
UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química

EVELISY CRISTINA DE OLIVEIRA NASSOR

**Catalisadores de Pd Metálico Modificados por Líquidos
Iônicos para a Hidrogenação Seletiva de Compostos Poli-
insaturados.**

BELO HORIZONTE
2012

UFMG/ICEx/DQ - 917
T.403^a

EVELISY CRISTINA DE OLIVEIRA NASSOR

**Catalisadores de Pd Metálico Modificados por Líquidos
Iônicos para a Hidrogenação Seletiva de Compostos Poli-
insaturados.**

Tese apresentada ao Departamento
de Química do Instituto de Ciências
Exatas da Universidade Federal de
Minas Gerais, como requisito para
obtenção do grau de Doutora em
Ciências – Química

BELO HORIZONTE
2012

Nassor, Evelisy Cristina de Oliveira

Catalisadores de Pd metálico modificados por líquidos iônicos para a hidrogenação seletiva de compostos poliinsaturados / Evelisy Cristina de Oliveira Nassor. 2012.

128 f. : il.

Orientadora: Maria Helena Araújo.

Co-orientador: Eduardo Nicolau dos Santos.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química.

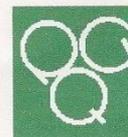
Inclui bibliografia.

1. Química Inorgânica - Teses 2. Líquidos iônicos - Teses 3. Hidrogenação - Teses 4. Catalisadores de paládio - Teses I. Araújo, Maria Helena, Orientadora II. Santos, Eduardo Nicolau dos, Co-orientador III. Título.

CDU 043



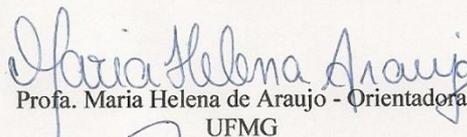
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEx
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3499-5732
FAX: 031 - 3499-5700
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br

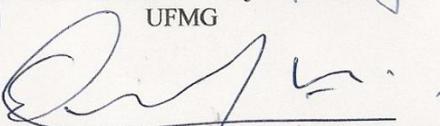


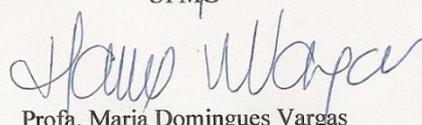
**"Catalisadores de Pd Metálico Modificados por Líquidos Iônicos para a
Hidrogenação Seletiva de Compostos Poli-Insaturados"**

Evelisy Cristina de Oliveira Nassor

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

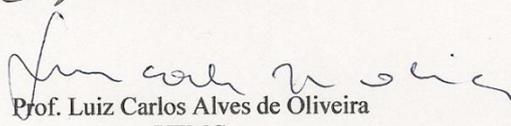

Profa. Maria Helena de Araujo - Orientadora
UFMG


Prof. Eduardo Nicolau dos Santos - Co-Orientador
UFMG


Profa. Maria Domingues Vargas
UFF


Prof. Roberto Fernando de Souza
UFRGS


Prof. Adão Aparecido Sabino
UFMG


Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira
UFMG

Belo Horizonte, 06 de agosto de 2012.

Dedico este trabalho aos meus pais Antônio Carlos e Maria de Lourdes e ao meu esposo Romeu.

Cada pessoa que passa em nossa vida passa sozinha, é porque cada pessoa é única e nenhuma substitui a outra! Cada pessoa que passa em nossa vida passa sozinha e não nos deixa só porque deixa um pouco de si e leva um pouquinho de nós. Essa é a mais bela responsabilidade da vida e a prova de que as pessoas não se encontram por acaso.

Charles Chaplin

Agradecimentos

À Deus por estar sempre presente guiando meus caminhos.

Aos meus pais Antonio Carlos e Maria de Lourdes. Pai e mãe, vocês me ensinaram que na vida existem obstáculos e me ajudaram a enfrentá-los com honestidade, paciência e esperança. Ensinaram-me que se um dia eu quisesse ser alguém nessa vida eu teria que ser forte e correr atrás dos meus objetivos, sem passar por cima de ninguém. Se eu consegui chegar onde estou agora, devo a vocês.

Às minhas irmãs Thaís e Camila e ao meu querido sobrinho Paulinho, por toda paciência e compreensão, por todo amor e momentos felizes.

Ao meu esposo Romeu por estar sempre ao meu lado, me apoiando nas horas difíceis, me aconselhando em momentos incertos. Agradeço, meu amor, por você ser esta pessoa cativante, apaixonante e admirável. Agradeço, por todo amor, carinho, apoio e compreensão. Por todos os momentos felizes. Por tudo que representa pra mim.

A minha orientadora Maria Helena pela compreensão, ajuda e por ter me acolhido quando cheguei na UFMG. Aprendi muito com você Mari.

Ao meu co-orientador Eduardo Nicolau por toda ajuda e dedicação, principalmente nos momentos difíceis.

Ao Rochel Lago, pela grande ajuda. Obrigada por ter mostrado os caminhos, por ter ajudado tanto. Por ter participado tão afundo deste trabalho. Agradeço também à Flávia, por toda ajuda, principalmente com os artigos.

Aos meus alunos de iniciação científica, Henrique, Heveline e Rafael, pela contribuição no meu doutorado e pela amizade.

A todos que fazem ou fizeram parte do Grupo de Tecnologias Ambientais – GRUTAn: Carla, Marcelo, Juber, Aluir, Patrícia, Raquel, Juliana, Ana Paula, Jamerson, Renata, Paula, Ivo, João André, Alex, Valéria, Henrique, Demétrio, Bruno, Juan, Aline Oliveira, Ana Luiza, Aline Barros, Heveline, Camila, Camilinha, Taís, Livia, Miguel, Kim, Fabiano, Fernanda, Isadora, Lílian, Weverson. Obrigada pela boa convivência, pela ajuda, pela amizade. Desculpe se esqueci de alguém, este laboratório tem um fluxo muito grande

de pessoas... Gostaria de agradecer em especial à Juliana, por toda ajuda principalmente no início, quando era tudo tão difícil. Paty, obrigada pelos sábios conselhos e conversas que me ajudaram nos momentos de desespero e tristeza. Raquel, obrigada pela colaboração e por sempre estar disposta a ajudar. Carla e Marcelo, obrigada também pela ajuda e pelos momentos de alegria.

Aos grandes amigos que fiz durante esta etapa, Patrícia, Juliana, Raquel (e respectivos). Agradeço pela paciência, compreensão e amizade. Aprendi muito da vida com vocês. Agradeço a Deus por ter colocado vocês no meu caminho.

A todos que fazem ou fizeram parte do grupo de catálise: Kelley, Alexandra, Vinícius, Schubert, Ricardo, Maria João, Luiza, Luciana, Luciano, Camila, Marina, Augusto, Ágata, pela ajuda e compreensão. Desculpe se esqueci alguém. Em especial Kelley, Alexandra e Camila, obrigada pela ajuda nos CGs.

Aos meus familiares: avós, tios e primos, por estarem sempre torcendo por mim.

Aos meus orientadores, amigos e colegas de graduação e mestrado: Eduardo, Kátia, Calefi, Cíntia, Érica, Mirane, Larissa, Emiliane, Liziane, Marcela, Paula, Lílian, Gustavo, Alexandre, Alex, Emerson, Bruno, Lucas, Eliane, Lucimara, Michelle, Natália, Omar, Rafael, Flávia, Lucas, Eduardo, Marcela, Carol, Vanessinha, Diogo, Francieli, Bruno, Eveline, Mychelli, Sandrinha, Glenda, Fernanda e Diorginis. Obrigada pelos momentos felizes e por tudo que aprendi com vocês.

As minhas velhas amigas: Tanila, Simone, Karla, Nathália, Érica e Cíntia. Agradeço o apoio e a grande amizade.

Ao prof. José Domingos Ardisson pelas análises de espectroscopia Mössbauer e Difração de Raios-X.

Ao Centro de Microscopia da UFMG pelas imagens de MEV e MET produzidas.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Química da UFMG que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

*“And you run and you run to catch up with the sun, but it's sinking
And racing around to come up behind you again
The sun is the same in a relative way, but you're older
Shorter of breath and one day closer to death*

*Every year is getting shorter, never seem to find the time
Plans that either come to naught or half a page of scribbled lines
Hanging on in quiet desperation is the English way
The time is gone the song is over, thought I'd something more to say”*

Pink Floyd

Resumo

Neste trabalho de doutorado, catalisadores heterogêneos imobilizados em líquido iônico (LI) suportado foram preparados, caracterizados e a atividade catalítica destes materiais investigada em reações de hidrogenação dos substratos 1,5-ciclooctadieno (1,5-COD), *trans*-cinamaldeído (CALD) e nitrobenzeno (NB).

Dois métodos foram utilizados na preparação dos catalisadores. No primeiro, catalisadores de Pd/C comercial foram recobertos com diferentes quantidades de LIs. Esse método é conhecido como *SCILL* e consiste de catalisadores sólidos (heterogêneos) recobertos com camadas de LI. No segundo, partículas de Pd foram dispersas em LI e suportados na superfície de materiais magnéticos, i) partículas com núcleos de ferro recoberto com carbono (Fe@C) e ii) partículas magnéticas de níquel/molibdênio recobertas com carbono (NiMo@C). Esse método é conhecido como *SILP*, e refere-se a catalisadores imobilizados em fases de líquido iônico suportado.

No capítulo 1 é apresentada uma introdução geral sobre líquidos iônicos, suas propriedades e aplicações em catálise. Os tipos de suportes utilizados para a imobilização de catalisadores e reações de hidrogenação também são abordados. O capítulo 2 apresenta os objetivos e no Capítulo 3 é descrita a parte experimental do trabalho.

O capítulo 4 apresenta a preparação e a caracterização dos catalisadores de Pd/C recobertos com diferentes quantidades dos LI's brometo de 1-hexil-3-metilimidazólio (HMIIm.Br) e tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIIm.BF₄), preparados pelo método *SCILL*. As quantidades de líquido iônico utilizadas foram de 0,5; 1; 2,5; 5 e 10% de HMIIm.Br e 1 e 5% de BMIIm.BF₄. Estes materiais foram caracterizados por Difração de Raios-X, Análise Térmica e Microscopia Eletrônica de Varredura e foi possível identificar as fases de Pd⁰ e carbono amorfo, e presença do LI. Os materiais preparados foram testados nas reações de hidrogenação dos substratos 1,5-COD e CALD. Para CALD, a hidrogenação mostrou-se dependente da temperatura e da quantidade de LI presente na superfície do catalisador. O aumento da camada de LI favoreceu a hidrogenação completa. Já para 1,5-COD observou-se uma melhoria na seletividade para o produto intermediário cicloocteno (COE). Este estudo mostrou como o recobrimento dos catalisadores pelo LI influencia na seletividade das reações, sendo que tanto a dissolução do substrato e dos produtos, como as interações substrato-LI podem ser alteradas dependendo do LI empregado.

O capítulo 5 apresenta a preparação e a caracterização das partículas magnéticas de ferro recobertas por carbono Fe@C e dos catalisadores de Pd disperso em LI suportados em Fe@C. O suporte Fe@C foi preparado através do método *CVD* (*Chemical Vapor*

Deposition) à 800°C. O líquido iônico brometo de HMI_m.Br (1 e 22% em massa) contendo o Pd disperso foi imobilizado em Fe@C, dessa forma, obteve-se Pd-LI/Fe@C através do método de impregnação. Através da Análise Térmica, Espectroscopia na região do Infravermelho e Microscopia Eletrônica de Varredura foi possível identificar o líquido iônico nos materiais. Medidas de tamanho médio de cristalito por Difração de Raios-X sugeriram cristalitos de Pd com dimensões de aproximadamente 5 nm. Os catalisadores foram utilizados em reações de hidrogenação dos substratos 1,5-COD e CALD. Para 1,5-COD e CALD, com o catalisador Pd-LI/Fe@C preparado com 22% em massa de HMI_m.Br, observou-se a baixa atividade do catalisador, o que foi atribuído à quantidade relativamente elevada de LI imobilizado. Para o catalisador de Pd-LI/Fe@C preparado com 1% de LI observou-se um comportamento diferente, uma melhor atividade e seletividade para a hidrogenação do 1,5-COD. Já para CALD este mesmo catalisador apresentou baixa atividade e seletividade. Estes resultados mostraram-se bastante interessantes com relação à influência do LI na atividade e seletividade dos catalisadores.

O capítulo 6 apresenta a preparação e a caracterização do suporte de NiMo@C e dos catalisadores de Pd disperso em líquido iônico suportado em NiMo@C (método SILP). O suporte magnético NiMo@C foi preparado pelo método CVD à 800°C. Os catalisadores de Pd foram dispersos em 1 e 2,5% em massa do LI BMI_m.BF₄ e imobilizados na superfície do suporte magnético pelo método de impregnação. Foi possível identificar através de análises de Difração de Raios-X as fases de Ni metálico, carbeto de molibdênio e carbono grafítico. A presença de carbono no material também foi confirmada por TG/DTA. Os materiais preparados foram investigados em reações de hidrogenação do 1,5-COD e NB, e foi possível estudar a influência do LI na atividade e seletividade destes catalisadores. Para 1,5-COD observou-se a melhoria na seletividade para o produto intermediário. Para NB observou-se elevada seletividade para anilina com todos os catalisadores, contendo ou não LI, no entanto, observou-se melhoria na atividade do catalisador com o aumento da quantidade de LI. Este comportamento foi atribuído à possível interação entre substrato e LI, que favoreceu o acesso do substrato ao catalisador e conseqüentemente melhorou a atividade.

O Capítulo 7 apresenta as conclusões gerais do trabalho.

Abstract

In this work, heterogeneous catalysts immobilized on supported ionic liquid (IL) were prepared, characterized and investigated in hydrogenation reactions of the substrates 1,5-cyclooctadiene (1,5-COD), *trans*-cinnamaldehyde (CALD) and nitrobenzene (NB).

Two methods were used to prepare the catalysts. In the first, commercial Pd/C catalyst was coated with different amounts of ionic liquids. This method is known as SCILL and consists of a solid catalyst (heterogeneous) covered with IL layers. In the second, Pd nanoparticles were dispersed in IL and supported on the surface of magnetic materials, i) magnetic particles of iron core coated with carbon (Fe@C) and ii) magnetic particles of nickel/molybdenum coated with carbon (NiMo@C). This method is known as SILP, and it is related to catalysts immobilized on supported ionic liquid phases.

Chapter 1 presents a general introduction about ionic liquids, their properties and applications in catalysis. The types of support used for the catalysts immobilization and hydrogenation reactions are also introduced. Chapter 2 presents the objectives and Chapter 3 describes the experimental work.

Chapter 4 shows the preparation and characterization of the Pd/C catalyst coated with different amounts of the ILs 1-hexyl-3-methylimidazolium bromide (HMIIm.Br) and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (BMIIm.BF₄), prepared by the SCILL method. The amounts of ionic liquid used were 0,5; 1; 2,5; 5 and 10 wt% for HMIIm.Br and 1 and 5 wt% for BMIIm.BF₄. These materials were characterized by X-ray diffraction, thermal analysis and scanning electron microscopy and it was possible to identify the phases of Pd and amorphous carbon, and the presence of IL. The prepared materials were investigated in the hydrogenation reactions of CALD and 1,5-COD. For CALD, the hydrogenation was dependent on the temperature and the amount of IL on the catalyst surface. The increase in the IL layer favored the total hydrogenation. As for 1,5-COD, it was observed an improvement in selectivity for the intermediate cyclooctene (COE). This study showed how the IL can influence the reactions selectivity, both the dissolution of the substrate and products and the interactions IL-substrate can be changed depending on the employed IL.

