

## HIDROGENAÇÕES DA BORRACHA ESTIRENO-BUTADIENO VIA TRANSFERÊNCIA DE HIDROGÊNIO DO LIMONENO

Maria Luiza Ambros von Holleben, Raquel Santos Mauler e Silvana M. Silva.

Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul



### SUMÁRIO

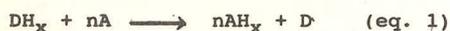
Este trabalho é um estudo sobre a aplicabilidade da hidrogenação catalítica heterogênea, por transferência para a redução das unidades olefinicas do polímero estireno-butadieno (SBR), usando o limoneno como doador de hidrogênios e como solvente da reação e Pd/C 10% como catalisador. Foi verificada a influência do tempo de aquecimento na redução do aceptor e nas transformações estruturais do doador. O mais alto percentual de redução obtido foi 70% em 150 min de ebulição. Tempos mais longos de aquecimento não alteram os resultados pois verificou-se inexistir no meio reacional quaisquer moléculas com baixo potencial de oxidação. Trata-se de um recurso simples e economicamente acessível, que consiste apenas em aquecer a ebulição uma mistura do doador de hidrogênios, o limoneno, principal constituinte do óleo de laranja, com o aceptor em presença do catalisador, em geral paládio, que além de ser facilmente separado do meio reacional, pode ser reutilizado em sucessivas reações.

SBR, hidrogenação, limoneno, polímero, paládio.

### INTRODUÇÃO

A redução de unidades olefinicas em polímeros e copolímeros tem um importante papel no desenvolvimento da ciência polimérica, pois é uma das mais antigas reações de modificação destas estruturas. Esta modificação quando realizada pela hidrogenação clássica, a hidrogenação catalítica heterogênea, além de ser de difícil elaboração, pois é necessário o uso de altas temperaturas e pressões de hidrogênios, exige grandes quantidades de catalisador para que os polímeros sejam eficientemente reduzidos. Todavia, estas condições reacionais geram resultados insatisfatórios, já que promovem a quebra da cadeia polimérica, resultando produtos de baixo peso molecular. Para superar estas inconveniências tem-se tentado substituir a catálise heterogênea pela homogênea, usando, por exemplo, compostos de boro, os quais também tem mostrado eficiência reduzida, uma vez que, exigindo altas temperaturas para a redução do polímero, também promovem a degradação da cadeia. Outro método homogêneo de hidrogenação bastante utilizado, e que apresenta resultados mais satisfatórios, é a redução do polímero, usando a diimida gerada "in situ" pela decomposição térmica de p-toluenossulfonil-hidrazida. Este método, contudo, também apresenta a degradação da cadeia como reação lateral, acompanhada pela inserção de fragmentos de hidrazina ao polímero [1,2].

A hidrogenação catalítica por transferência (HCT), usando como doador de hidrogênios uma molécula hidroaromática, para a redução de compostos orgânicos é um recurso que tem sido pouco utilizado. Este processo pode ser generalizado na equação (1), onde a substância doadora, DH<sub>x</sub>, pode, em princípio, ser qualquer molécula orgânica de baixo potencial de oxidação para que a transferência do hidrogênio à substância aceptor, A, possa ocorrer em condições suaves [3,4,5].



Recentemente, foi desenvolvido um estudo sistemático sobre a redução da ligação dupla entre

carbonos em cetonas alifáticas  $\alpha,\beta$ -insaturadas, usando uma molécula hidroaromática, o limoneno, como doador de hidrogênios e Pd/C 10% como catalisador. Além de completa seletividade e alto índice de conversão em cetona saturada, foi atestada a simplicidade do método, que consiste apenas em aquecer a ebulição, com agitação magnética por um período de tempo, a mistura doador, aceptor e catalisador, sendo que este último, por ser sólido, pode ser facilmente removido por filtração [6]. Adicione-se a isto o fato da reação não necessitar a adição de ácidos ou bases.

Em relação a aplicação deste método para a redução de polímeros, o único exemplo conhecido é sobre um estudo desenvolvido para a redução do polibutadieno líquido hidroxilado, PBLH, usando o mesmo doador de hidrogênios, e que mostrou uma redução de 50%, aproximadamente, das unidades olefinicas após 50 horas de reação, quando foi utilizado Pd/C 10% comercial [7].

