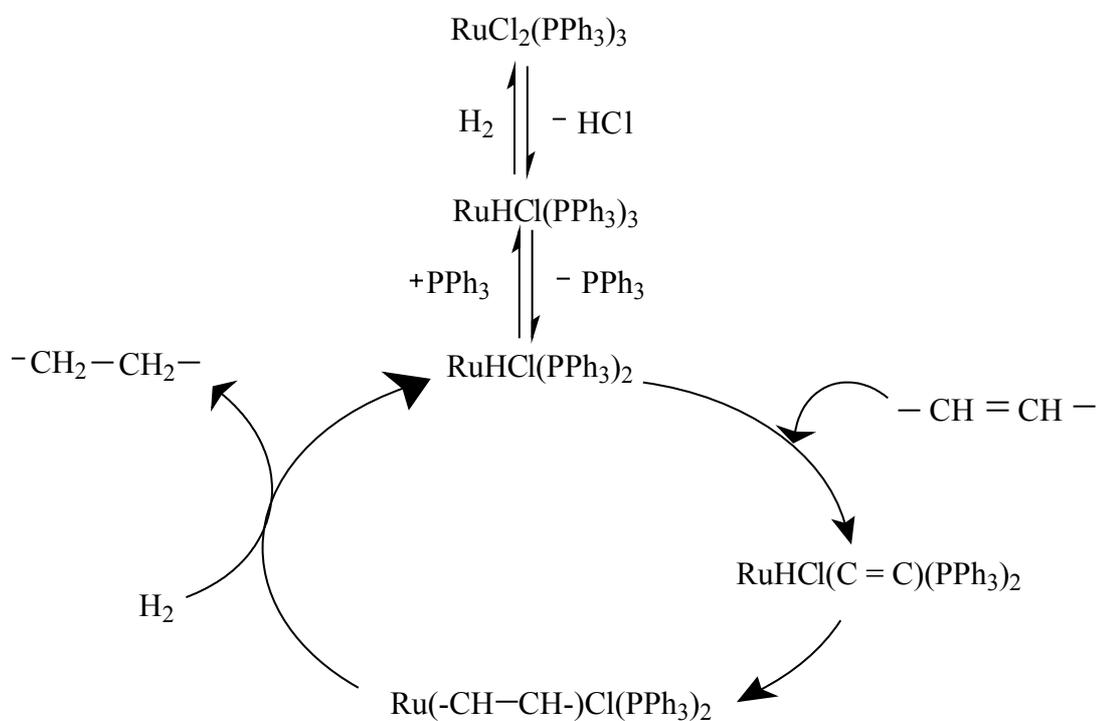


Figura 4: Mecanismo de hidrogenação catalisada pelo complexo  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ <sup>2</sup>.

### 2.2.2.2.3. Complexos de Paládio

Muitos estudos tem sido realizados para a hidrogenação homogênea de polímeros envolvendo complexos de paládio, principalmente para a hidrogenação de NBR. Assim como os complexos de ródio e rutênio, os complexos de paládio realizam a hidrogenação de forma seletiva das duplas olefinicas do NBR <sup>1</sup>. Além disso, os sistemas catalíticos que empregam paládio são usados em condições mais brandas do que os complexos de rutênio e, com isto, não afetam as propriedades dos polímeros hidrogenados, como massa molecular, viscosidade, etc <sup>20</sup>.

Paládio tem sido usado tanto na forma de catalisador heterogêneo, onde se apresenta depositado sob carvão ativado ou sílica, como em sistemas homogêneos. Os carboxilatos de Pd são provavelmente os mais estudados sistemas homogêneos baseados neste metal. Estes sistemas podem ser considerados homogêneos porque os catalisadores são dissolvidos na solução polimérica antes da reação de hidrogenação em que sob as condições da reação, eles provavelmente são reduzidos a Pd metálico em estado coloidal. Neste estado eles podem ser removidos por filtração ou centrifugação <sup>20</sup>, ao final da reação.

Os complexos de acetato de paládio são efetivos na hidrogenação de ligações C=C no NBR exibindo atividades semelhantes às dos complexos de ródio e rutênio. Entretanto, eles são seletivos em temperaturas não muito altas. Acima de 150 °C, eles catalisam, também, a redução das nitrilas, mostrando que não podem ser utilizados nas mesmas condições de reação dos complexos de Rh e os melhores complexos de Ru <sup>20</sup>.

Alguns exemplos de sistemas envolvendo Pd são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Hidrogenação de Borracha Nitrílica usando catalisadores homogêneos a base de Paládio (reproduzido da referência 2).

Polímero	Catalisador	Solvente	Condições	Hidrog. (%mol)	Companhia
NBR	Pd(OAc) <sub>2</sub>	Acetona	T=50°C, 3h P=49atm	97,2	Nippon Zeon Co Ltd.
NBR	Pd(OAc) <sub>2</sub> Reduzido com Hidrazina	Acetona	T=50°C, 5h P=50atm	98	NipponZeon Co Ltd.
NBR	Pd(2-Etil hexanoato) <sub>2</sub> + TEAL	MEK	T=60°C, 2h P=60atm	90	Shell Oil Co.
NBR	Pd(2-Etil hexanoato) <sub>2</sub> + MAO	MEK	T=60°C, 0,5h P=60atm	84	Shell Oil Co.
NBR	Pd(OAc) <sub>2</sub>	Acetona	T=60°C, 1h P=27atm	96	-
NBR	[Pd(OAc)(2-benzoil piridina)] <sub>2</sub>	Clorofórmio	T=75°C, 6h P=56atm	80	-
L-XNBR	[Pd(OAc)(2-benzoil piridina)] <sub>2</sub>	Acetona	T=60°C, 1h P=27atm	68	-
NIR	[[MeCN) <sub>2</sub> PdCl <sub>2</sub> ]	Acetona	T=50°C, 6h P=50atm	85	Nippon Zeon Co Ltd.

A companhia Nippon Zeon Co. Ltda patenteou um sistema de hidrogenação de NBR usando Pd(OAc)<sub>2</sub> em acetona em que o catalisador é primeiramente reduzido sob atmosfera de hidrogênio e em seguida é adicionada a solução de NBR em acetona.

Bhattacharjee e colaboradores <sup>21</sup> também estudaram a hidrogenação de NBR usando acetato de paládio em acetona. Foi obtida hidrogenação de 96% sob 27 atm de pressão de H<sub>2</sub> e 100 °C de temperatura. Estes estudos mostraram que o catalisador de paládio forma uma estrutura de trimeros contendo três átomos de Pd cercados por seis grupos acetato <sup>22</sup>. Quando o catalisador é dissolvido num solvente orgânico que possua átomos doadores estas estruturas formam espécies monoméricas. Na presença de hidrogênio são formados complexos hidretos que irão atuar como catalisadores transferindo os hidrogênios para a olefina presente na borracha, formando os produtos saturados. A Figura 5 representa este processo de hidrogenação.

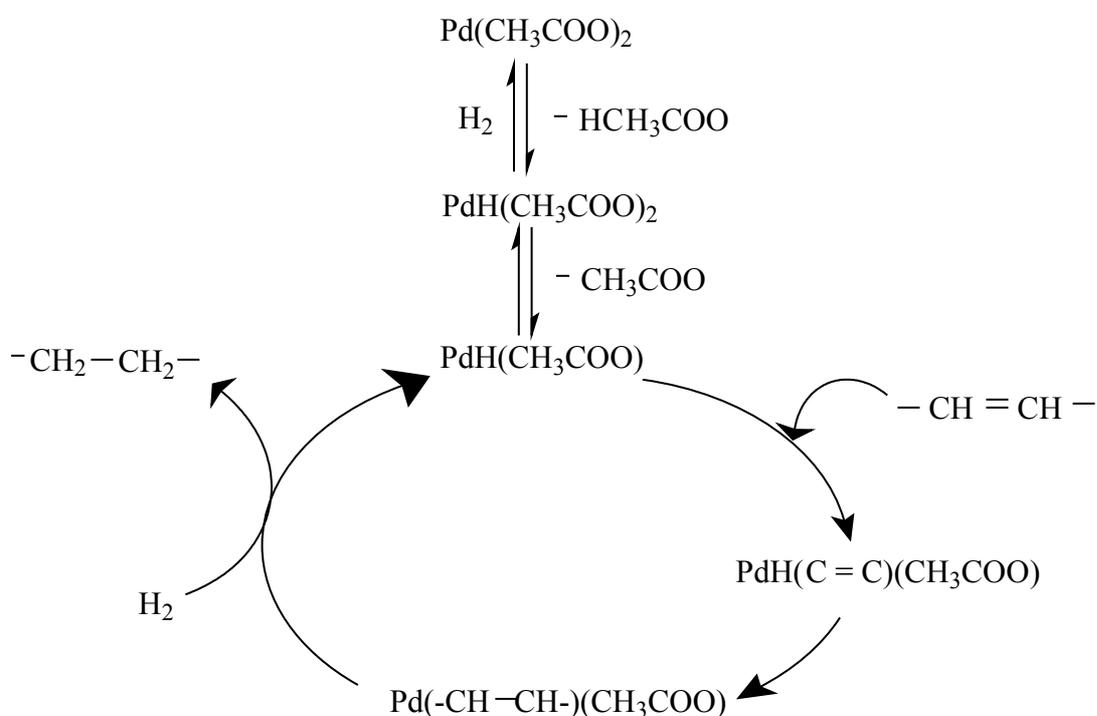


Figura 5: Mecanismo de hidrogenação de NBR catalisada por Pd(OAc)<sub>2</sub>.

### **2.3. CATÁLISE BIFÁSICA**

Em sistemas homogêneos, a catálise bifásica surgiu como uma alternativa para resolver o problema de separação de catalisadores do polímero ao final das reações.

Neste sistema temos a introdução de solventes nos quais os catalisadores sejam miscíveis enquanto os produtos da reação são imiscíveis. Desta forma, ao final da reação a separação do sistema catalítico e da solução dos produtos acontece por simples decantação das duas fases líquidas, imiscíveis entre si.

O uso de catálise homogênea utilizando catalisadores solúveis em água é um exemplo de processo de catálise bifásica, que permite fácil separação dos catalisadores <sup>23</sup>. Porém, a água pode ser utilizada em um número limitado de catalisadores pois é altamente polar e um solvente prótico coordenante que pode interagir com os catalisadores tornando-os inativos. A sua baixa habilidade para dissolver alguns substratos orgânicos é também uma limitação potencial.

Diversos sistemas de catálise bifásica envolvendo líquidos iônicos ou sais fundidos têm sido desenvolvidos, os quais são capazes de dissolver catalisadores em reações de catálise e têm aplicações em diversas outras áreas da química, como por exemplo, em processos de extração e separação, síntese orgânica <sup>24</sup>, e eletroquímica <sup>25,26</sup>.

#### **2.3.1. SAIS FUNDIDOS**

Líquidos iônicos ou sais fundidos a temperatura ambiente foram descritos inicialmente em 1951 por Hurley e Wier <sup>27</sup> que descobriram que a mistura de cloreto de alquilpiridínio e tricloreto de alumínio formava um sistema iônico com baixa temperatura de fusão. Estes sais inicialmente despertaram interesse de poucos pesquisadores na área de eletroquímica <sup>28</sup> porém seu uso vem crescendo nos últimos anos em diversas áreas da química <sup>29</sup>.

Propriedades de grande atrativo que tomam estes materiais de grande interesse em reações catalíticas são: sua alta polaridade, compatibilidade química com os compostos alquil-alumínio e elevada densidade que facilita a separação do produto e da solução com catalisador no

líquido iônico. Os sais fundidos compreendem basicamente um cátion monovalente do imidazol dissustituído e um ânion derivado de ácido de Lewis.

### 2.3.1.2. HIDROGENAÇÃO EM SISTEMAS BIFÁSICO

Este estudo iniciou-se com Suarez e colaboradores <sup>4,5</sup> 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  $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_5$ . Nestes experimentos, o sistema obtido com o catalisador  $\text{RuCl}_2(\text{IPPh}_3)_3$  e o solvente iônico  $[\text{MBI}][\text{BF}_4]$  apresentou uma atividade superior, não esperado <sup>5</sup>, em relação ao meio homogêneo. Atribuiu-se este fato à grande influência do meio iônico na formação da espécie ativa a partir deste composto <sup>4,5</sup>.

Nestes experimentos, há uma solubilização do catalisador no sal fundido e a introdução dessa solução juntamente com o substrato e o gás utilizado, quando a reação acontece sob pressão. Na Figura 6 temos um exemplo que representa uma reação de hidrogenação a qual ocorre sob pressão de hidrogênio em um reator batelada.

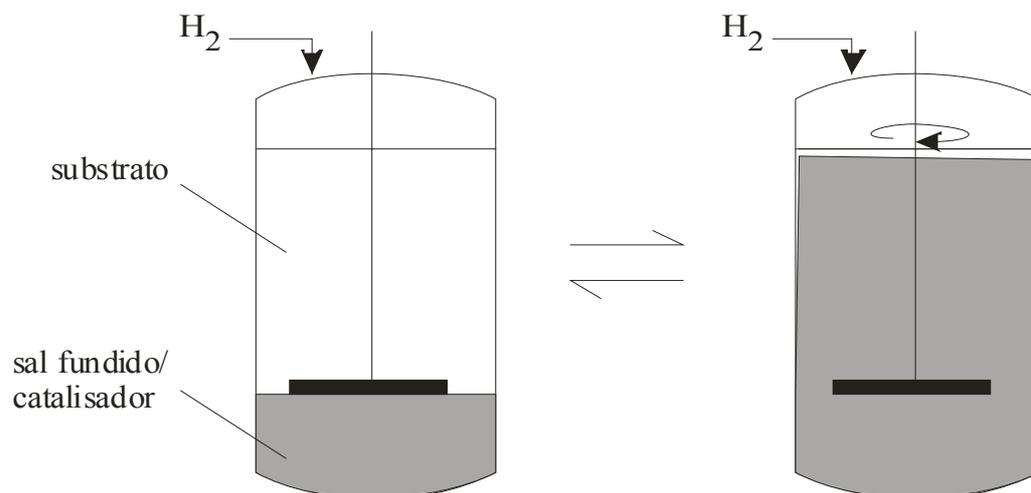


Figura 6: Reator batelada para reações catalíticas em sistema bifásico. a) meio reacional antes da agitação ou após alguns segundos de repouso. b) meio reacional sob agitação.

Conforme a Figura 6, temos no primeiro sistema duas fases separadas, porém ao iniciar a agitação mecânica, o meio passa a constituir um sistema formado por micropartículas de sal fundido, onde o catalisador está solvatado, dispersos no substrato ou na solução contendo o substrato de forma a obter um íntimo contato entre as fases.

O sistema constituído sob agitação é termodinamicamente instável e sofre coalescência tão logo esta seja suspensa, restaurando o meio inicial em poucos segundos. O catalisador, de acordo com a sua natureza, tende a retornar para a fase iônica.

#### **2.4. PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DO NBR HIDROGENADO**

Apesar dos elastômeros quando hidrogenados possuírem aplicações semelhantes aos de seus polímeros originários, nota-se que o HNBR é mais resistente à temperaturas superiores, ao óleo, ao oxigênio, ao ozônio a radiação ultravioleta e a ataques químicos devido a sua polaridade quando comparado ao NBR.

A hidrogenação do NBR, melhora as propriedades químicas deste polímero, ou seja, com a ausência das insaturações não temos mais o problema de oxidação. E assim, não teremos um material rígido e quebradiço.

O NBR hidrogenado tem sido comercializado por diferentes companhias; a Nippon Zeon comercializa-o com o nome “Zeptol”, a Bayer utiliza o nome “Therban” e a companhia Polysar, utiliza o nome “Tomac”. Mais recentemente a companhia Mitsubishi do Japão tornou-se ativa nesta área. No Brasil, a companhia Petroflex vem mostrando grande interesse na comercialização deste produto realizando estudos em conjunto com esta universidade.

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 efetivas<sup>30</sup>.