Chapter 5 shows the preparation and characterization of iron magnetic particles coated with carbon Fe@C and the Pd catalyst dispersed in IL supported on Fe@C. The support Fe@C was prepared by the CVD method (Chemical Vapor Deposition) at 800°C. The ionic liquid HMIIm.Br (1 and 22 wt%) containing dispersed Pd was immobilized on Fe@C to obtain Pd-LI/Fe@C by the impregnation method. Through thermal analysis, infrared spectroscopy and scanning electron microscopy was possible to identify the ionic liquid in the materials. Crystallite average size measurements by X-ray diffraction suggested the Pd

crystallites dimensions of approximately 5 nm. The catalysts were used in hydrogenation reactions of 1,5-COD and CALD. For 1,5-COD and CALD with the catalyst Pd-LI/Fe@C prepared with 22 wt% of HMIIm.Br, it was observed a low catalyst activity, which was attributed to the relatively high amount of IL immobilized. For the catalyst Pd-LI/Fe@C prepared with 1 wt% of IL, it was observed a different behavior, the activity and selectivity improvement for the hydrogenation of 1,5-COD. As for CALD this same catalyst showed a low activity and selectivity. These results were very interesting with respect to the IL influence in the activity and selectivity of catalysts.

Chapter 6 shows the preparation and characterization of the support NiMo@C and the Pd catalyst dispersed in the ionic liquid supported on NiMo@C (SILP method). The magnetic support NiMo@C was prepared by the CVD method at 800°C. The catalysts were dispersed in the IL BMIIm.BF₄ (1 and 2,5 wt%) and immobilized on the magnetic support surface by the impregnation method. Phases of metallic Ni, molybdenum carbide and graphitic carbon were identified through X-ray diffraction analysis. The presence of carbon in the material was also confirmed by TG/DTA. The prepared materials were investigated in hydrogenation reactions of 1,5-COD and NB, and it was possible to study the influence of IL in the activity and selectivity of these catalysts. For 1,5-COD it was observed the improvement in selectivity for the intermediate product COE. For NB it was observed high selectivities to aniline with all the catalysts, with or without IL, however, it was observed the improvement in catalyst activity with the increase in IL layer. This behavior was attributed to the possible interaction between substrate and IL, which favored the access of substrate to catalyst and consequently improved the activity.

The Chapter 7 presents the general conclusions of the work.

Lista de Figuras

Figura 1.1. Reação de Friedel-Crafts.....	2
Figura 1.2. Primeiro líquido iônico relatado.....	3
Figura 1.3. Líquido iônico derivado da mistura de cloreto de alquilpiridínio e tricloreto de alumínio.....	3
Figura 1.4. Líquido iônico obtido pela reação do cloreto de 1,3-dialquilimidazólio com tricloreto de alumínio.....	4
Figura 1.5. Cátions comumente utilizados em líquidos iônicos.....	5
Figura 1.6. Visão esquemática simplificada em 3D para os arranjos dos cátions 1,3-dialquilimidazólio mostrando os canais onde os ânions são acomodados.....	6
Figura 1.7. Líquido iônico derivado do 1,3-dialquilimidazólio.....	7
Figura 1.8. Representação ilustrativa de catalisadores SILP (fases de LI suportado).....	10
Figura 1.9. Separação magnética de um catalisador suportado em partículas de Ferro recoberto com carvão.....	13
Figura 3.1 Representação ilustrativa dos catalisadores baseados no método SILP.....	35
Figura 3.2 Representação ilustrativa para os catalisadores baseados no método SCILL.....	36
Figura 4.1. Representação da estrutura do líquido iônico HMIIm.Br.....	49
Figura 4.2. Atribuição dos sinais do espectro de RMN de ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para líquido iônico HMIIm.Br.....	49
Figura 4.3. Espectro de absorção na região do infravermelho para o líquido iônico HMIIm.Br.....	50
Figura 4.4. Curvas TG/DTA (sob fluxo de N_2) para o líquido iônico HMIIm.Br.....	51
Figura 4.5. Representação ilustrativa do conceito de Catalisadores Sólidos com Camadas de Líquido Iônico.....	51
Figura 4.6. Difratogramas de Raios-X obtidos para as amostras de Pd/C e Pd/C recoberto com diferentes porcentagens em massa do líquido iônico HMIIm.Br.....	52
Figura 4.7. Espectro de absorção na região do infravermelho para os catalisadores a) Pd/C, b) Pd/C-0,5LI, c) Pd/C-1LI, d) Pd/C-5LI e e) Pd/C-10LI.....	53
Figura 4.8. Imagens MEV para os catalisadores Pd/C e Pd/C recobertos com diferentes quantidades do LI HMIIm.Br.....	54
Figura 4.9. Curvas TG para os catalisadores de Pd/C e Pd/C-LI contendo 1, 5 e 10% do líquido iônico HMIIm.Br.....	55
Figura 4.10. Curvas TG para o catalisador Pd/C-10LI (HMIIm.Br) antes e após o teste de lixiviação.....	56
Figura 4.11. Imagens MEV para Pd/C e Pd/C-10LI (HMIIm.Br) antes e após o teste de	56

lixiviação.....	
Figura 4.12. Tipos de adsorção das duplas C=C e C=O na superfície do metal para aldeídos α,β -insaturados.....	57
Figura 4.13. Conversão e seletividade para as reações de hidrogenação do <i>trans</i> -cinamaldeído com os catalisadores de Pd/C e Pd/C-LI com diferentes quantidades do líquido iônico HMI _m .Br a 100°C.....	60
Figura 4.14. Conversão e seletividade para as reações de hidrogenação do <i>trans</i> -cinamaldeído com os catalisadores de Pd/C e Pd/C-LI com diferentes quantidades do líquido iônico HMI _m .Br a 80°C.....	61
Figura 4.15. Hidrogenação do <i>trans</i> -cinamaldeído com o catalisador de Pd/C-1LI (HMI _m .Br) a 80, 100 e 120°C.....	62
Figura 4.16. Hidrogenação do <i>trans</i> -cinamaldeído com o catalisador de Pd/C-1LI (HMI _m .Br) e Pd/C-1LIBF (BMI _m .BF ₄) a 100°C.....	62
Figura 4.17. Conversão e seletividade para a reação de hidrogenação do 1,5-COD com os catalisadores Pd/C e Pd/C-1LI, a 80°C, em tolueno.....	71
Figura 5.1. Difratogramas de Raios-X obtidos para a hematita (Ht) e para as partículas magnéticas recobertas por carbono (Fe@C) obtidas após ReTP da Ht com etanol a 800°C.....	78
Figura 5.2. Espectros Mössbauer (obtidos a 298 K) para a hematita (Ht) e para as partículas magnéticas recobertas por carbono (Fe@C) obtidas após ReTP da Ht com etanol a 800°C.....	79
Figura 5.3. Curvas TG (em ar) obtidas para a hematita (Ht) e para as partículas magnéticas recobertas por carbono (Fe@C) obtidas após ReTP da Ht com etanol a 800°C.....	80
Figura 5.4. Imagens MEV para a hematita (Ht) e para as partículas magnéticas recobertas por carbono (Fe@C) obtidas após ReTP da Ht com etanol a 800°C.....	81
Figura 5.5. Imagens MET para as partículas magnéticas recobertas por carbono (Fe@C) obtidas após ReTP da Ht com etanol a 800°C.....	81
Figura 5.6. Espectros Raman (514,5 nm) obtidos para hematita (Ht) e para as partículas magnéticas recobertas por carbono (Fe@C) obtidas após ReTP da Ht com etanol a 800°C.....	82
Figura 5.7. Representações ilustrativas dos catalisadores de Pd dispersos em líquido iônico e suportados em partículas magnéticas.....	83
Figura 5.8. Curvas TG (em N ₂) obtidas para as amostras HMI _m .Br, Pd-22LI/Fe@C preparadas com 5% e 10% de Pd.....	84
Figura 5.9. Difratograma de Raios-X obtido para Pd-22LI/Fe@C preparado com 5% de Pd.....	85
Figura 5.10. Difratograma de Raios-X obtido para Pd-22LI/Fe@C preparado com 10% de Pd....	85
Figura 5.11. Imagens MEV para as amostras de Fe@C e Pd-22LI/Fe@C (5% Pd).....	86
Figura 5.12. Imagens MEV para a) Pd/Fe@C, b) Pd-1LI/Fe@C e c) Pd-22LI/Fe@C (5% Pd).....	86
Figura 5.13. Espectros de absorção na região do infravermelho para o LI puro e para as amostras Pd-1LI/Fe@C e Pd-22LI/Fe@C.....	88
Figura 5.14. Representação ilustrativa de aglomerados de Fe@C contendo partículas de paládio dispersas no líquido iônico.....	88

Figura 5.15. Hidrogenação do 1,5-COD utilizando-se os catalisadores 5Pd/Fe@C, 5Pd-1LI/Fe@C e 5Pd-22LI/Fe@C, a 80°C em tolueno.....	89
Figura 5.16. Gráficos de conversão e seletividade/rendimento em função do tempo para os diferentes catalisadores na reação de hidrogenação do 1,5-COD, a 80°C em tolueno.....	90
Figura 5.17. Hidrogenação do 1,5-COD utilizando-se o catalisador 5Pd-1LI/Fe@C, a 80°C em <i>n</i> -hexano e tolueno.....	91
Figura 5.18. Hidrogenação do CALD utilizando-se os catalisadores 5Pd/Fe@C, 5Pd-1LI/Fe@C e 5Pd-22LI/Fe@C, a 80°C em tolueno.....	93
Figura 5.19. Conversão do CALD e distribuição para HALD utilizando-se os catalisadores 5Pd/C, 5Pd/Fe@C, 5Pd-1LI/Fe@C e 5Pd-22LI/Fe@C, a 80°C em tolueno.....	94
Figura 5.20. Hidrogenação do CALD utilizando-se os catalisadores 5Pd/C e 5Pd/Fe@C, a 80°C em tolueno.....	94
Figura 6.1. Difratoograma de raios-X de pó para o suporte NiMo@C.....	99
Figura 6.2 Curva TG para o suporte NiMo@C.....	100
Figura 6.3 Espectro Raman para o suporte magnético NiMo@C.....	101
Figura 6.4 Imagens MEV para o suporte magnético NiMo@C.....	101
Figura 6.5. Curvas TG/DTG para o líquido iônico BMIm.BF ₄	103
Figura 6.6. Curvas TG para os catalisadores Pd-1LI/NiMo@C e Pd-2,5LI/NiMo@C.....	103
Figura 6.7 Imagens de MEV para os catalisadores, Pd-1LI/NiMo@C e Pd-2,5LI/NiMo@C.....	104
Figura 6.8. Difratoogramas de raios-X de pó para o catalisador Pd-1LI/NiMo@C.....	105
Figura 6.9. Difratoogramas de raios-X de pó para o catalisador Pd-2,5LI/NiMo@C.....	105
Figura 6.10. Espectro de absorção na região do infravermelho para o suporte NiMo@C e os catalisadores Pd-1LI/NiMo@C e Pd-2,5LI/NiMo@C.....	106
Figura 6.11. Hidrogenação 1,5-COD com os catalisadores Pd/NiMo@C, Pd-1LI/NiMo@C e Pd-2,5LI/NiMo@C.....	108
Figura 6.12. Conversão 1,5-COD com os catalisadores Pd/NiMo@C, Pd-1LI/NiMo@C e Pd-2,5LI/NiMo@C, em diferentes temperaturas.....	109
Figura 6.13. Rendimento para COE com os catalisadores Pd/NiMo@C, Pd-1LI/NiMo@C e Pd-2,5LI/NiMo@C, em diferentes temperaturas.....	109
Figure 6.14. Hidrogenação do nitrobenzeno (NB) usando o catalisador Pd-1LI/NiMo@C.....	111
Figure 6.15. Representação ilustrativa do nitrobenzeno na superfície do catalisador recoberto com líquido iônico.....	111

Lista de Tabelas

Tabela 4.1. Conversões e seletividade para a hidrogenação do CALD.....	66
Tabela 4.2. Conversão e seletividade para a hidrogenação do 1,5-COD.....	70
Tabela 5.1 Parâmetros hiperfinos determinados para a hematita (Ht) e para as partículas magnéticas recobertas por carbono (Fe@C) obtidas após ReTP da Ht com etanol a 800°C.....	79
Tabela 5.2. Resumo das reações de hidrogenação realizadas e os resultados obtidos.....	92
Tabela 5.3. Resumo das reações de hidrogenação realizadas e os resultados obtidos.....	94
Tabela 6.1. Conversão e seletividade para a hidrogenação do 1,5-COD.....	110
Tabela 6.2. Conversão e seletividade para a hidrogenação do nitrobenzeno.....	112

Lista de Esquemas

Esquema 1.1. Rota para hidrogenação do <i>trans</i> -cinamaldeído.....	15
Esquema 1.2. Rota para hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno.....	18
Esquema 1.3. Possíveis rotas de reação para a hidrogenação do nitrobenzeno. NB: nitrobenzene; NSB: nitrosobenzeno; PHA: N-fenilidroxilamina; AN: anilina; AOB: azoxibenzeno; AB: azobenzeno; HAB: hidrazobenzeno.....	19
Esquema 3.1. Esquema do sistema de reação a temperatura programada (ReTP).....	38
Esquema 3.2 Ilustração da preparação dos compósitos magnéticos de NiMo@C impregnados com Pd e LI.....	41
Esquema 4.1 Possíveis rotas para hidrogenação do <i>trans</i> -cinamaldeído.....	58
Esquema 4.2. Equações para os processos na hidrogenação do CALD	63
Esquema 4.3. Representação esquemática dos possíveis processos na camada de LI na superfície do catalisador de Pd (linhas em negrito são sugeridas como as rotas mais importantes).....	65
Esquema 4.4. Rota para hidrogenação (ou isomerização) do 1,5-ciclooctadieno.....	67
Esquema 4.5. Equações para os processos na hidrogenação do 1,5-COD.....	69
Esquema 4.6. Representação esquemática dos possíveis processos na camada de LI na superfície do catalisador de Pd (linhas em negrito são sugeridas como as rotas mais importantes).....	70
Esquema 5.1. Representação da preparação das partículas de ferro metálico recoberto com carbono (Fe@C).....	77
Esquema 6.1 Representação ilustrativa da impregnação do NiO com molibdênio e deposição de carbono pelo método CVD, resultando no compósito NiMo@C.....	98

Esquema 6.2 Representação ilustrativa da preparação do catalisador Pd-LI/NiMo@C.....	102
Esquema 6.3. Rota de hidrogenação do nitrobenzeno utilizando-se os catalisadores Pd-LI/NiMo@C.....	110

Lista de Abreviaturas e Símbolos

1,5-COD	1,5-ciclooctadieno
AB	Azobenzeno
AN	Anilina
AOB	Azoxibenzeno
BMIm.BF₄	Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio
BMIm.PF₆	Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio
CALC	Álcool Cinamílico
CALD	<i>trans</i> -cinamaldeído
CDCl₃	Clorofórmio deuterado
CG	Cromatografia a gás
CG-EM	Cromatografia a gás acoplada a espectrometria de massas
COA	Ciclooctano
COE	Cicloocteno
DRX	Difração de Raios-X
DTA	Análise Térmica Diferencial
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
Fe@C	Ferro metálico recoberto com carbono
Fe₂O₃	Hematita
Fe₃O₄	Magnetita
HAB	Hidrazobenzeno
HALC	Álcool Hidrocinamílico
HALD	Hidrocinamaldeído
HMIm.Br	Brometo de 1-hexil-3-metilimidazólio
IV	Espectroscopia na Região do Infravermelho
LI	Líquido Iônico
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NB	Nitrobenzeno
NiMo@C	Níquel/molibdênio recoberto com carbono
NSB	Nitrosobenzeno
Pd/C	Pd sobre carvão
Pd/C-LI	Pd sobre carvão recoberto com LI
Pd/Fe@C	Pd sobre Ferro metálico recoberto com carbono
Pd/NiMo@C	Pd sobre NiMo@C
Pd-LI/Fe@C	Pd disperso em LI suportados em Fe@C
Pd-LI/NiMo@C	Pd disperso em LI suportado em NiMo@C
PHA	Fenilidroxilamina
ReTP	Reação à Temperatura Programada
RMN ¹³C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13
RMN ¹H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
RTIL's	Líquido Iônico à Temperatura Ambiente
SCILL	Catalisadores Sólidos com Camadas de Líquido Iônico
SILP	Fases de Líquido Iônico Suportado
TG	Termogravimetria
TMS	Tetrametilsilano
δ	Deslocamento Químico em ppm

