

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

HIDROGENAÇÃO DE NBR EM FASE AQUOSA

EDSON COMIN

Porto Alegre, 2007

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

HIDROGENAÇÃO DE NBR EM FASE AQUOSA

EDSON COMIN

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado junto à Disciplina de Estágio QUI
99998 do Curso de Química, como requisito
parcial para a obtenção do grau de Bacharel em
Química

Prof. Dr. Roberto F. de Souza
Orientador

Porto Alegre, 2007

RESUMO

Este trabalho descreve os estudos de hidrogenação do NBR empregando a metodologia via diimida usando compostos de selênio como catalisadores.

A hidrogenação da borracha nitrílica (NBR) foi realizada em escala de laboratório usando o NBR 3350 da Petroflex em meio aquoso (látex) e como catalisadores foram usados selênio em pó e dióxido de selênio.

Esta nova metodologia levou à conversões altas, com baixo custo e minimizando etapas, quando comparado com métodos clássicos empregando solventes orgânicos e catalisadores de metais nobres.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	6
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
2.1. COPOLÍMERO BUTADIENO-ACRILONITRILA	8
2.1.1. Preparação.....	8
2.1.2. Estrutura e Propriedades.....	9
2.1.3. Efeito do teor de acrilonitrila.....	10
2.2. HIDROGENAÇÃO DO NBR	14
2.2.1. Hidrogenação via Diimida.....	14
2.2.2. Catálise Heterogênea.....	17
2.2.3. Catálise Homogênea.....	18
2.2.3.1. Catalisadores do tipo Ziegler-Natta.....	18
2.2.3.2. Catalisadores de Metais Nobres.....	20
2.2.3.2.1. Complexos de Ródio.....	20
2.2.3.2.2. Complexos de Rutênio.....	22
2.2.3.2.3. Complexos de Paládio.....	23
2.2.4. Catálise Bifásica.....	25
2.2.4.1. Líquidos Iônicos.....	25
2.2.4.2. Hidrogenação em meio Bifásico.....	26
3. PARTE EXPERIMENTAL	28
3.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	28
3.2. TÉCNICAS ANALÍTICAS.....	29
3.2.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H	29
3.2.2. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	31
3.2.3. Análise Termogravimétrica (TGA).....	32
3.2.4. Espectroscopia Vibracional.....	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
4.1. SISTEMA EMPREGANDO SELÊNIO.....	35
4.1.1. Efeito da Temperatura.....	35
4.1.2. Efeito da Quantidade de Catalisador.....	36

	5
4.1.3. Efeito do Fluxo de Oxigênio.....	37
4.1.4. Efeito do Catalisador.....	38
4.1.5. Mecanismo.....	39
5. CONCLUSÃO.....	42
6. BIBLIOGRAFIA.....	43

1. INTRODUÇÃO

A hidrogenação de polímeros insaturados melhora a estabilidade térmica e oxidativa destes polímeros. Em particular, a hidrogenação do NBR recebeu atenção especial pela indústria devido ao interesse pela obtenção do NBR hidrogenado (HNBR) o qual tem propriedades químicas atrativas, tais como a resistência aos gases oxigênio e ozônio, além de manter suas propriedades após exposição por tempo prolongado em condições severas (altas temperaturas, óleos, solventes).^{1,2,3}

Desta forma, o HNBR, é um excelente material para componentes a ser empregado na indústria do petróleo e principalmente na indústria automotiva. A tabela 1 mostra produtos comerciais a base de NBR e suas principais aplicações.

Tabela 1: Produtos comerciais

Borracha	Marca	Maiores Aplicações
NBR	Thoran®	Rolos de impressão, gaxetas, selantes.
	Nipol NBR®	
	Krynac®	
HNBR	Therban®	Mangueiras, selantes, diafragmas, gaxetas, caixas de transmissão.
	Zetpol®	

Um dos maiores desafios na produção de HNBR é que a hidrogenação do NBR deve ser seletiva, ou seja, deve-se reduzir as ligações duplas carbono-carbono (C=C) sem atingir o grupo C≡N. Tal processo de hidrogenação pode usar processos catalíticos em fase homogênea ou heterogênea.⁽⁴⁻⁹⁾

Na catálise homogênea um complexo de um metal de transição é dissolvido em uma solução de NBR em solvente orgânico. Assim a borracha nitrílica é hidrogenada seletivamente sob pressão de H₂ (de 20 atm a 150 atm) e temperaturas entre 80 e 140°C.

No processo heterogêneo, metais de transição são suportados sobre sólidos como carbono, Al₂O₃ ou SiO₂, e adicionados a solução de NBR. Também, faz-se necessário o uso de H₂ sob pressão.

Um processo típico para a hidrogenação de NBR é ilustrado na figura 1.

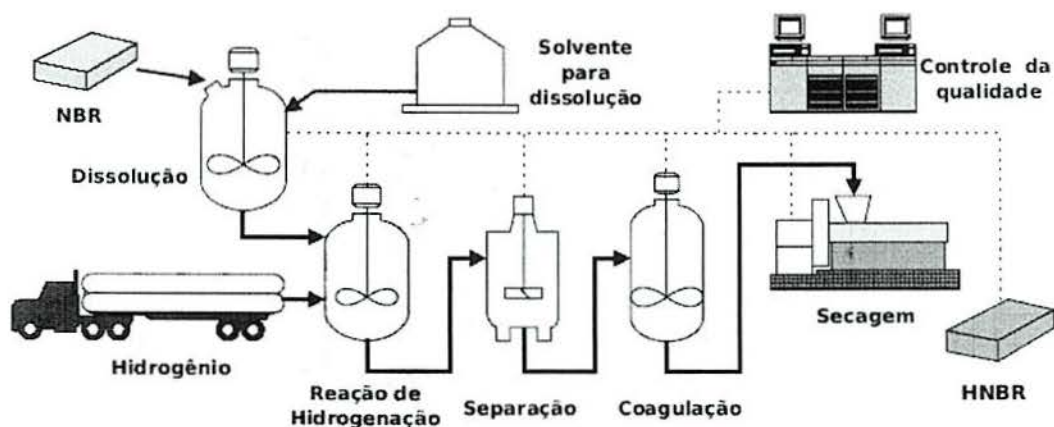


Figura 1: Processo típico de hidrogenação do NBR.

Processos como o ilustrado no esquema, apresentam desvantagens tais como o uso de solventes orgânicos e incluem dificuldades inerentes à separação do catalisador, sendo desejável desenvolver um processo onde não seja necessário o uso de solventes orgânicos e com menor número de etapas.

Uma solução possível consiste no uso do método via *diimida*, onde é possível hidrogenar em meio aquoso (látex), sem o uso de solventes orgânicos e sem o uso de metais de transição de alto custo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. COPOLÍMERO BUTADIENO-ACRILONITRILA (NBR)

O copolímero butadieno-acrilonitrila, mais comumente chamado de borracha nitrílica, é uma borracha sintética a base de butadieno (BD) contendo quantidade considerável de acrilonitrila (ACN). Os copolímeros acrilonitrila-butadieno foram preparados em laboratório pela primeira vez no ano de 1930. A primeira planta piloto foi instalada em 1934 e finalmente em 1937 iniciou-se a produção do polímero em larga escala sendo o mesmo comercializado com o nome Buna N.¹⁰

Já nos anos seguintes o NBR recebeu enorme atenção devido à demanda de borrachas de alta resistência durante a 2ª. guerra mundial (1939-1945). Nos meados dos anos 80 haviam 31 produtores internacionais de NBR, totalizando cerca de 500 grades.¹⁰

A tabela abaixo mostra os maiores produtores mundiais de NBR na atualidade.

Tabela 1: Empresas produtoras de NBR

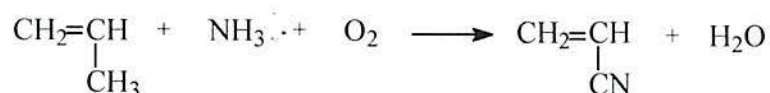
<i>Empresa</i>	<i>Local de Produção</i>
Bayer	Canadá, França
Girsa	México
JSR	Japão
Nantex	Taiwan
Petroflex	Brasil

Nos últimos anos novos materiais derivados do NBR foram desenvolvidos. Entre eles estão NBR carboxilada (XNBR), NBR epoxidada, NBR hidrogenada (HNBR), blendas de NBR/PVC, entre outros.

2.1.1. Preparação

NBR é produzido pela copolimerização dos monômeros em emulsão à frio (5 à 30°C) com conversões em torno de 70-80%.

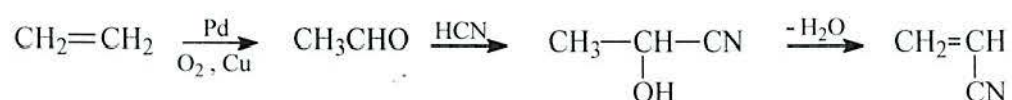
Existem várias maneiras de se obter acrilonitrila. Um método comumente empregado na obtenção de acrilonitrila é o propileno-amônia-ar¹⁰, conforme o esquema 1.



Esquema 1: Processo propileno-amônia-ar.

Vários sistemas catalíticos foram desenvolvidos para aumentar a eficiência deste processo, incluindo misturas de óxidos de cobalto, molibdênio, antimônio e estanho.

Outro processo envolve a oxidação do etileno a acetaldeído com uso de sais de paládio e combinação do acetaldeído produzido com ácido cianídrico para gerar cianidrina que por desidratação gera a acrilonitrila, conforme mostrado no esquema 2.



Esquema 2: Processo para produção de acrilonitrila.

Os dois monômeros (acrilonitrila e butadieno) possuem diferentes reatividades, sendo que a acrilonitrila possui tendência em ser consumida mais rapidamente. Para evitar este problema e obter um produto uniforme durante a polimerização a acrilonitrila é adicionada em etapas durante a reação.

2.1.2. Estrutura e Propriedades

O NBR possui como unidades formadoras de sua estrutura as unidades butadieno 1,4 (*cis* e *trans*), unidades 1,2 (vinílicas) e unidades de acrilonitrila, conforme figura 2.

