

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Instituto de Química

Curso de Pós - Graduação em Química

HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA HETEROGÊNEA DE  
POLÍMEROS VIA TRANSFERÊNCIA DE HIDROGÊNIO

Carmen Lara Walter Calcagno

Porto Alegre, RS, 1997

# HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA HETEROGÊNEA DE POLÍMEROS VIA TRANSFERÊNCIA DE HIDROGÊNIO

Carmen Iara Walter Calcagno

Dissertação submetida ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada por:



Dr. Ailton Souza Gomes



Dra. Marly Malcaner Jacobi



Dr. Valentim Emílio Uberti Costa



Dra. Maria Luiza Ambros von Holleben

Porto Alegre, RS, 1997

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado entre 10/94 e 06/97, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação da professora Maria Luiza Ambros von Holleben e co-orientação da professora Raquel Santos Mauler.

CALCAGNO, Carmen Iara Walter

Hidrogenação Catalítica Heterogênea de Polímeros via  
Transferência de Hidrogênios

Porto Alegre, UFRGS, IQ, 1997

Tese: Mestre em Química

1. Hidrogenação 2. Limoneno 3. Polímero 4. Paládio

I. Universidade Federal do Rio Grande do Sul - IQ

II. Título

Carmen Iara Walter Calcagno

Químico Industrial

Bolsista da Coordenadoria de Aperfeiçoamento de  
Pessoal de Ensino Superior (CAPES) de outubro/95 a  
junho/97.

COMUNICAÇÕES E TRABALHOS COM A PARTICIPAÇÃO DE

CARMEN IARA WALTER CALCAGNO

***“Catalytic Transfer Hydrogenation: Polybutadienes Reduction”***

*Maria Luiza Ambros von Holleben (PQ), Carmen I.W. Calcagno (PG), Raquel Santos Mauler (PQ). Comunicação Oral. Publicação no Livro de Resumos(pag.7). VII International Macromolecular Colloquium. Gramado. RS. 29/09/96 - 03/10/96*

***“Stereochemistry and Mechanism of Catalytic Transfer Hydrogenation from Hydroaromatic Compounds”***

*Maria Luiza Ambros von Holleben (PQ), Carmen I.W.Calcagno (PG), Mônica Zucolotto (PQ). Apresentação de Painel. Publicação no Livro de Resumos. 5<sup>th</sup> European Symposium on Organic Reactivity. Santiago de Compostela. Espanha. 16-21/07/95*

***“Catalytic Transfer Hydrogenation: the Influence of Functional Group on the Efficiency of the some Polybutadiene Rubbers Reduction”***

*Maria Luiza Ambros von Holleben, Carmen I.W. Calcagno, Mônica Zucolotto, Raquel Santos Mauler. Apresentação de Painel. Publicação de trabalho completo em Anais (p.517-519). 2º Simpósio Íbero-Americano de Polímeros, 4º Simpósio Latino-Americano de Polímeros, VI International Macromolecular Colloquium. Gramado. RS. 04-08/09/94*

***“Hidrogenação Catalítica por Transferência de Hidrogênios: Redução de Polibutadienos”***

*Maria Luiza Ambros von Holleben (PQ), Raquel Santos Mauler (PQ), Carmen Iara Walter Calcagno (PG). Apresentação de Painel. Publicação no Livro de Resumos (QO-039). 19ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - VIII Simpósio Nacional de Química Inorgânica. Poços de Caldas. MG. 27-30/05/96*

**“Hidrogenação Catalítica por Transferência de Hidrogênios do Limoneno - Redução de Semicarbazonas (II)”** Maria Luiza Ambros von Holleben (PQ), Carmen I. W. Calcagno (PG), Flávia Detoni (IC). Apresentação de Painel. Publicação no Livro de Resumos. VII Salão de Iniciação Científica. UFRGS. Porto Alegre. RS. 16-20/10/1995

**“Hidrogenação Catalítica por Transferência de Hidrogênios do Limoneno - Redução de Semicarbazonas (I)”** Maria Luiza Ambros von Holleben (PQ), Carmen I. W. Calcagno (PG), Ana Paula Jacobus (IC). Apresentação de Painel. Publicação no Livro de Resumos (QI-28). XXXIV Congresso Brasileiro de Química, VII Jornada de Iniciação Científica em Química e II Maratona Científica em Química. Porto Alegre. RS. 24-28/10/94

**“Hidrogenação Catalítica por Transferência de Hidrogênios - Redução da Carbonila”** Maria Luiza Ambros von Holleben (PQ), Carmen I. W. Calcagno (PG), Ana Paula Jacobus (IC). Apresentação Oral e de Painel. Publicação no Livro de Resumos. VI Salão de Iniciação Científica. UFRGS. Porto Alegre. RS. 17-21/10/94

**“Redução da Carbonila via Transferência de Hidrogênios do Limoneno”** Maria Luiza Ambros von Holleben (PQ), Carmen Iara Walter Calcagno (PG), Cristina Maria Schuch (PG). Apresentação de Painel. Publicação no Livro de Resumos (QO-181). 17ª Reunião Anual da SBQ. Caxambu. MG. 24-27/05/94

**“Efeito Catalítico do Paládio Suportado em Zeólita do Tipo Y na Desproporcionação do Limoneno”** C.I.W.Calcagno, C. Cipriano. S.R. Guerra e M.L.A. von Holleben. Apresentação de Painel. Publicação no Livro de Resumos (IC-82). 16ª Reunião Anual da SBQ. Caxambu. MG. 25-29/05/93

Esta dissertação foi realizada com o auxílio da Coordenadoria de Pessoal de Ensino Superior (CAPES), da Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) e da Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação (PROPESP).

## AGRADECIMENTOS

A Maria Luiza Ambros von Holleben pela orientação, dedicação, paciência, compreensão, confiança, incentivo e, sobretudo, pela amizade.

A Raquel Santos Mauler pelo auxílio e co-orientação.

A Mônica Zucolotto pela confecção dos espectros de RMN e pela amizade.

A Joyce Espíndola Martins pela confecção dos espectros de infravermelho.

A Luciana Portal da Silva, que trabalhou junto comigo em parte deste trabalho, pela colaboração e amizade.

Aos colegas do laboratório K-210, K-212 e K-202 pela amizade e carinho.

A Cristina Maria Schuch, João Antônio P. de Oliveira e Rosane Catarina dos Santos, grandes amigos, pela dedicação.

A Olyr Celestino Kreutz, Valéria B. Riatto e Maurício M. Victor pela amizade e envio de alguns artigos.

A todos os amigos, externos ao Instituto de Química, que sempre me deram incentivo e força para seguir em frente.

A minha família pelo incentivo, apoio e compreensão nos momentos que estive ausente.

A todas as pessoas que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

*Aos meus pais*

*Hector Jesus Calcagno*  
*(in memoriam)*

*Elaine Walter Calcagno*

## SINOPSE

A hidrogenação catalítica por transferência foi experimentada para redução da ligação olefínica no polibutadieno líquido hidroxilado, no polibutadieno, nos copolímeros de estireno-butadieno, randômico e em bloco e, no copolímero de acrilonitrila-butadieno, utilizando uma molécula hidroaromática como doador de hidrogênio e catalisador heterogêneo de paládio.

A influência do tempo de reação; do tipo e quantidade de doador; da temperatura reacional; da quantidade do catalisador e do suporte catalítico, no grau de hidrogenação, foram estudadas. Características do acceptor, como peso molecular, presença de grupos funcionais e distribuição das unidades monoméricas nos copolímeros também foram avaliadas.

Diferentes níveis de hidrogenação no polibutadieno líquido hidroxilado, no polibutadieno e nos copolímeros de estireno-butadieno, randômico e em bloco, foram obtidos quando o doador de hidrogênios foi o limoneno. Quando o cicloexeno foi usado como fonte de hidrogênio, apenas a hidrogenação do polibutadieno líquido hidroxilado foi observada.

## ABSTRACT

The catalytic transfer hydrogenation has been tested on polymers (liquid hydroxylated polybutadiene, polybutadiene, styrene-butadiene rubber, styrene-butadiene-styrene triblock copolymer and acrylonitrile-butadiene rubber) using a hydroaromatic compound as hydrogen donor and heterogeneous catalyst.

In this work, we investigated the influence of reaction time, hydrogen donor (limonene or cyclohexene), the donor/C=C molar ratio and different support for the Pd on the olefinic bond reduction by catalytic transfer hydrogenation of the polybutadienes. The influence of acceptor characteristics as molecular weight, presence of the functional groups and monomeric units distribution was evaluated.

Different reduction degree on the liquid hydroxylated polybutadiene, polybutadiene, styrene-butadiene rubber and styrene-butadiene-styrene triblock copolymer were obtained when limonene was the hydrogen donor. When cyclohexene was the donor only liquid hydroxylated polybutadiene was reduced.

## ABREVIações E SIMBOLISMOS

BMMA - butadieno-metacrilato de metila  
CFG - cromatografia em fase gasosa  
EBN - borracha natural epoxidada  
EEMMA - poli(etileno-etileno-metacrilato de metila)  
GPC - cromatografia de permeação em gel (gel permeation chromatography)  
HDPE - poli(etileno) de alta densidade  
H-H - isômero cabeça-cabeça  
IB - isopreno-butadieno  
NBR - nitrile-butadiene-rubber  
PB - polibutadieno  
PBLH - polibutadieno líquido hidroxilado  
PCV - poli(cloreto de vinila)  
PDPB - poli(2,3-difenilbutadieno)  
PE - poli(etileno)  
PI - poli(isopreno)  
PP - poli(propileno)  
PS - poli(estireno) - (polystyrene)  
PVE - poli(viniletileno)  
SB - estireno-butadieno (styrene-butadiene)  
SBR - estireno-butadieno (styrene-butadiene rubber)  
SBS - estireno-b-butadieno-b-estireno (styrene-butadiene-styrene)  
SEB - estireno-b-etileno-buteno (styrene-ethylene-butene)  
SIS - estireno-b-isopreno-b-estireno (styrene-isoprene-styrene)  
*p*-TSH - *p*-toluenossulfonilhidrazina

## ÍNDICE GERAL

SINOPSE .....	x
ABREVIACÕES E SIMBOLISMOS .....	xii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	xv
ÍNDICE DE TABELAS .....	xvii
1.INTRODUÇÃO .....	01
1.1.Hidrogenação com Catálise Heterogênea .....	05
1.2.Hidrogenação com Catálise Homogênea .....	13
1.2.1.Catalisadores do Tipo Ziegler .....	14
1.2.2.Catalisadores de Ru, Ir e Rh .....	20
1.2.3.Catalisadores de Pd .....	26
1.3.Hidrogenação com Diimida .....	30
1.4.Hidrogenação Catalítica por Transferência de Compostos Hidroaromáticos .....	40
1.5.Objetivos desta Dissertação.....	43
2.EXPERIMENTAL .....	45
2.1.Reagentes e Solventes .....	45
2.2.Teste Catalítico.....	46
2.3.Técnica Padrão .....	46
2.3.1.Agitação Mecânica .....	47
2.3.2.Atmosfera Inerte .....	47
2.4.Caracterização das Amostras .....	48
2.4.1.Equipamentos e Condições de Análise .....	48

2.4.1.1.Cromatografia em Fase Gasosa .....	48
2.4.1.2.Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear .....	51
2.4.1.3.Cálculo do Percentual de Redução .....	57
2.4.1.4.Espectroscopia no Infravermelho .....	58
2.4.1.5.Cromatografia de Permeação de Gel .....	63
3.RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	64
3.1.Teste do catalisador.....	64
3.2.Agitação magnética X agitação mecânica .....	65
3.3.Condição padrão .....	67
3.4.Aumento do tempo reacional .....	71
3.5.Cicloexeno como doador de hidrogênios .....	73
3.6.Variação da razão doador/aceptor .....	75
3.7.Efeito da temperatura .....	80
3.8.Razão entre catalisador e polímero .....	83
3.9.Suporte catalítico .....	84
3.10.Atmosfera inerte .....	86
3.11.Análises de peso molecular .....	87
3.12.Avaliação da microestrutura .....	88
4.CONCLUSÕES .....	90
BIBLIOGRAFIA.....	93

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1	Aparelhagem utilizada na Hidrogenação Catalítica por Transferência.....	47
FIGURA 2:	Desproporcionamento parcial do limoneno.....	50
FIGURA 3:	Cromatograma da mistura contendo os compostos desproporcionados do limoneno.....	50
FIGURA 4:	Desproporcionamento do cicloexeno.....	50
FIGURA 5:	Cromatograma da mistura contendo os compostos desproporcionados do limoneno.....	51
FIGURA 6:	Microestruturas da unidade butadieno.....	52
FIGURA 7:	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do PBLH.....	53
FIGURA 8:	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do PBLH 85% hidrogenado.....	53
FIGURA 9:	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do PB.....	54
FIGURA 10:	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do PB 50% hidrogenado.....	54
FIGURA 11:	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ da SBR.....	55
FIGURA 12:	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ da SBR 66% hidrogenada.....	55
FIGURA 13:	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ da SBS.....	56
FIGURA 14:	Espectro de RMN de $^1\text{H}$ da SBS 30% hidrogenada.....	56
FIGURA 15:	Espectro de IV do PBLH.....	59
FIGURA 16:	Espectro de IV do PBLH 85% hidrogenado.....	59
FIGURA 17:	Espectro de IV do PB.....	60
FIGURA 18:	Espectro de IV do PB 50% hidrogenado.....	60
FIGURA 19:	Espectro de IV da SBR.....	61

FIGURA 20: Espectro de IV da SBR 66% hidrogenada.....	61
FIGURA 21: Espectro de IV da SBS.....	62
FIGURA 22: Espectro de IV da SBS 30% hidrogenada.....	62
FIGURA 23: Transformação catalítica do <i>p</i> -cimeno em <i>p</i> -cimeneno.....	72
FIGURA 24: Desproporção total do limoneno.....	75
FIGURA 25: Esquema da relação estequiométrica de limoneno/C=C.....	76
FIGURA 26: Esquema da relação estequiométrica de cicloexeno/C=C.....	76
FIGURA 27: Equilíbrio de isomerização ceto-enol.....	87

## ÍNDICE DE TABELAS

TABELA I	Reagentes e solventes utilizados neste trabalho.....	45
TABELA II	HCT do PBLH utilizando usando limoneno como doador de hidrogênios (2:1 doador/C=C), 0,48 mol % Pd/C=C em 2,5 horas de reação.....	66
TABELA III	HCT utilizando 10:1 molar limoneno/C=C, 0,48 mol % de Pd/C (Pd/C=C) em 2,5 horas de reação.....	68
TABELA IV	HCT utilizando 10:1 molar limoneno/C=C, 0,48 mol % de Pd/C (Pd/C=C) em 5 horas de reação.....	71
TABELA V	HCT utilizando 10:1 molar cicloexeno/C=C, 0,48 mol % de Pd/C (Pd/C=C) em 5 horas de reação.....	74
TABELA VI	HCT utilizando 0,48 mol % de Pd/C (Pd/C=C) em 5 horas de reação.....	76
TABELA VII	HCT utilizando 0,48 mol % de Pd/C (Pd/C=C) em 2,5 horas de reação.....	77
TABELA VIII	Avaliação da razão <i>p</i> -cimeno/ <i>p</i> -mentano na HCT do PBLH em 2,5 horas de reação usando diferentes quantidades de limoneno.....	78
TABELA IX	HCT utilizando 0,48 mol % de Pd/C (Pd/C=C) em 5 horas de reação, na presença de solvente.....	81
TABELA X	HCT do PBLH utilizando Pd/C 10% como catalisador em 2,5 horas de reação.....	83

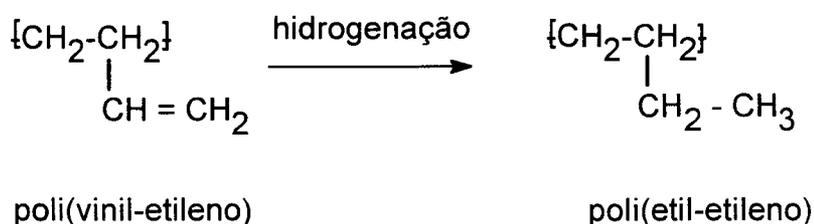
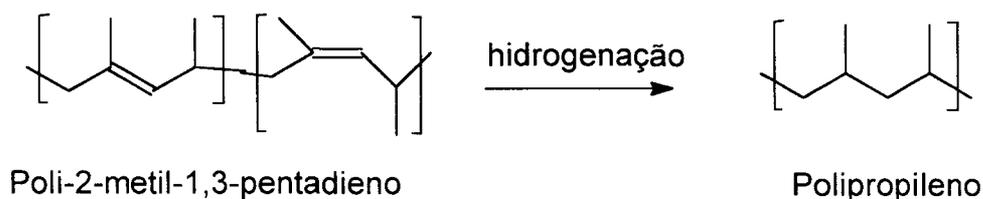
TABELA XI	HCT utilizando usando limoneno como doador de hidrogênios, 0,48 mol % Pd/C=C em 2,5 horas de reação .....	85
TABELA XII	HCT utilizando 0,48 mol % Pd/C=C, 2:1 limoneno/C=C em 2,5 horas de reação.....	86

## 1. INTRODUÇÃO

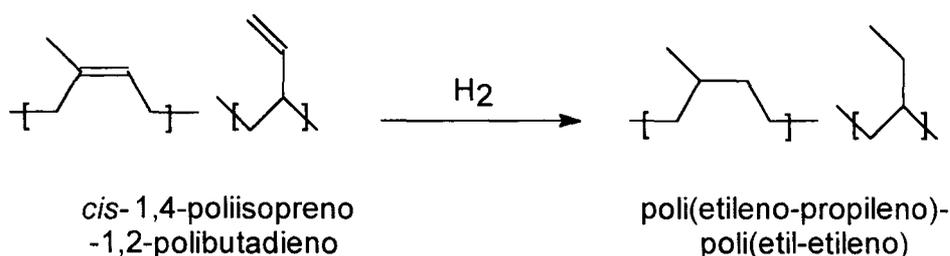
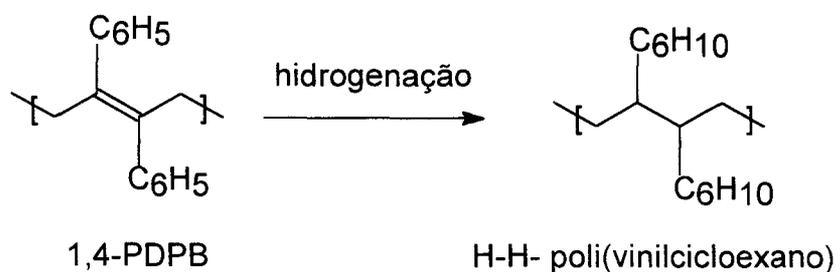
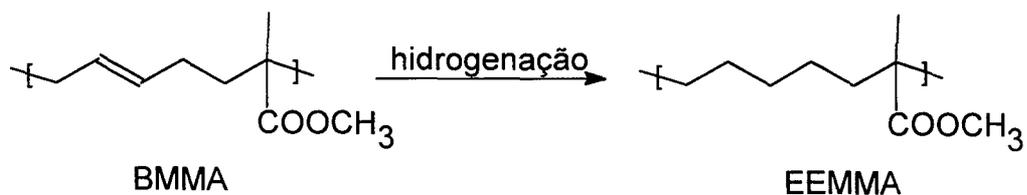
A insaturação etilênica residual em polidienos se constitui em um sítio quimicamente reativo, tornando estes polímeros suscetíveis a degradação térmica, oxidativa e fotoquímica<sup>1</sup>. A redução do grau de insaturação nos polidienos, além de modificar suas propriedades químicas, gera significativas mudanças nas suas propriedades físicas. Estas mudanças podem ser exemplificadas com copolímeros do butadieno e estireno, cuja estabilidade térmica, resistência a intempéries e ao ozônio são melhoradas após a hidrogenação das ligações olefinicas<sup>2</sup>. Contudo, se a hidrogenação dos copolímeros ocorrer no anel aromático, nenhuma melhoria nas propriedades acima citadas ocorre, podendo até apresentar efeitos negativos como a perda das propriedades elastoméricas e da habilidade a moldagem<sup>1,2</sup>. Outrossim, a hidrogenação seletiva de unidades olefinicas na presença de unidades aromáticas pode resultar em materiais heterofásicos de grande interesse, que podem ser utilizados como emulsificantes<sup>3-5</sup>, como ocorre, por exemplo, com o copolímero dibloco estireno-butadieno (SB), que hidrogenado seletivamente na ligação olefinica dá origem a um copolímero de estireno-etileno-buteno (SEB), usado como surfactante em blendas de poli(etileno) de alta densidade (HDPE) e poliestireno (PS)<sup>3,5</sup>.

Outra aplicação da hidrogenação de polímeros tem sido na obtenção de padrões para o estudo da estrutura e morfologia<sup>6</sup>, das propriedades reológicas, das propriedades em solução, das dimensões da cadeia e da termodinâmica de copolímeros em bloco<sup>7,8</sup>. A redução de polidienos de arquitetura e peso molecular controlados, obtidos por polimerização

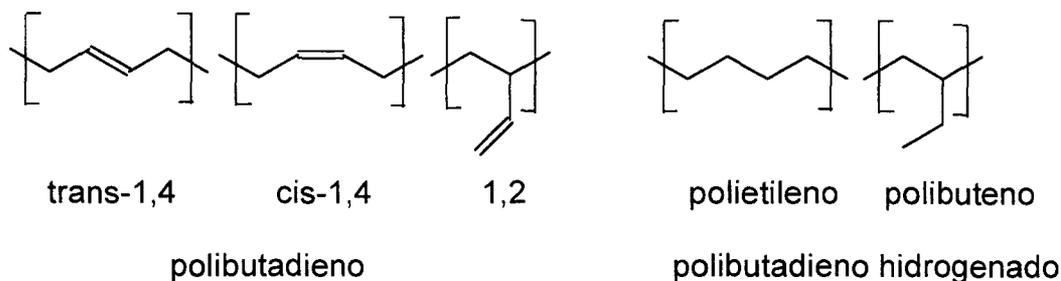
aniônica, torna possível a obtenção de poliolefinas, como polietileno (PE) e polipropileno (PP), sem as inconveniências constatadas na sua síntese direta<sup>3,9-12</sup>. Desta maneira, o polipropileno atático pode ser obtido através da completa hidrogenação do poli(2-metil-1,3-pentadieno), com exclusiva polimerização 1,4-<sup>13</sup>, e o poli(etil-etileno) através da redução completa do poli(vinil-etileno) (PVE)<sup>10</sup>.



Outros exemplos de estruturas que podem ser construídas pela hidrogenação total de um polímero insaturado são o poli(etileno-etileno-metacrilato de metila) (EEMMA), um copolímero alternado sequencial ordenado 2:1, obtido a partir do copolímero alternado butadieno-metacrilato de metila (BMMA)<sup>14,15</sup>; os isômeros cabeça-cabeça (H-H) e atático do poli(vinilcicloexano), obtidos respectivamente a partir da hidrogenação do 1,4-poli(2,3-difenilbutadieno) (1,4-PDPB) e do poliestireno (PS) atático<sup>16</sup>; e o copolímero dibloco do poli(etileno-propileno)-poli(etil-etileno) proveniente do copolímero dibloco *cis*-1,4-poliisopreno-1,2-polibutadieno<sup>17</sup>.



Modificações físicas interessantes podem ser exemplificadas pela hidrogenação do polibutadieno (PB) com alto percentual de unidades 1,4- , onde um material elastomérico é transformado em um polímero semi-cristalino similar ao PE, e pela hidrogenação do PB com moderadas quantidades de unidades 1,2- que resulta em um elastômero comparável ao poli(etileno-buteno)<sup>18</sup>. A baixa temperatura de transição vítrea e alta cristalinidade fazem dos polímeros saturados materiais adequados para uma ampla gama de aplicações<sup>7</sup>.



A hidrogenação parcial igualmente tem importância, pois também ocasiona modificações na arquitetura e na estabilidade das moléculas poliméricas. Polímeros parcialmente hidrogenados têm sua aplicação exemplificada no uso das ligações duplas remanescentes como sítios para vulcanização, onde materiais que se apresentam termoplásticos podem gerar produtos com propriedades similares àquelas dos elastômeros vulcanizados<sup>19</sup>.

Os métodos usuais de hidrogenação dos polímeros consistem em processos catalíticos (heterogêneo ou homogêneo) ou não catalítico (reação com diimida). A maioria dos trabalhos sobre este assunto têm focado a obtenção de polímeros saturados ou parcialmente saturados e sua caracterização em termos de estruturas química, propriedade da cadeia e testes físicos, havendo uma carência de estudos sistemáticos nos parâmetros que influem nestes processos. Dois trabalhos de revisão na modificação e funcionalização de polímeros por métodos catalíticos foram recentemente publicados<sup>18,20</sup>.

Este trabalho consiste em uma revisão específica sobre os diferentes métodos de hidrogenação aplicados a polidienos enfocando as condições reacionais utilizadas que influenciam no grau de redução do polímero.

## 1.1 Hidrogenação com Catálise Heterogênea

A catálise heterogênea tem sido aplicada a polímeros desde o início do século, sendo que até o final da década de 70, o metal mais utilizado para promover a reação foi o Ni, na forma de Ni Raney, Ni/Sílica e NiCO<sub>3</sub><sup>19,21,22</sup>. Mais recentemente, têm sido utilizados Ru, Rh, Pt e Pd, sobre diferentes suportes como: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, BaSO<sub>4</sub> e carvão<sup>2,16,22-24</sup>. A Pt também tem sido utilizada na forma finamente dividida<sup>14,15</sup>.

Após um estudo sistemático realizado por Rachapudy<sup>22</sup>, em 1979, a catálise com Pd/CaCO<sub>3</sub> passou a ser muito utilizada na obtenção de modelos para estudo morfológico e elucidação estrutural. Este autor, para hidrogenar totalmente o PB com Pd/CaCO<sub>3</sub>, utilizou 34 atm. à 70°C, enquanto que, quando usou Ni/Sílica como catalisador, uma temperatura de 160°C e 48 atm. de pressão foram necessárias para alcançar o mesmo objetivo.

