

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**ESTUDO DA HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE NBR
EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Gracélie Aparecida Serpa Schulz

Orientador: Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul para obtenção do título de *Doutora em Ciência Dos Materiais*

Porto Alegre, dezembro de 2008.

O presente trabalho foi realizado entre abril de 2005 e dezembro de 2008, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelo Curso de Pós-Graduação de Ciência dos Materiais, sob orientação do Diretor do Instituto de Química e professor Dr. Roberto Fernando de Souza, inteiramente pelo autor, salvo eventuais agradecimentos que apareçam no texto.

Gracélie Aparecida Serpa Schulz

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do título de **DOUTORA EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**, e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Comissão Examinadora, no Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da UFRGS.

Orientador: Dr. Roberto Fernando de Souza

Comissão Examinadora: Dra. Raquel dos Santos Mauler

Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

Dr. Altair Sória Pereira

Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

Dr. Nilson Romeu Marcílio

Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

Coordenador do Curso:

Dedico esta tese à minha mãe, pelo amor sincero e
dedicação ao meu bem mais valioso, minha filha
Isadora.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Roberto Fernando de Souza pela orientação e dedicação no desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Reatividade e Catálise K-110, principalmente ao amigo Edson Comin, e membro do projeto realizado neste trabalho.

Aos Grupos do Instituto de Química e PGCIMAT da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, principalmente, aos professores pelo aprendizado de qualidade adquirido ao longo da graduação, mestrado e doutorado.

À Petroflex S. A. pelo incentivo tecnológico e financeiro.

Ao colega e amigo Paulo Luiz Coutinho pelo incentivo e dedicação a este projeto.

À atenção e colaboração da Banca Examinadora pela leitura e contribuição ao enriquecimento deste trabalho.

Ao meu esposo Daniel pelo amor, compreensão e incentivo ao meu trabalho.

À minha família, principalmente aos meus pais Lia e Celson, pelo carinho e dedicação ao meu maior tesouro, minha filha Isadora.

Agradeço a Deus pela proteção e por todas minhas conquistas.

Por fim, agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para minha formação e conclusão deste trabalho.

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo realizar a hidrogenação da borracha polibutadieno-acrilonitrila (NBR) em fase aquosa. Neste estudo mostra-se que é possível a conversão das insaturações C=C do NBR via diimida catalisada pelo íon cúprico, selênio ou então numa catálise ácida utilizando ácido bórico como catalisador. A hidrogenação deste polímero foi realizada através dos processos catalíticos em meio homogêneo e heterogêneo. A ordem de reação foi investigada através do método da velocidade inicial e a equação que melhor descreve o sistema é apresentada. Também são utilizados antioxidantes para solucionar o problema de formação de gel.

O primeiro sistema estudado envolveu reações entre peróxido de hidrogênio e hidrazina catalisada pelo ácido bórico, e posteriormente, reações utilizando íon Cu^{+2} foram investigados em meio homogêneo. No entanto, as reações utilizando ácido bórico e íon cúprico são bastante citadas pela literatura na hidrogenação das insaturações de NBR látex. Assim, testes com selênio foram realizados como uma nova alternativa para hidrogenar o NBR látex com o objetivo de encontrar um sistema viável economicamente para ser desenvolvido em escala industrial. Os testes com o novo precursor catalítico foram realizados em meio homogêneo com selênio e com dióxido de selênio em meio heterogêneo sobre esferas de alumina, com o qual foram obtidos os melhores resultados em que a razão $[\text{C}=\text{C}]/[\text{N}_2\text{H}_4] = 1,5$ é menor do que os valores encontrados na literatura. A porcentagem de conversão e crosslink foram respectivamente, de 97%-m e 12%-m empregando selênio como catalisador e 98%-m e 2%-m com dióxido de selênio. Através do estudo cinético propõe-se que a reação é de primeira ordem em relação ao catalisador e a concentração de látex. A quantidade residual encontrada no produto hidrogenado com selênio foi de 0,1 mg /g de polímero e no produto hidrogenado com dióxido de selênio foi de 0,04 mg /g de polímero.

ABSTRACT

This paper aims to carry out the hydrogenation of acrylonitrile-polybutadiene rubber (NBR) in a liquid phase. This study shows that it is possible the conversion of insaturations C=C of NBR via diimide catalyzed by copper ion, a catalysis selenium or acid using boric acid as a catalyst. The hydrogenation of the polymer was carried out through the catalytic processes in homogeneous and heterogeneous means. The order of reaction was investigated by the method of initial velocity and the equation that best describes the system is presented. Also antioxidants are used to solve the problem of crosslink.

The first system involved studied reactions between hydrogen peroxide and hydrazine catalyzed by boric acid and then, using ion Cu^{+2} reactions were investigated in homogeneous means. However, the reactions using boric acid and copper ion are quite cited in the literature in hydrogenation of the NBR latex. Thus, tests were performed with selenium as a new alternative to hydrogenate of NBR latex in order to find an economically viable system to be developed on an industrial scale. The tests with the new catalytic precursor were realized in homogeneous means with selenium and selenium dioxide in heterogeneous means on spheres of alumina, from which they obtained the best results in that the reason $[\text{C}=\text{C}]/[\text{N}_2\text{H}_4] = 1,5$ is lower than the values found in literature.

The percentage of conversion and crosslink were respectively, 97%-wt and 2%-wt. using selenium as catalyst and 98%-wt and 2%-wt with selenium dioxide. Through the kinetic study suggests that the reaction is of first order in relation to the catalyst and latex concentration. The residual amount found in hydrogenated product with selenium was of 0.1 mg /g of polymer and 0.04 mg / g of polymer in hydrogenated product with selenium dioxide.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Hidrogenação não Catalítica	5
2.2. Hidrogenação Catalítica	6
2.2.1. Catálise Heterogênea	6
2.2.2. Catálise Homogênea	8
2.2.2.1. Catalisadores do tipo Ziegler-Natta	8
2.2.2.2. Catalisadores de Metais Nobres	10
2.2.2.2.1. Complexos de Ródio	10
2.2.2.2.2. Complexos de Rutênio	12
2.2.2.2.3. Complexos de Paládio	14
2.3. Catálise Bifásica	16
2.3.1. Sais Fundidos	16
2.3.2. Hidrogenação em Sistema Bifásico	17
2.4. Hidrogenação de Látex de NBR em Meio Homogêneo	19
2.5. Aplicações do Látex de NBR Hidrogenado	21
3. PARTE EXPERIMENTAL	23
3.1. Procedimentos de Hidrogenação	23
3.2. Condições Reacionais para Hidrogenação de NBR em Látex	25
3.3. Técnica Analítica	27
3.3.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹H	27

3.3.2. Espectroscopia Vibracional.....	30
3.3.3. Análise Termogravimétrica	32
3.3.4. Espectrometria de Emissão Atômica Baseada em Fonte de Plasma de Acoplamento Indutivo.....	33
3.3.5. Determinação de Gel.....	34
3.3.6. Iodometria.....	34
3.3.7. Espectroscopia de Espalhamento Rutherford.....	35
3.3.8. Análise por Adsorção de Nitrogênio.....	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
4.1. Sistema Empregando H_3BO_3	40
4.1.1. Efeito da Temperatura.....	40
4.1.2. Efeito da Concentração de Látex.....	41
4.1.3. Efeito da Concentração de H_2O_2	42
4.1.4. Efeito da Concentração de H_3BO_3	45
4.1.5. Efeito do Tempo.....	46
4.2. Sistema Empregando $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	48
4.3. Sistema Empregando Selênio.....	50
4.3.1. Efeito da Temperatura.....	50
4.3.2. Efeito da Concentração de Catalisador em Fluxo de Oxigênio 0,5L/Min.....	52
4.3.3. Efeito do Tempo.....	53
4.3.4. Efeito da Concentração de Catalisador em Fluxo de Oxigênio 1L/Min.....	56
4.4. Estudo da Formação de Gel.....	58
4.5. Sistema empregando Selênio em Meio Heterogêneo.....	62
4.6. Estudo Cinético.....	67
4.7. Mecanismos.....	73
4.7.1. Mecanismo Provável para o Sistema com H_3BO_3	73

4.7.2. Mecanismo Provável para o Sistema com Cu²⁺	74
4.7.3. Mecanismo Provável para o Sistema com Selênio	75
4.8. Técnica Analítica	76
4.8.1. Análise RMN¹H.	76
4.8.2. Análise Infravermelho	79
4.8.3. Análise TGA	81
4.8.4. Análise ICP- EOS	86
4.8.5. Iodometria	87
4.8.6. Análise RBS	89
4.8.7. Análise B.E.T	91
5. CONCLUSÃO	93
6. BIBLIOGRAFIA	95

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

NBR	Copolímero butadieno-acrilonitrila
HNBR	Copolímero butadieno-acrilonitrila hidrogenado
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
IV	Infravermelho
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Atômica Baseada em Fonte de Plasma de Acoplamento Indutivo
B.E.T	Análise por Adsorção de Nitrogênio
RBS	Espectroscopia de Espalhamento Rutherford
TGA	Análise Termogravimétrica
δ	Deslocamento Químico
rpm	Rotação por minuto
MHz	Mega hertz
CN	Acrilonitrila
TSH	p-Tolueno Sulfonilhidrazida
SBS	Copolímero estireno-butadieno em bloco
SBR	Copolímero estireno-butadieno aleatório
BR	Polibutadieno
IR	Poliisopreno sintético
CR	Cloropreno
Rh	Metal Ródio

Ru	Metal Rutênio
Pd	Metal Paládio
PPh ₃	Ligante Fosfina
N	Unidade estrutural nitrílica
V ou 1,2	Unidade estrutural vinílica
1,4	Unidade estrutural cis-trans
Cu ²⁺	Ìon Cúprico
H ₃ BO ₃	Ácido Bórico
CuSO ₄	Sulfato de Cobre
Se	Selênio
N ₂ H ₄	Hidrazina
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
SeO ₂	Dióxido de Selênio
Al ₂ O ₃	Alumina
GH	Grau de Hidrogenação
v ₀	Velocidade inicial
v ₀ '	Velocidade inicial multiplicada pela concentração de catalisador ou látex de NBR quando estes são constantes de acordo com a Tabela 18.

1. INTRODUÇÃO

Este trabalho tem por objetivo estudar novos precursores catalíticos para hidrogenação da borracha polibutadieno-acrilonitrila (NBR) em fase aquosa pelo método via diimida. Atualmente, são citados na literatura trabalhos empregando ácido bórico e íons cúpricos como precursores catalíticos na hidrogenação de látex de NBR utilizando hidrazina em meio reacional. A inovação deste trabalho é o emprego de selênio ou ainda dióxido de selênio impregnado em alumina como novo precursor catalítico em hidrogenações do látex de NBR pelo método via diimida, fato ainda não relatado na literatura. A hidrogenação deste polímero pode ser realizada através de métodos não catalíticos ou catalíticos em catálise homogênea e heterogênea. Durante a hidrogenação catalítica, o polímero reage com o hidrogênio na presença de catalisadores, sejam eles homogêneos ou heterogêneos. O estudo da hidrogenação deste polímero tem atraído grande atenção como método de obtenção de elastômeros com melhores propriedades em relação aos produtos não modificados ^{1,2}.

O especial interesse pela obtenção da borracha nitrílica hidrogenada surge quando este é comparado à borracha nitrílica ainda não modificada em que o produto hidrogenado (HNBR) é muito mais resistente a óleos e solventes à alta temperatura, gases como oxigênio e ozônio, à radiação ultravioleta, à abrasão e ataques químicos. Durante a hidrogenação, as ligações duplas carbono-carbono (C=C) são reduzidas gerando um elastômero com melhores propriedades químicas.

Os elastômeros hidrogenados possuem aplicações semelhantes aos de seus polímeros originários. No caso do HNBR, por exemplo, melhoram-se as propriedades químicas deste polímero eliminando o problema de oxidação com a ausência das insaturações, e conseqüentemente, tem-se a ausência de um material rígido e quebradiço. Assim, o produto hidrogenado apresenta uma ampla aceitação e aplicação em diversos setores do mercado, por exemplo:

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

3- Uso Militar e Aeroespacial: O HNBR 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 HNBR 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. O uso do HNBR elevou 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.

O NBR hidrogenado tem sido comercializado por diferentes companhias, onde a Nippon Zeon comercializa-o com o nome “Zeptol” e a Bayer utiliza o nome “Therban”. Mais recentemente a companhia Mitsubishi do Japão tornou-se ativa nesta área. No Brasil, a companhia Petroflex investiu neste trabalho em conjunto com Universidade Federal do Rio Grande do Sul mostrando o seu interesse na comercialização deste produto.

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 17 e 50%) , sendo que as ligações C=C remanescentes após a hidrogenação variam entre 0,5 e 15,0%, que permitem posterior modificação como a vulcanização.

Neste estudo a hidrogenação da borracha NBR é realizada em fase aquosa ou diretamente da forma Látex, através do processo via diimida, empregando o íon selênio em catálise homogênea e dióxido de selênio em catálise heterogênea, ambos em atmosfera oxidante. Além do íon selênio, sistemas com reações utilizando o íon cúprico e ácido bórico também foram realizados.

A obtenção de borrachas com resistências químicas e térmicas melhoradas através do processo de hidrogenação geram novos materiais capazes de atender as solicitações do mercado de borrachas nacional, substituindo as importações.

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 CO₂R, 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. No entanto, a utilização destes metais em certos sistemas tem um custo elevado, podendo impedir o seu avanço em escala industrial. A partir deste fato, o interesse deste trabalho é encontrar um sistema com máxima conversão das duplas ligações e que ao mesmo tempo seja viável economicamente utilizando a catálise homogênea e heterogênea através do processo via diimida.

Assim, neste trabalho será apresentada a seguir uma revisão bibliográfica citando os sistemas disponíveis atualmente para a hidrogenação de polímeros insaturados e os mecanismos mais aceitos, onde é enfatizado que o NBR pode ser hidrogenado quando este está em solução, ou seja, o mesmo é dissolvido, primeiramente, em um solvente, ou então o polímero é hidrogenado na forma de látex: solução aquosa de NBR.

Desta forma, na revisão bibliográfica serão apresentados inicialmente sistemas não catalíticos que fazem o uso da diimida, seguidos dos métodos catalíticos verificando-se as

características da hidrogenação em fase heterogênea, os sistemas mais conhecidos em meio homogêneo e os complexos cataliticamente ativos mais usados, a catálise bifásica com o uso de sais fundidos^{3,4,5} e por fim a hidrogenação catalítica do NBR em fase aquosa^{6,7,8}.

Na parte experimental utilizada para o desenvolvimento deste trabalho, será apresentado o processo de hidrogenação dos experimentos, assim como as técnicas analíticas utilizadas para caracterização do polímero.

Nos resultados e discussão, serão discutidos os resultados obtidos para os sistemas catalíticos estudados. Nestes sistemas, diferentes parâmetros reacionais foram analisados, como temperatura, tempo, tipo e concentrações de catalisador. Também serão apresentados os processos catalíticos empregados, o uso de antioxidantes, os mecanismos mais prováveis e o estudo cinético. E, finalmente, tem-se respectivamente, a conclusão e a bibliografia.

É favorável salientar que este estudo tem como propósito a obtenção de um sistema com máxima ou total conversão das insaturações utilizando um complexo catalítico novo, 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 não catalítica 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). Nela a hidrogenação de olefinas de baixo peso molecular ocorre através do uso estequiométrico do reagente conhecido como diimida, geralmente gerada *in situ*.

A diimida é 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 molecular⁹, conforme mostra a Figura 1.

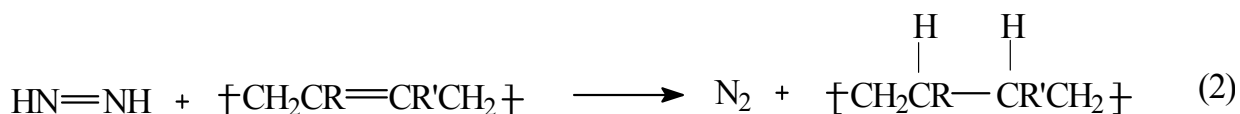
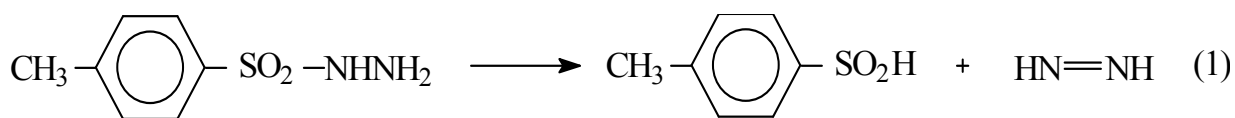


Figura 1: Hidrogenação de polímeros pela diimida. (1) Geração da diimida por termólise da TSH. (2) Ataque ao substrato insaturado².

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*-toluil) 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 TSH⁹ e diminuindo o ataque dos grupos sulfurados ao polímero.

O fato da hidrogenação através da diimida ocorrer 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 subseqüentemente reduz as duplas ligações carbono-carbono e pode também ocasionar degradação e ciclização dos polímeros prejudicando as propriedades física e mecânicas dos produtos formados. Além disso, o uso da hidrogenação via diimida é estequiométrico sendo inconveniente para o uso em grandes escalas.

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. Destes metais, o paládio é o mais utilizado sendo empregado em suportes como: alumina, sílica, carbonato de cálcio e carvão em condições de temperatura na faixa de 50-60°C, pressão de 5-6 MPa e tempo de 4-5 h em que o grau de hidrogenação varia de 47-98% ². Estes sistemas são empregados pela companhia Nippon Zeon com o NBR em solução dissolvido em solventes como isobutilmetilcetona, acetona, metiletilcetona e tetrahidrofurano. Processos de hidrogenação em meio heterogêneo com o NBR na forma látex não são encontrados na literatura.

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 ¹⁰, 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 ¹¹. 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 freqüentemente 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.

Em sistemas heterogêneos, além da fácil separação do substrato e do sistema catalítico, tem-se a 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

Na 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 ².

A necessidade de sistemas seletivos na escolha do melhor sistema para hidrogenar polímeros obtidos a partir de dienos é muito importante, 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 com um sal de um metal, onde nem todas as combinações são efetivas e muitas das combinações são ativas apenas para certos monômeros ou sob certas condições ¹².

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 na redução de polímeros a base de estireno (SBR, SBS), butadieno (BR) e isopreno (IR). 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. Os sistemas metallocenos do grupo 4,

apresentaram melhores resultados possibilitando a hidrogenação em altas temperaturas e pressões sem apreciáveis reações paralelas^{13,14}.

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).

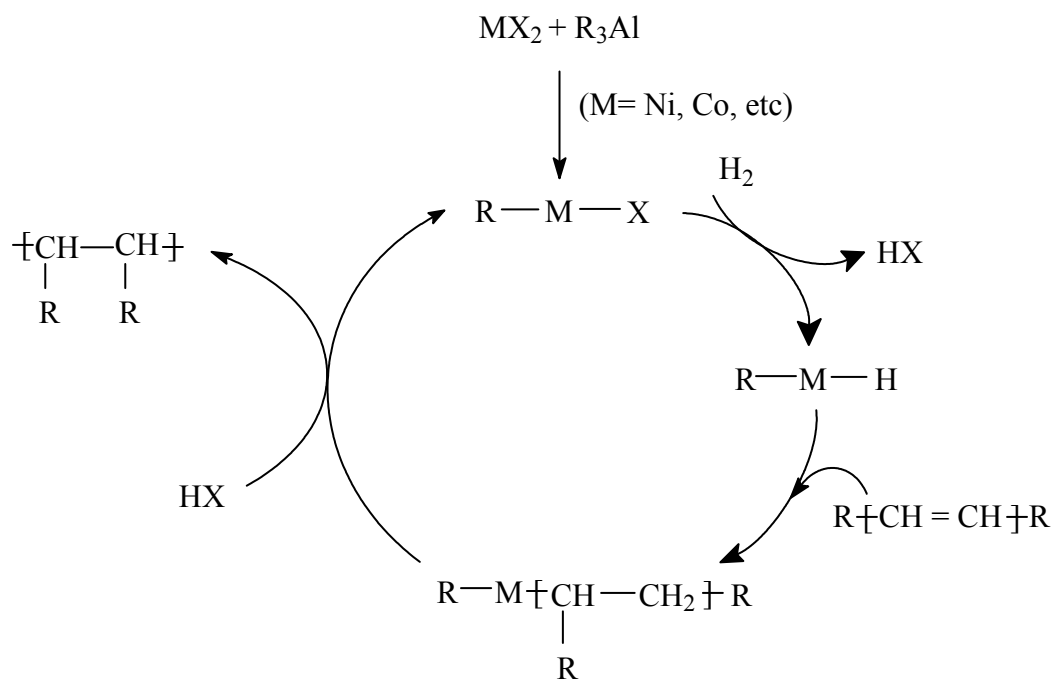


Figura 2: Mecanismo de hidrogenação de elastômeros dienos com catalisadores Ziegler-Natta².

2.2.2.2. CATALISADORES DE METAIS NOBRES

Estes catalisadores são bastante empregados devido a sua alta seletividade, pois são capazes de reagir seletivamente com polímeros obtidos a partir de dienos que apresentam grupos inibidores. A hidrogenação efetiva de polímeros com grupos funcionais é possível com o emprego de complexos utilizando metais de transição como os de Rh, Ru, Pd e Pt ².

2.2.2.2.1. Complexos de Ródio

O catalisador de Wilkinson ¹⁵ [cloreto de *tris*(trifenilfosfina) ródio(I) – RhCl(PPh₃)₃] 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 porque este catalisador apresenta alta atividade e seletividade durante a hidrogenação das insaturações carbono-carbono em presença de outros grupos funcionais, tais como a borracha nitrílica NBR.

O complexo RhCl(PPh₃)₃ 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:

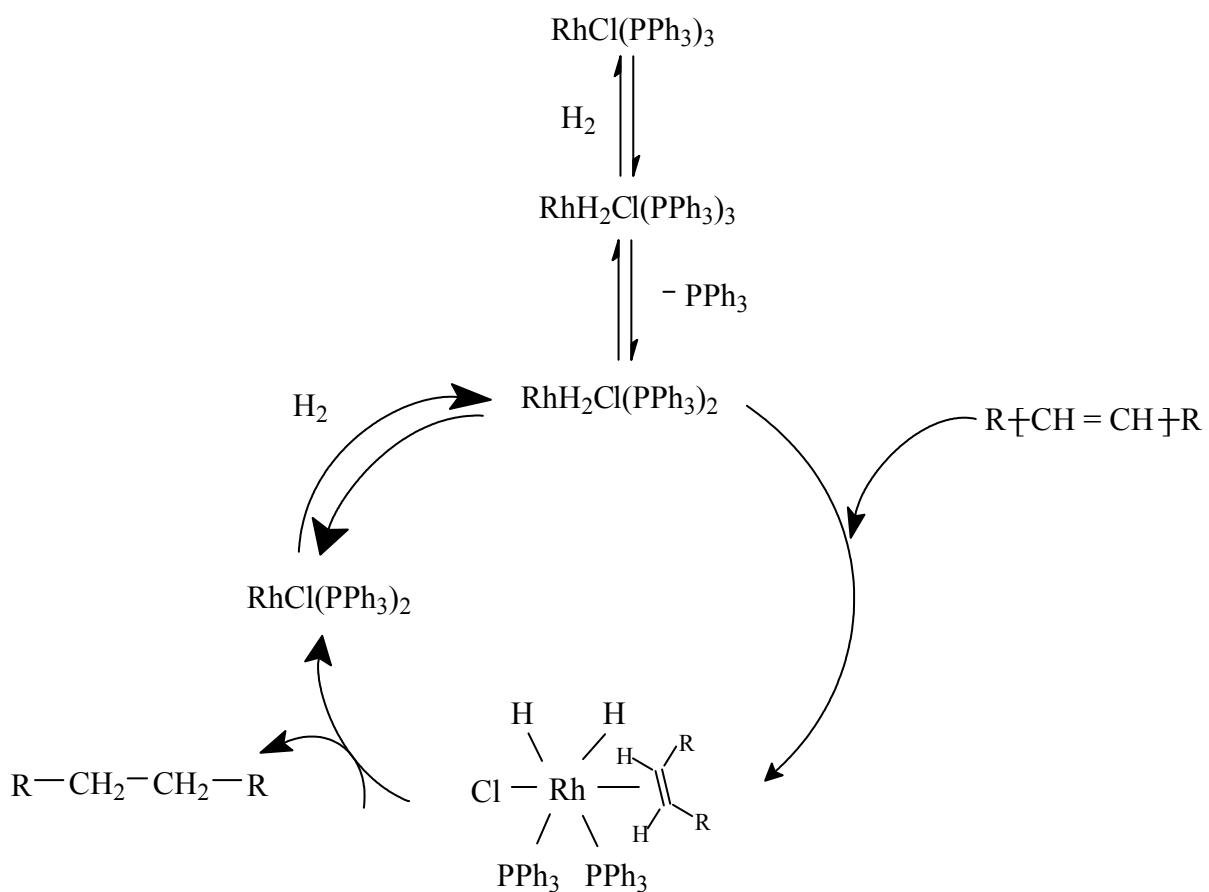


Figura 3: Mecanismo da hidrogenação do NBR catalisada pelo complexo $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ².

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 vinílicas e trans do polímero.

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

O emprego de catalisadores com complexos de rutênio é excelente na hidrogenação de insaturações C=C oferecendo vantagens econômicas, quando comparados com os complexos de ródio, embora não sejam tão ativos para duplas ligações internas.