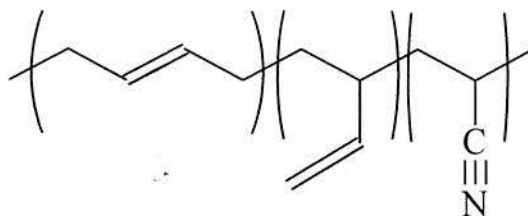


Figura 2: Copolímero Butadieno-Acrilonitrila.

A estrutura justifica algumas características do NBR, como, por exemplo:

- A presença de duplas ligações carbono-carbono facilitam a vulcanização, porém, em contrapartida, são sítios para possíveis oxidações, notadamente sensíveis ao ataque pelo ozônio.
- O grupo polar CN confere resistência ao ataque à óleos e solventes, contudo, atribui tendência a um aumento na Tg da borracha, o que modifica diretamente suas propriedades.

Dentre um grande número de variáveis que influenciam as propriedades físico-químicas do NBR destacam-se:

1. teor de acrilonitrila no polímero (mais importante);
2. peso molecular médio (MW) e Distribuição de peso molecular (MWD);
3. microestrutura;
4. estabilizantes incorporados no material.

2.1.3. Efeito do teor de acrilonitrila

O teor de acrilonitrila tem forte influência na temperatura de transição vítrea (Tg) do polímero. Para polímeros amorfos a Tg constitui uma de suas mais importantes propriedades.

Copolímeros aleatórios constituídos de dois monômeros com diferentes temperaturas de transição vítrea geralmente apresentam uma Tg intermediária entre aquelas dos homopolímeros correspondentes, os quais exibem somente uma temperatura

de transição vítrea.¹¹ Se a temperatura de transição vítrea é estudada como uma função da concentração de comonômeros, relação simples entre a temperatura de transição vítrea do homopolímero e aquela do copolímero, é obtida, para uma situação ideal, da seguinte forma:

$$\frac{1}{Tg_{AB}} = \frac{W_A}{Tg_A} + \frac{W_B}{Tg_B}$$

onde Tg_A , Tg_B , Tg_{AB} são as temperaturas de transição vítrea dos homopolímeros A e B e do copolímero AB, respectivamente, e W_A e W_B são as frações em peso dos respectivos monômeros componentes do copolímero.

Um valor usual para a Tg do polibutadieno é -100°C , enquanto do poliacrilonitrila é em torno de 100°C . Desta forma, por exemplo: o copolímero butadieno-acrilonitrila 50:50 terá Tg em torno de 0°C . Em outras palavras, um aumento no teor de acrilonitrila irá claramente determinar a temperatura mínima que o NBR poderá ser aplicado.

Por outro lado, para aplicações específicas, o aumento no teor de acrilonitrila aumenta a resistência a óleos e inchamento.

Encontramos no comércio vários grades de copolímeros butadieno-acrilonitrila, sendo que o mais comum nestes materiais é conter entre 32% e 35% de acrilonitrila, mas também podemos encontrar algumas grades que possuem desde 18% até 53% de acrilonitrila.

Os comportamentos acima descritos podem ser visualizados na figuras 3 e 4.¹⁰

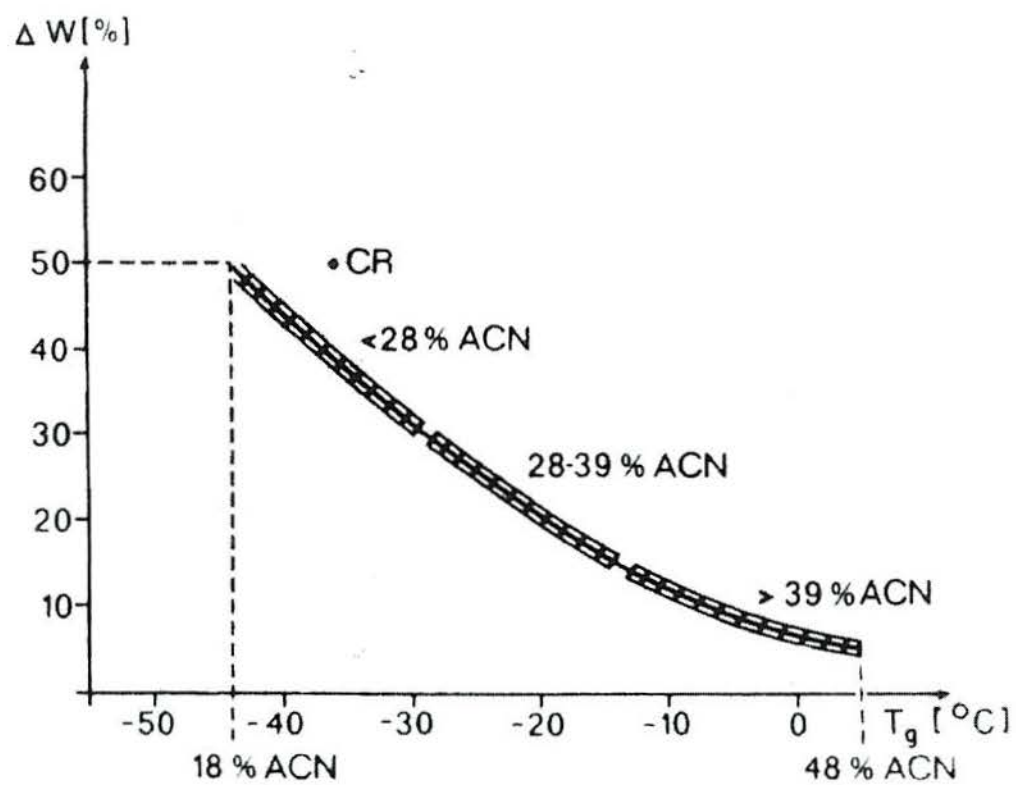


Figura 3: Aumento de peso (inchamento) x Tg, para diferentes teores de acrilonitrila.

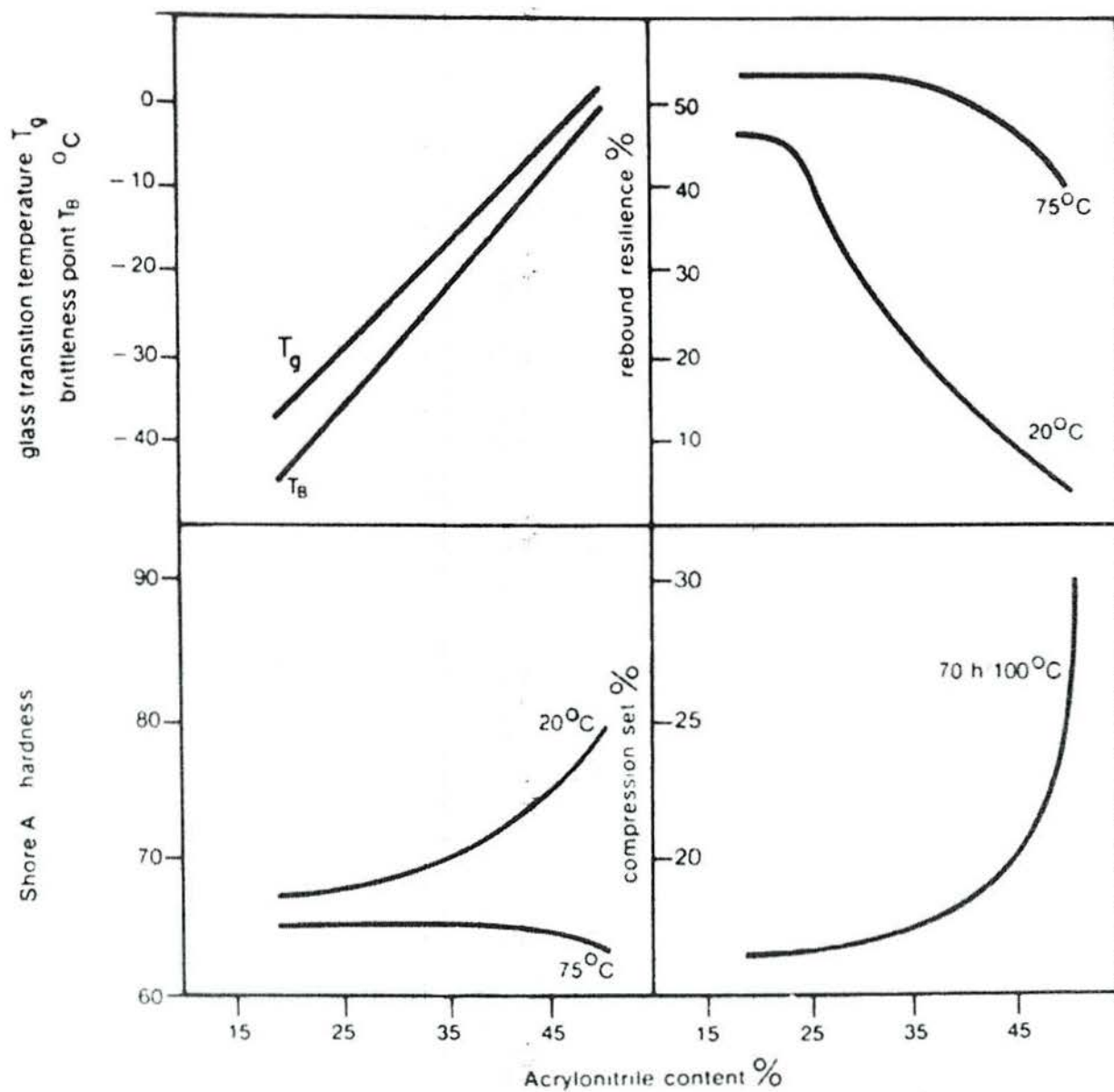


Figura 4: Propriedades dos copolímeros Butadieno-acrilonitrila em função do teor de acrilonitrila.