A eficiência dos catalisadores heterogêneos na hidrogenação de ligações insaturadas tem mostrado estar relacionada com a natureza e a quantidade do metal e/ou o tipo de suporte utilizado. Por exemplo, na redução do copolímero tribloco estireno-butadieno-estireno (SBS), Rh/C apresentou a mesma eficiência que Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, no entanto, quando o catalisador foi Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nenhuma hidrogenação foi observada<sup>2</sup>.

O suporte catalítico tem especial importância na eficiência do catalisador para a hidrogenação, pois envolve parâmetros como sinergismo e facilidade de separação, onde a dimensão de partícula do suporte utilizado é muito importante. Tem sido reportado que a maior eficiência na hidrogenação de polímeros é obtida quando suportes com tamanho de

partícula superior à 45nm são utilizados<sup>1,2</sup>. Testes catalíticos mostraram que quando foram usados suportes fora desta especificação, os valores de redução foram baixos, por exemplo inferiores a 7% quando sílica foi o suporte utilizado<sup>1</sup>.

A natureza do suporte também pode afetar a eficiência da redução de diferentes tipos de ligações duplas. Gehlsen e Bates<sup>7</sup> observaram que os homopolímeros PI e PS foram completamente hidrogenados quando Pd/CaCO<sub>3</sub> foi utilizado. No entanto, com o copolímero em bloco PI-PS a hidrogenação total somente foi obtida quando BaSO<sub>4</sub> foi utilizado como suporte. Estes autores sugerem que, quando o suporte é CaCO<sub>3</sub>, uma forte adsorção dos blocos aromáticos na superfície do catalisador exclui os blocos PI da superfície, causando uma desativação do metal, o que não ocorre quando Pd/BaSO<sub>4</sub> é usado. Os resultados obtidos são explicados como um balanço das energias de adsorção e desorção entre a cadeia e o sítio catalítico, podendo estes valores serem alterados pela natureza do suporte<sup>7</sup>.

A quantidade de catalisador também influencia no grau de redução, sendo que, usualmente, níveis superiores de hidrogenação são alcançados em menor tempo quando maiores quantidades de catalisadores são utilizadas<sup>19</sup>. A baixa concentração de catalisador tem sido atribuída<sup>13</sup> como causa das dificuldades registradas na obtenção da completa hidrogenação do PI<sup>25</sup>.

A desativação do catalisador heterogêneo é um fator muito importante e também tem merecido atenção, pois tem se observado a diminuição da velocidade de reação durante a hidrogenação<sup>19,21,25</sup>, que procede mais rapidamente na primeira parte da reação, tornando-se menos rápida e com

pequeno acréscimo no grau de redução, após um certo período<sup>19</sup>. Algumas justificativas tem sido apontadas para este tipo de comportamento. Schulz e col.<sup>25</sup>, interpretando os resultados observados na hidrogenação do PI, atribuíram a inibição da reação à facilidade de oxidação deste polímero, com a formação de centros oxidados, os quais envenenam os sítios catalíticos. Por outro lado, experimentos realizados por Shahab e col.<sup>24</sup> mostraram que o envenenamento do catalisador não deve ser o único fator de inibição da reação, a qual também pode ser consequência de mudanças estruturais do polímero ocorridas na hidrogenação parcial. Estes autores, todavia, não esclareceram as mudanças referidas.

As reações com catalisadores heterogêneos são lentas e, geralmente, exigem condições de alta temperatura e pressão para atingir níveis altos de hidrogenação à velocidades razoáveis<sup>2,7</sup>. A temperatura influencia no grau de hidrogenação por facilitar o processo de desadsorção do polímero da superfície catalítica e, conseqüentemente, influenciando também na velocidade de reação. À temperaturas baixas, as cadeias poliméricas permanecem adsorvidas na superfície do metal, sendo lento o processo de rearranjo e desadsorção causando assim a desativação do catalisador e um processo de hidrogenação lento<sup>7</sup>. Com a elevação da temperatura estas barreiras são minimizadas, sendo que o polímero é adsorvido, reage e é desadsorvido mais facilmente, permitindo que outras ligações tenham interação com a superfície catalítica, alcançando maiores teores de hidrogenação mais rapidamente<sup>7</sup>. Ainda, quando maiores temperaturas são utilizadas, boa eficiência pode ser obtida com menores quantidades de catalisador<sup>2,19</sup>. Por exemplo, uma hidrogenação realizada a 260°C, fornece um maior grau de

saturação do que uma realizada a 177°C e que usa 8 vezes mais catalisador e 10% em peso do catalisador à 260°C produz o mesmo efeito que 15% à 204°C<sup>19</sup>.

A velocidade de hidrogenação do polímero pode ainda ser influenciada pela difusão do substrato na solução. A baixa mobilidade dos polímeros dificulta a orientação da cadeia no sítio catalítico (imóvel), sendo a velocidade de coordenação da ligação dupla ao catalisador alterada conforme o volume da cadeia polimérica<sup>3</sup>. Com o aumento do peso molecular uma menor mobilidade da cadeia é observada, o que resulta em menores níveis de redução, quando comparados a polímeros de menor peso molecular. Assim, tem sido constatado que à medida que o peso molecular diminui, maiores níveis de hidrogenação são obtidos<sup>3,25</sup>, o que não exclui que produtos poliméricos de alto peso molecular quase completamente hidrogenados tenham sido obtidos, porém com dificuldade de reprodutibilidade do resultado<sup>25</sup>. Um aumento na concentração do catalisador na hidrogenação de polímeros de mais alto peso molecular tem se mostrado eficiente, proporcionando a conversão do material insaturado em saturado mais rapidamente, uma vez que há uma maior quantidade de sítios catalíticos<sup>3</sup>.

A retirada do catalisador é uma etapa fundamental no processo de hidrogenação, uma vez que o resíduo catalítico no polímero prejudica sua resistência a intempéries e ao calor<sup>2</sup>. Rachapudy e col.<sup>22</sup> comentam que amostras completamente hidrogenadas, obtidas via catálise heterogênea, apresentam maior clareza ótica devido a ausência da incorporação de fragmentos do catalisador ou do reagente, como tem sido visto ocorrer

quando a catálise é homogênea ou a hidrogenação é realizada pelo método da diimida. Usualmente, os catalisadores heterogêneos são separados do meio reacional por processos físicos como decantação ou filtração. Contudo, na hidrogenação parcial uma baixa eficiência desses métodos de separação tem sido observada por muito autores<sup>24,25</sup>. Schulz e col<sup>25</sup> verificaram que em hidrogenações incompletas do PI usando Pd/CaCO<sub>3</sub>, o catalisador permanece em suspensão, gerando um polímero de coloração escura, fato que foi atribuído a uma forte adsorção das ligações olefinicas remanescentes na superfície catalítica, o que dificultaria a sua separação.

Na separação do catalisador também tem se observado a influência da viscosidade das soluções poliméricas, a qual depende da estrutura e peso molecular do polímero<sup>24,2</sup>. Por exemplo, PB com consideráveis quantidades de unidades 1,2- na cadeia fornece produtos de hidrogenação que produzem soluções menos viscosas, permitindo uma maior facilidade na separação do catalisador, enquanto que, com polímeros de elevado peso molecular a separação se torna mais difícil, pois a viscosidade da solução é extremamente elevada<sup>2</sup>.

Rosedale e Bates<sup>10</sup> observaram que amostras que estavam parcialmente hidrogenadas do PVE eram constituídas por moléculas não reduzidas e moléculas 85% hidrogenadas, mostrando que a hidrogenação não ocorre de forma randômica. Estes autores sugerem que o processo de hidrogenação envolve uma única etapa de adsorção, onde inicialmente, as moléculas do PVE são fortemente adsorvidas ao metal (Pd), pela interação entre as unidades olefinicas e a superfície do catalisador. O segmento hidrogenado reduz a afinidade do polímero com a superfície, mas a molécula

polimérica, por ser dinâmica, sofre um rearranjo conformacional, continuando adsorvida, sendo que outras ligações duplas são hidrogenadas, resultando num aumento do seu nível de redução. Em média, a molécula de PVE desadsorve após hidrogenar 85% das unidades olefínicas. Segundo estes autores, sucessivas adsorções podem resultar na completa hidrogenação se forem usadas quantidades suficientes de catalisador. A obtenção de amostras parcialmente hidrogenadas pode ocorrer devido a dois fatores: a) o polímero não hidrogenado compete com aquele parcialmente hidrogenado na adsorção na superfície do metal, o que deve ser influenciado pela concentração do polímero; b) a dinâmica do rearranjo conformacional deve ser lenta para acomodar a superfície com os grupos olefínicos remanescentes, possivelmente devido a presença de parte da cadeia em forma de laço e caudas, o que deve depender do peso molecular<sup>10</sup>.

Proposta mecanística para a hidrogenação catalítica heterogênea de polímeros não tem sido relatada, no entanto pode-se supor que ela ocorra por um caminho semelhante ao proposto para olefinas de baixo peso molecular, onde o hidrogênio se adiciona oxidativamente ao metal na superfície do catalisador, formando a espécie hidreto metálico, a qual posteriormente transfere o hidrogênio para o carbono olefínico<sup>25a</sup>. Esta espécie semi-hidrogenada recebe outro hidrogênio do PdH, gerando o produto saturado.

Com o uso de catalisadores heterogêneos, a seletividade para diferentes tipos de ligações duplas muitas vezes não é obtida. A hidrogenação total das moléculas, incluindo a redução de ligações olefínicas,

aromáticas, e até mesmo a redução de outros grupos funcionais tem sido observada. Por exemplo, o uso de Pd/C como catalisador na hidrogenação do copolímero tribloco estireno-isopreno-estireno (SIS), à 230°C sob 80 atm. por 20 horas, forneceu como produto a cadeia completamente saturada<sup>23</sup> e o uso de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, à uma temperatura de 140°C, efetua a hidrogenação deste polímero lentamente e sem seletividade<sup>2</sup>. Em geral, quando apenas a hidrogenação da ligação C=C olefínica é desejada, a temperatura deve ser inferior à 45°C, porém, embora ocorra melhor seletividade, menores taxas de redução são obtidas<sup>2</sup>. O Rh/C apresenta excelente seletividade para ligações olefínicas à temperaturas de 70-100°C na hidrogenação do copolímero em bloco de estireno-butadieno-estireno (SBS), enquanto que, para temperaturas superiores à 120°C, esta seletividade já não é observada, ocorrendo também a hidrogenação do anel aromático<sup>2</sup>. Um recurso utilizado para melhorar a seletividade é a adição de envenenadores para diminuir a alta atividade dos catalisadores heterogêneos, porém este procedimento pode prejudicar as propriedades físicas do polímero<sup>1</sup>. A melhor seletividade na hidrogenação do copolímero em bloco SIS obtida por Hucul<sup>1</sup> foi quando usou catalisadores de Pd e Rh suportados em terras diatomáceas, à 75°C sob 51 atm., obtendo de 90-100% de redução nas ligações olefínicas e cerca de 7% nas ligações aromáticas. Quando Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi utilizado a seletividade foi menor, resultando em 91% de hidrogenação na parte olefínica e 25% na parte aromática<sup>1</sup>. Para obter a completa hidrogenação das ligações aromáticas do PS, Helbig e col<sup>16</sup> precisaram utilizar temperatura e pressão mais altas, por exemplo 190°C e 143 atm., para que a reação procedesse a velocidades razoáveis com Pd/C 10% e, mesmo assim, nem sempre a

hidrogenação quantitativa foi obtida. No entanto, Gehlsen e Bates<sup>7</sup> obtiveram a hidrogenação total dos anéis aromáticos do PS à 140°C e 34,5 atm. utilizando 4 mol% Pd/C=C por 12hs.

A hidrogenação com altas temperaturas e pressões de H<sub>2</sub> dá origem a processos de degradação e/ou ligações cruzadas na cadeia polimérica<sup>2</sup>. Testes realizados substituindo a atmosfera de hidrogênio por nitrogênio, nas mesmas condições da reação de hidrogenação mostraram que a degradação é devido a ação térmica e mecânica e não ao processo de hidrogenação<sup>21</sup>.

A hidrogenação catalítica heterogênea de polímeros insaturados funcionalizados apresenta problemas específicos, pois grupos funcionais presentes na sua estrutura podem ser hidrogenados simultaneamente com a ligação C=C, ou podem se coordenar ao metal de transição, atuando como um envenenador, retardando e até impedindo a redução das ligações C=C olefínicas<sup>26</sup>. Nos casos onde ocorre o envenenamento, frequentemente quantidades maiores de catalisador são requeridas. Assim, por exemplo, na hidrogenação do poli(silil-substituído-1,3-butadieno) à 110°C por 90hs usando Pd/C, foram necessárias quantidades de igual proporção de massa catalisador/polímero<sup>3</sup>. Na preparação, via heterogênea, de modelos etileno-acrilonitrila a partir do copolímero de butadieno-acrilonitrila (NBR), Yokota e col.<sup>27</sup> não obtiveram sucesso apesar de utilizar 200% em peso do catalisador, 8atm. de hidrogênio à temperatura ambiente. A reação foi bastante lenta, e atingiu apenas 25% de hidrogenação em 10 dias.

Um pré-tratamento na amostra a ser hidrogenada é importante para a eficiência da redução. A solubilização do polímero, filtração e posterior

precipitação em um solvente no qual seja insolúvel é um tratamento usual que retira géis e estabilizantes, evitando muitas vezes o envenenamento do catalisador<sup>3</sup>. Outros processos citados são a utilização de peneira molecular<sup>8</sup>, tratamento com sais organo metálicos<sup>64</sup> e secagem sob vácuo ou atmosfera inerte<sup>19</sup>.

Em suma, a hidrogenação por catálise heterogênea embora presente como vantagem a maior facilidade de separação do catalisador do meio reacional, via processos físicos, requer o uso de grandes pressões de hidrogênio e altas temperaturas para apresentar velocidades razoáveis de reação.

## **1.2 Hidrogenação com Catálise Homogênea**

A aplicação de catalisadores homogêneos na hidrogenação de polímeros é mais recente que o uso de catalisadores heterogêneos. Para a redução de ligações duplas tem sido utilizados os catalisadores do tipo Ziegler, que fazem uso de sais de Co ou Ni ativados por metais dos grupos I, II ou IIIA alquilados (co-catalisadores)<sup>28-38</sup>, os complexos de Ru, Ir e Rh<sup>39-50</sup>, entre estes os catalisadores de Wilkinson e os complexos de Pd<sup>51-53</sup>. Complexos metallocenos<sup>54</sup>, óxido de Ni<sup>34</sup> e boranos<sup>55</sup> também têm sido utilizados na redução de poldienos.

À semelhança da catálise heterogênea, quando um sistema catalítico homogêneo é utilizado para hidrogenar um substrato, uma adequação das condições reacionais é requerida para obter eficiência no processo de redução. Também neste processo, o tipo e quantidade de catalisador,

pressão de H<sub>2</sub> e temperatura reacional são parâmetros importantes na eficiência da hidrogenação.

### 1.2.1 Catalisadores do tipo Ziegler

Em sistemas do tipo Ziegler, sais de Co ou Ni são utilizados em presença de um co-catalisador. Testes realizados usando octanoato de Ni, de Co e de Fe, assim como talato, estearato, naftenato, acetato e formato de Ni mostraram que os catalisadores de Ni e Co são os mais ativos e o melhor deles é o que está ligado ao radical octanoato<sup>28</sup>. O metal Ni é menos ativo que Co e entre os co-catalisadores mais frequentemente utilizados estão aqueles com Al ou Li ligados a alquilas<sup>30</sup>. A importância do metal alquilado pode ser avaliada na hidrogenação do *cis*-1,4-PB que na ausência deste, mesmo a temperaturas mais altas de reação (acima de 130°C), resultou em baixos níveis de redução<sup>34</sup>.

O co-catalisador desempenha importantes funções como: alquilação e redução do metal de transição, dinâmica de reações de troca entre o metal de transição e os ligantes do alumínio, adsorção no centro ativo e atividade captadora para impurezas presentes no meio de reação<sup>56</sup>. Uma determinada razão entre co-catalisador/catalisador é necessária para reduzir o metal de transição ao estado de oxidação no qual é ativo, podendo um excesso do metal alquilado produzir a redução a um estado de valência inativo. A adsorção do co-catalisador é reversível, sendo que o excesso desta espécie ocasiona apenas uma diminuição da velocidade de reação<sup>56</sup>. Já para razões muito baixas a redução do metal de transição ao estado ativo é incompleta,

resultando também na ineficiência da redução. A atividade dos catalisadores do tipo Ziegler também está relacionada com a escolha da razão co-catalisador/catalisador<sup>29,30</sup>, onde por exemplo, uma razão  $\text{Et}_3\text{Al}/\text{Ni}$  superior a 1 é necessária para completa atividade do catalisador<sup>28</sup>. Esta razão está intimamente relacionada a seletividade para diferentes ligações olefínicas. Por exemplo, na hidrogenação do copolímero 1,4-PI-1,4-PB com o sistema catalítico trietilalumínio/2-etilexanoato de Co, com 0,3 mol% de  $\text{Co}/\text{C}=\text{C}$ , à 50°C e 3,4 atm., a completa hidrogenação do bloco butadieno foi obtida no máximo em 60min para razões  $\text{Al}/\text{Co}$  inferiores à 3,5 e, enquanto que, quando esta razão foi de 3,6, mesmo após 120 min de reação somente 42% de hidrogenação deste bloco foi observada. Para o bloco PI, a parcial hidrogenação das ligações trissubstituídas foi obtida para razões  $\text{Al}/\text{Co}$  inferiores à 3,35, sendo que para razões superiores estas ligações não são hidrogenadas<sup>29</sup>. Quando co-catalisadores a base de Li são usados, semelhante comportamento é observado, embora estes tenham se mostrado menos reativos na hidrogenação do copolímero isopreno-butadieno (IB)<sup>29-31</sup>. Foi observado que o PI é dificilmente hidrogenado para razões  $\text{Li}/\text{Co}$  abaixo de 3, sendo que para razões acima de 4 nenhuma hidrogenação ocorre<sup>29</sup>, onde foi sugerido que pode ser devido a perda do catalisador por oxidação, impureza ou efeito conformacional inerente ao sistema PI<sup>29</sup>. A seletividade para o PB no copolímero PB-PI, usando o sistema  $\text{Et}_3\text{Al}/2$ -etilexanoato de Co é obtida quando a razão  $\text{Al}/\text{Co}$  é igual a 3,5, enquanto que, quando o co-catalisador é n-BuLi, a razão ótima  $\text{Li}/\text{Co}$  é 5. Experiências realizadas nestas mesmas condições com o PS mostraram a inalterabilidade do anel

aromático. Co-catalisadores com diferentes radicais (n-butil, sec-butil, fenil e etil) ligados ao metal lítio apresentaram semelhante atividade<sup>30</sup>.

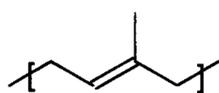
Falk<sup>30</sup> observou que a ligação dupla 1,2- do PB hidrogena mais rapidamente que a 1,4- , enquanto para o PI as velocidades de hidrogenação destas ligações são semelhantes, quando 2-etilexanoato de Co/ alquil Li é utilizado.

A isomerização de ligações duplas tem sido observada com o uso de catalisadores do tipo Ziegler. Witt<sup>28</sup> observou que, quando o sistema Et<sub>3</sub>Al/ octanoato de Ni é utilizado numa razão 3:1, a isomerização da ligação vinílica para ligação interna, no polietileno, ocorre antes da hidrogenação ter início. Isto indica que não apenas as duas reações ocorrem no mesmo sítio catalítico, como este não incorpora o H<sub>2</sub> enquanto grupos vinila estão presentes no sistema. Quando o sistema foi aplicado sem a presença de H<sub>2</sub> a isomerização também foi observada, rapidamente no início, diminuindo sua velocidade com o tempo. Nestas condições, após 1 hora, não foi observada a isomerização total das olefinas terminais, mas quando uma pequena quantidade de H<sub>2</sub> (5%) foi adicionada ao meio reacional, a velocidade de isomerização aumentou consideravelmente, isomerizando completamente estas ligações em 10min. Quando butil-lítio foi usado como co-catalisador, a hidrogenação e a isomerização ocorreram simultaneamente.

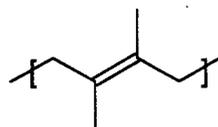
A influência da temperatura, da pressão de H<sub>2</sub> e da concentração de catalisador na catálise homogênea é semelhante àquela observada na catálise heterogênea, havendo uma dependência direta na eficiência da hidrogenação com estes parâmetros.

O aumento da temperatura reacional intensifica a atividade do catalisador permitindo a obtenção de maiores graus de hidrogenação em menor tempo. Falk<sup>30</sup> quando usou 2-etilexanoato de Co/n-BuLi observou o aumento progressivo do grau de hidrogenação para temperaturas até 50°C, obtendo a partir deste valor menor eficiência na redução. Foi observado que para amostras parcialmente hidrogenadas maiores tempos reacionais não resultaram em melhora no grau de hidrogenação<sup>29,30,32</sup>.

Em geral, as quantidades do catalisador homogêneo necessárias para realizar a hidrogenação de determinado tipo de ligação dupla são menores do que aquelas utilizadas em métodos heterogêneos. A reatividade dos diversos tipos de ligações C=C é variável, tendo-se verificado que maiores quantidades de catalisador são necessárias para a obtenção da eficiente hidrogenação de ligações duplas mais substituídas<sup>29,30,32</sup>. Assim, a total redução das ligações duplas do PI<sup>29</sup> e do poli(2,3-dimetil-1,3-butadieno)<sup>32</sup> somente foi alcançada quando 3 e 30 mol% do catalisador, respectivamente, foi usado sob iguais condições reacionais, enquanto que 0,3 mol% foi necessário para a redução total do PB, que possui unidades mono e dissustituídas.



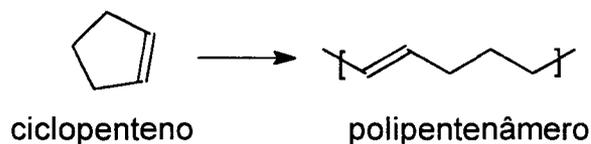
PI



poli(2,3-dimetil-1,3-butadieno)

Condições drásticas de reação tem sido utilizadas para a redução das ligações do PB e do polipentenâmico. Camberlin e col.<sup>8</sup> utilizaram 0,3 mol% de 2-etilexanoato de Co/n-BuLi à 120°C e 20 atm. de H<sub>2</sub> para alcançar a

redução quantitativa do polibutadieno hidroxilado (PBLH), de baixo peso molecular, em 3 horas, e Zukas e col<sup>33</sup> para alcançar altos níveis de hidrogenação no polipentenâmero, obtido por polimerização do ciclopenteno via abertura de anel, precisaram utilizar 31,2 mol% de catalisador, além de 27,2 atm. de H<sub>2</sub> e 85°C por um período de 19,5 horas.



Catalisadores do tipo Ziegler, sob condições de reação mais suaves, têm sido usados para a redução do mesmo tipo de ligação olefínica, por exemplo, a completa redução do copolímero em bloco 1,2-1,4-1,2- butadieno foi alcançada em 30 min, com 2-etilexanoato de Co e triisobutilalumínio à 50°C, sob 2,5 atm.<sup>36</sup>; a hidrogenação seletiva do bloco de PI, no copolímero t-butilestireno-poliisopreno-divinilbenzeno, foi obtida à 50°C sob 3,4 atm. em 24hs com octanoato de Ni e Et<sub>3</sub>Al<sup>4</sup>; e o 1,4-PB foi completamente reduzido em 20 min com 0,3mol% de 2-etilexanoato de Co à 3,4atm e 50°C, usando um razão Li/Co = 5<sup>30</sup>.

Falk<sup>30</sup> constatou que a velocidade de hidrogenação do 1,4-PB usando o sistema catalítico n-BuLi/2-etilexanoato de Co (Li/Co = 3) à 50°C, 3,4 atm. e 0,3 mol % Co/C=C, cresce com o aumento da concentração do catalisador e que, a completa redução das ligações duplas do PI, sob iguais condições reacionais, somente foi obtida quando um aumento de 10 vezes na quantidade de catalisador foi usada.

A pressão de hidrogênio tem grande influência na eficiência da redução, o que pode ser exemplificado pela hidrogenação do PS com n-BuLi e 2-etilexanoato de Co (0,2 mol% Co/C=C), onde pressões superiores a 200atm. e temperaturas de 300°C foram necessárias para a completa hidrogenação dos anéis aromáticos, num tempo de reação de 2 à 3 horas. Quando pressões superiores a 68 atm. foram utilizadas, um percentual de redução de 97% foi obtido, enquanto que à 34 atm., mesmo após 4 horas de reação, apenas 9% de hidrogenação foi observada. À temperaturas inferiores é observada uma diminuição da eficiência onde, por exemplo, o produto desta redução à 250°C apresentou 81% de hidrogenação e à 100°C, somente 8%<sup>29,30</sup>.

Também aqui, à semelhança da catálise heterogênea, condições de reação com mais altas temperaturas e pressões são necessárias para a hidrogenação do anel aromático.

A maioria dos trabalhos publicados sobre a hidrogenação de polímeros por catálise homogênea informam que não houve alteração no peso molecular das amostras estudadas<sup>31-33</sup>. No entanto, Gan e col.<sup>56</sup> comentam que na redução da borracha natural com concentrações de alquilalumínio acima de 0,04mol/dm<sup>3</sup> é observada a formação de géis, o que afeta bastante a velocidade de reação.

## 1.2.2 Catalisadores de Ru, Ir e Rh

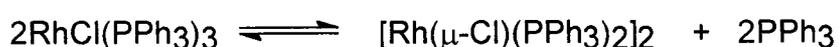
Catalisadores homogêneos com os metais Ru, Ir e Rh tem sido usados com maior frequência a partir de 1986. Entre eles, o mais estudado é o catalisador de Wilkinson,  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ .

Uma parcial seletividade foi observada na hidrogenação com o catalisador de Wilkinson para os diferentes tipos de ligação olefínica, mono e dissustituídas<sup>39,42,43,45</sup>. Na hidrogenação do *cis*-1,4-PB e do *trans*-1,4-PB, o catalisador  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  mostra maior atividade para a hidrogenar a estrutura *cis*, embora seja capaz de realizar a hidrogenação de todos os tipos de ligação olefínica<sup>45</sup>. Doi e col<sup>39</sup> observaram que com 0,21mol%  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ , a 100°C e 50 atm., as ligações vinílicas do PB são hidrogenadas em 15 min, enquanto que as ligações *cis*- e *trans*-1,4 são reduzidas após 30min e 24hs, respectivamente. Menores pressões de hidrogênio são necessárias para a obtenção da completa hidrogenação do PB quando maiores quantidades de catalisador são utilizadas. Assim, comparando com os resultados obtidos por Doi e col<sup>39</sup>, Guo e col.<sup>45</sup> obtiveram a hidrogenação quantitativa do *cis*-1,4-PB em apenas 1 hora, à 125°C, sob pressões abaixo da atmosférica (0,4-1atm.) quando 0,5 mol% de  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  foi utilizado e, em amostras de PB contendo unidades *trans*-1,4- o tempo reacional foi de 2 horas, usando o dobro da quantidade de catalisador<sup>45</sup>.

Mohammadi e col<sup>40</sup> observaram que a seletividade para a hidrogenação de unidades vinílicas em relação às olefinas internas na NBR é dependente do solvente utilizado. Assim, quando a reação foi realizada com  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  à 40°C sob pressões de hidrogênio próximas a 1 atm. em

2-butanona ou acetato de etila, nenhuma seletividade foi observada enquanto que, em clorobenzeno as ligações vinílicas foram seletivamente reduzidas. Neste solvente foi necessário elevar a temperatura de reação à 80°C para alcançar a redução quantitativa das ligações olefínicas em tempo comparável ao requerido para a reação em 2-butanona.

Estudos cinéticos com o catalisador de Wilkinson foram desenvolvidos por Mohammadi e col<sup>40,43</sup> na hidrogenação da NBR e do PB. A reação, em ambos casos, foi considerada de 1ª ordem com relação à concentração de ligações duplas, [C=C], e a concentração de Ródio, [Rh] e, com relação à concentração de hidrogênio, [H<sub>2</sub>], sob baixas pressões, sendo que tende a ordem zero à altas pressões. Foi observada uma dependência inversa com relação a concentração de fosfina, [PPh<sub>3</sub>], que é adicionada na reação para retardar a dimerização do catalisador, que tem sido observada pela formação do complexo [Rh(μ-Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> que precipita no meio reacional, carregando o metal ativo.



No caso da hidrogenação da NBR também foi observada uma dependência inversa com relação a concentração do substrato, refletindo uma inibição causada pelo aumento da concentração de -CN<sup>40</sup>.

Mohammadi e col<sup>40</sup> fizeram uma proposta mecanística para a hidrogenação de polímeros, onde eles propõem que o catalisador, RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, reage com H<sub>2</sub> fornecendo o complexo RhClH<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, cuja

existência é confirmada espectroscopicamente. Estudos cinéticos mostraram que o uso de diferentes solventes de reação não influencia a formação do complexo hidreto<sup>43,45</sup>. Sob atmosfera de hidrogênio, o complexo se dissocia fornecendo o intermediário  $\text{RhClH}_2(\text{PPh}_3)_2$ , que pode coordenar com a função C=C ou -CN, no caso da NBR. A complexação com o grupo nitrila inibe a formação do dímero do catalisador, sendo assim considerada, de certa forma, vantajosa. No entanto, a coordenação da função nitrila também compete com a hidrogenação resultando em decréscimo na velocidade de reação, que é mais pronunciada para maiores concentrações de polímero. O passo determinante da velocidade para olefinas de baixo peso molecular consiste na inserção da ligação C=C na ligação hidreto-Rh, uma vez que, neste caso, a coordenação da C=C ao Rh é rápida. No caso de sistemas poliméricos esta coordenação é mais difícil, devido ao volume da cadeia e consequente impedimento estérico. Assim estas duas etapas, no caso da hidrogenação de polímeros, são expressas em um único equilíbrio<sup>40</sup>. Um outro caminho de reação tem sido proposto, onde o primeiro passo consiste na adição oxidativa de  $\text{H}_2$  ao complexo  $\text{RhCl}(\text{C}=\text{C})(\text{PPh}_3)_3$ . Este caminho é considerado insignificante no processo, uma vez que é observada a rápida formação do complexo  $\text{RhClH}_2(\text{PPh}_3)_3$ . Guo e col<sup>45</sup> concordam com a proposta mecanística de Mohammadi e col.<sup>40</sup>, mas propõem que o passo determinante da velocidade é a coordenação da ligação C=C e não a transferência de hidrogênios.

Para polímeros funcionalizados é importante que, após a hidrogenação, os grupos funcionais permaneçam na cadeia polimérica. Na hidrogenação do PB telequérico com grupos funcionais hidroxila, usando

0,04mol% de  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ , à  $40^\circ\text{C}$  sob 2 atm. por 24 horas, foi observada uma parcial eliminação dos grupos hidroxila<sup>42</sup>, cuja presença foi determinada por acetilação seguida de titulação potenciométrica. A diminuição destes grupos não foi muito significativa quando o percentual de hidrogenação foi 50%, no entanto tornou-se importante quando percentuais mais elevados foram alcançados. Bouchal e col.<sup>42</sup> propõem que a minimização desta perda pode ser obtida pela diminuição da quantidade de catalisador, da pressão de  $\text{H}_2$  e da temperatura.

Na hidrogenação da NBR carboxilada usando  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ , Bhattacharjee e col.<sup>49</sup> observaram a alta eficiência deste catalisador na redução da ligação  $\text{C}=\text{C}$ , contudo com a parcial, e até total, decarboxilação do polímero. Neste caso, a quantidade de  $\text{COOH}$  foi determinada por titulação com  $\text{KOH}$  usando a fenolftaleína como indicador. O aumento da temperatura, à baixas concentrações de catalisador favorece um acréscimo do grau de hidrogenação da ligação olefínica, mas ocasiona maior perda da funcionalidade<sup>49</sup>. Assim, à 55 atm. e 0,6 mol % de  $\text{Rh}/\text{C}=\text{C}$ , uma redução de 15% das unidades olefínicas acompanhada de 38% de decarboxilação foi observada à  $60^\circ\text{C}$  em 1 hora e, com o aumento da temperatura para  $100^\circ\text{C}$  o nível de redução foi 93% com 53% de decarboxilação em 11 horas de reação. Total hidrogenação e decarboxilação foi observada, além da parcial hidrogenação do grupo  $-\text{CN}$  quando 6 mol% de  $\text{Rh}/\text{C}=\text{C}$  e  $100^\circ\text{C}$  foram utilizados<sup>49</sup>.

Reações laterais e/ou ligações cruzadas são pouco frequentes na catálise homogênea com metais  $\text{Ru}$ ,  $\text{Rh}$  e  $\text{Ir}$ <sup>39,43,45,48</sup>. No entanto, na hidrogenação da NBR foi observado um aumento de peso molecular, onde a

formação de géis e de polímeros insolúveis foi constatada, particularmente quando catalisadores de Ru foram empregados, o que pode ser minimizado pela adição de uma amina no meio reacional<sup>47</sup>.

Ao contrário da hidrogenação catalítica heterogênea, o peso molecular do polímero a ser hidrogenado parece não afetar o desenvolvimento da hidrogenação no processo homogêneo. Isto pode ser explicado pela mobilidade dos catalisadores homogêneos, que possibilita atingir os sítios a serem reduzidos, independente do volume da cadeia do polímero, o que não ocorre na catálise heterogênea, onde o sítio catalítico imóvel exige uma orientação adequada da cadeia polimérica, a qual é influenciada pelo volume da cadeia<sup>41</sup>. No entanto, para concentrações muito altas de polímero velocidade menor de hidrogenação foi observada<sup>45</sup>. Este comportamento, não esperado, pois o aumento de concentrações de ligações duplas deveria melhorar a eficiência da hidrogenação, pode ser explicado pelo fato de que maiores valores de viscosidade são obtidos à medida que aumenta a concentração do polímero na solução, onde a valores muito altos, esta propriedade torna-se importante.

A compatibilidade do polímero com o solvente e a viscosidade das soluções são parâmetros que influenciam na eficiência da reação. Por exemplo, na hidrogenação dos copolímeros SB e SBS, pode-se utilizar soluções mais concentradas do polímero em tolueno sem perdas na eficiência da hidrogenação, como ocorre quando o polímero é o *cis*-1,4-PB<sup>48</sup>. A melhor solubilização dos copolímeros em solventes aromáticos, favorecida pela presença do núcleo aromático na estrutura polimérica, resulta soluções menos viscosas. A escolha do solvente, ou de uma mistura de solventes, é

importante devido a modificação nas características de solubilidade do polímero durante a hidrogenação. Assim, na hidrogenação do copolímero SB foi necessário o uso de uma mistura de solvente contendo uma razão 8:5, em volume, de butanona e hexano, para evitar a precipitação do polímero ao longo da reação<sup>46</sup>.

Quando SBS foi hidrogenado, condições mais drásticas do que aquelas usadas na reação com a SB foram necessárias, de forma a obter a hidrogenação total do bloco butadieno, o que deve estar refletindo um impedimento estérico maior quando 2 blocos estireno estão presentes<sup>48</sup>.

Gilliom<sup>41</sup>, em 1989, apresentou um método de hidrogenação para polímeros sem a presença de solvente. O 1,2-PB sindiotático e o copolímero em bloco SBS foram hidrogenados por este método, usando o catalisador de Wilkinson,  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ , e o catalisador de Crabtree,  $[\text{Ir}(\text{COD})(\text{PMePh}_2)]\text{PF}_6$ , com 1% molar do metal em relação a ligação C=C, à 60°C sob 2,7 atm., alcançando níveis de redução superiores à 80% em 70 horas. O consumo inicial de  $\text{H}_2$  foi mais rápido com o catalisador de Crabtree, no entanto o grau de hidrogenação foi maior quando o catalisador de Wilkinson foi utilizado. Uma dependência de 1ª ordem em relação a concentração de irídio,  $[\text{Ir}]$ , e uma dependência inversa em relação a concentração do catalisador de Wilkinson foram observadas. Este último comportamento é inesperado e foi explicado pela cristalização do catalisador que, com formação de grandes cristais à altas concentrações, resulta em uma pobre distribuição do metal, o que limita a área de superfície exposta do catalisador e resulta na ineficiência da hidrogenação.

Os maiores problemas apresentados no uso de catalisadores homogêneos estão relacionados a remoção do catalisador<sup>38</sup>, que é difícil, permanecendo na amostra traços do mesmo, ocasionando prejuízos nas propriedades do produto final.

### 1.2.3 Catalisadores de Pd

Catalisadores de Pd têm sido utilizados em catálise homogênea, principalmente, na hidrogenação das ligações olefinicas da NBR<sup>49,51-53</sup>, embora também o sejam com outros polímeros como no caso da hidrogenação de polímeros do isopreno<sup>57-59</sup>. Os catalisadores empregados são o acetato de paládio e o complexo ciclopaladato de 2-benzoilpiridina.

Um acréscimo no grau de hidrogenação é observado com o aumento do tempo reacional, temperatura, pressão de H<sub>2</sub> e concentração do catalisador<sup>53,57</sup>. Entre estes parâmetros foi observado que a pressão tem efeito pouco pronunciado, sendo que o grau de redução é principalmente controlado pela razão catalisador/C=C, onde é observado um aumento exponencial do grau de redução<sup>49,52,53</sup>. Pela variação da pressão, significativa diferença é observada na fase inicial da reação, no entanto um grau de conversão próximo à 70% é obtido em 1 hora tanto sob 7 como 27 atm. de H<sub>2</sub><sup>53</sup>. Um estudo da influência da temperatura mostrou que a hidrogenação da NBR ocorre a temperatura ambiente e que um acréscimo no grau de redução foi observado com o aumento da temperatura, alcançando um máximo de 80% à 60°C. Esta reação, em presença de acetato de paládio, é muito rápida a temperatura ambiente, significando que a barreira da energia

de ativação é superada a esta temperatura. A hidrogenação de 96% das unidades da NBR com acetato de paládio foi obtida utilizando maiores quantidades de catalisador<sup>53</sup>. No entanto, na hidrogenação da NBR carboxilada, nem acetato de paládio e nem o complexo ciclopaladato apresentaram atividade à temperatura ambiente<sup>49</sup>. A inatividade do acetato de paládio foi atribuída a uma desativação do catalisador ocasionada pela complexação do metal com os grupos carboxila presentes no polímero funcionalizado<sup>49</sup>. Esta inibição não foi observada quando o complexo ciclopaladato de 2-benzoilpiridina foi usado à 60°C, onde a NBR carboxilada foi parcialmente hidrogenada, além de não ser observada a decarboxilação, inconveniência que foi constatada quando o catalisador de Wilkinson foi utilizado<sup>49</sup>.

Bhattacharjee e col<sup>49,51</sup>, em 1990, observaram que a quantidade de hidrogenação da NBR, sob um determinado tempo e temperatura, em presença do complexo ciclopaladato, foi independente do teor de acrilonitrila. Numa hidrogenação comparativa entre NBR líquida carboxilada e PB, ambos com aproximadamente igual quantidade de ligações duplas, idêntica performance foi observada, ratificando a independência do teor de hidrogenação com o teor de grupos -CN presentes<sup>51</sup>. No entanto, em 1992, estudos realizados por estes mesmos autores mostraram que o grau de hidrogenação na NBR líquida carboxilada diminui com o decréscimo de conteúdo de acrilonitrila<sup>52</sup> e que o teor de grupos -COOH no polímero não influencia no grau de hidrogenação, uma vez que em amostras com iguais quantidades de -CN, mas com diferentes teores de COOH, mostraram igual performance na hidrogenação<sup>52</sup>.

A hidrogenação preferencial de ligações olefínicas terminais em copolímeros contendo acrilonitrila foi observada quando o complexo ciclopaladato de 2-benzoilpiridina foi utilizado como catalisador<sup>49,51,52,60</sup>, enquanto que não foi observada qualquer seletividade para os diferentes tipos de ligações olefínicas quando acetato de paládio foi utilizado<sup>53</sup>. Kando e col<sup>60</sup> sugerem, ainda, que as unidades 1,4-PB adjacentes ao grupo nitrila são preferencialmente hidrogenadas. O comportamento preferencial para ligações menos impedidas também é observado quando polímeros do isopreno são hidrogenados<sup>57-59</sup>.

Um estudo cinético da hidrogenação da NBR e da NBR líquida carboxilada foi realizado<sup>52,53</sup>, mostrando que a reação foi considerada de primeira ordem em relação à concentração de ligações duplas. Uma diminuição da velocidade de reação foi observada com aumento da quantidade de grupos -CN e/ou -COOH na molécula<sup>52</sup>.

Bhattacharjee e col<sup>51</sup> propuseram um mecanismo de reação que inicia pela reação do catalisador, o complexo ciclopaladato de 2-benzoilpiridina, com o H<sub>2</sub>, fornecendo o hidreto metálico<sup>51</sup>. A transferência dos átomos de hidrogênios para a ligação C=C é realizada subsequentemente.

A influência do solvente na redução de ligações olefínicas em polímeros tem sido observada quando acetato de Pd é o catalisador<sup>49,53</sup>. Para a NBR, 41% e 60% de hidrogenação foram observados quando acetato de etila e acetona foram os solventes, enquanto que nenhuma redução foi observada em clorofórmio e clorobenzeno<sup>53</sup>. Na hidrogenação do copolímero SIS usando 1 mol % de acetato de Pd à 60°C, sob 14 atm. por 1 hora, uma redução de 26, 23 e 72% foi observada quando acetato de etila, clorofórmio

e 2-butanona foram os solventes, respectivamente<sup>57</sup>. O melhor resultado foi obtido com uma mistura clorofórmio/acetona, onde 90% de redução das ligações olefínicas é alcançada. Este resultado pode ser explicado, pelo fato que o acetato de Pd apresenta-se como um complexo formado por três unidades de acetato de Pd e que, quando dissolvido em um solvente, se dissocia na forma monomérica, liberando a espécie catalítica ativa<sup>53</sup>. Se o solvente contém átomos doadores de elétrons, a dissociação é facilitada e o solvente ocupa o sítio de coordenação vazio no átomo metálico. A acetona é um solvente melhor doador de elétrons que o acetato de etila, possibilitando um melhor resultado na hidrogenação da NBR, mas não dissolve o copolímero SIS, o que é contornado pela mistura clorofórmio/acetona que possibilita uma melhor performance na hidrogenação. Quando o complexo ciclopaladato de 2-benzoilpiridina foi utilizado como catalisador na hidrogenação da NBR líquida carboxilada, similar comportamento foi observado quando acetona ou clorofórmio foram utilizados como solventes<sup>49</sup>.

Bhattacharjee e col<sup>57</sup>, em 1993, propuseram um mecanismo para hidrogenação do copolímero SIS. Nesta proposta, a espécie catalítica ativa reage com o hidrogênio para formar o complexo hidreto metálico, após sucessivas ou simultâneas coordenações das ligações C=C, forma-se o produto saturado.

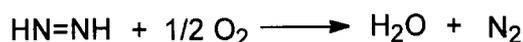
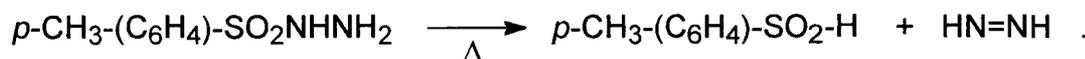
Estes autores<sup>58,59</sup> também realizaram a hidrogenação da borracha natural 50% epoxidada (EBN), com acetato de Pd à 60°C e 27 atm., obtendo 75% de redução das unidades olefínicas e a inalterabilidade da função epóxi. Neste trabalho foi observado que com o aumento do teor de epoxidação ocorre uma diminuição do grau de hidrogenação<sup>59</sup>. O mecanismo desta

reação seria semelhante ao que ocorre com o copolímero SIS, onde é levado em consideração a competição existente entre a ligação C=C e o átomo de oxigênio do epóxido na coordenação com o centro metálico.

A hidrogenação do grupo nitrila nas amostras de NBR não tem sido observada quando catalisadores homogêneos de Pd são utilizados<sup>49,51-53,60</sup>. A alteração de peso molecular também não tem sido observada<sup>49,53,57</sup>.

### 1.3 Hidrogenação com Diimida

A hidrogenação utilizando a diimida, [HN=NH], como agente redutor foi aplicada na redução das ligações olefínicas de compostos de baixo peso molecular pela primeira vez por Dewey e col<sup>61</sup>, em 1961. A técnica envolve a geração "in situ" da diimida, mais usualmente pelo aquecimento da *p*-toluenossulfonilhidrazina (*p*-TSH) em um solvente de alto ponto de ebulição, como o xileno, sob atmosfera inerte, a qual é requerida pois a diimida formada pode reagir com o oxigênio do ar formando H<sub>2</sub>O e N<sub>2</sub><sup>62</sup>.

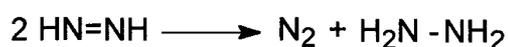


Outros precursores da diimida, como o antraceno-9,10-biimina e o azocarboxilato de potássio, utilizados com êxito na redução de olefinas de baixo peso molecular<sup>63,64</sup> foram testados em sistemas poliméricos, sendo

descartados por ineficiência ou por inconveniência, sem que os autores citassem os problemas encontrados<sup>67</sup>.

O primeiro trabalho que utiliza a diimida para hidrogenar polímeros foi publicado por Nakagawa e col.<sup>66</sup>, em 1968, para a redução das ligações duplas residuais do poli(cloreto de vinila) (PCV). Posterior a este trabalho, simultaneamente Harwood<sup>67</sup> e Mango<sup>65</sup>, em 1973, publicaram um estudo do uso da diimida na hidrogenação de vários polímeros do butadieno. O método tem se mostrado eficiente na hidrogenação de diversos polímeros, inclusive para aqueles onde o método catalítico falha, como ocorre na hidrogenação de copolímeros com metacrilatos e metil-metacrilatos, que é difícil e lenta pelo método catalítico, mas fornece bons resultados via diimida<sup>68-74</sup>.

Durante este processo de hidrogenação é observada uma reação concorrente, a desproporcionação do agente redutor, que consiste na autohidrogenação da diimida.



Esta reação paralela influi na estequiometria da reação, como pode ser observado na hidrogenação do *cis*-1,4-PB e *trans*-1,4-PB, onde foram necessários excessos de 5:1 e 6:1 da *p*-TSH em relação a ligação olefínica para a obtenção da completa redução das unidades insaturadas. Embora razões de 1,5 à 2:1 de *p*-TSH/C=C tenham sido as mais utilizadas, sucessivas reações são requeridas para a obtenção de amostras totalmente hidrogenadas sob esta condição<sup>65,68-71,73,75,76</sup>.

A hidrogenação completa da SBS, do copolímero randômico de estireno-butadieno (SBR) e do *cis*-PB, utilizando a razão 2:1 *p*-TSH/C=C, foi conseguida por Hahn<sup>74</sup> quando usou tri-*n*-propilamina na reação. O'gara<sup>76</sup> observou que polímeros de baixo peso molecular requereram um único tratamento com *p*-TSH, enquanto que para polímeros de mais alto peso molecular foi necessário repetir o tratamento mais uma ou duas vezes. A influência da concentração das ligações olefínicas, usualmente 2-3%, foi observada por Harwood<sup>67</sup>, que constatou uma eficiência de 40% na redução da ligação C=C quando esta concentração é alta, diminuindo bruscamente quando diminui a concentração, mostrando que uma melhor eficiência pode ser obtida se altas concentrações de polímero forem utilizadas<sup>65,67,77</sup>. Hahn<sup>62</sup> observou, entretanto, que para concentrações de polímero superiores a 2%, a eficiência na hidrogenação diminui, o que deve estar relacionado a um aumento da concentração de *p*-TSH no meio e conseqüente aumento na desproporcionação da diimida. Ainda, para concentrações de polímero superiores a 5%, espécies de alto peso molecular foram detectadas<sup>62</sup>.

À concentrações constantes de polímero, a velocidade de hidrogenação aumenta proporcionalmente com a concentração de *p*-TSH, até uma razão *p*-TSH/C=C igual a 3, alcançando graus de hidrogenação menores para razões de *p*-TSH superiores<sup>74,77</sup>. O aumento da concentração de *p*-TSH no meio resulta num aumento da concentração de diimida e a diminuição no grau de hidrogenação é atribuída a um favorecimento da reação de desproporcionação da diimida frente a reação de hidrogenação<sup>74</sup>, uma vez que a primeira é de 2ª ordem com relação a concentração da

diimida. Assim, melhor eficiência pode ser obtida se a *p*-TSH puder ser adicionada lentamente ao meio reacional<sup>67</sup>.

A reatividade para diferentes ligações olefínicas é variável, a semelhança do que ocorre no processo catalítico. Amostras de PB, SBS, SBR e *cis*-PI, com ligações olefínicas mono-, di- e trissubstituídas, apresentaram uma conversão superior a 90% quando a razão 2:1 de *p*-TSH/C=C foi usada, enquanto que para polímeros mais substituídos, como o poli-2,3-dimetil-butadieno e o poli-2,5-dimetil-2,4-hexadieno, os níveis de hidrogenação foram abaixo de 65%<sup>65</sup>. O decréscimo da reatividade é aparentemente causado por impedimento estérico, onde o volume em torno da ligação dupla dificulta a formação do estado de transição, resultando uma hidrogenação mais lenta<sup>65</sup>. Um outro efeito que pode interferir no desempenho da hidrogenação destes polímeros é a sua insolubilidade no xileno puro, requerendo uma mistura xileno/tetralina (35% em tetralina) para a formação de um sistema homogêneo. A mudança no solvente de reação pode acelerar a velocidade de desproporção da diimida, prejudicando a hidrogenação das ligações olefínicas<sup>65</sup>. Nakagawa e col<sup>66</sup> observaram que o uso de solventes polares, como hexametilfosfóricotriamida, acelera a decomposição da *p*-TSH, devido a uma maior polarização do estado de transição. Isto favorece um aumento rápido da concentração de diimida e consequentemente a desproporção desta mesma, sendo um efeito desvantajoso na reação de redução do polímero.

Hsieh e col<sup>73</sup>, utilizando uma razão 2:1 de *p*-TSH/C=C e 50°C, observaram a seguinte ordem de reatividade na hidrogenação dos polidienos: *cis*-PB > *cis*-PI >> *trans*-2,4-hexadieno > *cis*-2,3-dimetil-butadieno

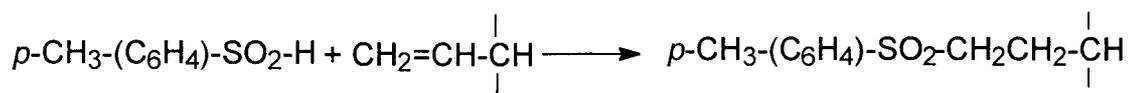
> *trans*-2,3-dimetil-butadieno, sendo que para os três últimos, além de longos tempos, sucessivas reações são necessárias para levar a altos níveis de saturação. Foi verificado que diferente composição da microestrutura no polímero também influencia na eficiência da hidrogenação. Assim, o copolímero SBS contendo 27% de unidades vinílicas forneceu conversão significativamente maior do que SBS com 44% de unidades vinílicas<sup>62</sup>.

A parcial seletividade para a ligação olefínica também foi observada por outros autores<sup>67,73,78-80</sup>. Parker<sup>81</sup> mostrou que as velocidades relativas de hidrogenação para ligações olefínicas mono-, di-, tri- e tetrassubstituídas são 2000:100:10:1, respectivamente. Em um estudo da velocidade de hidrogenação de unidades *cis-trans* e vinílicas, realizado por Mango<sup>65</sup>, usando tolueno como solvente, foi verificado que as ligações 1,2- hidrogenam mais rapidamente que as ligações *cis-* e *trans*-1,4, que apresentam velocidades de reação semelhantes. Resultados diferentes daqueles obtidos por Mango foram observados nas experiências realizadas por Sanui e col<sup>82</sup> que constataram que a hidrogenação na ligação *cis* ocorre mais rapidamente que a *trans*.

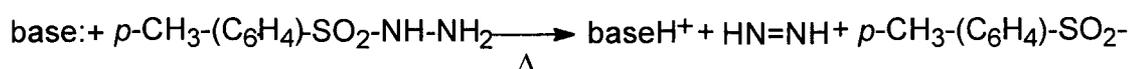
Segundo alguns autores o rápido desaparecimento da ligação 1,2- pode estar relacionado ainda à reação com fragmentos da decomposição da *p*-TSH<sup>65,80</sup>. A incorporação de espécies contendo enxofre é um inconveniente bastante grave encontrado na hidrogenação com a diimida e tem sido frequentemente observada<sup>65,67,77,82,83</sup>.