Catalisadores envolvendo rutênio e ligantes trifenilfosfina (Ru-PPh₃)¹⁶ 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 gel¹⁷. Contudo, sistemas com cetonas como solventes foram apresentadas como solução para este problema. Alguns dos catalisadores de rutênio mais acessíveis como o RuCl₂(PPh₃)₃, RuH(O₂CR)(PPh₃)₃ e o RuHCl(CO)(PPh₃)₃ encontram-se nesta condição. Quando o solvente não for cetônico, aditivos como RCO₂H e PPh₃ têm sido utilizados como inibidores de gel. Outro exemplo, apresentado por Buding e colaboradores¹⁶, mostrou a utilização do catalisador RuCl₂(PPh₃)₃ com adição de álcool isopropílico ao sistema para melhorar a atividade catalítica.

O complexo do tipo RuHCl(CO)L₂ (onde L é uma fosfina volumosa como a triciclohexil ou a tri-isopropil fosfina) foram estudados por Rempel e colaboradores^{18,19} 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 cetonas como solvente, o complexo torna-se mais favorável e ativo em relação à complexos de rutênio contendo PPh₃. 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 triciclohexil-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.

Em alguns processos de hidrogenação há alterações na massa molecular do polímero 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 amins secundárias²⁰. Rempel e colaboradores mostraram que o problema pode ser resolvido pela adição de amins

primárias ²¹, soluções aquosas de ácidos minerais ou carboxílicos ou ainda sais metálicos da primeira série de transição como CoSO_4 ou $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_4$ ^{22,23}.

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

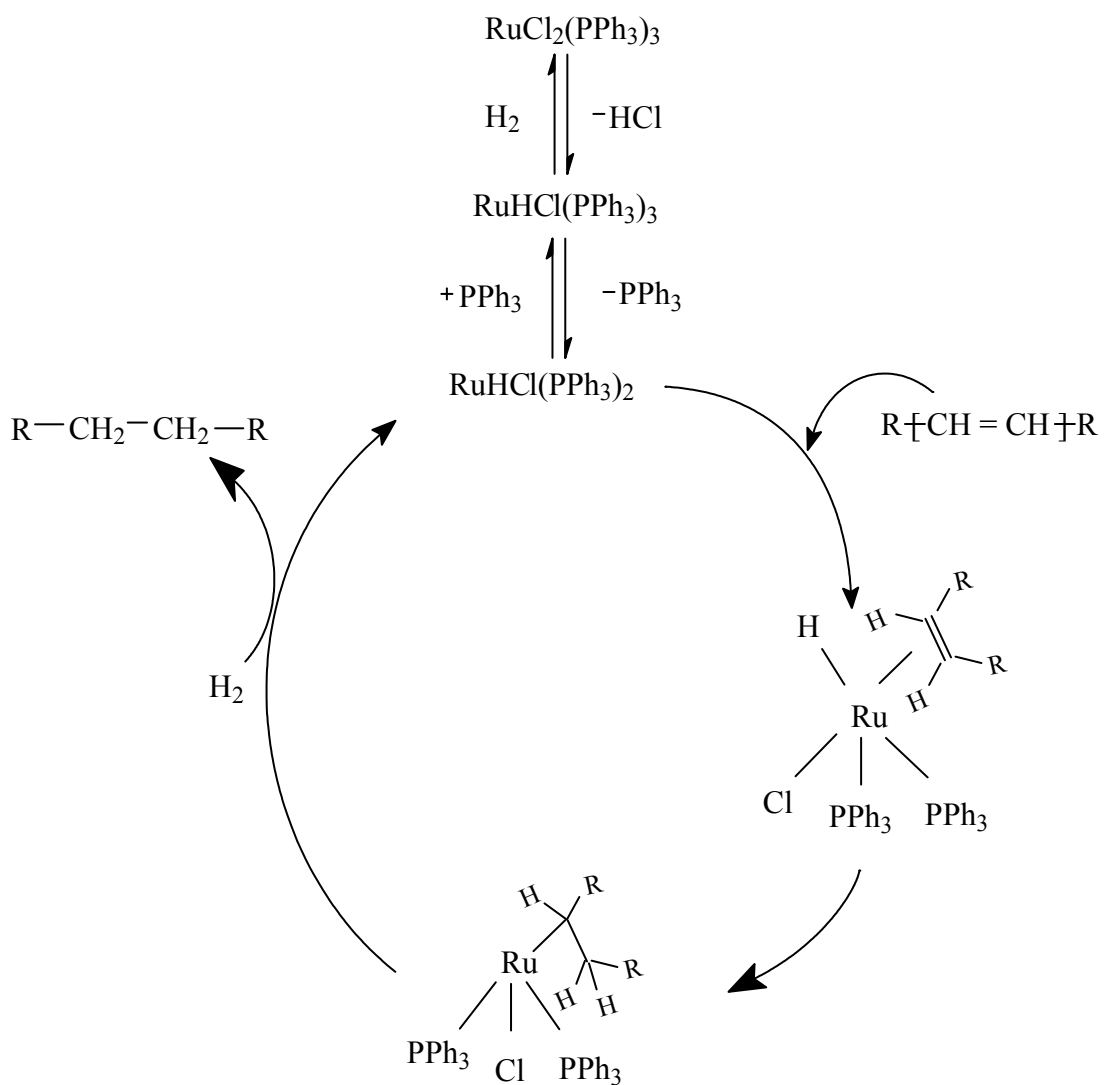


Figura 4: Mecanismo de hidrogenação catalisada pelo complexo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ².

2.2.2.2.3. Complexos de Paládio

Assim como os complexos de ródio e rutênio, os complexos de paládio realizam a hidrogenação de forma seletiva das duplas olefínicas do NBR ¹. 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 ²⁴.

Complexo de 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 sistemas homogêneos mais estudados 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 ²⁴, 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 ²⁴.

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

Bhattacharjee e colaboradores ²⁵ também estudaram a hidrogenação de NBR usando acetato de paládio em acetona. Foi obtida hidrogenação de 96% sob 27 atm de pressão de H₂ e 100 °C de temperatura. Estes estudos mostraram que o catalisador de paládio forma uma estrutura de trímeros contendo três átomos de Pd cercados por seis grupos acetato ²⁶. 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.

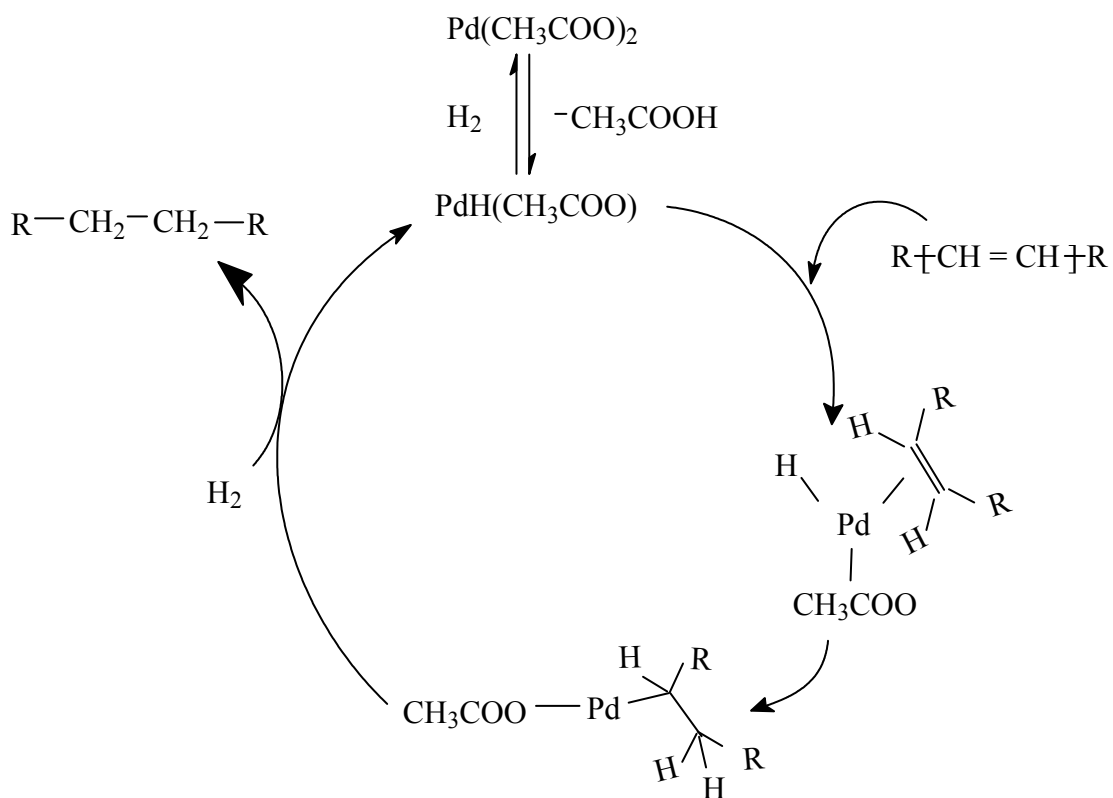


Figura 5: Mecanismo de hidrogenação de NBR catalisada por $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ².

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.

A catálise homogênea utilizando catalisadores solúveis em água é um exemplo de processo de catálise bifásica, que permite fácil separação dos catalisadores²⁷. 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 orgânica²⁸, e eletroquímica^{29,30}.

2.3.1. SAIS FUNDIDOS

Líquidos iônicos ou sais fundidos a temperatura ambiente foram descritos inicialmente em 1951 por Hurley e Wier³¹ 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,³² porém seu uso vem crescendo nos últimos anos em diversas áreas da química³³.

Propriedades de grande atrativo que tornam 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 dissubstituído e um ânion derivado de ácido de Lewis.

2.3.2. HIDROGENAÇÃO EM SISTEMA BIFÁSICO

Este estudo iniciou com Suarez et al ^{4,5} utilizando-se o sal fundido MBI.X (X= BF₄⁻, AlCl₄⁻ e PF₆⁻) e os catalisadores clássicos como o RhCl(PPh₃)₃, [Rh(cod)₂][BF₄] (onde cod=1,5-*cis,cis*-ciclooctadieno), RuCl₂(PPh₃)₃ e o K₃Co(CN)₅. Nestes experimentos, o sistema obtido com o catalisador RuCl₂(IPPh₃)₃ e o solvente iônico [MBI][BF₄] apresentou uma atividade superior, não esperado ⁵, em relação ao meio homogêneo. Atribuiu-se este fato à grande influência do meio iônico na formação da espécie ativa a partir deste composto ^{4,5}.

Em 1995, Chauvin et al ³⁴ descrevem a hidrogenação de penteno-1 com líquidos iônicos formados pelo cátion 1-n-butil-3-metilimidazol (MBI) e por ânions como BF₄⁻, PF₆⁻ ou CuCl₂⁻. O complexo utilizado é [Rh(nbd)(PPh₃)₂][PF₆] onde nbd= norbornadieno.

Em 1997, Dupont et al ³⁵ referem-se sob a hidrogenação enantioselectiva do ácido 2-arilacrílico com o catalisador [RuCl₂-(S)-BINAP]₂NET₃ onde BINAP= binaftilfosfina e NET₃= trietilamina, dissolvido no líquido iônico MBI.BF₄.

Em 2000 Souza et al ³⁶ descrevem a catálise de coordenação em meio bifásico envolvendo complexos de metais de transição e líquidos iônicos do tipo sal de amônio ou fosfônio e uma nova rota de síntese destes líquidos, onde a invenção refere-se à hidrogenação de copolímeros obtidos entre dienos e olefinas substituídas por grupamentos polares como CN ou CO₂R. Nesta patente a hidrogenação utiliza complexos de ródio ou rutênio solubilizados em líquidos iônicos do tipo MBIX onde X= BF₄⁻, PF₆⁻, CuCl₂⁻, ZnCN₄²⁻, ZnBr₄²⁻, AlCl₄⁻, FeCl₃⁻, etc.

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.

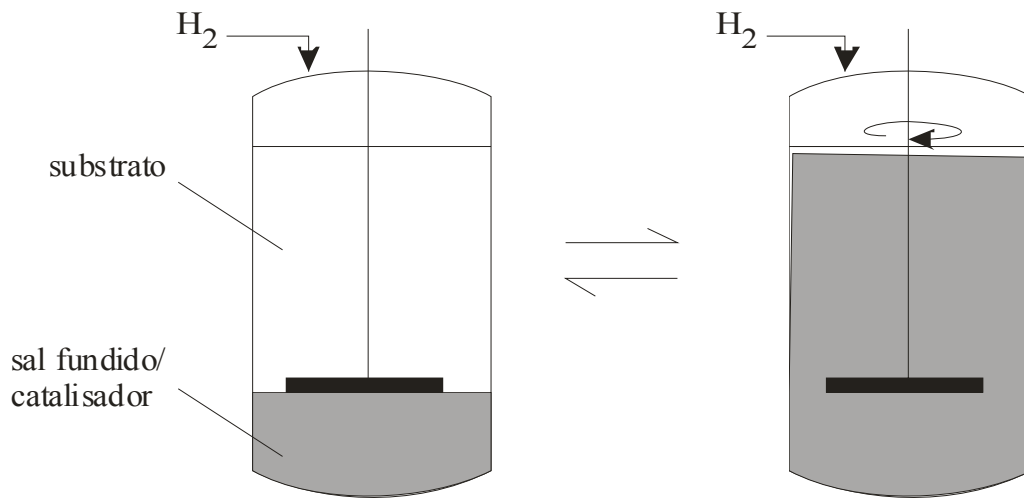


Figura 6: Reator batelada para reações catalíticas em sistema bifásico. a) meio reacional antes da agitação ou após alguns segundos de repouso. b) meio reacional sob agitação.

Na Figura 6 acima, 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. HIDROGENAÇÃO DE LÁTEX DE NBR EM MEIO HOMOGÊNEO

Até então, mostrou-se que há uma vasta literatura para a hidrogenação de polímeros insaturados através de processos não catalíticos e catalíticos: heterogêneos e homogêneos. Nestes processos nota-se que a hidrogenação é realizada com o polímero (NBR) em solução. Estudos mostram que as insaturações podem ser hidrogenadas com os polímeros na forma látex. A vantagem deste tipo de hidrogenação é a eliminação de um dos processos industriais de obtenção de NBR. No entanto, torna-se mais restrito o uso de catalisadores uma vez que necessitamos o uso de catalisadores solúveis em água sem perder a atividade e conversão do processo.

Nestes estudos, a forma saturada do látex de NBR pode ser convertida em elastômero utilizando catalisador de metais nobres em pressões altas de gás hidrogênio e solventes orgânicos. Solventes cetônicos ainda são os melhores para não promover a formação de gel durante o procedimento de hidrogenação. Nos trabalhos de Rempel ³⁷ Látex de NBR é hidrogenado com o catalisador $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ e solvente metiletilcetona durante 2 h a 150°C e 83 atm, alcançando 95% de conversão nas insaturações.

A hidrogenação de NBR em látex também é citada por Kubo ³⁸, obtendo HNBR com 90% de hidrogenação, nas condições de 50°C , 30 atm e 6 h de reação, utilizando benzeno como cosolvente e $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ como catalisador. Neste processo ocorre formação de gel.

Rempel ³⁹ consegue realizar um processo sem formação de gel usando cosolvente cetônico com metiletilcetona e complexo de rutênio nas condições de 60 atm, 3 h e temperaturas de 100 a 200°C obtendo 99% de hidrogenação.

Outro método de hidrogenação de polímeros na forma látex é através da geração de diimida *in situ* pela oxidação da hidrazina hidratada com peróxido de hidrogênio usando um catalisador metálico ou ácido bórico. Neste processo ainda pode haver a formação de gel em alguns sistemas, fato relatado por Rempel ⁴⁰.

Zhou ⁴¹ hidrogenou Látex de NBR num sistema contendo hidrazina, peróxido de hidrogênio e ácido bórico como catalisador obtendo 94,7% de hidrogenação em 6 h de reação e 60°C .

Um estudo cinético do mecanismo de decomposição do peróxido de hidrogênio catalisado pelo complexo Cu^{2+} -2,2 Bpiridil é descrito por Siegel ⁴². Miller ⁴³ relata o mecanismo e métodos para geração de diimida com também revela estudos sobre a seletividade, e estereoquímica do processo.

No artigo de Rempel ⁴⁴ é relatado um estudo do grau de hidrogenação e da eficiência de hidrogenação de Látex de NBR em sistemas utilizando hidrazina, peróxido de hidrogênio e ácido bórico, como também em sistemas acrescentando alguns metais. Os metais estudados foram cobre, prata e ferro.

No artigo de Kondo ⁴⁵ tem-se a cis-hidrogenação de ligações duplas de olefinas, acetilenos e azo compostos com Selênio como agente oxidante na catálise de geração de diimida através de hidrazina.

A hidrogenação via diimida do Látex de NBR também pode ser realizada a partir do uso de hidroperóxidos e CuSO_4 ou FeSO_4 com os íons metálicos Cu^{2+} e Fe^{2+} como ativadores ^{46,47}.

Belt et al ⁴⁸ descrevem o uso de ácido bórico, peróxido de hidrogênio e hidrazina, hidrogenando 96% de duplas de Látex de NBR em 6 h de reação na temperatura de 40°C. Reações com $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ substituindo o ácido bórico também foram descritas atingindo 89% de conversão das duplas.

A hidrogenação do NBR em látex foi realizada por Rempel ⁴⁹ em 1984, obtendo HNBR com 98%, usando metal nobre de Rh como complexo catalítico em pressões altas de gás hidrogênio.

Wideman ⁵⁰ em 1984 hidrogenou NBR na forma látex utilizando hidreto de hidrazina/peróxido de hidrogênio, produzindo HNBR com conversão de 75-80%. Após, Parker ^{51,52} et al hidrogenou Látex de NBR através da diimida atingindo um grau de hidrogenação de 58%.

Recentemente, Guo e Rempel ⁵³ hidrogenaram o NBR na forma de látex, usando como complexo catalítico $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ em solvente cetônico, atingindo uma conversão nas insaturações de 70-95%. Nestes estudos, a forma saturada do látex de NBR pode ser convertida em elastômero utilizando catalisador de metais nobres em pressões altas de gás hidrogênio e

solventes orgânicos. Solventes cetônicos ainda são os melhores para não promover a formação de gel durante o procedimento de hidrogenação.

Trabalhos mais recentes de Rempel ^{6,7} mostram que é possível hidrogenar as duplas ligações C=C do NBR em fase aquosa através da diimida, peróxido de hidrogênio e ácido bórico ou íons metálicos como Cu^{2+} .

Em nosso estudo as melhores condições para a hidrogenação do NBR em fase aquosa foram estudadas, sendo discutida a importância de cada parâmetro da reação, como temperatura, tempo, concentração de catalisador e demais reagentes como hidrazina, peróxido de hidrogênio, ou o fluxo de oxigênio quando utilizado como substituto do peróxido de hidrogênio. Primeiramente, sistemas utilizando ácido bórico, hidrazina e peróxido de hidrogênio foram estudados. Após, sistemas com sulfato de cobre, hidrazina e peróxido de hidrogênio foram investigados. E em última análise estudos com selênio (meio homogêneo) ou dióxido de selênio/alumina (meio heterogêneo), hidrazina e fluxo de oxigênio foram realizados com o propósito de obtermos um sistema mais viável a fim de estender em escala industrial contando com a colaboração da Petroflex S.A.

Os resultados obtidos na otimização dos processos citados anteriormente, assim como o estudo cinético e os prováveis mecanismos são apresentados e discutidos a seguir, juntamente com as técnicas de caracterização utilizada ao longo do trabalho.

O relato da literatura para hidrogenação de polímeros insaturados (NBR), mostra que além da existência de vários métodos (não catalíticos ou catalíticos: homogêneos ou heterogêneos) tem-se duas formas diferentes de hidrogenar este polímero. Assim, o NBR pode ser hidrogenado quando este está em solução, ou seja, o mesmo é dissolvido, primeiramente, em um solvente, ou então o polímero é hidrogenado na forma de látex: solução aquosa de NBR.

2.5. APLICAÇÕES DO LÁTEX DE NBR HIDROGENADO

A hidrogenação do Látex de NBR melhora as propriedades químicas deste polímero eliminando o problema de oxidação, gerando um produto com resistências químicas e térmicas melhoradas através da conversão das insaturações C=C. Assim, a síntese de materiais capazes de

atender as solicitações do mercado de borrachas nacional, substituindo as importações, com ausência de rigidez apresenta vasta aplicação.

As principais aplicações industriais do HNBR no segmento industrial estão sumarizadas na Tabela 1 ^{54,55}:

Tabela 1. Aplicações automotivas para o HNBR ^{54,55}.

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 fluídos
• Engrenagem	
• Bomba de combustível	
• Condicionamento de ar	
Correias	
• Transmissão	Resistência ao calor e durabilidade dinâmica
• Serpentina	Resistência ao calor, ao ozônio e durabilidade dinâmica

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. PROCEDIMENTOS DE HIDROGENAÇÃO

Durante os experimentos, variou-se o tempo de reação, temperatura e as concentrações de catalisador e reagentes utilizados. Além disso, investigaram-se três tipos de catalisadores a fim de tornar o sistema viável economicamente para ser desenvolvido em escala industrial. Os experimentos de hidrogenação de Látex de NBR são realizados em escala laboratorial, na UFRGS, em um reator de vidro de três entradas com volume interno de 0,5 L.

Nos testes utilizaram-se reagentes Hidrazina 99% da Acros Organics para reagir com o Peróxido de Hidrogênio 30% da MERK, formando o intermediário diimida. O ácido bórico (peso molecular 61,83 g/mol) utilizado foi fornecido pela Cinética Química LTDA. Durante as reações utiliza-se em reator de vidro com três entradas, acoplado a um agitador mecânico, um condensador e um funil de adição. A agitação é controlada em torno de 600 rpm. O peróxido de hidrogênio é adicionado lentamente na solução que contém látex, hidrazina e ácido bórico sendo deixada sob agitação. Paralelamente, realizou-se estudos com íon cúprico Cu^{+2} ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (peso molecular 249,5 g/mol) da Merck. Em ambos os casos o reagente hidrazina 65% da Acros Organics também foi testado. Neste caso, o ácido bórico é substituído pelo $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e a adição do peróxido ocorre através do funil de adição lentamente à solução contida no reator de vidro com três entradas, acoplado a um agitador mecânico e um condensador. A agitação também foi controlada em torno de 600 rpm. Nos últimos testes empregou-se selênio (peso molecular 78,96 g/mol) fornecido pela Aldrich ou dióxido de selênio da Audaz (peso molecular 110,96 g/mol) impregnado a seco em alumina de tamanho de 2 a 3 mm fornecida pela empresa Politeno, juntamente com Hidrazina 65% da Acros Organics e gás oxigênio da Aga com 99,99% de pureza na hidrogenação de Látex de NBR. Neste caso, o peróxido de hidrogênio é substituído por fluxo de oxigênio. Ao final de cada reação, o polímero é coagulado adicionando-se uma solução de metanol mais 1%-m de antioxidante IB215 e uma solução de NaCl 20%-m a 60°C com agitação. Após, uma solução de ácido sulfúrico 3,5 %-m foi adicionado até $\text{pH} = 4$ para eliminar o sabão e

os ácidos orgânicos. Por fim, o produto é seco em estufa a vácuo em torno de 60°C durante 1 hora.

As reações de hidrogenação são realizadas a partir da borracha nitrílica NBR 3350, contendo 33% de acrilonitrila, fornecida pela Petroflex Companhia Industrial S.A. Este dado é estimado através da análise de RMN¹H. Na Figura 7 abaixo, é mostrado o reator de vidro de 0,5 L, onde os experimentos de hidrogenação foram realizados.



Figura 7: Reator de três entradas de 0,5 L utilizado nas reações de hidrogenações em escala laboratorial.

O procedimento de hidrogenação contendo insaturações carbono-carbono em sua estrutura consiste no emprego do método via diimida. Neste mecanismo via diimida ocorre oxidação da hidrazina em presença de uma atmosfera oxidante e de um ativador. Durante o procedimento empregou-se peróxido de hidrogênio como agente oxidante em presença de ácido bórico, ou ainda em presença do ativador metálico Cu^{2+} . No primeiro caso, coloca-se dentro do

reator, látex, hidrazina e ácido bórico, onde é adicionado peróxido de hidrogênio, lentamente, com a solução sob agitação. No segundo caso, coloca-se no reator, látex, hidrazina e sulfato de cobre adicionando, lentamente, peróxido de hidrogênio na solução sob agitação.

No terceiro caso emprega-se um fluxo de gás oxigênio em uma solução contendo látex, hidrazina e um ativador, selênio, sem a utilização de hidroperóxidos. O ativador utilizado, selênio acelera a formação do intermediário diimida, facilitando a oxidação da hidrazina em presença da atmosfera oxidante. Os três sistemas descritos anteriormente foram realizados em catálise homogênea. O último sistema investigado foi realizado através da catálise heterogênea empregando dióxido de selênio da Audaz (peso molecular 110,96 g/mol) impregnado a seco em alumina fornecida pela empresa Politen. Neste último caso, as condições experimentais foram iguais às empregadas na catálise homogênea utilizando selênio. Em algumas reações foram utilizados antioxidantes: hidroquinona da Aldrich ou IB215 (Irganox B215) da Ciba Specialty Chemicals.

Os sistemas utilizando selênio ou dióxido de selênio suportado em alumina como ativadores em substituição dos íons metálicos revelam maior eficiência no processo de hidrogenação, uma vez que a formação do intermediário diimida forma-se com o uso de menor quantidade de hidrazina não havendo a necessidade de excesso de hidrazina em solução. Assim, a razão de $[N_2H_4]/[C=C]$ é menor quando utilizado selênio em presença de fluxo de oxigênio do que nas reações utilizando íon cúprico ou ácido bórico com peróxido de hidrogênio.

3.2. CONDIÇÕES REACIONAIS PARA HIDROGENAÇÃO DE NBR EM LÁTEX

Com base nos estudos realizados por Rempel e colaboradores⁵⁶, as condições reacionais do primeiro sistema a ser estudado foram definidas e as reações foram realizadas em triplicata a fim de otimizar os resultados de conversão. O látex de NBR hidrogenado apresenta 57% de duplas 1-4, cis-trans, 10% de duplas 1,2 vinílicas e 33% de acrilonitrila.