Os fabricantes do HNBR produzem diferentes “grades” de borracha cujas propriedades físicas mais importantes são determinadas pelo nível de nitrila (conteúdo de acrilonitrila cuja percentagem geralmente fica entre 30 e 50%) e pelo nível de ligações C=C remanescente após a hidrogenação cujos valores se encontram entre 5 e 0,5%, que permitem posterior modificação como a vulcanização<sup>31,32</sup>.

As principais aplicações industriais do HNBR no segmento industrial são<sup>33,34</sup>:

**1- Na Indústria de Extração de Petróleo:** Devido a sua excelente resistência a óleos e fluidos a altas temperaturas apresenta larga aplicação tanto na exploração como na produção industrial de derivados de petróleo, sendo usado para anéis e juntas para vedação, mangueiras, protetores de brocas, tubos flexíveis e em componentes de válvulas e bombas de sucção;

**2- Indústria de Energia Atômica:** HNBR apresenta superior resistência à radiação e excelente resistência a vapores quando comparado com outros polímeros. Com isto, toma-se um ótimo elastômero para uso em plantas nucleares. É usado, por exemplo, em revestimentos externos e materiais selantes;

**3- Uso Militar e Aeroespacial:** O NBR tem alta resistência química ao calor e pode ser usado em materiais de revestimento, em materiais ligados aos tanques de combustível dos foguetes e nas plataformas de lançamento;

**4- Na indústria Automotiva:** 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 há duas décadas atrás. O HNBR vem sendo utilizado em materiais automotivos para atingir a durabilidade requerida em seus componentes, uma vez que apresenta boa ação e resistência frente ao calor e excelentes propriedades dinâmicas e de tensão<sup>33,34</sup>.

Algumas das principais aplicações para o HNBR estão sumarizadas na Tabela 4<sup>33,34</sup>.

Tabela 4: Aplicações automotivas para o HNBR <sup>33,34</sup>.

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

## 3. PARTE EXPERIMENTAL

---

### 3.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Neste trabalho as reações de hidrogenação foram realizadas a partir da borracha nitrílica NBR 3350, contendo 32% de acrilonitrila, 8% de duplas vinílicas e 60% de duplas 1,4 cis-trans, fornecida pela Petroflex Companhia Industrial S.A. Estes dados foram estimados através da análise de RMN<sup>1</sup>H. Os solventes utilizados na dissolução do NBR foram acetona e metiletilcetona (MEK) em etapas reacionais diferentes, ambas de qualidade P.A. da Nuclear S.A. Indústrias Químicas. Inicialmente, quando as reações eram realizadas em atmosfera inerte, ambos solventes foram secos com peneira molecular e destilado. O primeiro catalisador empregado é o acetato de paládio Pd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> lote 40393R-00, fornecido pela Umicore Brasil LTDA. Os gases utilizados foram o argônio (99,99% de pureza) e o hidrogênio (99,99% de pureza).

As reações foram realizadas empregando as técnicas de tubo de Schlenk sob atmosfera de argônio (99,99% de pureza) durante pesagem do catalisador e adição do mesmo à solução polimérica. Ao longo do estudo, testes sem atmosfera inerte foram realizados devido à dificuldade de trabalhar com concentrações maiores de NBR em solução, onde se constatou não ser necessário esta condição no manuseio do catalisador.

Os experimentos foram realizados num reator da Parr Instruments Company de 1 L em escala laboratorial, mostrado na Figura 7 abaixo.



Figura 7: Reator da Parr Instruments Company de 1L utilizado nas reações de hidrogenações em escala laboratorial.

No primeiro ciclo de reações, pesou-se 2 g de NBR dissolvidos em 100 mL de acetona, variando-se ao longo dos estudos as condições reacionais como as concentrações de catalisador, tempo, pressão, temperatura e solvente (MEK). Após vários testes, a conversão máxima foi alcançada com 2 g de NBR, 58 mg de catalisador, 27 atm, 60 °C em 1 h de reação. O segundo passo foi aumentar a concentração de NBR, gradualmente, para 10 g, variando-se os mesmos parâmetros reacionais do primeiro ciclo. Após o término de cada reação, vertia-se a solução em água para obtermos a precipitação ou coagulação.

Depois do primeiro ciclo de reações, antes de cada precipitação, foram realizados testes, vertendo-se a solução em 1 g de EDTA em 10 mL de acetona, deixando-se cerca de 30 minutos a 1 hora em repouso a fim de limpar o polímero. Utilizou-se também solução aquosa de 5% em HCl com o objetivo de limpar o polímero, quando necessário.

Após, a solução foi precipitada em água destilada e com agitação. O agitador mecânico utilizada é o RW20DZM.n da IK Labortechnik. Então, colocou-se o HNBR na estufa à 60 °C para secar, deixando o produto apto a realização das análises de IV e RMN<sup>1</sup>H.

Na segunda etapa do trabalho, foram realizados testes com um novo catalisador, o RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> da Umicore Brasil LTDA, seguindo as mesmas etapas de desenvolvimento realizadas com o complexo de Pd. Com este mesmo catalisador ainda foram realizados testes com solvente comercial (MEK), produzido pela Oxiteno e fornecido pela Brenntag.

### **3.2. PROCEDIMENTOS DE HIDROGENAÇÃO**

Os experimentos foram realizados, conforme descrito na parte experimental, variando-se o tempo de reação, temperatura, pressão, solventes, e as concentrações de catalisador e NBR. Além disso, dois tipos de catalisadores foram testados a fim de tornar o sistema viável economicamente para ser desenvolvido em escala industrial. Os experimentos de hidrogenação de NBR foram realizados em escala laboratorial, realizado na UFRGS, em um reator tipo Parr de batelada de volume interno de 1 L, com agitação mecânica.

O mecanismo de hidrogenação do polímero NBR foi realizado em meio Homogêneo<sup>1</sup>, já descrito. Durante o procedimento, o NBR é dissolvido em solvente orgânico. Separadamente, a quantidade de catalisador é pesada e solubilizada em pequena quantidade do mesmo solvente. As duas soluções são então adicionadas ao reator em temperatura do dia e este é pressurizado com hidrogênio. A agitação mecânica (700 rpm) inicia-se e logo em seguida a temperatura é elevada através de uma camisa de aquecimento elétrica, controlada com um potenciômetro regulável.

Após o término da reação, suspende-se a agitação, o reator é resfriado e despressurizado. Na solução é adicionado 1 g de EDTA a fim de separar o catalisador da solução

polimérica ou utiliza-se solução aquosa acidificada (5% em HCl), e por último coagula-se em água destilada sob agitação.

### **3.3. TÉCNICAS ANALÍTICAS**

Foram utilizadas as técnicas de RMN<sup>1</sup>H e IV no final das reações a fim de observar o grau de conversão da hidrogenação dos experimentos. E por fim, a técnica de GPC e DSC, confirmando as propriedades poliméricas.

### 3.3.1. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE $^1\text{H}$

O RMN $^1\text{H}$  apresenta-se como um dos melhores métodos para a caracterização da microestrutura e o grau de hidrogenação de polímeros como o NBR. O grau de hidrogenação pode ser calculado por meio da razão das integrais dos picos referentes aos diferentes prótons presentes na estrutura dos polímeros <sup>2</sup>. Foram utilizados os aparelhos Varian VXR 200, o qual opera na frequência de 200MHz. Os deslocamentos químicos foram expressos em ppm e calculados em relação ao tetrametilsilano (TMS).

As amostras foram preparadas em tubos de RMN em clorofórmio deuterado.

A polimerização do 1,4-butadieno usualmente leva a produtos que apresentam unidades estruturais 1,2 (vinílicas) e 1,4 (cis e trans). Por meio de RMN $^1\text{H}$  pôde-se caracterizar a microestrutura do NBR utilizado nos experimentos. O polímero apresentou 8% em massa de unidades 1,2 (vinílicas), 60% de unidades 1,4 (cis e trans) e 32% de unidades nitrílicas. Na Figura 8 apresenta-se a estrutura do NBR com suas unidades 1,4 cis-trans, 1,2 vinílica e nitrílica. E na Figura 9 temos a hidrogenação de uma reação de NBR acompanhada por meio desta técnica e comparada com o NBR antes da hidrogenação.

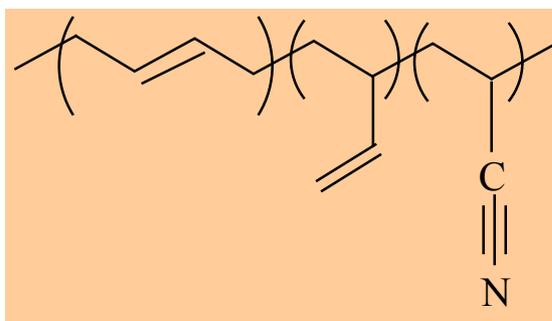


Figura 8: Estrutura do NBR contendo 32%-m em acrilonitrila com suas unidades 1,4 cis-trans, 1,2 vinílica e nitrílica, respectivamente.

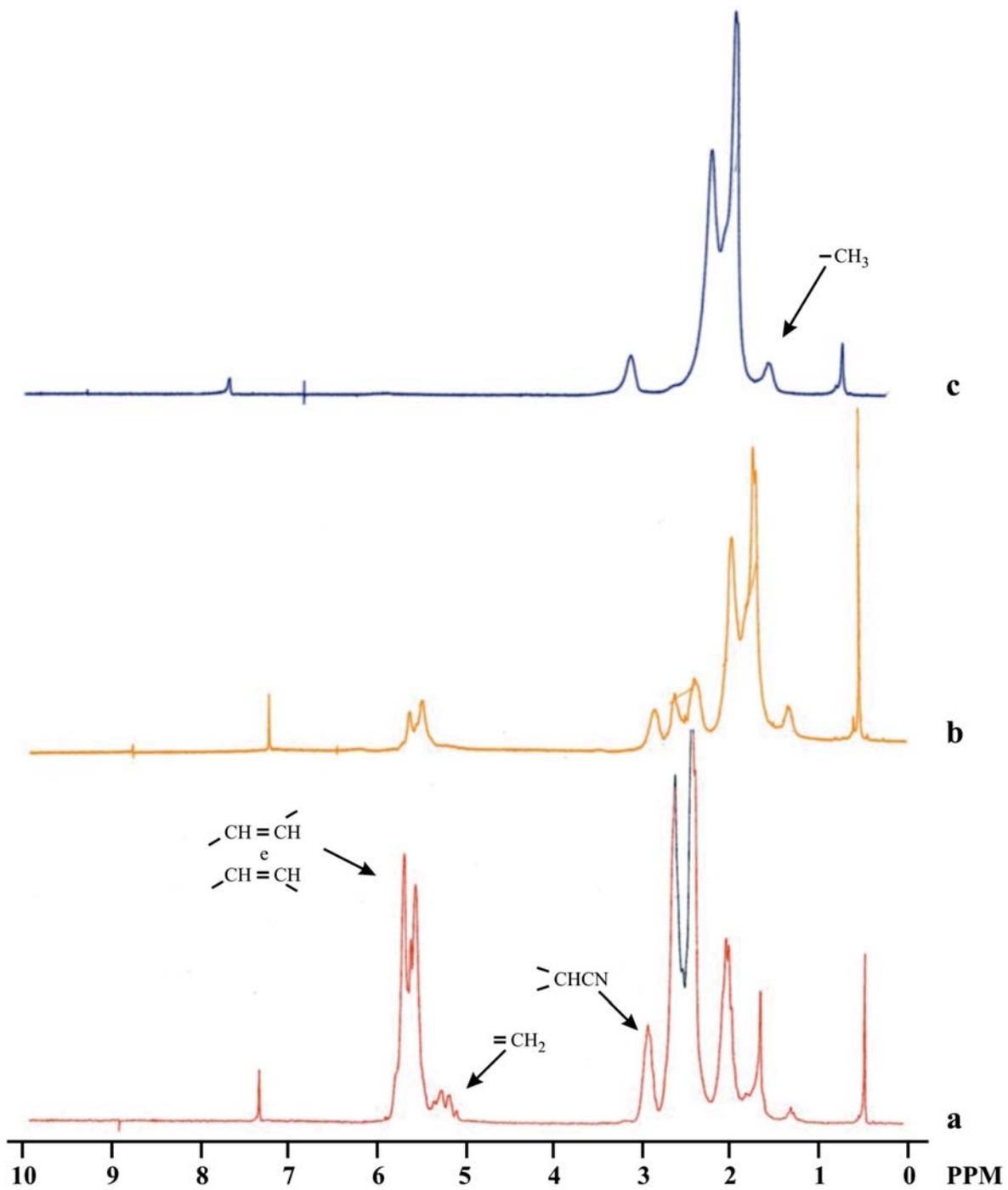


Figura 9: Espectros de  $\text{RMN}^1\text{H}$  do NBR contendo 32%-m em acrilonitrila. a) 0%; b) 61% e c) 100% hidrogenado.

Pelos espectros de RMN<sup>1</sup>H pode-se perceber claramente que está ocorrendo hidrogenação já que ocorre o decréscimo de tamanho dos picos referentes aos prótons olefínicos na região entre 5,0 e 6,0 ppm e o aumento do tamanho dos picos referentes aos prótons alifáticos na região entre 0,7 e 2,4 ppm.

O grau de insaturação foi então calculado pela razão entre as integrais das áreas referentes aos prótons olefínicos na região de 5,0 a 6,0 ppm e aos prótons saturados que aparecem na região de 0,7 a 2,4 ppm. As equações utilizadas nos cálculos da taxa de conversão são as seguintes:

$$A = 1.4 * 2 + V * 1$$

$$B = V * 2$$

$$C = N * 1$$

$$D = 1.4 * 4 + V * 3 + N * 2 + 1.4H * 8 + VH * 8$$

Onde 1.4 refere-se as unidades cis-trans, V as unidades vinílicas, N as nitrílicas, 1.4H as unidades cis-trans hidrogenadas e VH as unidades vinílicas hidrogenadas. Para a normalização usou-se:

$$1.4 + V + N + 1.4H + VH$$

Por fim, as equações de conversão:

$$\%1.4 = \frac{n_i - n_f}{n_i} * 100$$

$$\%V = \frac{n_i - n_f}{n_i} * 100$$

$$\%N = \frac{n_i - n_f}{n_i} * 100$$

Os valores de  $n_i$  e  $n_f$  são respectivamente, os números de moles iniciais e finais para cada unidade, antes da hidrogenação e depois. Os prótons correspondentes à unidade vinílica do butadieno (=CH<sub>2</sub>) podem ser integrados entre 4,9 e 5,3 ppm, o próton correspondente a acrilonitrila (-CH-CN) aparece entre 2,5 e 2,8 ppm e as unidades cis e trans, cujos picos só podem ser resolvidos separadamente em RMN<sup>1</sup>H de alta resolução<sup>35</sup>, são observadas entre 5,3 e 5,7 ppm (-CH-CH-) e 0,7 a 2,4 ppm (-CH<sub>2</sub>-C).

### 3.3.2. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

Outra técnica utilizada na caracterização e nos cálculos de conversão é a espectroscopia na região do infravermelho, o qual é a maneira mais prática aplicável para a determinação do grau de hidrogenação nos experimentos de hidrogenação do NBR. Foi utilizado o espectrômetro Bomem B-102, operando no intervalo de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , sendo o número de onda calibrado em relação à banda em 1601  $\text{cm}^{-1}$  de um filme padrão de poliestireno. As amostras sólidas foram preparadas em filme polimérico através de prensa hidráulica.

A técnica se baseia no fato de que a nitrila presente no polímero não é significativamente reduzida durante a hidrogenação e a absorbância referente ao estiramento CN (na região entre 2260 e 2200  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>35</sup> pode ser utilizada como um padrão interno de medida<sup>1,2</sup>. O próprio espectro do polímero hidrogenado revela que o grupamento nitrila presente no HNBR não sofreu redução, pois caso isto ocorresse, apareceriam picos referentes a estiramento NH na região de 3500  $\text{cm}^{-1}$ .