A natureza do contaminante incorporado ainda não está definida, mas é sugerido que ocorre a adição eletrofílica de ácido *p*-toluenossulfínico às ligações vinílicas ou que este ácido sofre várias reações de

desproporcionação fornecendo dissulfeto de *bis-p*-toluila e radicais tiofenila, que podem atacar a cadeia polimérica<sup>62,74,80</sup>.

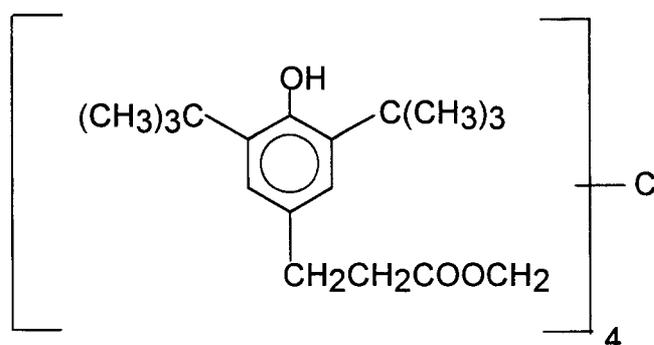


A incorporação é mais pronunciada quando menores razões de *p*-TSH/C=C são utilizadas<sup>65,74,79,80</sup>, onde a hidrogenação parcial é observada, havendo ligações duplas disponíveis para a adição eletrofílica do ácido *p*-toluenossulfínico. Neste caso, foi observado que, quanto maior o tempo de reação maior o grau de incorporação da impureza<sup>65,80,83</sup>. Para maiores concentrações de C=C e *p*-TSH, onde maiores níveis de hidrogenação são obtidos rapidamente e a adição do ácido *p*-toluenossulfínico é mais lenta que a reação de hidrogenação, as reações laterais são minimizadas<sup>62,83</sup>. Esta inconveniência também pode ser minimizada pela adição de aminas, antioxidantes ou pelo uso de solventes básicos<sup>62,65,67,73-75,77</sup>. Uma base no meio reacional atua como um aceptor do próton do ácido, evitando a protonação do sítio olefínico e subsequente ataque nucleofílico do ânion sulfinato<sup>62,74</sup>. A degradação térmica da *p*-TSH tem sido postulada ocorrer por um iniciador básico<sup>62</sup>.



Segundo Hahn<sup>62</sup>, além de evitar a protonação do sítio olefínico, a base adicionada ao meio pode aumentar a velocidade de reação pela assistência na desprotonação da *p*-TSH. Este pesquisador usou tri-*n*-propilamina na hidrogenação do *cis*-PB e do PI, obtendo produtos sem a incorporação de espécies com enxofre. Alteração para maiores pesos moleculares foram observadas com o PI<sup>62</sup>.

O uso de antioxidante supõe a formação de radicais de sulfeto de arila que reagem com a ligação dupla originando radicais de carbono. O antioxidante, usualmente utilizado nestas reações é o Irganox 1010, que é um fenol que atua como captador de radicais livres, estabilizando-os por ressonância<sup>73,75,84</sup>.



Hsieh<sup>73</sup> e Podesva<sup>75</sup>, ao contrário do citado por Hahn<sup>62</sup>, obtiveram na hidrogenação de polímeros do isopreno, realizada em semelhantes condições reacionais, produtos sem a incorporação de espécies contendo enxofre e sem alargamento da distribuição de peso molecular.

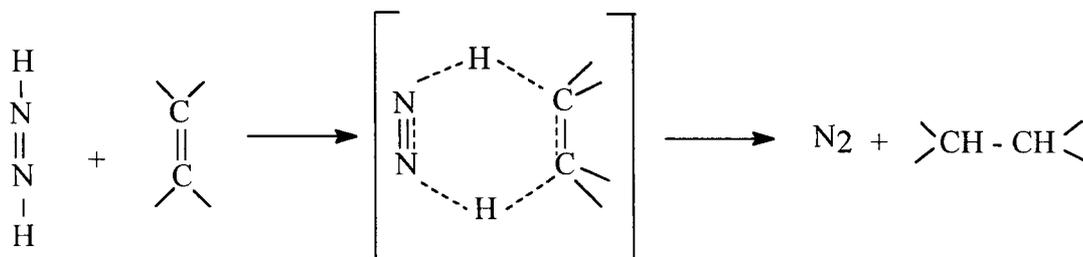
A aceleração da decomposição térmica e a ciclização do *cis*-1,4-PI foi observada quando xileno ou diclorobenzeno foram utilizados como

solventes<sup>77</sup>. Este comportamento foi explicado pela rápida produção da diimida no meio reacional, que gera simultaneamente ácido p-toluenossulfínico em alta concentração, favorecendo a reação de adição deste a ligação dupla, assim como outras reações laterais provocadas pela protonação da olefina. Estas reações são minimizadas pelo uso de piridina, um solvente básico, que possibilita obter um produto hidrogenado sem decomposição<sup>77</sup>. Estudos realizados sobre o efeito da concentração de piridina no grau de hidrogenação mostraram que o aumento da quantidade de piridina, na mistura solvente xileno/piridina, resulta em diminuição do nível de redução e na ciclização do PI, o que não acontece quando somente piridina é usada como solvente<sup>77</sup>. Além disto, o uso do solvente básico permite maiores tempos de reação, sem grandes alterações no peso molecular<sup>77</sup>.

A solubilização simultânea do polímero de partida e do produto de reação tem sido considerada ser um importante fator neste método de hidrogenação. Os resultados de um estudo sobre o efeito de solventes na redução do policicloexadieno mostraram que em tolueno e em tolueno/diglima uma conversão de 78 e 48% das ligações olefínicas, respectivamente, foi obtida. A ineficiência foi atribuída a dificuldade de solubilização do produto de reação nos solventes usados, sendo que a completa hidrogenação somente ocorreu em xileno ou em mesitileno, onde ambos polímeros, saturados e insaturados, são completamente solúveis<sup>67</sup>.

A isomerização da ligação C=C também tem sido sugerida ocorrer na hidrogenação com a diimida<sup>73,78,79</sup>. Um estudo realizado por Poshyachinda e col<sup>79</sup> mostra evidências da isomerização da ligação olefínica, pela presença

de ligações *trans* em amostras parcialmente hidrogenadas do *cis*-PB. Embora Chen<sup>78</sup> considere que não é claro se a isomerização faz parte ou não do mecanismo de hidrogenação, Poshyachinda e col<sup>79</sup> sugerem que o processo deve ocorrer através de uma espécie intermediária cuja ligação dupla se encontra enfraquecida, passível de sofrer isomerização<sup>79</sup>.



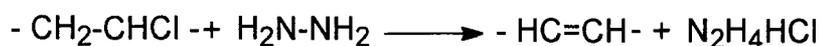
A isomerização tem lugar através da rotação da ligação enfraquecida e a espécie intermediária deve estar apta a reverter aos produtos de partida para que a configuração *trans*, favorecida termodinamicamente, seja encontrada, pois se a adição de hidrogênio ocorrer são obtidas espécies idênticas tanto na redução de ligações *cis* e como de *trans*.

A diimida na forma *cis* parece ser a efetiva espécie doadora e o mecanismo de reação envolve um estado de transição cíclico, onde ocorre a adição *sin* dos hidrogênios à olefina<sup>62-64,73,79</sup>.

A presença de grupos funcionais como ácidos carboxílicos, álcoois, aminas, amidas, anéis aromáticos e nitrilas, não influencia na eficiência da redução da ligação olefínica, nem a redução destas funções é observada com a diimida<sup>62,81</sup>.

Na hidrogenação de polímeros contendo cloro, foi observada<sup>66,67</sup> a deidrohalogenação, além de um baixo nível de redução, como no caso do

poli-2-clorobutadieno (cloropreno), onde 11% de hidrogenação foi obtido. Na presença de polímeros clorados a hidrazina, proveniente da desproporção da diimida, deidrohalogena o polímero fornecendo uma ligação dupla<sup>66</sup>.



Na hidrogenação de polímeros do PB e PI foi constatado apenas a alteração de peso molecular<sup>65,67,74,77</sup>, enquanto que na hidrogenação do 1,4-*cis*-PI foi observada a depolimerização e a ciclização<sup>77</sup>. A diminuição de peso molecular foi atribuída às condições reacionais utilizadas para a obtenção da diimida, uma vez que testes realizados com o *cis*-PB em xileno indicou degradação térmica<sup>67</sup>, embora, outros autores não tenham observado esta degradação sob semelhantes condições reacionais<sup>65,73,82,83</sup>. Para razões *p*-TSH/C=C menores que 1,5 foi observada a formação de um produto reticulado, o que pode estar relacionada a formação de ligações cruzadas por processo catiônico ou radicalar nas ligações C=C remanescentes<sup>62,65</sup>. A protonação do sítio olefínico resulta em uma variedade de reações iônicas que incluem a clivagem da cadeia, reações de acoplamento e ciclização, assim como a adição de ácido *p*-toluenossulfínico, relatada anteriormente<sup>62</sup>. A presença de componentes de alto peso molecular pode ainda estar relacionada com a quantidade de unidades 1,2- presentes na molécula, mais suscetíveis a iniciação térmica de radicais livres, gerando reações de

acoplamento<sup>62</sup>. Na hidrogenação da NBR, Yokota e col<sup>71</sup> obtiveram um produto insolúvel, com pequena fração solúvel.

A hidrogenação com diimida em ausência de solvente foi realizada com o *cis*-PI à 140°C. Embora grande quantidade de *p*-TSH tenha sido utilizada um produto com apenas 11,7% de redução foi obtido em 60min de reação<sup>77</sup>. Neste caso, também foi observada a ciclização do polímero.

Mais recentemente, Parker<sup>81,85-87</sup> patenteou uma variação do método da diimida, que utilizou na redução dos copolímeros SBR e NBR, ambos na forma de latex, onde as inconveniências da desproporcionamento da diimida são minimizadas. Neste método, a diimida, na forma *cis*, é gerada lentamente em fase aquosa, pela reação de hidrazina e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em presença de cobre e um surfactante aniônico que mantém o polímero num ambiente miscelar. A baixa concentração da diimida evita que a desproporcionamento ocorra.

#### **1.4 Hidrogenação Catalítica por Transferência de Compostos Hidroaromáticos**

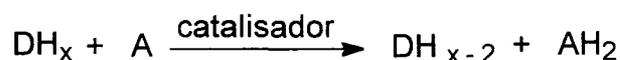
A hidrogenação catalítica por transferência (HCT) se inclui numa classe mais ampla de reações designadas pelo termo geral “reações de transferência de hidrogênios”, as quais são definidas como sendo processos onde hidrogênios ligados covalentemente mudam seu sítio de ligação inter- ou intramolecularmente. Estas reações foram introduzidas de forma sistemática na literatura por Braude e Linstead<sup>88</sup>, em 1954, que as classificou em três categorias:

- a) migração de hidrogênio: quando a transferência ocorre dentro de uma mesma molécula;
- b) desproporcionamento de hidrogênio: quando a transferência ocorre entre unidades moleculares - doador e aceptor - idênticas;
- c) hidrogenação por transferência: quando a transferência ocorre entre unidades moleculares - doador e aceptor - diferentes;

Cada uma destas reações de transferência pode ser realizada por meio térmico, catalítico, fotoquímico ou por processos biológicos<sup>88</sup>.

O método de HCT foi, posteriormente, objeto de revisões realizadas por Brieger<sup>89</sup>, Johnstone<sup>90</sup> e mais recentemente por Holleben<sup>91</sup>.

Como método, a HCT dispensa o uso de hidrogênio molecular e requer apenas agitação da molécula insaturada (aceptor), do catalisador e da molécula doadora, por exemplo um composto hidroaromático, que atua como fonte de hidrogênios, na presença ou não de um solvente, uma vez que, o doador de hidrogênios pode também ser o solvente da reação.



onde  $DH_x$  = molécula doadora de hidrogênios

$A$  = molécula aceptor de hidrogênios

$DH_{x-2}$  = molécula doadora oxidado

$AH_2$  = molécula aceptor reduzida

O uso deste método para a redução da ligação dupla C=C em polímeros foi publicada, em 1994, por Holleben e col<sup>92</sup> mostrando a redução

seletiva de 70% das unidades olefinicas da borracha SBR em 2,5 horas de ebulição, utilizando limoneno como doador de hidrogênios e Pd/C 10% como catalisador, sob vigorosa agitação. Nestas mesmas condições reacionais estes pesquisadores<sup>93</sup> obtiveram 65% de redução do PBLH, em 2,5 horas, melhorando os resultados obtidos anteriormente por Agnelli<sup>94</sup>, que obteve 50% de hidrogenação somente após 50 horas de reação. Analisando ambas as condições reacionais pode-se creditar à agitação vigorosa da reação e a manutenção da temperatura de ebulição da mistura reacional os diferentes resultados obtidos.

Informações sobre o mecanismo de transferência de hidrogênios via catálise heterogênea para a hidrogenação de olefinas de baixo peso molecular, obtidos por Brieger<sup>89</sup>, mostraram que não ocorre uma conjunção simultânea entre doador, acceptor e catalisador e, sobre a estereoquímica desta reação, resultados recentemente obtidos por Holleben, mostraram que a HCT apresenta idêntico comportamento da hidrogenação clássica, sugerindo a presença da espécie hidreto de paládio, formado pela transferência de hidrogênio do doador para o paládio, que irá doar o hidrogênio para a ligação olefinica, também adsorvida na superfície do catalisador, gerando uma espécie semi-hidrogenada que, recebendo hidrogênio de outro PdH, formará o produto saturado<sup>95</sup>.

## 1.5 Objetivos desta Dissertação

Conforme pôde ser constatado nas publicações sobre a hidrogenação catalítica heterogênea com hidrogênio molecular esta, embora apresente a vantagem na facilidade da separação do catalisador, requer altas temperaturas e pressões para a obtenção de altos níveis de hidrogenação à velocidades razoáveis, além de necessitar o uso de equipamentos especiais para gases. A hidrogenação catalítica homogênea, com a qual é possível obter altos teores de hidrogenação à mais baixas temperaturas e pressões de hidrogênio, requer o manuseio e síntese elaboradas de catalisadores, que pode vir a encarecer o processo; apresenta dificuldade na separação do catalisador, além do uso de equipamentos especiais para gases. Por outro lado, o método que utiliza a diimida como agente redutor, embora permita trabalhar a pressões atmosféricas em aparelhagem simples, utiliza meio ácido ou básico para realizar a hidrogenação, o qual poderá desencadear reações como a adição de ácido *p*-toluenossulfônico e aumento de peso molecular.

A redução catalítica heterogênea por transferência de hidrogênio de moléculas doadoras, que já foi utilizada por este grupo para a redução da SBR e do PBLH, ocorre em meio neutro, dispensa o uso de reagentes caros e sofisticados e equipamentos especiais para gases e altas pressões, pois a reação acontece a pressão atmosférica e na temperatura de ebulição do solvente, o que permite que a mesma seja selecionada pela escolha do doador de hidrogênio, se este for o solvente de reação ou, de um solvente adequado. Além destas vantagens, não utiliza o hidrogênio molecular, um

combustível, que por ser de baixo peso molecular e alta difusibilidade, entra facilmente em ignição e apresenta riscos de explosão.

Estas vantagens tornam este método uma interessante alternativa para a hidrogenação de polímeros, que pela ausência de trabalhos sobre a sua utilização nesta classe de moléculas, mostra a necessidade de um estudo sistemático sobre o assunto.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1 Reagentes e Solventes

Os solventes e reagentes utilizados neste trabalho estão apresentados na tabela abaixo.

**TABELA I:** Reagentes e solventes utilizados neste trabalho

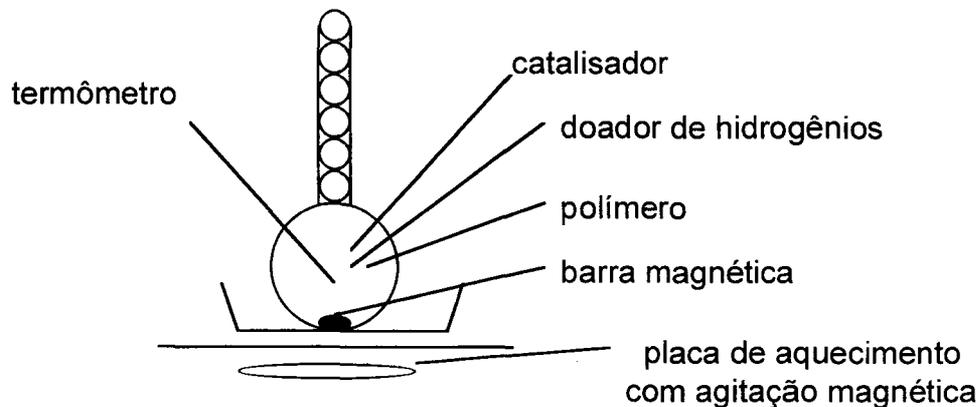
reagente / solvente	procedência	pureza
R-(+)-limoneno	Dierberger	97%
cicloexeno	Merck	99%
tolueno	Merck	p.a.
etanol	comercial	-
tetracloroeto de carbono	Merck	p.a.
xileno	Grupo Química	p.a.
benzeno	Nuclear	p.a.
decalina	Riedel- de Haën	99%
clorofórmio deuterado	Aldrich	99%
Pd/C	Merck	-
Pd/BaSO <sub>4</sub>	Aldrich	-
Pd/CaCO <sub>3</sub> 5%	Aldrich	-
Pd/alumina 5%	Aldrich	-
SBR 1502	Petroflex	-
SBS 2040	Coperbo	-
PBLH (liquiflex H)	Petroflex	-
PB	Coperbo	-
NBR 936	Nitriflex	-
1-octadecanol	Aldrich	95%

## 2.2 Teste catalítico

Em balão bitubulado, munido de termômetro e condensador de refluxo, uma mistura do PBLH e *p*-cimeno é mantida a ebulição, sob forte agitação magnética, por 2,5 horas (contado a partir do início da ebulição). Após este tempo o polímero precipitado é seco sob vácuo, e analisado por RMN de  $^1\text{H}$  para verificar o grau de redução. O esquema da aparelhagem utilizada está representado na Figura 1.

## 2.3 Técnica padrão:

Em balão bitubulado, munido de termômetro e condensador de refluxo, uma mistura do polímero, previamente purificado<sup>96</sup>, com o catalisador e o doador de hidrogênios é mantida a ebulição, sob forte agitação magnética, por um tempo determinado (contado a partir do início da ebulição). Nestas reações o doador de hidrogênio é o solvente de reação, exceto quando citado. Após este tempo, o catalisador é removido por filtração e o polímero é precipitado pela adição deste filtrado sobre etanol. O polímero precipitado é seco sob vácuo, e analisado por RMN de  $^1\text{H}$  para verificar o grau de redução. O filtrado é analisado por Cromatografia em Fase Gasosa (CFG) para verificar os produtos de desproporcionamento do doador utilizado. Para cada experiência foram realizados no mínimo 3 ensaios. O esquema da aparelhagem utilizada é mostrado na Figura 1.



**FIGURA 1:** Esquema de aparelhagem utilizada na Hidrogenação Catalítica por Transferência

### 2.3.1 Agitação mecânica

O ensaio foi realizado com o PBLH conforme a técnica padrão substituindo a agitação magnética por agitação mecânica. O agitador mecânico foi introduzido no meio através do condensador de refluxo.

### 2.3.2 Atmosfera inerte

Em balão tritubulado, munido de termômetro e condensador de refluxo, uma mistura do PBLH, com Pd/C 10% (0,48 mol % Pd/C=C) e o limoneno (2:1) é mantida a ebulição, sob forte agitação magnética por 2,5 horas (contado a partir do início da ebulição). No sistema faz-se borbulhar N<sub>2</sub> gasoso, com uma vazão de 80 bolhas por minuto, introduzido por uma agulha inserida no septo de borracha na boca lateral. Antes do aquecimento passou-se N<sub>2</sub> pela mistura reacional por 30 min. Após este tempo, o catalisador é removido por filtração e o polímero é precipitado pela adição

deste filtrado sobre etanol. O polímero precipitado é seco sob vácuo e é analisado por RMN de  $^1\text{H}$  para verificar o grau de redução. O filtrado é analisado por CFG para verificar os produtos de desproporção do doador utilizado.

## **2.4 Caracterização das amostras**

Os doadores de hidrogênios e seus desproporcionados foram analisados por cromatografia em fase gasosa (CFG). As amostras poliméricas foram caracterizadas por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton (RMN de  $^1\text{H}$ ), espectroscopia no infravermelho (IV) e cromatografia de permeação de gel (GPC).

### **2.4.1 Equipamentos e condições de análise**

#### **2.4.1.1 Cromatografia em Fase Gasosa**

Os cromatogramas foram obtidos em Cromatógrafo Hewlett Packard, Modelo HP5890 Series II, com integrador HP3392A. Detector de Ionização de Chama (FID), operando à temperatura de  $250^\circ\text{C}$ , com vazão de  $\text{H}_2$  puro de 30 mL/min, vazão de ar comprimido de 300 mL/min e vazão de  $\text{N}_2$  (gás auxiliar) de 35 mL/min. Injetor operando à temperatura de  $250^\circ\text{C}$ , sob pressão de 21 psi. Coluna capilar HP-1 (50m x 0,2 mm x 0,11  $\mu\text{m}$ ), usando como gás de arraste  $\text{H}_2$  ultra-puro, com 2 diferentes programações de

temperatura: A, para reações utilizando limoneno e B, para reações com cicloexeno.

Programação de temperatura A:

temperatura inicial: 80°C

tempo isotérmico inicial: 8 min

velocidade de aquecimento: 10°C/min

temperatura final: 130°C

Programação de temperatura B:

temperatura inicial: 45°C

tempo isotérmico inicial: 7 min

velocidade de aquecimento: 10°C/min

temperatura final: 100°C

Foram analisadas as frações etanólicas contendo os produtos de desproporção do doador, obtidas da precipitação do polímero, os quais foram identificados pelo uso de padrões.

Os produtos de desproporção para cada doador utilizado estão apresentados nas Figuras 2 e 4.

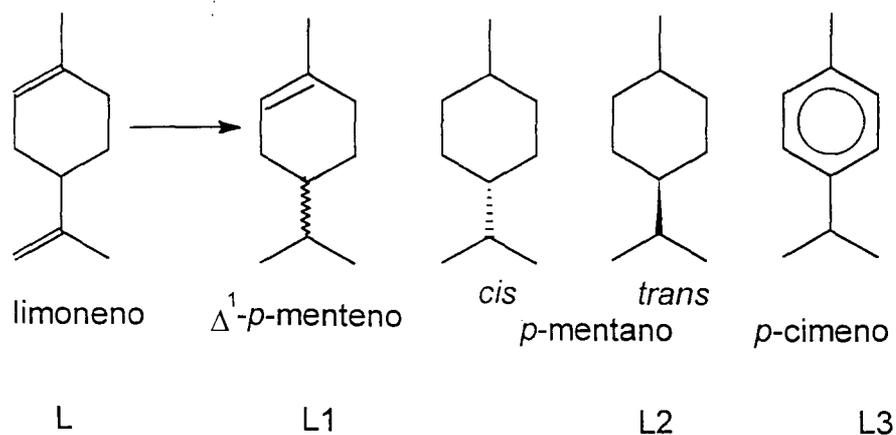


FIGURA 2: Desproporção parcial do limoneno

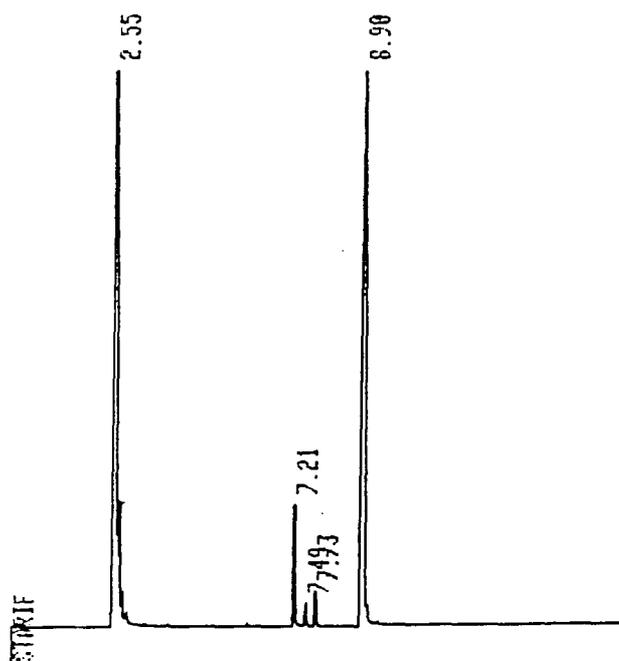


FIGURA 3: Cromatograma da mistura contendo os compostos desproporcionados do limoneno. Os tempos de retenção (em minutos) dos compostos desproporcionados do limoneno são:  $\Delta^1$ -p-menteno - 7,49; p-mentanos - 7,21 e 7,73; p-cimeno - 8,90.