2.2. HIDROGENAÇÃO DO NBR

A hidrogenação de polímeros contendo duplas ligações carbono-carbono pode ser efetuada por processos empregando catalisadores homogêneos, heterogêneos, ou ainda metodologias empregando diimida como agente redutor. A maioria dos trabalhos sobre este assunto tem focado esses métodos como meio para a obtenção de polímeros saturados ou parcialmente saturados e/ou para a caracterização desses materiais em termos de estrutura química, propriedades e testes físicos.

No método em meio homogêneo um catalisador de um metal de transição é dissolvido em uma solução de NBR e colocado sob pressão de H_2 e elevadas temperaturas.

No segundo método, empregando catálise heterogênea, o complexo do metal de transição é suportado sobre carbono, Al_2O_3 ou SiO_2 e agitado juntamente com uma solução de NBR. Também se faz necessário o uso de H_2 .

As maiores desvantagens destes métodos são a difícil separação do catalisador e o uso de solventes orgânicos em grande quantidade, principalmente levando-se em conta que o uso destes leva a aumento de custos e geração de impacto ambiental.

Uma vez que o NBR é produzido industrialmente sob a forma de emulsão, usualmente na forma de látex, torna-se desejável hidrogenar o NBR nesta forma, evitando processos industriais de coagulação, secagem e posterior solubilização.

Uma maneira de abordagem, neste sentido, consiste em utilizar o método da hidrogenação via diimida. Este trabalho possui enfoque nesta metodologia.

2.2.1. Hidrogenação via Diimida

A redução de duplas ligações carbono-carbono em presença de hidrazina foi primeiramente observada¹² em 1905, porém seu potencial como agente redutor foi reconhecido por laboratórios independentes em 1960.¹³⁻¹⁶

A hidrogenação de polímeros insaturados tem sido realizada via oxidação da hidrazina, descarboxilação de azocarboxilato de potássio, por termólise de arilsulfonilhidrazinas ou da *p*-toluenosulfonilhidrazida (TSH). A hidrogenação de olefinas ocorre através do reagente diimida, geralmente gerado *in situ*.

A diimida pode ser preparada *in situ* por tratamento térmico de soluções de *p*-tolueno sulfonilhidrazida, conforme mostra a figura 5, sendo o substrato insaturado atacado pela diimida gerando o produto hidrogenado e nitrogênio molecular.¹⁷

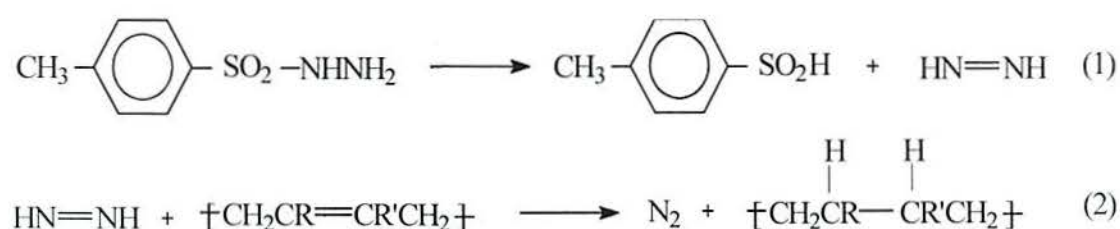


Figura 5: Hidrogenação de polímeros pela diimida. (1) Geração da diimida por termólise da TSH. (2) Ataque ao substrato insaturado.

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

Como a hidrogenação através da TSH ocorre em temperaturas altas (100 a 160°C) e em solventes aromáticos de alto ponto de ebulição, sugere-se o uso da hidrazina, como reagente fornecedor da diimida, onde a presença de hidrazina em meio oxidante gera a diimida *in situ* em temperatura mais branda sem o uso de solventes orgânicos.

Existem três estruturas possíveis para diimida: *cis*-diimida, *trans*-diimida, e 1,1-diimida (ver figura 6). As diferentes formas podem ser geradas e isoladas sob baixa temperatura através de uma descarga elétrica na hidrazina^{18,19} em fase gasosa ou pela termólise de sais de *p*-tolueno sulfonilhidrazina.²⁰ A diimida é estável²¹ a -196°C. As

formas *cis*- e 1,1-diimida foram caracterizadas a partir de análises espectrais dos produtos da termólise da *p*-tolueno sulfonilhidrazina.

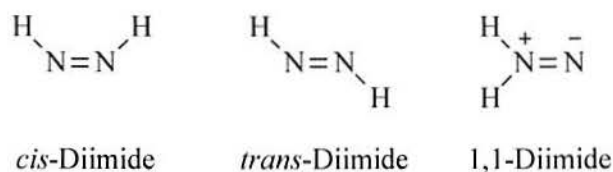


Figura 6: Estruturas da Diimida

As diferentes formas da diimida²² foram submetidas a estudos teóricos, onde se evidenciou que a forma *trans* é a forma mais estável (menor energia). A forma *cis* possui entre 4,7 e 7,3 kcal.mol⁻¹ mais energia que a forma *trans*.⁽²³⁻²⁵⁾

Em 1984 Wideman²⁶ introduziu o método de hidrogenação via diimida para o NBR látex. Um sistema redox usando hidrato de hidrazina/peróxido de hidrogênio e ion cúprico como catalisador foi empregado para produzir diimida *in situ*. Esta diimida é altamente ativa na hidrogenação de ligações duplas carbono-carbono, de modo que se obteve 80% de conversão dos substratos insaturados testados. Posteriormente, Parker²⁷ otimizou este sistema e obteve NBR altamente saturado.

Estudos posteriores realizados em 2003 por Belt, *et al*, na patente americana US 6,521,694 da companhia DSM, utilizaram Ácido bórico como catalisador. Foi sugerido, nesta patente, adicionar alguns inibidores para evitar a formação de ligação cruzada (“crosslink”) e a formação de gel.

Zhang *et al* provaram que a adição “gota a gota” do peróxido de hidrogênio é a melhor forma de adição deste oxidante. Obtiveram borracha nitrílica hidrogenada com 90% de conversão.

2.2.2. 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, da temperatura e da pressão de hidrogênio dependem da natureza do polímero e do catalisador escolhido. A eficiência dos catalisadores heterogêneos depende da sua área superficial e da natureza do suporte catalítico. Este tipo de catalisador irá necessitar temperaturas e pressões maiores, podendo levar à degradação do produto. No entanto, catalisadores mais ativos como platina, paládio, ródio e rutênio necessitam de condições mais brandas e levam a produtos com maior integridade estrutural.

Na hidrogenação por catálise heterogênea a maior vantagem é a fácil separação do catalisador do polímero. Entretanto, a eficácia da hidrogenação de um substrato polimérico depende das condições do polímero difundir na direção da superfície catalítica e para fora dela, onde esta difusão limita-se 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, por exemplo, o carvão ativado, suspenso na solução polimérica²⁸. O suporte utilizado possui geralmente grande diâmetro de partícula, de forma a facilitar a separação do catalisador, conduzindo à perdas na atividade devido à menor área do sistema particulado ou à difusão em meios porosos. O grau de hidrogenação é baixo e este tipo de sistema de catálise frequentemente requer temperaturas e/ou pressões altas e também altas concentrações de catalisador com tempos de reação também longos. Isto ocorre principalmente devido à dificuldade de orientação das cadeias longas das macromoléculas aos sítios cataliticamente ativos. Além disto, pode ocorrer adsorção do polímero na superfície do catalisador fazendo com que a atividade catalítica diminua. As condições de reação com temperaturas e/ou pressões

altas levam à degradação dos elastômeros causando diminuição das propriedades desejadas dos produtos.

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

2.2.3. Catálise Homogênea

No processo de catálise homogênea para a hidrogenação de polímeros a espécie cataliticamente ativa é molecularmente dispersa no mesmo. Durante as reações de hidrogenação, em meio homogêneo ocorre a ativação do hidrogênio molecular pelo complexo de metal de transição em solução e a subsequente transferência de hidrogênio ao substrato insaturado. Os sistemas homogêneos apresentam alta seletividade quando comparados aos sistemas heterogêneos, pela existência de um único centro ativo.

Na escolha do melhor sistema para hidrogenar polímeros obtidos a partir de dienos, precisa-se de sistemas seletivos, especialmente quando o polímero contém grupos funcionais tais como CN ou COOH. A catálise homogênea pode ser dividida, dependendo do tipo de catalisador empregado, em catalisadores do tipo Ziegler-Natta e os de metais nobres.

2.2.3.1. Catalisadores do tipo Ziegler-Natta

Na catálise homogênea os catalisadores do tipo Ziegler-Natta consistem da mistura de um metal-alquil dos Grupos 1,2 ou 13 (co-catalisador) com um sal de um metal dos Grupos 4 a 10 (precursor catalítico). Nem todas as combinações são efetivas e

muitas das combinações são ativas apenas para certos monômeros ou sob certas condições⁹.

A escolha de um sistema adequado conduz a um alto grau de hidrogenação das insaturações do polímero, em pressões e temperaturas relativamente moderadas, com baixa quantidade de catalisador e tempo de reação. Estes sistemas são eficientes para a redução de polímeros a base de estireno (SBR, SBS), butadieno (BR) e isopreno (IR, SE).

Contudo, muitos destes não são adequados para polímeros que possuem grupos funcionais polares tais como o copolímero acrilonitrila-butadieno (NBR). Problemas como a falta de seletividade para reações em temperaturas mais altas, modificações na distribuição de massa molecular e a necessidade de grande quantidade de catalisador acabaram modificando as propriedades físicas dos polímeros nestes sistemas. Onde os sistemas metalocênicos do grupo 4, apresentaram melhores resultados possibilitando a hidrogenação em altas temperaturas e pressões sem apreciáveis reações paralelas^{29,30}.

O mecanismo de hidrogenação usando catalisadores Ziegler-Natta envolvendo a formação de hidretos de baixa valência dos metais de transição como catalisadores ativos para a hidrogenação é demonstrado na figura 7.