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Líquidos Iônicos (LI's).....	2
1.1.1. Histórico.....	2
1.1.2. Propriedades e Aplicações.....	5
Líquidos Iônicos Derivados do 1,3-dialquilimidazólio.....	5
Líquidos Iônicos como Solventes.....	7
Líquidos Iônicos em Catálise.....	8
Fases de Líquido Iônico Suportado (SILP).....	9
Catalisadores Sólidos com Fases de LI Imobilizado (SCILL).....	11
1.1.4. Tipos de suportes.....	12
Partículas Magnéticas recobertas com materiais inorgânicos.....	12
1.2. Reações de Hidrogenação.....	14
1.2.1. Hidrogenação do <i>trans</i> -cinamaldeído.....	15
Efeito do modo de adsorção.....	16
Efeito da adição de promotores.....	16
Efeito do suporte.....	16
Efeito do catalisador.....	16
Efeito do solvente.....	16
1.2.2. Hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno.....	17
1.2.3. Hidrogenação do Nitrobenzeno.....	18
1.3. Referências.....	21
2. PROPOSTA DE TRABALHO E OBJETIVOS.....	31
2.1. Proposta de Trabalho.....	31
2.2. Objetivos.....	32
2.2.1. Objetivo Geral.....	32
2.2.2. Objetivos Específicos.....	32
3. EXPERIMENTAL.....	33
3.1. Técnicas Gerais.....	33
3.2. Preparação dos Materiais.....	34
CVD (Chemical Vapor Deposition).....	34
O Método SILP.....	34
O Método SCILL.....	35
3.2.1 Catalisadores de Pd/C recobertos com líquido iônico.....	36
<i>Síntese do LI brometo de 1-hexil-3-metilimidazólio (HMIIm.Br).....</i>	<i>36</i>

<i>Recobrimento do catalisador Pd/C com Líquido iônico (Pd/C-LI).....</i>	37
<i>Teste de lixiviação do LI no solvente.....</i>	37
3.2.2 Catalisadores de Pd-Líquido iônico (Pd-LI) Suportados em Partículas Magnéticas de Fe Metálico Recoberto com Carbono.....	37
<i>Síntese da Hematita (α-Fe₂O₃).....</i>	37
<i>Preparação do Compósito Fe@C.....</i>	37
<i>Preparação dos catalisadores de Pd suportados em Fe@C (Pd/Fe@C).</i>	38
<i>Preparação dos catalisadores de Pd (5%) disperso em Líquido iônico (22%) e suportados em Fe@C (Pd-LI/Fe@C).....</i>	39
<i>Preparação dos catalisadores de Pd (10%) disperso em Líquido iônico (22%) e suportados em Fe@C (Pd-LI/Fe@C).....</i>	39
<i>Preparação dos catalisadores de Pd (5%) disperso em Líquido iônico (1%) e suportados em Fe@C (Pd-LI/Fe@C).....</i>	39
3.2.3 Catalisadores de Pd-Líquido iônico (Pd-LI) Suportados em Partículas Magnéticas de Ni-Mo recoberto com Carbono.....	39
<i>Preparação do Compósito NiMo@C</i>	39
<i>Preparação dos catalisadores de Pd suportados em NiMo@C (Pd/NiMo@C).....</i>	40
<i>Preparação dos catalisadores de Pd (5%) disperso em Líquido iônico (1%) e suportados em NiMo@C (Pd-1LI/NiMo@C).....</i>	40
3.3. Testes Catalíticos.....	41
3.4. Teste de lixiviação do LI no solvente.....	41
3.5. Caracterização dos Materiais.....	42
3.5.1. Difração de Raios-X (DRX).....	42
3.5.2. Espectroscopia Mössbauer.....	42
3.5.3. Medidas de Magnetização.....	43
3.5.4. Análises Termogravimétricas.....	43
3.5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	43
3.5.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	44
3.5.7. Espectroscopia Raman.....	44
3.5.8. Medidas de Adsorção e Dessorção de N ₂	44
3.5.9. Análise elementar (CHN).....	45
3.5.10. Espectroscopia no Infravermelho (IV).....	45
3.5.11. Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	45
3.5.12. Espectrometria de Massa.....	45
3.5.13. Cromatografia à Gás.....	46

3.6. Referências.....	46
4. CATALISADORES DE Pd/C RECOBERTOS COM LÍQUIDO IÔNICO.....	48
Resumo.....	48
4.1. Preparação e Caracterização do líquido iônico: <i>brometo de 1-hexil-3-metilimidazólio</i> - HMIIm.Br.....	49
4.1.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear.....	49
4.1.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	49
4.1.3. Análises Termogravimétricas.....	50
4.2. Preparação e Caracterização dos catalisadores de Pd/C recobertos com Líquido Iônico (Pd/C-LI).....	51
4.2.1. Difração de Raios-X.....	51
4.2.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	52
4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	53
4.2.4. Medidas de Adsorção e Dessorção de N ₂	53
4.2.3. Análises Termogravimétricas.....	54
4.3. Teste de lixiviação do LI.....	55
4.4. Testes Catalíticos.....	57
4.4.1. Hidrogenação do <i>trans</i> -cinamaldeído.....	57
4.4.2. Hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno.....	67
4.4. Conclusões.....	72
4.5. Referências.....	73
5. CATALISADORES DE Pd-LI SUPORTADOS EM PARTÍCULAS MAGNÉTICAS À BASE DE Fe METÁLICO RECOBERTO COM CARBONO (Pd-LI/Fe@C).....	76
Resumo.....	76
5.1. Preparação e Caracterização do Suporte Magnético Fe@C.....	77
5.1.1. Difração de Raios-X.....	77
5.1.2. Espectroscopia Mössbauer.....	78
5.1.3. Medidas de Magnetização.....	79
5.1.4. Análises Termogravimétricas.....	80
5.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	80
5.1.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	81
5.1.7. Espectroscopia Raman.....	81
5.1.8. Medidas de Adsorção e Dessorção de N ₂	82

5.2. Preparação e Caracterização dos Catalisadores de Pd-LI Suportados nas Partículas Magnéticas – Pd-LI/Fe@C.....	82
5.2.1. Análises Termogravimétricas.....	83
5.2.2. Difração de Raios-X.....	83
5.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	84
5.2.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	87
5.2.5. Medidas de Adsorção e Dessorção de N ₂	88
5.3. Testes Catalíticos.....	89
5.4.1. Reações de Hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno.....	89
5.4.2. Reações de Hidrogenação do <i>trans</i> -cinamaldeído.....	89
5.4. Reutilização do catalisador.....	95
5.5. Conclusões.....	95
5.6. Referências.....	96
6. CATALISADORES DE Pd-LI SUPORTADOS EM PARTÍCULAS MAGNÉTICAS À BASE DE Ni-Mo RECOBERTO COM CARBONO (Pd-LI/NiMo@C).....	97
Resumo.....	97
6.1. Preparação e Caracterização do Suporte Magnético NiMo@C.....	98
6.1.1. Difração de Raios-X.....	99
6.1.2. Análises Termogravimétricas.....	100
6.1.3. Espectroscopia Raman.....	101
6.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	101
6.2. Preparação e Caracterização dos Catalisadores de Pd disperso no LI Suportados em NiMo@C.....	102
6.2.1. Análises Termogravimétricas.....	102
6.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	102
6.2.2. Difração de Raios-X.....	103
6.2.4. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	106
6.3. Testes Catalíticos.....	107
6.3.1. Reações de Hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno.....	107
6.3.2. Reações de Hidrogenação do Nitrobenzeno.....	110
6.4. Conclusões.....	112
6.5. Referências.....	112

7. CONCLUSÕES GERAIS.....	114
Anexos.....	117
Espectros de RMN de ^1H e ^{13}C para o líquido iônico HMI _m .Br.....	117
Espectros de Massa para os produtos da hidrogenação do <i>trans</i> -cinamaldeído..	119
Espectros de Massa para os produtos da hidrogenação do 1,5-COD.....	121
Espectros de Massa para os produtos da hidrogenação do nitrobenzeno.....	124
Trabalhos em Congressos.....	125
Artigos.....	127

1. INTRODUÇÃO

A química tem uma grande participação nos dias atuais e sua presença é observada em vários processos industriais. Porém, a produção química também gera inúmeros inconvenientes, como a formação de subprodutos tóxicos e a contaminação do ambiente e do próprio homem.^{1,2} A preocupação com estes inconvenientes pode ser claramente observada, pois, nos últimos anos, cresce continuamente a pressão sobre as indústrias químicas, tanto através da sociedade civil, como das autoridades governamentais, no sentido de aprimorar o desenvolvimento de processos, que sejam cada vez menos prejudiciais ao meio ambiente.³ Um dos principais problemas que se destaca é o grande volume de efluentes tóxicos produzidos por vários processos químicos. A emissão de contaminantes pode ser minimizada através de diversos caminhos, tais como o emprego de reagentes alternativos apropriados,⁴ o aumento da seletividade para maximizar o uso dos materiais de partida, a utilização de catalisadores para facilitar a separação do produto final da mistura, bem como a reciclagem dos reagentes e catalisadores empregados no processo. Dentre as áreas de pesquisa enfocadas para estas finalidades, têm-se destacado muito nos últimos anos a preparação de catalisadores sólidos, com o firme propósito da remoção de contaminantes dispersos em efluentes, bem como na catálise de reações químicas com o objetivo da maximização das reações e redução da formação de subprodutos indesejáveis durante o processo reacional¹.

Essa preocupação em minimizar a emissão de contaminantes forma a base da Química Limpa (“*Green Chemistry*”), que está diretamente relacionada com a “economia de átomos”, reciclagem e reutilização, tanto dos reagentes no meio do processo quanto do produto final, contenção de substâncias envolvidas nos processos químicos (a maioria dos solventes orgânicos utilizados, por exemplo, são extremamente danosos e voláteis, além de ser extremamente difícil a sua completa remoção das águas residuais que deixam a indústria), desenvolvimento de processos que empregam condições menos violentas, entre outros.⁵

Novas linhas de pesquisa têm se desenvolvido com o objetivo de suprir as necessidades da Química Limpa. A pesquisa por novos solventes e meios reacionais é uma das áreas que se destacam; diversas alternativas têm sido relatadas, e um grande esforço está sendo feito no sentido de substituir solventes orgânicos convencionais por solventes verdes, como fluidos super críticos (particularmente CO₂, a 31,1°C e 73,8 atm), líquidos iônicos (LI's), hidrocarbonetos perfluorados e água. A água próxima do estado supercrítico possui características semelhantes às da acetona, em termos de capacidade de dissolução

e solvatação. Alternativamente, as reações também podem ser efetuadas na ausência de solvente, o que também é bastante desejável quando se busca a redução de resíduos.⁵

Particularmente, os chamados LI's têm se mostrado uma das mais interessantes alternativas em função de suas diversas propriedades, como a baixa pressão de vapor, a flexibilidade sintética e a estabilidade térmica, que lhes conferem características extraordinárias, não só como solventes, mas também em diversas áreas da química. Em catálise, por exemplo, a preparação de catalisadores contendo fases de LI suportada tem atraído a atenção dos pesquisadores devido às suas possíveis vantagens com relação à facilidade de separação do catalisador do meio reacional e melhoria da seletividade das reações. Um breve histórico, as propriedades e aplicações destes LI's serão apresentadas a seguir.

1.1. Líquidos Iônicos

1.1.1. Histórico

Líquidos iônicos são geralmente definidos como sais que são capazes de se fundir próximo à temperatura ambiente permitindo a formação de líquidos compostos apenas por cátions e ânions. Em alguns casos, os líquidos iônicos são fluidos à temperatura ambiente, sendo denominados: líquidos iônicos à temperatura ambiente (RTIL's, "Room Temperature Ionic Liquids") ou sais fundidos à temperatura ambiente (RTMS's, "Room Temperature Molten Salts").^{6,7}

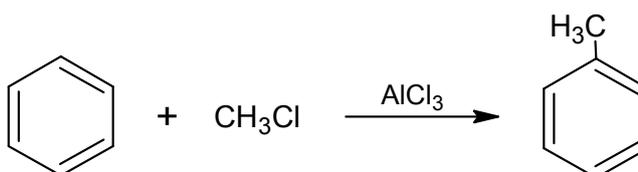


Figura 1.1. Reação de Fiedel-Crafts.

A primeira observação, por químicos, documentada de um líquido iônico foi o óleo vermelho formado frequentemente durante a reação de Friedel-Crafts (**Figura 1.1**).⁸ O protótipo desta reação é a alquilação do benzeno com cloreto de metila para formar tolueno. Um ácido de Lewis, tal como AlCl₃ catalisa a reação. Frequentemente, durante o curso da reação era observada a formação de uma fase líquida distinta de cor vermelha, mas a sua composição não foi identificada quando descoberta em meados do século XIX. Somente quando a espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) se tornou uma ferramenta freqüente para os químicos é que se identificou a verdadeira estrutura deste óleo vermelho (**Figura 1.2**). Ele foi identificado como um sal contendo um cátion que era o

presumido intermediário estável da reação (complexo sigma). Para as reações catalisadas pelo ácido de Lewis AlCl_3 , foi identificado como contra-íon o Al_2Cl_7^- .⁸

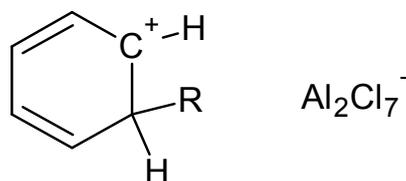


Figura 1.2. Primeiro líquido iônico relatado.

No início do século XX, a procura de um propulsor líquido para armas navais e artilharia levou à descoberta de nitratos de alquilamônia mais complexos, cuja composição é difícil de encontrar uma vez que o *Chemical Abstract* os apresenta como uma mistura de compostos moleculares. Nesta época, os avanços nas investigações na área de líquidos iônicos deviam-se principalmente a descobertas ocasionais, como a reação de cloreto de trietilamônio com cloreto de cobre (dois sólidos) que dava origem a um líquido iônico ($\text{Et}_3\text{NH}^+ \text{CuCl}_2^-$).⁸

No final da década de quarenta, foi descoberto que, quando misturados cloreto de alquilpiridínio e tricloreto de alumínio, como mostrado na **Figura 1.3**, forma-se um sistema iônico que apresenta uma fraca interação interiônica e, por consequência, uma baixa energia de retículo cristalino e baixa temperatura de fusão. Por exemplo, a mistura de cloreto de etilpiridínio e cloreto de alumínio com 67 mol (%) em alumínio apresenta ponto de fusão de -40°C .⁹

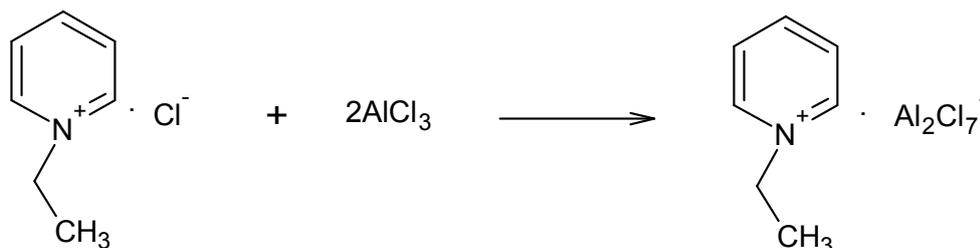


Figura 1.3. Líquido iônico derivado da mistura de cloreto de alquilpiridínio e tricloreto de alumínio.