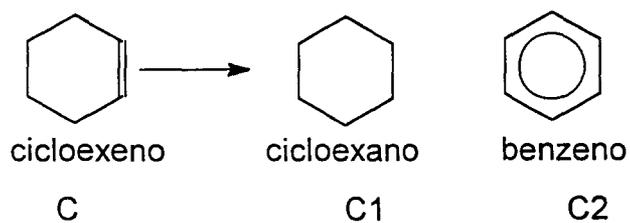
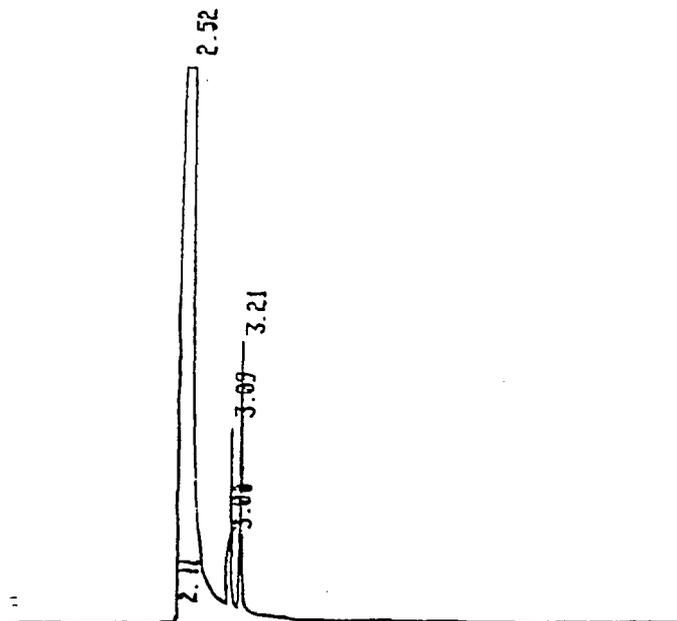


FIGURA 4: Desproporção do cicloexeno

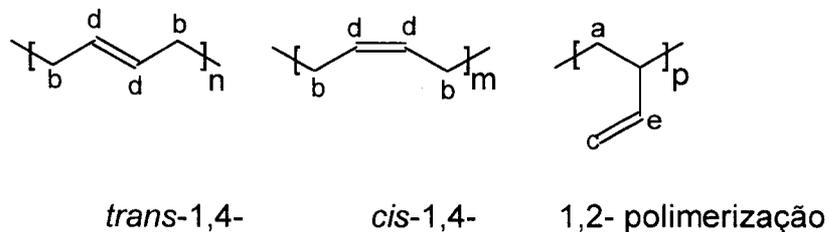


**FIGURA 5:** Cromatograma da mistura contendo os compostos desproporcionados do cicloexeno. Os tempos de retenção (em minutos) dos compostos desproporcionados do cicloexeno são: cicloexeno - 3,21; cicloexano - 3,09; benzeno - 3,00.

#### 2.4.1.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente, na região de 0-10 ppm em Espectrômetro Varian VXR-200, usando a sequência de pulsos padrão do aparelho. A amostra do polímero (25-50 mg) foi dissolvida em  $\text{CCl}_4$  (0,5 mL), usando como referência um capilar com água deuterada. As amostras de NBR foram preparadas por dissolução do polímero em clorofórmio deuterado.

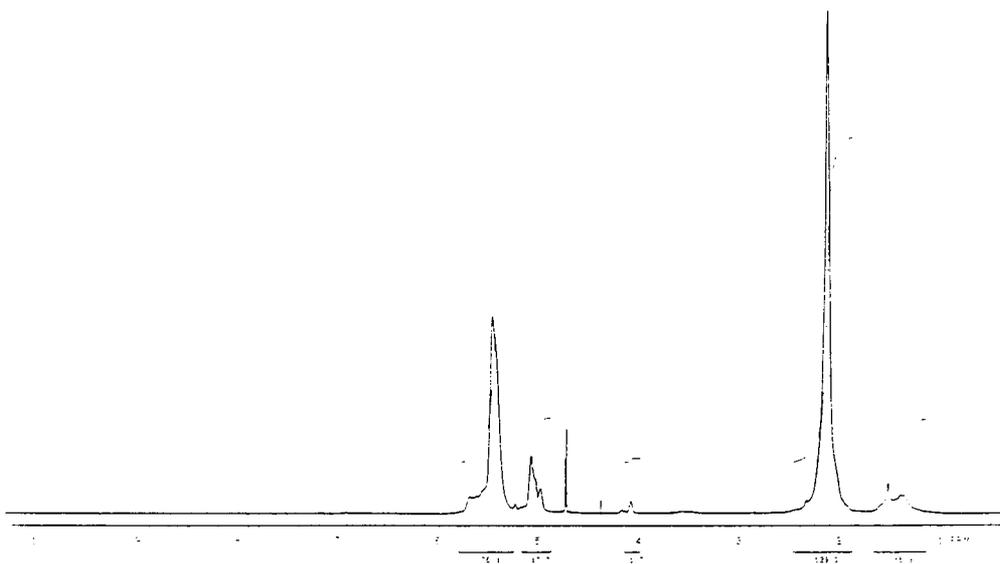
Os polímeros utilizados são homopolímeros do butadieno ou copolímeros deste. A unidade do butadieno apresenta 3 tipos possíveis de microestruturas: *cis*-1,4-, *trans*-1,4- e 1,2-, como pode ser observado na Figura 6.



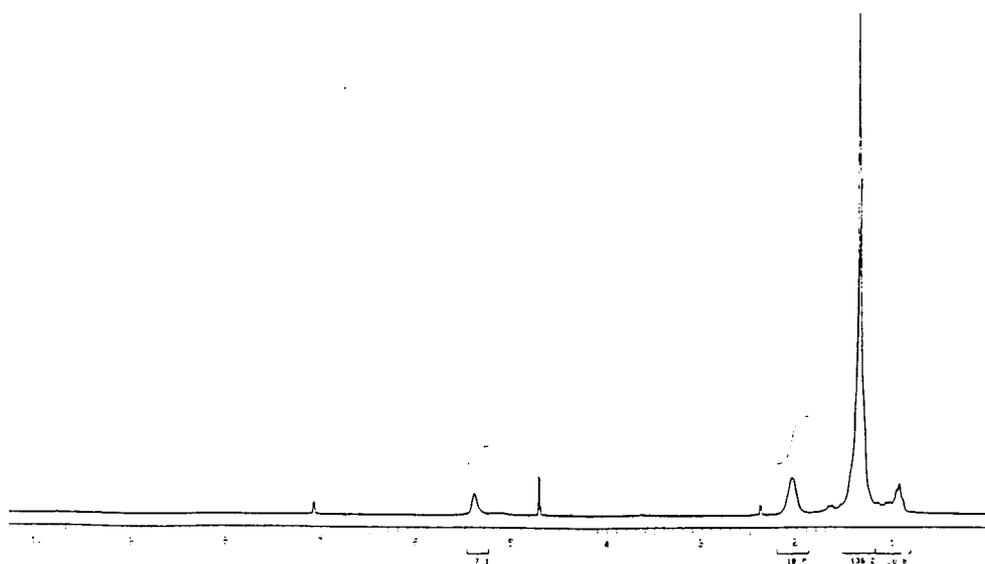
**FIGURA 6:** Microestruturas da unidade butadieno

Os seguintes deslocamentos de prótons são assinalados<sup>97</sup>:  $\delta$  1,3 ppm - 2H metilênicos (a);  $\delta$  2,05 ppm - 2H alílicos (b);  $\delta$  4,95 ppm - 2H olefínico terminal (c);  $\delta$  5,4 ppm - 2H olefínico interno (d) e 1H olefínico terminal (e);

Abaixo, estão apresentados os espectros de RMN<sup>1</sup>H do PBLH, do PB, da SBR e da SBS antes e após a hidrogenação. A diminuição de área dos prótons olefínicos e alílicos e o aumento de área de prótons metilênicos indicam a hidrogenação ocorrida quando a relação das áreas é comparada com a que ocorre no polímero original.



**FIGURA 7:** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do PBLH



**FIGURA 8:** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do PBLH 85% hidrogenado

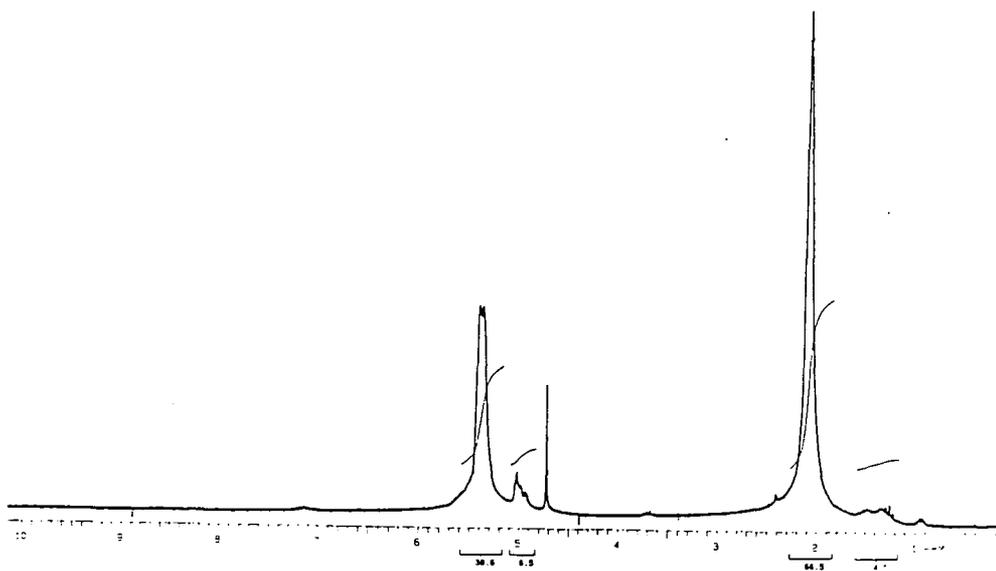


FIGURA 9: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do PB

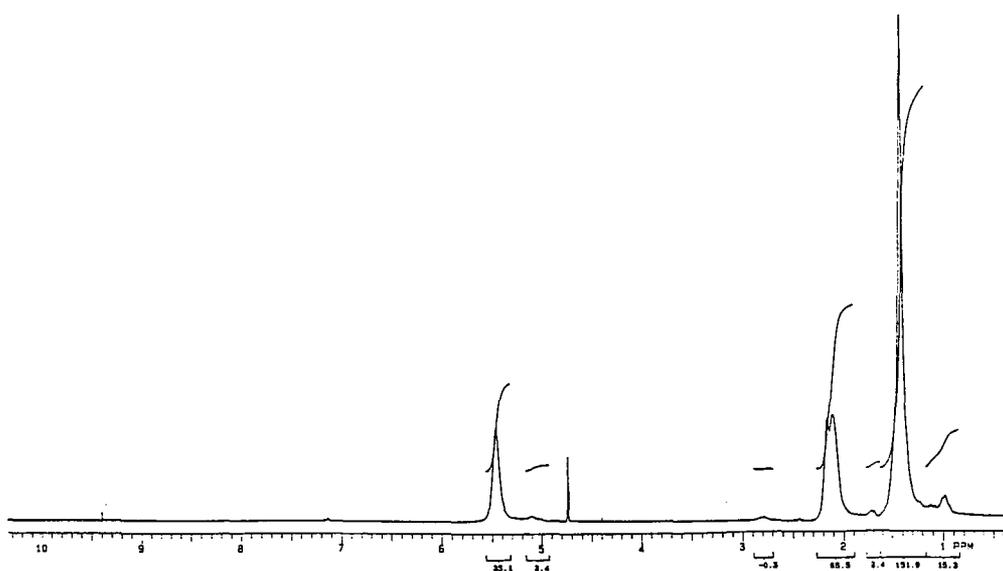
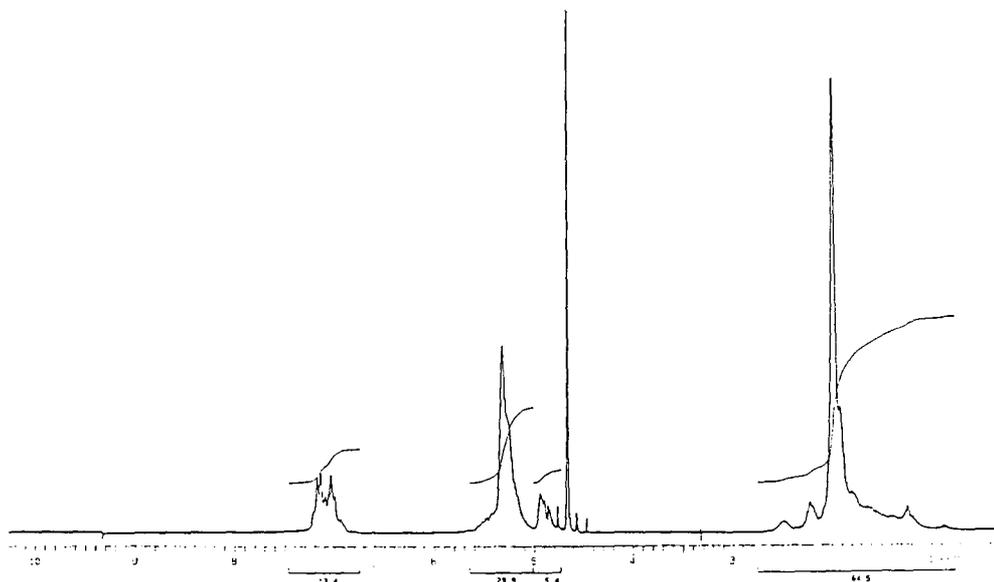
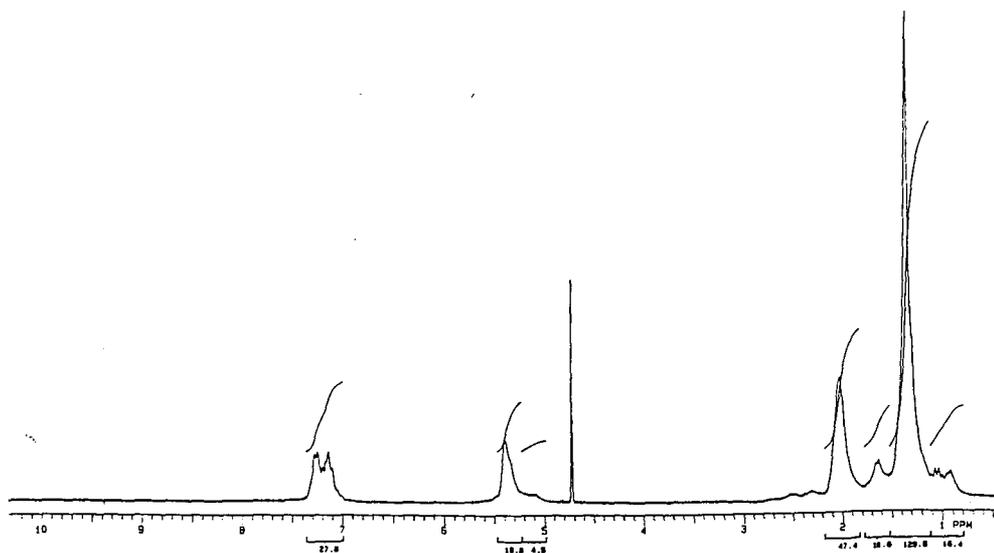


FIGURA 10: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do PB 50% hidrogenado

Para os copolímeros do butadieno e estireno é observado ainda a presença de prótons aromáticos com sinal centrado em  $\delta$  7,25 ppm para a SBR e dois sinais, em  $\delta$  7,10 ppm e  $\delta$  6,60 ppm para a SBS, que podem ser utilizados como referência interna na determinação do grau de hidrogenação, pois o anel benzênico não é hidrogenado no método de HCT<sup>98</sup>.



**FIGURA 11:** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H da SBR



**FIGURA 12:** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H da SBR 62% hidrogenada

A relação entre estireno e butadieno para a SBR 1502 e a SBS 2040, calculada pelos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  é, respectivamente, 13% e 28% molar.

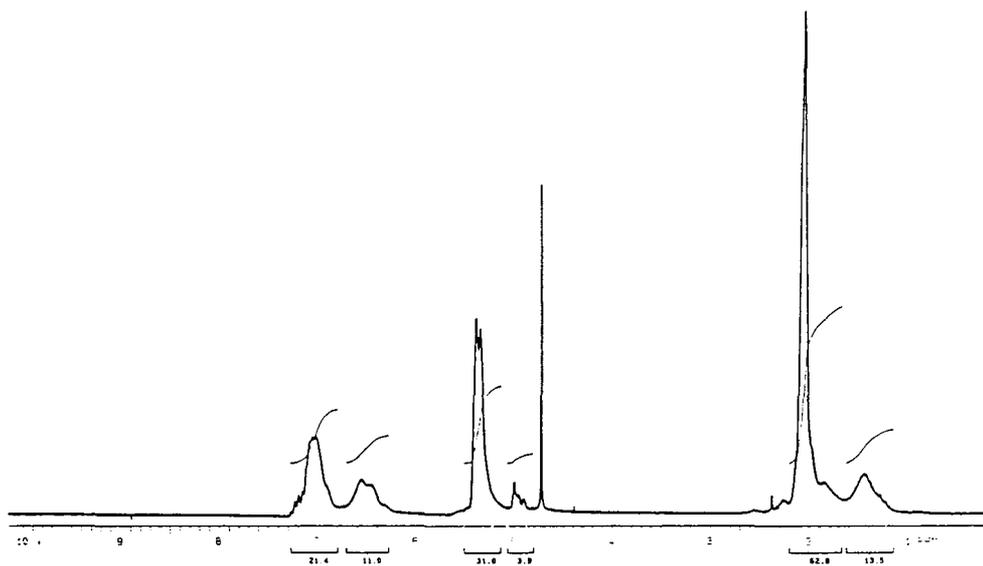


FIGURA 13: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da SBS

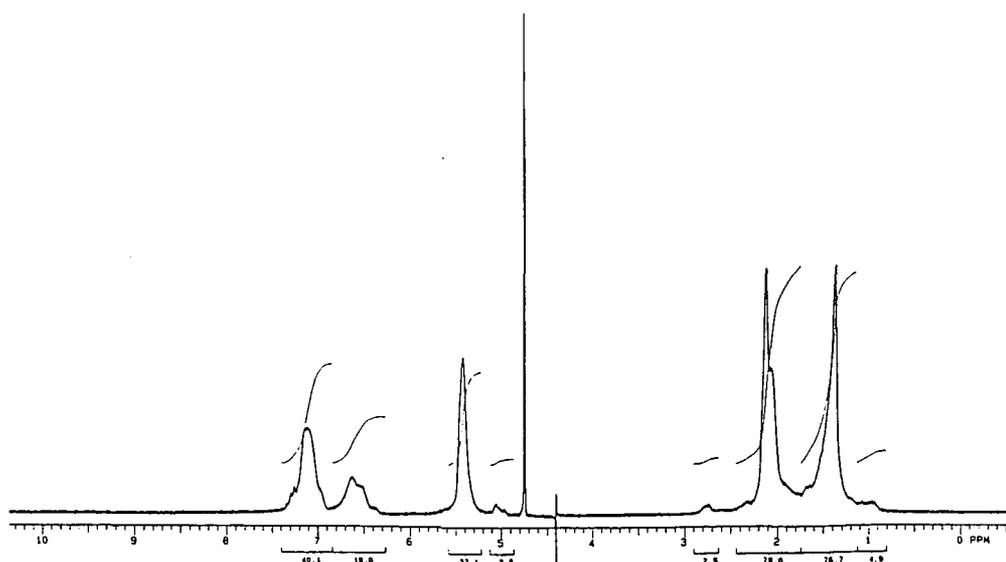


FIGURA 14: Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da SBS 30% hidrogenada

### 2.4.1.3 Cálculo do percentual de redução

O percentual de hidrogenação para a SBR e SBS foi avaliado de acordo com a equação abaixo<sup>92</sup>.

$$\% \text{ hidrogenação} = 100 - 100 \times Q/Q'$$

onde Q é a razão entre o número de prótons vinílicos e aromáticos obtida do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do polímero hidrogenado e Q' é a razão destes prótons obtida do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do polímero de partida.

Os polímeros PBLH e PB não apresentam prótons que possam ser utilizados como referência interna. Assim, o percentual de hidrogenação para estes polímeros foi calculado pela equação abaixo, a partir do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do polímero hidrogenado, relacionando a integração dos prótons olefínicos, metilênicos e metilas, onde os prótons olefínicos informam a quantidade de ligações duplas remanescentes (X), os prótons de metilenas, a quantidade de ligações duplas 1,4- hidrogenadas (Y) e os prótons de metilas, a quantidade de ligações duplas vinílicas hidrogenadas (Z).

$$\% \text{ hidrogenação} = 100 \times (Y + Z)/(X + Y + Z)$$

O mesmo tratamento matemático foi realizado para os polímeros SBR e SBS verificando a confiabilidade dos percentuais obtidos.

#### 2.4.1.4 Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros foram obtidos em transmitância, na faixa de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ , em Espectrômetro FT-IR Mattson 3020. As amostras foram analisadas na forma de filme, obtido pelo espalhamento do polímero sobre a célula de NaCl (para amostras pastosas) ou por evaporação de solução contendo o polímero.

As seguintes bandas são assinaladas nos espectros de IV, referentes as ligações olefínicas<sup>97,99</sup>: 1639  $\text{cm}^{-1}$  - deformação axial da ligação C=C; 967  $\text{cm}^{-1}$  - deformação angular fora do plano de C-H de ligação olefínica trans; 911  $\text{cm}^{-1}$  - deformação angular fora do plano de C-H de ligação vinílica; 684  $\text{cm}^{-1}$  - deformação angular fora do plano de ligação olefínica cis.

Abaixo, estão apresentados os espectros de IV do PBLH, do PB, da SBR e da SBS antes e após a hidrogenação.

No espectro de IV do PBLH é observada a banda em 3349  $\text{cm}^{-1}$  referente a deformação axial da ligação O-H, referente ao grupo funcional hidroxila do polibutadieno funcionalizado.

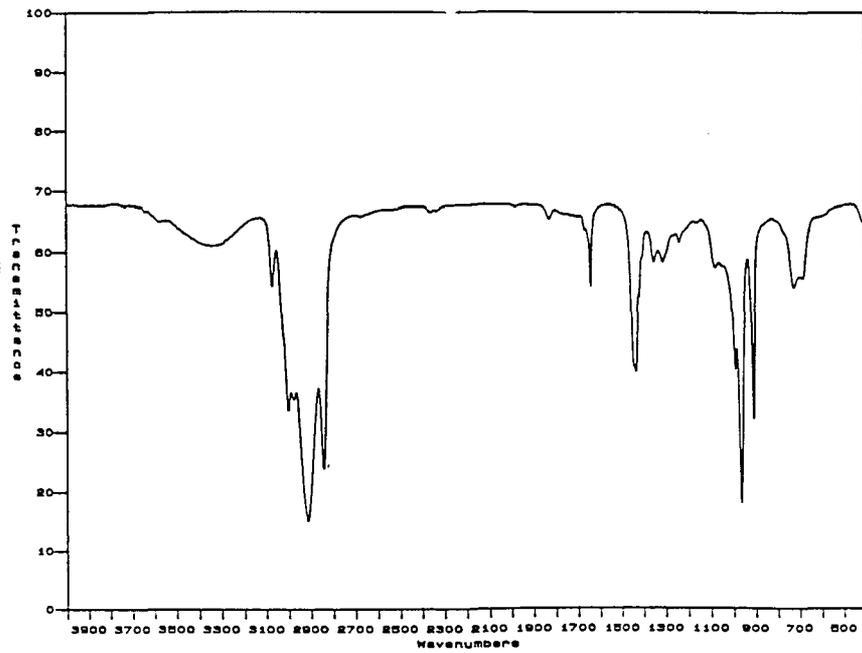


FIGURA 15: Espectro de IV do PBLH

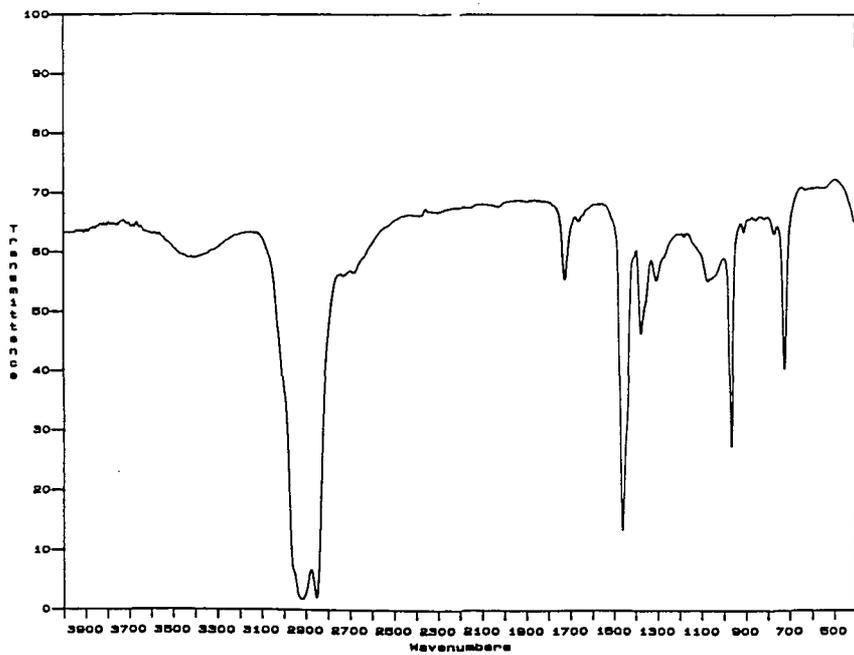


FIGURA 16: Espectro de IV do PBLH 85% hidrogenado

No espectro de IV do PBLH hidrogenado é observada a presença de uma banda em  $1727\text{ cm}^{-1}$  que pode ser atribuída a presença da função carbonila.