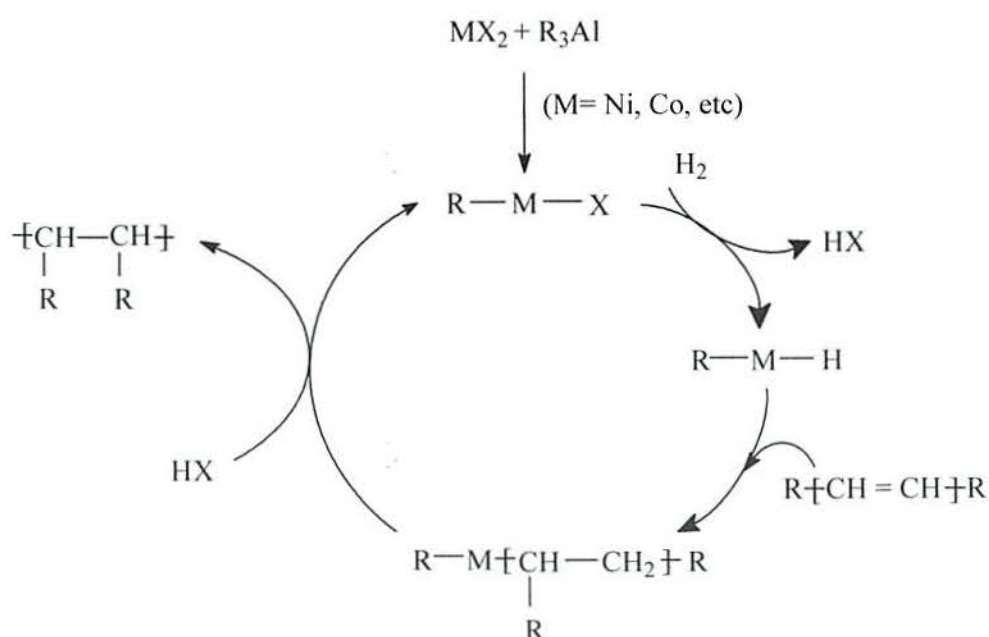


Figura 7: Mecanismo de hidrogenação de elastômeros dienos usando catalisadores Ziegler-Natta².

2.2.3.2. Catalisadores de Metais Nobres

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

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

A hidrogenação efetiva de polímeros com grupos funcionais, como o NBR, só foi possível com os catalisadores de Rh, Ru, Pd e Pt².

2.2.3.2.1. Complexos de Ródio

O catalisador de Wilkinson [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 deve-se ao fato deste catalisador apresentar alta atividade e seletividade para ligações duplas carbono-carbono em presença de outros grupos funcionais, tais como a borracha nitrílica NBR.

O complexo RhCl(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 reação² proposto para este complexo é mostrado na figura 8.

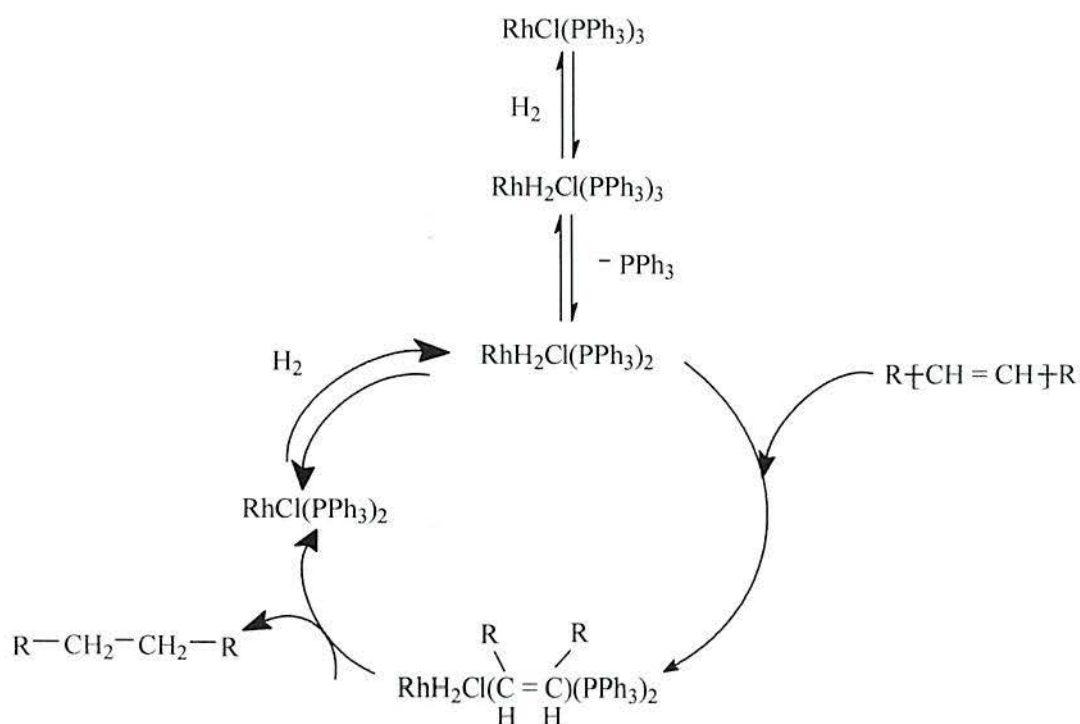


Figura 8: Mecanismo da hidrogenação do NBR catalisada pelo complexo $\text{RhCl(PPh}_3)_3$.

A Bayer A.G. foi a primeira companhia a usar o catalisador de Wilkinson para hidrogenação de NBR em clorobenzeno obtendo um produto com completa saturação das duplas vinil e *trans* do polímero.

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.

2.2.3.2.2. Complexos de Rutênio

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

Catalisadores envolvendo rutênio e ligantes trifenilfosfina (Ru-PPh₃) são efetivos para a hidrogenação do NBR mas podem promover a formação de gel durante a hidrogenação pois são necessárias temperaturas e pressões mais altas e, nestas condições, começam a ocorrer reações de ciclização entre as ligações C=C e C≡N que levam a modificações na estrutura química e física do polímero, formando-se o gel^{31,32}. Porém sistemas com cetonas como solventes foram apresentados 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 se encontram nesta condição. Quando não se utilizaram cetonas como solvente, aditivos como RCO₂H e PPh₃ têm sido utilizados como inibidores de gel. Outro exemplo, apresentado por Buding e colaboradores, 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 triisopropil-fosfina) foram estudados por Rempel e colaboradores^{33,34} 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 do tipo triciclohexil é mais básica do que a trifenil e, com isto, o centro metálico coordenado a PCy₃ 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 casos, entretanto, foram observadas alterações na massa molecular do polímero, verificado pelo aumento da viscosidade do substrato. Isto ocorre devido ao fato de que complexos de rutênio podem catalisar pequena quantidade de redução de grupos

nitrílicos a aminas. Rempel e colaboradores mostraram que o problema pode ser resolvido pela adição de aminas primárias, soluções aquosas de ácidos minerais ou carboxílicos ou ainda sais metálicos da primeira série de transição como CoSO_4 ou $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_4$.

A figura 9 mostra o ciclo catalítico de hidrogenação usando $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ como catalisador.

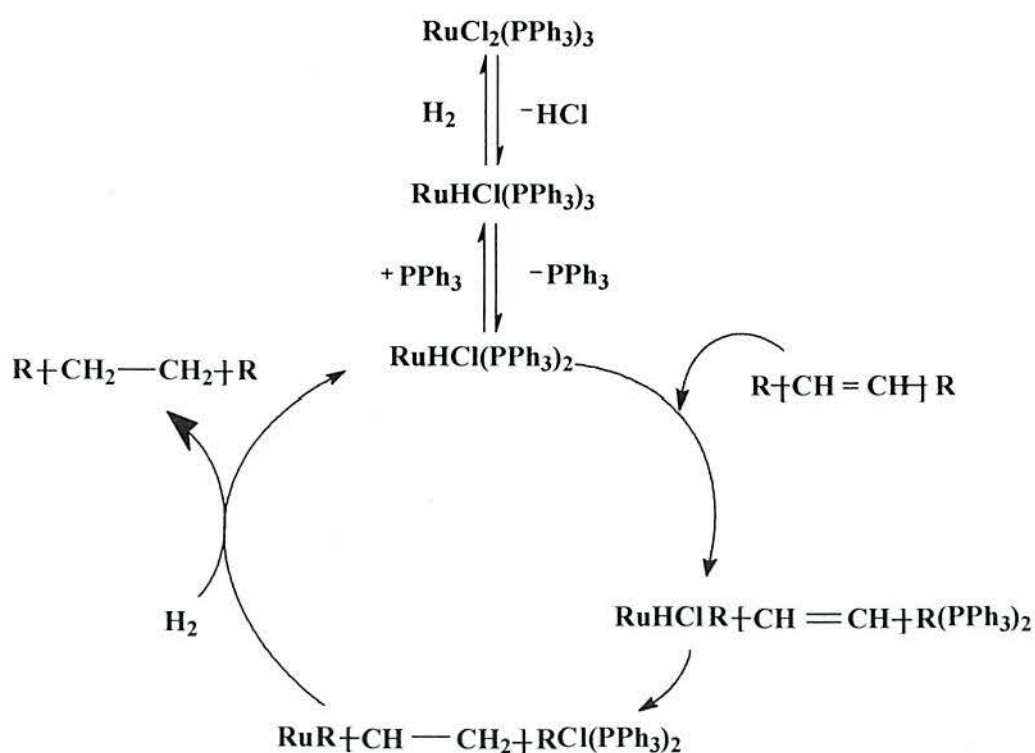


Figura 9: Mecanismo de hidrogenação catalisada pelo complexo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$.

2.2.3.2.3. Complexos de Paládio

Muitos estudos têm sido realizados para a hidrogenação homogênea de polímeros envolvendo complexos de paládio, principalmente para a hidrogenação de NBR. Assim como os complexos de ródio e rutênio, os complexos de paládio realizam a

hidrogenação das duplas olefinicas do NBR de forma seletiva. 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.

Paládio tem sido usado tanto na forma de catalisador heterogêneo, onde se apresenta depositado sob carvão ativado ou sílica, como em sistemas homogêneos. Os carboxilatos de Pd são provavelmente os mais estudados sistemas homogêneos baseados neste metal. Estes sistemas podem ser considerados homogêneos porque os catalisadores são dissolvidos na solução polimérica antes da reação de hidrogenação em que, sob as condições da reação, eles provavelmente são reduzidos a Pd metálico em estado coloidal. Neste estado eles podem ser removidos, ao final da reação, por filtração ou centrifugação³⁵.