A partir da década de setenta, estes líquidos iônicos passaram a ser utilizados como catalisadores em reações orgânicas de alquilação e acilação de olefinas e como solventes para diferentes reações. Exemplos notáveis destes usos são as reações de oligomerização de etileno e propileno, levando a olefinas de maior peso molecular, e reações de alquilação do hexametilbenzeno iniciadas eletroquimicamente. Ainda na década de setenta, foram largamente estudados os sais com cátions do tipo tetralquilamônio, os quais foram utilizados

em eletroquímica e como solventes em catálise bifásica, na hidroformilação catalítica do eteno a etilenoglicol e na hidrogenação catalítica de olefinas. Porém, o alto ponto de fusão destes compostos, geralmente acima de 100°C, limitou o seu uso prático.⁹ No início da década de oitenta foram introduzidos os sais obtidos pela reação do cloreto de 1,3-dialquilimidazólio com tricloreto de alumínio,¹⁰ como mostrado na **Figura 1.4**, com temperaturas de fusão inferiores aos seus análogos contendo o cátion alquilpiridínio.

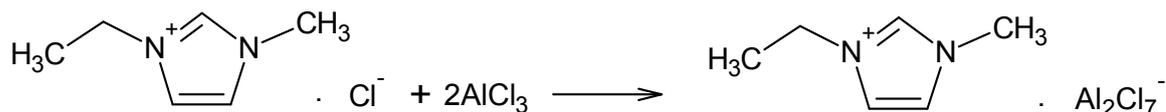


Figura 1.4. Líquido iônico obtido pela reação do cloreto de 1,3-dialquilimidazólio com tricloreto de alumínio

Por exemplo, a mistura formada com cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio (EMIm.Cl) e AlCl_3 com composição 67 mol (%) em alumínio apresenta ponto de fusão de -80°C. Estes compostos despertaram grande interesse nas áreas de eletroquímica, baterias, solventes para análise espectroscópica de compostos metálicos e como solventes e catalisadores ácidos para reações orgânicas.⁹

No início da década de noventa, misturas ternárias contendo cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMIm.Cl),¹¹ tricloreto de alumínio e um halogeneto de alquilalumínio ($\text{AlR}_x\text{Cl}_{3-x}$) foram introduzidas como solventes para a dimerização catalítica de olefinas em meio bifásico, utilizando catalisadores de níquel. Nestes trabalhos foram verificados excelentes resultados quanto às atividades e seletividades dos sistemas e fácil separação entre a fase orgânica, na qual se encontram os produtos, e a fase iônica, a qual retém os catalisadores quase quantitativamente (>98%). Estes meios se mostraram particularmente atrativos em sistemas que atuam pela associação de um metal de transição a um agente alquilante do tipo alquilalumínio, mas também apresentaram a limitação da reatividade intrínseca destes líquidos iônicos, extremamente sensíveis à presença de impurezas polares.⁹

Mais recentemente novos *líquidos iônicos* como o tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMIm.BF₄) e o hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMIm.PF₆)¹² foram introduzidos. Estes novos compostos apresentaram baixas temperaturas de transição para fase líquida (abaixo da temperatura ambiente), grande intervalo de temperatura em estado líquido (superior a 250°C) e baixas viscosidades.⁹ Estes *líquidos iônicos* vêm sendo cada vez mais utilizados em diversos campos do conhecimento como por exemplo, pode-se citar o seu uso como solventes em catálise bifásica, em eletroquímica, como solventes para

extração líquido-líquido, como solventes para reações orgânicas, como fase estacionária para cromatografia gasosa, entre outros.⁹

1.1.2. Propriedades e Aplicações

Devido às suas extraordinárias características, os líquidos iônicos são materiais muito populares e possuem diversas aplicações, como por exemplo, eles são usados como solventes em síntese orgânica,^{13,14} síntese organometálica e catálise,^{15,16} como eletrólitos em eletroquímica,¹⁷ em combustíveis e células solares, como lubrificantes, como fase estacionária para cromatografia,¹⁸ como matrizes para espectrometria de massas, suportes para a imobilização de enzimas e catalisadores, em tecnologias de separação, como cristais líquidos, templates para a síntese de materiais mesoporosos, nanomateriais e filmes finos, materiais para embalsamento e preservação de tecidos.¹⁹

Várias características dos LI's fazem deles um meio interessante para síntese química. O grande número de cátions e ânions permite alcançar uma ampla faixa de características físicas e químicas, incluindo sistemas voláteis e não voláteis. Isto permite não só o controle sobre o processamento da reação, mas também o controle sobre as interações solvente-soluto.²⁰

Líquidos iônicos derivados do 1,3-dialquilimidazólio

A maioria dos LI's apresenta cátions volumosos (**Figura 1.5**), sais de amônio ou fosfônio assimétricos ou heteroaromáticos, com baixa simetria, interações intermoleculares fracas e baixas densidades.⁶



Figura 1.5. Cátions comumente utilizados em líquidos iônicos.

Os líquidos iônicos derivados do 1,3-dialquilimidazólio apresentam uma grande variação nas suas propriedades físico-químicas em função do ânion e dos substituintes (R) no anel imidazólio.⁹ Devido à grande complexidade destes compostos torna-se difícil estabelecer correlações entre a estrutura e as propriedades. Porém, é possível tentar delimitar algumas tendências, para o qual torna-se necessário entender a natureza das

forças envolvidas. Estudos realizados com estes compostos no estado sólido, líquido e em solução mostraram que tais líquidos iônicos não podem ser vistos como formados por espécies iônicas isoladas. Seqüências destas espécies organizadas por diferentes tipos de interações parecem melhor caracterizar estes sistemas, mesmo em estado líquido. Dentre estas forças podem ser citadas as seguintes: forças de interação Coulômbicas, efeitos de correlação angular devido à existência de ligações de hidrogênio, interações do tipo empilhamento π (π -stacking) entre anéis aromáticos e interações do tipo van der Waals entre cadeias alifáticas.⁹

De acordo com Dupont *et al.*,²¹ LI's baseados em 1,3-dialquilimidazólio podem ser descritos como supramoléculas poliméricas formadas pela associação de cátions imidazólicos com ânions através de ligações de hidrogênio (**Figura 1.6**).

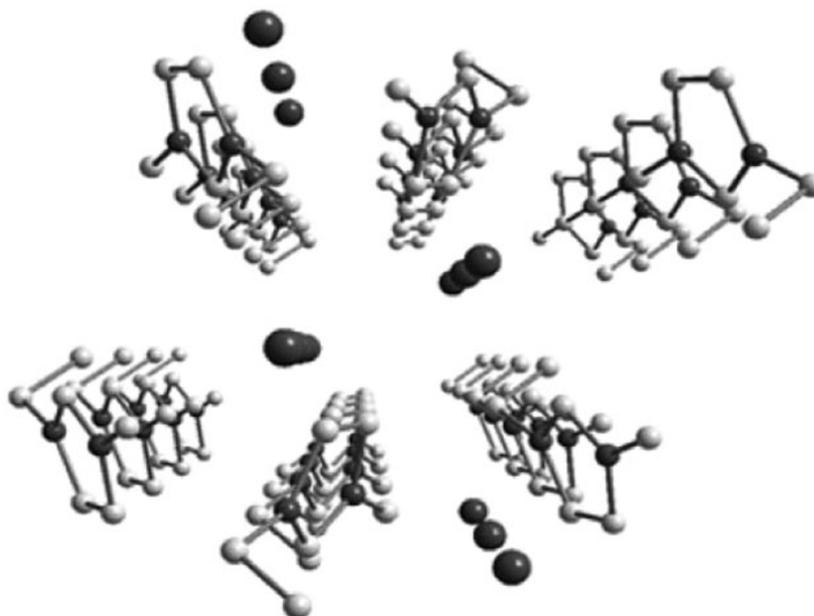


Figura 1.6. Visão esquemática simplificada em 3D para os arranjos dos cátions 1,3-dialquilimidazólio mostrando os canais onde os ânions são acomodados.²¹

Estas estruturas podem se adaptar a diferentes espécies, já que possuem partes hidrofóbicas e hidrofílicas. Por exemplo, a maioria dos LI's baseados em 1,3-dialquilimidazólio relatados até o momento são higroscópicos, e sua miscibilidade com água é largamente controlada pela natureza do ânion.²¹ Enquanto sais contendo ânions nitrato, cloreto e percloratos são normalmente miscíveis com água em qualquer proporção, aqueles associados com ânions hexafluorofosfato e bis(trifluorometano)sulfonamida são quase completamente imiscíveis com água. Interessante é que o aumento da cadeia lateral do cátion aumenta a hidrofobicidade para uma série de LI's baseados em 1-alkil-3-

metilimidazólio contendo diferentes contra-íons. A miscibilidade da água com LI's pode ser aumentada através da adição de alcoóis de cadeia pequena ou diminuída pela adição de sais.^{19,21-23}

As propriedades físicas e químicas dos líquidos iônicos, incluindo seu ponto de fusão, são dependentes da natureza do cátion e do ânion.^{6,7,23} Cátions de 1,3-dialquilimidazólio associados com ânions coordenantes relativamente fracos, se mostram líquidos em uma larga faixa de temperaturas, e também apresentam outras propriedades físico-químicas únicas como: alta estabilidade térmica e química, larga janela eletroquímica, alta densidade, baixa viscosidade e pressão de vapor quase nula.¹⁹

Embora a maioria dos LI's baseados em 1,3-dialquilimidazólio sejam estáveis com relação a substâncias orgânicas e inorgânicas, sob determinadas condições de reação ambos os cátions e ânions podem sofrer transformações "indesejáveis". Os principais processos de decomposição observados são: hidrólise do ânion (particularmente no caso de PF_6^- e AlCl_4^- , e em alguma extensão BF_4^-); metátese de cátions e ânions quando espécies iônicas estão presentes no LI; desprotonação do $\text{C}^2\text{-H}^{2a}$ (**Figura 1.7**) do cátion imidazólico (pKa 21-23) com a formação de carbenos na presença de bases relativamente fracas ou complexos de metais de transição ricos em elétrons; de-alkilação do núcleo imidazólico ("eliminação Hoffman") na presença de água/compostos de Pd ou sob condições sono-químicas.²¹

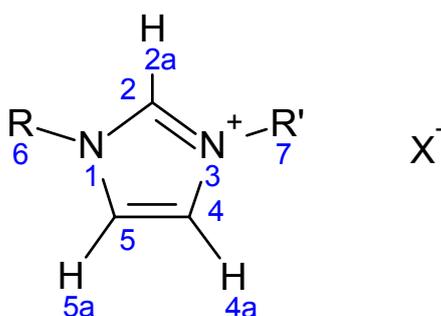


Figura 1.7. Líquido iônico derivado do 1,3-dialquilimidazólio.

Líquidos iônicos como solventes

A utilização de LI's como solventes é bastante atrativa devido a inúmeras razões⁶:

- Eles são geralmente líquidos incolores com baixa viscosidade;
- Eles exibem pressão de vapor muito baixa sob condições ambiente e portanto são não voláteis; a não-volatilidade (ou a *quase*-não volatilidade) dos LI's facilita e

muito a sua armazenagem e reduz as chances de perda por evaporação ou derramamento acidental.²⁴

- LI's podem ser bons solventes para uma ampla faixa de materiais inorgânicos, orgânicos e poliméricos, e são imiscíveis com vários solventes orgânicos. Dessa maneira, aplicações em intensificação de processos e alternativas como solventes polares não aquosos em sistemas bifásicos;
- Sendo compostos por duas partes, há uma flexibilidade sintética que não é disponível para solventes moleculares com único componente.

Os LI's são rapidamente preparados a partir de reagentes disponíveis comercialmente. Atualmente também é possível encontrar LI's comerciais de uma variedade de fornecedores e em diferentes quantidades, embora o custo ainda seja elevado. Isto é de particular importância em catálise, onde traços de impurezas podem fazer grande diferença no resultado da reação.⁶

Líquidos Iônicos em Catálise

O primeiro relato da utilização de LI em catálise foi em 1986, em acilações de Friedel-Crafts.^{8,25} No entanto, somente na década de 2000 os LI's foram utilizados em uma ampla faixa de reações catalíticas, o que levou ao aumento do número de publicações.^{20,26} Informações abrangentes no campo da catálise podem ser encontradas nos artigos de revisão por Pârvulescu e Hardacre,²⁰ Welton,^{6,27} Dupont²⁸ e Oliver-Bourbigou.²⁹ Estes artigos de revisão fornecem uma excelente fonte de informações das propriedades físicas e químicas dos LI's e descrevem uma variedade de reações que podem ser realizadas em LI's.

Questões como qual potencial os LI's têm para catálise e como eles podem ser usados em Catálise Limpa ("*Green Catalysis*"), podem ser respondidas com relação a suas propriedades vantajosas, como: (1) estabilidade térmica até aproximadamente 300°C e ponto de fusão próximo da temperatura ambiente; (2) uma ampla faixa de materiais inorgânicos, orgânicos e poliméricos são solúveis em LI's; (3) possuem uma excelente e variável acidez Lewis/Brønsted; (4) baixa pressão de vapor; (5) potencial para reciclagem e reutilização.³⁰

Recentemente, líquidos iônicos têm sido utilizados como solventes em reações catalíticas, permitindo a reciclagem e em alguns casos mostrando altas seletividades quando comparados com solventes orgânicos convencionais.^{31,32} No entanto, a razão

porque os LI's mostram alta eficiência e especificidade nas reações ainda é uma questão aberta.³⁰

A utilização de LI's como meios de reação é de particular interesse em catálise bifásica.^{27,30,33} A catálise bifásica representa um método de heterogeneizar o catalisador e o produto em duas fases imiscíveis sem perder a seletividade e eficiência da catálise homogênea.

No entanto, apesar dos líquidos iônicos se mostrarem meios de reação adequados para uma variedade de reações catalíticas em sistemas bifásicos³⁴, estes sistemas LI/solvente orgânico geralmente requerem grandes quantidades de LI, o que não é atrativo economicamente devido ao alto custo de muitos LI's. Além disso, um número considerável de extrações são usualmente requeridas para recuperar o produto do LI polar. Depois de um número limitado de ciclos, pode ocorrer a lixiviação do catalisador levando a desativação da fase catalítica.³⁵

Para evitar estes problemas, novos conceitos que utilizam fases de LI suportado têm sido recentemente propostos. Estas combinações tornam mais fácil a separação dos produtos do meio reacional e utilizam uma quantidade muito pequena de LI.³⁵

▪ Fases de Líquido Iônico Suportado (SILP)

Embora alguns LI's tenham se tornado disponíveis comercialmente, eles ainda continuam relativamente mais caros que os solventes tradicionais.^{32,34,36,37} Além disso, alguns deles possuem baixa biodegradabilidade e ecotoxicidade. Por isso, a imobilização de LI's em suportes sólidos é uma estratégia altamente atrativa para minimizar a quantidade de LI usado, mantendo suas propriedades catalíticas. LI's suportados têm a vantagem de fácil separação e reciclabilidade, prevenção da perda da atividade catalítica devido à agregação, e potencial para o desenvolvimento de processos contínuos.^{32,34,38} Além disso, o conceito de LI's imobilizados, por exemplo, na superfície e nos poros de materiais sólidos oferece uma alternativa atrativa para estudar a performance dos LI's com relação ao custo/benefício. Também, devido à elevada viscosidade relativa de muitos LI's, comparados com os solventes orgânicos clássicos, a camada fina de LI estabilizada é uma vantagem, facilitando a difusão dos reagentes e a transferência de massa.³⁷

A imobilização ou suporte de líquidos iônicos pode ser feita através de impregnação, enxertia, método sol-gel, encapsulamento ou aprisionamento em poros, entre outros. Estes materiais apresentam as propriedades do LI puro e as vantagens do suporte sólido, e são denominados SILP (*Supported Ionic Liquids Phases*). Um método interessante para a

preparação de catalisadores SILP's está baseado na impregnação do suporte com um líquido iônico, diluído com solvente molecular, tal como acetona. A diluição é seguida pela evaporação do solvente e resulta em uma camada uniforme e fina de líquido iônico no material do suporte. Quando os líquidos iônicos impregnados dessa maneira são usados em processos de fase líquida, um solvente que não seja miscível com o líquido iônico deve ser escolhido para realização das reações. Em paralelo, íons de metais de transição ou complexos podem ser dissolvidos na camada de líquido iônico, e serem então imobilizados. Estas espécies metálicas podem ser reduzidas em nanopartículas metálicas.³⁹ Uma ilustração de um catalisador SILP é apresentada na **Figura 1.8**.