Em trabalho anterior foram comunicados os estudos que levaram as condições reacionais adequadas para utilizar a hidrogenação catalítica por transferência, utilizando o limoneno como doador de hidrogênios e como solvente da reação e Pd/C 10% comercial como catalisador, para a redução das ligações olefinicas do copolímero butadieno-estireno (SBR) [8]. Neste trabalho pesquisou-se a influência do tempo de reação no percentual da redução e as modificações estruturais que ocorrem durante o processo.

### METODOLOGIA

#### Material

Nesta pesquisa o substrato estudado foi a SBR 1502, copolímero butadieno-estireno 75/25, procedência Petroflex S/A, a qual foi usada após purificação. Como doador de hidrogênios foi utilizado limoneno, procedência Dieberger Óleos Essenciais, que foi usado como recebido, e como catalisador Pd/C 10%, procedência Merck-Schuchardt 807104, lote 7243972. O hexano, etanol 95% e tolueno p.a., do Grupo Química, foram usados como recebidos. A reação foi desenvolvida em balão

bitubulado de fundo redondo, acoplado a um condensador de refluxo, colocado verticalmente e um termômetro na abertura lateral. A mistura, agitada magnéticamente, foi aquecida em banho de óleo. A remoção do catalisador foi feita por filtração através de Celite, procedência Merck. As análises das reações foram realizadas por Ressonância Magnética Nuclear de Próton num espectrômetro Varian XL-200 e por Cromatografia em Fase Gasosa num cromatógrafo CG modelo 3537D, com coluna carbowax de 20 m de comprimento, temperatura do injetor 180°C, temperatura do detector 240°C e de coluna 180-200°C (4°C/min)

#### Método

Para a purificação da SBR, o procedimento usual foi dissolvê-la (cerca de 2 g) em tolueno p.a. (70 ml), agitando magneticamente, por 4h30min a solução, que é então filtrada através de um funil de Buchner, e precipitando-a em etanol. O polímero purificado, separado por nova filtração, é conservado em frasco escuro, sob refrigeração. A pureza da SBR, após este tratamento, foi verificada por Ressonância Magnética Nuclear de Próton, dissolvida em tetracloreto de carbono.

Para a redução da SBR, o procedimento usual foi colocar num balão bitubulado de 50 ml de capacidade, 0,059 g de Pd/C 10%, 19 ml de limoneno e 0,8 g do polímero. A mistura, agitada magneticamente, foi aquecida em banho de óleo até a ebulição (175-185°C), a qual foi mantida por períodos de 50 min, 100min, 150min e 200min. Após o tempo de reação, a mistura foi resfriada, adicionada de hexano e 6 g de Celite. Após agitar esta mistura por 10 min, filtrou-se através de funil de Buchner, retirando-se o catalisador. O filtrado foi adicionado de etanol 95%, precipitando o polímero que foi separado por filtração.

O percentual de redução das ligações olefinicas da SBR foi avaliado pelo espectro obtido em Ressonância Magnética Nuclear de Próton do polímero reduzido, dissolvido em tetracloreto de carbono. O quociente (Q) entre o número de prótons vinílicos e o número de prótons aromáticos, fornecidos pelo espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do polímero reduzido, foi relacionado com o quociente (Q') obtido entre os números dos citados prótons obtidos no espectro da SBR purificada. O percentual de ligações olefinicas reduzidas na SBR foi obtido utilizando a equação 1.

$$\% \text{ redução} = 100 - 100 \times \frac{Q}{Q'} \quad (\text{eq. 1})$$

O filtrado final, obtido após a separação do polímero reduzido foi analisado em cromatografia em fase gasosa e, por comparação com padrões, determinada a sua composição.

#### RESULTADOS E DISCUSSÕES

O percentual de redução do polímero, após a reação de hidrogenação catalítica por transferência de hidrogênios do limoneno, foi avaliado através do quociente Q do polímero reduzido e do quociente Q' da SBR purificada. Este quociente, Q e Q', foi obtido pela razão entre o valor de integração de todos os prótons vinílicos e o valor de integração de todos os prótons aromáticos, respectivamente em cada espectro do polímero reduzido e da SBR purificada. Estes quocientes, aplicados na equação 2 podem revelar o percentual de redução, uma vez que o valor de integração dos prótons vinílicos deve variar com o tempo de reação, enquanto o valor referente aos prótons aromáticos deve permanecer constante. Isto foi possível devido a qualidade dos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  obtidos, quando a amostra é dissolvida em tetracloreto de carbono, conforme pode ser observado na Figura 1. O

único inconveniente foi a dificuldade de dissolução da SBR e de seus produtos de redução neste solvente. Embora a solubilidade fosse maior em clorofórmio deuterado, os espectros não foram adequados para este cálculo, devido a integração do solvente junto com os prótons aromáticos.