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 dos melhores complexos de Ru.

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 adicionado a solução de NBR em acetona.

Bhattacharjee e colaboradores³⁶ 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 trimeros contendo três átomos de Pd cercados por seis grupos acetato. 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 10 representa este processo de hidrogenação.

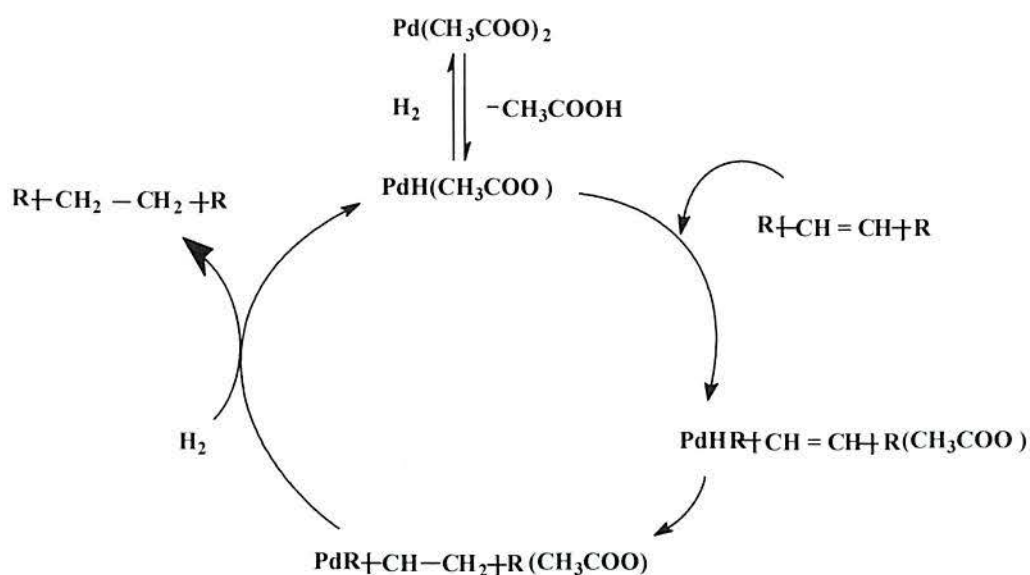


Figura 10: Mecanismo de hidrogenação de NBR catalisada por $\text{Pd}(\text{OAc})_2$.

2.2.4. Catálise Bifásica

A catálise bifásica surgiu como uma alternativa para a separação do catalisador em sistemas homogêneos. O sistema consiste em um solvente onde o catalisador seja solúvel, enquanto os produtos da reação sejam imiscíveis.

O uso de catalisadores solúveis em água permite a fácil separação dos catalisadores no final das reações. Em contrapartida, o uso de água nestes sistemas é restrito pois a água é um solvente coordenante forte e pode desativar os catalisadores, além de a solubilidade de compostos orgânicos em água ser relativamente baixa.

2.2.4.1. Líquidos Iônicos

Líquidos iônicos ou sais fundidos são geralmente definidos como sais que são líquidos na temperatura ambiente. Entretanto muitos compostos de ponto de fusão até $100\text{ }^\circ\text{C}$ também têm sido denominados de líquidos iônicos.

Uma denominação mais apropriada para líquidos iônicos é de líquidos que apresentam estrutura iônico-molecular. Os líquidos iônicos apresentam diversas propriedades características entre as quais se encontra uma ampla janela eletroquímica, uma larga faixa de composição na qual se apresentam em estado líquido (halo-aluminatos), sendo considerados sem pressão de vapor mensurável (não voláteis) e apresentando elevada estabilidade química, decomposição em temperaturas de cerca de 400 °C, (dependendo do líquido iônico).

2.2.4.2. Hidrogenação em meio bifásico

Este estudo iniciou-se com Suarez e colaboradores^{5,6} 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(PPh₃)₃ e o solvente iônico [MBI][BF₄] apresentou uma atividade superior, não esperado, em relação ao meio homogêneo. Atribuiu-se este fato à grande influência do meio iônico na formação da espécie ativa a partir deste composto.

Em 1995, Chauvin e colaboradores 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* 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 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. A hidrogenação utiliza complexos de ródio ou rutênio solubilizados em líquidos iônicos do tipo MBI.X onde X= BF₄⁻, PF₆⁻, CuCl₂⁻, ZnCN₄²⁻, ZnBr₄²⁻, AlCl₄⁻, FeCl₃⁻, etc.

Nestes experimentos, há uma solubilização do catalisador no líquido iônico e a introdução dessa solução juntamente com o substrato e o gás utilizado, quando a reação acontece sob pressão. Na figura 11 temos um esquema que representa uma reação realizada em líquido iônico(LI).

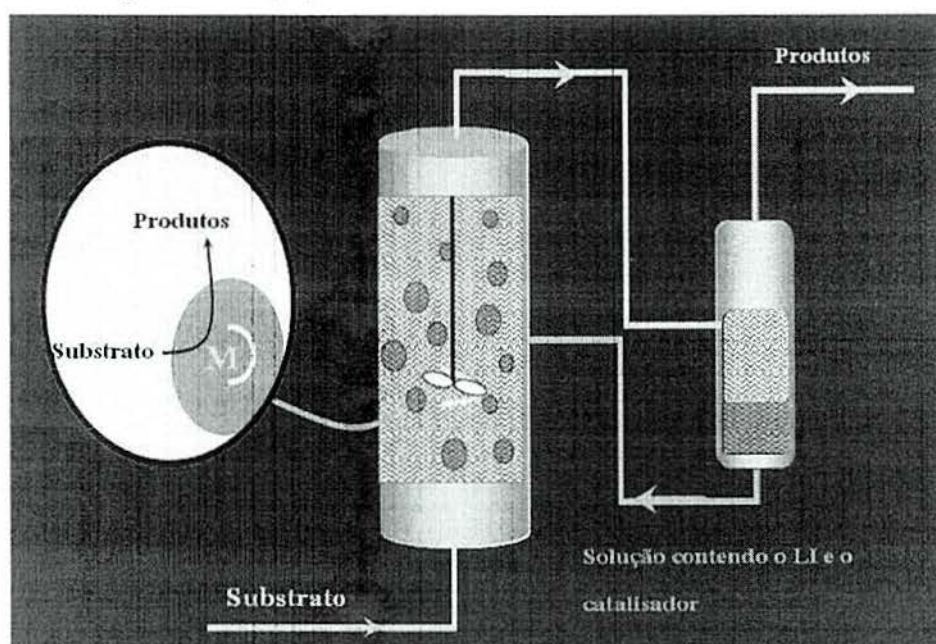


Figura 11: Reator para reações catalíticas em sistema bifásico.

Na figura 11, ao iniciar a agitação mecânica, o meio passa a constituir um sistema formado por micropartículas de líquido iônico, onde o catalisador está solvatado, disperso 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 a agitação seja suspensa, resultando na separação em poucos segundos. O catalisador, de acordo com a sua natureza, tende a retornar para a fase iônica.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Neste trabalho as hidrogenações foram realizadas a partir da borracha nitrilica NBR 3350, contendo 32% de acrilonitrila, 8% de duplas vinílicas e 60% de duplas 1,4 *cis-trans*, fornecida pela Petroflex Companhia Industrial S.A. Os dados foram estimados através da análise de RMN¹H. O Selênio utilizado nas reações possui granulometria 100 mesh, fornecido pela Aldrich com 99,99% de pureza. O dióxido de selênio foi fornecido pela Audaz com grau de pureza 98% e purificado por sublimação. O oxigênio utilizado nas reações é o Oxigênio Industrial White Martins com pureza de 99,98 %.

Os experimentos foram realizados em um reator de vidro (ver figura 12) com capacidade de 500 mL sob fluxo constante de 0,5 L.min⁻¹ e/ou 1L.min⁻¹ de Oxigênio ou Ar.

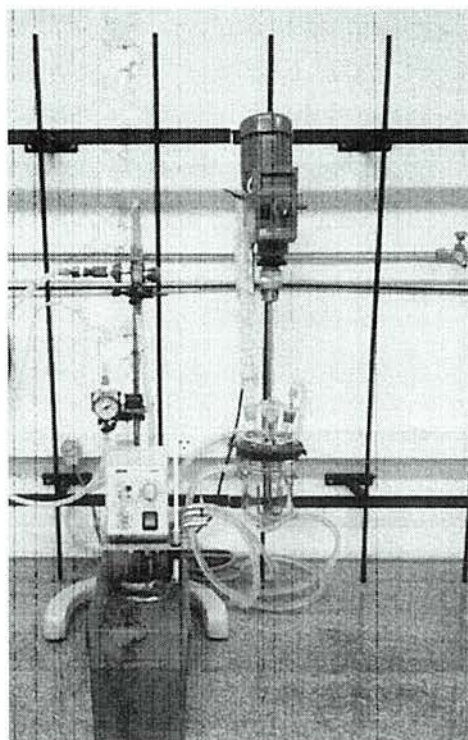


Figura 12: Reator de vidro utilizado nas reações em escala laboratorial.

Após o término de cada reação, vertia-se o látex em uma salmoura de NaCl com agitação e observa-se a coagulação do polímero.

3.2 TÉCNICAS ANALÍTICAS

Foram utilizadas as técnicas de RMN¹H e IV no final das reações a fim de determinar o grau de conversão da hidrogenação dos experimentos. Foram feitas também análises de TGA e DSC.