Na Figura 10, mostram-se espectros em absorbância *versus* número de onda, em que se observa o decréscimo das bandas de deformação axial referentes a C-H das unidades 1,4-trans em 969  $\text{cm}^{-1}$  e das unidades 1,2 vinílicas em 916  $\text{cm}^{-1}$  em comparação com a absorção dos grupamentos nitrílicos  $\nu_{\text{CN}}$  em 2235 $\text{cm}^{-1}$ , que permanecem constantes ao longo de uma hidrogenação de NBR, assim como o espectro de NBR antes da hidrogenação.

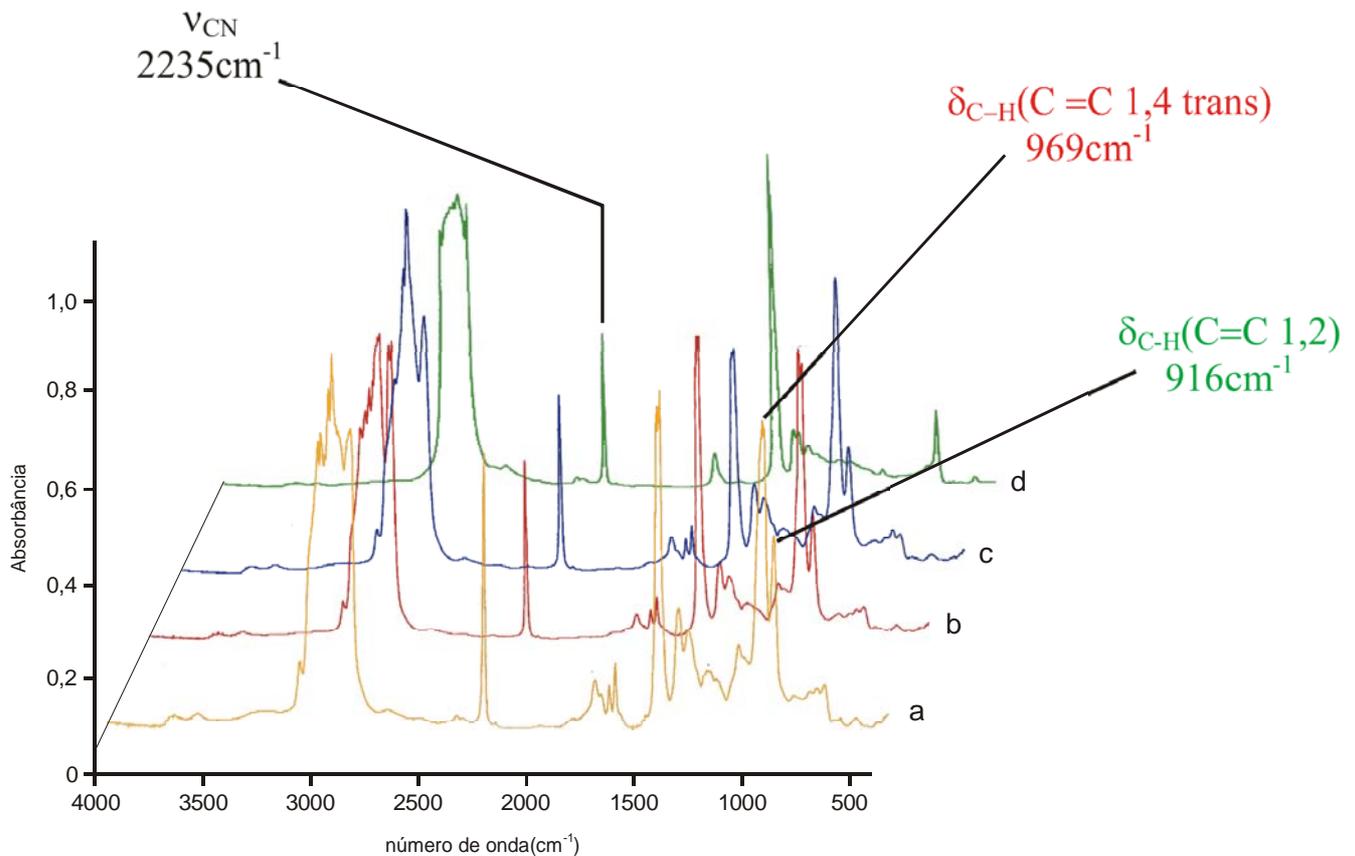


Figura 10: Espectros de IV do NBR contendo 32%-m em acrilonitrila e a) 0%; b) 17%, c) 31% e d) 100% hidrogenado.

Bandas referentes às unidades 1,4-cis estão encobertas pelas bandas 1,4-trans e 1,2 vinílicas e não podem ser quantificadas separadamente por espectroscopia na região de infravermelho. A porcentagem de hidrogenação feita através desta técnica é calculada por meio da comparação da área dos picos das unidades olefinicas em  $969$  e  $916\text{ cm}^{-1}$  que sofrem redução com o pico da unidade nitrílica em  $2235\text{ cm}^{-1}$  que não muda no decorrer da hidrogenação.

As taxas de conversão para as unidades 1.4 (trans) e V (vinílicas) foram calculadas a partir das seguintes equações, respectivamente:

$$\%1.4 = 1 - 1 / a * x_{1.4}$$

$$\%V = 1 - 1 / b * x_V$$

Onde a e b são, respectivamente:

$$a = I_{969} / I_{2235}$$

$$b = I_{916} / I_{2235}$$

I = intensidade dos picos retirados dos espectros antes da hidrogenação

O valor de x correspondente para cada unidade após a hidrogenação é:

$$x_{1.4} = I_{1.4} / I_{2235}$$

$$x_V = I_V / I_{2235}$$

I = intensidade dos picos retirados dos espectros depois da hidrogenação

Estas relações podem ser expressas por meio do gráfico apresentado na Figura 11:

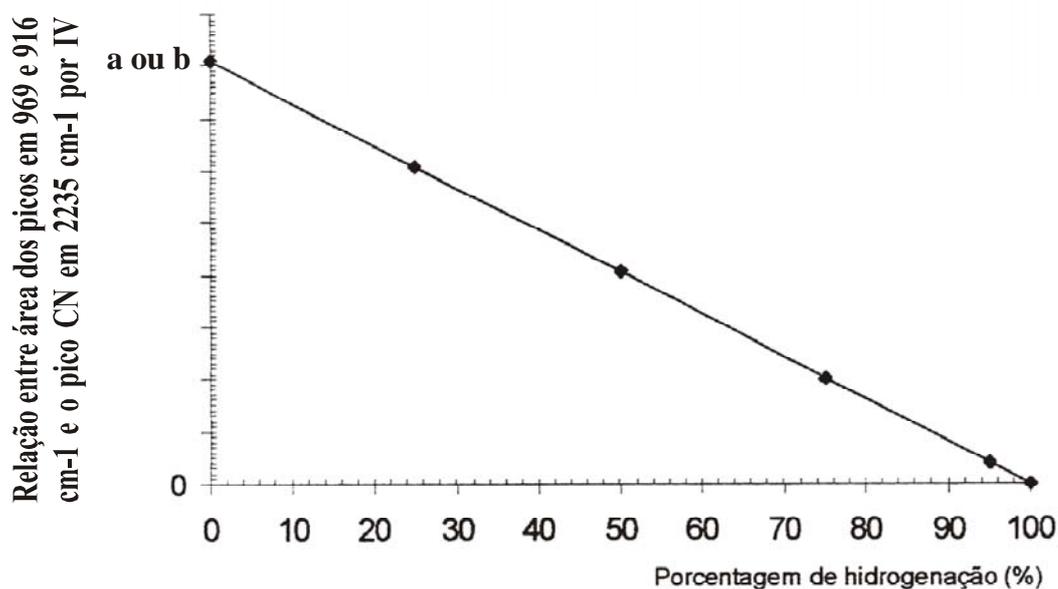


Figura 11: Gráfico representativo das equações utilizadas para os cálculos de conversão pelo IV dos elastômeros hidrogenados.

### 3.3.3. CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL (GPC)

O peso molecular em poliolefinas pode ser avaliado com o uso da técnica de cromatografia de permeação em gel (GPC), também chamada de cromatografia por exclusão de tamanho. O princípio deste método baseia-se na separação de diferentes moléculas em solução através da diferença do seu tamanho efetivo ou volume hidrodinâmico. A separação é feita pela injeção da solução em fluxo contínuo de solvente que passa por géis rígidos altamente porosos. O fenômeno ocorre porque as moléculas com pesos moleculares menores, entrarão nos poros mais facilmente, retardando seu fluxo, enquanto as maiores precisarão de menor tempo de eluição para ocorrer a coluna. Assim, a cromatografia de permeação em gel foi utilizada com o objetivo de avaliar o peso molecular e a polidispersão dos pesos moleculares  $M_z / M_w$  nos polímeros. O aparelho utilizado foi o Waters 150CV, equipado com 3 colunas Styragel HT3, HT4 e HT6, com partículas de 10  $\mu\text{m}$ , operando a alta temperatura (150  $^{\circ}\text{C}$ ) com corridas de 50 minutos de duração com solvente triclorobenzeno. As amostras foram preparadas dissolvendo-se 2,5 mg do polímero em 2,5 mL de solvente. Os pesos moleculares foram calculados usando-se um método onde a curva foi construída com amostras-padrão de poliestireno e confirmadas com padrões de massa molar conhecida de polietileno. Na Tabela 5 estão os pesos moleculares  $M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_z$  e a polidispersão (PDI) para o HNBR com 32% de acrilonitrila.

Tabela 5: Pesos moleculares para o HNBR com 32% de acrilonitrila.

Amostra	$M_n$	$M_w$	$M_z$	PDI
HNBR-1 <sup>a</sup>	$3,8 \times 10^4$	$9,2 \times 10^4$	$1,9 \times 10^5$	2,4
HNBR-2 <sup>b</sup>	$2,7 \times 10^4$	$5,9 \times 10^4$	$1,3 \times 10^5$	2,2
HNBR-3 <sup>c</sup>	$2,9 \times 10^4$	$6,8 \times 10^4$	$1,5 \times 10^5$	2,3

<sup>a</sup> Sistema catalítico com Pd: 2 g de NBR, 27 atm, 60  $^{\circ}\text{C}$ , 1 h, 58 mg de catalisador.

<sup>b</sup> Sistema catalítico com Ru: 2 g de NBR, 40 atm, 140  $^{\circ}\text{C}$ , 4 h, 30 mg de catalisador.

<sup>c</sup> Sistema catalítico com Ru: 10 g de NBR, 40 atm, 140  $^{\circ}\text{C}$ , 8 h, 60 mg de catalisador.

### 3.3.4. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura (differential scanning calorimetry - DSC) foi conduzida com o objetivo de identificar o comportamento térmico das amostras. O princípio desta técnica é medir a diferença de energia fornecida à substância analisada e a um material de referência, em função da temperatura, quando ambos são submetidos a uma variação programada de temperatura. Esta técnica permite observar a temperatura de fusão, de transição vítrea e de cristalização, o calor de fusão ou cristalização e o grau de cristalinidade.

Nas determinações, utilizou-se um calorímetro diferencial de varredura Thermal Analyst 2100, fabricado pela TA Instruments. Pesou-se 10 mg de amostra, o qual foi colocada em uma panela de alumínio apropriada. O padrão de referência foi uma panela de alumínio. As amostras foram submetidas a uma faixa de temperatura que variou de -20 até 180 °C. A corrida no DSC é composta pelas seguintes etapas: (a) aquecimento desde 40 °C até 180 °C, a uma taxa de 10 °C/min (permanência nesta temperatura por 5 min); (b) resfriamento até -20 °C, a uma taxa de 10 °C/min (permanência nesta temperatura por 5 min); (c) aquecimento até 180 °C, a uma taxa de 10 °C/min. As análises foram realizadas sob fluxo constante de nitrogênio gasoso.

Para utilização do DSC foi necessário realizar três tipos de calibração: da linha de base, da constante da célula e da temperatura, empregando Índio com padrão. Através desta técnica confirmou-se as propriedades amorfas dos polímeros hidrogenados, uma vez que não tivemos nos espectros de DSC, a área do pico referente a cristalinidade, ou seja os produtos não apresentaram  $T_m$  (temperatura de fusão).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

Neste trabalho de mestrado, estudos de hidrogenação de polímeros em fase homogênea foram realizados no Laboratório de Reatividade e Catalise da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Estudos realizados por Rempel e McManus<sup>1</sup> mostraram o grande potencial de sistemas Homogêneos usando os complexos de Paládio e Rutênio como catalisadores em reações de hidrogenação. No trabalho desenvolvido por Bhattacharjee e colaboradores<sup>21</sup>, o complexo  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  é citado como um catalisador altamente seletivo e com 97% de redução das duplas.

Em nosso estudo as melhores condições para a hidrogenação do NBR foram estudadas, sendo discutida a importância de cada parâmetro da reação, como pressão, temperatura, tempo, concentração de catalisador e de NBR e usando, primeiramente, o complexo de Paládio  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  como catalisador. Após conhecermos o sistema ideal com o complexo de Pd, estudos com Ru foram realizados com o propósito de obtermos um sistema mais viável em escala industrial.

O sistema com o complexo de rutênio<sup>36</sup>  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ , foi estudado variando-se os mesmos parâmetros reacionais do sistema de Pd.

Assim, reações de hidrogenação foram propostas em ambos os sistemas citados anteriormente, com o objetivo de estender o estudo de hidrogenação a uma escala industrial contando com a colaboração da Petrofiex S. A.

Os resultados obtidos na otimização do processo, assim como os prováveis mecanismos são apresentados e discutidos a seguir, juntamente com as técnicas de caracterização utilizadas ao longo do trabalho.

#### 4.1. CONDIÇÕES REACIONAIS PARA HIDROGENAÇÃO DE NBR

Com base nos estudos realizados por Bhattacharjee e colaboradores <sup>21</sup>, as condições reacionais do primeiro sistema a ser estudado foram definidas e diversas reações foram repetidas, em escala de laboratório.

Vários experimentos de hidrogenação de NBR foram realizados em triplicata a fim de otimizar os resultados de conversão com o intuito de tornar o sistema viável economicamente.

No primeiro sistema estudado, utilizou-se o complexo  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]_3$  com 2 g de NBR, onde os efeitos nas diferentes condições de temperatura, pressão, tempo e concentração de catalisador foram enfatizados e serão mostrados a seguir, assim como o estudo realizado com o aumento do teor de sólido (NBR) para o mesmo sistema catalítico.

No segundo sistema catalítico, utilizou-se o complexo  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ , inicialmente com 2 g de NBR realizando-se os mesmos estudos nos experimentos de hidrogenação do primeiro sistema. Nesta segunda etapa do trabalho os estudos foram realizados com base nos trabalhos de Souza e colaboradores <sup>36</sup>. Os resultados destes estudos serão abordados a seguir.

Em ambos os sistemas realizou-se os experimentos de hidrogenação no reator Parr Instruments de 1 L, com agitação mecânica de 700 rpm, utilizando-se o NBR 3350 com 32% de acrilonitrila, onde os solventes testados foram a acetona e metiletilcetona.

## 4.2.SISTEMA CATALÍTICO DE PALÁDIO

### 4.2.1. EFEITO DA TEMPERATURA

Na Tabela 6 temos os estudos otimizados em diferentes temperaturas para a hidrogenação de NBR em meio homogêneo, utilizando o catalisador Pd(OAc)<sub>2</sub>. Temos também, os valores para o número de rotação (NR) e para a frequência de rotação (FR), os quais serão mostrados nas demais tabelas deste capítulo 4. O NR é a razão entre o número de mols de produto obtido por mol de catalisador. E a FR é a razão entre o número de rotação (NR) por unidade de tempo.

Tabela 6: Experimentos de Hidrogenação do NBR em meio homogêneo em diferentes condições de temperatura em sistemas usando o complexo Pd(OAc)<sub>2</sub> e 2 g de NBR.

Reação	Temperatura (°C)	Conversão 1,4-trans(%)	Conversão Total(%)	FR (h <sup>-1</sup> )	NR
1	25	100,0	100,0	88,5	88,5
2	40	100,0	100,0	88,5	88,5
3	60	100,0	100,0	88,5	88,5
4	80	83,7	85,2	75,4	75,4
5	100	82,7	82,6	73,1	73,1

<sup>a</sup> Condições: 2 g de NBR, 27 atm, 60°C, 1 h, 100 mL de solvente, e 58 mg catalisador.