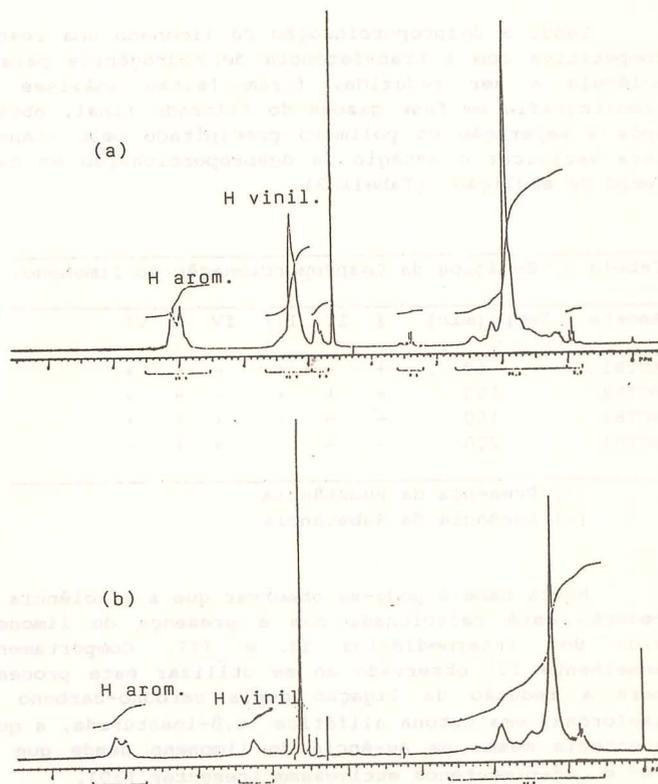


Figura 1. (a) Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da SBR purificada.  
(b) Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do produto reduzido após 150min de reação.

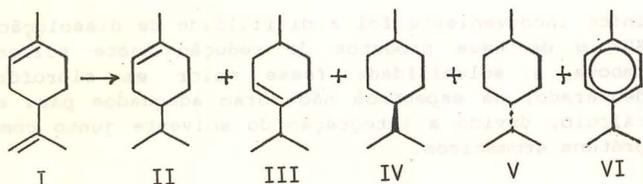
Na Tabela 1 são mostrados os resultados obtidos, pela média aritmética de três experiências para cada tempo de reação, calculados conforme equação 2.

Tabela 1 - Resultados das reações de redução(a)

Amostra	Tempo(min)	(Q)	Redução %
HCTB1	50	1,29	51,14
HCTB2	100	1,07	59,47
HCTB3	150	0,79	70,08
HCTB4	200	0,92	65,16

(a) O quociente Q', calculado pela média aritmética de três análises de RMN de  $^1\text{H}$  da SBR foi 2,64.

O crescente percentual de redução verificado em até 150 min de reação permite que possa se obter diferentes produtos partindo da SBR, bastando para isto um controle no tempo em que a mistura reacional é mantida a ebulição. Prolongando o tempo de reação, não mais ocorre redução da ligação dupla, o que pode ser explicado pela presença, apenas, dos p-mentanos, trans(IV) e cis(V), e do p-cimeno(VI) na mistura reacional, desde 150°C minuto de reação. Estas estruturas, produtos finais de desproporcionamento do limoneno(I), possuem baixo potencial de oxidação e são formados através dos intermediários  $\Delta^1$ -p-menteno (II) e  $\Delta^3$ -p-menteno (III), os quais também atuam como doadores de hidrogênio [3,9] (eq.3).



Sendo a desproporcionação do limoneno uma reação competitiva com a transferência de hidrogênios para a molécula a ser reduzida, foram feitas análises em cromatografia em fase gasosa do filtrado final, obtido após a separação do polímero precipitado pelo etanol, para verificar o estágio da desproporcionação em cada tempo de ebulição. (Tabela 2).

Tabela 2. Estágios da Desproporcionação do limoneno.