3.2.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹H

O RMN¹H apresenta-se como um dos melhores métodos para a caracterização da microestrutura e o grau de hidrogenação de polímeros como o NBR. O grau de hidrogenação pode ser calculado por meio da razão das integrais dos picos referentes aos diferentes prótons presentes na estrutura dos polímeros. Foi utilizado o aparelho Varian VXR 200, o qual opera na frequência de 200MHz. Os deslocamentos químicos foram expressos em ppm e calculados em relação ao tetrametilsilano (TMS). As amostras foram preparadas em tubos de RMN em clorofórmio deuterado. A polimerização do 1,4-butadieno usualmente leva a produtos que apresentam unidades estruturais 1,2 (vinílicas) e 1,4 (*cis e trans*). Por meio de RMN¹H pôde-se caracterizar a microestrutura do NBR utilizado nos experimentos. O polímero apresentou 8% em massa de unidades 1,2 (vinílicas), 60% de unidades 1,4 (*cis e trans*) e 32% de unidades nitrílicas. Na figura 13 apresenta-se a estrutura do NBR com suas unidades 1,4 *cis-trans*, 1,2 vinílica e nitrílica.

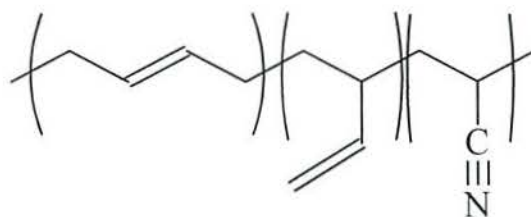


Figura 13: Copolímero Butadieno-Acrilonitrila.

Na figura 14 temos a hidrogenação de uma reação de NBR acompanhada por meio desta técnica e comparada com o NBR antes da hidrogenação.

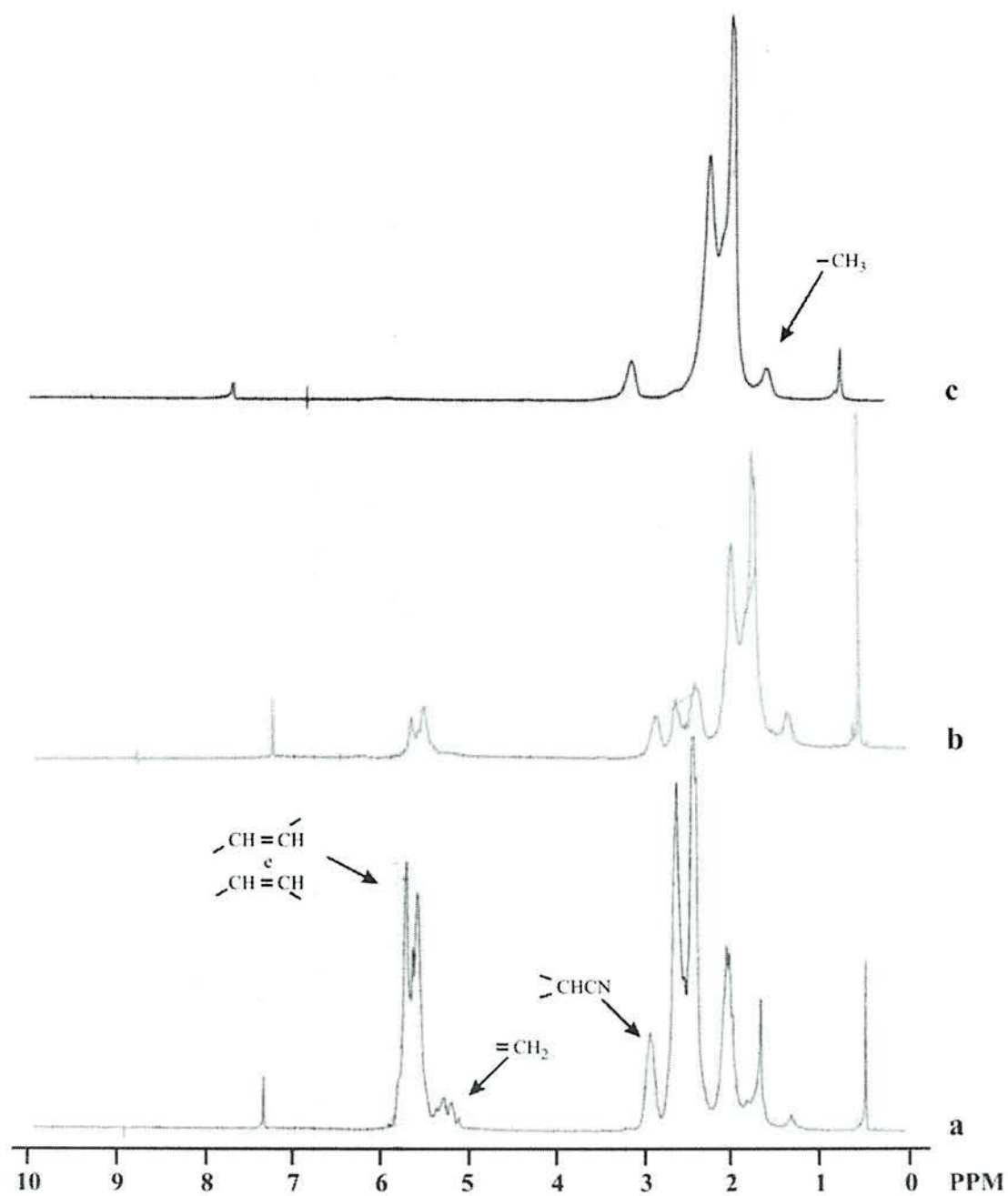


Figura 14: Espectros de RMN^1H da hidrogenação do NBR contendo 32% em acrilonitrila. a) 0%; b) 61% e c) 100% hidrogenado.

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.

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 resolução, são observadas entre 5,3 e 5,7 ppm (—CH—CH—) e 0,7 a 2,4 ppm (—CH₂—C).

3.2.2. Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)

Na DSC com compensação de energia (desenvolvida pela Perkin Elmer(EUA)) mede-se a energia necessária para manter nula a diferença de temperatura entre a amostra e um material de referência em função da temperatura ou do tempo. Assim, quando ocorre uma transição endotérmica, a energia absorvida pela amostra é compensada pelo aumento da energia que ela absorve para manter nula a diferença de temperatura. Como este acréscimo de energia é exatamente equivalente, em grandeza, à energia absorvida na transição, mede-se diretamente por calorimetria a energia de transição.

No registro de uma DSC, a abcissa indica a temperatura de transição e a área do pico mede a transferência total de energia da amostra. Para a utilização do DSC foi necessário realizar três tipos de calibração: da linha de base, da constante da célula e da temperatura, empregando índio como padrão.

Nas determinações, utilizou-se um calorímetro diferencial de varredura Thermal Analyst 2100, fabricado pela TA Instruments. Através desta técnica confirmou-se as propriedades amorfas dos polímeros hidrogenados, uma vez que não tivemos nos

termogramas de DSC, a área do pico referente a cristalinidade, ou seja os produtos não apresentaram T_m (temperatura de amolecimento).

3.2.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

O instrumental básico de termogravimetria é uma balança de precisão e um forno programado para que a temperatura aumente linearmente com o tempo. Os resultados são apresentados na forma de uma curva termogravimétrica (TG), em que se registra a variação de peso em função da temperatura, ou na forma da curva termogravimétrica derivada (DTG), em que se registra a primeira derivada da TG contra a variação da temperatura. Na figura 15 vemos um termograma característico do NBR, onde está demonstrado a perda de massa em relação à temperatura.

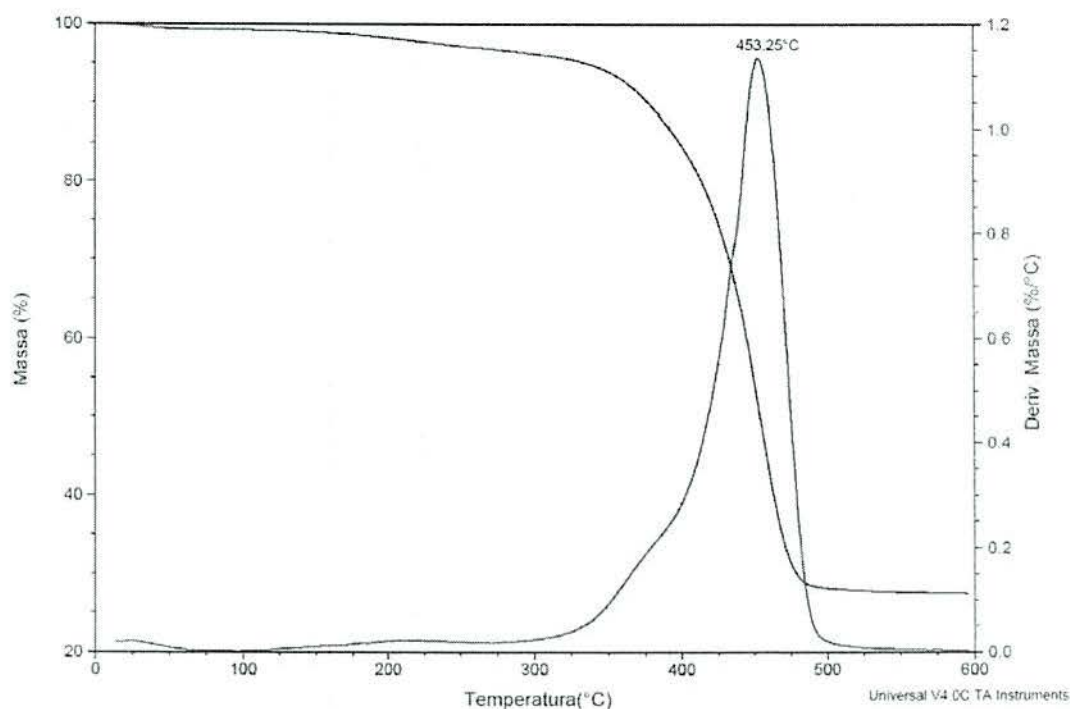


Figura 15: Termograma do NBR 3350.

Esta análise foi realizada no equipamento TGA Q50 da TA Instruments com fluxo de 60mL/min de N_2 e rampa de aquecimento de $20^{\circ}C/min$.

3.2.4. Espectroscopia Vibracional (IV)

Uma técnica utilizada na caracterização e nos cálculos de conversão é a espectroscopia na região do infravermelho. Este método é de fácil manuseio, baixo custo por análise e pode ser aplicado na determinação do grau de hidrogenação do NBR.