Podemos perceber que em temperaturas baixas já atingimos a conversão máxima das duplas olefínicas, em que o sistema catalítico com o complexo de Paládio mostrou-se altamente seletivo. Com o aumento da temperatura, esperávamos um aumento no grau de hidrogenação ou em nosso caso que ele mantenha o 100% de hidrogenação. No entanto, aumentando-se a temperatura para 80 e 100 °C, percebe-se um decréscimo no grau de hidrogenação, fato que não ocorre em demais sistemas homogêneos utilizando outros complexos.

No entanto, em sistemas com complexos de Paládio, estudos <sup>1,20</sup> mostram que em temperaturas em torno de 100 °C, o catalisador perde a seletividade, reduzindo não apenas as duplas olefínicas como também o grupamento nitrílico CN. Sendo que acima de 150 °C, o catalisador degrada-se, perdendo totalmente a atividade.

O grau de hidrogenação obtido no parâmetro reacional estudado encontra-se no gráfico logo abaixo na Figura 12.

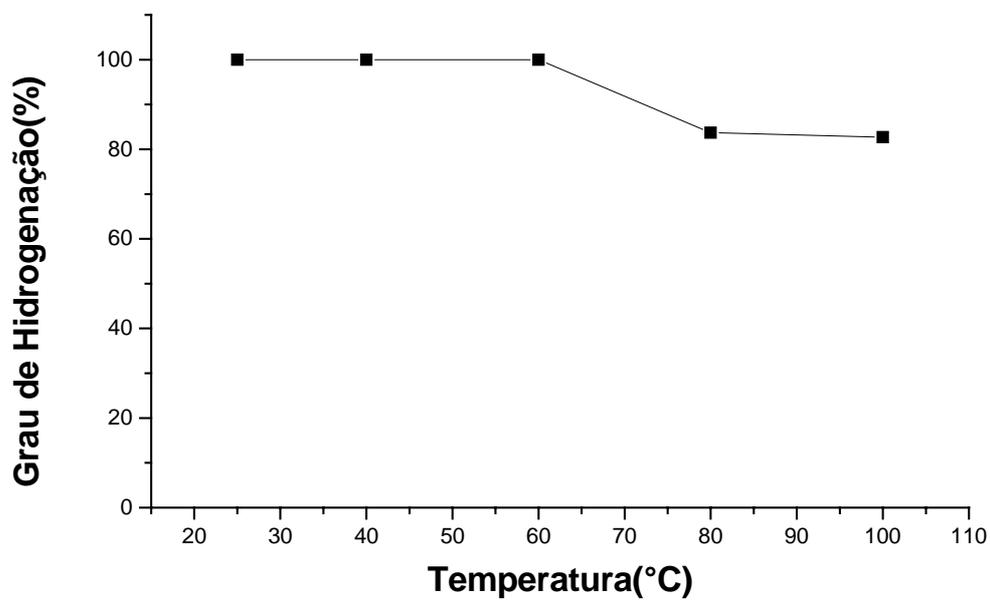


Figura 12: Evolução da conversão das insaturações 1,4-trans do NBR (32% acrilonitrila) com 58 mg de catalisador em 100 mL de solvente em função da temperatura.

#### 4.2.2. EFEITO DA PRESSÃO

Nos experimentos realizados em diferentes condições de pressão para a hidrogenação de NBR em meio homogêneo, utilizando o catalisador Pd(OAc)<sub>2</sub>, têm-se um comportamento semelhante aos estudos em diferentes condições de temperatura, demonstrado na Tabela 7:

Tabela 7: Experimentos de Hidrogenação do NBR em meio homogêneo em diferentes condições de pressão em sistemas usando o complexo Pd(OAc)<sub>2</sub> e 2 g de NBR.

Reação	Pressão (atm)	Conversão 1,4-trans(%)	Conversão Total(%)	FR (h <sup>-1</sup> )	NR
1	10	95,0	95,6	84,6	84,6
2	20	96,0	96,5	85,4	85,4
3	27	100,0	100,0	88,5	88,5
4	34	97,5	97,8	86,5	86,5
5	40	92,0	93,0	82,3	82,3

<sup>a</sup> Condições: 2 g de NBR, 27 atm, 60°C, 1 h, 100 mL de solvente e 58 mg catalisador.

Com o aumento da pressão em sistemas catalíticos, têm-se na literatura estudos que mostram um aumento no grau de hidrogenação. No entanto, em sistemas que utilizam complexos de paládio em pressões mais altas <sup>1,20</sup>, apresentam de fato um decréscimo no grau de hidrogenação. Fato que também ocorre em nosso sistema, ou seja, o grau de hidrogenação das duplas olefínicas aumenta com o aumento da pressão até a conversão máxima, diminuindo em pressões superiores (acima de 27 atm).

Na Figura 13 temos o grau de hidrogenação obtido no parâmetro reacional estudado.

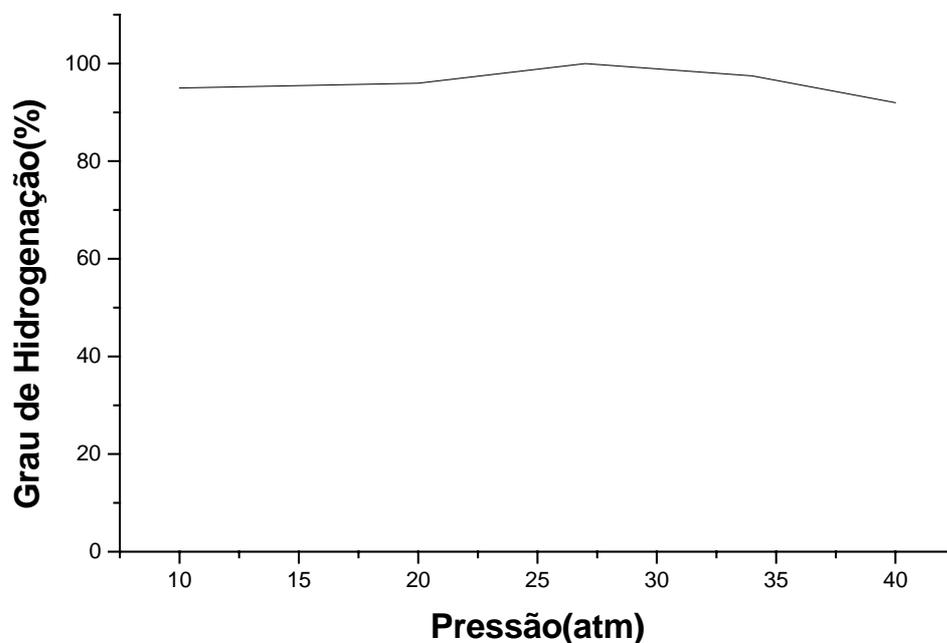


Figura 13: Evolução da conversão das insaturações 1,4-trans do NBR (32% acrilonitrila) com 58 mg de catalisador em 100 mL de solvente em função da pressão.

Assim, sistemas com complexos de Paládio, mostraram-se altamente seletivos em temperaturas e pressões baixas, atingindo a máxima conversão das duplas olefínicas. Porém, estes sistemas começam a reduzir o grupamento nitrílico CN em temperaturas e pressões mais altas, perdendo gradualmente a seletividade. Com isto, temos a diminuição no grau de hidrogenação e a formação de gel.

### 4.2.3. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR

Um dos parâmetros reacionais mais importantes neste estudo refere-se aos efeitos da concentração de catalisador, uma vez que para encontrarmos um sistema viável industrialmente devemos atingir uma frequência de rotação (FR) alta, ou seja, a razão entre o número de rotação (NR) por unidade de tempo. O NR é a razão entre o número de mols de produto obtido por mol de catalisador. Portanto, não podemos ter uma quantidade alta de catalisador.

Na Tabela 8 temos os resultados otimizados em diferentes concentrações de catalisador para a hidrogenação de NBR em meio homogêneo, utilizando o catalisador Pd(OAc)<sub>2</sub>.

Tabela 8: Experimentos de Hidrogenação do NBR em meio homogêneo em diferentes concentrações de catalisador em sistemas usando o complexo Pd(OAc)<sub>2</sub> e 2 g de NBR.

Reação	Conversão 1,4-trans(%)	Conversão Total(%)	FR (h <sup>-1</sup> )	NR	m <sub>cat.</sub> (g)
1	64,5	69,1	30,0	30,0	0,012
2	88,4	90,0	159,2	159,2	0,030
3	100,0	100,0	88,5	88,5	0,058
4	97,0	97,4	55,9	55,9	0,090
5	60	13,0	5,7	5,7	0,120

<sup>a</sup> Condições: 2 g de NBR, 27 atm, 60°C, 1 h, 100 mL de solvente e 58 mg catalisador.

Os estudos mostrados na Tabela 8 podem ser melhor visualizados na Figura 14.

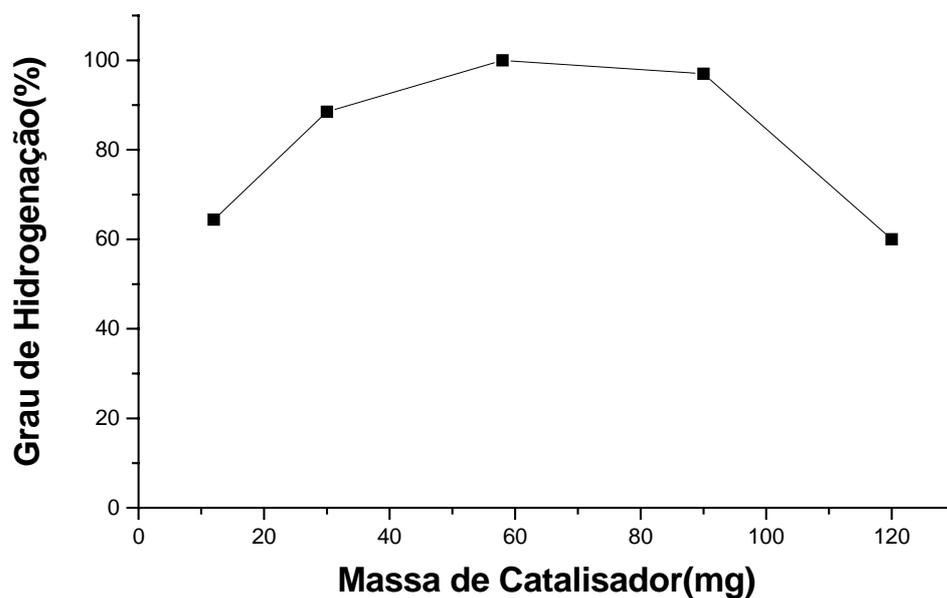


Figura 14: Evolução da conversão das insaturações 1,4-trans do NBR (32% acrilonitrila) em 100 mL de solvente em função da quantidade de catalisador.

A medida em que aumenta-se a quantidade de catalisador, temos um aumento no grau de hidrogenação. No entanto, quando há um excesso de catalisador no meio reacional, temos a formação de multiespécies catalíticas através do fenômeno de agregação, diminuindo a atividade do catalisador e, conseqüentemente, diminuindo o grau de hidrogenação do sistema.

#### 4.2.4. EFEITO DO TEMPO

Na Tabela 9 temos os estudos otimizados em diferentes tempos para a hidrogenação de NBR em meio homogêneo, utilizando o catalisador Pd(OAc)<sub>2</sub>.

Tabela 9: Experimentos de Hidrogenação do NBR em meio homogêneo em diferentes tempos em sistemas usando o complexo Pd(OAc)<sub>2</sub> e 2 g de NBR.

Reação	Conversão 1,4-trans(%)	Conversão Total(%)	Tempo (h)	FR (h <sup>-1</sup> )	NR
1	82,7	85,0	0,5	150,3	75,2
2	100,0	100,0	1	88,5	88,5
3	96,5	97,0	1,5	57,2	85,8
4	95,7	96,3	2	42,3	84,6

<sup>a</sup> Condições: 2 g de NBR, 27 atm, 60°C, 1 h, 100 mL de solvente e 58 mg catalisador

Podemos notar que no sistema utilizando o complexo de paládio atingimos a máxima conversão em 1h de reação, sendo que em tempos mais longos a conversão mantém-se quase constante. Este estudo pode ser melhor visualizado na Figura 15.

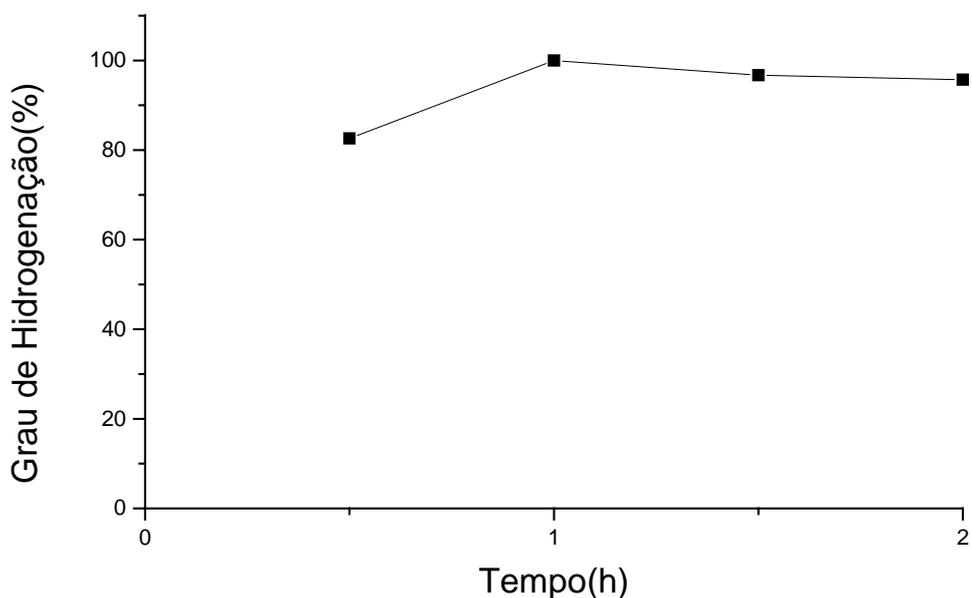


Figura 15: Evolução da conversão das insaturações 1,4-trans do NBR (32% acrilonitrila) em 100 mL de solvente em função do tempo.

A partir dos dados dos gráficos das Figuras 12-15, pode-se perceber que o sistema ideal para o complexo de paládio encontra-se com 100% de hidrogenação nas condições reacionais de 2 g de NBR, 60 °C, 27 atm, 1 h e 58 mg de catalisador. Este sistema mostrou-se altamente seletivo nas hidrogenações das duplas sem atacar o grupamento da nitrila. Em termos de solvente, o MEK é mais eficiente nas hidrogenações do que em sistemas onde foi utilizada a acetona. Um dos problemas encontrado quando se utiliza este metal é a impregnação deste no polímero como Pd metálico ao final da reação. Para solucionar este problema, tentamos aumentar o teor de sólido, mantendo-se os demais parâmetros reacionais, a fim de diminuir a concentração do catalisador e assim, a impregnação deste no polímero. Diminuindo a concentração do catalisador, o polímero deixou de apresentar aquela coloração escura o qual ocorria pela redução do metal, passando a ficar na coloração esperada. Porém, o aumento na concentração de NBR faz com que o grau de hidrogenação diminua como podemos ver na Figura 16.