Amostra	Tempo(min)	I	II	III	IV	V	VI
HCTB1	50	+	+	+	-	-	+
HCTB2	100	+	+	+	-	-	+
HCTB3	150	-	-	-	+	+	+
HCTB4	200	-	-	-	+	+	+

(+) Presença da substância

(-) Ausência da Substância

Nesta tabela pode-se observar que a eficiência da redução está relacionada com a presença do limoneno e/ou dos intermediários II e III. Comportamento semelhante foi observado ao se utilizar este processo para a redução da ligação dupla carbono-carbono da isoforona, uma cetona alifática  $\alpha,\beta$ -insaturada, a qual acontecia mesmo em ausência do limoneno desde que os  $\Delta^1$  e  $\Delta^3$ -p-mentenos estivessem presentes [10].

Por outro lado, comparando o máximo de redução alcançado com a SBR (70% em 150 min de ebulição) com o máximo de redução obtido com o PBLH (50% em 50 horas de ebulição), quando utilizou Pd/C 10% comercial, pode-se sugerir que a presença de hidroxilas no polímero pode ter fortalecido interações deste com o catalisador, prejudicando sua desorção; o processo de desproporcionação do limoneno; e a transferência de hidrogênios, fato este que não deve ocorrer tão intensamente com a SBR.

#### CONCLUSÃO

A hidrogenação catalítica por transferência de hidrogênios é uma alternativa vantajosa em relação aos métodos usuais para a redução do polímero butadieno-estireno(SBR), pois utiliza como doador de hidrogênios e como solvente da reação, o limoneno, que é o principal constituinte do óleo de laranja, da qual o Brasil é o maior produtor mundial. Trata-se de um procedimento simples e seguro, pois não necessita de altas temperaturas ou pressão, ocorrendo em meio neutro e num tempo de reação relativamente curto em relação aos outros métodos registrados na literatura. Não foi constatada reticulação do polímero. O percentual de redução poderá ser aumentado, a semelhança do que já se conseguiu em outros substratos [6], necessitando para isto realizar novas experiências com o polímero estireno-butadieno (SBR). Este trabalho está em andamento.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Prof. Dr. Ailton de Souza

Gomes pelo estímulo e discussão na elaboração deste Trabalho. Agradecem à Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS, pelos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e ao CNPq pelo suporte financeiro.

#### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HARWOOD, H.J.; RUSSEL, D.B.; VERTHE, J.J.A.; ZYMONAS, J. "Die Makromolekulare Chemnie", 164, pp. 1-12 (1973).
- [2] HAHN, S.F. "J, Polym. Sec. Part A: Polymn. Chem.", 30(3). (1992).
- [3] BRIEGER, G. e NESTRICK, T. Chem. Rev., 74, pp. 56-80, (1974).
- [4] JOHNSTONE, R.A.W.; WILBY, A.H. Chem.Rev., 85, pp. 129-170, (1985).
- [5]. ZINI, CLAUDIA A.; HOLLEBEN, MARIA LUIZA A. von; - Química Nova, V.15, n.1, pp. 40-54, (1992).
- [6] HOLLEBEN, MARIA LUIZA A. von; ZINI, CLAUDIA A.; OLIVEIRA, EDUARDO R.; ZUCOLOTO, MÔNICA; 5th Brazilian Meetin on Organic Synthesis, Campinas, São Paulo, Brasil, Setembro de 1992.
- [7] AGNELLI, JOSÉ AUGUSTO M.; Tese de Doutorado. Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil (1993)
- [8] HOLLEBEN, MARIA LUIZA A. von.; MAULER, RAQUEL S.; SILVA, SILVANA M.; V International Macromolecular Colloquium, Gramado, Rs, Brasil, Setembro de 1992.
- [9] ZINI, CLAUDIA A. Tese de Mestrado. Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1991.
- [10] HOLLEBEN, MARIA LUIZA A. von.; ZUCOLOTO, MÔNICA. Resultados não publicados. Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1993.

#### SUMMARY

In this work it was present the results obtained from the study about the application of heterogeneous catalytic transfer hydrogenation for the olefin units reduction of styrene-butadiene polymer (SBR) using limonene as hydrogen donor and as reaction solvent and Pd/C (10%) as catalyst. It was study the influence of the donor heating time on the acceptor reduction and on the structure transformation. The higher percentage of reduction was 70% in 150 min of reaction. At higher reaction time it was not observed modification on the results since it was not detect any molecule with low oxidation potencial in the reaction system. This process is a simple and economical method that consist in heating to boiling point a mixture of a hydrogen donor, limonene principal constituent of orange oil, and a acceptor, in the presence of a catalyst, usually palladium, which is ease separated from the reaction medium and can be reutilized in successive reaction.