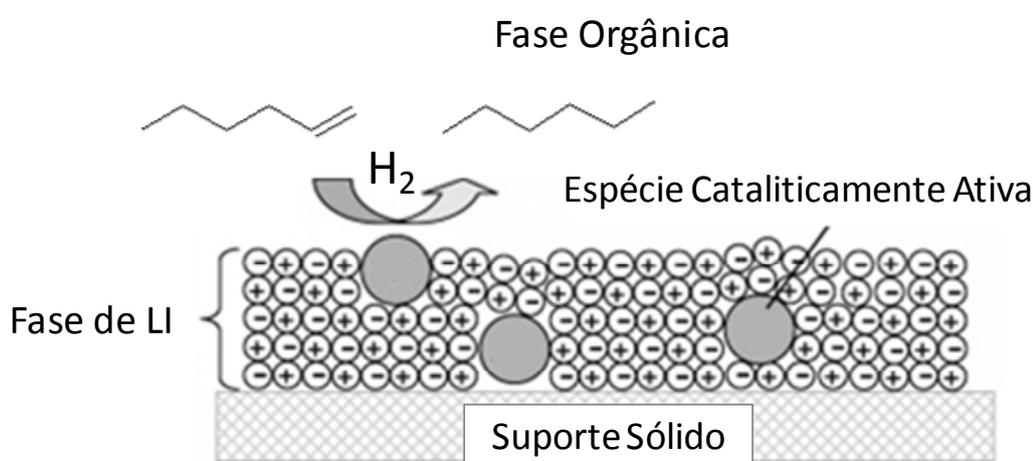


Figura 1.8. Representação ilustrativa de catalisadores SILP (fases de LI suportado).

Vários trabalhos utilizando catalisadores SILP estão descritos na literatura, dentre eles pode-se destacar as reações de hidrogenação de olefinas como, por exemplo, o citral, o *trans*-cinamaldeído e o propeno.^{35,39-41} Vários trabalhos envolvendo a preparação e a utilização destes catalisadores foram também patenteados.⁴²

Recentemente, Tao *et al.* desenvolveram catalisadores de Pd suportados em uma argila natural (sepiolita) através da imobilização de Pd²⁺ na argila usando um LI contendo o cátion guanidina, seguido da redução com H₂ a 150°C. Estes catalisadores foram utilizados na hidrogenação de alquenos e em reações de acoplamento Heck, e mostraram boa eficiência e fácil reutilização sem perder a atividade catalítica.⁴³

Nanopartículas de Pd monodispersas foram obtidas por Ruta *et al.* via redução do Pd(acac)₂ dissolvido nos LI's BMIm.PF₆ ou BMImOH.TF₂N, e suportados em nanofibras de carbono ancoradas a fibras metálicas sinterizadas. Estes materiais foram utilizados como catalisadores para a hidrogenação seletiva do acetileno a etileno sob condições de fluxo contínuo e mostraram bons resultados.⁴⁴

Huang *et al.* relataram a preparação de nanopartículas de Pd imobilizadas em peneiras moleculares através do LI lactato de 1,1,3,3-tetrametilguanidínio. Este sistema catalítico foi usado em reações de hidrogenação de alquenos sem a utilização de solventes e bons resultados de atividade e estabilidade foram alcançados.⁴⁵

Vários autores têm estudado o conceito de nanopartículas metálicas imobilizadas em líquidos iônicos e, como exemplo, o trabalho pioneiro do prof. Jairton Dupont^{19,21,28} tem mostrado que muitos tipos de espécies organometálicas também podem ser imobilizadas em LI's e aplicadas com sucesso em várias reações catalíticas.³⁷ Como exemplo, complexos de Rh foram imobilizados em fases de LI suportado, por Haumann *et al.*, para a hidroformilação de propeno e 1-butenos, e foi relatada a elevada atividade do catalisador.⁴⁶

▪ **Catalisadores Sólidos com Fases de Líquido Iônico Imobilizado (SCILL)**

Em 2007, Andreas Jess *et al.*⁴⁷ prepararam catalisadores sólidos com uma camada de líquido iônico, conhecido na literatura como SCILL (*Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer*), que surgiu como um novo método de melhorar a seletividade de catalisadores heterogêneos. Essa metodologia foi patenteada em colaboração com Süd-Chemie.⁴⁷ Nesse processo um sólido poroso é recoberto com líquido iônico, sendo o sólido um catalisador heterogêneo e não um suporte inerte utilizado para imobilizar um catalisador homogêneo pelo LI, como acontece com a metodologia SILP.⁴⁷

A atividade e seletividade do catalisador sólido podem ser alteradas através do recobrimento da superfície com líquido iônico de duas maneiras: (1) o LI pode ter uma influência nas propriedades químicas do catalisador ("efeito co-catalítico"); (2) o LI pode mudar as concentrações efetivas do produto final e do intermediário comparado com o catalisador não recoberto, já que a solubilidade dos reagentes líquidos ou gasosos no LI difere da solubilidade na fase de líquido orgânico ("efeito físico do solvente"). Por exemplo, a seletividade para o intermediário é favorecida se o intermediário for menos solúvel no LI que o produto final. Para testar este conceito, a hidrogenação seqüencial do 1,5-ciclooctadieno (1,5-COD) a cicloocteno (COE) e ciclooctano (COA) com um catalisador de Ni comercial recoberto com o LI *n*-octilsulfato de 1-butil-3-metilimidazol (BMIm-*n*-C₈H₁₇OSO₃) foi usado como sistema modelo. Deve-se salientar que o catalisador de Ni usado não é o melhor catalisador para a hidrogenação seletiva de 1,5-COD a COE (Pd, por exemplo, é mais apropriado, com rendimentos de mais de 90%). Apesar de os resultados apresentados por A. Jess *et al.* mostrarem que o método SCILL tem o potencial de modular a seletividade de um catalisador sólido, este método, e também o método SILP, têm duas limitações importantes: (1) a temperatura da reação é limitada pela temperatura de decomposição do

LI (para BMIm.*n*-C₈H₁₇OSO₃ é aproximadamente 120°C), e (2) a fase orgânica e o LI devem formar um sistema bifásico sem nenhuma lixiviação do LI caso contrário o LI pode ser lavado do catalisador.⁴⁷

Até o momento, poucos trabalhos foram publicados na literatura envolvendo o conceito SCILL. Por exemplo, o catalisador de Ru/Al₂O₃ recoberto com o líquido iônico [C₁₀MIm]NTf₂ foi investigado para a hidrogenação do limoneno, e os resultados mostraram um aumento na seletividade para o intermediário *p*-menteno comparado ao catalisador não recoberto com LI.⁴⁸

Catalisadores de Pd e Pt suportados em SiO₂ e Al₂O₃ recobertos com o líquido iônico [BMIm]N(CN)₂ foram focos de várias investigações relacionadas com a adsorção de H₂ e a interação do LI com os metais suportados.⁴⁹⁻⁵² Em um recente estudo, catalisadores de Pd suportados em SiO₂ e Al₂O₃ também recobertos com o líquido iônico [BMIm]N(CN)₂, foram investigados na hidrogenação do citral e foi relatado o aumento na seletividade para citronelal.⁵³

1.2. Tipos de Suportes para Catalisadores

Os suportes para sistemas catalíticos podem ser orgânicos ou inorgânicos. Recentemente, vários estudos foram realizados utilizando-se as resinas poliméricas, suportes orgânicos, como poliestireno, divinilbenzeno, polietilenoglicol, poliacrilamida, e também combinações delas, para imobilização de catalisadores.⁵⁴⁻⁵⁹

As matrizes inorgânicas possuem a vantagem de oferecer excelente estabilidade química, térmica e mecânica. Materiais inorgânicos altamente dispersos com controle no tamanho de partículas e no diâmetro de poros são disponíveis comercialmente. Os mais comumente utilizados em catálise são peneiras moleculares⁴⁵, zeólitas⁶⁰, argilas⁶¹, óxidos metálicos⁶², sílica⁶³, carbono, etc.⁵⁴

Dentre estes suportes, óxidos de ferro magnéticos ou partículas magnéticas encapsuladas com materiais inorgânicos como sílica ou carbono, têm se destacado, devido às suas distintas propriedades e à facilidade da separação magnética.

Partículas Magnéticas recobertas com materiais inorgânicos

Nanopartículas magnéticas têm sido extensivamente estudadas para várias aplicações biológicas tais como imagem por ressonância magnética, liberação controlada de medicamentos, sensores biomoleculares, bio-separação e terapia termo-magnética. Relatos recentes mostram que nanopartículas magnéticas também são suportes eficientes para

catalisadores e podem facilitar sua separação do meio reacional (**Figura 1.9**).^{64,65} No processo de reciclagem, o catalisador pode ser magneticamente recuperado enquanto os produtos líquidos são separados. Este processo evita as conseqüências das etapas de filtração, tais como perda de massa e oxidação do catalisador, uso de solventes e a subseqüente geração de resíduos orgânicos.⁶⁶ Além disso, o custo benefício as tornam bastante atrativas industrialmente.



Figura 1.9. Separação magnética de um catalisador suportado em partículas de Ferro recoberto com carvão

No entanto, nanopartículas magnéticas são altamente instáveis e sofrem rápida oxidação e aglomeração em condições ambiente. Dessa maneira, a rota de encapsulamento tem sido proposta com o objetivo de impedir os processos indesejáveis e preservar as propriedades específicas das nanopartículas magnéticas.⁶⁷ Os materiais mais utilizados neste tipo de encapsulamento são sílica e carbono. Nanopartículas magnéticas recobertas com SiO_2 são normalmente preparadas pelo método sol-gel⁶⁸, com a hidrólise e condensação na superfície do material. Após este revestimento a sílica pode ser funcionalizada com grupos de interesse, como dendrímeros⁶⁴, grupos tiol⁶⁶, aminas⁶⁹, entre outros.

O encapsulamento de nanopartículas magnéticas por carbono proporciona estabilidade em meios fortemente ácidos e em temperaturas mais elevadas na presença de oxigênio como também oferece a possibilidade de funcionalização de sua superfície potencializando suas aplicações, assim como a sílica. Estes materiais possuem características interessantes, são quimicamente inertes, possuem biocompatibilidade e são estáveis termicamente. Vários métodos têm sido utilizados no recobrimento das nanopartículas de carbono, no entanto o método CVD (*Chemical Vapor Deposition*) tem se mostrado o mais simples, barato e fácil de ser efetuado, e tem sido amplamente usado devido ao seu potencial valor de produzir grandes quantidades de carbono com alta pureza e bom rendimento.⁷⁰

Várias reações catalíticas vêm sendo realizadas com catalisadores suportados em partículas magnéticas.⁷¹⁻⁷³ Recentemente Hu *et al.* relataram a imobilização de um catalisador quiral de Ru em Fe₃O₄ para a hidrogenação assimétrica de alcoóis aromáticos.⁷⁴ Yi *et al.* relataram a síntese de nano-Pd em SiO₂-recobrando Fe₂O₃ e sua aplicação em hidrogenação de nitrobenzeno.⁷⁵ Baruwati *et al.* demonstraram a aplicação de nanopartículas de Pd imobilizadas em ferritas de níquel modificadas com dopamina, para hidrogenação de uma série de compostos insaturados, tão bem como para reações de acoplamento C-C Heck e Suzuki.^{76,77}

Materiais magnéticos recobertos com carbono têm sido aplicados em diversas áreas. Ramanujan *et al.* relataram a preparação de carvão ativado recobrando partículas de ferro para utilização em aplicações biomédicas.⁷⁸ Wang *et al.* relataram a síntese de um nanocompósito de Fe₇Co₃/C que foi utilizado com sucesso como adsorvente magnético.⁷⁹

1.3. Reações de Hidrogenação

A redução da dupla ligação C=C é uma das reações fundamentais em química orgânica. Para esta transformação, a hidrogenação catalítica, tanto sob condições homogêneas quanto heterogêneas, é geralmente preferida a outros métodos químicos que não utilizam catalisadores.⁸⁰ Em alguns casos, hidrogenações consistem de uma seqüência de reações consecutivas e o produto desejado é o intermediário. Uma meta importante é atingir uma elevada atividade e seletividade para o produto intermediário, se possível, em elevada taxa de conversão do substrato.⁴⁷

Catalisadores homogêneos exibem elevada atividade e seletividade com aplicações especiais em catálise assimétrica, embora algumas vezes sejam caros e de difícil separação e reutilização. Recentemente, a utilização de catalisadores heterogêneos têm aumentado e em alguns casos estes se mostraram mais seletivos que os catalisadores homogêneos. Além disso, os catalisadores heterogêneos são fáceis de separar e reutilizar, minimizando a presença de traços de metais no produto, propiciando o manuseio e o controle do processo e, por essa razão, reduzindo os custos.⁸⁰ A cinética de muitas reações de hidrogenação com catalisadores baseados em Ni, Pt, Rh, Pd, Ir, etc, como componentes ativos já tem sido estudada, e muita atenção tem sido direcionada à hidrogenação seletiva de olefinas e dienos.

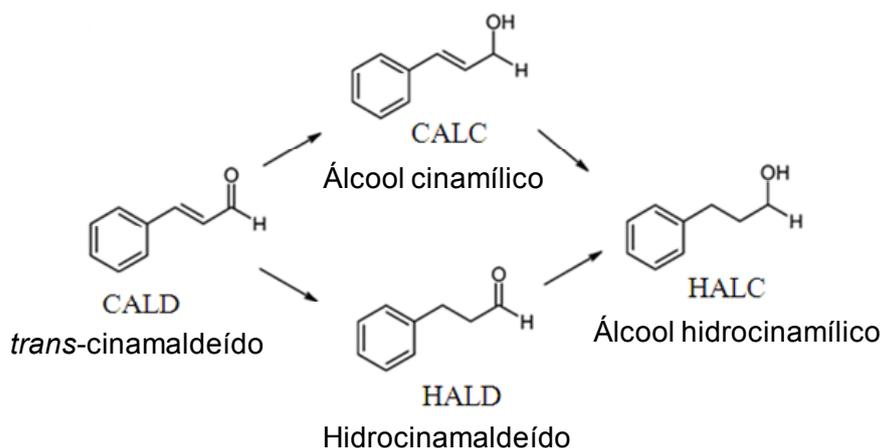
A seletividade para o intermediário depende da natureza química do catalisador, mas pode também ser influenciada pelos poros e difusão externa.⁴⁷

1.3.1. Hidrogenação do *trans*-cinamaldeído

A hidrogenação catalítica seletiva de substratos orgânicos contendo grupos funcionais insaturados é de grande interesse industrial e em pesquisa.⁸¹ Os produtos intermediários da hidrogenação seletiva de aldeídos α,β -insaturados, como o *trans*-cinamaldeído, são de grande interesse na indústria de perfumes, na preparação de fármacos e aromas, e na síntese de intermediários químicos orgânicos.^{16,82}

Várias pesquisas com a hidrogenação seletiva do *trans*-cinamaldeído têm sido realizadas utilizando-se catalisadores homogêneos e heterogêneos, solventes convencionais, solventes supercríticos ou líquidos iônicos.^{39,83}

A rota de reação e os possíveis produtos para a hidrogenação do *trans*-cinamaldeído estão mostrados no **Esquema 1.1**. Observa-se que a seletividade varia devido à possibilidade de redução tanto da dupla C-C, levando ao hidrocinaldeído (HALD), quanto da função aldeído, levando à formação do álcool cinamílico (CALC), enquanto a hidrogenação completa leva à formação do álcool hidrocinaimílico (HALC). Devido à redução da ligação C=C ser termodinamicamente mais favorável do que a redução da ligação C=O, a seletividade para o álcool cinamílico é geralmente inferior, o que é uma desvantagem já que o álcool cinamílico é amplamente usado na indústria de perfumes. No entanto, o hidrocinaldeído é também um produto importante, de grande interesse acadêmico e da indústria⁸³⁻⁸⁶, sendo utilizado na indústria de perfumes e na síntese de compostos anti-HIV.¹⁶



Esquema 1.1. Rota para hidrogenação do *trans*-cinamaldeído.