No primeiro sistema, utilizou-se 16 mL de látex de NBR (0,048 mol de duplas C=C), 6,5 mL de hidrazina (0,134 mol), 8,5 mL de peróxido de hidrogênio e 0,6 g de ácido bórico em 70°C e 4 h de reação, alcançando-se 100% de hidrogenação e 41% de gel. No segundo sistema, hidrogenou-se 87% das duplas ligações nas condições de 16 mL de látex de NBR (0,048 mol de duplas C=C), 6,7 mL de hidrazina (0,138 mol), 8,5 mL de peróxido de hidrogênio e 0,007 g de sulfato de cobre em 4 h de reação e 70°C. A quantidade de gel encontrada foi de 11%. No terceiro sistema investigou-se uma nova rota de hidrogenação com diimida e selênio. As condições utilizadas neste processo foram 23 mL de látex de NBR (0,067 mol de duplas C=C), 8,05 mL de hidrazina (0,165 mol), 0,0055g de selênio com fluxo de oxigênio de 1L/min na temperatura de 60°C em 8 h de reação. O grau de hidrogenação obtido foi de 97% de conversão das insaturações e 12% de gel. O quarto e último sistema estudado foi realizado com 0,0077 g de dióxido de selênio impregnado em 1 g de alumina, 23 mL de látex de NBR (0,067 mol de duplas C=C), 8,05 mL de hidrazina (0,165 mol) com fluxo de oxigênio de 1L/min na temperatura de 60°C em 8 h de reação. O grau de hidrogenação obtido foi de 98% e 2% de gel. Em todos os sistemas os experimentos de hidrogenação foram realizados no reator de vidro de três entradas com agitação mecânica de 600 rpm, acoplado num condensador, um funil de adição e um banho térmico para controle da temperatura.

3.3. TÉCNICA ANALÍTICA

3.3.1. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^1H

O RMN ^1H ⁵⁷ apresenta-se como uma das possíveis técnicas para a caracterização do 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 ². Nas análises foi utilizado o aparelho Varian VXR 200, operando 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 ^1H pôde-se caracterizar a microestrutura do NBR utilizado nos experimentos. O polímero apresentou 10% em massa de unidades 1,2 (vinílicas), 57% de unidades 1,4 (cis e trans) e 33% de unidades nitrílicas. Na Figura 8 apresenta-se a estrutura do NBR com suas unidades 1,4 cis-trans, vinílicas e nitrílicas.

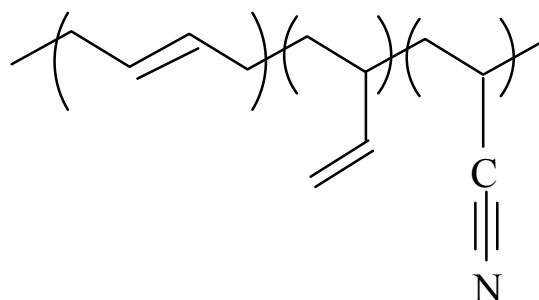


Figura 8: Estrutura do NBR contendo 33%-m em acrilonitrila com suas unidades 1,4 cis-trans, vinílicas e nitrílicas, respectivamente.

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.

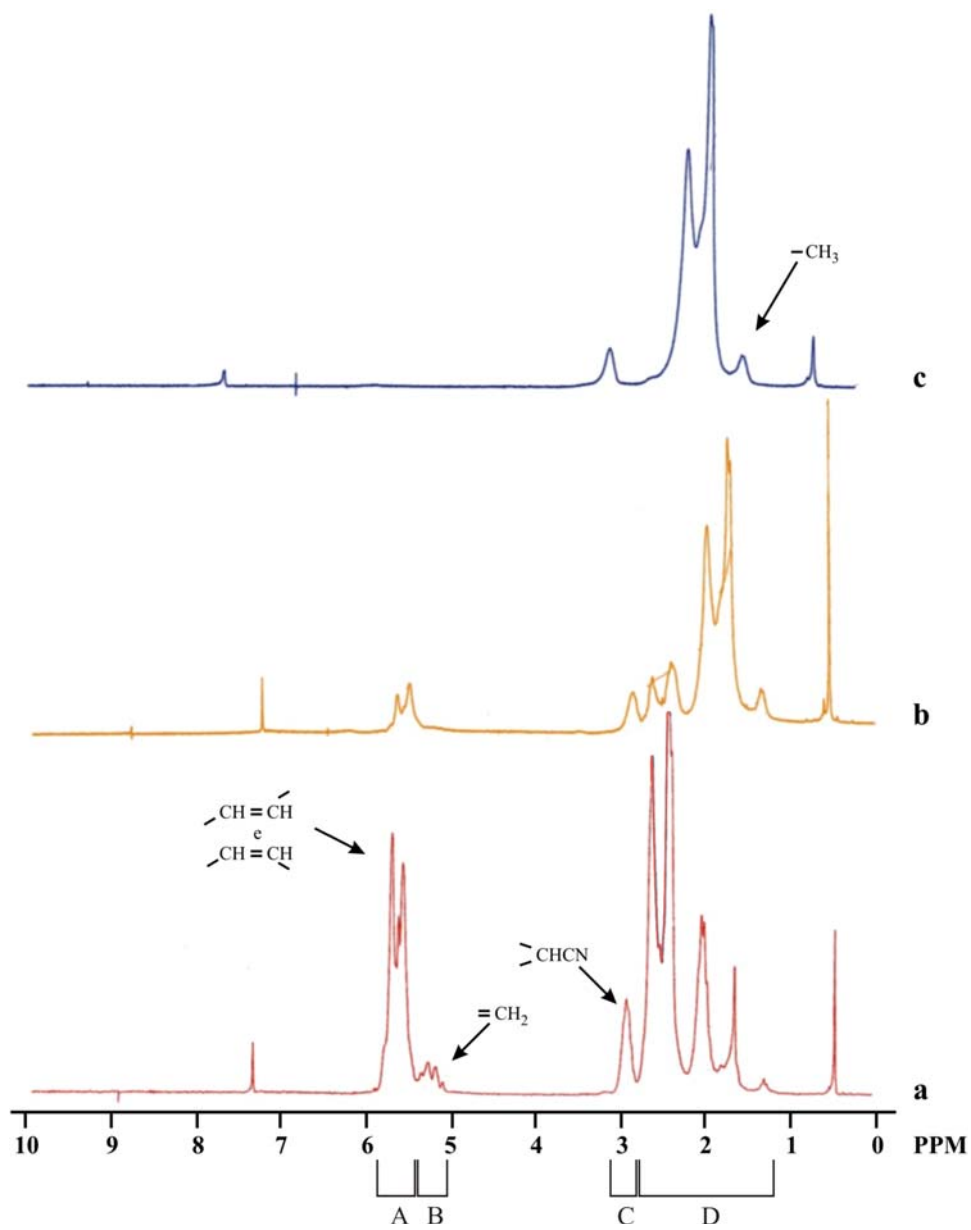


Figura 9: Espectros de RMN^1H do NBR contendo 33%-m em acrilonitrila. a) 0%; b) 61% e c) 100% hidrogenado.

Pelos espectros de RMN¹H 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:

$$A = 2*1.4 + 1*V + 0*C$$

$$B = 2*V$$

$$C = N$$

$$D = 4*1.4 + 3*V + 3*N$$

onde,

A = 2 hidrogênios olefínicos na unidade 1,4 e 1 hidrogênio olefínico na unidade V

B = 2 hidrogênios terminais referente a unidade vinílica

C = hidrogênio do carbono terciário na unidade nitrílica

D = 4 hidrogênios alifáticos na unidade 1,4, 3 hidrogênios alifáticos na unidade V e 3 hidrogênios alifáticos na unidade nitrílica

1.4 = refere-se as unidades cis-trans

V = refere-se a unidade vinílica

N = refere-se a unidade nitrílica.

Para a normalização usou-se:

$$1.4 + V + N = X$$

Por fim, as equações utilizadas para obtenção do grau de hidrogenação (GH) são as seguintes:

$$\text{GH 1.4 (\%)} = (0,57 - (A / X) / 0,57) * 100$$

$$\text{GH V (\%)} = (0,10 - (B / X) / 0,10) * 100$$

$$\text{GH N (\%)} = (0,33 - (C / X) / 0,33) * 100$$

onde,

X = valor obtido na soma da normalização

Os prótons correspondentes à unidade vinílica do butadieno (=CH₂) 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 RMN¹H de alta resolução⁵⁷, são observadas entre 5,3 e 5,7 ppm (—CH—CH—) e 0,7 a 2,4 ppm (—CH₂—C).

3.3.2. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

Outra técnica utilizada na caracterização e nos cálculos de conversão é a espectroscopia na região do infravermelho,⁵⁷ o qual é a maneira mais prática aplicável para a determinação do grau de hidrogenação nos experimentos de hidrogenação do NBR. Foram utilizados os espectrômetros Bomem B-102, operando no intervalo de 4000 a 650 cm⁻¹ e o aparelho ABB INC. modelo FTLA 2000-100, operando no intervalo de 4000 a 400 cm⁻¹, sendo o número de onda calibrado em relação à banda em 1601 cm⁻¹ de um filme padrão de poliestireno. Foi preparado um filme de látex de NBR em placa retangular de seleneto de zinco como amostra.

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⁻¹)⁵⁷ pode ser utilizada como um padrão interno de medida^{1,2}. 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 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 cm⁻¹ e das unidades 1,2 vinílicas em 916 cm⁻¹ em comparação com a absorção dos

grupos nitrílicos ν_{CN} em 2235cm^{-1} , que permanecem constantes ao longo de uma hidrogenação de NBR, assim como o espectro de NBR antes da hidrogenação.

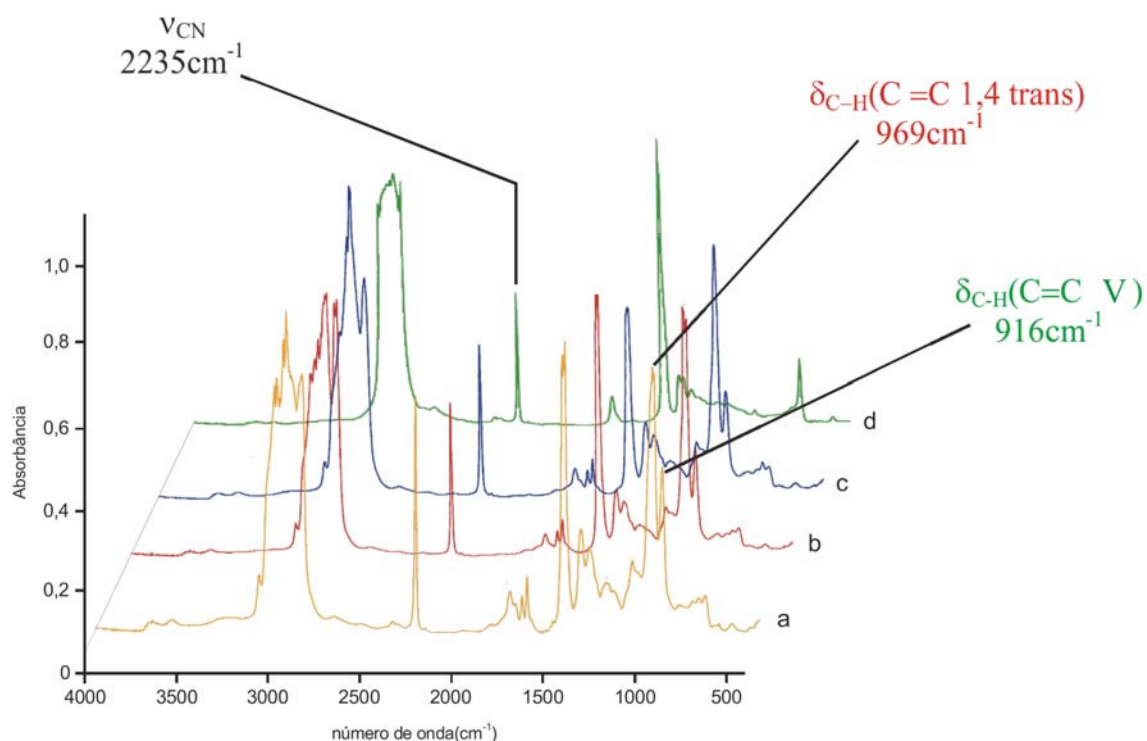


Figura 10: Espectros de IV do NBR contendo 33%-m em acrilonitrila e a) 0%; b) 17%, c) 31% e d) 100% hidrogenado.

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 916cm^{-1} que sofrem redução com o pico da unidade nitrílica em 2235cm^{-1} que não muda no decorrer da hidrogenação. As taxas de conversão ou grau de hidrogenação para as unidades 1.4 (trans) e V (vinílicas) foram calculadas a partir das seguintes equações, respectivamente:

$$\text{GH 1.4 (\%)} = 1 - (1 / a) * x_{1.4} * 100$$

$$\text{GH V (\%)} = 1 - (1 / b) * x_V * 100$$

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

3.3.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

No método termogravimétrico⁵⁸, a massa de uma amostra em uma atmosfera controlada é registrada continuamente com uma função da temperatura ou do tempo à medida que a temperatura da amostra aumenta linearmente com o tempo, ocasionando a decomposição térmica do material. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa de uma determinada substância, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química fixa, definida e constante a temperatura em que começam a se decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, etc.

Nas análises utilizou-se o equipamento da TA Instruments Modelo TGA Q5000 IR. A amostra de 16 mg foi aquecida de 40 a 700°C com variação de 20 °C/min em atmosfera de ar comprimido. A aplicação deste método termogravimétrico direciona-se muito ao estudo de

polímeros, fornecendo dados das propriedades térmicas deste polímero, como a sua resistência térmica e o seu comportamento durante a sua decomposição. Neste método temos reações de decomposição, oxidação e processos físicos como vaporização, sublimação e dessorção.

Esta técnica também pode ser utilizada para propósitos de identificação, uma vez que os padrões de decomposição são característicos para cada tipo de polímero.

3.3.4. ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA BASEADA EM FONTE DE PLASMA DE ACOPLAMENTO INDUTIVO (ICP OES)

No equipamento com plasma de acoplamento indutivo ⁵⁸ têm-se três tubos concêntricos de quartzo fundido, cada qual aberto no topo. A amostra de concentração conhecida é introduzida, onde uma corrente de argônio arrasta a mesma em forma de aerossol. Ocorre uma excitação que é proporcionada por duas ou três espiras através do qual flui uma corrente de radiofrequência. O ICP é uma fonte efetiva para emissão de radiação luminosa (emissão atômica) que pode, em princípio ser usada para determinação de todos os elementos com energia de excitação menor que o gás que suporta o plasma, no caso o argônio.

O plasma é um gás ionizado neutro, apresentando o mesmo número de íons e elétrons, sendo sustentado por um campo magnético gerado por uma bobina de radiofrequência. O campo magnético induzido gerado acelera os elétrons provocando a ionização por colisão. Após a ionização, um plasma em forma de chama forma-se perto do topo da tocha. Nos plasmas produzidos à pressão atmosférica, atingem-se temperaturas de até 10000 K. As temperaturas conseguidas no plasma facilitam a dissociação das moléculas e radicais.

No ICP-OES as amostras devem estar na forma líquida sendo introduzidas por meio de um sistema nebulizador ou câmara de nebulização para garantir a formação do aerossol cujas gotículas sejam pequenas o suficiente para alcançar o interior do ICP e serem eficientemente vaporizadas. Para análise foram preparados padrões de concentrações conhecidas de 100, 200, 400, 600 e 800 µg/L e três amostras do polímero foram pesadas, diluídas em 10 mL de água - régia e digeridas em frascos de teflon. Foi utilizado um espectrômetro de emissão óptica modelo Optima TM 2000 DV da PerkinElmer.

3.3.5. DETERMINAÇÃO DE GEL

O produto hidrogenado foi seco e aproximadamente 0,5 g foram adicionados a 50 mL de Metiletilcetona (MEK) e deixados em repouso por 24 horas em vidro shot. Posteriormente a solução foi filtrada em funil de vidro sinterizado G2. O conteúdo de gel retido no funil foi seco a 60 °C em estufa á vácuo. Após, o funil foi deixado à temperatura ambiente para resfriar, sendo pesado em seguida. A quantidade de gel foi então calculada pela seguinte fórmula ⁵⁹:

$$\% \text{ Gel} = (m_3 - m_2) / (m_1) * 100\%$$

onde,

m_1 = massa do produto hidrogenado

m_2 = massa do funil de vidro sinterizado G2

m_3 = massa do funil G2 + massa do produto hidrogenado.

3.3.6. IODOMETRIA

A iodometria ⁶⁰ compreende métodos titulométricos baseados na reação parcial de iodo, envolvendo soluções contendo iodo em presença de íon iodeto. Este sistema possui um potencial padrão intermediário em que o iodo é um agente oxidante moderado capaz de oxidar quantitativamente apenas substâncias fortemente redutoras, por outro lado, o íon iodeto como agente redutor fraco pode ser quantitativamente oxidado a iodo por substâncias oxidantes relativamente fortes. A iodometria consiste em dois distintos métodos de titulação: método direto ou iodimetria e método indireto ou iodometria. O método direto baseia-se em titular uma espécie fortemente redutora com uma solução de iodo, e o método indireto consiste em tratar a espécie oxidante a determinar com um excesso de iodeto de potássio e titular o iodo libertado com uma solução padrão de tiosulfato de sódio. O método iodométrico utilizado para determinar o número de insaturações remanescentes no polímero foi a iodometria ou método indireto, utilizando uma

solução de iodeto de potássio 15% em peso e tiosulfato de sódio 0,1 N. O indicador utilizado foi goma de amido 0,1% em peso. O número de Iodo segundo Wijs foi calculado da seguinte maneira:

$$\text{Número de Iodo} = (B - A) * N * 12,69 / m$$

B = Volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gasto para titular o branco, em mL.

A = Volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gasto para titular a amostra, em mL.

N = Normalidade da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,1 N)

m = massa da amostra em g

12,69 = miliequivalente-grama do Iodo * 100

E o grau de hidrogenação pode ser expresso pela fórmula:

$$\% \text{ GH} = 1 - (C=C_r / C=C_i) * 100$$

$C=C_r$ = número de mols remanescentes

$C=C_i$ = número de mols iniciais

3.3.7. ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RUTHERFORD (RBS)

RBS ⁶¹ é uma técnica amplamente utilizada em muitas análises de superfície no ramo da ciência dos materiais. O conceito desta técnica é simples: um feixe de íons energéticos é direcionado para os sólidos sob investigação. Os íons colidem elasticamente com átomos no interior da amostra onde são dispersos, voltando para um detector adequado que conta o número de partículas dispersas e mede as suas energias. As informações contidas nestas partículas são interpretadas de modo a conferirem, entre outros, dados sobre a composição da amostra, a distribuição de componentes dentro de uma amostra e da espessura.

Para realizar as análises foram preparadas pastilhas em que um feixe de partículas alfa de 2 MeV incide sobre a amostra, sendo este obtido no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de

Física da UFRGS no acelerador de partículas tipo Tandem. Os detectores utilizados são: ORTEC, modelo BU-012-050-100 e Oxford. O sinal que sai dos detectores é pré-amplificado através de um amplificador ORTEC, modelo 142B na saída da câmara de análise, chegando aos amplificadores ORTEC 572, com os seguintes ganhos: 208 V para o multicanal 1 e 209,5 V para o multicanal 2. Um integrador de carga foi usado para permitir a análise quantitativa das amostras.

Os comandos para início da contagem foram acionados simultaneamente no computador e no contador, onde com a aquisição dos dados têm-se espectros com a informação das contagens em função dos canais.

Esta técnica permite converter a escala em energia do espectro de íons espalhados em uma escala de massas dos elementos presentes na amostra e obter uma análise qualitativa. No entanto, a análise por RBS também permite uma análise quantitativa, relacionando a quantidade do elemento presente na amostra com o número de contagens de íons espalhados, que é dada pela expressão:

$$A = \Omega \rho_i \Delta x \xi N d\sigma/d\Omega$$

onde,

A = número de íons detectados

Ω = ângulo sólido do detector

ρ_i = concentração do elemento i na amostra (átomo/cm²)

Δx = espessura da amostra

ξ = eficiência de detecção

N = número de íons incidentes

$d\sigma/d\Omega$: seção de choque diferencial de espalhamento.

A seção de choque de espalhamento corresponde à área efetiva que cada átomo representa para o processo de colisão. O seu cálculo depende do potencial utilizado para descrever a interação entre o íon e o elemento alvo. No caso de colisões nucleares elásticas, a interação entre o íon e o alvo é bem descrita pelo potencial coulombiano, dado por:

$$V(r) = (Z_1 Z_2 e^2 / 4\pi \epsilon_0) * 1/r$$

onde,

Z_1 = número atômico do íon incidente

Z_2 = número atômico do íon alvo

e = carga elementar do elétron

r = distância entre o íon e alvo

ϵ_0 = constante de permissividade no vácuo

A partir do potencial coulombiano, obtém-se a seção de choque de espalhamento de Rutherford ⁶¹:

$$d\sigma/d\Omega = \{Z_1 Z_2 e^2 / 4E\}^2 * 4/\sin^4 \theta * \{ [1 - ((M_1/M_2) \sin \theta)^2]^{1/2} + \cos \theta / [1 - ((M_1/M_2) \sin \theta)^2]^{1/2} \}^2$$

Uma vez obtida a seção de choque (σ) para cada elemento, pode-se calcular a razão atômica ou molar entre os componentes de um filme ou pastilha medindo-se as alturas obtidas pelos espectros. A expressão abaixo mostra como calcular esta razão para selênio/ alumínio, supondo Se_mAl_n , onde m e n são os respectivos índices estequiométricos, utilizando a relação das alturas obtidas nas análises (H_0^{Se}/H_0^{Al}) e das energias ($\sigma_{Se}(E_0)/\sigma_{Al}(E_0)$) calculadas pela equação acima descrita.

$$H_0^{Se} / H_0^{Al} = \sigma_{Se}(E_0) / \sigma_{Al}(E_0) * m / n$$

onde,

H_0^{Se} = altura medida pelo espectro obtido nas análises referente ao selênio

H_0^{Al} = altura medida pelo espectro obtido nas análises referente ao alumínio

σ_{se} = seção de choque de espalhamento para o selênio

σ_{Al} = seção de choque de espalhamento para o alumínio

E_0 = energia inicial.

m = índice estequiométrico para o selênio

n = índice estequiométrico para o alumínio

3.3.8. ANÁLISE POR ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO (BET)

Através desta técnica ⁶² são medidas as propriedades físico-químicas dos catalisadores como área superficial (S_{BET}), o diâmetro do poro (d_p) e o volume do poro (v_p). As amostras (0,1 – 0,2 g) foram tratadas sob vácuo (10^{-2} mbar) a 110°C por 6 h. As isotermas de adsorção foram medidas a -196°C . As análises foram realizadas em um analisador de área superficial Gemini 2375 (Micrometrics).

O método BET foi elaborado por Brunauer, Emmett e Teller e baseia-se na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a diversas pressões na temperatura do nitrogênio líquido, empregando no cálculo uma equação por eles deduzida que permite, a partir de algumas experiências, determinar o volume de N_2 (V_m) necessário para formar uma camada monomolecular sobre o material adsorvido, a partir da isotérmica de adsorção física. Inicialmente, quando a pressão do gás aumenta, ocorre a formação de multicamadas nas zonas já recobertas, antes de ocorrer a formação de uma monocamada correspondente ao recobrimento total. As isotermas obtidas geralmente são do tipo II (representam adsorventes não porosos ou de poros relativamente grandes) ou IV (representam o fenômeno de condensação capilar característicos de materiais mesoporosos) em que a equação de B.E.T pode ser aplicada. Esta equação é uma derivada de Langmuir, aplicada à condensação polimolecular:

$$P/V(P_0 - P) = 1/CV_m + (C - 1) / (CV_m) * P / P_0$$

onde,

V = volume de N_2 adsorvido à pressão parcial P / P_0

V_m = volume de N_2 para cobrir o adsorbato com uma camada monomolecular

P_0 = pressão de saturação do adsorbato gasoso na temperatura que é efetuado o experimento

C = uma constante na qual intervém a energia de condensação relacionada exponencialmente com os calores de adsorção e de liquefação do gás, em que:

$$C = e^{(q_a - q_L) / RT}$$

onde,

q_a = calor de adsorção na primeira camada

q_L = calor de liquefação do adsorbato em todas as outras camadas

Quanto maior é o valor de C , mais a isoterma aproxima-se da forma da isoterma do Tipo II, e mais rigoroso é o cálculo da área específica.

O modelo BET baseia-se em várias hipóteses:

- i) para a primeira camada, a velocidade de evaporação é igual à velocidade de condensação
- ii) o calor de adsorção é considerado independente da taxa de recobrimento
- iii) não existe interação entre as moléculas adsorvidas
- iv) para camadas além da primeira, a velocidade de adsorção é proporcional à fração da primeira camada ainda vazia
- v) a velocidade de desorção numa dessas camadas é proporcional à quantidade de adsorbato nela existente
- vi) o calor de adsorção para todas as camadas exceto a primeira, é igual ao calor de liquefação do adsorbato
- vii) o número de camadas torna-se infinito quando $P = P_{\text{liquefação}}$

Quando a equação BET é verificada, um gráfico de $P/V(P_0 - P)$ vs. P/P_0 deverá representar uma reta com intersecção $1 / CV_m$ e inclinação $(C - 1) / CV_m$.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão abordados os resultados obtidos na hidrogenação do látex de NBR pelo método via diimida em quatro sistemas independentes empregando precursores catalíticos diferentes: ácido bórico, sulfato de cobre (II) e selênio em meio homogêneo, dióxido de selênio em meio heterogêneo. Nele serão discutidos os parâmetros analisados, como temperatura, tempo, concentrações de catalisador e reagentes utilizados, o uso de antioxidantes, os mecanismos mais prováveis e o estudo cinético. Também, será apresentada a caracterização dos produtos hidrogenados através das técnicas analíticas citadas no capítulo 3.