A técnica se baseia no fato de que a nitrila presente no polímero não é reduzida durante a hidrogenação e a absorbância referente ao estiramento CN (na região entre 2260 e 2200 cm^{-1}) pode ser utilizada como um padrão interno de medida.

Na figura a seguir (ver figura 16) mostram-se espectros em absorbância *versus* número de onda, em que se observa o decréscimo das bandas de deformação axial referentes ao 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} , que permanecem constantes ao longo de uma hidrogenação.

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 entre os picos das unidades olefínicas em 969 e 916 cm^{-1} que sofrem redução, com o pico referente a unidade nitrílica em 2235 cm^{-1} .

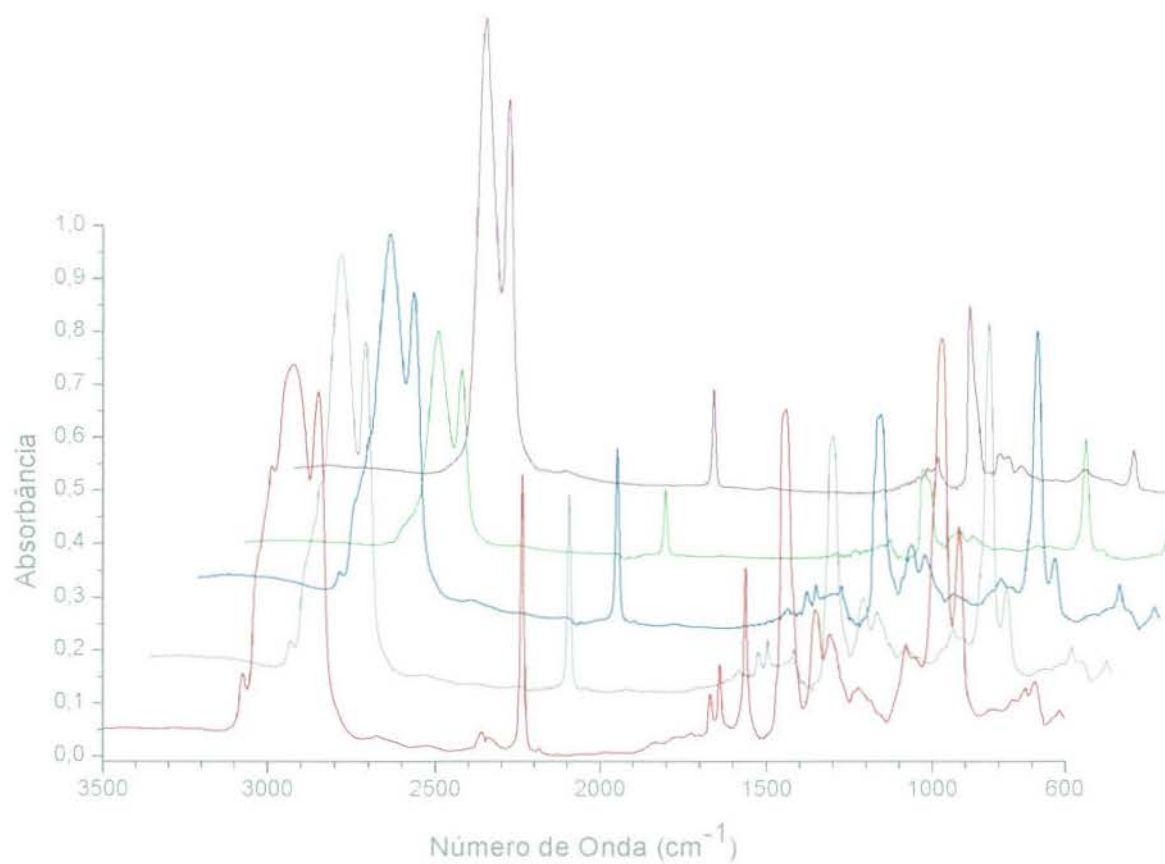


Figura 16: Espectro de Infravermelho dos produtos de hidrogenação do NBR contendo 32% de acrilonitrila. Em direção ao fundo da imagem respectivamente: 0%, 30%, 40%, 47% e 80% hidrogenado.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente trabalho estudou-se o processo de hidrogenação da borracha nitrílica em fase aquosa, usando NBR diretamente na forma látex e gerando diimida com diferentes ativadores (Selênio e dióxido de Selênio).

4.1. SISTEMA EMPREGANDO SELÊNIO

Neste trabalho as melhores condições para a hidrogenação do NBR foram estudadas, visando avaliarr a importância de cada parâmetro da reação, usando primeiramente selênio como catalisador e posteriormente com dióxido de selênio.

Em ambos os sistemas foi utilizado um reator de vidro de 3 bocas com dupla camisa, com capacidade de 500 mL, agitação mecânica em torno de 500 rpm, e controle térmico feito através de um banho termostático. Em todos os experimentos utilizou-se látex NBR 3350 com teor de sólidos de 24%, contendo 32% de acrilonitrila.

4.1.1 Efeito da Temperatura

Em um reator de vidro foram adicionados 11,04 g de látex (124 mmol de C=C), 10,03 g de N₂H₄ (200 mmol de hidrazina hidratada 64%) e 0,0110 g de selênio em pó (0,14 mmol de Se). A razão [N₂H₄]/[C=C] foi igual a 1,6. Antes de adicionar os reagentes, a solução foi aquecida e agitada por 15 minutos até atingir a temperatura desejada. Em seguida o sistema foi alimentado por um fluxo de oxigênio de 0,5 L/min e mantido sob agitação durante 8h de reação à temperatura desejada. Com o término da reação, a solução foi filtrada, coagulada em água destilada e o produto seco em estufa a vácuo.

Os resultados obtidos estão apresentados abaixo, conforme tabela 2.

Tabela 2: Experimentos de hidrogenação do NBR em meio homogêneo via diimida, variando a temperatura de reação.

Reação	Temperatura (°C)	Conversão 1,4 (%)	Conversão 1,2 (%)
1	25	10	2
2	40	9	43
3	60	75	100
4	70	75	100

^aCondições reacionais: 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.

Na tabela 2 percebe-se que um aumento na taxa de conversão até a temperatura de 60 °C. Acima desta temperatura não há aumento no grau de hidrogenação.

4.1.2 Efeito da quantidade de catalisador

Os efeitos referentes ao estudo da variação da concentração de catalisador no sistema empregando selênio na temperatura de 60 °C estão demonstrados na tabela 3.

Tabela 3: Experimentos de hidrogenação do NBR em meio homogêneo via diimida, variando a quantidade de selênio em pó em fluxo 0,5 L/min.

Reação	Catalisador (g)	Conversão 1,4 (%)	Conversão 1,2 (%)
5	0,0055	46	64
3	0,0110	75	100
6	0,0210	100	100

^aCondições reacionais: 11,04 g de látex, 10,03 g de Hidrazina, 60°C e 8h de reação.

Observa-se pela tabela 3 que com a quantidade de 0,0210 g de selênio (0,025mmol) foi obtido 100% de hidrogenação.

4.1.3 Efeito do fluxo de oxigênio

Neste sistema foram adicionados ao reator 5,52 g de látex (67 mmols de C=C), 5,15 g de N₂H₄ (100 mmols de hidrazina hidratada 64%) e 0,0055 g de selênio em pó (0,07 mmóis de Se). A razão [N₂H₄]/[C=C] é igual a 1,5. Neste exemplo o sistema foi alimentado por um fluxo de oxigênio maior (1 L/min) sob agitação em diferentes tempos de reação. As reações de hidrogenação foram realizadas a partir do mesmo látex NBR 3350 com 24% de teor de sólido seguindo o mesmo procedimento de hidrogenação, precipitação e secagem do polímero. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 4 abaixo.

Tabela 4: Experimentos de hidrogenação do NBR em meio homogêneo via diimida, variando o tempo de reação.

Reação	Tempo (h)	Conversão 1,4 (%)	Conversão 1,2 (%)
7	1	14	43
8	3	89	100
9	5	100	100

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

O grau de hidrogenação de 100% foi obtido em 5h de reação.

Para o fluxo de 1L/min estudou-se o efeito da concentração de catalisador empregando 5,52 g de látex (67 mmóis de C=C), 5,15 g de N₂H₄ (100 mmóis de hidrazina hidratada 64%) na temperatura de 60°C e 5 h de reação.

Os resultados são apresentados na tabela abaixo, onde a eficiência do processo de hidrogenação foi de 100% em 0,0055 g de selênio em pó.

Tabela 5: Experimentos de hidrogenação do NBR em meio homogêneo via diimida, variando a quantidade de selênio em pó em fluxo 1 L/min.

Reação	Catalisador (g)	Conversão 1,4 (%)	Conversão 1,2 (%)
9	0,0055	100	100
10	0,0027	83	100
11	0,0013	77	100

^aCondições reacionais: 5,52 g de látex, 5,15 g de Hidrazina, 60°C e 5h de reação.

Nestes experimentos evidenciou-se a necessidade de uma quantidade mínima de catalisador para a total hidrogenação, e desta forma, nota-se o efeito promovedor do selênio na formação da diimida *cis*.

4.1.4 Efeito do catalisador

Da mesma forma que nos estudos com Se em pó, nos experimentos realizados com SeO₂ usamos um reator de vidro onde foram adicionados 5,52 g de látex (67 mmol de C=C), 5,15 g de N₂H₄ (100 mmol de hidrazina) e 0,0078 g de dióxido de selênio (0,07 mmol de SeO₂). A razão [N₂H₄]/[C=C] foi igual a 1,5. Antes de adicionar os reagentes, a solução foi aquecida e agitada por 15 minutos até atingir a temperatura desejada. Em seguida o sistema foi alimentado por um fluxo de oxigênio de 0,5 L/min e também 1 L/min mantido sob agitação durante 8h de reação à temperatura desejada. Com o término da reação, a solução foi filtrada, coagulada em água destilada e o produto seco em estufa a vácuo.