A redução dos grupos carbonila dos aldeídos α,β -insaturados utilizando-se catalisadores pode ser influenciada por vários fatores, como: a) *geométricos* (estrutura do suporte, dispersão do metal, acessibilidade aos poros do catalisador, morfologia da

superfície); b) *eletrônicos*, que surgem da densidade eletrônica diferencial das partículas metálicas; e c) *estéreos*, relacionados com a molécula a ser reduzida.⁸⁷

Efeito do modo de adsorção

Os fatores geométricos, estéreos e principalmente o eletrônico, estão diretamente relacionados com a forma de adsorção das moléculas de aldeídos α,β -insaturados na superfície do catalisador. Os modos de adsorção da molécula de *trans*-cinamaldeído na superfície de catalisadores de Pd foram estudados por Delbecq e colaboradores.⁸⁸ Com estes estudos observou-se que a molécula de *trans*-cinamaldeído se adsorve na superfície do Pd preferencialmente pelo modo η^4 , no qual ambas as duplas ligações C=C e C=O se adsorvem em uma geometria quase-plana. Neste caso, observa-se a redução dos dois grupos, levando à formação do hidrocinalaldeído e hidrocinamilalcool. Não é observada a formação de álcool cinâmico com catalisadores de Pd.

Efeito da adição de promotores

Através da utilização de promotores durante a preparação do catalisador e a utilização de diferentes suportes, uma ampla faixa de seletividades é possível. Muitos estudos têm sido realizados usando ácidos de Lewis como aditivos, tal como FeCl₂, o qual promove a redução do grupo carbonila, favorecendo a formação do álcool cinâmico.⁸⁹

Efeito do suporte

O suporte do catalisador também pode ter um efeito significativo na seletividade. Pham-Huu e colaboradores mostraram que trocando-se o suporte de carvão com elevada área superficial para nanofibras de carbono, as seletividades do *trans*-cinamaldeído para hidrocinalaldeído foram aumentadas em Pd.⁸⁹

Efeito do catalisador

As propriedades texturais do suporte, o tamanho de partícula, a dispersão do metal e a natureza do precursor usado na síntese do catalisador também influenciam, em menor extensão, na seletividade para a redução do grupo carbonila dos aldeídos α,β -insaturados.⁸⁹

Efeito do solvente

Em ambos os processos homogêneos e heterogêneos a escolha do solvente pode influenciar fortemente a atividade e seletividade; no entanto, poucos estudos sistemáticos têm examinado esta redução seletiva dos aldeídos α,β -insaturados. Aramendia e colaboradores⁸⁷ estudaram uma ampla faixa de solventes com diferentes polaridades e

encontraram que a constante dielétrica modificou a seletividade e atividade do catalisador de Pd para a redução do citral (aldeído α,β -insaturado). Sistemas bifásicos de solução aquosa básica - solvente orgânico também têm mostrado uma melhoria na seletividade para a hidrogenação da ligação C=C sobre Pd e da ligação C=O sobre Pt. Gás CO₂ supercrítico tem sido estudado como solvente para a hidrogenação seletiva do *trans*-cinamaldeído sobre Pt e embora promova a seletividade para cinamilalcool, a seletividade alcançada é altamente dependente das condições de reação.⁸⁹

Vários grupos de pesquisa têm utilizado líquidos iônicos na hidrogenação do *trans*-cinamaldeído.

Anderson e colaboradores⁸⁹ relataram a hidrogenação do cinamaldeído sobre Pd/C na presença de diversos líquidos iônicos e mostraram que os LI's estudados foram solventes altamente seletivos para a hidrogenação da dupla C=C levando a formação do hidrocinaldeído. Resultados similares foram encontrados por Morrissey e colaboradores.¹⁶

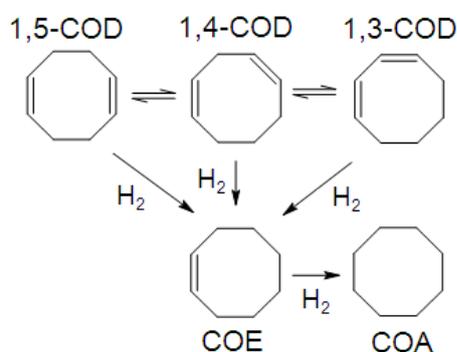
A hidrogenação do *trans*-cinamaldeído com catalisadores de tipo SILP foi estudada por Virtanen e colaboradores. Observou-se que a fina camada de LI contendo o metal na superfície do suporte influenciou na atividade e seletividade dos catalisadores.^{37,39,82}

1.3.2. Hidrogenação do 1,5-Ciclooctadieno

A hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno (1,5-COD) pode resultar na formação de dois produtos: cicloocteno (COE) devido à hidrogenação seletiva e ciclooctano (COA) devido à hidrogenação total, e nas condições de reação o 1,5-COD pode se isomerizar a 1,4-ciclooctadieno (1,4-COD) e 1,3-ciclooctadieno (1,3-COD),⁹⁰ como pode ser observado na **Esquema 1.2**. Para estas reações, a meta importante é atingir elevado rendimento e seletividade para o produto intermediário, se possível, com elevada taxa de conversão do substrato.⁴⁷

O COE é um importante intermediário na indústria para a fabricação de polímeros especiais (polioctenâmeros) os quais são utilizados como modificadores de borrachas e termoplásticos. A hidrogenação do 1,5-COD procede com uma taxa apreciável, mesmo a baixas temperaturas e pressões de hidrogênio utilizando-se catalisadores de Pd suportado. A hidrogenação consecutiva do COE a COA (ciclooctano) ocorre quando a difusão dificulta o transporte de COE no interior dos poros do catalisador. Para obter o produto desejado COE com uma elevada seletividade, quaisquer limitações de difusão do COE têm que ser evitadas.^{18,20,90}

É conhecido que a seletividade para hidrogenação de dienos, como o 1,5-COD, que, em uma mistura de hidrogenação homogênea há uma competição entre o dieno e o monoeno pelo sítio catalítico. O caminho de reação envolvendo o intermediário η^3 -alil, formado pela adição M-H ao dieno conjugado, é termodinamicamente favorável. Conseqüentemente, o dieno no meio de reação é quase completamente hidrogenado antes que a concentração de monoenos aumente ao ponto que ganhe acesso ao centro metálico. Esta observação vale também para a hidrogenação do 1,5-COD em sistemas bifásico com LI. Neste caso, a elevada seletividade em monoenos pode ser atribuída à elevada concentração de dieno na fase iônica, onde a reação acontece, quando comparado com o monoeno.⁹¹



Esquema 1.2. Rota para hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno.

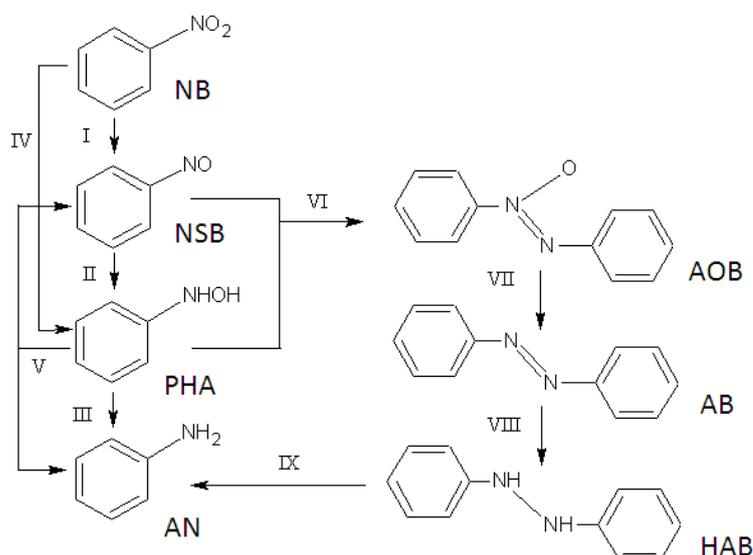
Nanopartículas de Pd foram suportadas em SiO₂ e alumina e utilizadas em estudos cinéticos onde se observou que a transferência de massa tem grande efeito no resultado da reação.⁹² Huang e colaboradores relataram a utilização de catalisadores de Pd estabilizados em polietilenoglicol, tendo sido observada elevada atividade e seletividade para COE.⁹³ Clusters de Ir foram utilizados na hidrogenação do 1,5-COD e foram observados resultados interessantes com relação a atividade e seletividade.⁹⁴

Jairton Dupont⁹¹ e colaboradores relataram a hidrogenação seletiva de diversos dienos em monoenos utilizando Pd²⁺ dissolvido em líquidos iônicos. Para a hidrogenação do 1,5-COD, foi observada uma diminuição na atividade comparando-se com catalisadores de Pd comerciais (ex. Pd/C). Observou-se também uma elevada seletividade para COE.⁹¹

1.3.3. Hidrogenação do Nitrobenzeno

A hidrogenação do nitrobenzeno (NB) é uma rota conveniente para a produção de anilina (AN) através de uma variedade de catalisadores metálicos suportados, em ambas as fases gasosas e líquidas.⁹⁵

Como uma importante matéria prima química, a anilina (AN) é principalmente usada para a produção de metileno difenil diisocianato (MDI), aditivos para processos de fabricação de borracha, intermediários para corantes e pigmentos, pesticidas e herbicidas, poliuretanos, fármacos, explosivos e fibras.⁹⁵⁻⁹⁷ A anilina pode ser produzida através da hidrogenação catalítica do nitrobenzeno (NB), redução do NB por ferro, e amonização catalítica do fenol. A hidrogenação catalítica do NB é comumente usada na produção de aminas devido ao seu processo de produção ser ecológicamente correto, o qual pode ser realizado tanto em fase gasosa como em líquida. Vários catalisadores metálicos suportados, tais como Cu, Ru, Ni, Pd, Pt, têm sido aplicados na hidrogenação do NB, e sua performance catalítica pode ser afetada por muitos fatores incluindo tipo de metal, tamanho da partícula metálica e composição, suporte, solvente e pressão de H₂. Nanocatalisadores de Pt e Pd suportados tem sido relatados como catalisadores efetivos na hidrogenação em fase líquida, sob condições brandas, com melhores seletividade e atividade. Especialmente, o catalisador de Pt suportado tem se mostrado o melhor catalisador para hidrogenação do NB. O suporte do catalisador é um importante fator para influência na atividade dos catalisadores, e vários suporte; tais como alumina, cavão ativado, nanotubos de carbono, montmorilonita, sílica, MCM-41, têm sido investigados na imobilização de nanopartículas metálicas para hidrogenação do NB.⁹⁷



Esquema 1.3. Possíveis rotas para a reação de hidrogenação do nitrobenzeno. NB: nitrobenzeno; NSB: nitrosobenzeno; PHA: N-fenilidroxilamina; AN: anilina; AOB: azoxibenzeno; AB: azobenzeno; HAB: hidrazobenzeno.

Em 1898, Haber propôs um esquema de reação (**Esquema 1.3**) para a hidrogenação eletroquímica do nitrobenzeno e seus derivados. No entanto, há um constante debate sobre

o mecanismo da reação utilizando-se catalisadores heterogêneos. Haber propôs duas rotas principais, denominadas rota direta (lado esquerdo, I a V) e rota de condensação (lado direito). Na rota direta, o nitrobenzeno é reduzido a nitrosobenzeno, depois a fenilidroxilamina e finalmente a anilina (etapas I a III). A variação da rota direta é a rota “não-nitrosa” (etapa IV), na qual o nitrobenzeno reage diretamente para formar fenilidroxilamina e então anilina. A rota de condensação ocorre quando os dois intermediários nitrosobenzeno e fenilidroxilamina condensam-se para formar azoxibenzeno (etapa VI). Esta espécie é então hidrogenada para anilina em etapas consecutivas através dos intermediários azobenzeno e hidrazobenzeno (etapas VII-IX). Outra possível etapa na transformação do nitrobenzeno para anilina é a decomposição da fenilidroxilamina em nitrosobenzeno e anilina (etapa V). A anilina é produzida pela desproporção da fenilidroxilamina. O nitrosobenzeno gerado pela desproporção reentra no ciclo catalítico e é subsequenteamente transformado em fenilidroxilamina. Estes resultados são baseados nas medidas da hidrogenação do nitrobenzeno com Ir/C envenenado por Hg. Azoxibenzeno é o primeiro intermediário formado na rota de condensação, o qual é observado quando as reações são realizadas na presença de uma base. O azoxibenzeno pode também ser detectado em baixas taxas de reação, por exemplo, com Pd/SiO₂ em metanol a 25°C.⁹⁸

Recentemente, vários trabalhos de hidrogenação catalítica do NB para AN foram publicados na literatura. Catalisadores de Pt suportados em diferentes suportes, como MCM-41,⁹⁹ carvão,¹⁰⁰ nanopartículas de montmorilonita¹⁰¹ e nanotubos de carbono¹⁰² têm sido extensivamente estudados.

Sun e colaboradores estudaram a hidrogenação do NB utilizando-se nanopartículas de Pt depositadas em nanotubos de carbono de paredes múltiplas. O catalisador preparado mostrou elevada atividade e seletividade maior que 99% para AN.¹⁰³ Resultados similares foram observados por Jin e colaboradores.¹⁰⁴

Catalisadores de Pd suportado em carbono,¹⁰⁵ SiO₂,¹⁰⁶ polietilenoglicol,¹⁰⁷ γ -Al₂O₃, hidrocalcita e MgO,¹⁰⁸ também foram estudados e mostraram resultados interessantes com relação à atividade e seletividade.

Grande atenção tem sido dada aos catalisadores baseados em Ni suportado em diferentes suportes, como γ -Al₂O₃,¹⁰⁹ carvão ativado,¹¹⁰ SBA-15⁹⁵ e também ligas entre nanopartículas de Ni e B, constituindo estruturas amorfas.¹¹¹

Até o momento, poucos trabalhos tratam da hidrogenação do nitrobenzeno utilizando-se líquidos iônicos. Destacam-se os resultados obtidos utilizando-se nanopartículas de Pd, Pt e Ni imobilizadas em diferentes líquidos iônicos, e foi observada uma elevada seletividade para AN.¹¹²⁻¹¹⁵

1.4. Referências

- [1] Prado, A. G. S.; **Química verde, os desafios da química do novo milênio.** *Quim. Nova* 26(5) (2003) 738.
- [2] Graedel, T.; **Green chemistry in an industrial ecology context.** *Green Chem.* 1 (1999) G126.
- [3] Clark, J. H.; **Green chemistry: challenges and opportunities.** *Green Chem.* 1 (1999) 1.
- [4] Clark, J. H.; Macquarrie, D. J.; **Catalysis of liquid phase organic reactions using chemically modified mesoporous inorganic solids.** *Chem. Commun.* (1998) 853.
- [5] Lenardão, E. J.; Freitag, R. A.; Dabdoub, M. J.; Batista, A. C. F.; Silveira, C. da C.; **“Green Chemistry” – Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa** *Quim. Nova* 26 (2003) 123
- [6] Welton T.; **Ionic Liquids in Catalysis.** *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 2459.
- [7] Rantwijk, F.; Sheldon, R. A.; **Biocatalysis in Ionic Liquids** *Chem. Rev.* 107 (2007) 2757.
- [8] Wilkes, J. S.; **A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents.** *Green Chem.* 4 (2002) 73.
- [9] Consorti, C. S.; Souza, R. F. de; Dupont J.; **Líquidos iônicos contendo o cátion dialquilimidazólio: estrutura, propriedades físico-químicas e comportamento em solução.** *Quim. Nova* 24(6) (2001) 830.
- [10] Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L.; **Dialkylimidazolium choroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis.** *Inorg. Chem.* 21 (1982) 1263.
- [11] Chauvin, Y.; Einloft, S.; Olivier, H.; **Catalytic Dimerization of Propene by nickel-phosphine complexes in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride/ $\text{AlEt}_x\text{Cl}_{3-x}$ ($x=0, 1$) ionic liquids.** *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 1149.
- [12] Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; **The use of new ionic liquids in two-phase catalytic hydrogenation reaction by rhodium complexes.** *Polyhedron* 15 (1996) 1217.
- [13] Eßer, J.; Wasserscheid, P.; Jess, A.; **Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids.** *Green Chem.* 6 (2004) 316.
- [14] Earle, M. J.; McCormac, P. B.; Seddon, K. R.; **Regioselective alkylation in ionic liquids** *Chem. Commun.* (1998) 2245.
- [15] Leclercq, L.; Suisse, I.; Agbossou-Niedercorn, F.; **Biphasic hydroformylation in ionic liquids: interaction between phosphane ligands and imidazolium triflate, toward an asymmetric process** *Chem. Commun.* (2008) 311.