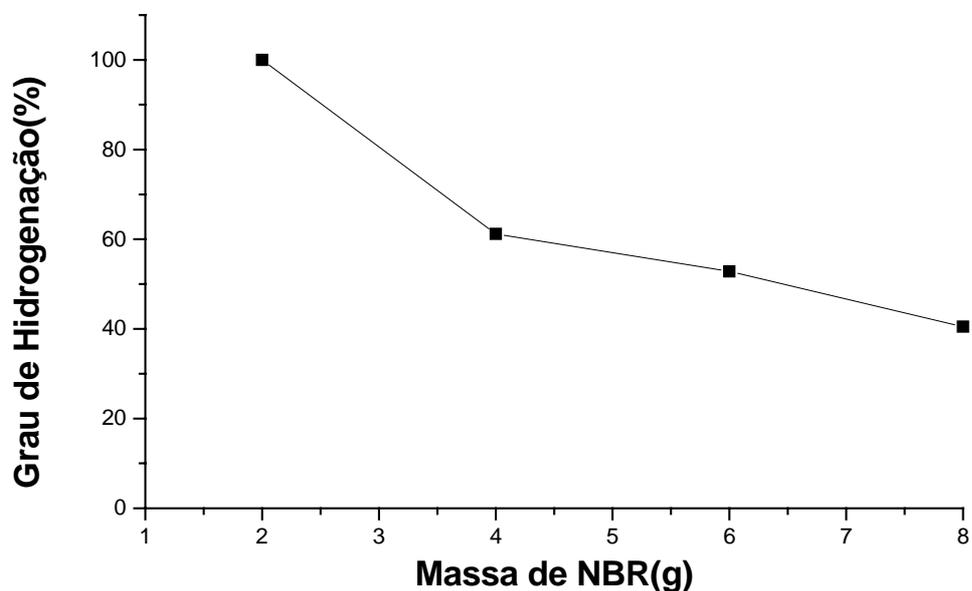


Figura 16: Evolução da conversão das insaturações 1,4-trans do NBR (32% acrilonitrila) com 58 mg de catalisador em 100 mL de solvente em função do teor de sólido NBR.

Assim, podemos concluir que o complexo de Pd estudado é um catalisador altamente seletivo para as hidrogenações em sistemas homogêneos com um teor de sólido de 2%. No entanto, o objetivo deste trabalho é encontrar um sistema que além de hidrogenar, mostre-se também viável em escala industrial, onde constatamos que aumentando o teor de sólido para 10% sem aumentarmos a concentração do catalisador não houve uma eficiente conversão.

Além disso, o sistema catalítico com o complexo de Pd, estava apresentando a redução do Pd (II) à Pd (0), ocorrendo a impregnação do paládio metálico no polímero ao final das reações, e conseqüentemente, dificultando a remoção do mesmo.

Como a razão mols de produto obtido por mols de catalisador já estava alta, não poderíamos aumentar a quantidade de catalisador para atingirmos a mesma eficiência de conversão das duplas olefínicas nos sistemas com 10% NBR como tínhamos nos sistemas com 2% de teor de sólido.

A partir deste problema, iniciaram os estudos com o catalisador de  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ , uma vez que este metal também seria economicamente favorável para a indústria.

### **4.3.SISTEMA CATALÍTICO DE RUTÊNIO**

Primeiramente, escolhemos o sistema com baixo teor de sólido (2% de NBR) e 30 mg de catalisador para realizar os experimentos de hidrogenação. Em nossos experimentos e também em estudos de Souza e colaboradores <sup>36</sup> percebemos a necessidade de condições menos brandas em sistemas de hidrogenação em meio homogêneo utilizando complexos de rutênio quando comparados com os sistemas de paládio. Com isso, as condições de temperatura e pressão aumentaram. Paralelamente a este estudo, aumentamos o teor de sólido gradativamente até 10% de NBR. A Tabela 10 mostra os resultados de conversão.

Tabela 10: Experimentos de Hidrogenações do NBR em meio homogêneo em equivalentes condições de temperatura, tempo, pressão e concentração de catalisador. Variando-se o teor do sólido NBR em relação ao tempo em sistemas usando o complexo  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ .

Reação	Conversão 1,4-trans(%)	Conversão Total(%)	FR ( $\text{h}^{-1}$ )	$m_{\text{Nbr.}}$ (g)
1	100,0	100,0	69,3	2
2	66,0	70,4	97,6	4
3	51,2	56,8	135,5	6
4	47,3	11,2	42,2	10

<sup>a</sup> Condições: 2 g de NBR, 40 atm, 140°C, 4 h, 78 mL de solvente e 30 mg catalisador.

Novamente, chegamos a 100% de hidrogenação, no sistema com 2% de NBR, agora utilizando o complexo de Ru no meio reacional. Assim, atingindo a máxima conversão em sistemas com 2% de teor de sólido, o próximo passo era realizar estudos com o aumento gradual na concentração de NBR em solução.

Porém, com o aumento da concentração de NBR, mantendo-se as mesmas condições reacionais do sistema com 2% de NBR em solução, a taxa de conversão foi decrescendo, como podemos ver logo abaixo na Figura 17.

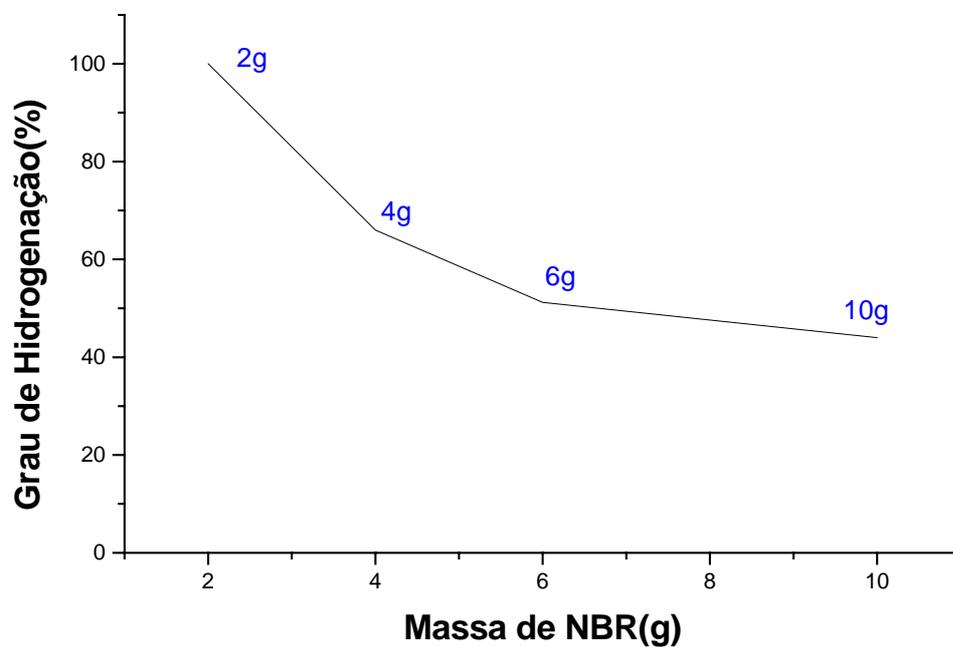


Figura 17: Evolução da conversão das insaturações 1,4-trans do NBR (32% acrilonitrila) com 30 mg de catalisador ( $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ) em 78 mL de solvente em função da concentração de NBR.

Como não tínhamos o problema de impregnação deste metal no polímero, aumentamos a quantidade de catalisador para 60 mg. Paralelamente a este estudo, realizamos uma trajetória ao longo do tempo, como mostra a Tabela 11.

Tabela 11: Experimentos de Hidrogenações do NBR em meio homogêneo em equivalentes condições de temperatura, pressão, concentração de catalisador e teor do sólido NBR em relação ao tempo em sistemas usando o complexo  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ .

Reação	Conversão 1,4-trans(%)	Conversão Total(%)	Tempo (h)	FR ( $\text{h}^{-1}$ )	NR
1	5,5	10,2	2	40,0	80,00
2	26,5	29,6	4	57,8	231,25
3	36,0	56,9	6	56,9	341,25
4	100,0	100,0	8	97,1	781,25

<sup>a</sup> Condições: 10 g de NBR, 40 atm, 140°C, 78 mL de solvente e 60 mg catalisador.

A Figura 18 mostra a evolução das hidrogenações no estudo ao longo do tempo para obter-se a máxima conversão no sistema com 10% de teor de sólido.

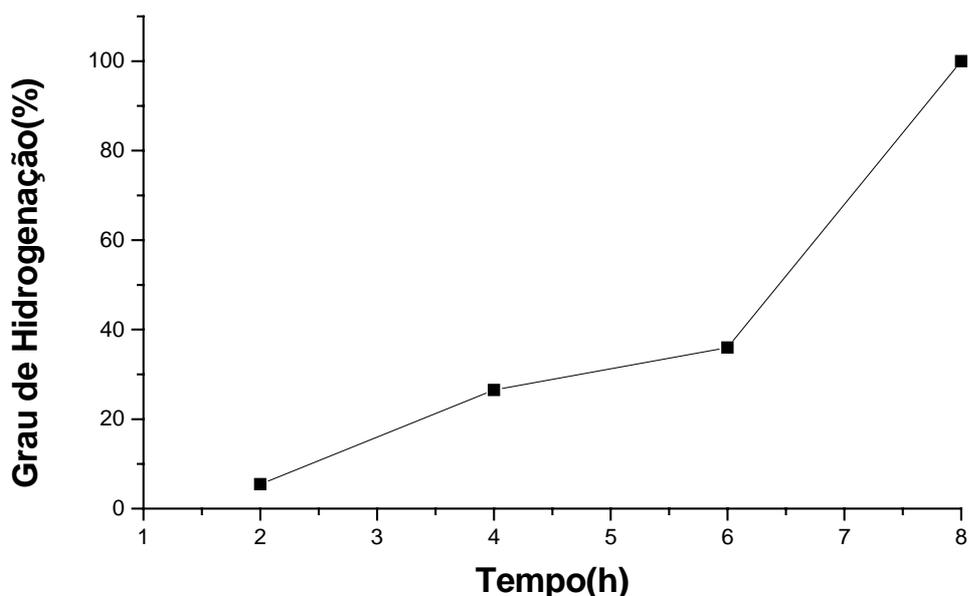


Figura 18: Evolução da conversão das insaturações 1,4-trans do NBR (32% acrilonitrila) com 60 mg de catalisador, 10 g de NBR em 78mL de solvente em função do tempo com o complexo  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ .

Podemos notar, que o sistema com uma concentração de 10% de NBR em solução, 60 mg de catalisador e 8 h de reação teve máxima conversão, além de ser viável em escala industrial. Além disso, o número de rotação (NR), já definido anteriormente, aumentou.

No próximo Capítulo 4.4., temos um maior detalhamento dos prováveis mecanismos tanto para o complexo de Pd como para o complexo de Ru durante os experimentos de hidrogenação em meio homogêneo.

A caracterização dos elastômeros obtidos tanto com o sistema de Pd como a partir deste novo sistema com o Ru, estão citados no Capítulo 4.5.

#### 4.4. MECANISMOS

##### 4.4.1. MECANISMO PROVÁVEL PARA O SISTEMA DE PALÁDIO

Na Figura 19 é apresentado um ciclo catalítico plausível envolvendo complexos como o acetato de paládio(II).

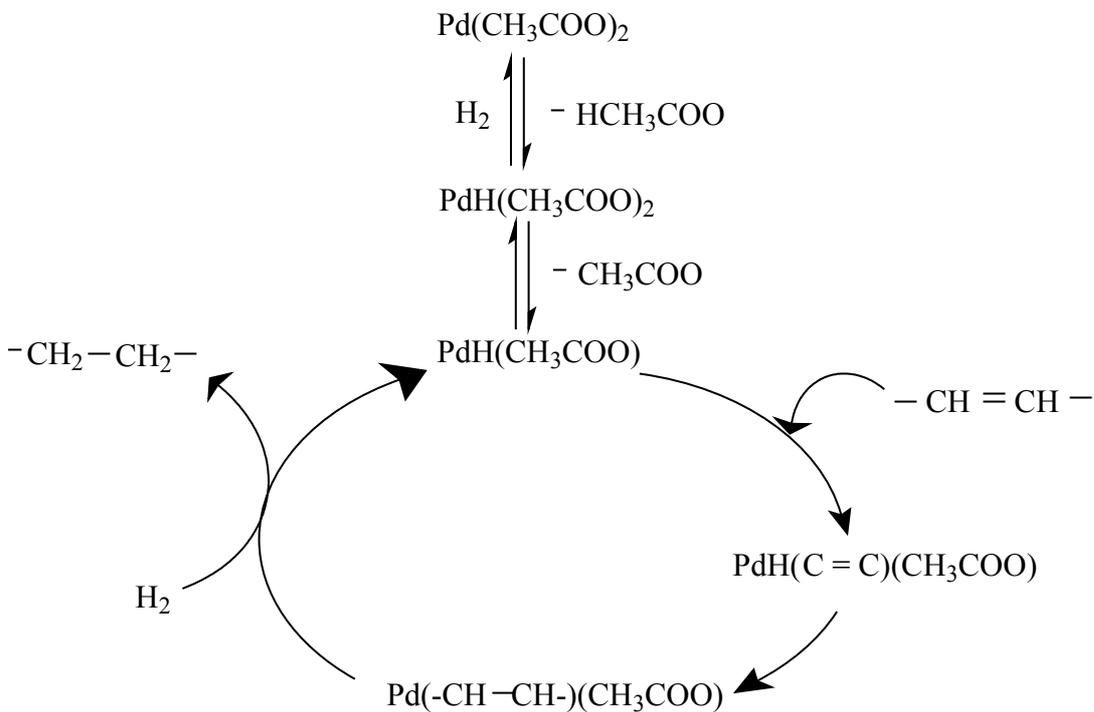


Figura 19: Ciclo Catalítico do complexo Pd(OAc)<sub>2</sub> nos experimentos de hidrogenação em meio homogêneo<sup>2</sup>.

Neste ciclo catalítico, temos uma reação conhecida como via hidreto, pois há primeiramente a inserção do hidrogênio molecular seguida da coordenação da olefina. Temos a saída de um dos ligantes e a inserção do hidrogênio por adição oxidativa. Uma vez formada a ligação M-H, ocorre a coordenação da olefina por deslocamento-1,2. Esta é a etapa lenta do mecanismo, pois o estado de transição exige a formação do intermediário cíclico de quatro centros ou ligação agóstica, ou seja, temos a dupla ligação e a ligação M-H em posição cis-adjacente para que ocorra a ruptura das ligações  $\pi$  C=C e M-H e a formação das ligações  $\sigma$  C-M e C-H, dando um produto de geometria syn.

Em seguida, temos a inserção do hidrogênio molecular à olefina, dando o produto saturado através de uma eliminação reductiva. Na Figura 20 temos ilustrada a etapa lenta durante o deslocamento-1,2.

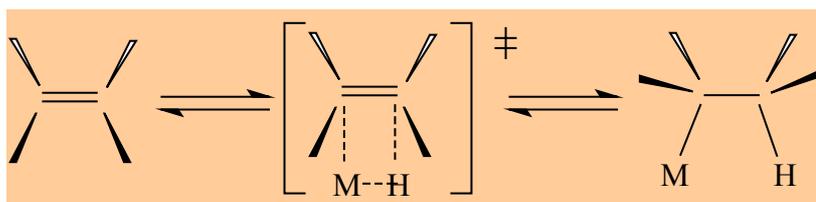


Figura 20: Formação do intermediário cíclico de quatro centros durante o deslocamento-1,2 na etapa lenta do ciclo catalítico do complexo  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  nos experimentos de hidrogenação em meio homogêneo.

#### 4.4.2. MECANISMO PROVÁVEL PARA O SISTEMA DE RUTÊNIO

Na Figura 21 temos o provável ciclo catalítico para o complexo Diclorotris(trifenilfosfina)Rutênio(II).