Em todas as reações apresentadas na tabela 6 foram utilizadas as seguintes condições: 8 horas de reação, volume total de hidrazina de 8,05 ml, 0,0078 g de dióxido de selênio, temperatura reacional de 60 °C.

Tabela 6: Experimentos de hidrogenação do NBR em meio homogêneo via diimida, variando-se Fluxo de O₂ e frações de Hidrazina.

Reação	Fluxo de O ₂ (L/min)	Frações de N ₂ H ₄ (mL)	Conversão (%)	Evidência de Gel
12	1,0	1 fração de 8,05	80	Sim
13	1,0	4 frações de 2,01	81	Não
14	1,0	8 frações de 1,01	64	Não
15	0,5	2 frações de 4,02	80	Não
16	0,5	4 frações de 2,01	85	Não

^aCondições reacionais: 5,52 g de látex, 5,15 g de Hidrazina, 0,0078 g de SeO₂, 60°C e 8h de reação.

Analisando os resultados viu-se que a adição da hidrazina em pequenas frações durante a reação evitaram a formação de gel e/ou reticulação do polímero. A alta concentração de hidrazina favorece a formação de radicais durante a reação de hidrogenação.

4.1.5 Mecanismo

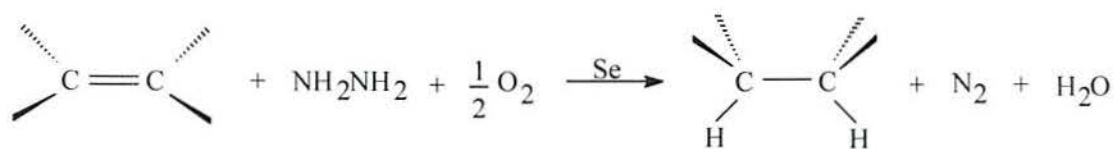
A alta eficiência observada nas reações usando selênio como agente oxidante, deve-se ao fato que o selênio favorece a formação da diimida *cis*. Notadamente foi necessário um excesso de hidrazina para total hidrogenação. Este excesso é devido a possível reação de desproporcionamento da diimida.

A figura 17 mostra as etapas envolvidas no mecanismo de hidrogenação via diimida usando selênio como catalisador. Analisando as etapas pode-se notar que inicialmente há a formação do intermediário diimida pela abstração dos hidrogênios da hidrazina através da formação do hidreto de selênio que posteriormente é oxidado, regenerando o Se.

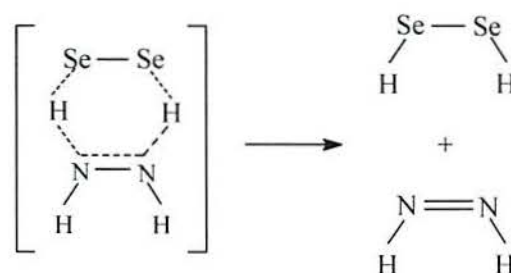
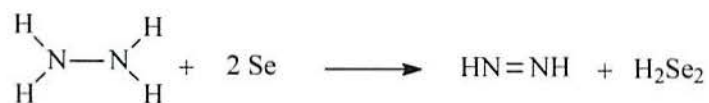
A etapa de hidrogenação é estequiométrica e ocorre pela aproximação da diimida *cis* na dupla ligação, onde ocorre a transferência concertada dos hidrogênios à dupla ligação C=C.

Devido a reação de desproporcionamento que ocorre neste sistema, devemos utilizar um excesso de hidrazina para que possamos obter total hidrogenação. Nota-se no esquema apresentado no mecanismo que a partir de duas moléculas do intermediário obtemos uma molécula do reagente de partida.

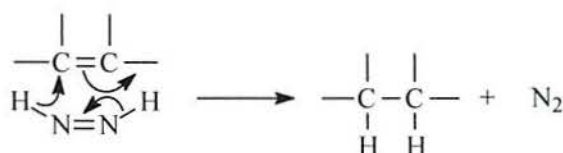
Vale ressaltar que neste método são obtidos apenas N_2 e água como subprodutos de reação, não causando maiores complicações com questões ambientais, as quais são muito importantes na atualidade.



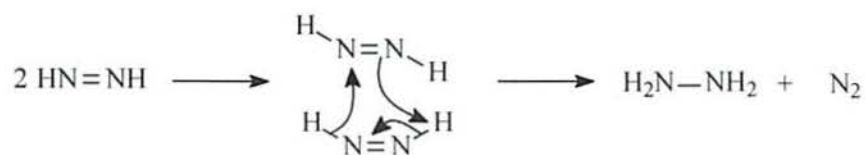
Reação Global



Formação da diimida



Hidrogenação



Desproporcionação



Regeneração do catalisador

Figura 17: Etapas no mecanismo de hidrogenação via diimida usando selênio como catalisador.

5. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nos estudos de hidrogenação de NBR em meio aquoso, utilizando compostos de selênio permitem concluir que:

1. A hidrogenação do NBR em meio aquoso mostrou-se com alta atividade e seletividade para os catalisadores empregados (Se e SeO_2). Observou-se a redução de forma eficaz das ligações C=C, sem ataque ao grupo CN.
2. No sistema empregando SeO_2 como catalisador não obteve-se total conversão em um tempo de 8 horas. As vantagens de se utilizar SeO_2 até o presente momento de estudo estão na questão de preço e pelo fato de o SeO_2 ser solúvel em água.
3. Os testes de solubilidade do polímero confirmaram, em grande parte dos experimentos, a ausência de reticulação ou formação de gel. Viu-se que a concentração de hidrazina influencia nesta propriedade.
4. A técnica de DSC confirma que o polímero mantém-se amorfo, mesmo após as hidrogenações.
5. A metodologia de hidrogenação via diimida usando compostos de selênio apresenta vantagens operacionais, quando comparada com métodos de hidrogenação com metais nobres e/ou catálise heterogênea pois não necessita de etapas iniciais de coagulação do polímero, secagem e posterior dissolução do NBR em solventes orgânicos antes da reação de hidrogenação. A supressão destas etapas é muito importante em escala industrial.

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. Giurginca, M., Zaharescu, T., *Polymer Bulletin.*, **49**, 357 (2003);
4. Masters, C., *Homogeneous Transition Metal Catalysis*, Chapman and Hall, London e New York, pg. 40 (1973);
5. Suarez, P. A. Z., Dullius, J. E. L., Einloft, S., Souza, R. F., Dupont, J., *Polyhedron*, **7**, 1271 (1996);
6. Suarez, P. A. Z., Dullius, J. E. L., Einloft, S., Souza, R. E., Dupont, J., *Inorg. Chim. Acta.*, **255**, 207 (1997);
7. Lin, X., Pan, Q., Rempel G. L., *Appl. Catal. A: General*. **276**, 123 (2004);
8. Lin, X., Pan, Q., Rempel G. L., *Appl. Catal. A: General*. **263**, 27 (2004);
9. Kiyoshi, K., Shinji M., Noburu S., *Tetrahedron Lett.*, **42**, 3727 (1977);
10. Brydson, J.A., *Rubbery Materials and their compounds*, Elsevier Applied Science, London e New York, pg. 187 (1988);
11. Rocha, T. L. A. C., *Influência da Modificação Química de Polidienos sobre suas Propriedades Finais*, Tese de doutorado, UFRGS, Porto Alegre, 2003;
12. Hanus, J., Vorisek, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **1**, 223 (1929);
13. Corey, E. J., Mock, W. L., Pasto, D. J., *Tetrahedron Lett.* , 347 (1961);
14. Hünig, S., Müller, R., Their, W., *Tetrahedron Lett.* , 353 (1961);
15. van Tamelen, E. E., Dewey, R. S., Timmons, R. J., *J. Am. Chem. Soc.* , **83**, 3725 (1961);
16. Aylward, F., Sawistowska, M., *Chem. Ind. (London)*, 484 (1962);
17. Hahn, S. F., *J. Polymer Sci., Polym. Chem.*, **A30**, 397 (1992);
18. Foner, S. F., Hudson, R. C., *J. Chem. Phys.*, **28**, 719 (1958);
19. Wiberg, N., Fischer, G., Bachhuber, H., *Chem. Ber.*, **107**, 1456 (1974);
20. Wiberg, N., Fischer, G., Bachhuber, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , **15**, 385 (1976);
21. Wiberg, N., Fischer, G., Bachhuber, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* , **16**, 780 (1977);
22. Sylvester, A.P., Dervan, P. B., *J. Am. Chem. Soc.* , **106**, 4648 (1984);

23. Pasto, D. J., Chipman, D. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2290 (1979);
24. Casewit, C. J., Goddard, W. A., III, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4057 (1980);
25. Ahlrichs, R., Staemmler, V., *Chem. Phys. Lett.*, **37**, 77 (1976);
26. Wideman, L. G., U.S. Patent 4,452,950 (1984);
27. Parker, D. K., Ruthenburg, D. M., U. S. Patent 5,442,009 (1995);
28. Kubo, Y. Y., Ohishi, T. T., Ohura, K. K., US. Patent 4,384,081 (1983);
29. Teramoto, T.; Goshima, K.; Takeuchi, M., EP 3,339,986 (1990);
30. Parellada, M. D.; Barrio, J. A.; Delgado, J. A., *Real Academia de Ciências Exactas, Físicas e Naturales*, **87**, 127 (1993);
31. Buding, H, Thörmer, J, Nolte, W.; Fiedler, P.; Himmler, T.; Hahn, J., EP 0,405,266 (1991);
32. Fiedler, P.; Buding, H.; Braden, R.; Thörmer, J., U.S. Patent 4,746,707 (1988);
33. Rempel, G. L., Mohammadi, N. A., Farwaha, R., EP 0,298,386 A2 (1989);
34. Rempel, G. L., McManus, N. T., Mohammadi, N. A., U.S. Patent 5,057,581 (1991);
35. Kubo, Y., Kohtaki, T., Oura, K., U.S. Patent 4,510,293 (1985);
36. Bhattacharjee, S., Bhowmick, A. K., Avasthi, B. N., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **30**, 471 (1992);