-
- [16] Morrissey, S.; Beadham, I.; Gathergood, N.; **Selective hydrogenation of *trans*-cinnamaldehyde and hydrogenolysis-free hydrogenation of benzyl cinnamate in imidazolium ILs.** *Green Chem.* 11 (2009) 466.
- [17] Susan, M. A. B. H.; Noda, A.; Mitsushima, S.; Watanabe, M.; **Brønsted acid–base ionic liquids and their use as new materials for anhydrous proton conductors.** *Chem. Commun.* (2003) 938.
- [18] Armstrong, D. W.; He, L.; Liu, Y.-S.; **Examination of Ionic Liquids and Their Interaction with Molecules, When Used as Stationary Phases in Gas Chromatography.** *Anal. Chem.* 71 (1999) 3873.
- [19] Dupont J.; **On the Solid, Liquid and Solution Structural Organization of Imidazolium Ionic Liquids.** *J. Braz. Chem. Soc.* 15 (3) (2004) 341.
- [20] Pârvulescu, V. I.; Hardacre, C.; **Catalysis in ionic liquids.** *Chem. Rev.* 107 (2007) 2615.
- [21] Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; **Physico-chemical processes in imidazolium ionic liquids.** *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 2441.
- [22] Binnemans, K.; **Lanthanides and Actinides in Ionic Liquids.** *Chem. Rev.* 107 (2007) 2592.
- [23] Sasaki, T.; Zhong, C.; Tadab, M.; Iwasawa, Y.; **Immobilized metal ion-containing ionic liquids: preparation, structure and catalytic performance in Kharasch addition reaction.** *Chem. Commun.* (2005) 2506.
- [24] Kulachi, K. J.; Lamberty, G. A.; **Toxicity of imidazolium ionic liquids to freshwater algae.** *Green Chem.* 10 (2008) 104.
- [25] Boon, Jeffrey A. Levisky, Joseph A. ; Pflug, J. Lloyd ; Wilkes, John S. **Friedel-Crafts reactions in ambient-temperature molten salts.** *J. Organic Chem.* 51(4) (1986) 480.
- [26] Saladino, R.; Crestini, C.; Crucianelli, M.; Soldaini, G.; Cardona, F.; Goti, A., **Ionic liquids in methyltrioxorhenium catalyzed epoxidation–methanolysis of glycals under homogeneous and heterogeneous conditions.** *J. Mol. Catal. Chem.* 284 (2008) 108.
- [27] Welton T.; **Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis.** *Chem. Rev.* 99 (1999) 2071.
- [28] Dupont, J.; de Souza, R.F.; Suarez P. A. Z.; **Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis.** *Chem. Rev.* 102 (2002) 3667.
- [29] Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; Morvan, D.; **Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications.** *Appl. Catal., A* 373 (2010) 1.
- [30] Zhao, D.; Wu, M.; Kou, Y.; Min, E.; **Ionic liquids: applications in catalysis.** *Catal. Today* 74 (2002) 157.
-

- [31] Thurier, C.; Fischmeister, C.; Bruneau, C.; Olivier-Bourbigou, H.; Dixneuf, P. H.; **Ionic imidazolium containing ruthenium complexes and olefin metathesis in ionic liquids.** *J. Mol. Catal. A: Chem.* 268 (2007) 127.
- [32] Burguete, M. I.; Erythropel, H.; Garcia-Verdugo, E.; Luis, S. V.; Sans, V.; **Base supported ionic liquid-like phases as catalysts for the batch and continuous-flow Henry reaction.** *Green Chem.* 10 (2008) 401.
- [33] Precht, M. H. G.; Scariot, M.; Scholten, J. D.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Dupont, J.; **Nanoscale Ru(0) Particles: Arene Hydrogenation Catalysts in Imidazolium Ionic Liquids.** *Inorg. Chem.* 47(19) (2008) 8995.
- [34] Gadenne, B.; Hesemann, P.; Moreau, J. J. E.; **Supported ionic liquids: ordered mesoporous silicas containing covalently linked ionic species.** *Chem. Commun.* 15 (2004) 1768.
- [35] Baudoux, J.; Perrigaud, K.; Madec, P.-J.; Gaumont, A.-C.; Dez, I.; **Development of new SILP catalysts using chitosan as support.** *Green Chem.* 9 (2007) 1346.
- [36] Mikkola, J.-P.; Virtanen, P.; Karhu, H.; Salmi, T.; **Supported ionic liquids catalysts for fine chemicals: citral hydrogenation.** *Green Chem.* 8 (2006) 197.
- [37] Mikkola, J.-O.; Virtanen, P. P.; Kordás, K.; Karhu, H.; Salmi, T. O.; **SILCA—Supported ionic liquid catalysts for fine chemicals.** *Appl. Catal., A* 328 (2007) 68.
- [38] Shen, Y.; Zhang, Y.; Zhang, Q.; Niu, L.; You, T.; Ivaskab, A.; **Immobilization of ionic liquid with polyelectrolyte as carrier.** *Chem. Commun.* 33 (2005) 4193.
- [39] Virtanen, P.; Karhu, H.; Kordas, K.; Mikkola, J.-P.; **The effect of ionic liquid in supported ionic liquid catalysts (SILCA) in the hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes.** *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 3660.
- [40] Shin, J. Y.; Lee, B. S.; Jung, Y.; Kim, S. J.; Lee, S.-g.; **Palladium nanoparticles captured onto spherical silica particles using a urea cross-linked imidazolium molecular band.** *Chem. Commun.* 48 (2007) 5238.
- [41] Carlin, R. T.; Fuller, J.; **Ionic liquid–polymer gel catalytic membrane.** *Chem. Commun.* 15 (1997) 1345.
- [42] a) *ExxonMobil Research and Engineering Company.* Mehnert, C. P.; Cook, R. A. **Ionic liquid compositions.** United States Patent 6,673,737; 3 de Agosto de 2001. b) *Johnson Matthey PLC.* Sauvage, E.; Valkenberg, M. H.; de Castro-Moreira, C. P.; Hoelderich, W. F.; **Immobilised ionic liquids.** United States Patent 6,969,693 – 6 de Maio de 2002. c) *CPC Corporation, Taiwan.* Huang, M.-Y.; Lin, J.-C.; Lin, K.-H.; Wu, J.-C.; **Process for isomerization of tetrahydrodicyclopentadiene using supported acidic ionic liquid as a catalyst.** United States Patent 8,017,821 – 24 de março de 2009. d) *Palo Alto Research Center Incorporated.* Littau, K. A.; **Producing articles that include ionic liquids.** United

- States Patent 7,938,892 – 10 de junho de 2009. e) *Univ Danmarks Tekniske*. Riisager, A.; Fehrmann, R.; Xiong, J.; Garcia, S. E. J.; **Palladium Catalyst System Comprising Zwitterion and/or Acid-Functionalized Ionic Liquid**. WO/2011/026860 – 10 de março de 2011. f) *Univ Danmarks Tekniske*. Riisager, A.; Fehrmann, R.; **A Process for Continuous Carbonylation by Supported Ionic Liquid-Phase Catalysis**. WO/2006/122563– 23 de novembro de 2006.
- [43] Tao, R.; Miao, S.; Liu, Z.; Xie, Y.; Han, B.; An, G.; Ding, K.; **Pd nanoparticles immobilized on sepiolite by ionic liquids: efficient catalysts for hydrogenation of alkenes and Heck reactions**. *Green Chem.* 11 (2009) 96.
- [44] Ruta, M.; Laurency, G.; Dyson, P. J.; Kiwi-Minsker, L.; **Pd nanoparticles in a Supported Ionic Liquid Phase: Highly Stable Catalysts for Selective Acetylene Hydrogenation under Continuous-Flow Conditions**. *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 17814.
- [45] Huang, J.; Jiang, T.; Gao, H.; Han, B.; Liu, Z.; Wu, W.; Chang, Y.; Zhao, G.; **Pd Nanoparticles Immobilized on Molecular Sieves by Ionic Liquids: Heterogeneous Catalysts for Solvent-Free Hydrogenation**. *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 1397.
- [46] Haumann, M.; Jakuttis, M.; Werner, S.; Wasserscheid, P.; **Supported ionic liquid phase (SILP) catalyzed hydroformylation of 1-butene in a gradient-free loop reactor**. *J. Catal.* 263 (2009) 321.
- [47] a) Kernchen, U.; Etzold, B.; Korth, W.; Jess, A.; **Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer (SCILL) – A New Concept to Improve Selectivity Illustrated by hydrogenation of Cyclooctadiene** *Chem. Eng. Technol.* 30(8) (2007) 985. b) Jess, A.; Korth, W.; Etzold, B.; **Mit Einer Ionischen Flüssigkeit Beschichteter Poröser Heterogener Katalysator**. *German Patent Application* 102006019460, 26 de abril de 2006
- [48] Bogel-Lukasika, E.; Santos S.; Bogel-Lukasika R.; da Ponte, M. N.; **Selectivity enhancement in the catalytic heterogeneous hydrogenation of limonene in supercritical carbon dioxide by an ionic liquid**. *J. Supercrit. Fluids* 54 (2010) 210.
- [49] Sobota, M.; Happel M.; Amende M.; Paape N.; Wasserscheid P.; Laurin M.; Libuda J.; **Ligand Effects in SCILL Model Systems: Site-Specific Interactions with Pt and Pd Nanoparticles**. *Adv. Mater.* 23 (2011) 2617.
- [50] Sobota M.; Schmid M.; Happel M.; Amende M.; Maier F.; Steinrück H-P.; Paape N.; Wasserscheid P.; Laurin M.; Gottfried J. M.; Libuda J.; **Ionic liquid based model catalysis: interaction of [BMIm][Tf₂N] with Pd nanoparticles supported on an ordered alumina film**. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 10610.

-
- [51] Steinrück, H.-P.; Libuda, J.; Wasserscheid, P.; Cremer, T.; Kolbeck, C.; Laurin, M.; Maier, F.; Sobota M.; Schulz P. S.; Stark M.; **Surface Science and Model Catalysis with IonicLiquid-Modified Materials.** *Adv. Mater.* 23 (2011) 2571.
- [52] Arras, J.; Paki, E.; Roth, C.; Radnik, J.; Lucas, M.; Claus, P.; **How a Supported Metal Is Influenced by an Ionic Liquid: In-Depth Characterization of SCILL-Type Palladium Catalysts and Their Hydrogen Adsorption.** *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 10520.
- [53] Wörz, N.; Arras, J.; Claus, P.; **Continuous selective hydrogenation of citral in a trickle-bed reactor using ionic liquid modified catalysts.** *Appl. Catal., A* 391 (2011) 319.
- [54] Alexander, S.; Udayakumar, V.; Gayathri, V.; **Hydrogenation of olefins by polymer-bound palladium(II) Schiff base catalyst.** *J. Mol. Catal. A: Chem.* 314 (2009) 21.
- [55] Wang, S.-X.; Chen, F.-E.; **Novel Polymer-Supported Chiral Catalysts for the Asymmetric Addition of Diethylzinc to Aldehydes.** *Chem. Pharm. Bull.* 55(7) (2007) 1011.
- [56] Yang, X.; Fei, Z.; Zhao, D.; Ang, W. H.; Li, Y.; Dyson, P. J.; **Palladium Nanoparticles Stabilized by an Ionic Polymer and Ionic Liquid: A Versatile System for C#C Cross-Coupling Reactions.** *Inorg. Chem.* 47(8) (2008) 3292.
- [57] Chen, S.-W.; Kim, J. H.; Shin, H.; Lee, S.-g.; **A new type of self-supported, polymeric Ru-carbene complex for homogeneous catalysis and heterogeneous recovery: synthesis and catalytic activities for ring-closing metathesis.** *Org. Biomol. Chem.*, 6 (2008) 2676.
- [58] Burguete, M. I.; Galindo, F.; Eduardo García-Verdugo, E.; Karbass, N.; Luis, S. V.; **Polymer supported ionic liquid phases (SILPs) versus ionic liquids (ILs): How much do they look alike.** *Chem. Commun.* 29 (2007) 3086.
- [59] Yao, Q.; Motta, A. R.; **Immobilization of the Grubbs second-generation ruthenium-carbene complex on poly(ethylene glycol): a highly reactive and recyclable catalyst for ring-closing and cross-metathesis.** *Tetrahedron Lett.* 45 (2004) 2447.
- [60] Zheng, J.; Guo, M.; Song, C.; **Characterization of Pd catalysts supported on USY zeolites with different SiO₂/Al₂O₃ ratios for the hydrogenation of naphthalene in the presence of benzothiophene.** *Fuel Process. Technol.* 89 (2008) 467.
- [61] Poyatos, M.; Márquez, F.; Peris, E.; Claverb, C.; Fernandez, E.; **Preparation of a new clay-immobilized highly stable palladium catalyst and its efficient recyclability in the Heck reaction.** *New J. Chem.* 27 (2003) 425.
- [62] Kim, P.; Kim, Y.; Kim, H.; Song, I. K.; Yi, J.; **Preparation, characterization, and catalytic activity of NiMg catalysts supported on mesoporous alumina for hydrodechlorination of o-dichloroben.** *J. Mol. Catal. A: Chem.* 231 (2005) 247.
-

- [63] Polshettiwar, V.; Molnár, A.; **Silica-supported Pd catalysts for Heck coupling reactions.** *Tetrahedron* 63 (2007) 6949.
- [64] Abu-Reziq, R.; Alper, H.; Wang, D.; Post, M. L.; **Metal Supported on Dendronized Magnetic Nanoparticles: Highly Selective Hydroformylation Catalysts.** *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 5279.
- [65] Jacinto, M. J.; Kiyohara, P. K.; Masunaga, S. H.; Jardim, R. F.; Rossi, L. M.; **Recoverable rhodium nanoparticles: Synthesis, characterization and catalytic performance in hydrogenation reactions.** *Appl. Catal., A* 338 (2008) 52.
- [66] Rossi, L. M.; Silva, F. P.; Vono, L. L. R.; Kiyohara, P. K.; Duarte, E. L.; Itri, R.; Landers, R.; Machado, G.; **Superparamagnetic nanoparticle-supported palladium: a highly stable magnetically recoverable and reusable catalyst for hydrogenation reactions.** *Green Chem.* 9 (2007) 379.
- [67] Poplawska, M.; Zukowska, G. Z.; Cudzilo, S.; Bystrzejewski, M.; **Chemical functionalization of carbon-encapsulated magnetic nanoparticles by 1,3-dipolar cycloaddition of nitrile oxide.** *Carbon* 48 (2010) 1312.
- [68] Neatu, F.; Kraynov, A.; D'Souza, L.; Pârvulescu, V. I.; Kranjc, K.; Kocevar, M.; Kuncser, V.; Richards, R.; **Iron oxide colloids and their heterogenization by silica sol-gel entrapment: Catalytic and magnetic properties.** *Appl. Catal., A* 346 (2008) 28.
- [69] Wang, Z.; Xiao, P.; Shen, B.; Hea, N.; **Synthesis of palladium-coated magnetic nanoparticle and its application in Heck reaction.** *Colloids Surf., A* 276 (2006) 116.
- [70] He, C. N.; Tian, F.; Liu, S. J.; Du, Z. J.; Liu, C. J.; Li, F.; Chen, S. Q.; **Characterization and magnetic property of carbon coated metal nanoparticles and hollow carbon onions fabricated by CVD of methane.** *Mater. Lett.* 62 (2008) 3697.
- [71] Luo, S.; Zhenga, X.; Cheng, J.-P.; **Asymmetric bifunctional primary aminocatalysis on magnetic nanoparticles.** *Chem. Commun.*, 44 (2008) 5719.
- [72] Baruwati, B.; Polshettiwar, V.; Varma, R. S.; **Magnetically recoverable supported ruthenium catalyst for hydrogenation of alkynes and transfer hydrogenation of carbonyl compounds.** *Tetrahedron Lett.* 50 (2009) 1215.
- [73] Zheng, X.; Luo, S.; Zhang, L.; Cheng, J.-P.; **Magnetic nanoparticle supported ionic liquid catalysts for CO₂ cycloaddition reactions.** *Green Chem.* 11 (2009) 455.
- [74] Hu, A.; Yee, G. T.; Lin, W. **Magnetically recoverable chiral catalysts immobilized on magnetite nanoparticles for asymmetric hydrogenation of aromatic ketones.** *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 12486.
- [75] Yi, K. D.; Lee, S. S.; Ying, Y. J. **Synthesis and application of magnetic nanocomposite catalysts.** *Chem. Mater.* 18 (2006) 2459.