4.1.SISTEMA EMPREGANDO H_3BO_3

4.1.1. EFEITO DA TEMPERATURA

O efeito da temperatura é de extrema importância uma vez que apresenta dependência direta com a eficiência de hidrogenação. Em processos catalíticos, este parâmetro interfere na pressão de vapor do solvente e solubilidade do gás na solução como também aumenta as constantes de velocidade segundo Arrhenius. Na Tabela 2 temos os estudos otimizados em diferentes temperaturas para a hidrogenação de látex de NBR em meio homogêneo, utilizando ácido bórico (H_3BO_3) como precursor catalítico em meio reacional com hidrazina (N_2H_4) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Temos também, as razões molares de $[N_2H_4]/ [H_2O_2]$ e $[N_2H_4]/ [C=C]$.

Tabela 2. Experimentos de Hidrogenação^a de Látex via diimida, variando-se a temperatura.

Reação	Temperatura (°C)	GH 1,4 (%)	GH V (%)	[N ₂ H ₄]/[C=C] (mol)	[N ₂ H ₄]/[H ₂ O ₂] (mol)
1	40	73	100	2,0	0,6
2	60	71	100	2,0	0,6
3	70	88	100	2,0	0,6
4	80	59	100	2,0	0,6

^aCondições reacionais: 5,52 g de Látex de NBR (0,067 mol C=C), 6,7 g de Hidrazina (0,134 mol), 7 mL de Peróxido de Hidrogênio (0,226 mol), 0,2 g de ácido bórico (0,003 mol), 4 h de reação.

Na Tabela 2 com os resultados do efeito da temperatura, percebe-se que após 70°C (reação 4) não temos mais uma hidrogenação efetiva ou que pelo menos permaneça constante. Este decréscimo no grau de hidrogenação é esperado, pois a faixa de temperatura empregada durante os processos de hidrogenação de Látex de NBR descritos na literatura é de 40-70°C e pressão ambiente². Temperaturas superiores a 70°C não costumam serem utilizadas devido uma possível decomposição da hidrazina, impedindo a formação da espécie ativa diimida, diminuindo o grau de hidrogenação. Percebe-se também, que a razão [N₂H₄]/ [C=C] é igual a 2 nas condições em que utilizam-se 0,134 mol de hidrazina para hidrogenar 0,067 mol de duplas ligações em 5,52 g de látex de NBR. Apesar do grau de hidrogenação de 88% mostrado na Tabela 2 (reação 3) não ser tão efetivo, esta razão pode ser aumentada uma vez que Rempel e colaboradores^{6,7} mostram que a razão [N₂H₄]/ [C=C] deve se situar entre 2 e 4 para a obtenção de sistemas com máxima hidrogenação em reações utilizando hidrazina, peróxido de hidrogênio e ácido bórico ou sulfato de cobre.

4.1.2. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE LÁTEX

Ainda na temperatura de 70°C em que não há decomposição da hidrazina e que conseqüentemente, não temos a formação de amina, reações com volumes diferentes de látex foram realizados, conforme a Tabela 3.

Tabela 3. Experimentos de Hidrogenação^a de Látex via diimida, variando-se o volume de látex.

Reação	Volume (mL)	C=C (mol)	GH 1,4 (%)	GH V (%)	[N ₂ H ₄]/ [C=C] (mol)	[N ₂ H ₄]/ [H ₂ O ₂] (mol)
5	12	0,036	84	100	3,7	0,6
6	16	0,048	91	100	2,8	0,6
7	20	0,060	84	100	2,2	0,6
8	23	0,067	83	100	1,9	0,6

^aCondições reacionais: 6,7 g de Hidrazina (0,134 mol), 7 mL de Peróxido de Hidrogênio (0,226 mol), 0,2 g de ácido bórico (0,003 mol), 4 h e 70°C.

Pela Tabela 3 observa-se que em 16 mL de látex (reação 6) utilizando-se as mesmas condições da reação 3 (Tabela 2) para 23 mL de látex, o grau de hidrogenação passou de 88% para 91% num tempo de reação menor que passou de 6 h para 4 h.

O objetivo deste estudo foi aumentar a razão molar [N₂H₄]/ [C=C] que passou de 2,0 (reação 3) para 2,8 (reação 6), mantendo-se as mesmas condições empregadas no estudo do efeito da temperatura mas num tempo reacional menor de 6 h para 4 h. A razão [N₂H₄]/ [C=C] aumentou de 2 quando 0,067 mol de duplas ligações foram hidrogenadas para 2,8 referente a conversão de 0,048 mol de duplas ligações, onde observou-se um efetivo aumento no grau de hidrogenação.

4.1.3. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE H₂O₂

A concentração de peróxido de hidrogênio utilizada no meio reacional é muito importante, pelo fato deste reagente ser responsável pela oxidação da hidrazina e conseqüente formação de diimida para que ocorra a saturação das duplas ligações. Porém, um excesso de peróxido de hidrogênio gera efeito contrário ocasionando diminuição na formação de diimida, devido geração de amina na solução. Na tabela 4 temos estudos do efeito da quantidade de peróxido que pode ser utilizada nas condições reacionais empregadas.

Tabela 4. Experimentos de Hidrogenação^a de Látex via diimida, variando-se a quantidade de peróxido de hidrogênio(30%).

Reação	H ₂ O ₂ (mL)	H ₂ O ₂ (mol)	GH 1,4 (%)	GH V (%)	[N ₂ H ₄]/ [C=C] (mol)	[N ₂ H ₄]/ [H ₂ O ₂] (mol)
9	3,5	0,113	61	100	2,0	1,2
10	7	0,226	83	100	2,0	0,6
11	11	0,355	78	100	2,0	0,4
12	30	0,968	100	100	2,0	0,2

^aCondições reacionais: 5,52 g de Látex de NBR (0,067 mol C=C), 6,7 g de Hidrazina (0,134 mol), 0,2 g de ácido bórico (0,003 mol), 60°C, 6 h de reação e pressão ambiente.

Pela Tabela 4 observa-se uma diminuição no grau de hidrogenação de 83% (7 mL, reação 10) para 78% (11 mL, reação 11) quando aumenta-se a quantidade de peróxido de hidrogênio utilizada no meio reacional. Este fato deve-se a formação de amina gerada quando 11 mL de peróxido de hidrogênio são adicionados na solução. Sendo que quando um excesso de peróxido de hidrogênio (30 mL, reação 12) é utilizado tem-se 100% de conversão e formação de amina. As Figuras 11-13 mostram os produtos das reações da Tabela 4 analisados através do RMN¹H, enfatizando a formação de amina.

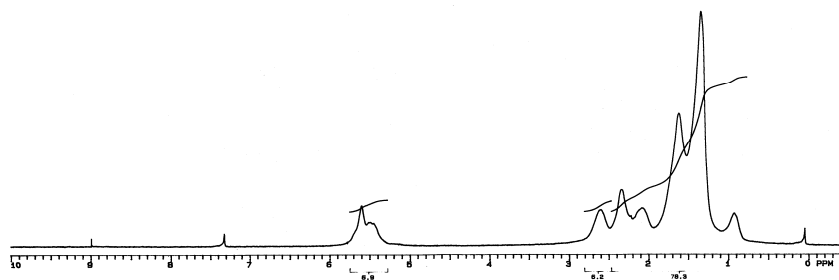


Figura 11: Espectro de RMN¹H com 7 mL de peróxido de hidrogênio nas condições reacionais de 5,52 g de látex, 6,7 g de Hidrazina, 0,2 g de ácido bórico, 60°C, 6 h de reação.

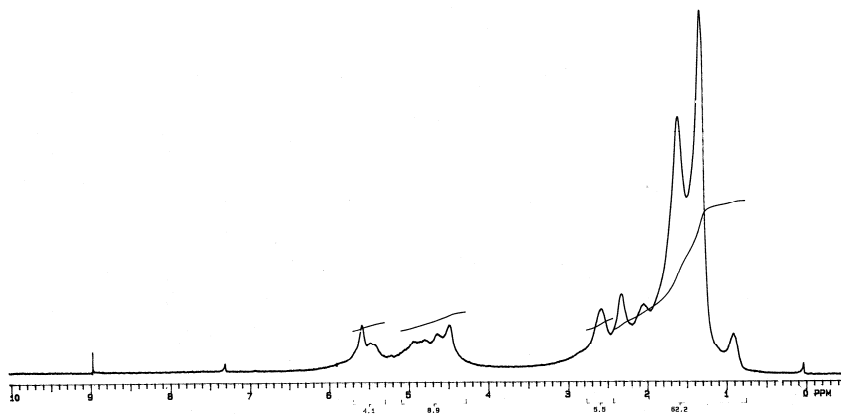


Figura 12: Espectro de RMN¹H com 11 mL de peróxido de hidrogênio nas condições reacionais de 5,52 g de látex, 6,7 g de Hidrazina, 0,2 g de ácido bórico, 60°C, 6 h de reação.

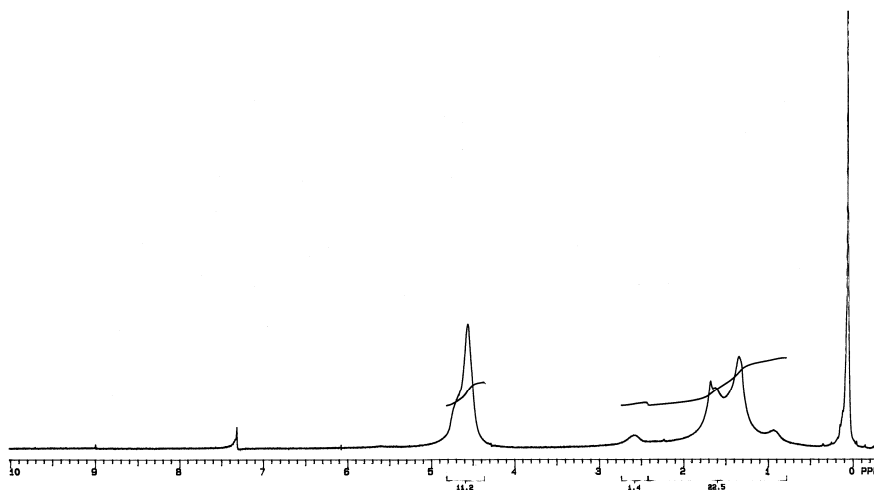


Figura 13: Espectro de RMN¹H com 30 mL de peróxido de hidrogênio nas condições reacionais de 5,52 g de látex, 6,7 g de Hidrazina, 0,2 g de ácido bórico, 60°C, 6 h de reação.

Pelas Figuras 11-13 conclui-se que em torno de 7 mL pode-se fazer um estudo para alcançarmos um grau de hidrogenação mais alto. Acima de 7 mL, temos a diminuição na conversão das duplas ligações e a perda na seletividade do processo iniciada pelo começo de formação de amina. Onde com 30 mL observa-se a presença de amina, caracterizada pelo aparecimento de pico no espectro de RMN ^1H entre 4 e 5 ppm.

4.1.4. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE H_3BO_3

A quantidade de catalisador utilizada para hidrogenação de duplas olefinicas irá depender do tipo de substrato e das condições reacionais empregadas para que o processo de hidrogenação seja bem sucedido. Maiores quantidades de catalisador são necessárias para se hidrogenar olefinas mais substituídas, mas em geral o que deve ser considerado é a reatividade dos diversos tipos de ligações olefinicas que é variável.

Na Tabela 5 temos uma análise da quantidade máxima de ácido bórico para hidrogenação de 0,036 mol de duplas ligações, onde um excesso faz com que ocorra uma desativação do catalisador pela formação de multiespécies.

Tabela 5. Experimentos de Hidrogenação^a de Látex via diimida, variando-se a quantidade de ácido bórico.

Reação	H_3BO_3 (g)	H_3BO_3 (mol)	GH 1,4 (%)	GH V (%)	$[\text{N}_2\text{H}_4]/[\text{C}=\text{C}]$ (mol)	$[\text{H}_3\text{BO}_3]/[\text{C}=\text{C}]$ (mol)
13	0,2	0,003	82	100	3,7	0,083
14	0,4	0,006	91	100	3,7	0,167
15	0,6	0,009	91	100	3,7	0,250

^aCondições reacionais: 2,9 g de látex (0,036 mol C=C), 6,7 g de Hidrazina (0,134 mol), 7 mL de Peróxido de Hidrogênio (0,226 mol), 70°C, 4 h de reação e pressão ambiente.

Através dos resultados mostrados na tabela acima, observa-se que o grau de hidrogenação atinge 91% de conversão das duplas ligações para quantidades de ácido bórico de 0,4-0,6 g (reações 14-15). Acima de 0,6 g não temos mais um sistema altamente seletivo para as hidrogenações das insaturações em sistemas homogêneos onde o precursor catalítico não reage

mais de forma efetiva com a hidrazina para formação do intermediário diimida e diminuindo a conversão do processo devido coagulação do sistema. A razão $[N_2H_4]/ [C=C]$ ficou igual a 3,7 para hidrogenar 0,036 mol de duplas ligações nas condições de 6,7 g de Hidrazina, 7 mL de Peróxido de Hidrogênio, 70°C e 4 h de reação.

4.1.5. EFEITO DO TEMPO

O estudo do tempo de reação também foi investigado, onde a evolução da hidrogenação ao longo das 6 horas foi estudada retirando alíquotas de 1 em 1 hora. O estudo deste efeito sobre a conversão das duplas ligações do NBR é mostrado na Tabela 6.

Tabela 6. Experimentos de Hidrogenação^a de Látex via diimida, variando-se o tempo de reação.

Reação	Tempo (h)	GH 1,4 (%)	GH V (%)	$[N_2H_4]/ [C=C]$ (mol)
16	1	83	100	2,8
17	2	84	100	2,8
18	3	84	100	2,8
6	4	91	100	2,8
19	6	91	100	2,8

^aCondições reacionais: 3,8 g de látex (0,048 mol de C=C), 6,7 g de Hidrazina (0,134 mol), 7 mL de Peróxido de Hidrogênio 0,226 mol), 0,2 g de ácido bórico (0,003 mol), 4 h de reação.

Espera-se que com o aumento do tempo reacional, o grau de hidrogenação das duplas ligações também deva aumentar. Pela Tabela 6, observa-se este comportamento, onde com 4 h de reação (reação 6) atinge-se uma conversão de 91%. No entanto, o aumento no tempo de reação de 4h para 6 h (reação 19) não torna mais efetivo o processo de hidrogenação, o qual mantêm-se constante.

Pelo fato de que em tempos mais longos (acima de 4 h) não obtivemos um aumento na conversão, conclui-se que para atingirmos a máxima conversão é necessário aumentarmos as quantidades de alguns reagentes conforme será descrito ao longo do texto. O estudo ao longo do tempo mostrado na Tabela 6 pode ser visualizado na Figura 14.

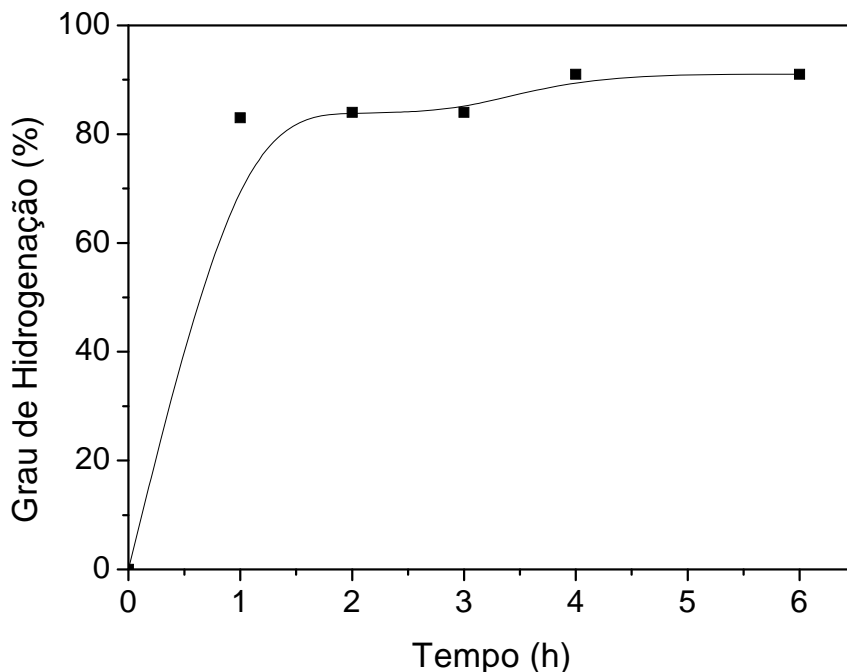


Figura 14: Experimentos de Hidrogenação^a do NBR em meio homogêneo via diimida, variando-se o tempo.

A partir dos dados dos estudos relatados acima, pode-se perceber que o sistema ideal para obter-se 91% de hidrogenação utilizou as seguintes condições: 3,8 g de látex de NBR (0,048 mol de duplas C=C), 6,7 g de hidrazina (0,134 mol), 7 mL de peróxido de hidrogênio e 0,2 g de ácido bórico em 70°C e tempo reacional de 4 h. No entanto, para o sistema hidrogenar 100% das duplas ligações C=C, foi necessário aumentarmos as quantidades de peróxido de hidrogênio, de hidrazina e de ácido bórico, onde foi utilizado 3,8 g de látex de NBR (0,048 mol de duplas C=C), 6,9 g de hidrazina (0,138 mol), 8,5 mL de peróxido de hidrogênio e 0,6 g de ácido bórico em 70°C e 4 h de reação. Este sistema mostrou-se altamente seletivo nas hidrogenações das duplas sem atacar o grupamento nitrila e sem formação de amina. Porém a quantidade de gel encontrada foi de 41%.

4.2. SISTEMA EMPREGANDO $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Uma vez conhecido os parâmetros de temperatura, tempo, concentração de reagentes, etc, relatados no estudo com ácido bórico, realizou-se um novo estudo com base nos trabalhos de Rempel ^{6,7} e colaboradores, onde em substituição do ácido bórico utilizam-se íons metálicos como ativadores. Em nossos experimentos reações com íons Cu^{2+} , hidrazina e peróxido de hidrogênio foram investigados utilizando as mesmas condições do melhor sistema com ácido bórico, obtendo 87% de conversão. As condições utilizadas foram 3,8 g de látex de NBR, 6,9 g de hidrazina, 8,5 mL de peróxido de hidrogênio e 0,007 g de sulfato de cobre em 70°C e 4 h de reação.

Um estudo paralelo foi realizado aumentando a quantidade de ativador a fim de aumentarmos o grau de hidrogenação de 87% até então alcançado. Isto porque a razão $[\text{N}_2\text{H}_4]/[\text{C}=\text{C}] = 2,9$ está alta quando comparada com o valor da literatura ^{6,7,21} em que com a razão $[\text{N}_2\text{H}_4]/[\text{C}=\text{C}] = 2$ obtém-se 98% de hidrogenação em condições semelhantes. A Tabela 7 mostra os resultados obtidos.

Tabela 7. Experimentos de Hidrogenação de Látex via diimida, variando-se a quantidade de catalisador.

Reação	CuSO_4 (g)	CuSO_4 (mol)	GH 1,4 (%)	GH V (%)	$[\text{N}_2\text{H}_4]/[\text{C}=\text{C}]$	$[\text{CuSO}_4]/[\text{C}=\text{C}]$
20	0,007	0,0001	87	100	2,9	0,002
21	0,014	0,0002	34	100	2,9	0,004
22	0,028	0,0004	34	100	2,9	0,008

^aCondições reacionais: 3,8 g de látex (0,048 mol C=C), 6,9 g de Hidrazina (0,138 mol), 8,5 mL de Peróxido de Hidrogênio (0,275 mol), 70°C e 4 h de reação.

Pela Tabela 7 percebe-se que acima de 7 mg (reação 20) o grau de hidrogenação do Látex de NBR diminui de 87% para 34% (reações 21-22), em virtude do aumento de sulfato de cobre(II) na solução. Com o aumento da quantidade de catalisador, temos a diminuição na conversão das insaturações pela formação de multiespécies catalíticas através do fenômeno de agregação, diminuindo a atividade do catalisador e, conseqüentemente, diminuindo o grau de

hidrogenação do sistema. Observa-se também que nos sistemas com quantidades acima de 7 mg de sulfato de cobre(II) começa a ocorrer coagulação de látex.

Assim, um estudo variando-se o tempo reacional foi realizado a fim de aumentarmos o grau de hidrogenação, uma vez que não seria viável aumentarmos as quantidades dos demais reagentes nem a temperatura. Isto porque estamos nas condições limites de formação de amina, degradação de hidrazina e desativação do catalisador, já relatadas anteriormente nos estudos realizados com ácido bórico. Mesmo assim, um último estudo aumentando o tempo reacional foi realizado com o objetivo de melhorar o grau de hidrogenação de 87%. Este estudo pode ser visto na Tabela 8.

Tabela 8. Experimentos de Hidrogenação de Látex via diimida, variando-se o tempo de reação.

Reação	Tempo (h)	GH 1,4 (%)	GH V (%)	$[N_2H_4]/[C=C]$
23	1	45	100	2,9
24	3	70	100	2,9
25	4	87	100	2,9
26	7	87	100	2,9

^aCondições reacionais: 3,8 g de látex (0,048 mol C=C), 6,9 g de Hidrazina (0,138 mol), 8,5 mL de Peróxido de Hidrogênio, 0,007 g de catalisador (0,0001 mol) e pressão ambiente.

Pela Tabela 8 percebe-se que não há aumento no grau de hidrogenação com o aumento do tempo reacional de 4 h (reação 25) para 7 h (reação 26). Como o sistema utilizando íons cúpricos como ativadores, não foi efetivo nas hidrogenações de NBR em fase aquosa hidrogenando apenas 87% das duplas ligações quando comparado com o sistema empregando ácido bórico com 100% de conversão, um novo sistema descrito a seguir foi investigado. Nos sistemas utilizando íons cúpricos foi encontrado 11% de gel.

4.3. SISTEMA EMPREGANDO SELÊNIO EM MEIO HOMOGÊNEO

Neste sistema descreve-se a conversão das insaturações do NBR em sua forma látex, também empregando o método via diimida. Nos estudos anteriores tem-se o emprego de peróxido de hidrogênio como agente oxidante em presença de ativadores metálicos como: Cu^{2+} ou em presença de ácido bórico. Nas reações com selênio emprega-se um fluxo de gás oxigênio em uma solução contendo látex ao invés do uso de hidroperóxidos. O ativador utilizado, selênio, acelera a formação do intermediário diimida, facilitando a oxidação da hidrazina em presença da atmosfera oxidante. Como veremos nos sistemas citados logo abaixo, o emprego de selênio como ativador em substituição dos íons metálicos revela maior eficiência no processo de hidrogenação, uma vez que a formação do intermediário diimida forma-se com o uso de menor quantidade de hidrazina não havendo a necessidade de excesso de hidrazina em solução.

Experimentalmente, a solução de NBR na forma látex juntamente com hidrazina e selênio é colocada no reator, onde um fluxo de oxigênio alimenta continuamente a solução até o término da reação ⁶³.

4.3.1. EFEITO DA TEMPERATURA

O estudo do efeito da temperatura para o sistema empregando selênio foi investigado na faixa de temperatura de 25 a 70°C. Isto porque em temperaturas acima de 70°C há diminuição no grau de hidrogenação devido à degradação de hidrazina. A Tabela 9 a seguir apresenta o estudo realizado em diferentes temperaturas e o desempenho da conversão das insaturações durante o processo de hidrogenação.

Tabela 9. Experimentos de Hidrogenação^a do NBR em meio homogêneo via diimida, variando-se a temperatura.

Reação	Temperatura (°C)	GH 1,4 (%)	GH V (%)	[N ₂ H ₄]/[C=C]
27	25	10	2	1,6
28	40	9	43	1,6
29	60	75	100	1,6
30	70	75	100	1,6

^aCondições reacionais: 11,04 g de látex (0,14 mol C=C), 10,03 g de Hidrazina (0,2 mol), 0,0110 g de selênio (0,0004 mol), 0,5 L/min de oxigênio e 8 h de reação.

Pela Tabela 9 observa-se que o grau de hidrogenação nas condições de 11,04 g de látex, 10,03 g de Hidrazina, 0,0110 g de selênio, 0,5 L/min de oxigênio e 8h de reação ainda é baixo (75%). Sendo que em temperaturas mais altas (acima de 60°C) a hidrogenação não é mais efetiva, mantendo-se constante também em 70°C (reações 29-30).

O efeito do estudo do comportamento da temperatura mostrado na Tabela 9 pode ser visualizado pela Figura 15 abaixo.

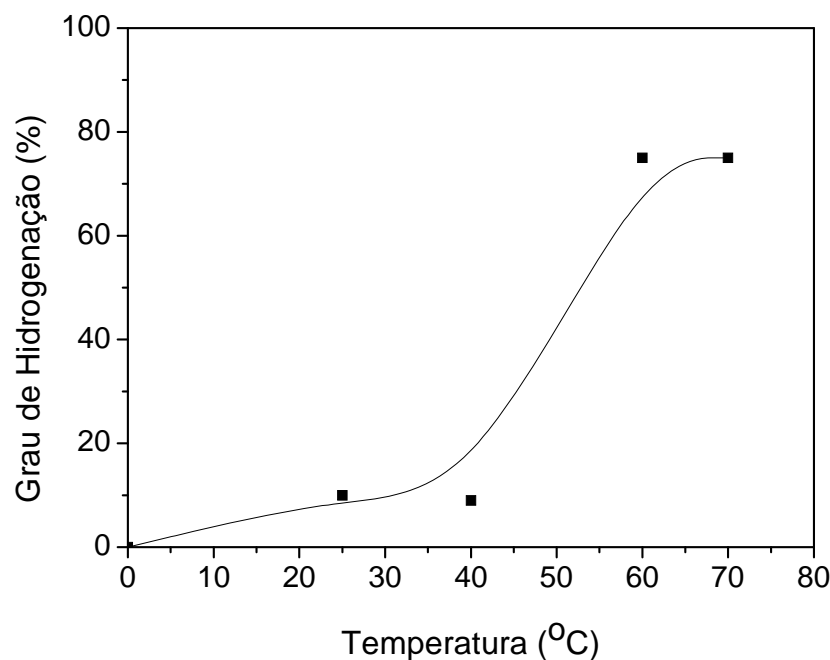


Figura 15: Variação da conversão das duplas ligações carbono-carbono do NBR com a temperatura empregando-se o processo de hidrogenação com diimida em homogêneo.