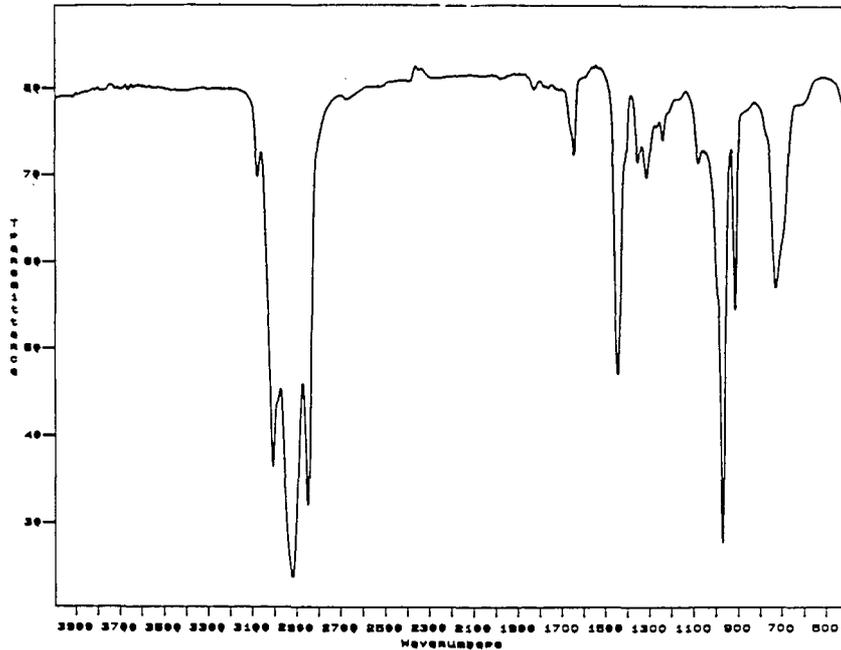


FIGURA 17: Espectro de IV do PB

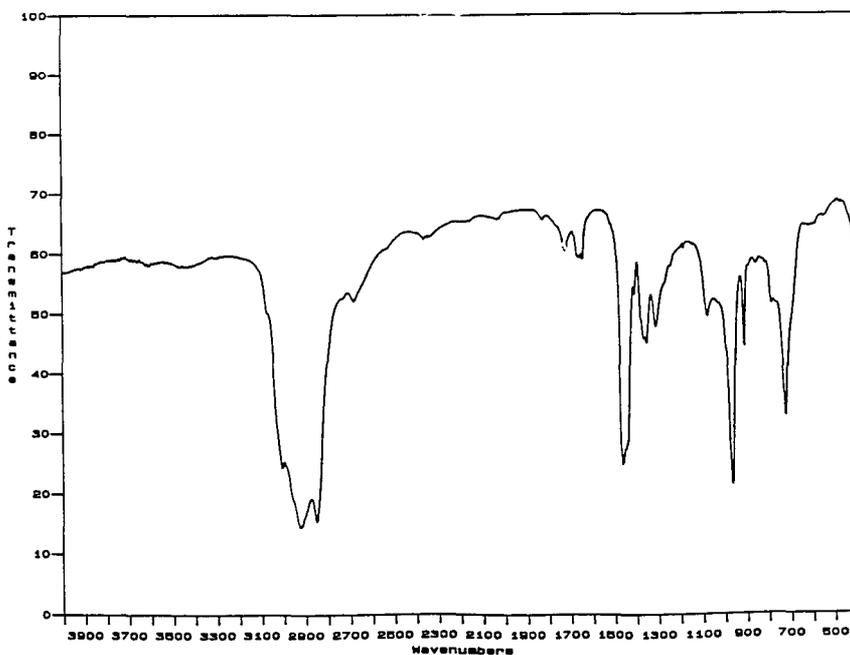


FIGURA 18: Espectro de IV do PB 50% hidrogenado

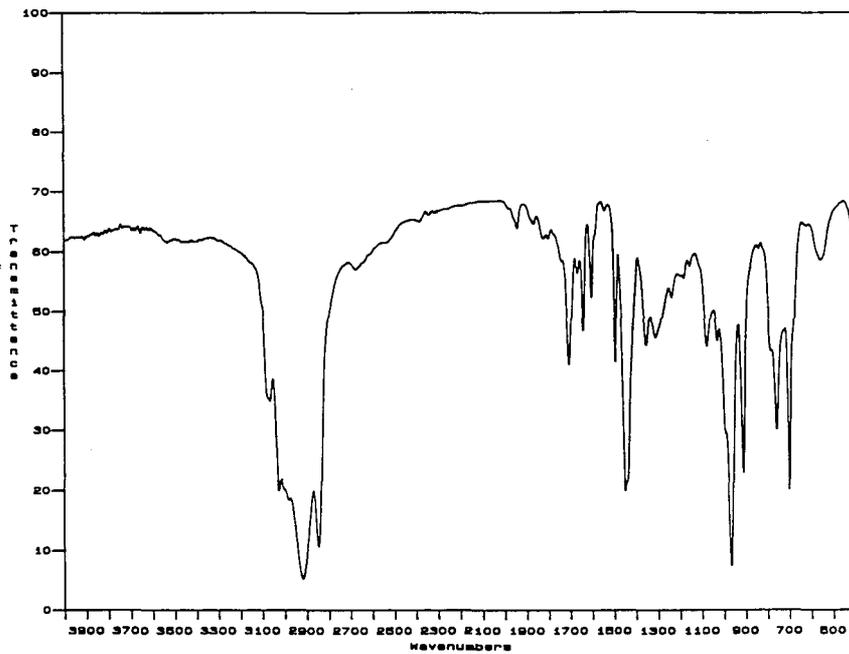


FIGURA 19: Espectro de IV da SBR

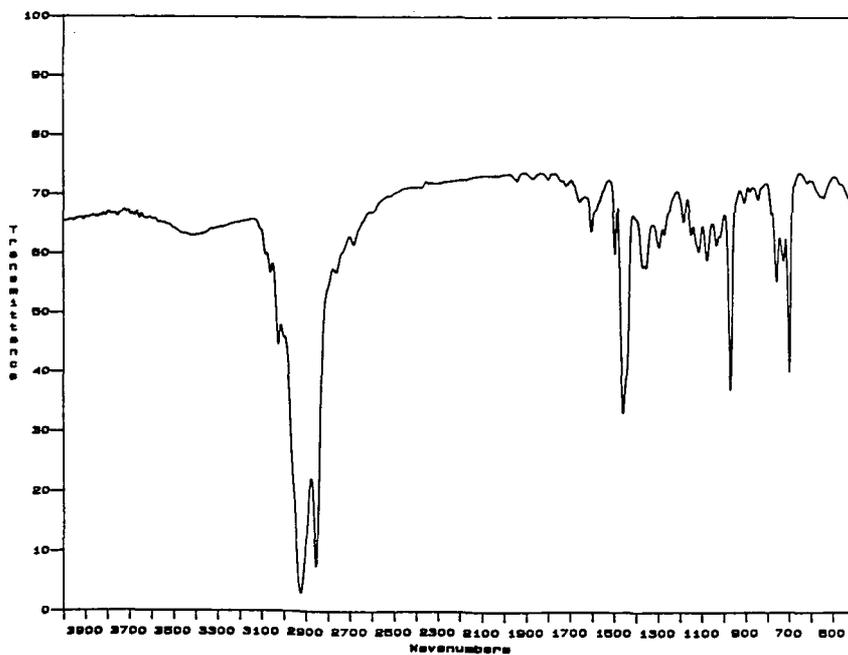


FIGURA 20: Espectro de IV da SBR 62% hidrogenada

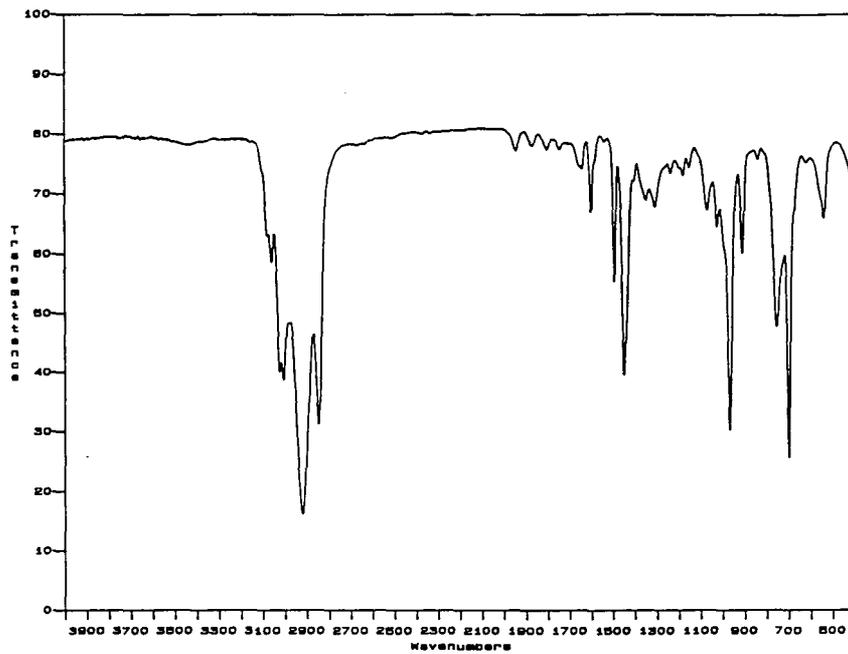


FIGURA 21: Espectro de IV da SBS

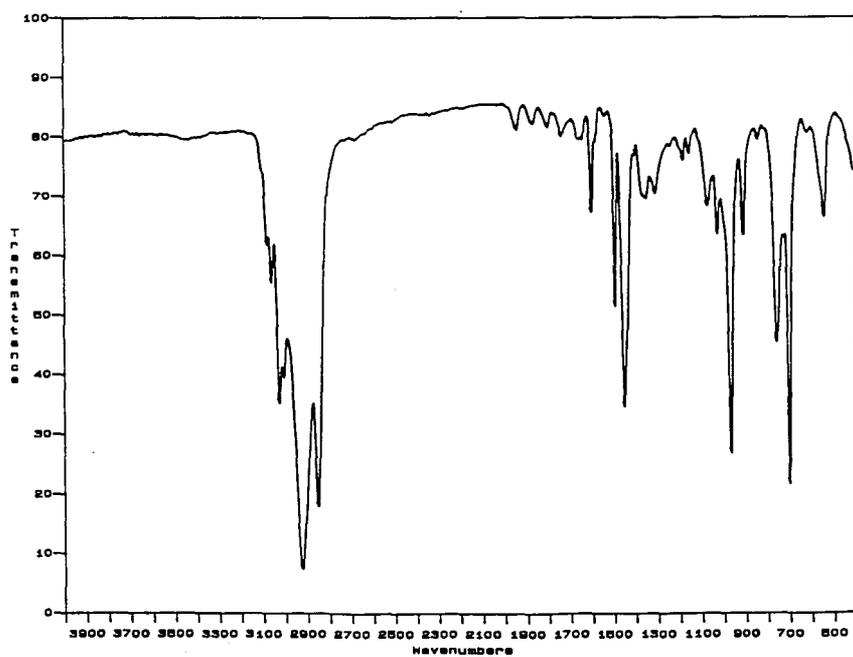


FIGURA 22: Espectro de IV da SBS 30% hidrogenada

#### **2.4.1.5 Cromatografia de Permeação de Gel**

Os cromatogramas foram obtidos em Cromatógrafo de Permeação de Gel (GPC), modelo CG-480 C, com colunas Waters Millipore de Ultra-Styrigel com porosidade de  $10^5$ ,  $10^4$ ,  $10^3$  e  $500 \text{ \AA}$ , à  $30^\circ\text{C}$ , equipado com detector de índice de refração CG-410, à  $25^\circ\text{C}$ . O solvente utilizado foi tetraidrofurano e a curva de calibração foi obtida com padrões de poliestireno monodispersos.

### 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foram estudados a influência do tempo de reação, tipo e quantidade de doador, temperatura reacional, quantidade do catalisador e suporte catalítico na hidrogenação catalítica por transferência de hidrogênio (HCT) do polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH), do polibutadieno (PB), dos copolímeros de estireno-butadieno randômico (SBR) e em bloco (SBS) e do copolímero de acrilonitrila-butadieno (NBR), utilizando limoneno e cicloexeno como doadores de hidrogênio e Pd como catalisador em vários suportes heterogêneos. Estes polímeros foram escolhidos porque suas estruturas permitem avaliar a influência de características do acceptor como peso molecular, presença de grupos funcionais e distribuição das unidades monoméricas nos copolímeros.

#### 3.1 Teste catalítico

Catalisadores de paládio suportados são preparados, normalmente, pela impregnação do carregador com ácido cloropaládico ou cloreto de paládio, seguido da redução do metal, a qual pode ser executada por diferentes caminhos, entre eles a hidrogenação do cloreto de paládio em soluções neutras, básicas ou ácidas<sup>100</sup>. Para verificar a presença de hidrogênio na superfície do catalisador, remanescente desta hidrogenação, foi realizada uma experiência (item 2.2), no qual o *p*-cimeno foi utilizado como solvente de reação em substituição ao doador de hidrogênio, limoneno. O uso deste solvente, que é o produto de oxidação do limoneno gerado

durante a reação de HCT, permite a realização do experimento em iguais condições reacionais usadas na técnica padrão, na ausência do doador de hidrogênios. A análise de RMN de  $^1\text{H}$  do produto isolado no final da reação mostrou que não ocorreu a hidrogenação das ligações olefinicas do PBLH, indicando que na superfície do paládio não há hidrogênios adsorvidos em quantidades suficientes para hidrogenar as ligações duplas.

### **3.2 Agitação magnética X agitação mecânica**

Para receber os hidrogênios do doador, a molécula de polímero deve estar adsorvida na superfície catalítica<sup>98</sup> e é muito importante que, após o processo de hidrogenação, a molécula reduzida desadsorva deixando o sítio catalítico livre para adsorver outras ligações e continuar o processo de redução. A energia necessária para a desadsorção é fornecida principalmente pelo calor e pela agitação, que deve ser vigorosa, usualmente obtida por agitação magnética e pela ebulição da mistura reacional. Como tem sido considerado que a agitação mecânica pode ser mais intensa que a agitação magnética foram realizadas experiências de HCT utilizando como modelo o PBLH e um sistema com um agitador mecânico (item 2.3.1). Neste caso foi verificado um decréscimo no grau de hidrogenação (78%) em relação àquele obtido quando foi usada agitação magnética (85%).

**TABELA II:** HCT do PBLH utilizando usando limoneno como doador de hidrogênios (2:1 doador/C=C), 0,48 mol % Pd/C=C em 2,5 horas de reação.

Agitação	% redução	produtos de desproporcionamento <sup>a,b</sup>	
		L2	L3
magnética	85	0,08	1
mecânica	78	0,09	1

a. proporcionalidade de área; b. Não foram detectados limoneno e  $\Delta^1$ -p- menteno.

Como nas hidrogenações por transferência de hidrogênio ocorrem duas reações simultâneas, a de hidrogenação do polímero e a de desproporcionamento do doador de hidrogênios e, como o acesso do polímero e do doador ao sítio catalítico pode ser diferente, a adsorção preferencial de um deles direciona o curso da reação<sup>101</sup>. Assim, por exemplo, a preferencial adsorção do doador de hidrogênios em detrimento da adsorção do polímero (acceptor), favorece a reação de desproporcionamento, enquanto que a preferencial adsorção do polímero pode retardar ou impedir que o doador transfira seus hidrogênios para o sítio catalítico, resultando em pequeno ou nenhum grau de redução do polímero. Portanto para uma maior eficiência na redução é requerido um balanço entre adsorções e desorções das espécies doadora e acceptora. A diminuição do grau de hidrogenação observada na HCT, quando foi usada a agitação mecânica, pode ser explicada através do mecanismo proposto por Holleben e col.<sup>95</sup> para a HCT. A eficiência do processo depende das energias de adsorção e desadsorção, respectivamente, do doador e do acceptor<sup>95,101</sup>. Na redução do PBLH, hidrogênios do limoneno são transferidos para o paládio, formando a espécie hidreto de paládio (HPd), que transfere o hidrogênio para a ligação

C=C do polímero. A permanência do polímero sobre o catalisador é diminuída pela agitação mecânica, devido a maior energia por ela fornecida, não dando tempo suficiente para este receber o hidrogênio do HPd.

### 3.3 Condição Padrão

Inicialmente foi testada a reação de HCT na redução das unidades olefínicas do PBLH de  $M_w = 9\ 000$ , do PB de  $M_w = 280\ 000$ , da SBS de  $M_w = 90\ 000$  e da NBR de  $M_w = 359\ 000$ . As reações foram realizadas nas condições reacionais utilizadas por Holleben e col<sup>92</sup> para a hidrogenação da SBR ( $M_w = 288\ 000$ ), que foram 10:1 molar limoneno/C=C, 0,48 mol % de Pd/C (Pd/C=C) em 2,5 horas de reação e que foram tomadas como padrão para este trabalho. Nesta hidrogenação além de obter bom nível de hidrogenação não houve constatação de alteração do peso molecular. A Tabela III apresenta os valores de redução obtidos para cada polímero testado, assim como o perfil dos produtos desproporcionados do limoneno ao final da reação.

Como pode ser observado nesta tabela, a aplicação da HCT utilizando limoneno como doador de hidrogênios teve sucesso na redução dos polímeros PBLH, PB e SBR. O resultado obtido para o PBLH em 2,5 horas foi superior àquele obtido por Agnelli<sup>39</sup> em 50 horas de reação, possivelmente devido a detalhes técnicos operacionais levados em consideração no presente trabalho, como a manutenção de forte ebulição e agitação vigorosa. Anteriormente, foi verificado que estes dois parâmetros

influenciam bastante no processo de desadsorção do acceptor e na transferência dos hidrogênios<sup>101</sup>.

**TABELA III:** HCT utilizando 10:1 molar limoneno/C=C, 0,48 mol % de Pd/C (Pd/C=C) em 2,5 horas de reação.

polímero	% redução	produtos de desproporção <sup>a</sup>			
		L	L1	L2	L3
PBLH	65	-	0,03 <sup>c,d</sup>	0,14	1
PB	30	-	0,02	0,06	1
SBR	62	-	0,05 <sup>c,e</sup>	0,01	1
SBS	0 <sup>b</sup>	-	0,14 <sup>c,f</sup>	0,01	1
NBR	0	1	-	-	-

a. proporcionalidade de área; b. no espectro de RMN<sup>1</sup>H começa a aparecer o pico referente a hidrogênios metilênicos; c. foram detectados outros dois possíveis doadores de hidrogênios (L4) além do  $\Delta^1$ -*p*-menteno<sup>102</sup>; d. L4/L1 = 1:1; e. L4/L1 = 3:1; f. L4/L1 = 1,6:1

Os resultados obtidos para o PBLH e o PB, mostraram que, para polímeros de semelhante estrutura, aquele de menor peso molecular apresenta maior grau de hidrogenação, a semelhança do que foi observado na hidrogenação com hidrogênio molecular, tanto na catálise homogênea como na catálise heterogênea, inclusive, sendo mais pronunciada nesta última<sup>3,25,45</sup>.

A presença de um grupo funcional no polímero, como a hidroxila, pode atuar de maneira a desativar o catalisador. Como a quantidade de grupos hidroxila no PBLH é muito pequena quando comparada ao tamanho da cadeia polimérica, funcionalidade igual a 4,5<sup>103</sup>, a presença destes grupos pouco ou nada deve influenciar na eficiência da hidrogenação.

Comparando os resultados das reações de HCT do PB e da SBR, os quais apresentam semelhantes pesos moleculares, leva-se a crer que a presença dos grupos aromáticos na SBR aumenta a eficiência da hidrogenação, cujos níveis foram 30% no PB e 62% na SBR. Na hidrogenação da NBR foi sugerido que as unidades 1,4-PB adjacentes ao grupo nitrila são preferencialmente hidrogenadas<sup>60</sup>. Assim, pode-se sugerir para a SBR que a distribuição randômica dos anéis facilita a adsorção dos grupos olefínicos próximos a eles, favorecendo a hidrogenação dos mesmos. Além disso, a presença dos anéis aromáticos na estrutura da SBR proporciona a obtenção de soluções menos viscosas devido a sua maior afinidade com o solvente que, inicialmente era o limoneno e, com o decorrer da reação, passa a ser majoritariamente o *p*-cimeno<sup>48</sup>. A menor viscosidade da solução favorece uma agitação mais eficiente, que facilita o processo de desadsorção do polímero da superfície do catalisador, permitindo que outras ligações olefínicas sejam adsorvidas e subsequentemente hidrogenadas, resultando em aumento no grau de redução.

Por outro lado, a maior inércia da cadeia polimérica sobre a superfície catalítica, quando comparado a moléculas de baixo peso molecular, pode causar um envenenamento parcial do catalisador, que diminui a velocidade de hidrogenação<sup>41</sup> e origina amostras parcialmente hidrogenadas.

A HCT da SBR ( $M_w = 288000$ ) resultou em um produto com redução de 62% das ligações olefínicas, enquanto que para a reação com a SBS ( $M_w = 90\ 000$ ) não foi observada redução, apenas a parcial desproporção do doador de hidrogênios. Como o peso molecular do copolímero SBS é menor do que o da SBR, era esperado um maior percentual de redução da

SBS. É possível que os resultados obtidos seja uma consequência da distribuição das unidades estireno-butadieno na molécula, em bloco para a SBS e randômica para a SBR. No caso da SBS, a sequência em bloco das unidades estireno está fortemente adsorvida devido a maior afinidade com a superfície catalítica, exigindo maior energia para sua desadsorção, quando comparado a SBR, dificultando a adsorção das unidades olefínicas do bloco butadieno e, conseqüentemente, impedindo sua hidrogenação. Este bloqueio do paládio na superfície do catalisador torna a desproporção mais lenta, como pode ser visto pela análise dos desproporcionados, onde é observada a presença de uma maior quantidade de doadores na HCT da SBS do que na HCT da SBR.

Boa reprodutibilidade nos graus de redução do PBLH, da SBS e da SBR foi observada, o que não ocorreu com o PB, o que pode ser atribuído a sua menor solubilidade no meio, que diminui sua mobilidade e resulta em baixo grau de hidrogenação. Esta dificuldade da reprodutibilidade dos resultados na hidrogenação de polímeros de mais alto peso molecular também foi observada na hidrogenação catalítica heterogênea com  $H_2$ <sup>25</sup>.

Na condição reacional padrão foi constatada a reticulação da NBR. Foram realizados testes onde a NBR dissolvida no limoneno foi submetida as condições da HCT, contudo sem o catalisador. A precipitação do polímero logo após o início da ebulição e a inalterabilidade do limoneno foram observadas em ambos os casos, mostrando que a reticulação observada para a NBR não é consequência da presença do Pd/C 10%, mas da temperatura de reação utilizada (176°C).

### 3.4 Aumento do tempo reacional

A presença de doadores de hidrogênio em todos os filtrados obtidos no final das reações, em 2,5 horas, sugeriu que um aumento do tempo reacional poderia aumentar o grau de hidrogenação. Assim, foram realizadas reações de HCT com o PBLH, PB, SBR e SBS conforme Condição Padrão, alterando o tempo de reação de 2,5 horas para 5 horas. A Tabela IV apresenta os percentuais de redução, assim como o perfil dos produtos desproporcionados para cada caso.

**TABELA IV:** HCT utilizando 10:1 molar limoneno/C=C, 0,48 mol % de Pd/C (Pd/C=C) em 5 horas de reação.

Polímero	% redução	produtos de desproporção <sup>a,b</sup>		
		L1	L2	L3
PBLH	72	-	0,12	1
PB	50	0,02	0,10	1
SBR	62	0,34 <sup>c,d</sup>	0,05	1
SBS	28	0,70 <sup>c,e</sup>	0,01	1

a. proporcionalidade de área; b. não foi detectado limoneno; c. foram detectados outros dois possíveis doadores de hidrogênios (L4) além do  $\Delta^1$ -p-menteno<sup>102</sup>; d. L4/L1 = 0,70:1; e. L4/L1=0,75:1

O aumento do tempo reacional elevou o grau de redução dos polímeros PBLH e PB, respectivamente, de 65 para 72% e 30 para 50%. O copolímero SBS, que não apresentou redução em 2,5 horas (Condição Padrão - item 3.3), forneceu um produto com 28% de hidrogenação nas ligações olefinicas após 5 horas de reação. Desta forma, constata-se que a distribuição em bloco das unidades estireno-butadieno no copolímero não



diminuição foi sugerido estar relacionada às mudanças estruturais ocorridas com o polímero durante a hidrogenação<sup>24</sup>.

### **3.5 Cicloexeno como doador de hidrogênios**

O uso de doadores de hidrogênios que possam realizar a reação a temperaturas mais baixas é uma interessante alternativa, como no caso da NBR, onde foi verificado que este parâmetro de reação é um fator limitante da aplicação da HCT para sua hidrogenação. Assim, foram realizadas reações de HCT com o PBLH, o PB, a SBR, a SBS e a NBR conforme Condição Padrão, substituindo o doador de hidrogênios limoneno por cicloexeno. A Tabela V apresenta os valores de redução e o perfil dos produtos desproporcionados para cada polímero estudado.

Com a substituição de limoneno (p.e.=176°C) por cicloexeno (p.e.=82°C) as reações de HCT foram realizadas à temperatura mais baixa. Contudo, somente a redução das ligações olefínicas do PBLH foi alcançada. Nas reações com o PB, SBR e SBS foi observada apenas a desproporção parcial do doador de hidrogênios. O PBLH, que apresenta menor peso molecular, fornece um produto hidrogenado em 40% das unidades olefínicas em 5 horas de reação, num processo de hidrogenação mais lento do que quando limoneno foi usado como doador. Mesmo após 5 horas de reação foi detectada a presença de cicloexeno no meio reacional.

**TABELA V:** HCT utilizando 10:1 molar cicloexeno/C=C, 0,48 mol % de Pd/C (Pd/C=C) em 5 horas de reação.

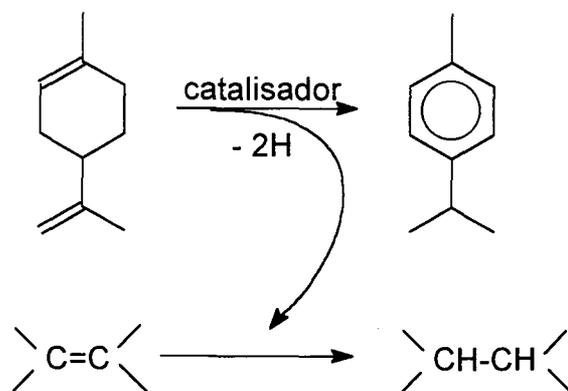
Polímero	% redução	produtos de desproporção <sup>b</sup>		
		C	C1	C2
PBLH <sup>a</sup>	23	5,40	1,34	1
PBLH	40	1,2	0,08	1
PB	0	1	1,67	1
SBR	0	10,2	1,34	1
SBS	0	15,4	1,26	1
NBR	0	1	-	-

a. 2,5 horas; b. proporcionalidade de área;

A desativação do catalisador heterogêneo a baixas temperaturas também foi observada na hidrogenação clássica de polímeros, o que foi atribuído ao lento rearranjo e a lenta desadsorção do polímero da superfície catalítica<sup>7</sup>. Na HCT é possível que a menor temperatura da reação, que ocorre no ponto de ebulição do doador, torna menos eficiente a desadsorção do polímero da superfície catalítica, inibindo a ação catalítica do paládio.