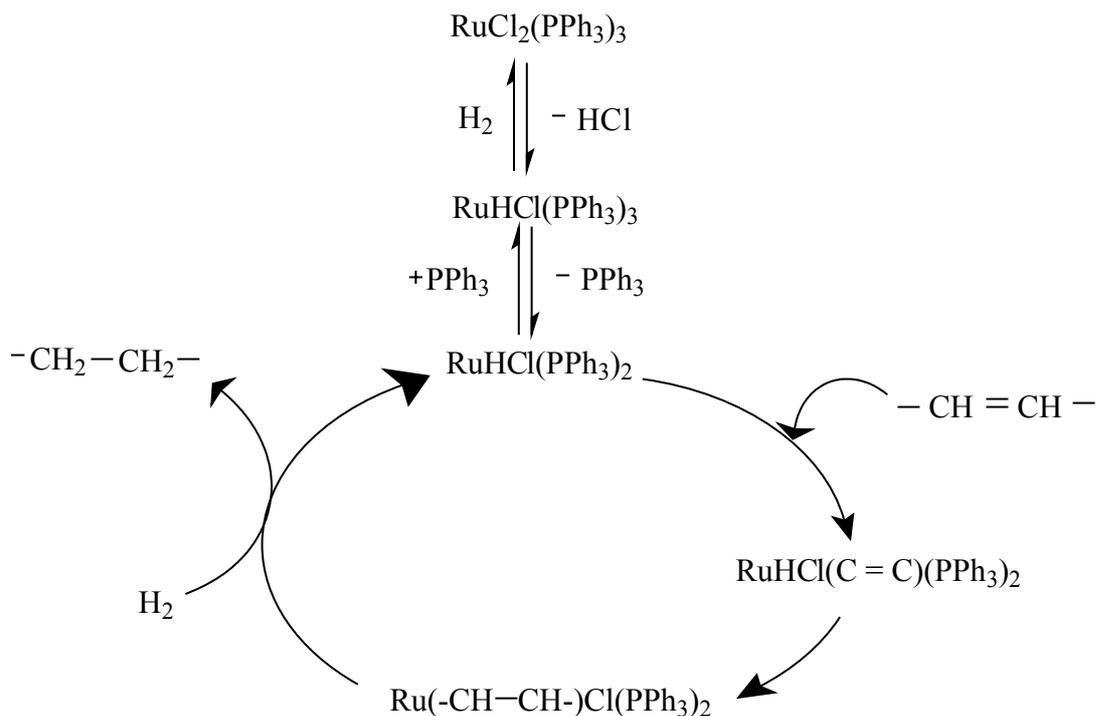


Figura 21: Ciclo Catalítico do complexo  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  nos experimentos de hidrogenação em meio homogêneo<sup>2</sup>.

Neste ciclo catalítico, temos as mesmas etapas anteriormente detalhadas para o ciclo catalítico com o complexo de Pd. Temos um mecanismo via hidreto, com a inserção do hidrogênio molecular através de uma adição oxidativa. Então, forma-se a ligação M-H, ocorrendo em seguida a coordenação da olefina por deslocamento-1,2. Esta é a etapa lenta do mecanismo, como já havíamos dito. Temos a dupla ligação e a ligação M-H em posição cis-adjacente para que ocorra a ruptura das ligações  $\pi$  C=C e M-H e a formação das ligações  $\sigma$  C-M e C-H, dando um produto de geometria syn. Em seguida, temos a inserção do hidrogênio molecular à olefina,

dando o produto saturado através de uma eliminação redutiva. A formação do intermediário cíclico pode ser observado na Figura 20, citada anteriormente.

## 4.5. TÉCNICAS ANALÍTICAS

### 4.5.1. GRAU DE HIDROGENAÇÃO PELO RMN<sup>1</sup>H

Após cada reação, a taxa de conversão foi calculada através da técnica de RMN<sup>1</sup>H. O polímero não hidrogenado apresentando 8% em massa de unidades 1,2, 60% de unidades 1,4 e 32% de unidades nitrílicas é mostrado na Figura 22.

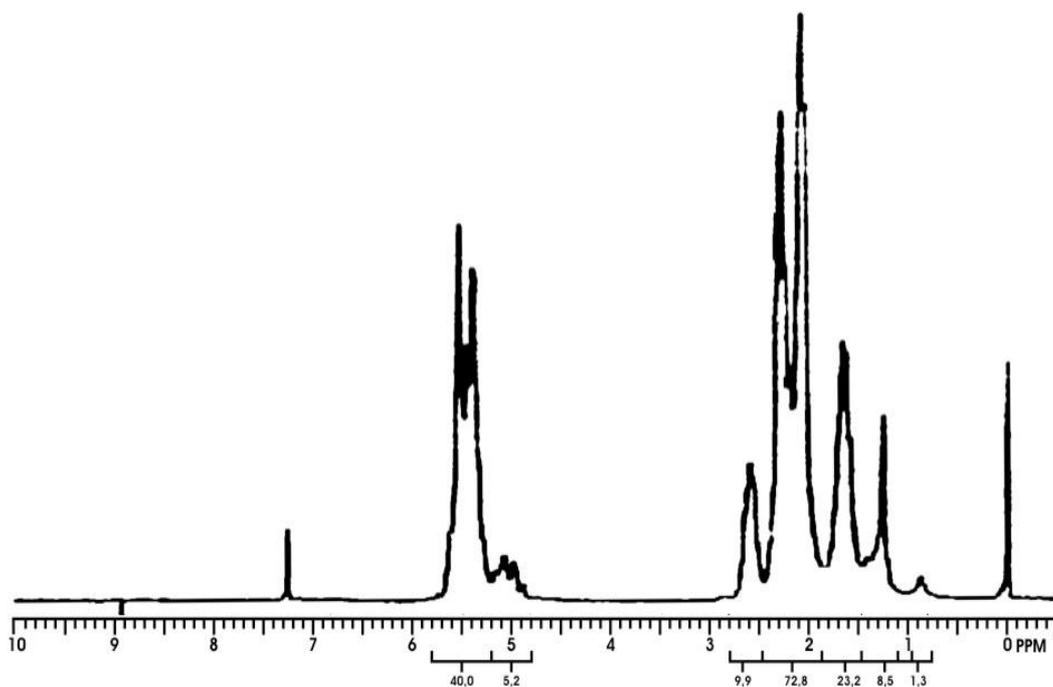


Figura 22: Espectro de RMN<sup>1</sup>H do NBR com 32% de acrilonitrila.

Nas figuras 23-26 temos os elastômeros hidrogenados, onde percebe-se que há de fato um decréscimo do tamanho dos picos referentes aos prótons olefínicos na região entre 5,0 e 6,0 ppm e o aumento do tamanho dos picos referentes aos prótons alifáticos na região entre 0,7 e 2,4 ppm.

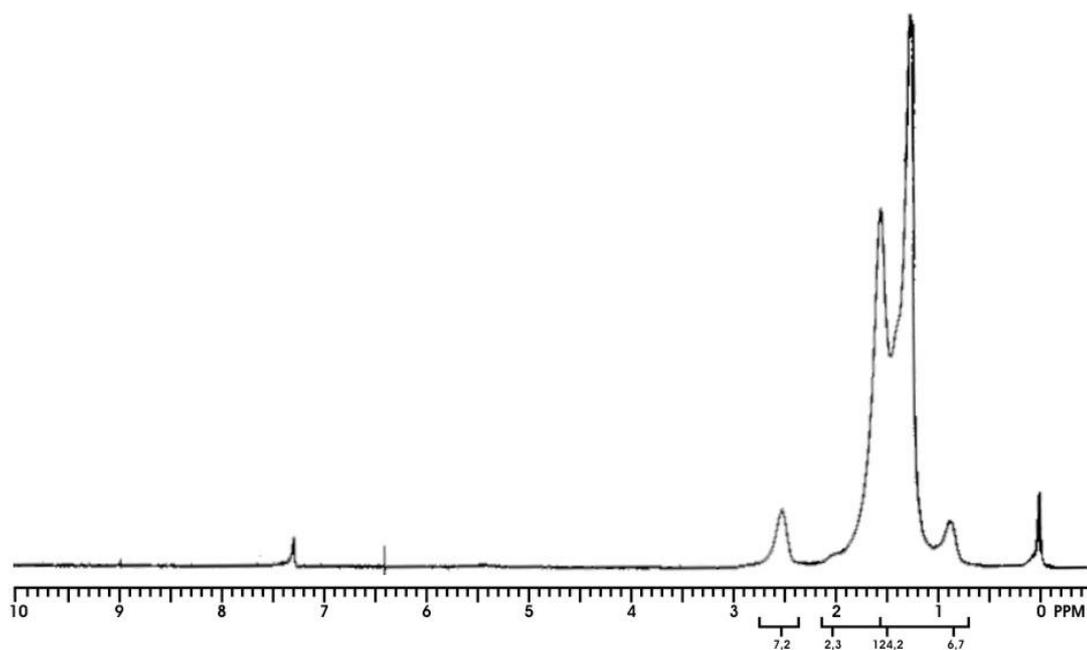


Figura 23: Espectro de RMN<sup>1</sup>H do HNBR-18, referente à reação com 2 g de NBR e 0,058 g do complexo Pd(AcO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.

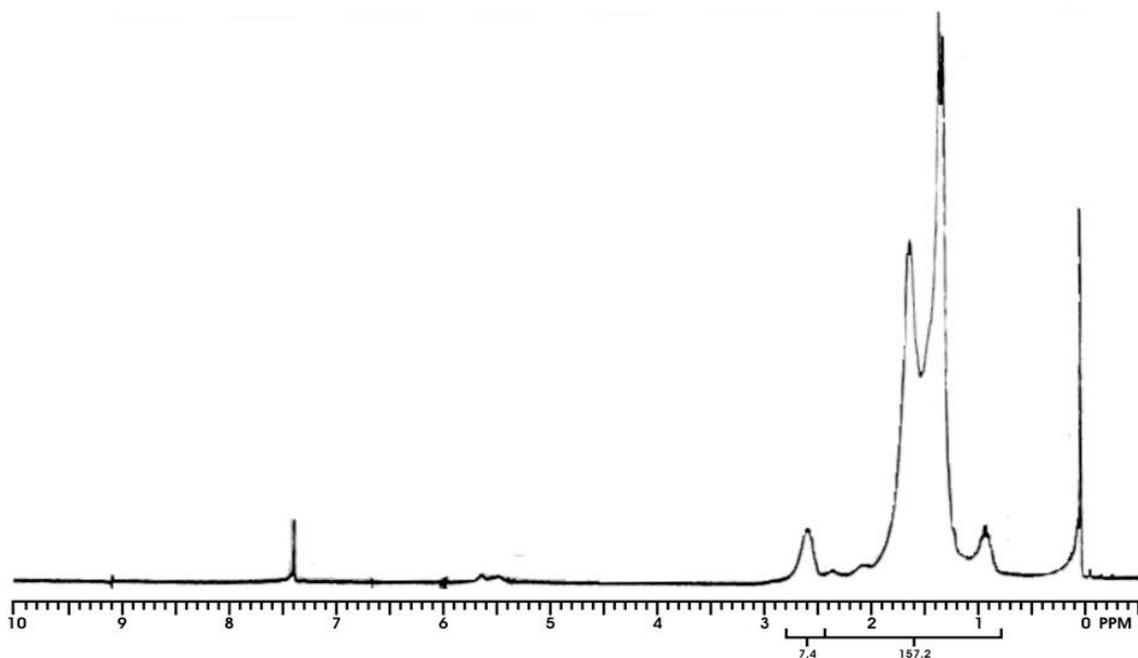


Figura 24: Espectro de RMN<sup>1</sup>H do HNBR-56, referente à reação com 2 g de NBR e 0,030 g do complexo RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

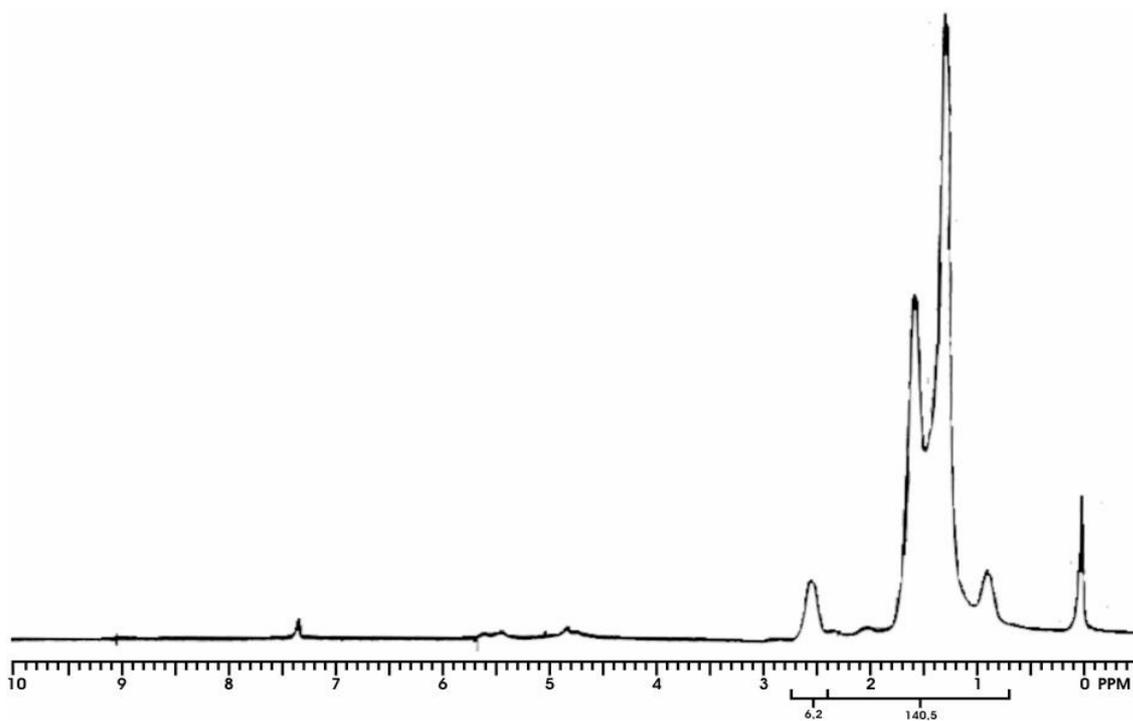


Figura 25: Espectro de RMN<sup>1</sup>H do HNBR-60, referente à reação com 10 g de NBR e 0,060 g do complexo RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

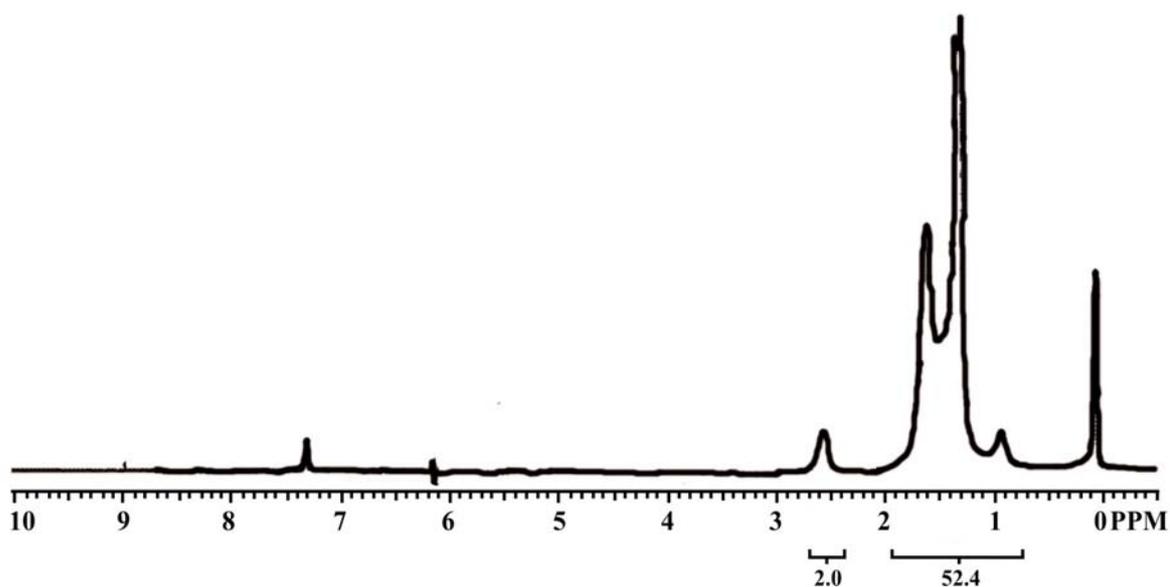


Figura 26: Espectro de RMN<sup>1</sup>H do HNBR-68, referente à reação com 10 g de NBR e 0,060 g do complexo RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, utilizando catalisador e solvente (MEK) comercial.