Com os dados obtidos através do estudo variando-se a temperatura, percebe-se a necessidade de um aumento na quantidade de catalisador ou de hidrazina no sistema para obtenção de um melhor resultado na conversão das insaturações em temperaturas em torno de 60°C.

4.3.2. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR EM FLUXO DE OXIGÊNIO DE 0,5 L/MIN.

Este experimento permite avaliar o efeito da concentração de catalisador na temperatura de 60°C nas mesmas condições descritas no estudo do efeito da temperatura, variando-se neste caso a quantidade de selênio empregada. Quantidades controladas de catalisador devem ser empregadas para que não ocorra a formação de multiespécies e a desativação deste em solução. A Tabela 10 mostra esta variação empregada para converter 0,14 mol de duplas ligações C=C.

Tabela 10. Experimentos de Hidrogenação^a do NBR em meio homogêneo via diimida, variando a quantidade de selênio em fluxo 0,5 L/min.

Reação	Se (mg)	Se (mol)	GH 1,4 (%)	GH V (%)	[N ₂ H ₄]/[C=C]	[Se]/[C=C]
31	5,5	0,00006	46	64	1,4	0,0004
29	11,0	0,00013	75	100	1,4	0,0009
32	21,0	0,00025	100	100	1,4	0,0018

^aCondições reacionais: 11,04 g de látex (0,14 mol C=C), 10,03 g de Hidrazina (0,2 mol), 60°C e 8 h de reação.

Observa-se pela Tabela 10 que no sistema com 0,0210 g de selênio (0,25 mmol) foi obtido 100% de hidrogenação. A evolução em direção ao melhor resultado pode ser visualizada na Figura 16 abaixo.

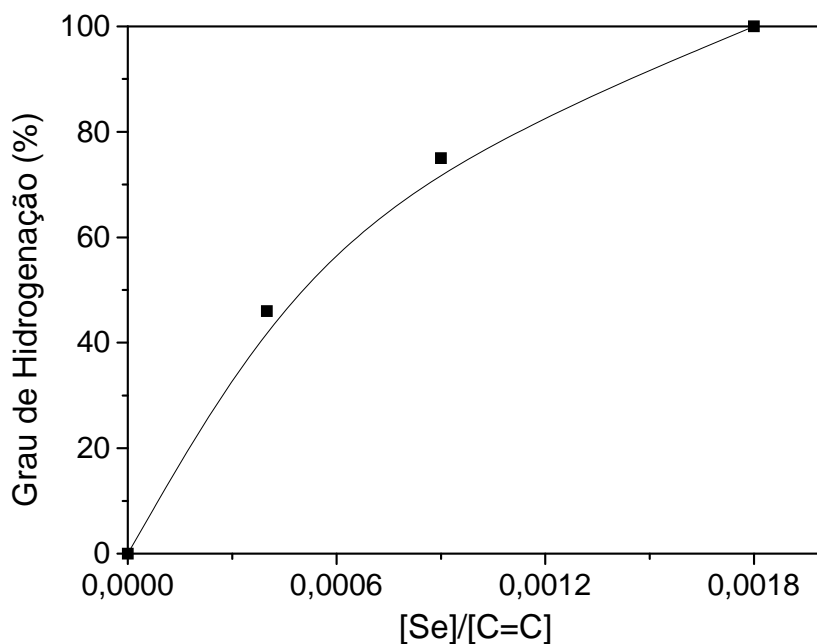


Figura 16: Experimentos de Hidrogenação^a do NBR em meio homogêneo via diimida, variando a quantidade de catalisador Selênio.

Pela Figura 16 observa-se a máxima conversão das insaturações quando 0,0210 g de selênio é utilizado no sistema. No entanto, deseja-se utilizar menores quantidades de catalisador e menores tempos de reação, sem perder a eficiência na conversão do processo obtida neste sistema. Assim, um estudo ao longo do tempo com menor quantidade de catalisador e com um maior fluxo de oxigênio foi investigado.

4.3.3. EFEITO DO TEMPO

Um estudo ao longo do tempo foi realizado com menores quantidades de látex e reagentes com o objetivo de diminuir o tempo de 8 h, mantendo-se a máxima conversão das insaturações. Neste sistema foram adicionados ao reator 5,52 g de látex (0,067 mol de C=C), 5,15 g de N₂H₄ (0,1 mol de hidrazina hidratada 64%) e 0,0055 g de selênio (0,7 mmol de Se). Neste exemplo o sistema foi alimentado por um fluxo de oxigênio maior (1 L/min) sob agitação em diferentes tempos de reação. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 11 abaixo.

Tabela 11. Experimentos de Hidrogenação^a do NBR em meio homogêneo via diimida, variando o tempo de reação.

Reação	Tempo (h)	GH 1,4 (%)	GH V (%)	[N ₂ H ₄]/[C=C]
33	1	14	43	1,5
34	3	89	100	1,5
35	5	100	100	1,5

^aCondições reacionais: 5,52 g de látex (0,067 mol C=C), 5,15 g de Hidrazina (0,1 mol), 0,0055 g de catalisador (0,00007 mol), 60°C e fluxo de 1 L/min de oxigênio.

A Tabela 11 mostra que em 5 h de reação nas condições de 5,52 g de látex, 5,15 g de Hidrazina, 0,0055 g de catalisador, 60°C e um fluxo de oxigênio maior igual a 1 L/min hidrogena-se 100% de 0,067 mol de duplas ligações (reação 35).

Observa-se que a razão $[N_2H_4]/[C=C] = 1,5$ é menor quando comparada com os sistemas estudados anteriormente e com os valores referidos pela literatura^{6,7} onde esta deve ser no mínimo igual a 2. Estes resultados estão expressos no gráfico abaixo. O comportamento deste estudo ao longo do tempo pode ser visto na Figura 17.

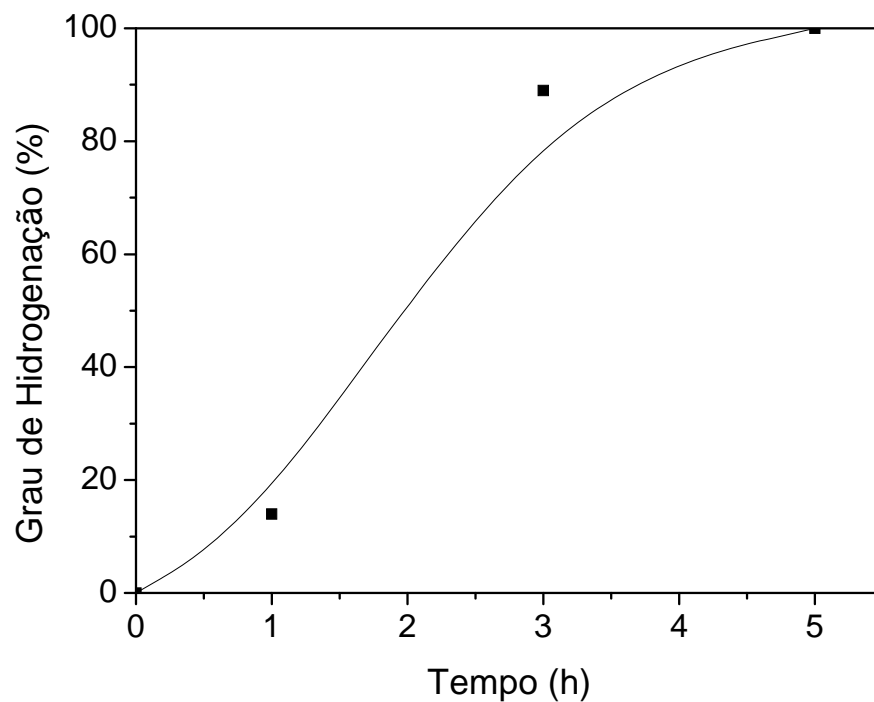


Figura 17: Experimentos de Hidrogenação^a do NBR em meio homogêneo via diimida, analisando a evolução da reação ao longo do tempo.

Uma vez obtido 100% de hidrogenação com 0,0055 g de catalisador em 5 h de reação, um estudo com menores quantidades de catalisador foi investigado, mantendo-se o fluxo de oxigênio de 1 L/min.

4.3.4. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR EM FLUXO DE OXIGÊNIO DE 1L/MIN.

O efeito da concentração de catalisador em fluxo 1L/min em 5,52 g de látex (0,067 mol de C=C), 5,15 g de N₂H₄ (0,1 mol de hidrazina hidratada 64%) na temperatura de 60°C e 5 h de reação é mostrado na Tabela 12:

Tabela 12. Experimentos de Hidrogenação^a do NBR em meio homogêneo via diimida, variando a quantidade de selênio em fluxo 1L/min.

Reação	Se (mg)	Se (mol)	GH 1,4 (%)	GH V (%)	[N ₂ H ₄]/[C=C]	[Se]/[C=C]
35	5,5	0,00006	100	100	1,5	0,0006
36	2,7	0,00003	83	100	1,5	0,0003
37	1,3	0,00001	77	100	1,5	0,0001

^aCondições reacionais: 5,52 g de látex (0,067 mol C=C), 5,15 g de Hidrazina (0,1 mol), 60°C e 5 h de reação.

Os resultados apresentados na Tabela 12 acima mostram que a eficiência do processo de hidrogenação diminui em menores quantidades de catalisador, ou seja, com 0,0055 g de selênio (reação 35) houve máxima conversão das insaturações. Abaixo deste valor, a atividade do catalisador é ineficiente diminuindo o grau de hidrogenação.

O comportamento da diminuição de catalisador pode ser visualizado na Figura 18 abaixo.

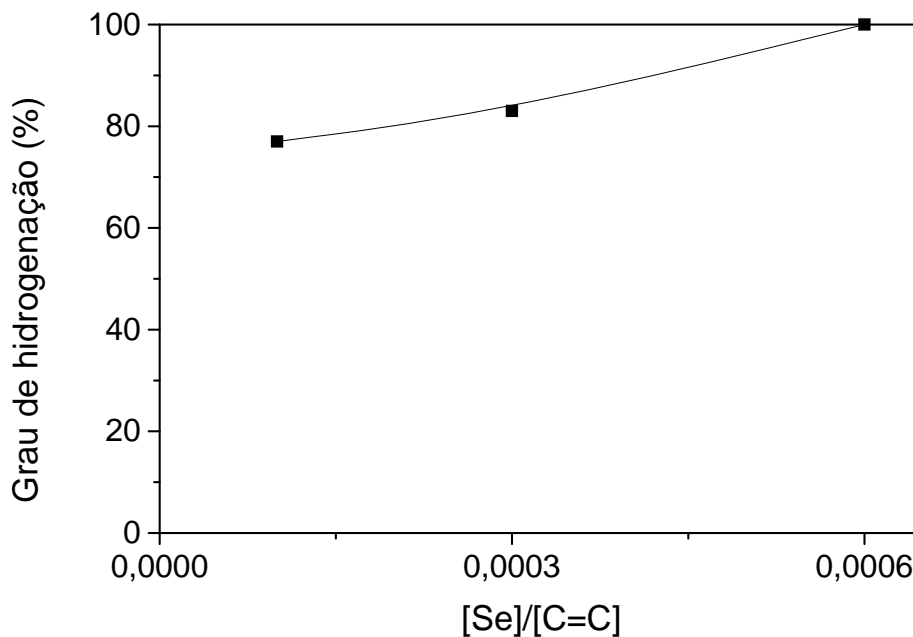


Figura 18: Experimentos de Hidrogenação^a do NBR em meio homogêneo via diimida, variando a quantidade de catalisador Selênio.

Podemos concluir que o sistema com Selênio é a melhor alternativa em termos de aplicação industrial quando as condições empregadas nos três estudos realizados para hidrogenação de NBR em solução aquosa via hidrazina são comparadas. Nele as quantidades dos reagentes são menores em termos de catalisador e hidrazina, que é o reagente limitante, e a razão $[N_2H_4]/[C=C] = 1,5$ é menor que os valores citados na literatura^{6,7}, onde esta razão varia em torno de 2 e 4 para obtenção de altas conversões. Neste sistema com 5,52 g de látex (0,067 mol de C=C), 5,15 g de N_2H_4 (0,1 mol de hidrazina hidratada 64%), 0,0055 g de selênio (0,7 mmol de Se) e um fluxo de oxigênio de 1 L/min foi obtido 100% de hidrogenação.

4.4. ESTUDO DA FORMAÇÃO DE GEL

Uma vez que nos capítulos anteriores mostramos que os sistemas estudados levam a uma elevada taxa de conversão das ligações duplas carbono-carbono, resta a resolver o problema de gel observado nos produtos hidrogenados. Durante os estudos de formação de gel, percebe-se que a quantidade de crosslink aumenta significativamente durante o processo de secagem do produto. Assim, estudos com diferentes modos de secagem foram investigados no sistema empregando selênio em meio homogêneo. Estes modos de secagem foram classificados da seguinte forma:

- A (secagem em temperatura ambiente)
- B (secagem à vácuo)
- C (secagem à vácuo e aquecimento de 60 °C durante 1 h)

Também foram investigados diferentes modos de adição de hidrazina com o objetivo de reduzir a formação de gel ao longo das reações. Estes resultados são mostrados na Tabela 13.

Tabela 13. Diferentes modos de adição de N₂H₄ no sistema de hidrogenação^a de Látex de NBR.

Reação	Adição de N ₂ H ₄	GH 1,4 (%)	% Gel (Modo C)
38	Toda no início	96	78
39	1 em 1 hora	98	58
40	2 em 2 hora	99	53
41	Contínua (bomba peristáltica)	97	87

^aCondições reacionais: 5,52 g de látex (0,067 mol C=C), 5,15 g de Hidrazina (0,1 mol), 0,0055 g de catalisador, fluxo de 1 L/min de oxigênio e 8 horas de reação.

Pela Tabela 13 percebe-se que a adição fracionada de hidrazina ao sistema (reação 40) apresenta menor formação de gel, porém esta quantidade (53%) ainda é significativa. Acredita-se que no modo de secagem C, onde o polímero é seco em estufa a vácuo a 60 °C durante 1 h, a formação de gel continua durante o aquecimento devido a presença de radicais livres presentes no produto. Assim, os três modos de secagem (modos A, B e C) descritos acima, foram investigados após coagulação, num produto reproduzido nas mesmas condições da reação 40, porém utilizando antioxidantes (reação 44). Os antioxidantes utilizados foram hidroquinona e Irganox

B215 (IB215) adicionando-se na reação uma quantidade de antioxidante de 4% em peso do polímero. O efeito deste estudo pode ser visualizado na Figura 19.

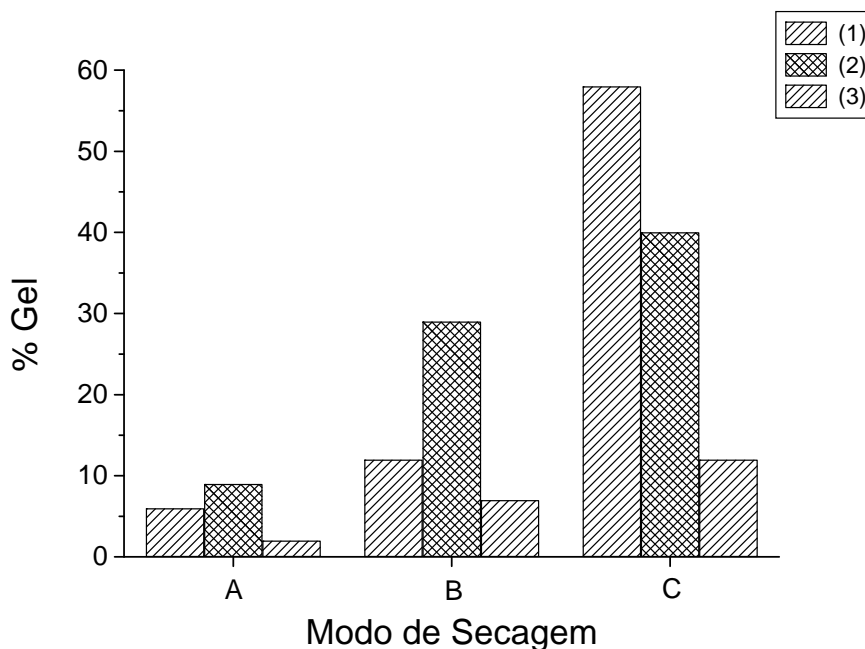


Figura 19: Efeito dos modos de secagem nos experimentos de hidrogenação do látex NBR. (1) Látex de NBR, Hidrazina, Selênio; (2) Látex de NBR, Hidrazina, Selênio, Hidroquinona; (3) Látex de NBR, Hidrazina, Selênio e IB215.

Nota-se pela Figura 19 que o produto hidrogenado utilizando o antioxidante IB215 e seco à temperatura ambiente (modo A) sendo deixado em metiletilcetona por 24 horas, solubiliza quase por completo (reação 44). Enquanto nos modos B e C evidenciamos um aumento no grau de reticulação. Portanto, confirma-se que a formação de radicais livres continua após o término da reação. A Tabela 14 apresenta estes resultados e mostra que alguns polímeros apresentam alto grau de reticulação no modo C, onde se tem o aquecimento que favorece o desencadeamento da formação de radicais.

Tabela 14. Reações de hidrogenação^a utilizando antioxidantes diferentes adicionados no início ou término da reação.

Reação	Antioxidante	Adição	% Gel A	% Gel B	% Gel C	GH 1,4 (%)
42	Hidroquinona	Início da reação	9	29	40	64
43		Final da reação	9	29	64	87
44	IB215	Início da reação	2	7	12	97
45		Final da reação	11	31	55	100

^aCondições reacionais: 5,52 g de látex (0,067 mol C=C), 5,15 g de Hidrazina (0,1 mol), 0,0055 g de catalisador, 4% em peso do polímero de antioxidante, fluxo de 1 L/min de oxigênio, 60°C e 8 horas de reação.

Percebe-se que o uso de hidroquinona diminuiu o grau de reticulação, porém houve um decréscimo na conversão das duplas ligações. Como tentativa de não afetar a conversão adicionou-se os antioxidantes ao final das reações, onde o conteúdo de gel foi quantificado. Nota-se que o antioxidante IB215 foi o mais efetivo, uma vez que não afetou a conversão apresentando menor quantidade de gel nos três modos de secagem. Como o uso de hidroquinona não foi tão efetivo quanto ao do oxidante IB215, um estudo comparativo com o dióxido de selênio e selênio foi realizado (Figuras 20-21).

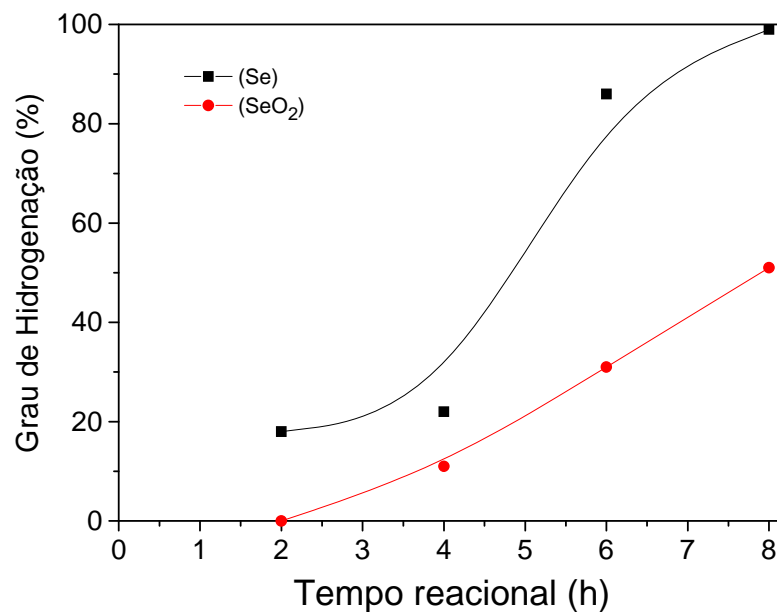


Figura 20: Estudo da conversão na hidrogenação do látex de NBR sem adição de hidroquinona.

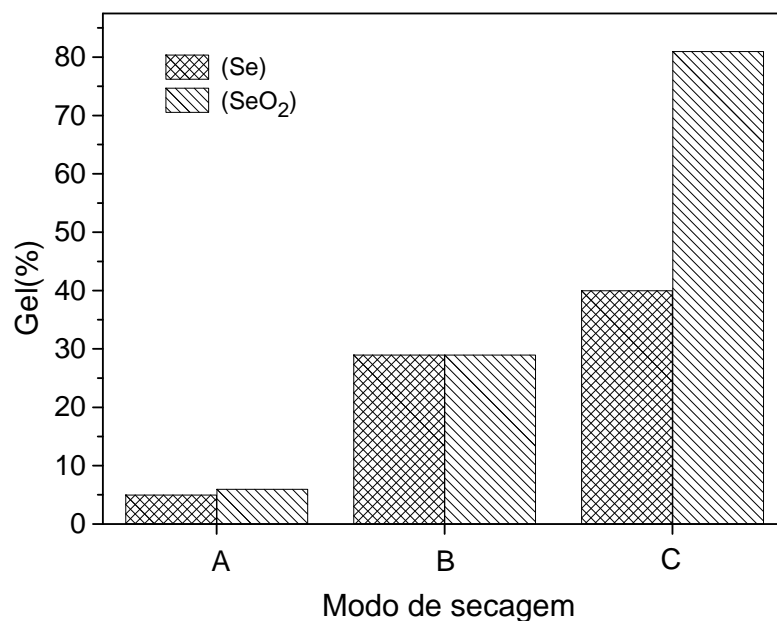


Figura 21: Conteúdo de gel nos três modos de secagem em experimento de hidrogenação com Se (64% de conversão) e SeO₂ (63% de conversão) com uso de hidroquinona.

Outra tentativa para analisar se o grau de reticulação diminuiria foi adicionar tanto os antioxidantes como a hidrazina no início da reação. A Tabela 15 mostra este estudo.

Tabela 15. Reações de hidrogenação^a adicionando hidrazina e antioxidante no início da reação.

Reação	Antioxidante	% Gel A	% Gel B	% Gel C	Conversão (%)
46	IB215	5	15	38	94
47	Hidroquinona	11	24	65	70

^aCondições reacionais: 5,52 g de látex (0,067 mol C=C), 5,15 g de Hidrazina (0,1 mol), 0,0055 g de catalisador, 4% em peso do polímero de antioxidante, fluxo de 1 L/min de oxigênio, 60°C e 8 horas de reação.

Conclui-se que o antioxidante IB215 adicionado no início da reação com adição de hidrazina fracionada a cada 2 horas (reação 45), é a melhor condição de hidrogenação para o látex de NBR empregando selênio como catalisador apresentando menor grau de reticulação nos três modos de secagem: 2% (A), 7% (B) e 12 % (C) e mantendo a conversão do processo (97%).

4.5. SISTEMA EMPREGANDO SELÊNIO EM MEIO HETEROGÊNEO

O sistema empregando dióxido de selênio em meio heterogêneo consiste em utilizar a melhor condição experimental obtida com selênio em meio homogêneo na hidrogenação do NBR em sua forma látex, também empregando o método via diimida. O objetivo é aplicar as condições do sistema homogêneo em meio heterogêneo, facilitando assim, a separação do polímero e do catalisador, mas principalmente, permitindo a reutilização do catalisador por mais ciclos. Além disso, pretende-se diminuir a formação de gel durante as reações sem o emprego de antioxidantes.

Experimentalmente, a solução de NBR na forma látex juntamente com hidrazina e dióxido de selênio suportado em alumina é colocada no reator, onde um fluxo de oxigênio alimenta continuamente a solução até o término da reação. A técnica empregada para incorporação de 0,0077 g de dióxido de selênio em 1 g de alumina foi impregnação a seco. Esta técnica consiste em impregnar o suporte com uma solução do componente ativo, evaporar o solvente e, em seguida, calcinar, a fim de decompor o sal, depositando assim o catalisador em toda a superfície do suporte (interna e externa). No entanto, como a hidrogenação é realizada em

meio aquoso, o procedimento adotado para realizar a impregnação foi o seguinte: foram pesados 0,0077 g de dióxido de selênio dissolvido em 0,5 mL de água destilada, e após esta solução foi gotejada cuidadosamente sobre 1 g de alumina. Por fim, esta alumina é adicionada ao reator com os demais reagentes necessários para a hidrogenação, sem a necessidade de evaporar solvente e calcinar o sistema suportado.

A Tabela 16 mostra a reprodutibilidade do sistema heterogêneo utilizando as mesmas condições experimentais do sistema com selênio em meio homogêneo.

Tabela 16. Resultados referentes à reprodutibilidade da Hidrogenação^a do Látex de NBR através da catálise heterogênea.

Tempo (h)	GH 1,4 (%)		
	Reação 48	Reação 49	Reação 50
2	10	12	7
4	15	16	12
6	22	24	21
8	65	61	64

^aCondições reacionais: 5,52 g de látex (0,067 mol C=C), 5,15 g de Hidrazina (0,1 mol), 0,0077 g de catalisador, fluxo de 1 L/min de oxigênio, 60°C e 8 horas de reação.