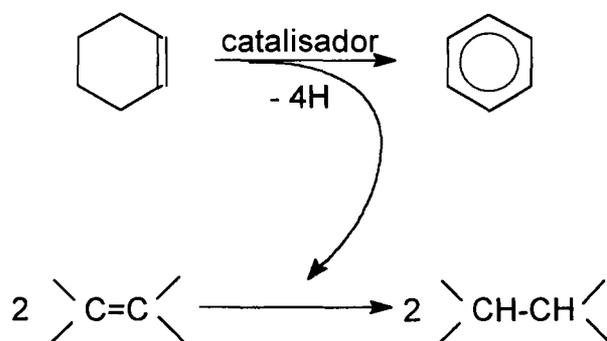
Na HCT da NBR não foi observada a hidrogenação das ligações olefinicas, nem ocorreu a desproporção do cicloexeno. A presença do grupo ciano, que é capaz de coordenar fortemente no sítio catalítico<sup>26</sup>, deve o ter bloqueado e impedido o cicloexeno de adsorver, não formando o hidreto de paládio e conseqüentemente não ocorrendo a transferência de hidrogênios para o polímero, nem para outra molécula do doador. Sob estas condições reacionais não foi observada a reticulação deste polímero.





**FIGURA 25:** Esquema da relação estequiométrica de limoneno/C=C

Quando o doador de hidrogênios é o cicloexeno, a estequiometria para a hidrogenação de ligações duplas prevê uma relação 1:2 doador/C=C, conforme pode ser observado na Figura 26.



**FIGURA 26:** Esquema da relação estequiométrica de cicloexeno/C=C

As tabelas VI e VII apresentam os resultados de redução, assim como o perfil dos produtos desproporcionados para cada caso estudado.

**TABELA VI:** HCT utilizando 0,48 mol % de Pd/C (Pd/C=C) em 5 horas de reação.

polímero	cicloexeno/C=C	% redução	produtos de desproporção <sup>a</sup>		
			C	C1	C2
PBLH	10:1	40	1,2	0,08	1
PBLH	3:1	32	0,25	-	1

a. proporcionalidade de área;

**TABELA VII:** HCT utilizando 0,48 mol % de Pd/C (Pd/C=C) em 2,5 horas de reação.

polímero	limoneno/C=C	% redução	produtos de desproporção <sup>a,b</sup>		
			L1	L2	L3
PBLH	10:1	65	0,03 <sup>d,e</sup>	0,14	1
PBLH	3:1	82	-	0,08	1
PBLH	2:1	85	-	0,08	1
PBLH	1:1	80	-	0,03	1
SBR <sup>c</sup>	10:1	62	0,20 <sup>d,f</sup>	0,01	1
SBR <sup>c</sup>	7,5:1	62	0,30 <sup>d,g</sup>	0,01	1
SBS <sup>c</sup>	10:1	28	0,40 <sup>d,h</sup>	0,01	1
SBS <sup>c</sup>	6:1	35	0,37 <sup>d,i</sup>	-	1

a. proporcionalidade de área; b. Não foi observada a presença de limoneno; c. 5 horas de reação; d. foram detectados outros dois possíveis doadores de hidrogênios (L4) além do  $\Delta^1$ -*p*-menteno<sup>102</sup>; e. L4/L1= 1:1; f. L4/L1 = 0,70:1; g. L4/L1 = 0,70:1; h. L4/L1 = 0,75:1; i. L4/L1 = 0,80:1

Ao preparar as soluções dos polímeros para realizar as hidrogenações, pode-se constatar que a quantidade de doador a ser utilizada está diretamente relacionada ao limite de solubilidade do polímero no mesmo e a viscosidade da solução. O PB, em virtude de seu maior peso molecular, quando dissolvido em limoneno ou cicloexeno na condição padrão 10:1 de doador/C=C, gera soluções mais viscosas do que aquelas obtidas com o PBLH e não fornece soluções homogêneas em menores quantidades do doador. Os limites de solubilidade para a SBR e a SBS foram 7,5:1 e 6:1, respectivamente. O PBLH, por outro lado, foi muito solúvel, mesmo a quantidades molares 1:1 de limoneno/C=C. A diminuição da relação limoneno/acceptor resultou em uma elevação no grau de redução do PBLH de

65 para 82% e para a SBS o aumento observado foi de 28 para 30%. No caso do PBLH, foi observada a preferência do polímero receber os hidrogênios em relação ao doador (para formar o produto de desproporcionamento) e, esta preferência é ainda maior quando menores quantidades de limoneno são usadas. Esta preferência pode ser observada pela razão entre os desproporcionados obtidos nas HCTs do PBLH, onde a razão *p*-cimeno/*p*-mentanos (L3/L2) é maior do que aquela observada para a desproporcionamento do limoneno sem a presença de um aceptor. Na reação de desproporcionamento do limoneno é obtido, pelo cromatograma, uma razão de área L3/L2 igual a 2,9, o que corresponde a razão molar 2:1, que é a razão estequiométrica, conforme reação de desproporcionamento apresentada anteriormente (Figura 24). Estes valores mostram que os fatores resposta para os *p*-mentanos e o *p*-cimeno são diferentes, de acordo com o anteriormente observado para o cicloexano e benzeno<sup>104</sup>. As razões molares *p*-cimeno/*p*-mentanos (L3/L2) nos experimentos com PBLH são mostrados na Tabela VIII.

**TABELA VIII:** Avaliação da razão *p*-cimeno/*p*-mentano na HCT do PBLH em 2,5 horas de reação usando diferentes quantidades de limoneno.

Limoneno/C=C	% redução	L3/L2 <sup>a</sup>
10:1	65	4,9
10:1 <sup>b</sup>	72	5,7
3:1	82	8,6
2:1	85	8,6
1:1	80	23,0

a. relação molar; b. 5 horas de reação;

Observa-se que a razão L3/L2 passa de 2:1 à 23:1 quando o PBLH é colocado no meio reacional, mostrando a preferência em transferir os hidrogênios para o polímero.

O aumento no nível de hidrogenação observado para o PBLH e a SBS, quando menores quantidades de limoneno foram utilizadas deve estar relacionada ao aumento da concentração do polímero na solução. No entanto, com a maior concentração de polímero, a solução pode tornar-se viscosa prejudicando a mobilidade do polímero e dificultando a hidrogenação. Assim, a escolha da razão doador/polímero, visando alcançar um maior nível de redução, deve levar em consideração características particulares de cada polímero, relacionando a concentração deste e a viscosidade atribuída a solução, sendo que o melhor nível de redução deve estar em um equilíbrio destes dois parâmetros. A influência benéfica do aumento da concentração de polímero no grau de redução do PBLH não foi observado quando o doador foi o cicloexeno. Neste caso, embora possa se obter soluções mais concentradas, à temperatura mais baixa de reação torna mais lenta tanto a desadsorção do polímero da superfície catalítica como a transferência de hidrogênios, os quais são fatores muito importantes na hidrogenação catalítica por transferência. Também, neste caso, o aumento da viscosidade deve influenciar na eficiência da hidrogenação, pois esta é maior a temperaturas mais baixas.

Na HCT da SBR, quando foi utilizada a proporção molar 7,5:1 de doador/C=C não foi observada qualquer alteração no grau de hidrogenação, alcançando o mesmo nível de hidrogenação que aquele obtido para a razão 10:1. Para este polímero, na avaliação da influência do tempo reacional, foi

observada uma atenuação da atividade catalítica, o que foi atribuído a mudança de estrutura à medida que a hidrogenação ocorre. O mesmo comportamento deve estar sendo observado com a diminuição da quantidade de doador.

### **3.7 Efeito da temperatura**

Nas experiências usando cicloexeno como doador de hidrogênios foi observado que a temperatura influencia na eficiência da hidrogenação. Visando observar esta influência foram realizadas reações de HCT com o PBLH, o PB, a SBR e a NBR conforme Condição Padrão, mas com 5 horas de reação e utilizando outro solvente além do doador de hidrogênios na reação, para atingir a temperatura desejada. A Tabela IX apresenta os valores de redução obtidos, assim como o perfil qualitativo dos produtos desproporcionados para cada reação realizada.

O uso de solvente, que não o doador de hidrogênios, na reação implica na modificação de duas variáveis simultaneamente, a concentração do polímero e a temperatura. O experimento com benzeno, que atinge temperatura de 82°C, igual àquela das reações onde o cicloexeno foi tanto doador de hidrogênios como solvente (item 3.5), fornece uma solução com igual concentração de polímero que as soluções obtidas com tolueno, permitindo a comparação dos resultados para verificação do efeito da temperatura no grau de hidrogenação.

**TABELA IX:** HCT utilizando 0,48 mol % de Pd/C (Pd/C=C) em 5 horas de reação, na presença de solvente.

Polímero	doador/C=C	solvente <sup>a</sup>	temperatura <sup>b</sup>	% redução	produtos de desproporção <sup>g</sup>		
					C	C1	C2
PBLH <sup>c,h</sup>	10:1	benzeno	82	5	-	-	-
PBLH <sup>c</sup>	10:1	tolueno	93	47	1,9	0,02	1
PBLH <sup>c</sup>	3:1	tolueno	93	33	0,21	-	1
PB <sup>c</sup>	10:1	tolueno	93	0	1	-	-
SBR <sup>c</sup>	10:1	tolueno	93	0	8,74	1,49	1
NBR <sup>c</sup>	10:1	tolueno	93	0	1	-	-
NBR <sup>d</sup>	10:1	tolueno	93	0	3,85	1,06	1
PBLH <sup>e,f</sup>	2:1	decalina	185	60	0,04	0,05	1

a. iguais volumes de doador e solvente; b. temperatura em °C; c. cicloexeno; d. o dobro da quantidade de catalisador; e. limoneno; f. veja-se nos desproporcionados L1, L2, L3, respectivamente. Não foi detectada a presença de limoneno; g. proporcionalidade de área; h. não foi possível calcular a relação entre os produtos desproporcionados pois o benzeno é o solvente de reação.

Quando foi utilizada a mistura cicloexeno/tolueno houve uma elevação do grau de hidrogenação do PBLH, pois o aumento da temperatura reacional, de 82°C para 93°C, facilita a desadsorção do polímero melhorando a eficiência da hidrogenação<sup>8</sup>. Para o PB, a SBR e a NBR não ocorreu redução das ligações olefínicas, semelhante aos resultados obtidos quando este doador foi utilizado sem a presença do solvente. Na HCT da NBR, quando foi utilizado o dobro da quantidade de catalisador, somente a desproporção parcial do cicloexeno foi observada. Neste caso, deve ter ocorrido disponibilidade de sítios catalíticos permitindo a transferência de

hidrogênios entre as moléculas do doador. No entanto, a hidrogenação do polímero não foi observada.

O resultado de redução obtido na HCT do PBLH com cicloexeno/benzeno foi apenas de 5%, bem abaixo do resultado obtido quando apenas cicloexeno foi utilizado (40%). Este resultado mostra que a diminuição na concentração do polímero (diluição da solução) resulta uma menor eficiência na hidrogenação. Quando a HCT foi realizada em uma mistura limoneno/decalina (185°C), o grau de hidrogenação do PBLH foi de 60%, menor do que o obtido (85%) quando somente limoneno (176°C) foi utilizado. Neste caso, acredita-se que o efeito prejudicial observado pela diluição tenha sido superior ao efeito benéfico observado com o aumento da temperatura. Experimentos utilizando limoneno/xileno (v/v) como solvente também foram realizados, no qual a temperatura foi de 140°C. No entanto, não foi observada a desproporcionamento do doador sob as condições reacionais, o que está de acordo com o observado em trabalhos de HCT usando o limoneno como doador, nos quais não se observa a desproporcionamento do mesmo a não ser próximo a sua temperatura de ebulição<sup>98</sup>. Assim, na HCT o aumento da temperatura de reação resulta em aumento na eficiência da hidrogenação quando é mantida igual concentração de polímero e, um efeito prejudicial na eficiência da hidrogenação é observada quando soluções mais diluídas são utilizadas.

### 3.8 Razão entre catalisador e polímero

A razão entre o catalisador e o aceptor é um parâmetro importante na eficiência da hidrogenação, tanto na catálise homogênea, como na heterogênea. Para verificar a influência desta razão no comportamento da HCT, foram realizadas reações de hidrogenação do PBLH utilizando diferentes quantidades de Pd/C=C. Os resultados estão apresentados na Tabela X.

**TABELA X:** HCT do PBLH utilizando Pd/C 10% como catalisador em 2,5 horas de reação.

doador/C=C	Pd/C=C (mol%)	% redução	produtos de desproporcionação <sup>c</sup>		
			L1	L2	L3
10:1 <sup>a</sup>	0,48	65	0,03 <sup>d,e</sup>	0,14	1
10:1 <sup>a</sup>	1,0	71	0,09 <sup>d,f</sup>	0,12	1
8:1 <sup>a</sup>	0,35	70	0,06	0,12	1
8:1 <sup>a</sup>	0,6	78	-	0,17	1
2:1 <sup>a</sup>	0,48	85	-	0,08	1
2:1 <sup>a</sup>	1,0	64	-	0,15	1
			C	C1	C2
8:1 <sup>b</sup>	0,37	22	14,5	1,95	1
8:1 <sup>b</sup>	0,60	30	3,50	0,02	1

a. limoneno; b. cicloexeno; c. proporcionalidade de área; d. foram detectados outros dois possíveis doadores de hidrogênio (L4) além do  $\Delta^1$ -p-menteno<sup>102</sup>; e. L4/L1 = 1:1; f. L4/L1 = 0,15:1

Na hidrogenação catalítica com hidrogênio molecular, o aumento da quantidade de catalisador em relação a ligação C=C resulta na obtenção de polímeros com maior teor de redução<sup>19,25</sup>. No caso da HCT, diferentes resultados foram observados, conforme a quantidade de doador utilizada. Assim, quando grandes excessos de doador foram usados na hidrogenação (10:1 e 8:1) foi observado um aumento pouco significativo no grau de hidrogenação do PBLH com o aumento da quantidade de catalisador. No entanto, diferente influência foi observada na HCT do PBLH quando foi utilizada uma razão limoneno/C=C igual a 2:1, onde o aumento da quantidade de Pd/C, de 0,48 mol% para 1%, resultou na diminuição do grau de hidrogenação do polímero, onde a maior quantidade de sítios catalíticos disponíveis na reação deve ter favorecido a desproporcionamento do doador preferivelmente à transferência de hidrogênios para o polímero.

### **3.9 Suporte catalítico**

O suporte catalítico tem especial importância na catálise heterogênea pois envolve efeitos de sinergismo e facilidade de separação do catalisador<sup>1,2</sup>. Para testar a sua influência na HCT foram realizadas reações com o PBLH e a SBR, conforme técnica padrão utilizando diferentes suportes para o metal Pd.

**TABELA XI:** HCT utilizando usando limoneno como doador de hidrogênios, 0,48 mol % Pd/C=C em 2,5 horas de reação

Polímero	catalisador	% redução	produtos de desproporção <sup>c</sup>			
			L	L1	L2	L3
PBLH <sup>a</sup>	Pd/C 10%	85	-	-	0,08	1
PBLH <sup>a</sup>	Pd/BaSO <sub>4</sub> 5%	70	-	0,06	0,05	1
PBLH <sup>a</sup>	Pd/CaCO <sub>3</sub> 5%	70	-	0,07	0,04	1
PBLH <sup>a</sup>	Pd/Alumina 5%	11	0,34	0,38 <sup>d,e</sup>	0,03	1
SBR <sup>b</sup>	Pd/C 10%	62	-	0,05 <sup>d,f</sup>	0,01	1
SBR <sup>b</sup>	Pd/BaSO <sub>4</sub> 5%	46	-	0,18 <sup>d,g</sup>	0,03	1
SBR <sup>b</sup>	Pd/CaCO <sub>3</sub> 5%	37	0,06	0,46 <sup>d,h</sup>	0,01	1

a. 2:1 limoneno/C=C; b. 10:1 limoneno/C=C; c. proporcionalidade de área; d. foram detectados outros dois possíveis doadores de hidrogênios (L4) além do  $\Delta^1$ -*p*-menteno<sup>102</sup>; e. L4/L1 = 1,20:1; f. L4/L1 = 3:1; g. L4/L1 = 1,20:1; h. 0.74:1

Entre os catalisadores testados, o Pd/C 10% mostrou ser o mais eficiente na redução das ligações olefínicas. A diferença nesta eficiência foi mais pronunciada para a SBR do que para o PBLH. Quando o suporte foi alumina a reação procedeu muito lentamente, atingindo níveis muito baixos de hidrogenação no PBLH. A mais lenta desproporção do doador pode ser notada, uma vez que neste caso ainda existe limoneno no meio reacional. Esta diminuição da velocidade de hidrogenação pode estar relacionada a natureza do suporte, onde as energias de adsorção e desadsorção dos polímeros, com diferentes estruturas de cadeia, podem ser alteradas com a mudança na natureza do suporte<sup>7</sup>.

### 3.10 Atmosfera inerte

Nos espectros de infravermelho do PBLH hidrogenado, foi observado o aparecimento de uma banda em  $1727\text{cm}^{-1}$ , acusando a presença de grupo carbonila na molécula<sup>97</sup>. Para verificar a possibilidade de uma oxidação da função álcool a carbonila através do oxigênio do ar, foram realizadas reações de HCT sob atmosfera inerte.

Os resultados são apresentados na Tabela XII.

**TABELA XII:** HCT utilizando 0,48 mol % Pd/C=C, 2:1 limoneno/C=C em 2,5 horas de reação.

Substrato	solvente	% redução
PBLH <sup>a</sup>	limoneno	85
PBLH <sup>a</sup>	p-cimeno <sup>b</sup>	0
1-octadecanol	limoneno	-

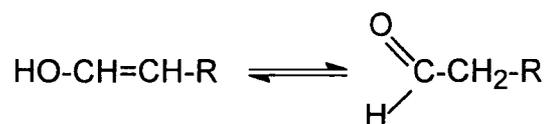
a. sob atmosfera de argônio. b. produto de oxidação do limoneno.

O produto obtido nesta reação feita sob atmosfera inerte também apresentou a banda em  $1727\text{cm}^{-1}$  no espectro de infravermelho, referente ao grupo carbonila, descartando a oxidação da função álcool pelo oxigênio do ar.

A substituição de limoneno por *p*-cimeno (item 2.2) permitiu realizar uma experiência sem a presença do doador de hidrogênios, reproduzindo condições semelhantes as da HCT. O produto obtido nesta reação também acusou no espectro de IV a presença do grupo carbonila, sugerindo que a formação deste pode ser devido a desproporção da função álcool. Contudo, o 1-octadecanol, um álcool primário de cadeia saturada longa e

linear, submetido a condições semelhantes às da HCT, não resultou em um produto oxidado, mostrando que a presença da ligação olefínica é importante para que ocorra a transformação da hidroxila à carbonila, o que exclui a desproporção do PBLH.

Em vista destes resultados, sugere-se que, pela migração da ligação dupla, uma isomerização conhecida que ocorre na presença de catalisadores de Pd<sup>100</sup>, formando um enol, que se transforma em carbonila, conforme o equilíbrio apresentado na Figura 27.



**FIGURA 27:** Equilíbrio de isomerização ceto-enol

Assim, o surgimento de grupos carbonila no PBLH deve ser resultado de uma isomerização parcial dos grupos hidroxila de acordo com o equilíbrio ceto-enólico.

### 3.11 Análises de peso molecular

Com o objetivo de verificar possíveis alterações de peso molecular ocorridas durante as reações de HCT foram realizadas análises de GPC, à 30°C, com amostras de PBLH, SBR e seus polímeros hidrogenados, respectivamente, em 40% e 62% das ligações olefínicas. A avaliação dos cromatogramas obtidos antes e após a hidrogenação, tanto para o PBLH e a SBR, mostrou a inalterabilidade do tempo de retenção e na forma da curva,

indicando que não houve mudança nos valores de peso molecular nem na distribuição de peso molecular. As amostras analisadas foram solúveis em THF a temperatura de 30°C, enquanto que os produtos hidrogenados do PB e da SBS, assim como produtos do PBLH com maiores teores de hidrogenação requereram temperatura mais alta para a total solubilização no solvente. Os resultados são preliminares e as análises deverão ser realizadas a temperatura mais elevada para cada polímero estudado.

### 3.12 Avaliação da microestrutura

O butadieno polimeriza originando uma microestrutura com três tipos de ligações duplas: *trans*-1,4-, *cis*-1,4 e 1,2-butadieno (Figura 6).

A avaliação quantitativa dos diferentes tipos de ligações duplas pode ser realizada espectroscopicamente por RMN de  $^1\text{H}$ , RMN de  $^{13}\text{C}$  ou no IV. No espectro de RMN de  $^1\text{H}$  é possível definir as ligações 1,4- e 1,2, no entanto, como os sinais referentes aos isômeros *cis* e *trans* aparecem na mesma região, a quantificação relativa entre estes dois tipos de ligações é dificultada. A determinação da microestrutura por IV tem sido realizada empregando soluções do polímero com concentração conhecida, normalmente em  $\text{CS}_2$ , em célula fechada de KBr com espessura definida. Recentemente, foi publicado uma técnica de determinação da microestrutura do PBLH usando espectros de IV obtidos a partir de filmes líquidos<sup>105</sup>. Neste trabalho, os autores atribuíram as absorções em  $966\text{ cm}^{-1}$ ,  $911\text{ cm}^{-1}$  e  $722\text{ cm}^{-1}$  para as ligações duplas *trans*-1,4-, 1,2- e *cis*-1,4-, respectivamente. Para a ligação dupla *cis*, em polímeros, tem sido atribuída a banda em  $690\text{ cm}^{-1}$ <sup>106</sup>

que é a mesma banda atribuída para moléculas pequenas<sup>97,99</sup>. Nos espectros de IV das amostras hidrogenadas, obtidas neste trabalho, é observado o desaparecimento da absorção em  $684\text{ cm}^{-1}$ , indicando que esta absorção deve ser referente a ligação dupla *cis*, mostrando que a atribuição feita por Takahashi e col.<sup>105</sup> está incorreta. Devido a esta controvérsia na atribuição da banda da ligação *cis* e ao fato de que os espectros de IV deste trabalho foram obtidos a partir de filme líquido, a quantificação dos diferentes tipos de ligações duplas das amostras obtidas neste trabalho não pode ser avaliada. No entanto, uma análise qualitativa pode ser obtida a partir dos espectros de IV, pelo parcial ou total desaparecimento das bandas em  $967\text{ cm}^{-1}$ ,  $684\text{ cm}^{-1}$  e  $911\text{ cm}^{-1}$ . Para o PBLH 85% hidrogenado é observado o desaparecimento da banda em  $684\text{ cm}^{-1}$ , referente as ligações *cis*-1,4- e, as ligações duplas remanescentes são, principalmente, *trans*-1,4-. A análise do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  confirma esta observação pela presença de um único pico centrado em 5,4 ppm, referente a este tipo de microestrutura. No espectro de IV do PBLH hidrogenado (Figura 16) é observado ainda uma banda pequena, em  $911\text{ cm}^{-1}$ , referente à microestrutura 1,2-, enquanto que no espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 8), o sinal referente aos prótons vinílicos não são mais detectados. O mesmo tipo de avaliação pode ser feita para os demais polímeros hidrogenados. Assim, na HCT observa-se a hidrogenação preferencial das ligações 1,2- e *cis*-1,4-, a semelhança do que ocorre quando hidrogênio molecular é utilizado<sup>39</sup>.

#### 4. CONCLUSÕES

1. A hidrogenação catalítica por transferência de hidrogênio do limoneno, em presença de catalisadores de paládio, é um método alternativo para a redução parcial da ligação olefínica dos polímeros polibutadieno líquido hidroxilado, polibutadieno e dos copolímeros do estireno-butadieno, randômico e em bloco.
2. Com a presença de doadores de hidrogênio no meio, um aumento do tempo reacional resultou na elevação do grau de hidrogenação do polímero, com exceção dos copolímeros de estireno-butadieno e acrilonitrila-butadieno randômicos.
3. A maior concentração da solução polimérica favorece a hidrogenação do polímero sendo que a solubilidade deste no doador de hidrogênios e a viscosidade das soluções obtidas são parâmetros importantes, que devem ser balanceados visando uma maior eficiência na redução.
4. Soluções mais concentradas que apresentem baixa viscosidade proporcionam a obtenção de melhores níveis de hidrogenação.
5. O uso de temperaturas mais altas resulta maiores níveis de hidrogenação em menor tempo de reação. Este recurso está limitado a polímeros que suportem tais temperaturas.
6. A hidrogenação do copolímero de acrilonitrila-butadieno não foi observada, sendo que a reticulação deste polímero ocorreu em reações realizadas à 176°C. Todavia, a reticulação não foi observada à temperaturas de 82°C e 93°C.

7. Para o polibutadieno líquido hidroxilado, o uso de maiores quantidades de catalisador resulta em um aumento pouco significativo no grau de hidrogenação quando grande excesso de doador é utilizado.
8. Para o polibutadieno líquido hidroxilado, quando menores quantidades de doador são utilizadas, o aumento da quantidade de catalisador favorece a desproporção do doador em detrimento da hidrogenação do polímero.
9. O paládio suportado em carvão foi catalisador mais eficiente do que paládio sobre Sulfato de Bário, Carbonato de Cálcio ou Alumina.
10. Alteração de peso molecular não foi observada no polibutadieno líquido hidroxilado e no copolímero de estireno-butadieno randômico.
11. Para o polibutadieno líquido hidroxilado foi observado maior grau de hidrogenação devido ao seu menor peso molecular.
12. A distribuição em bloco das unidades estireno e butadieno, na cadeia polimérica, torna a hidrogenação das ligações olefinicas mais lenta do que quando estas unidades estão distribuídas de forma randômica.
13. A presença do anel benzênico na cadeia polimérica, distribuído de forma randômica, aumenta a eficiência da hidrogenação das ligações olefinicas.
14. A hidrogenação preferencial da ligações 1,2- e *cis*-1,4-butadieno foi observada.
15. A agitação magnética foi mais adequada para a hidrogenação de polímeros do que a agitação mecânica.