O grau de insaturação foi então calculado pela razão entre as integrais das áreas referentes aos prótons olefinicos na região de 5,0 a 6,0 ppm e aos prótons saturados que aparecem na região de 0,7 a 2,4 ppm, conforme as equações já citadas no capítulo 3.

#### 4.5.2. GRAU DE HIDROGENAÇÃO PELO IV

Além do RMN<sup>1</sup>H, utilizou-se outra técnica na caracterização e nos cálculos de conversão, conhecida como espectroscopia na região do infravermelho. A técnica se baseia no fato de que a nitrila presente no polímero não é significativamente reduzida durante a hidrogenação e a absorbância referente ao estiramento CN (na região entre 2260 e 2200 cm<sup>-1</sup>)<sup>35</sup> pode ser utilizada como um padrão interno de medida<sup>1,2</sup>.

Na Figura 27 temos o espectro na região do infravermelho para o NBR com 32% de acrilonitrila.

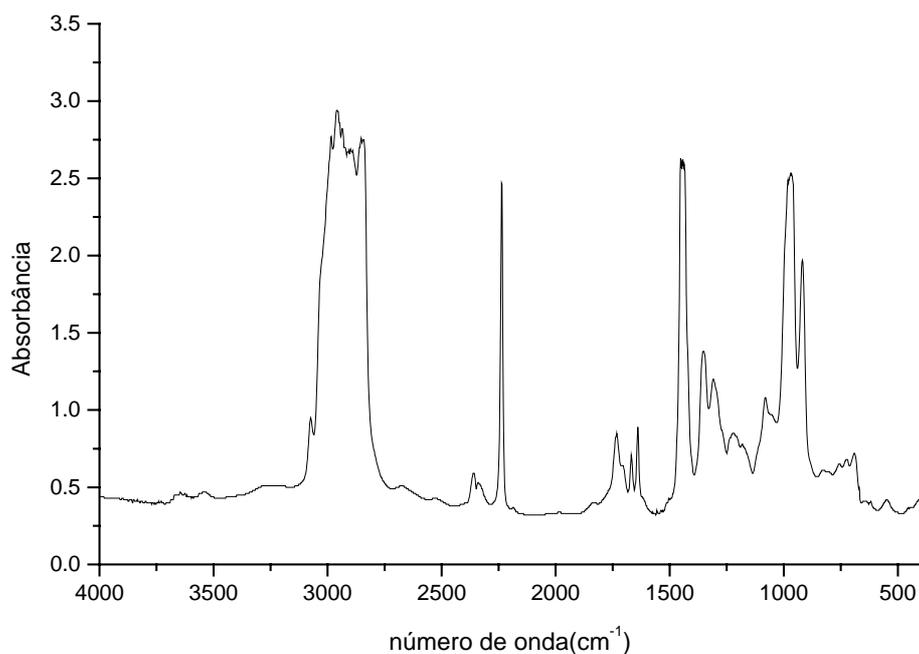


Figura 27: Espectro de Infravermelho do NBR com 32% de acrilonitrila.

Nas Figuras 28-31 temos os produtos hidrogenados, onde nota-se a redução dos grupamentos olefínicos na região das unidades 1,4-trans em  $969\text{ cm}^{-1}$  e das unidades 1,2 vinílicas em  $916\text{ cm}^{-1}$  em comparação com a absorção dos grupamentos nitrílicos  $\nu_{\text{CN}}$  em  $2235\text{ cm}^{-1}$ , o qual não se reduz.

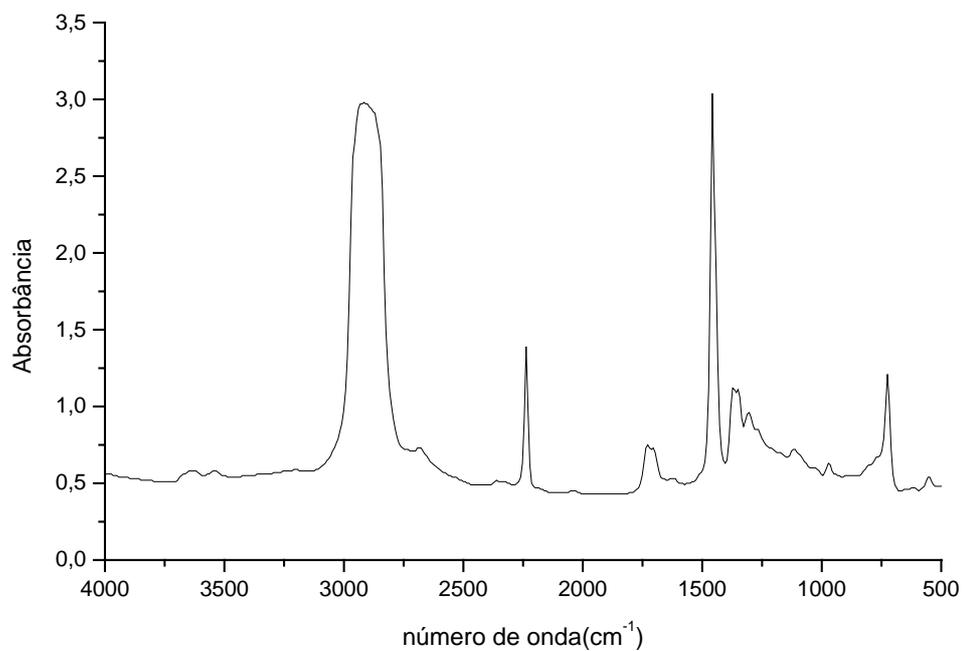


Figura 28: Espectro de Infravermelho do HNBR-18, referente à reação com 2 g de NBR e 0,058 g do complexo Pd(AcO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.

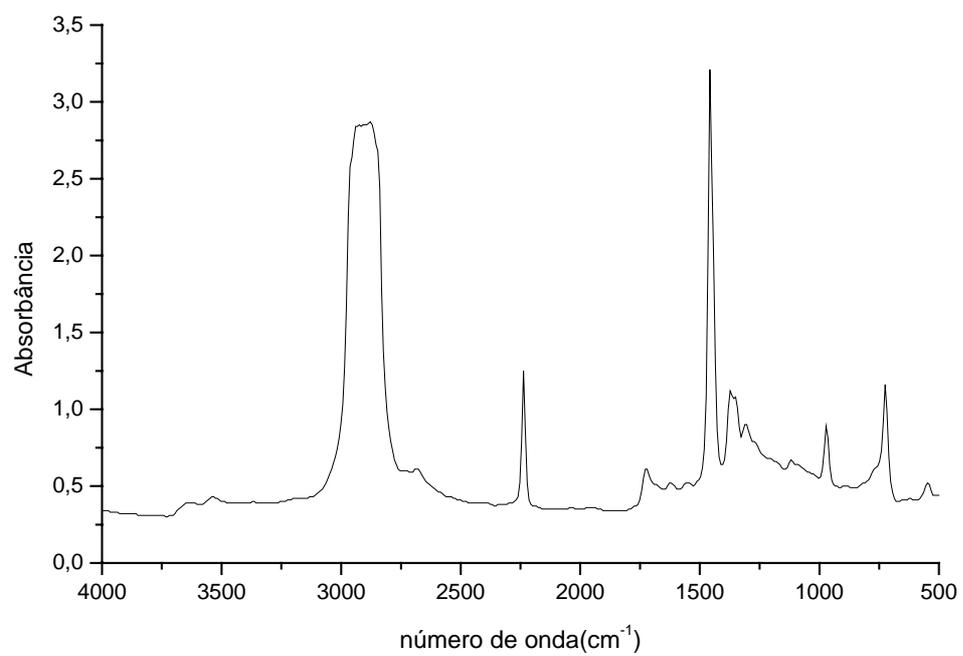


Figura 29: Espectro de Infravermelho do HNBR-56, referente à reação com 2 g de NBR e 0,030 g do complexo  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ .

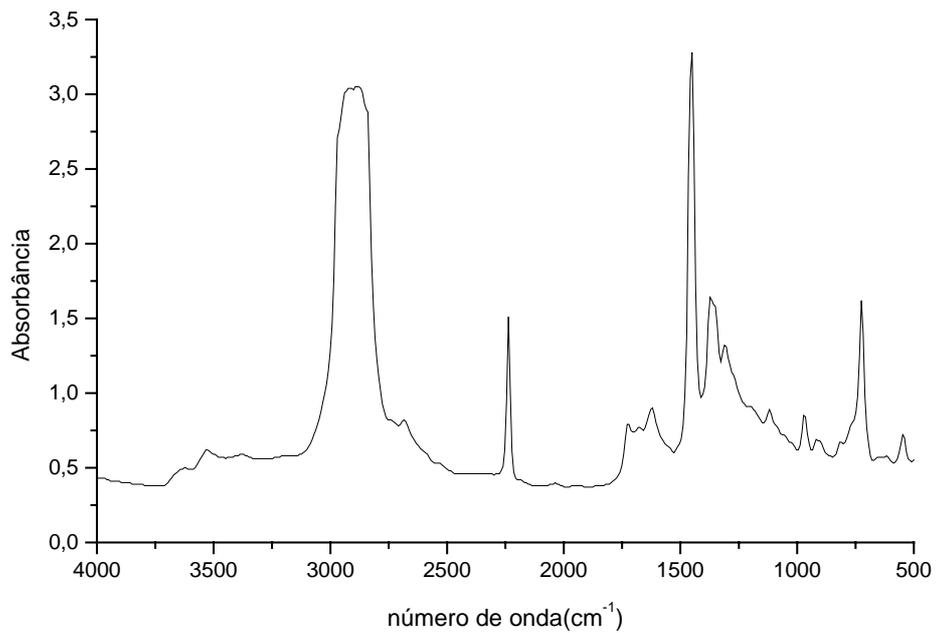


Figura 30: Espectro de Infravermelho do HNBR-60, referente à reação com 10 g de NBR e 0,060 g do complexo  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ .

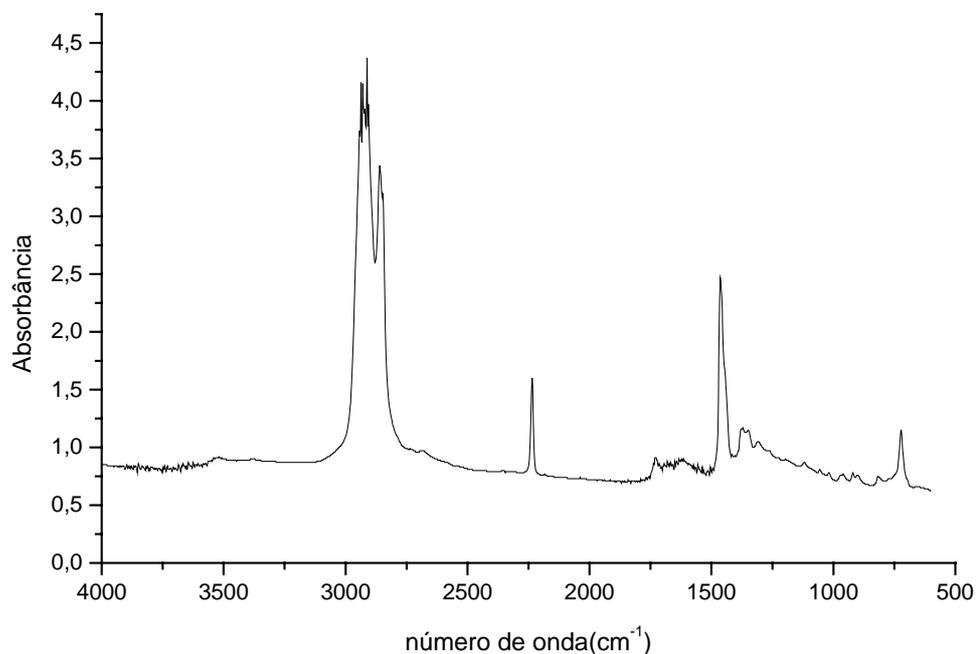


Figura 31: Espectro de Infravermelho do HNBR-68, referente à reação com 10 g de NBR e 0,060 g do complexo  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ , utilizando catalisador e solvente (MEK) comercial.

Com os dados apresentados, pode-se concluir que as hidrogenações foram bem representativas quando realizadas conforme as condições já citadas como sistema ideal em ambos os casos com complexos de Pd e Ru. As Figuras citadas anteriormente através das análises de  $\text{RMN}^1\text{H}$  e IV mostram que a reação de hidrogenação funciona de forma efetiva nas duplas olefínicas, sem atingir o grupamento CN para os dois sistemas catalíticos.

### 4.5.3. CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL (GPC) E CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL (DSC)

Além das técnicas de RMN<sup>1</sup>H e IV, foram utilizadas técnicas adicionais como o GPC e o DSC, com o objetivo de confirmar as propriedades dos elastômeros após as reações de hidrogenação.

Através da cromatografia de permeação em gel, confirmou-se que a razão  $M_w / M_z$  e a polidispersão, valores já citados anteriormente, dos produtos hidrogenados ficaram dentro da faixa esperada para os elastômeros em relação ao NBR não hidrogenado, confirmando suas propriedades. Nas Figuras 32-34 temos os cromatogramas dos produtos hidrogenados.

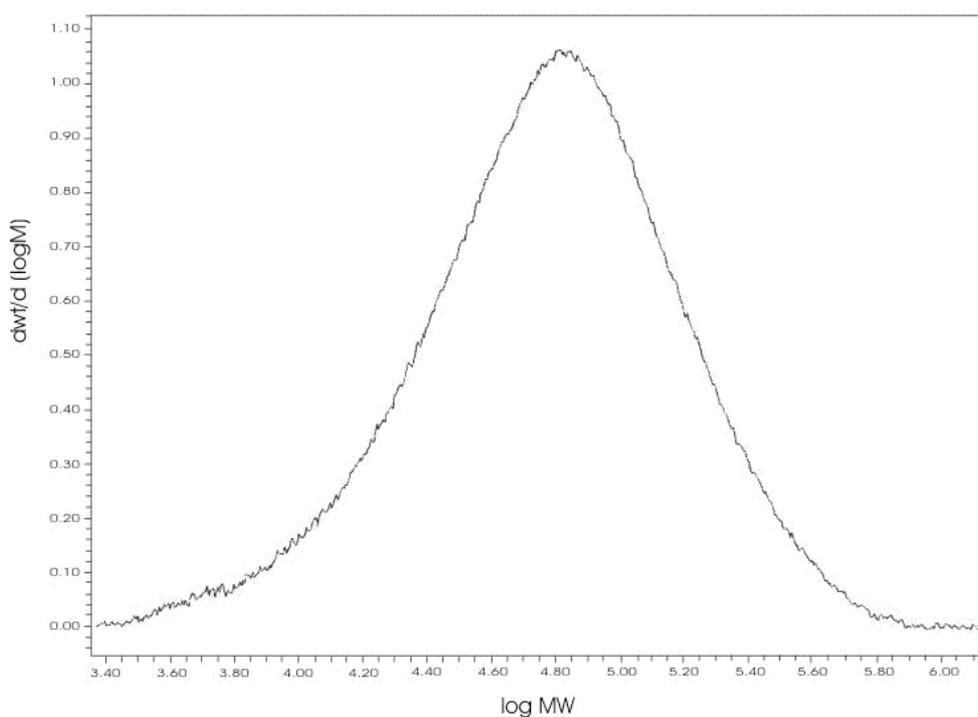


Figura 32: Análise pelo GPC do HNBR-18, referente à reação com 2 g de NBR e 0,058 g do complexo  $\text{Pd}(\text{AcO}_2)_3$ .