Os dados da Tabela 16 mostram que o sistema apresenta elevada reprodutibilidade em termos de valor absoluto do grau de hidrogenação, apesar destes valores não serem satisfatórios em termos de conversão. Então, os catalisadores utilizados nas reações da tabela 16 com 64% (reação 50) e 65% (reação 48) de conversão foram reutilizados em duas novas reações independentes. A Figura 22 mostra os resultados obtidos.

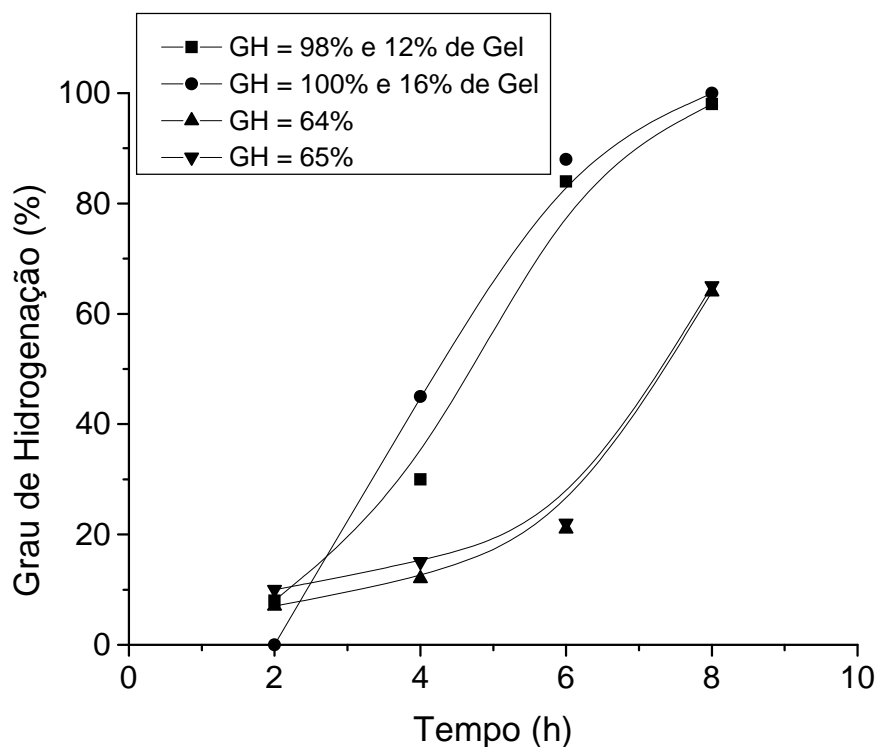


Figura 22: Reutilização dos catalisadores das reações com 64% e 65% de conversão obtendo produtos com grau de hidrogenação de 98% e 100%, respectivamente.

Percebe-se na Figura 22 que a reutilização do catalisador, surpreendentemente conduz a um processo de hidrogenação com maior conversão que aquele observado no 1º ciclo. Neste caso, observam-se 98% (referente ao 1º ciclo da reação 50 com 64% de duplas C=C hidrogenadas) e 100% (referente ao 1º ciclo da reação 48 com 65% de duplas C=C hidrogenadas) de conversão. O conteúdo de gel obtido foram respectivamente, 12 e 16%. Assim, pode-se concluir que o sistema sempre apresenta o melhor desempenho após o primeiro ciclo, o que indica que o precursor catalítico original, SeO_2 , se modificou, e na sua forma ativa levou a maior conversão com elevada estabilidade.

Na Tabela 17, ainda temos a reutilização do catalisador por vários ciclos, revelando que o sistema suportado não perdeu sua atividade acreditando-se que a interação da alumina com o

dióxido de selênio seja eficiente e que este esteja concentrado no interior dos poros e não na solução.

Tabela 17. Resultados referentes à reutilização do catalisador da reação^a 51 em mais 4 ciclos.

Tempo (h)	GH 1,4 (%)				
	Reação 51	Reação 51a	Reação 51b	Reação 51c	Reação 51d
2	10	19	19	19	0
4	15	23	20	34	39
6	26	83	56	63	80
8	63	98	92	90	98

^aCondições reacionais: 5,52 g de látex (0,067 mol C=C), 5,15 g de Hidrazina (0,1 mol), 0,0077 g de catalisador, fluxo de 1 L/min de oxigênio, 60°C e 8 horas de reação.

A Figura 23 mostra os resultados da % gel das reações referentes à Tabela 17.

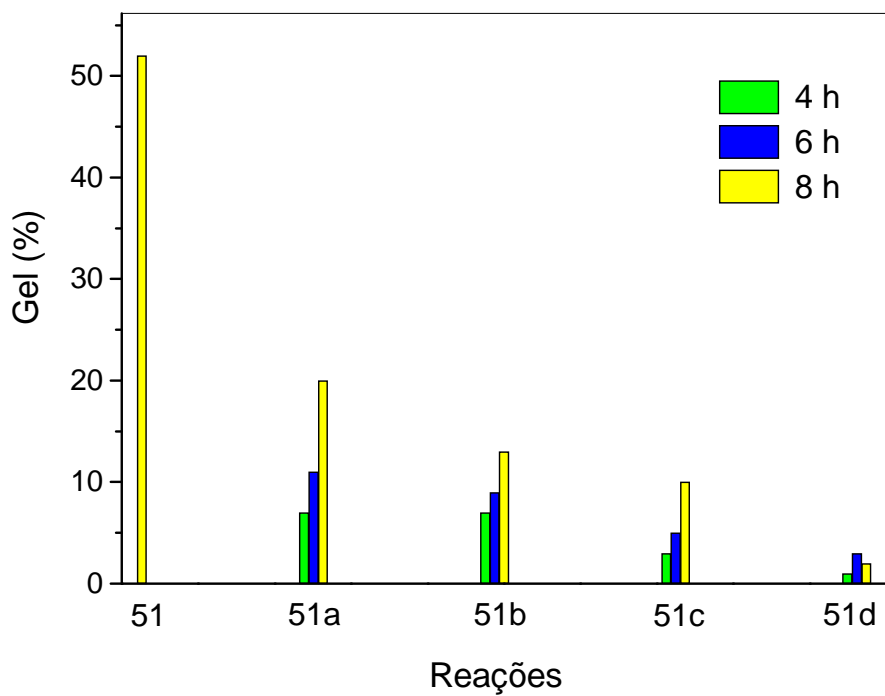


Figura 23: Resultados da % gel das reações referentes à Tabela 22.

Pela Figura 23 percebe-se que a formação de gel no sistema heterogêneo sem o uso de antioxidante gera de fato um produto praticamente sem problemas de crosslink (2% de gel).

4.6. ESTUDO CINÉTICO

Uma vez que o sistema catalítico baseado em selênio em fase homogênea apresentou desempenho interessante, decidiu-se efetuar um estudo cinético com o objetivo de determinar os parâmetros da equação cinética. A cinética da reação no processo de hidrogenação do Látex de NBR formando o intermediário diimida empregando selênio como catalisador foi investigada baseada no método da velocidade inicial. Neste método, a velocidade é medida no início da reação com diferentes concentrações dos reagentes no sistema reacional.

Nos sistemas estudados, os parâmetros investigados foram concentração de catalisador selênio variando de $8,99 \times 10^{-3}$ M a $2,25 \times 10^{-3}$ M e a concentração de látex de NBR de 0,68 M a 1,76 M. A velocidade de reação relaciona-se com as concentrações através da lei da ação das massas:

$$v = kA^{n_1}B^{n_2}C^{n_3}$$

onde,

v = velocidade da reação

k = constante da reação

A, B e C = concentrações dos reagentes

n_1 , n_2 e n_3 = ordem de reação em relação aos respectivos reagentes A, B e C.

Para pequenas mudanças na concentração (menores ou iguais a 10%) a velocidade pode ser expressa por $dA/dt \cong \Delta A/\Delta t$. Em nossos estudos os resultados foram expressos utilizando o grau de hidrogenação (GH) versus o tempo, em que $dGH/dt \cong \Delta GH/\Delta t$.

Para duas concentrações diferentes de A, A_1 e A_2 pode-se determinar a ordem de reação n para cada componente pelas seguintes expressões:

Para $t = 0$ e $C_{Se} = \text{cte}$, obtém-se

$$v_0 = \left(\frac{d(C=C)}{dt} \right) = k C_{\text{NBR}}^{n_1}$$

onde,

$d(C=C) / dt$ = velocidade de desaparecimento das duplas ligações carbono-carbono

v_0 = velocidade inicial da reação

k = constante da reação

C_{NBR} = concentração de látex de NBR

n_1 = ordem de reação em relação ao látex de NBR.

E para $t = 0$ e $C_{\text{NBR}} = \text{cte}$, obtém-se

$$v_0 = \left(\frac{d(C=C)}{dt} \right) = k C_{\text{Se}}^{n_2}$$

onde,

$d(C=C) / dt$ = velocidade de desaparecimento das duplas ligações carbono-carbono

v_0 = velocidade inicial da reação

k = constante da reação

C_{Se} = concentração de catalisador selênio

n_2 = ordem de reação em relação ao catalisador.

Conduzindo a equação geral,

$$\ln v_0 = \ln k + n_1 \ln C_{\text{NBR}} + n_2 \ln C_{\text{Se}}$$

Os valores de v_0 correspondem aos valores das velocidades iniciais que relaciona o grau de hidrogenação com o tempo. Estes valores foram obtidos quando plotou-se o gráfico grau de hidrogenação x tempo (Figuras 24 e 25).

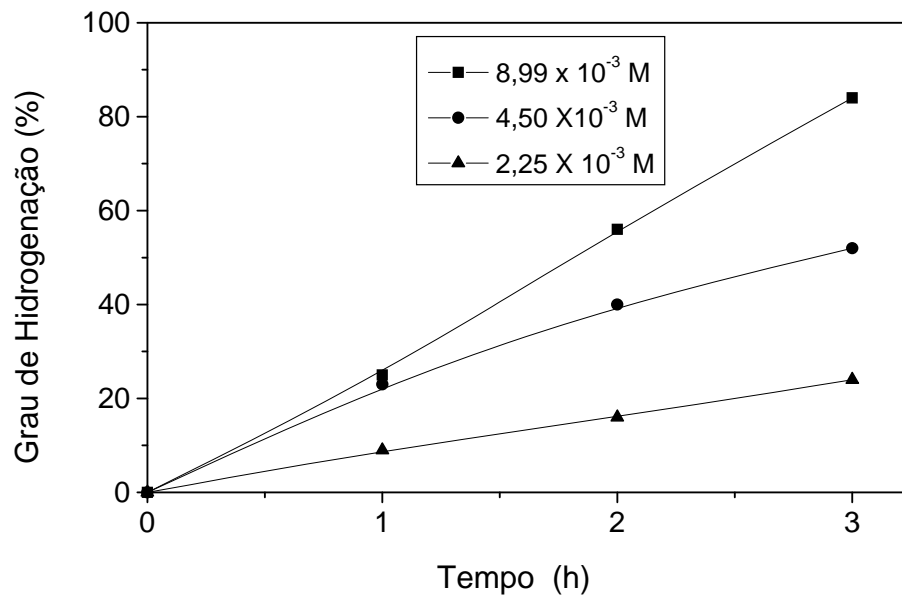


Figura 24: Variação da conversão com o tempo de reação, conforme os experimentos descritos na Tabela 18 variando-se a concentração de catalisador para obtenção de v_0 .

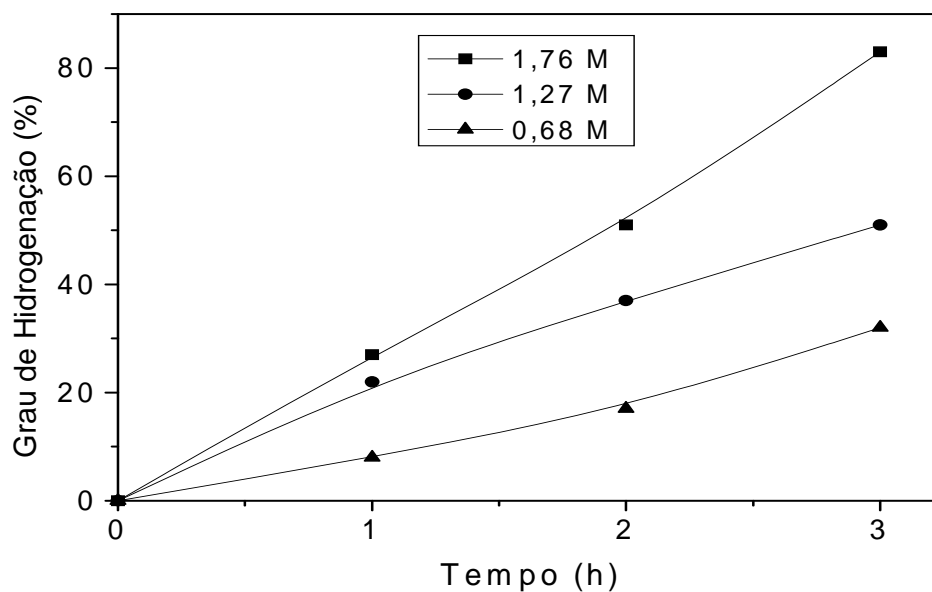


Figura 25: Variação da conversão com o tempo de reação, conforme os experimentos descritos na Tabela 18 variando-se a concentração de látex de NBR para obtenção de v_0 .

As Figuras 24-25 ilustram graficamente a obtenção da velocidade inicial a partir da tangente à curva para $t = 0$. A Tabela 18 mostra os valores obtidos de v_0 para diferentes concentrações de látex e de catalisador.

Tabela 18. Efeito da variação da concentração de catalisador e látex na reação de hidrogenação^a de NBR para obtenção dos valores de velocidade inicial (v_0) da reação.

Concentração		GH (%)			Velocidade Inicial (v_0)	
Catalisador ($10^{-3}M$)	C=C (M)	1 h	2 h	3 h	v_0 h^{-1}	v_0' $mol.L^{-1}.h^{-1}$
2,25	2,22	9,0	16	24	7,9	17,54
4,50	2,22	23	40	52	17,3	38,41
8,99	2,22	25	56	84	28,3	62,83
1,79	0,68	9,0	17	32	10,5	18,80
1,79	1,27	22	37	51	16,8	30,07
1,79	1,76	27	51	83	27,3	48,87

^aCondições reacionais: 5.52 g of látex (0,067 mol de C=C), 5.15 g de N_2H_4 (0,1 mol), fluxo de Oxigênio 1L/min, 60°C e 4 h de reação para diferentes concentração de catalisador e de látex de NBR.

Os valores de n_1 e n_2 foram determinados plotando-se um gráfico de \ln da velocidade inicial v_0' versus \ln da concentração de catalisador e/ou látex variados segundo os experimentos descritos na Tabela 18. As Figuras 26 e 27 ilustram a obtenção de n_1 e n_2 .

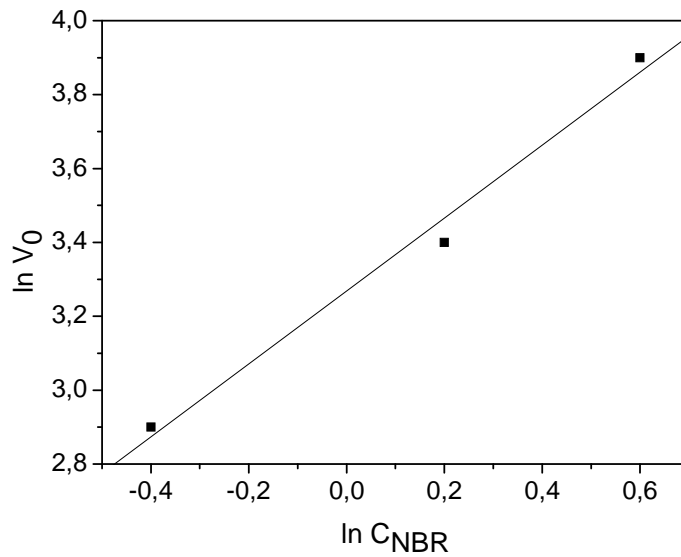


Figura 26: Representação gráfica da relação logaritmo natural da velocidade inicial (coluna v_0') versus o logaritmo natural da concentração de látex de NBR da tabela 18 para obtenção de n_1 .

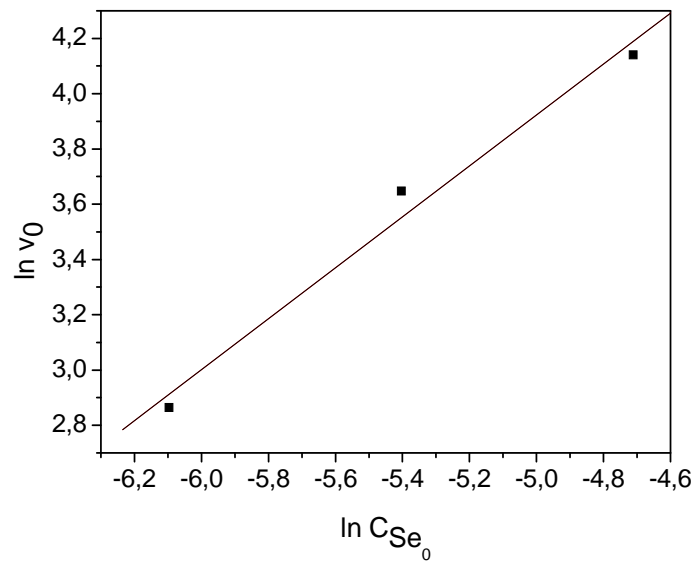


Figura 27: Representação gráfica da relação logaritmo natural da velocidade inicial (coluna v_0') versus o logaritmo natural da concentração de catalisador da tabela 18 para obtenção de n_2 .

Assim, através do método da velocidade inicial foi determinada a ordem da reação $n_1 = 0,99$ em relação a concentração de látex de NBR (Figura 26) e $n_2 = 0,92$ em relação a concentração de catalisador (Figura 27).

Os valores encontrados para a ordem de reação nas reações de hidrogenação do Látex de NBR através do método diimida utilizando o catalisador de selênio mostram que a reação é de primeira ordem em relação ao catalisador e de primeira ordem em relação à concentração de látex. Os valores de k foram obtidos para as diferentes concentrações de catalisador e de látex de NBR mostrados na Tabela 18, segundo a equação geral, descrita anteriormente:

$$\ln v_0 = \ln k + n_1 \ln C_{\text{NBR}} + n_2 \ln C_{\text{Se}}$$

Os valores obtidos para k referentes às concentrações de selênio C_1 ($2,25 \times 10^{-3}$ M), C_2 ($4,50 \times 10^{-3}$ M) e C_3 ($8,99 \times 10^{-3}$ M) foram respectivamente, $k_1 = 2,2 \times 10^3 \text{ molL}^{-1}\text{h}^{-1}$, $k_2 = 2,5 \times 10^3 \text{ molL}^{-1}\text{h}^{-1}$ e $k_3 = 2,2 \times 10^3 \text{ molL}^{-1}\text{h}^{-1}$. Para as diferentes concentrações de látex de NBR C_1 (0,68 M), C_2 (1,27 M) e C_3 (1,76 M), os valores de k obtidos foram respectivamente, $k_1 = 9,2 \times 10^3 \text{ molL}^{-1}\text{h}^{-1}$, $k_2 = 7,9 \times 10^3 \text{ molL}^{-1}\text{h}^{-1}$ e $k_3 = 9,4 \times 10^3 \text{ molL}^{-1}\text{h}^{-1}$.

A partir destes resultados compreende-se que o sucesso de máxima conversão no processo de hidrogenação de 0,067 mol de duplas ligações C=C do látex de NBR utilizando 0,1 mol de hidrazina é extremamente dependente da formação do intermediário diimida ocorrendo em duas etapas: a reação entre hidrazina e selênio para produção de diimida em atmosfera de oxigênio e a reação entre diimida e as duplas ligações C=C para obtenção do polímero hidrogenado.

4.7. MECANISMOS

4.7.1. MECANISMO PROVÁVEL PARA O SISTEMA COM H₃BO₃

Na Figura 28 é apresentado o mecanismo proposto por Ratnayake, Grossert e Ackman da formação da diimida em presença de peróxido de hidrogênio e do precursor catalítico H₃BO₃.

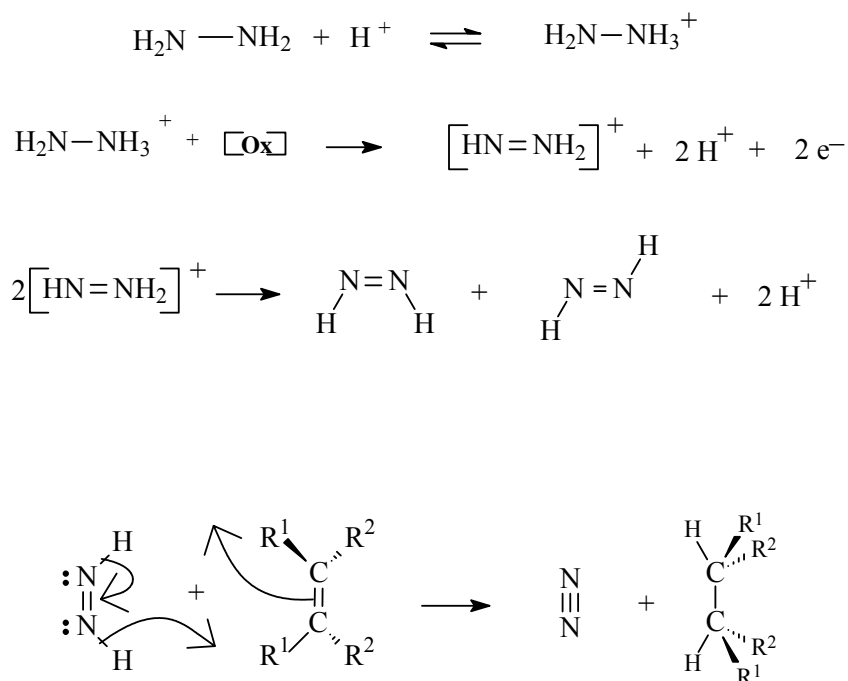


Figura 28: Mecanismo na presença de H₃BO₃ nos experimentos de hidrogenação em meio homogêneo via diimida⁶⁴.

Neste mecanismo, temos uma reação conhecida como via diimida (N₂H₂), pois este é o intermediário que será formado no meio reacional e que será responsável pelo ataque à dupla ligação carbono-carbono, originando o produto hidrogenado. Na Figura 28 tem-se, primeiramente, a protonação da hidrazina pelo ácido bórico, o qual atua como promotor ou iniciador da reação, formando uma espécie protonada instável que em seguida é oxidada pelo agente oxidante (H₂O₂) gerando o intermediário diimida. Uma vez gerada a diimida (cis e trans) há coordenação desta na olefina e por deslocamento-1,2 ocorre ruptura da ligação π C=C e a formação da ligação σ C-H pela inserção dos hidrogênios.

4.7.2. MECANISMO PROVÁVEL PARA O SISTEMA COM Cu^{2+}

Na Figura 29 tem-se o provável mecanismo da formação da diimida em presença do peróxido de hidrogênio e do ativador metálico Cu^{2+} proposto por Erlenmeyer, Flierl e Sigel.

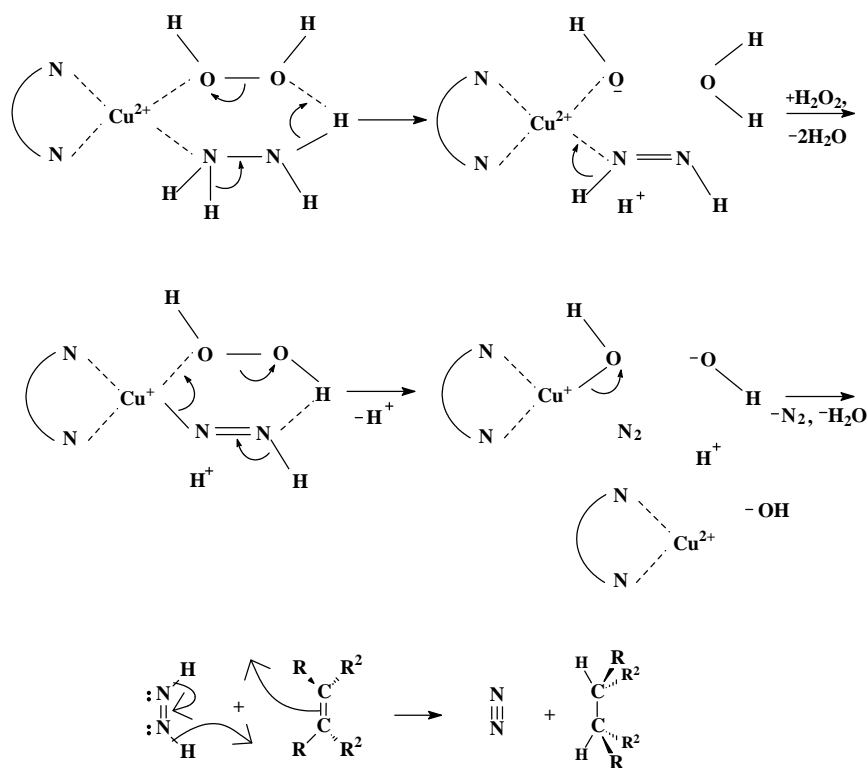


Figura 29: Mecanismo na presença do íon metálico Cu^{2+} nos experimentos de hidrogenação em meio homogêneo via diimida ⁶⁵.

Neste ciclo observa-se que íons metálicos são utilizados como ativadores, pois atuam com o propósito de aumentar a velocidade de decomposição do peróxido de hidrogênio neste caso catalisada pelo íon Cu^{2+} . Simultaneamente o peróxido de hidrogênio irá oxidar a hidrazina formando o intermediário diimida que irá atacar a insaturação do polímero. Uma vez gerada a diimida (cis e trans), temos a coordenação na olefina e por deslocamento-1,2 ocorre ruptura da ligação π $\text{C}=\text{C}$ e a formação da ligação σ $\text{C}-\text{H}$ pela inserção dos hidrogênios.