16. O maior nível na hidrogenação no polibutadieno líquido hidroxilado foi 85%, obtido usando a relação molar 2:1 de limoneno em relação a ligação olefínica, 0,48 mol% de paládio suportado em carvão em 2,5 horas de reação.
17. O maior nível na hidrogenação no polibutadieno foi 50%, obtido usando a relação molar 10:1 de limoneno em relação a ligação olefínica, 0,48 mol% de paládio suportado em carvão em 5 horas de reação.
18. O maior nível na hidrogenação no copolímero de estireno-butadieno randômico foi 62%, obtido usando a relação molar 7,5:1 de limoneno em relação a ligação olefínica, 0,48 mol% de paládio suportado em carvão em 5 horas de reação.
19. O maior nível na hidrogenação no copolímero tribloco estireno-b-butadieno-b-estireno foi 35%, obtido usando a relação molar 6:1 de limoneno em relação a ligação olefínica, 0,48 mol% de paládio suportado em carvão em 5 horas de reação.

## BIBLIOGRAFIA

1. HUCUL, D.A. Polymer hydrogenation catalysts. *European Patent Application*, 0 378 104, 1990.
2. FUKAWA, I. ; MORITA, H. ; OSHIMA, S. Procédé pour l'hydrogénation sélective de polymères. *Institut National de la Propriété Industrielle*, 2 468 618, 1981.
3. TAKENAKA, K. ; KATO, K. ; HATTORI, T. ; HIRAO, A. ; NAKAHAMA, S. Polymerization of monomers containing functional silyl groups. 8. Catalytic Hydrogenation of Poly(s-silyl-substituted-1,3-butadiene)s. *Macromolecules*, v.23, n.15, 3619-3625, 1990.
4. HOOVER, J.M. ; WARD, T.C. ; McGRATH, J.E. The influence of hydrogenation on star block copolymers based on tertiary-butylstyrene-isoprene-divinylbenzene. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. ; Div. Polym. Chem.)*, v.26, n.1, 253-4, 1985.
5. FAYT, R. ; HADJIANDREOU, P. ; TEYSSIE, P.H. Molecular Design of multicomponent polymer systems. VII. Emulsifying effect of Poly(ethylene-b-styrene) copolymer in high-density polyethylene/polystyrene blends *J. Polymer Sci. : Polymer Chem. Ed.*, v.23, 337-342, 1985.
6. SHAHAB, Y.A. ; BASHEER, R.A. Nuclear magnetic resonance spectroscopy of partially saturated hydrogenated natural rubber, gutta percha and *cis*-1,4-polybutadiene. *J. Polymer Sci. : Polymer Chem. Ed.*, v.17, 919-921, 1979.
7. GEHLSSEN, M.D. ; BATES, F.S. Heterogeneous catalytic hydrogenation of poly(styrene): Thermodynamics of poly(vinylcyclohexane) containing diblock copolymers. *Macromolecules*, v.26, 4122-4127, 1993.
8. CAMBELIN, Y. ; GOLÉ, J. ; PASCAULT, J.P. Synthèse et propriété d'oligomères diéniques partiellement et totalement hydrogénés. *Makromol. Chem.*, v.180, 2309-2321, 1979.
9. KRIGAS, T.M. ; CARELLA, J.M. ; STRUGLINSKI, M.J. ; CRIST, B. ; GRAESSLEY, W.W. Model copolymers of ethylenic with butene-1 made by hydrogenation of polybutadiene: Chemical composition and selected

- physical properties. *J. Polymer Sci. : Polymer Phys. Ed.*, v.23, 509-520, 1985.
10. ROSEDALE, J.H. ; BATES, F.S. Heterogeneous catalytic hydrogenation of poly(vinylethylene). *J. Am. Chem. Soc.*, v.110, 3542-3545, 1988.
  11. HOWARD, P.R. ; CRIST, B. Unit cell dimensions in model ethylene-butene-1 copolymers. *J. Polymer Sci. : Part B: Polymer Phys.*, v.27, 2269-2282, 1989.
  12. BERGBRETER, D.E. ; BLANTON, J.R. ; CHADRAN, R. ; HEIN, M.D. ; HUANG, K.-J. ; TREADWELL, D.R. ; WALKER, S.A. Anionic syntheses of terminally functionalized ethylene oligomers. *J. Polymer Sci. : Part A: Polymer Chem.*, v.27, 4205-4226, 1989.
  13. ZHONGDE, X. ; MAYS, J. ; XUOXIN, C. ; HADJICHRISTIDIS N. ; SCHILLING, F.C. ; BAIR, H.E. ; PEARSON, D.S. ; FETTERS, L.J. Molecular characterization of poly(2-methyl-1,3-pentadiene) and its hydrogenated derivative, atactic polypropylene. *Macromolecules*, v.18, 2560-2566, 1985.
  14. YOKOTA, K. ; HIRABAYASHI, T. Hydrogenation of alternating butadiene-methyl methacrylate copolymer. *Polymer J.*, v.13, n.8, 813-816, 1981.
  15. YOKOTA, K. ; HIRABAYASHI, T. Synthesis of a sequence-ordered copolymer hydrogenation of alternating butadiene-methyl methacrylate copolymer. *Macromolecules*, v.14, n.6, 1613-1616, 1981.
  16. HELBIG, M. ; INOUE, H. ; VOGL, O. Preparation and characterization of head-to-head polymers. VIII. Head-to-head poly(vinylcyclohexane). *J. Polymer Sci. : Polymer Symp.*, v.63, 329-342, 1978.
  17. BATES, F.S. ; ROSEDALE, J.H. ; BAIR, H.E. ; RUSSELL, T.P. Synthesis and characterization of a model saturated hydrocarbon diblock copolymer. *Macromolecules*, v.22, 2557-2564, 1989.
  18. McMANUS, N.T. ; REMPEL, G.L. Chemical modification of polymers: Catalytic hydrogenation and related reactions. *J.M.S. - Review Macromol. Chem. Phys.*, v.C35, n.2, 239-285, 1995.
  19. JONES, R.V. ; MOBERLY, C.W. Hydrogenated polybutadiene and process for producing same. *United States Patent Office*, 2,864,809, 1958.

20. McGRATH, M.P. ; SALL, E.D. ; TREMONT, S.J. Functionalization of polymers by metal-mediated processes. *Chem. Review*, v.95, 381-398, 1995.
21. ELIAS, H.-G. ; ETTER, O. Glass temperature of hydrogenated polystyrene. *J. Macromol. Sci. (Chem.)*, v.A1, n.5, 943-953, 1967.
22. RACHAPUDY, H. ; SMITH, G. ; RAJU, V.R. ; GRAESSLEY, W.W. Properties of amorphous and crystallizable hydrocarbon polymers. III. Studies of the hydrogenation of polybutadiene. *J. Polymer Sci. : Polymer Phys. Ed.*, v.17, 1211-1222, 1979.
23. ZOTTERI, L. ; GIULIANI, G.P. Effect of hydrogenation on the elastic properties of poly(styrene-b-diene-b-styrene) copolymers. *Polymer*, v.19, 476-478, 1978.
24. SHAHAB, Y.A. ; BASHEER, R.A. Nuclear magnetic resonance spectroscopy of partially saturated diene polymers. I.  $^1\text{H}$ -NMR spectra of partially hydrogenated and partially deuterated natural rubber, gutta percha and *cis*-1,4-polybutadiene. *J. Polymer Sci. : Polymer Chem. Ed.*, v.16, 2667-2670, 1978.
25. SCHULZ, G. ; WORSFOLD, D.J. The heterogeneous hydrogenation of polyisoprene. *Polymer Commun.*, v.25, 206-207, 1984. a. RYLANDER, P. *Catalytic hydrogenation in organic synthesis*, New York: Academic Press, Inc., 1979.
26. SCHULZ, D.N. ; TURNER, S.R. Recent advances in the chemical modification of unsaturated polymers. *Rubber Chemistry and Technology*, v.55, 809-859, 1980.
27. YOKOTA, K. ; MIWA, M. ; HIRABAYASHI, T. ; INAI, Y. Synthesis of sequence-ordered copolymers. 3. Glass transition temperatures of sequence-ordered and -unordered copolymers. *Macromolecules*, v.25, 5821-5827, 1992.
28. WITT, D.R. ; HOGAN, J.P. Double-bond isomerization and hydrogenation in polyethylene with soluble nickel catalysts. *J. Polymer Sci. : Part A-1*, v.8, 2689-2701, 1970.
29. FALK, J.C. Coordination catalysts for the selective hydrogenation of polymeric unsaturation. *J. Polymer Sci.: Part A-1*, v.9, 2617-2623, 1971.

30. FALK, J.C. Lithium based coordination catalysts for the hydrogenation of diene and vinylaromatic polymers. *Makromol. Chem.*, v.160, 291-299, 1972.
31. LARAMÉE, A. ; GOURSOT, P. ; PRUD'HOMME, J. Propriétés physiques et mécaniques d'un copolymère séquencé polystyrène-polyisoprène-polystyrène hydrogéné. *Makromol. Chem.*, v.176, 3079-3088, 1975.
32. KHLOK, D. ; DESLANDES, Y. ; PRUD'HOMME, J. Microstructure and physical properties of hydrogenated 1,4-poly(2,3-dimethyl-1,3-butadiene). *Macromolecules*, v.9, n.5, 809-812, 1976.
33. ZUKAS, W.X. ; MACKNIGHT, W.J. ; LENZ, R.W. Homogeneous catalytic hydrogenation of polypentenamer. *Polymer Bull.*, v.2, 263-67, 1980.
34. PITTMAN, C.U.Jr. ; LEWIS, E.H. ; HABIB, M. Homogenizing metal oxides catalysts. *J. Macromol. Sci. Chem.*, v.A15, n.5, 897-914, 1981.
35. CAMBERLIN, Y. ; PASCAULT, J.P. ; RAZZOUK, H. ; CHERADAME, H. Mise en évidence du caractère séquencé de l'hydrogénation de polydiènes par coupure sélective des double liaisons. *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, v.2, n.5, 323-327, 1981.
36. XIE, H. ; MA, L. Synthesis and hydrogenation of 1,2-1,4-1,2-stereotriblock polybutadienes and the study of their properties. *J. Macromol. Sci. - Chem.*, v.A22, n.10, 1333-1346, 1985.
37. COHEN, R.E. ; CHENG, P.-L. ; DOUZINAS, K. ; KOFINAS, P. ; BERNEY, C.V. Path-dependence morphologies of a diblock copolymer of polystyrene/hydrogenated polybutadiene. *Macromolecules*, v.23, 324-327, 1990.
38. VELICHKOVA, R. ; TONCHEVA, V. ; ANTONOV, C. ; ALEXANDROV, V. ; PAVLOVA, S. ; DUBROVINA, L. ; GLADKOVA, E. Styrene-isoprene block copolymers. II. Hydrogenation and solution properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.42, n.12, 3083-90, 1991.
39. DOI, Y. ; YANO, A. ; SOGA, K. ; BURFIELD, D.R. Hydrogenation of polybutadienes. Microstructure and thermal properties of hydrogenated polybutadienes. *Macromolecules*, v.19, 2409-12, 1986.

40. MOHAMMADI, N.A. ; REMPEL, G.L. Homogeneous selective catalytic hydrogenation of C=C in acrylonitrile-butadiene copolymer. *Macromolecules*, v.20, 2362-68, 1987.
41. GILLIOM, L.R. Catalytic hydrogenation of polymers in the bulk. *Macromolecules*, v.22, 662-65, 1989.
42. BOUCHAL, K. ; ILAVSKÝ, M. ; ZURKOVÁ, E. The hydrogenation of OH-terminated telechelic polybutadienes in the presence of a homogeneous hydrogenation catalyst based on tris(triphenylphosphine)rhodium chloride. *Die Angew. Makromol. Chem.*, v.165, 165-180, 1989.
43. MOHAMMADI, N.A. ; REMPEL, G.L. Homogeneous catalytic hydrogenation of polybutadiene. *J. Mol. Catal.*, v.50, 259-275, 1989.
44. KROUSE, S.A. ; SCHROCK, R.R. Preparation of polycyclooctyne by ring-opening polymerization employing d<sup>0</sup> tungsten and molybdenum alkylidyne complexes. *Macromolecules*, v.22, 2569-2576, 1989.
45. GUO, X. ; REMPEL, G.L. Catalytic hydrogenation of diene polymers. Part I. Kinetic analysis and mechanistic studies on the hydrogenation of polybutadienes polymers in the presence of RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. *J.Mol.Catal.*, v.63, n.3, 279-98, 1990.
46. ROBSON, S.F. ; MARK, N.E. Synthesis of high molecular weight star-branched block copolymer ionomers. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. ; Div. Polym. Chem.)*, v.32, n.1, 186-7, 1991.
47. REMPEL, G.L. ; McMANUS, N.T. Amine modified hydrogenation of nitrile rubber. *United States Patent*, 5,075,388, 1991.
48. GUO, X. ; SCOTT, P.J. ; REMPEL, G.L. Catalytic hydrogenation of diene polymers. Part II. Kinetic analysis and mechanistic studies on the hydrogenation of styrene-butadiene copolymers in the presence of RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. *J. Mol. Catal.*, v.72, n.2, 193-208, 1992.
49. BHATTACHARJEE, S. ; BHOWMICK, A.K. ; AVASTHI, B.N. Hydrogenation of liquid carboxylated nitrile rubber. *Makromol. Chem.*, v.193, n.3, 659-67, 1992.
50. GILLIOM, L.R. ; HONNELL, K.G. Observation of a reaction front in the bulk. *Macromolecules*, v.25, 6066-6068, 1992.

51. BHATTACHARJEE, S. ; BHOWMICK, A.K. ; AVASTHI, B.N. Hydrogenation of nitrile rubber using a new homogeneous Palladium (II) catalyst: synthesis and characterization. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.41, 1357-63, 1990.
52. BHATTACHARJEE, S. ; BHOWMICK, A.K. ; AVASTHI, B.N. Homogeneous catalytic hydrogenation of liquid carboxylated nitrile rubber. *J. Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem.*, v.30, n.9, 1961-68, 1992.
53. BHATTACHARJEE, S. ; BHOWMICK, A.K. ; AVASTHI, B.N. Preparation of hydrogenated nitrile rubber using palladium acetate catalyst: its characterization and kinetics. *J. Polym. Sci. : Part A: Polym. Chem.*, v.30, 471-84, 1992.
54. PARELLADA, M.D. ; BARRIO, J.A. ; DELGADO, J.A. Metallocenos: Catalizadores homogéneos de hidrogenación de elastómeros. *Revista Real Academia Ciencias Exatas*, v.87, n.1, 127-129, 1993.
55. RAMP, F.L. ; DeWITT, E.J. ; TRAPASSO, L.E. Homogeneous hydrogenation catalyzed by boranes. *J. Org. Chem.*, v.27, 4368-4374, 1962.
56. GAN, S.N. ; SUBRAMANIAM, N. ; YAHYA, R. Hydrogenation of natural rubber using nickel 2-ethylhexanoate catalyst in combination with triisobutylaluminum. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.59, 63-70, 1996.
57. BHATTACHARJEE, S. ; RAJAGOPALAN, P. ; BHOWMICK, A.K. ; AVASTHI, B.N. Selective hydrogenation of olefinic bonds in styrene-isoprene-styrene triblock copolymer by palladium acetate catalyst. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.49, 1971-77, 1993.
58. ROY, S. ; BHATTACHARJEE, S. ; GUPTA, B.R. Hydrogenation of epoxidized natural rubber. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.49, 375-80, 1993.
59. BHATTACHARJEE, S. ; BHOWMICK, A.K. ; AVASTHI, B.A. Hydrogenation of epoxidized natural rubber in the presence of palladium acetate catalyst. *Polymer*, v.34, n.24, 5168-5173, 1993.
60. KONDO, A. ; OHTANI, H. ; KOGUSI, Y. ; TSUGE, S. ; KUBO, Y. ; ASADA, N. ; INAKI, H. ; YOSHIOKA, A. Structural characterization of hydrogenated acrylonitrile-butadiene rubbers by pirolisis gas

- chromatography and infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Macromolecules*, v.21, 2918-2924, 1988.
61. DEWEY, R.S. ; TAMELEN, E.E. van. Reduction of isolated olefinic bonds by means of *p*-toluenesulfonylhydrazine. *J. Am. Chem. Soc.*, v.83, 3729, 1961.
  62. HAHN, S.F. An improved method for the diimide hydrogenation of butadiene and isoprene containing polymers. *J. Polymer Sci. : Part A: Polymer Chem.*, v.30, 397-408, 1992.
  63. MILLER, C.E. Hydrogenation with diimide. *J. Chem. Edu.*, v.42, n.5, 254, 1965.
  64. SQUILLACOTE, M. ; FELIPPIS, J. ; LAI, Y.L. Hydrogenation via photochemically generated diimide. *Tetrahedron Lett.*, v.34, n.26, 4137-4140, 1993.
  65. MANGO, ; LENZ, R.W. Hydrogenation of unsaturated polymers with diimide. *Makromol. Chem.*, v.163, 13-36, 1973.
  66. NAKAGAWA, T. ; OKAWARA, M. Retardation of discoloration of poly(vinyl chloride) and decolorization of discolored poly(vinyl chloride) with diimide. *J. Polym. Sci. Part A-1*, v.6, 1795, 1968.
  67. HARWOOD, H.J. ; RUSSELL, D.B. ; VERTHE, J.J.A. ; ZYMONAS, J. Diimide as a reagent for the hydrogenation of unsaturated polymers. *Makromol. Chem.*, v.163, 1-12, 1973.
  68. RAHRIG, D. ; MacKNIGHT, W.J. ; LENZ, R.W. Sulfonation of a polypentenamer and preparation of its hydrogenated derivatives. *Macromolecules*, v.12, n.2, 195-203, 1979.
  69. SUZUKI, T. ; TSUJI, Y. ; WATANABE, Y. ; TAKEGAMI, Y. High-resolution NMR spectra of hydrogenated poly(phenylbutadienes). Styrene-ethylene alternating copolymer and poly(4-phenyl-1-butene). *Macromolecules*, v.13, 849-852, 1980.
  70. MOHAJER, Y. ; WILKES, G.L. ; WANG, I.C. ; McGRATH, J.E. Hydrogenated linear block copolymers of butadiene and isoprene: effects of variation of composition and sequence architecture on properties. *Polymer*, v.23, 1523-1535, 1982.

71. YOKOTA, K. ; KOUGO, T. ; HIRABAYASHI, T. Syntheses and properties of periodic copolymers. *Polymer J.*, v.15, n.5, 349-354, 1983.
72. FORTE, M.M.C. ; GOMES, A.S. ; QUIJADA, R. Immobilized catalyst system in hydrogenated hydroxylated polybutadiene for ethylene polymerization. *J. Polymer Sci.: Polymer Lett. Ed.*, v.22, 25-30, 1984.
73. HSIEH, H.L. ; YEH, H.C. Polymers from hydrogenated polydienes prepared with neodymium catalysts. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc.; Div. Polym. Chem.)*, v.26, n.2, 25-26, 1985.
74. HAHN, S.F. Synthesis of hydrogenated butadiene and isoprene based polymers: an improved diimide hydrogenation. *Polymer Prepr. (Am. Chem. Soc.; Div. Polym. Chem.)*, v.33, n.1, 207-8, 1992.
75. PODESVA, J. ; SPACEK, P. ; KONAK, C. Stability of the chain structure of a styrene-isoprene diblock copolymer during the hydrogenation by diimide. *J. Appl. Polymer Sci.*, v.44, 527-532, 1992.
76. O'GARA, J.E. ; WAGENER, K.B. Acyclic diene metathesis (ADMET) polymerization. Synthesis of perfectly linear polyethylene. *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, v.14, 657-62, 1993.
77. NANG, T.D. ; KATABE, Y. ; MINOURA, Y. Diimide reduction of *cis*-1,4-polyisoprene with *p*-toluenesulphonylhydrazide. *Polymer*, v.17, 117-120, 1976.
78. CHEN, H.Y. Isomerization in the hydrogenation of 1,4-polybutadienes by diimide from toluenesulfonylhydrazide. *J. Polymer Sci. : Polymer Lett. Ed.*, v.15, 271-275, 1977.
79. POSHYACHINDA, S. ; KANITTHANON, V. FT Raman spectroscopic study of the diimide hydrogenation of *cis*-polybutadiene: some evidence of *cis-trans* isomerization. *Spectrochimica Acta*, v.50A, n.11, 2011-2017, 1994.
80. EDWARDS, H.G.M. ; FARWELL, D.W. ; JOHNSON, A.F. ; LEWIS, I.R. ; WARD, N.J. ; WEBB, N. Spectroscopic studies of an ambient-pressure process for the selective hydrogenation of polybutadienes. *Macromolecules*, v.25, 525-29, 1992.

81. PARKER, D.K. New emulsion polymers via diimide technology HNBR & HSBR. *Annu. Meet. Proc. Int. Inst. Synth. Rubber Prod.*, 35<sup>th</sup> TS51-TS67, 1994.
82. SANUI, K. ; MacKNIGHT, W.J. ; LENZ, R.W. The hydrogenation of a polypentenamer and thermal properties of the resulting products. *J. Polymer Sci. : Polymer Lett. Ed.*, v.11, 427-434, 1973.
83. SANUI, K. ; LENZ, R.W. ; MacKNIGHT, W.J. Preparation of a polypentenamer having pendant ionic groups and its hydrogenated derivatives. *J. Polymer Sci. : Polymer Chem. Ed.*, v.12, 1965-81, 1974.
84. STABILIZATION of adhesives and sealants, Ciba-Geigy - Additives Division - Marketing Center Stars - october 1993.
85. PARKER, D.K. Improved aging and UV resistance of TPEs derived from diimide HSBRs. *Rubber World*, v.213, n.1, 33-36, 1995.
86. PARKER, D.K. ; ROBERTS, R.F. ; SCHIESSI, H.W. A new process for the preparation of highly saturated nitrile rubber in latex form. *Rubber Chem. & Tech.*, v.65, 245-58, 1992.
87. PARKER, D.K. ; RUTHENBURG, D.M. Process for the preparation of hydrogenated rubber. *United States Patent*, 5,424,356, 1995.
88. BRAUDE, E.A. ; LINSTED, R. P. Hydrogen transfer. Part I. Introductory Survey. *J. Chem. Soc.*, 3544, 1954.
89. BRIEGER, G. ; NESTRICK, T.J. Catalytic transfer hydrogenation. *Chem. Rev.*, v.74, 567, 1974.
90. JOHNSTONE, R.A.W. ; WILBY, A.H. Heterogeneous catalytic transfer hydrogenation and its relation to other methods for reduction of organic compounds. *Chem. Rev.*, v.85, 129-170, 1985.
91. ; ZINI, C.A. ; HOLLEBEN, M.L.A. von Hidrogenação catalítica heterogênea por transferência e sua relação com outros métodos de redução de cetonas  $\alpha,\beta$ -insaturadas. *Química Nova*, v.15, n.1, 40-54, 1992.
92. HOLLEBEN, M.L.A. von ; SILVA, S.M. ; MAULER, R.S. Hydrogenation of styrene-butadiene rubber by hydrogen transfer from limonene. *Polymer Bull.*, v.33, 253, 1994.

93. HOLLEBEN, M.L.A. von ; CALCAGNO, C.I.W. ; ZUCOLOTTO, M. ; MAULER, R.S. Catalytic transfer hydrogenation: The influence of functional group on the efficiency of the some polybutadiene rubbers reduction. IN: *2º Simpósio Íbero Americano de Polímeros; 4º Simpósio Latino Americano de Polímeros; VI International Macromolecular Colloquium*, [Anais....] Gramado, RS, 1994. P517.
94. AGNELLI, J.A.M. - *Síntese e propriedades de poliuretanos obtidos a partir do polibutadieno líquido hidroxilado e de seus derivados hidrogenados*. Rio de Janeiro, 1983. Tese (Doutorado), Instituto de Macromoléculas, UFRJ, 1983.
95. ZUCOLOTTO, M. - *Estereoquímica e mecanismo da hidrogenação catalítica heterogênea por transferência de hidrogênios de moléculas hidroaromáticas*. Porto Alegre, 1994. Tese (Mestrado), Instituto de Química, UFRGS, 1994.
96. A purificação foi realizada pela dissolução do polímero em tolueno (5%) seguida de filtração e precipitação em etanol, numa razão 10:1, etanol e solução.
97. SILVERSTEIN, R.M. ; BASSIER, C.G. ; MORRIL, T.C. *Spectrometric identification of organic compounds*, 5a Ed., New York: John Wiley & Sons, Inc., 1991.
98. ZINI, C.A. - *Utilização do limoneno como doador de hidrogênios na redução catalítica por transferência de algumas cetonas alicíclicas  $\alpha,\beta$ -insaturadas*. Porto Alegre, 1990. Tese (Mestrado), Instituto de Química, UFRGS, 1990.
99. PRETSCH, E. ; CLERC, T. ; SEIBL, J. ; SIMON, W. *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*, Madrid: Alhambra, 1980, p.182-183.
100. AUGUSTINE, R.L. *Catalytic hydrogenation: Techniques and applications in organic synthesis*, New York: Marcel Dekker, Inc., 1965, p.36-37.
101. HOLLEBEN, M.L.A. von ; ZUCOLOTTO, M. ; ZINI, C.A. ; OLIVEIRA, E.R.A. Selective reduction of  $\alpha,\beta$ -unsaturated ketones. *Tetrahedron*, v.50, n.4, 973-978, 1994.

102. Possivelmente  $\gamma$ -terpineno e  $\alpha$ -terpineno.
103. MAULER, R.S. ; GALLAND, G.B. ; SAMIOS, D. ; TOKUMOTO, S. Functional group determination in hidroxilated polymers. *Eur. Polym. J.*, v.31, n.1, 51-55, 1995.
104. McNAIR, H.M. ; BONELLI, E.J. *Basic Chromatography* ; Varian Aerograph, Ed., New York, 1967, p.117.
105. TAKAHASHI, M.F.K. ; POLITO, W.L. Aplicações da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier para especificação isomérica de polibutadienos hidroxilados utilizados na síntese de polímeros Pu-propelentes. *Polímeros: Ciência e tecnologia*, 37-43, 1997.
106. HUMMEL, D. *Atlas of Polymer and Plastics Analysis*, v.2 (part b/l), New York: VCH Publishers, 1988, p.271.