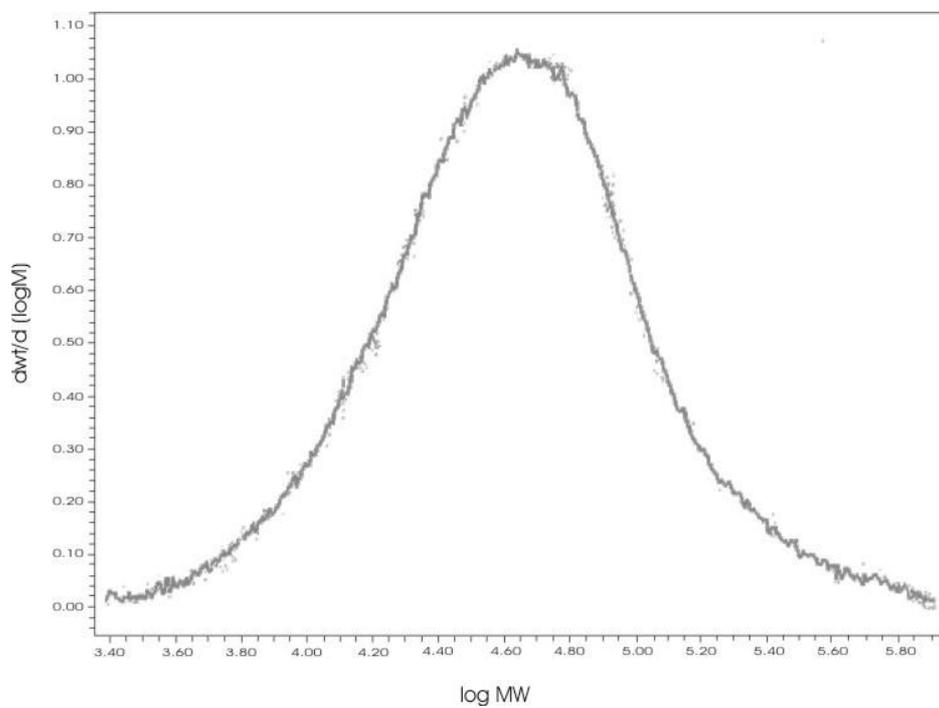


Figura 33: Análise pelo GPC do HNBR-56, referente à reação com 2 g de NBR e 0,030 g do complexo  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ .

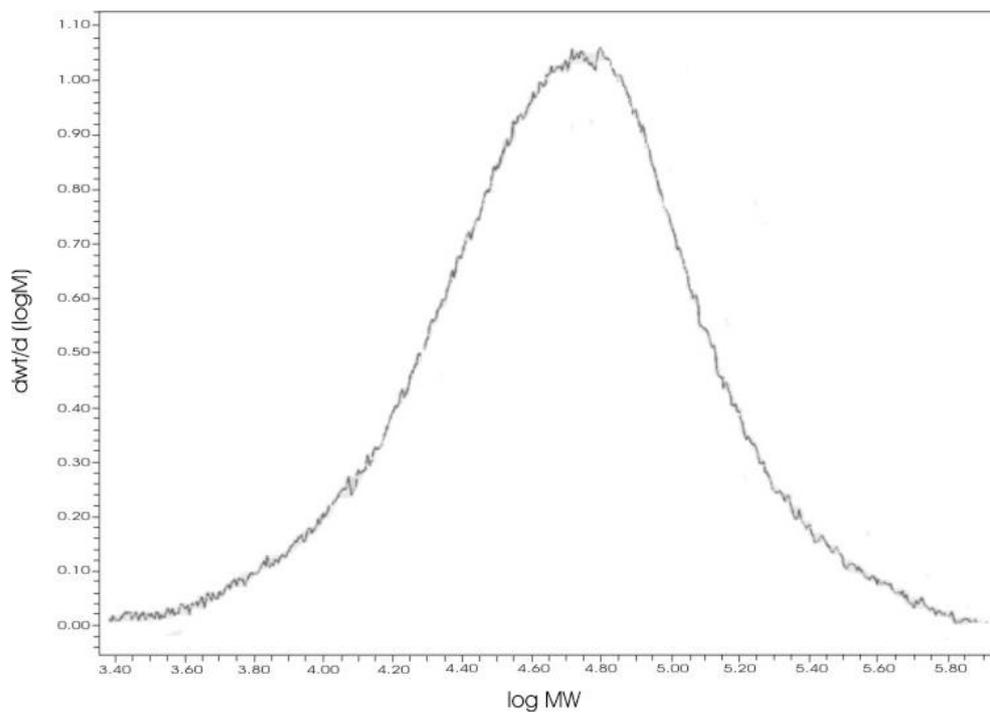


Figura 34: Análise pelo GPC do HNBR-60, referente à reação com 10 g de NBR e 0,060 g do complexo  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ .

A técnica de calorimetria de varredura diferencial foi utilizada com o objetivo de confirmar a ausência de cristalinidade no elastômero não hidrogenado e após a hidrogenação. Pelas Figuras 35-36 pode-se constatar as propriedades amorfas para os elastômeros, já que tanto o produto como o polímero não hidrogenado não apresentaram o pico referente a  $T_m$  ou temperatura de fusão.

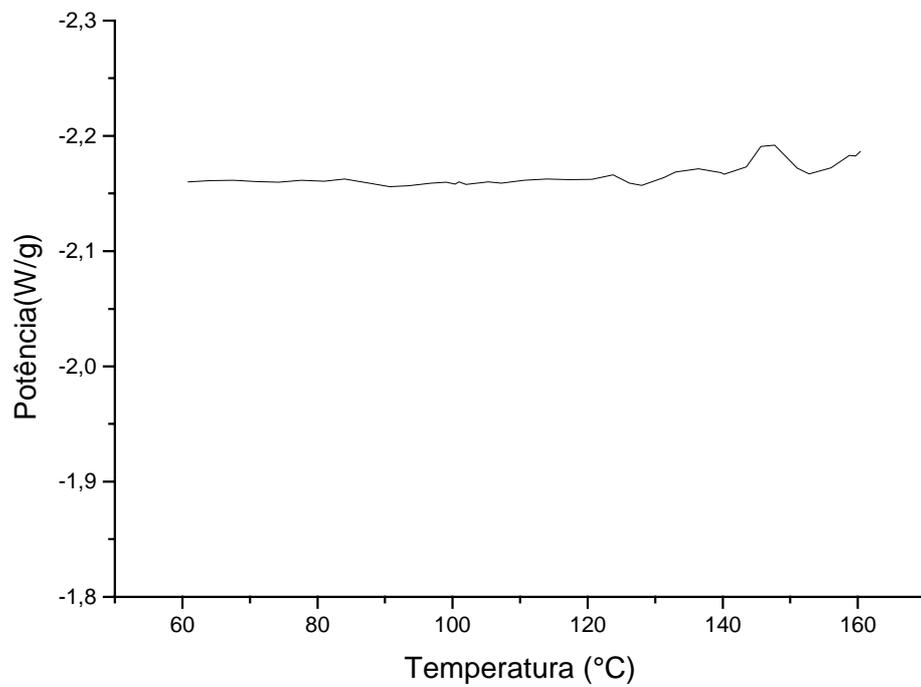


Figura 35: Análise pelo DSC do NBR com 32% de acrilonitrila.

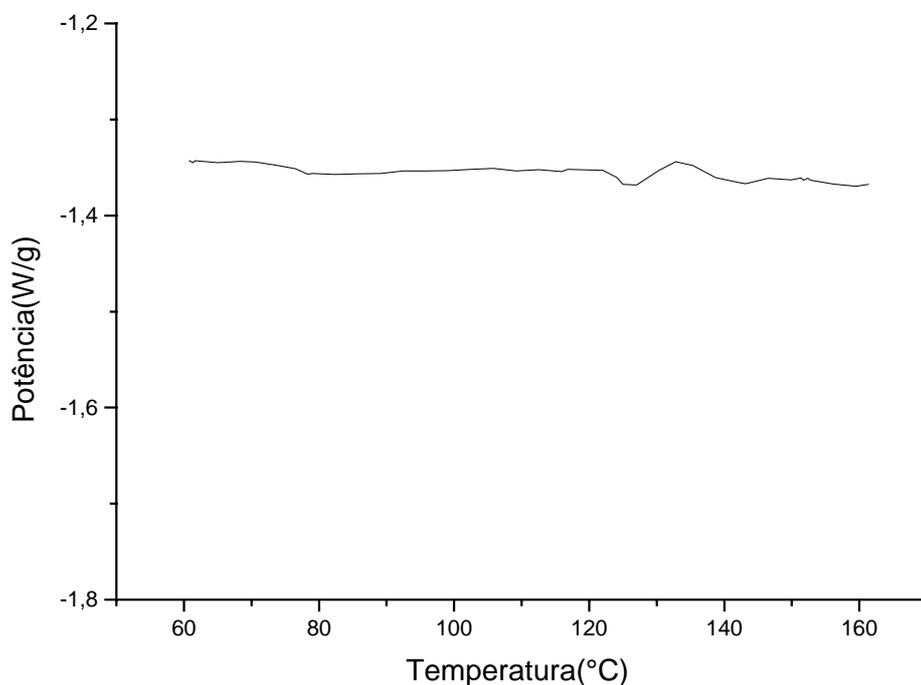


Figura 36: Análise pelo DSC do HNBR-60, referente à reação com 10 g de NBR e 0,060 g do complexo  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ .

Além destas técnicas adicionais, foi realizado o teste de solubilidade para o polímero hidrogenado, a fim de confirmar a ausência de reticulação ou a formação de gel.

Também foram realizados testes nas mesmas condições reacionais do sistema com o complexo de rutênio com 10% de teor de sólido, utilizando catalisador e solvente (MEK) comercial. Sendo que pelas figuras de  $\text{RMN}^1\text{H}$  e IV, observa-se um comportamento mais eficiente nas hidrogenações da unidade 1,4- trans quando utiliza-se os mesmos reagentes PA.

## 5. CONCLUSÃO

---

Os resultados obtidos nos estudos de hidrogenação de NBR em meio homogêneo, utilizando sistemas com complexos de Pd(OAc)<sub>2</sub> e RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, permitem concluir que:

- 1) A hidrogenação do NBR em meio homogêneo mostrou-se com alta atividade e seletividade para os catalisadores de Pd(OAc)<sub>2</sub> e RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Reduzindo de forma eficaz as ligações C=C, sem atacar o grupo CN.
- 2) Nos sistemas com complexos de rutênio, apesar das condições serem menos brandas, não houve a impregnação deste no polímero, como nos sistemas de paládio.
- 3) Nas reações com rutênio, obteve-se máxima conversão com um teor de sólido maior, sem redução do grupo CN, utilizando-se cetonas como solvente.
- 4) As técnicas de GPC e DSC confirmaram as propriedades dos polímeros, mesmo após as hidrogenações.
- 5) O teste de solubilidade confirmou a ausência de reticulação ou formação de gel.

- 6) Sendo que a meta do trabalho de encontrar um sistema viável em escala industrial foi alcançada, ou seja:
- alto grau de conversão
  - catalisador e solvente acessíveis,
  - teor de sólido maior,
  - precipitação em água,
  - sem o uso de atmosfera inerte, e tratamento de solvente.
- 7) Apesar das condições reacionais serem viáveis em escala industrial, ainda estão sendo realizados experimentos de Hidrogenação com o complexo de rutênio com base em alguns estudos, a fim de reduzir pela metade ou mais, a quantidade de catalisador com o aumento da pressão. Assim, o objetivo do trabalho é diminuir ainda mais a quantidade de catalisador, a fim de diminuir os custos durante o processo de hidrogenação. Além disso, conseguimos retirar o rutênio do polímero ao final da reação, precipitando este em água acidificada (5% HCl).

## 6.BIBLIOGRAFIA

---

1. McManus, N. T., Rempel, G. L., *J Macromol, Sci., Rev. MacromoL Chem. Phys.* **C35**, 239 (1995);
2. Singua, N. K., Bhattacharjee, S., Sivaram, S., *Rubber Chem. Technol.* **70**, 309 (1997);
3. Masters, C., *Homogeneous Transition Metal Catalysis*, Chapman and Hall, Londres, pg. 40 (1973);
4. Suarez, P A. Z., Dullius, J. E. L., Einloft, S., Souza, R. F., Dupont, J., *Polyhedron*, **7**, 1217 (1996);
5. Suarez, L. A. Z., Dullius, J. E. L., Einloft, S., Souza, R. E., Dupont, J., *Inorg. Chim. Acta*, **255**, 207 (1997);
6. Hahn, S. F., *J. Polymer Sci., Polymer Chem.*, **A30**, 397 (1992);
7. Jenkins, J. W., GB 2,011.911 A;
8. Kubo, Y. Y., Ohishi, T. T., Ohura, K. K., US. Patent 4,384,081;
9. Boor, J C, "Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations," Academic Press, Nova Iorque (1979);
10. Teramoto, T.; Goshima, K.; Takeuchi, M., EP 0,339,986 A1;
11. Parellada, M. D.; Barrio, J. A.; Delgado, J. A., *Real Academia de Ciências Exactas, Físicas e Naturales*, **87**, 127 (1993);
12. Osborn, J. A., Jardine, F. H., Young, J. F., Wilkinson, G., *J. Chem. Soc., A*, 1711, (1966);
13. Buding, H, Thörmer, J, Nolte, W.; Fiedler, P.; Himmler, T.; Hahn, J., EP 0,405,266 A2;
14. Fiedler, P.; Buding, H.; Braden, R.; Thörmer, J., U.S. Patent 4,746,707;
15. Rempel, G. L., Mohammadi, N. A., Farwaha, R., EP 0,298,386 A2, CA 111:135794 (1989);
16. Rempel, G. L., McManus, N. T., Mohammadi, N. A., U.S. Patent 5,057,581 (1991);
17. Rempel, G. L., McManus, N. T., U.S. Patent 5,075,388 (1991);
18. McManus, N. T., Guo, X. Y., Rempel, G. L., U.S. Patent 5,241,013 (1993);
19. Guo, X. Y., McManus, N. T., Rempel, G. L., U.S. Patent 5,258,467 (1993);
20. Kubo, Y., Kohtaki, T., Oura, K., (Nippon Zeon Co. Ltd.), U.S. Patent 4,510,293 (1985); CA 111:172839k;

21. Bhattacharjee, S., Bhowmick, A. K., Avasthi, B. N., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **30**, 471 (1992);
22. Bhattacharjee, S., Bhowmick, A. K., Avasthi, B. N., *Polym.*, **34**, 5168 (1993);  
1961 (1992);
23. Kuntz, E. G., *Chemtech*, September, 570 (1987);
24. Dupont, J., Consorti, C. S., Spencer, J., *J. Braz. Chem. Soc.*, **11**, 337 (2000);
25. Wadhawan, J. D., Schröder, U., Neudeck, A., Wilkins, S. J., Compton, R. G., Marken, F., Consorti, C. S., Souza, R. F., Dupont, J., *J. Electroanal. Chem.*, **493**, 75 (2000);
26. Schröder, U., Wadhawan, J. D., Compton, R. G., Marken, F., Suarez, P. A., Consorti, C. S., Souza, R. F., Dupont, J., *New J. Chem.*, **24**, 1009 (2000);
27. Hurley, F. H.; Wier, T. P., *J. Electrochem. Soc.*, **98**, 203 (1951);
28. Hussey, C. L., in *Advances in Molten Salts Chemistry*, Mamantov, G. e Mamantov, C. Eds., Elsevier, Nova Iorque, **5**, 185 (1983);
29. Wittcoff, H. A.; Reuben, B. G., *Industrial Organic Chemical in Perspective*, Part I, John Wiley & Sons, Nova York, 233 (1980);
30. Klingender, R. C.; Bradford, W. G., *Elastomerics*, August, 10 (1991);
31. Sircar, A. K.; Lamond, T. G., *Rubber Chem. Technol.*, 51, 647 (1978);
32. Finch Jr., A. M. T., U. S. Patent 3,700,637;
33. (i) Dunn, J. R., *Elastomerics*, January, 24 (1989);
34. (ii) Dunn, J. R., *Elastomerics*, February, 28 (1989);
35. Silverstein, R. M., Bassler, G. C., Monil, T. C., *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 5<sup>o</sup> ed., Guanabara Koogan S. A., Rio de Janeiro, 85 (1994);
36. Müller L. A., Dupont J., Souza R. F., *Macromol. Rapid Commun.* **19**, 409(1998).