4.7.3. MECANISMO PROVÁVEL PARA O SISTEMA COM SELÊNIO

Na Figura 30 apresenta-se o provável mecanismo da formação da diimida em presença de selênio em fluxo de oxigênio proposto por Kondo, Murai e Sonoda.

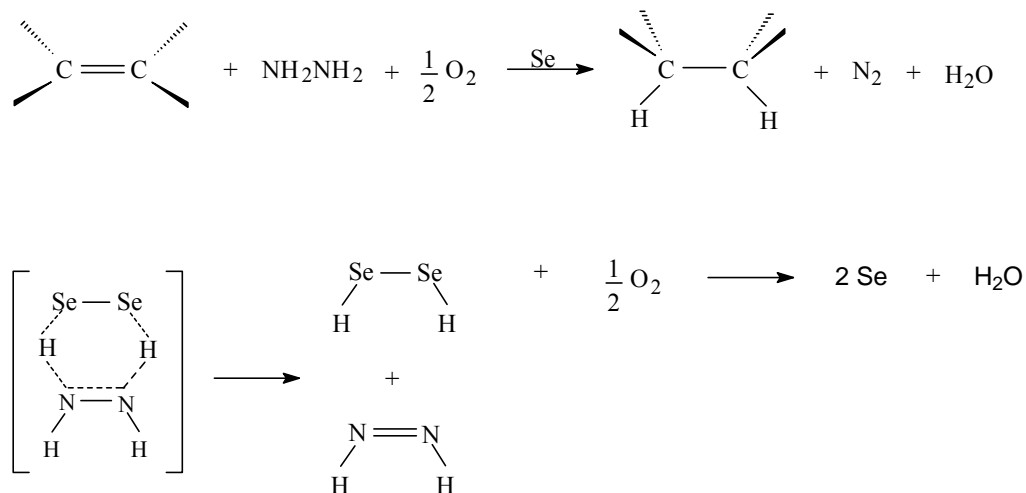


Figura 30: Mecanismo na presença selênio nos experimentos de hidrogenação em meio homogêneo via diimida⁴⁵.

Neste sistema o emprego de selênio nos experimentos de hidrogenação é extremamente ativo na formação do intermediário diimida reagindo com a hidrazina em atmosfera oxidante na presença de fluxo de oxigênio. Pela Figura 30 observa-se que o selênio atua na oxidação da hidrazina reagindo com esta gerando um intermediário de transição e formando a espécie ativa N_2H_2 e Se_2H_2 . A diimida (cis e trans) gerada coordena-se na olefina e por deslocamento-1,2 ocorre ruptura da ligação π C=C e a formação da ligação σ C-H pela inserção dos hidrogênios.

4.8. TÉCNICA ANALÍTICA

4.8.1. ANÁLISE DE RMN¹H

Após cada reação, a taxa de conversão foi calculada através da técnica de RMN¹H. O polímero não hydrogenado apresentando 10% em massa de unidades 1,2, 57% de unidades 1,4 e 33% de unidades nitrílicas é mostrado na Figura 31.

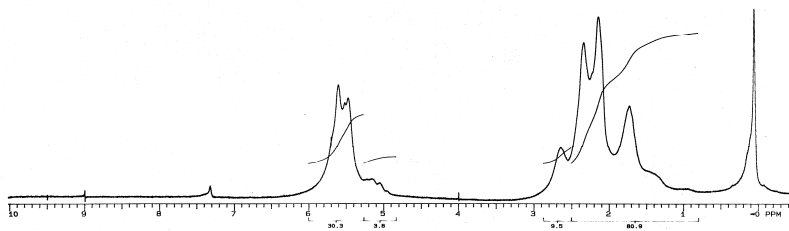


Figura 31: Espectro de RMN¹H do NBR com 33% de acrilonitrila.

Nas Figuras 32-34 temos os elastômeros hydrogenados em que percebe-se o 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.

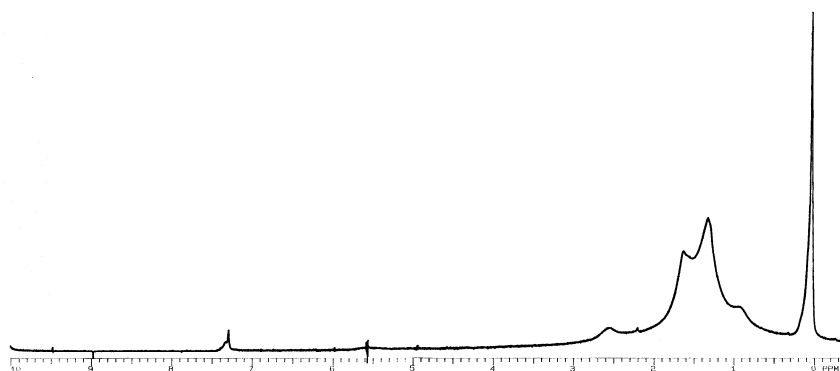


Figura 32: Espectro de RMN¹H nas condições de 3,84 g de látex, 6,9 g de hidrazina, 8,5 mL de peróxido de hidrogênio, 0,6 g de ácido bórico em 70°C e 4 h de reação, hidrogenando 100% das insaturações.

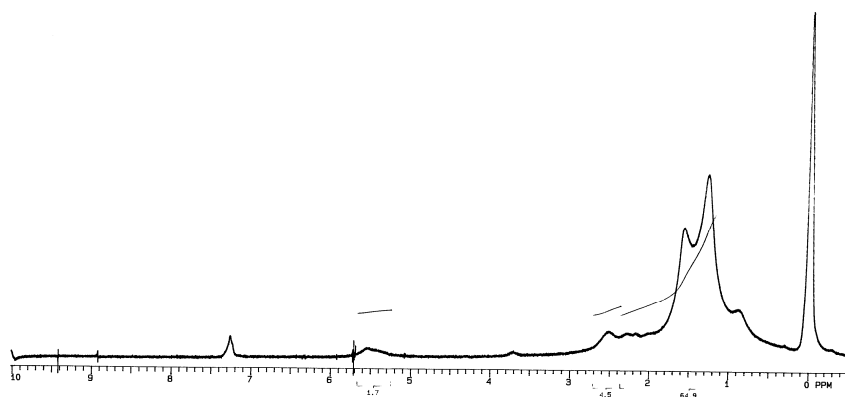


Figura 33: Espectro de RMN¹H nas condições de 3,84 g de látex, 6,9 g de hidrazina, 8,5 mL de peróxido de hidrogênio, 0,007 g de sulfato de cobre II e 70°C em 4 h de reação hidrogenando 87% das insaturações.

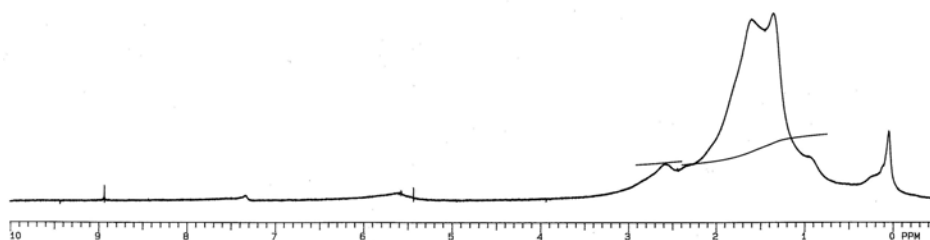


Figura 34: Espectro de RMN¹H nas condições de 5,52 g de látex, 5,15 g de hidrazina, 0,0055 g de selênio em fluxo de oxigênio de 1L/min, 4% em peso do polímero de antioxidante (IB215) na temperatura de 60°C em 8 h de reação, hidrogenando 97% das insaturações.

O grau de insaturação foi então calculado pela razão entre as integrais das áreas referentes aos prótons olefínicos na região em torno de 5,0 a 6,0 ppm e aos prótons saturados que aparecem na região em torno de 0,7 a 2,4 ppm. Pelos espectros apresentados percebe-se 100% de hidrogenação para os sistemas que utilizam ácido bórico e 97% de conversão para o selênio, enquanto que para o sistema empregando íons cúpricos como ativadores temos 87% de conversão.

4.8.2. ANÁLISE DE INFRAVERMELHO

Através da espectroscopia na região do infravermelho pode-se determinar o grau de hidrogenação, em que nos espectros hidrogenados observa-se o decréscimo das bandas de deformação axial referentes à ligação C-H das unidades 1,4-trans em 969 cm^{-1} e das unidades 1,2 vinílicas em 916 cm^{-1} em comparação com a absorção dos grupamentos nitrílicos ν_{CN} em 2235 cm^{-1} . A Figura 35 mostra o espectro de infravermelho do produto não hidrogenado.

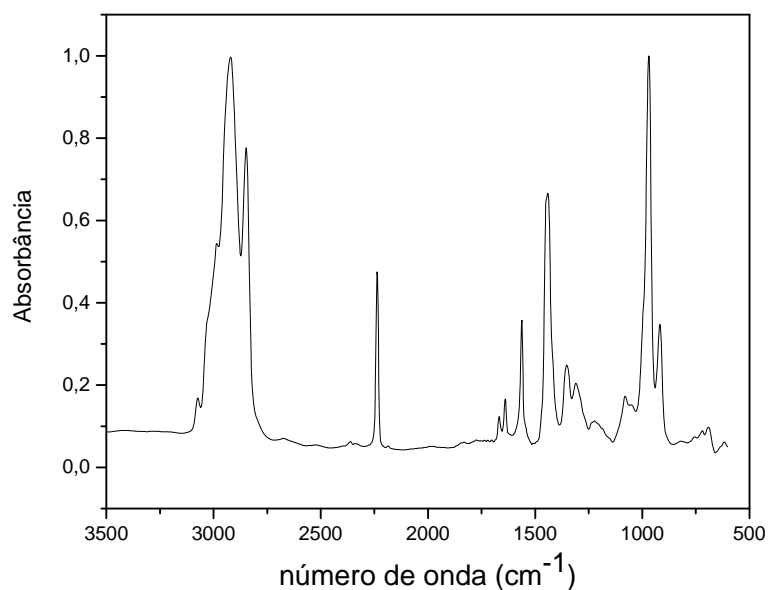


Figura 35: Espectro de Infravermelho do Látex de NBR contendo 33%-m em acrilonitrila.

Na Figura 36 temos o produto 97% hidrogenado em 8 horas de reação referente à Tabela 14 (reação 44).

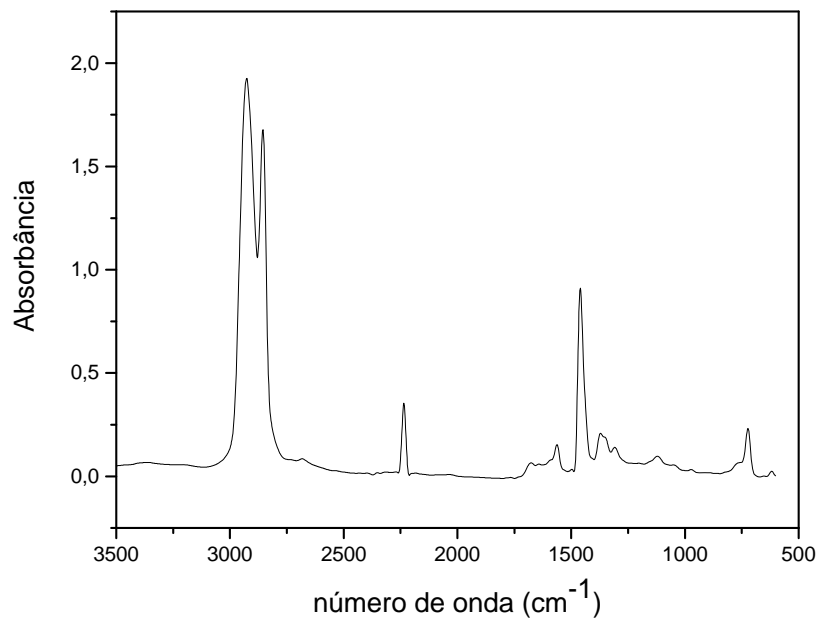


Figura 36: Espectro de Infravermelho do produto 97% saturado nas condições de 5,52 g de látex (0,067 mol C=C), 5,15 g de Hidrazina (0,1 mol), 0,0055 g de selênio, 4% em peso do polímero de antioxidante (IB215), fluxo de 1 L/min de oxigênio, 60°C e 8 horas de reação.

Na Figura 37 temos o produto 98% hidrogenado em 8 horas referente à reação 51a da Tabela 17.

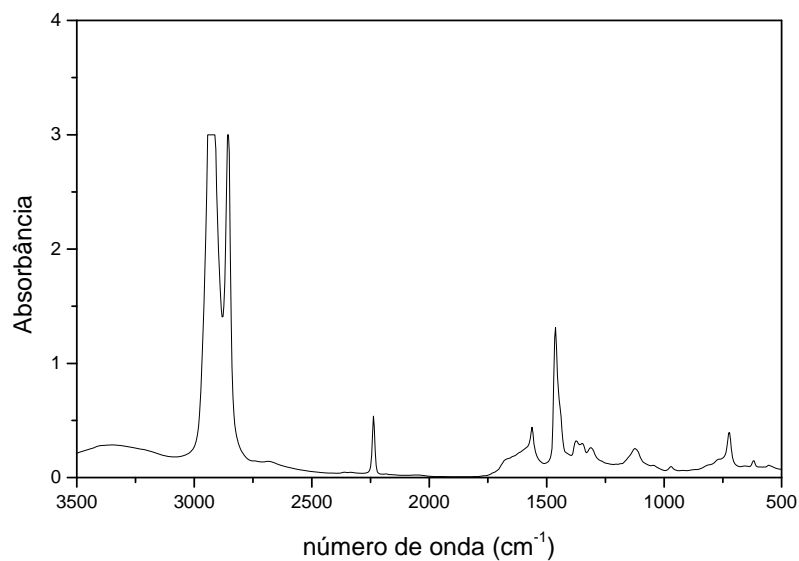


Figura 37: Espectro de Infravermelho do produto 98% saturado nas condições de 5,52 g de látex (0,067 mol C=C), 5,15 g de Hidrazina (0,1 mol), 0,0077 g de dióxido de selênio, fluxo de 1 L/min de oxigênio, 60°C e 8 horas de reação.

4.8.3. ANÁLISE DE TGA

Pelo método termogravimétrico foi verificado se as propriedades térmicas do material mantêm-se constantes após a hidrogenação. A técnica permite verificar a resistência térmica do material e o seu comportamento durante a sua decomposição em atmosfera de ar comprimido. Na Figura 38 temos o espectro de TGA para o látex de NBR em que sua temperatura de decomposição foi igual a 466 °C.

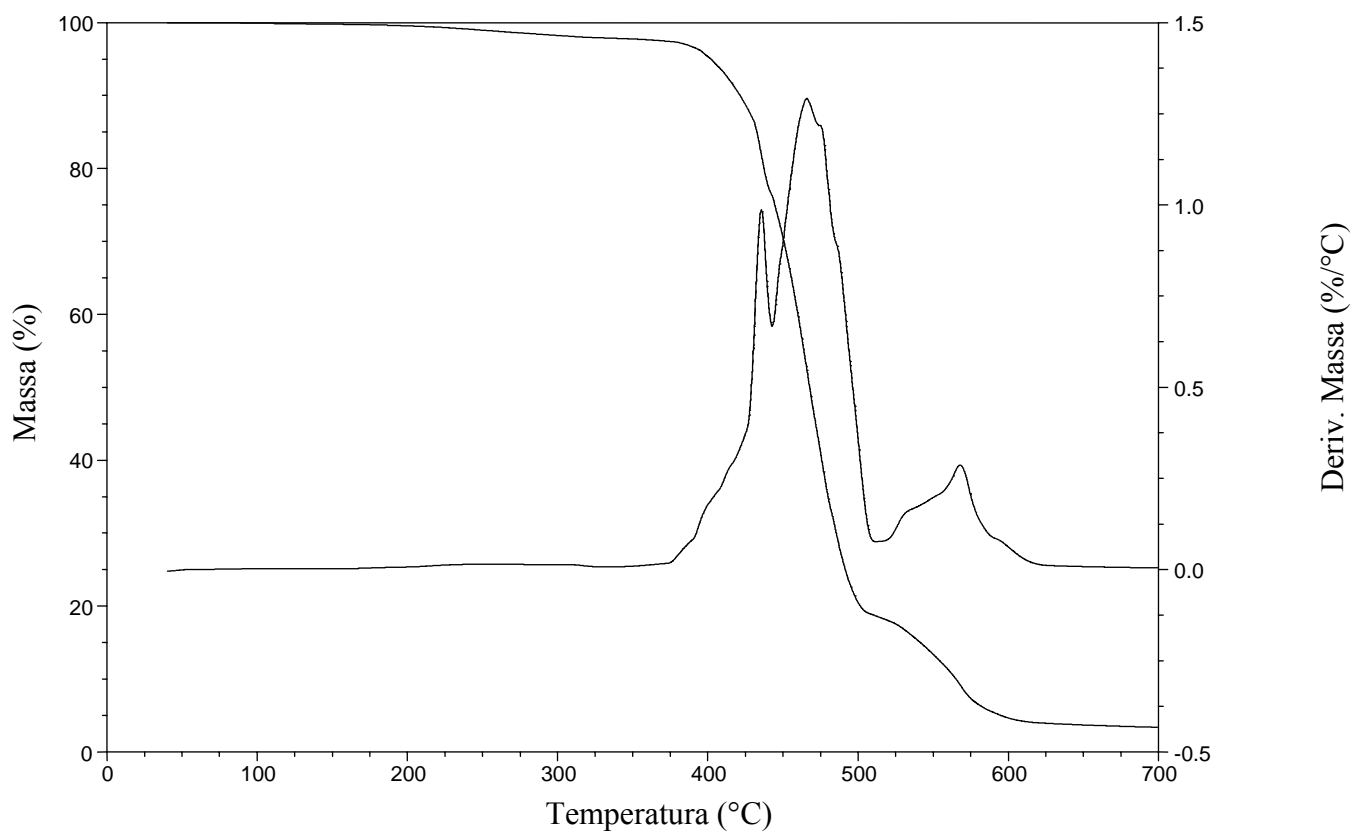


Figura 38: Espectro de TGA de NBR contendo 33%-m em acrilonitrila.

Na Figura 39 temos o espectro de TGA para o produto hidrogenado com 97% de conversão referente à reação 44 da Tabela 14.

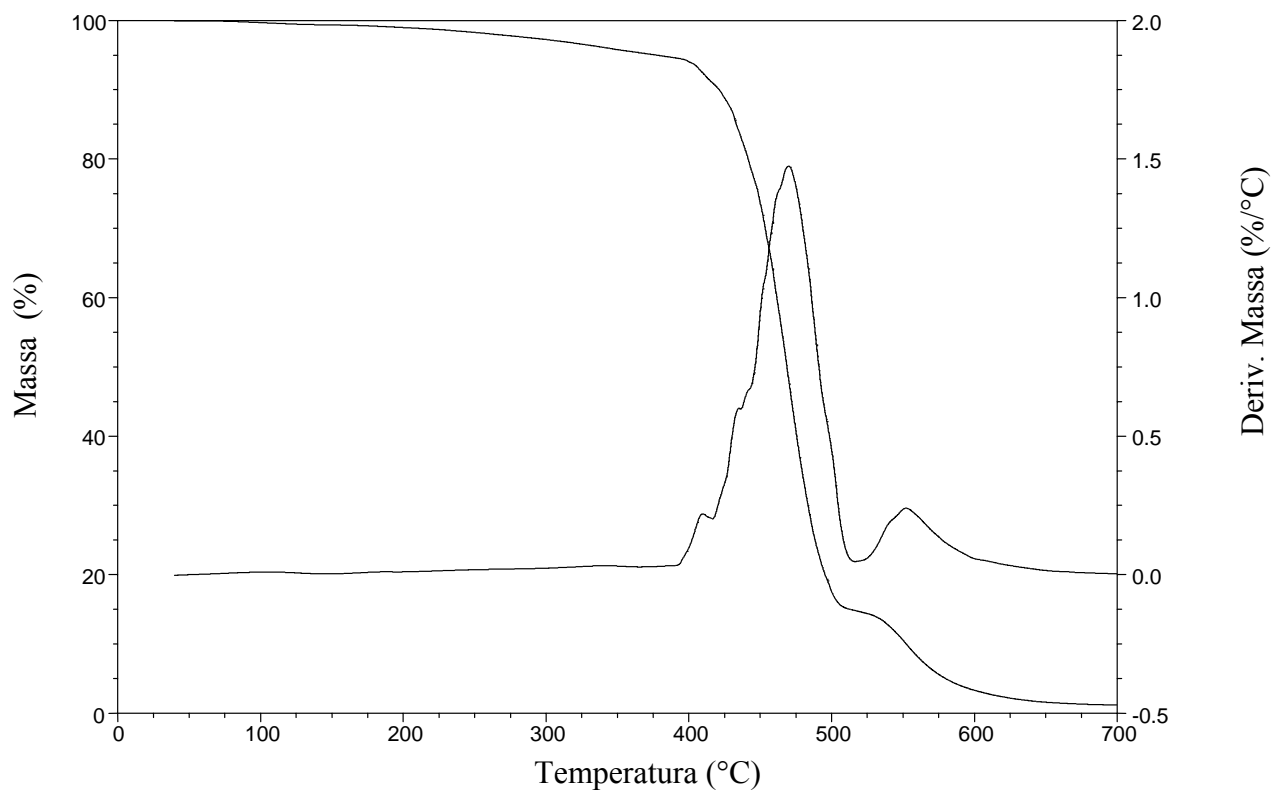


Figura 39: Espectro de TGA do produto 97% saturado nas condições de 5,52 g de látex, 5,15 g de N_2H_4 , 0,0056 g de selênio, 4% em peso do polímero de antioxidante (IB215), 60°C e 8h de reação em fluxo de oxigênio de 1L/min.

Nas Figuras 40-41 temos o espectro de TGA para o produto hidrogenado com 98% de conversão referente às reações 51a e 51d da Tabela 17.

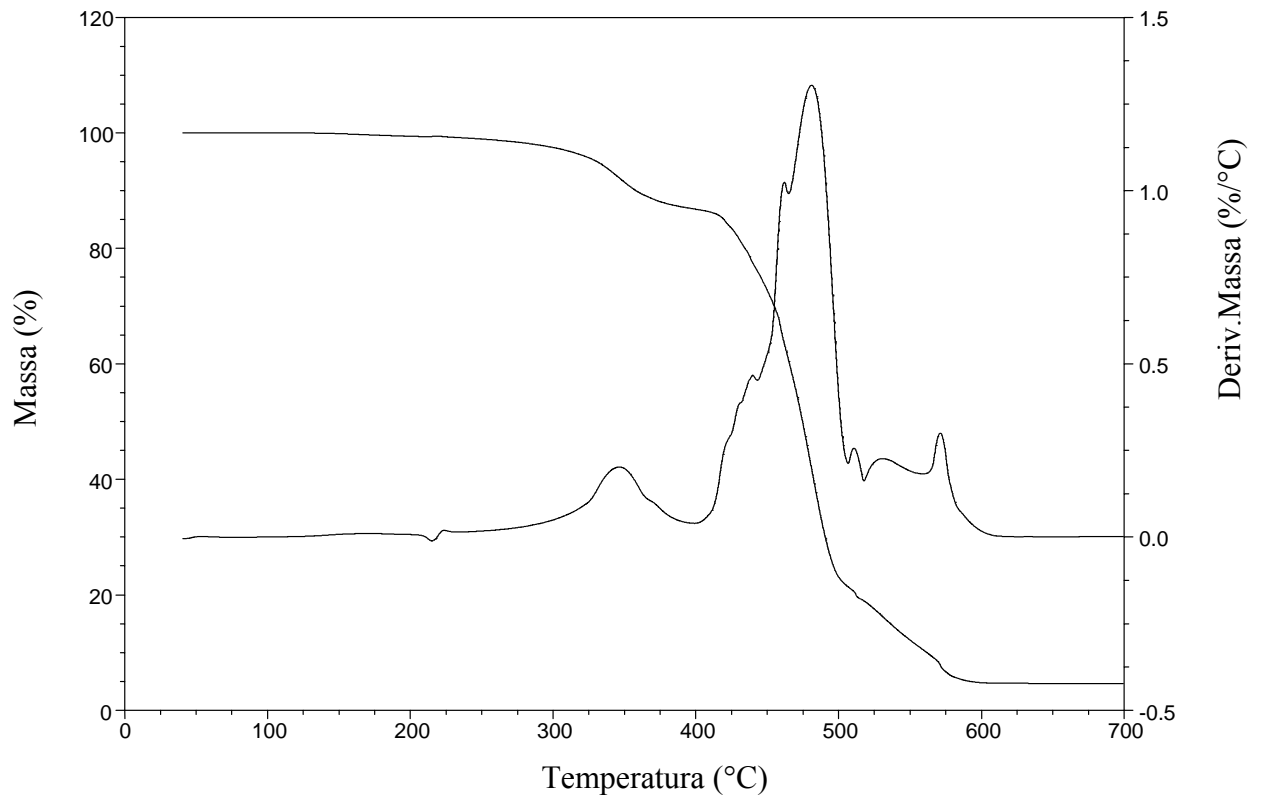


Figura 40: Espectro de TGA do produto 98% saturado nas condições de 5,52 g de látex (0,067 mol C=C), 5,15 g de Hidrazina (0,1 mol), 0,0077 g de dióxido de selênio, fluxo de 1 L/min de oxigênio, 60°C e 8 horas de reação.

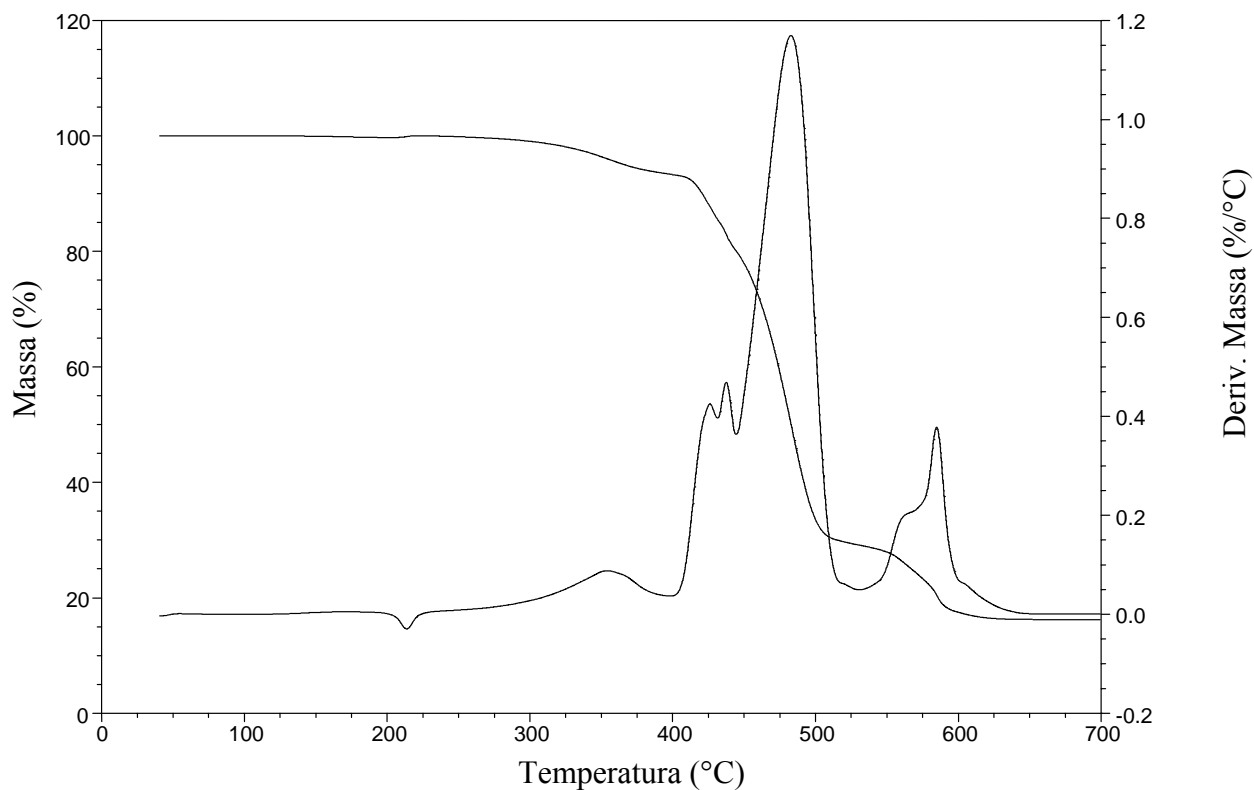


Figura 41: Espectro de TGA do produto 98% saturado nas condições de 5,52 g de látex (0,067 mol C=C), 5,15 g de Hidrazina (0,1 mol), 0,0077 g de dióxido de selênio, fluxo de 1 L/min de oxigênio, 60°C e 8 horas de reação.

Pela análise do TGA é observado que o polímero 97% hydrogenado com selênio (reação 44, Tabela 14) e o polímero 98% hydrogenado com dióxido de selênio (reação 51a e 51d, Tabela 17) mantêm suas propriedades térmicas, decompondo-se em torno de 470 °C, 481 °C e 483 °C, respectivamente, enquanto o látex de NBR decompõe em 466 °C.

4.8.4. ANÁLISE DE ICP -OES

Para a determinar a quantidade de selênio no polímero, realizou-se uma curva de calibração e três amostras foram introduzidas no aparelho que fornece uma leitura em triplicata para cada amostra. Nesta técnica foi possível detectar a quantidade residual de selênio no produto final em torno de 98 $\mu\text{g/g}$ do polímero (0,1 mg/g) referente ao produto com 97% de duplas convertidas na reação 44 da Tabela 14. Também foi investigada a quantidade residual de dióxido de selênio no produto final em torno de 36 $\mu\text{g/g}$ do polímero (0,04 mg/g) referente ao produto com 98% de duplas convertidas na reação 51a da Tabela 17.

Nas Figuras 42-43 mostram-se os resultados obtidos para cada produto e a curva de calibração.

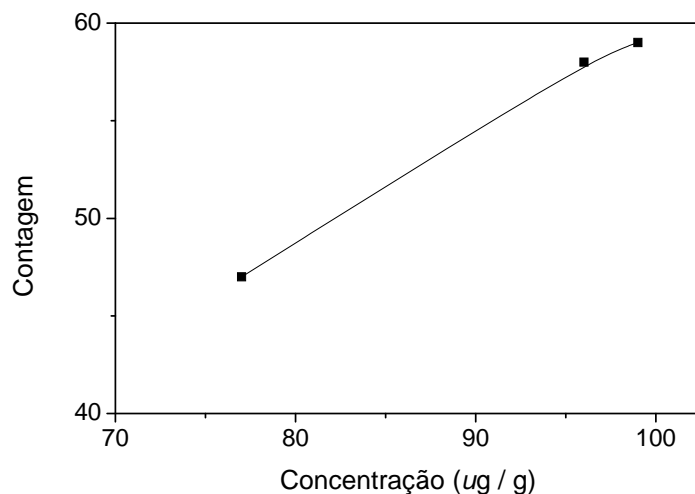


Figura 42: Espectro de ICP OES do produto 97% hidrogenado nas condições de 5,52 g de látex, 5,15 g de N_2H_4 , 0,0056 g de selênio, 4% em peso do polímero de antioxidante (IB215), 60°C e 8h de reação em fluxo de oxigênio de 1L/min.

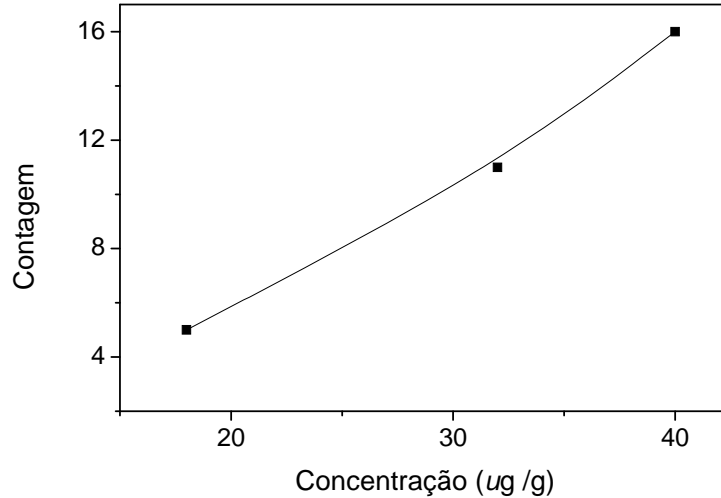


Figura 43: Espectro de ICP OES do produto 98% hidrogenado nas condições de 5,52 g de látex, 5,15 g de N_2H_4 , 0,0077 g de dióxido de selênio, 60°C e 8h de reação em fluxo de oxigênio de 1L/min.

4.8.5. IODOMETRIA

Através da técnica de iodometria foram medidas as insaturações remanescentes no polímero hidrogenado como número de iodo, pela adição do reagente iodo-cloro segundo Wijs. A quantidade absorvida é determinada pela titulação do excesso de reagente em comparação à determinação do branco. Em amostras contendo duplas ligações conjugadas, o número de iodo é empírico, uma vez que o reagente não reage estequiometricamente com a insaturação conjugada. Onde não há conjugação, o número de iodo obtido é uma medida da insaturação total.

A amostra foi pesada (0,06 g) e colocada em frasco de iodo com 20 mL de clorofórmio para dissolver. Foi gotejado 25 mL da solução de Wijs por trinta minutos, agitado levemente e deixado por 1 hora em local escuro. Após, 20 mL de Iodeto de potássio e 100 mL de água foi adicionado ao frasco. Então, a solução foi titulada com tiosulfato de sódio até o aparecimento da coloração amarelo-claro. Por fim, adiciona-se goma de amido e prossegue-se com a titulação até o desaparecimento da cor azul. Um ensaio em branco também foi realizado.

O número de iodo obtido para o produto 97% hidrogenado (reação 44, Tabela 14) foi de 6,2%, equivalente a 0,004 mol de duplas restantes e uma conversão de 94%. E o número de iodo obtido para o produto 98% hidrogenado (reação 51a, Tabela 17) foi de 4,2%, equivalente a 0,003 mol de duplas restantes e uma conversão de 96%. Estes dados são expressos nas equações:

$$NI = [(46,2 - 45,9) * 0,0988 * 12,69] / 0,06$$

$$0,067 \text{ mol de } C=C_i - 100\%$$

$$x \quad - \quad 6,2\%$$

$$x = 0,004 \text{ mol de } C=C_r$$

$$\%GH = 1 - (C=C_r / C=C_i) * 100 = 94\%,$$

e

$$NI = [(45,1 - 45,6) * 0,0988 * 12,69] / 0,06$$

$$0,067 \text{ mol de } C=C_i - 100\%$$

$$x \quad - \quad 4,2\%$$

$$x = 0,003 \text{ mol de } C=C_r$$

$$\%GH = 1 - (C=C_r / C=C_i) * 100 = 96\%,$$

onde,

$$C=C_r = \text{mol de duplas restantes}$$

$$C=C_i = \text{mol de duplas iniciais}$$

4.8.6. ANÁLISE DE RBS

Durante as análises de RBS um feixe de He^+ com 2 MeV de energia é gerado, acelerado e incide sobre a amostra (pastilhas foram preparadas para realização das análises). Após o choque com os átomos da amostra, partículas de He^{+2} são retroespalhadas elasticamente em um campo de Coulomb e detectadas por um detector de estado sólido (Si(Li)) que identifica a quantidade de partículas de determinada energia que foram retroespalhadas. Durante a análise, a pressão na câmara foi mantida em 10^{-7} mbar através do emprego de uma bomba de membrana e uma bomba turbomolecular. Os valores dos coeficientes angulares e lineares dos multicanais 1 e 2 foram, respectivamente, 3,75 e 75,4; 4 e 95,2. Através desta técnica obtém-se a razão átomo de Selênio/átomo de Alumina. Esta técnica foi utilizada com o propósito de dosar a quantidade de selênio em g que realmente, estava sendo impregnado em 1 g de alumina. A Tabela 19 mostra os resultados obtidos. Para realização dos cálculos os espectros da Figura 44 foram ampliados nas regiões onde aparecem os elementos: oxigênio, alumínio e selênio para obtenção das respectivas alturas.

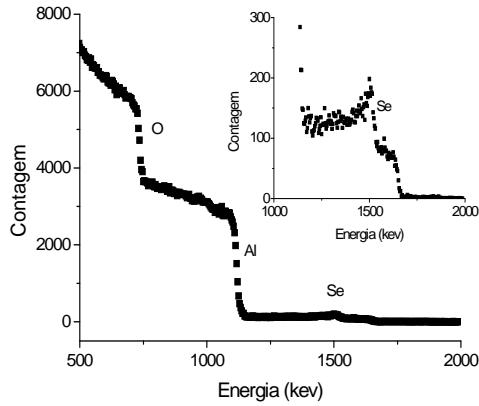
Tabela 19. Resultados da análise de espectroscopia de espalhamento Rutherford.

	Se/Al (mol/mol)	Se / Al_2O_3 (g/g)
Se/Al antes da reação	0,00353	0,0054
Se/Al Reação 51a	0,00200	0,0031
Se/Al Reação 51d	0,00208	0,0032

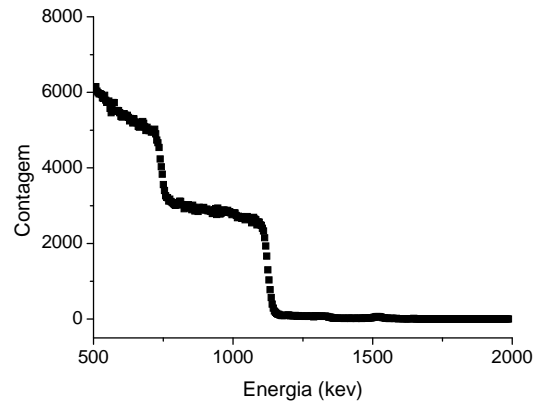
^aCondições reacionais: 5,52 g de látex (0,067 mol C=C), 5,15 g de Hidrazina (0,1 mol), 0,0077 g de catalisador, fluxo de 1 L/min de oxigênio, 60°C e 8 horas de reação.

Pela Tabela 19 percebe-se que a impregnação foi realizada com sucesso, pois a quantidade de 0,0054 g de selênio equivale a 0,0076 g de dióxido de selênio, sendo que foram pesados, inicialmente, 0,0077 g de catalisador SeO_2 para suportar em 1 g de alumina. Após as reações, estes valores diminuíram pela metade, porém mantendo a conversão do processo de 98% nos 2° e 4° uso do suporte catalítico. A Figura 44 ilustra graficamente os espectros obtidos através da análise de RBS.

a) Se/Al antes da reação



b) Se/Al (Reação 51 a)



c) Se/Al (Reação 51d)

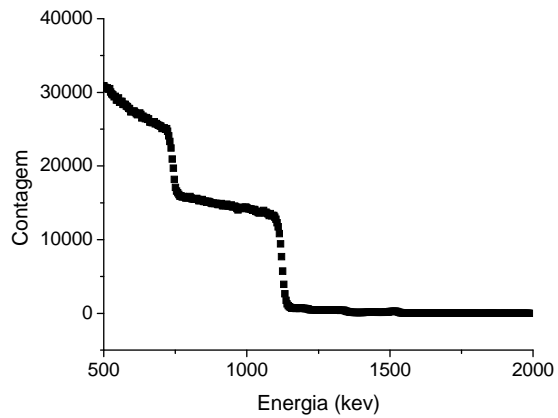


Figura 44: Espectros obtidos pela análise de RBS de acordo com os resultados obtidos na tabela 19.

O gráfico a apresenta uma ampliação do selênio para melhor visualização a fim de mostrar que também ocorre a formação de um platô para este elemento, sendo possível medir sua altura para realização dos cálculos. Após o selênio há a formação de mais um platô referente a um possível contaminante da alumina detectado como chumbo pela energia em que este aparece.

4.8.7. ANÁLISE B.E.T.

Através da análise de B.E.T. as amostras foram caracterizadas por adsorção de nitrogênio. Os valores da área específica (S_{BET}), o diâmetro do poro (d_p) e o volume do poro (v_p) foram determinados. Estes valores são de extrema importância para análise da interação suporte catalisador, ou seja, estas medidas determinarão se o catalisador e o suporte utilizado são adequados para o fim desejado. Neste caso, deseja-se que o suporte consiga produzir maior área exposta para o agente ativo e, portanto, maior atividade catalítica, mantendo a seletividade durante as hidrogenações. A Tabela 20 mostra os valores obtidos referente às amostras de alumina, selênio/alumina antes da reação e das reações 51a e 51d.

Tabela 20. Resultados da análise de B.E.T. no processo de hidrogenação^a de látex de NBR.

	Alumina	SeO ₂ /Al ₂ O ₃	Reação 51a ^a	Reação 51d ^a
	(Antes da reação)			
S_{BET} (m ² /g)	213	214	197	186
v_p (cm ³ /g)	0,31	0,21	0,20	0,26
d_p (Å)	59	38	38	52

^aCondições reacionais: 5,52 g de látex (0,067 mol C=C), 5,15 g de Hidrazina (0,1 mol), 0,0077 g de catalisador, fluxo de 1 L/min de oxigênio, 60°C e 8 horas de reação.

Pelos valores obtidos, conclui-se que o catalisador dióxido de selênio foi de fato impregnado no suporte, uma vez que não houve uma significativa diminuição nos valores referentes à área específica, ou seja, pequena quantidade de nitrogênio foi adsorvida sobre o suporte.

5. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nos estudos de hidrogenação de NBR em solução aquosa através da diimida em meio homogêneo utilizando sistemas com os precursores catalíticos ácido bórico, sulfato ferroso, selênio e dióxido de selênio, permitem concluir que:

- 1) O sistema utilizando ácido bórico, hidrazina e peróxido de hidrogênio, mostrou-se com alta atividade e seletividade durante a hidrogenação, reduzindo de forma efetiva as ligações C=C, sem atacar o grupo CN, atingindo 100% de conversão e 41% de gel.
- 2) Nas reações com ácido bórico, para que não ocorra formação de amina e diminuição na conversão das insaturações, o peróxido de hidrogênio não pode estar em excesso.
- 3) A hidrogenação do látex de NBR empregando hidrazina, peróxido de hidrogênio e íon cúprico Cu^{2+} , o qual atua na velocidade de decomposição do peróxido de hidrogênio de modo a facilitar a oxidação da hidrazina e formação da diimida no meio reacional, não é muito ativo nas hidrogenações quando este sistema é comparado com os demais, utilizando quantidades semelhantes de hidrazina. Neste sistema a conversão foi de 87% das ligações C=C e 11% de gel.
- 4) O sistema utilizando selênio, hidrazina e fluxo de oxigênio em meio homogêneo, mostrou-se como uma nova alternativa em termos de aplicação industrial quando as condições empregadas são comparadas nos três estudos realizados para hidrogenação de NBR em solução aquosa via hidrazina. O grau de hidrogenação obtido foi de 97% e 2% de gel utilizando o antioxidante IB215. A quantidade de selênio residual no produto hidrogenado foi em torno de 98 $\mu\text{g/g}$ de polímero.

- 5) O sistema utilizando dióxido de selênio/alumina, hidrazina e fluxo de oxigênio, é ainda mais atrativo industrialmente, uma vez que a conversão alcançada foi de 98% e a formação de gel foi mínima de 2% sem o uso de antioxidantes. Além disso, o catalisador pode ser reutilizado mantendo a conversão do processo pelo menos por 4 ciclos reacionais. Sendo que a separação do produto e do catalisador em meio heterogêneo é facilitada. A quantidade de selênio residual no produto hidrogenado foi em torno de 36 µg/g de polímero.
- 6) Com o uso de selênio e dióxido de selênio, as quantidades dos reagentes são menores em termos de catalisador e hidrazina, que é o reagente limitante, e a razão $[N_2H_4]/[C=C] = 1,5$ é menor que os valores citados na literatura ^{6,7}, onde estes variam entre 2 e 4 para conversão total das insaturações.
- 7) Além disso, o emprego de selênio é uma atraente rota catalítica para produção em escala industrial, uma vez que as quantidades utilizadas no processo de hidrogenação via hidrazina, viabilizam a venda do produto com o valor agregado até então requerido pelo mercado.
- 8) Pelo estudo cinético foi apresentada a equação cinética através do método da velocidade inicial, descrevendo de maneira fiel os resultados de conversão de cada experimento, mostrando o mecanismo de reação e o modo como os reagentes utilizados interferem na atividade do sistema. Sendo que a ordem de reação obtida foi de 0,92 em relação ao catalisador e de 0,99 em relação à concentração de látex de NBR, considerando então que a reação utilizada na obtenção do produto hidrogenado é de 1º ordem.
- 9) Além disso, o grande objetivo desta pesquisa é por em funcionamento um sistema viável para produção de Látex de NBR em escala industrial. Para isto, testes do melhor resultado em escala laboratorial serão realizados na planta industrial da Companhia PETROFLEX S.A.

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, P. A. Z., Dullius, J. E. L., Einloft, S., Souza, R. F., Dupont, J., *Inorg. Chim. Acta*, **255**, 207 (1997);
6. Lin, X., Pan, Q., Rempel G. L., *Applied Catalysis A: General*, **276**, 123 (2004);
7. Lin, X., Pan, Q., Rempel G. L., *Applied Catalysis A: General*, **263**, 27 (2004);
8. Kiyoshi K., Shinji M., Noburu S., *Tetrahedron Letters*, **42**, 3727 (1977);
9. Hahn, S. F., *J. Polymer Sci., Polymer Chem.*, **A30**, 397 (1992);
10. Jenkins, J. W., GB 2,011,911 A;
11. Kubo, Y. Y., Ohishi, T. T., Ohura, K. K., US. Patent 4,384,081 (1983);
12. Boor, J. C., “*Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*,” Academic Press, Nova Iorque, (1979);
13. Teramoto, T., Goshima, K., Takeuchi, M., EP 3,339,986 (1990);
14. Parellada, M. D., Barrio, J. A., Delgado, J. A., *Real Academia de Ciências Exactas, Físicas e Naturales*, **87**, 127 (1993);
15. Osborn, J. A., Jardine, F. H., Young, J. F., Wilkinson, G., *J. Chem. Soc., A*, 1711, (1966);
16. Schulz G.A.S., Comin E., Souza, R. F., *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 659, (2007);
17. Buding, H, Thörmer, J, Nolte, W., Fiedler, P., Himmler, T., Hahn, J., EP 0,405,266 (1991);
18. Rempel, G. L., Mohammadi, N. A., Farwaha, R., EP 0,298,386 A2 (1989);
19. Rempel, G. L., McManus, N. T., Mohammadi, N. A., U.S. Patent 5,057,581 (1991);
20. Rempel, G. L., McManus, N. T., U.S. Patent 5,075,388 (1991);

21. McManus, N. T., Guo, X. Y., Rempel, G. L., U.S. Patent 5,241,013 (1993);
22. Guo, X. Y., McManus, N. T., Rempel, G. L., U.S. Patent 5,258,467 (1993);
23. Kubo, Y., Kohtaki, T., Oura, K., U.S. Patent 4,510,293 (1985);
24. Bhattacharjee, S., Bhowmick, A. K., Avasthi, B. N., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **30**, 471 (1992);
25. Bhattacharjee, S., Bhowmick, A. K., Avasthi, B. N., *Polym.*, **34**, 5168 (1993);
1961 (1992);
26. Kuntz, E. G., *Chemtech*, September, 570 (1987);
27. Dupont, J., Consorti, C. S., Spencer, J., *J. Braz. Chem. Soc.*, **11**, 337 (2000);
28. 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);
29. 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);
30. Hurley, F. H.; Wier, T. P., *J. Electrochem. Soc.*, **98**, 203 (1951);
31. Hussey, C. L., “*Advances in Molten Salts Chemistry*”, Mamantov, G. e Mamantov, C. Eds., Elsevier, Nova Iorque, **5**, 185, (1983);
32. Wittcoff, H. A.; Reuben, B. G., “*Industrial Organic Chemical in Perspective*”, Part I, John Wiley & Sons, Nova Iorque, 233, (1980);
33. Klingender, R C.; Bradford, W. G., *Elastomerics*, August, 10 (1991);
34. Chauvin, Y., Mussmann, L., Oliver, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 2698 (1995);
35. Monteiro, A. L., Zinn, F. K., Souza, R. F., Dupont, J., *Tetrahedron: Assymetry*, **8**, 177 (1997);
36. Müller, L. A., Souza, R. F., Patente BR 9802101-0 (2000);
37. Guo, X., Rempel, G. L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 667 (1997);
38. Kubo, Y., Oura, K., JP 02,178,305, (1990);
39. Rempel, G. L., Guo, X., U. S. Patent 5,208, 296 (1992);
40. Lin, X., Pan, Q., Rempel, G. L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, 1122, (2005);
41. Zhou, S., Bai, H., Wang, J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 2072 (2004);
42. Siegel, H., Flierle, C., Griesser, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **26**, 1061 (1969);
43. Miller, C. E., *J. Chem. Educ.*, **42**, 5, 254 (1965);
44. Lin, X., Pan, Q., Rempel, G. L., *App. Catal. A: General* , **276**, 123 (2004);

45. Kondo, K., Murai, S., Sonoda, N., *Tetrahedron Letters*, **42**, 3727 (1977);
46. Wideman, L. G., U.S. 4,452,950 (1983);
47. Schiessl, H. W., U.S. Patent 5,171,833 (1991);
48. Belt, J. W., Vermeulen, J. A. A., U.S. Patent 6,521,694 (2001);
49. Rempel, G. L., Azizian, H., U.S. Patent 4,464,515(1984);
50. Wideman, L. G., U.S. Patent 4,452,950 (1984);
51. Parker, D. K., Roberts, R. F., *Rubb. Chem. Technol.* **65**, 245 (1992);
52. Parker, D. K., Purdon James, R., U.S. Patent 5,039,737 (1991);
53. Guo, X. Y., Rempel, G. L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 667 (1997);
54. Dunn, J. R., *Elastomerics*, January, 24 (1989);
55. Dunn, J. R., *Elastomerics*, February, 28 (1989);
56. Rempel, G. L., McManus, NT. US 5,075,388,1991;
57. Silverstein, R. M., Bassler, G. C., Monil, T. C., “*Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*”, 5^a ed., Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, 85, (1994);
58. Skoog DA, Holler JF, Nieman TA. “*Principles of Instrumental Analysis*”, Philadelphia: Saunders College, (1998);
59. Zhou, S, Bai, H, Wang, J., *J Appl Polym, Sci*, **91**, 2072 (2004);
60. Vogel AI. “*Text-book of Qualitative Inorganic Analysis*”, including Elementary Instrumental Analysis, London: Longman, (1986);
61. Grant, WA. “*Methods of surface analysis*”, Cambridge, (1989);
62. Ciola, R. “*Fundamentos da Catálise*”, São Paulo, (1981);
63. Schulz, G. A. S., Souza, R. F., Comin, E., Coutinho P. L. A., Lira C. H., Dolinsky M. C. B., BR 0603406-3,2006.
64. Ratnayake, W. M. N., Grossert, J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 940 (1990);
65. Erlenmeyer, H., Flierl, C., Sigel, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1065 (1969).