-
- [76] Baruwati, B.; Guin, D.; Manorama, S. V. **Pd on surface-modified NiFe₂O₄ nanoparticles: a magnetically recoverable catalyst for Suzuki and Heck reactions.** *Org. Lett.* 9 (2007) 5377.
- [77] Guin, D.; Baruwati, B.; Manorama, S. V. **Pd on amine-terminated ferrite nanoparticles: a complete magnetically recoverable facile catalyst for hydrogenation reactions.** *Org. Lett.* 9 (2007) 1419.
- [78] Ramanujan, R. V.; Purushotham, S.; Chia, M. H.; **Processing and characterization of activated carbon coated magnetic particles for biomedical applications.** *Mater. Sci. Eng., C* 27 (2007) 659.
- [79] Wang, Z.; Liu, X.; Lv, M.; Meng, J.; **A new kind of mesoporous Fe₇Co₃/carbon nanocomposite and its application as magnetically separable adsorber.** *Mater. Lett.* 64 (2010) 1219.
- [80] Alonso, F.; Riente, P.; Yus, M.; **Transfer hydrogenation of olefins catalysed by nickel nanoparticles.** *Tetrahedron* 65 (2009) 10637.
- [81] Claus, P.; **Selective hydrogenation of α,β -unsaturated aldehyd.** *Topics in Catalysis* 5 (1998) 51-62.
- [82] Virtanen, P.; Salmi, T.; Mikkola, J-P.; **Kinetics of Cinnamaldehyde Hydrogenation by Supported Ionic Liquid Catalysts (SILCA).** *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 10335.
- [83] Zhang, Y.; Liao, S.; Xu, Y.; Yu, D.; **Catalytic selective hydrogenation of cinnamaldehyde to hydrocinnamaldehyde.** *Appl. Catal., A* 192 (2000) 247.
- [84] Benvenuti, F.; Carlini, C.; Marchionna, M.; Galletti, A. M. R.; Sbrana, G.; **Hydrogenation of organic substrates by an heterogenized catalyst based on a bis-diphenylphosphino/methane polymer-bound palladium-III complex.** *J. Mol. Catal. A: Chem.* 145 (1999) 221.
- [85] López-Linares, F.; Agrifoglio, G.; Labrador, A.; Karam, A.; **Regioselective hydrogenation of olefinic or carbonyl functional group of α,β -[3-unsaturated substrates by iridium cycloocta-1,5-diene precursor stabilized with hydro(pyrazolyl)borate ligands.** *J. Mol. Catal. A: Chem.* 207 (2004) 117.
- [86] Kume, Y.; Qiao, K.; Tomida, D.; Yokoyama, C.; **Selective hydrogenation of cinnamaldehyde catalyzed by palladium nanoparticles immobilized on ionic liquids modified-silica gel.** *Catal. Commun.* 9 (2008) 369.
- [87] Aramendía, M. A.; Borau, V.; Jiménez, C.; Marinas, J. M.; Porras, A.; Urbano, F. J.; **Selective Liquid-Phase Hydrogenation of Citral over Supported Palladium.** *J. Catal.* 172 (1997) 46.
-

- [88] Delbecq, F.; Sautet, P.; **Competitive C=C and C=O adsorption of α,β -unsaturated aldehydes on Pt and Pd surfaces in relation with the selectivity of hydrogenation reactions: a theoretical approach.** *J. Catal.* 152 (1995) 217.
- [89] Anderson, K.; Goodrich, P.; Hardacre, C.; Rooney, D. W.; **Heterogeneously catalysed selective hydrogenation reactions in ionic liquids.** *Green Chem.* 5 (2003) 448.
- [90] Moura, F. C. C.; Lago, R. M.; dos Santos, E. N.; Araujo, M. H.; **Unique Catalytic behavior of Ir₄ clusters for the selective hydrogenation of 1,5-cyclooctadiene.** *Catal. Commun.* 3 (2002) 541.
- [91] Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; Umpierre, A. P.; de Souza, R. F.; **Pd(II)-Dissolved in Ionic Liquids: A Recyclable Catalytic System for the Selective Biphasic Hydrogenation of Dienes to Monoenes.** *J. Braz. Chem. Soc.* 11(3) (2000) 293.
- [92] Serio, M. D.; Balato, V.; Dimiccoli, A.; Maffucci, L.; Iengo, P.; Santacesaria, E.; **Kinetic and mass transfer in the hydrogenation of polyunsaturated organic compounds in the presence of supported Pd catalysts.** *Catal. Today* 66 (2001) 403.
- [93] Huang, T. S.; Wang, Y. H.; Jiang, J. Y.; Jin, Z. L.; **PEG-stabilized palladium nanoparticles: An efficient and recyclable catalyst for the selective hydrogenation of 1,5-cyclooctadiene in thermoregulated PEG biphasic system.** *Chin. Chem. Lett.* 19 (2008) 102.
- [94] Moura, F. C. C.; dos Santos, E. N.; Lago, R. M.; Vargas, M. D.; Araujo, M. H.; **Ir₄ cluster-based selective catalytic hydrogenation of 1,5-cyclooctadiene.** *J. Mol. Catal. A: Chem.* 226 (2005) 243.
- [95] Mohan, V.; Pramod, C. V.; Suresh, M.; Hari, K.; Reddy, P.; Raju, B. D.; Rao, K. S. R.; **Advantage of Ni/SBA-15 catalyst over Ni/MgO catalyst in terms of catalyst stability due to release of water during nitrobenzene hydrogenation to aniline.** *Catal. Commun.* 18 (2012) 89.
- [96] Li, J.; Shi, X-Y.; Bi, Y-Y.; Wei, J-F.; Chen, Z-G.; **Pd Nanoparticles in Ionic Liquid Brush: A Highly Active and Reusable Heterogeneous Catalytic Assembly for Solvent-Free or On-Water Hydrogenation of Nitroarene under Mild Conditions.** *ACS Catal.* 1 (2011) 657.
- [97] Zhao, Y.; Zhang, H.; Huang, C.; Chen, S.; Liu, Z.; **Pt/titania/reduced graphite oxide nanocomposite: An efficient catalyst for nitrobenzene hydrogenation.** *J. Colloid Interface Sci.* 374 (2012) 83.
- [98] Makosch, M.; Jacinto, S.; Kartusch, C.; Richner, G.; van Bokhoven, J. A.; Hungerbühler, K.; **Hydrogenation of Nitrobenzene Over Au/MeO_x Catalysts – A Matter of the Support.** *Chem. Cat. Chem.* 4 (2012) 59.

-
- [99] Liu, H.P.; Lu, G. Z.; Guo, Y.; **Synthesis of spherical-like Pt–MCM-41 meso-materials with high catalytic performance for hydrogenation of nitrobenzene.** *J. Colloid Interface Sci.* 346 (2010) 486.
- [100] Zhao, F. Y.; Ikushima, Y.; Arai, M.; **Hydrogenation of nitrobenzene with supported platinum catalysts in supercritical carbon dioxide: effects of pressure, solvent and metal particle size.** *J. Catal.* 224 (2004) 479.
- [101] Pan, J. X.; Liu, J.; Guo, S. P.; Yang, Z. Y.; **Preparation of Platinum/Montmorillonite Nanocomposites in Supercritical Methanol and Their Application in the Hydrogenation of Nitrobenzene.** *Catal. Lett.* 131 (2009) 179.
- [102] Li, C.H.; Yu, Z. X.; Yao, K. F.; Ji, S. F.; Liang, J.; **Nitrobenzene hydrogenation with carbon nanotube-supported platinum catalyst under mild conditions.** *J. Mol. Catal. A: Chem.* 226 (2005) 101.
- [103] Sun, Z. Y.; Zhao, Y. F.; Xie, Y.; Tao, R. T.; Zhang, H. Y.; Huang, C. L.; Liu, Z. M.; **The solvent-free selective hydrogenation of nitrobenzene to aniline: an unexpected catalytic activity of ultrafine Pt nanoparticles deposited on carbon nanotubes.** *Green Chem.* 12 (2010) 1007.
- [104] Jin, S.; Qian, W. Z.; Liu, Y.; Wei, F.; Wang, D. Z.; Zhang, J. C.; **Granulated Carbon Nanotubes as the Catalyst Support for Pt for the Hydrogenation of Nitrobenzene.** *Aust. J. Chem.* 63 (2010) 131.
- [105] Gelder, E. A.; Jackson, S. D.; Lok, C. M.; **A study of nitrobenzene hydrogenation over palladium/carbon catalysts.** *Catal. Lett.* 84 (2002) 205.
- [106] Yu, X.; Wang, M.; Li, H.; **Study on the nitrobenzene hydrogenation over a Pd-B/SiO₂ amorphous catalyst.** *Appl. Catal. A: Gen.* 202 (2000) 1722.
- [107] Harraz, F. A.; El-Hout, S. E.; Kill, H. M.; Ibrahim, I. A.; **Palladium nanoparticles stabilized by polyethylene glycol: Efficient, recyclable catalyst for hydrogenation of styrene and nitrobenzene.** *J. Catal.* 286 (2012) 184.
- [108] Sangeetha, P.; Shanthi, K.; Rao, K. S. R.; Viswanathan, B.; Selvam, P.; **Hydrogenation of nitrobenzene over palladium-supported catalysts – Effect of support.** *Appl. Catal. A: Gen.* 353 (2009) 160.
- [109] Meng X. C.; Cheng H. Y.; Akiyama, Y.; Hao, Y. F.; Qiao, W.B.; Yu, Y. C.; Zhao, F. Y.; Fujita, S.; Arai, M.; **Selective hydrogenation of nitrobenzene to aniline in dense phase carbon dioxide over Ni/γ -Al₂O₃: Significance of molecular interactions.** *J. Catal.* 264 (2009) 1.
- [110] Nieto-Márquez, A.; Gil, S.; Romero, A.; Valverde, J. L.; Gómez-Quero, S.; Keane, M. A.; **Gas phase hydrogenation of nitrobenzene over acid treated structured and amorphous carbon supported Ni catalysts.** *Appl. Catal. A: Gen.* 363 (2009) 188.
-

- [111] Li, H.; Zhao, Q. F.; Wan, Y.; Dai, W. L.; Qiao, M. H.; **Self-assembly of mesoporous Ni-B amorphous alloy catalysts.** *J. Catal.* 244 (2006) 251.
- [112] Li, J.; Shi, X-Y.; Bi, Y-Y.; Wei, J-F.; Chen, Z-G.; **Pd Nanoparticles in Ionic Liquid Brush: A Highly Active and Reusable Heterogeneous Catalytic Assembly for Solvent-Free or On-Water Hydrogenation of Nitroarene under Mild Conditions.** *ACS Catal.* 1 (2011) 657.
- [113] Yu, H.; Yin, Y.; Ge, Z. X.; HanMing, Y.; Bo, F.; Huan, L.; YunXiang, Q.; Li, H.; ZhenYan, P.; ZhenShan, H.; **Catalytic hydrogenation of aromatic nitro compounds by functionalized ionic liquids-stabilized nickel nanoparticles in aqueous phase: The influence of anions.** *Sci. China Chem.* 53(7) (2010) 1541.
- [114] Yuan, X.; Yan, N.; Xiao, C.; Li, C.; Fei, Z.; Cai, Z.; Kou, Y.; Dyson, P. J.; **Highly selective hydrogenation of aromatic chloronitro compounds to aromatic chloroamines with ionic-liquid-like copolymer stabilized platinum nanocatalysts in ionic liquids.** *Green Chem.* 12 (2010) 228.
- [115] Zhu, W.; Yang, H.; Yu, Y.; Hua, L.; Li, H.; Feng, B.; Hou, Z.; **Amphiphilic ionic liquid stabilizing palladium nanoparticles for highly efficient catalytic hydrogenation.** *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 13492.

2.1. Proposta de Trabalho

Neste trabalho serão preparados catalisadores imobilizados de diferentes maneiras em líquidos iônicos suportados para utilização em reações de hidrogenação.

Na primeira parte deste trabalho, serão preparados catalisadores de Pd/C recobertos com diferentes quantidades de líquidos iônicos utilizando-se o método SCILL (*Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer*) com o objetivo de estudar a influência da quantidade do líquido iônico na superfície do catalisador sólido. Os catalisadores resultantes serão testados em reações de hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno e do *trans*-cinamaldeído. Estes substratos foram escolhidos devido aos seus produtos de hidrogenação seletiva serem muito importantes na preparação de diferentes tipos de produtos na indústria de química fina.

Na segunda parte do trabalho serão preparados catalisadores baseados em Pd disperso em líquido iônico suportados em magnetita (comercial), em partículas magnéticas de ferro metálico recoberto com carbono (Fe@C) e em partículas magnéticas de níquel/molibdênio recobertas com carbono (NiMo@C). Suportes magnéticos possuem grande vantagem pela facilidade de separação do catalisador do meio reacional e sua reutilização. As partículas de Fe@C e NiMo@C podem ser preparadas através de um processo simples e de baixo custo (método CVD), resultando em partículas com alta dispersão no meio reacional, o que permite o contato adequado do substrato com o catalisador. As partículas magnéticas serão preparadas, caracterizadas e posteriormente recobertas, pelo método de impregnação, com uma camada de líquido iônico contendo as partículas de Pd. Os catalisadores resultantes serão estudados em reações de hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno, *trans*-cinamaldeído e nitrobenzeno para analisar a influência do LI na atividade e seletividade para os produtos cicloocteno, hidrocinaldeído e anilina.

2.2. Objetivos

Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é a preparação de catalisadores heterogêneos imobilizados em líquido iônico suportados na superfície de sólidos para utilização em reações de hidrogenação.

Objetivos Específicos

- Preparar e caracterizar o líquido iônico brometo de 1-hexil-3-metilimidazol (HMIIm.Br);
- Recobrir o catalisador Pd/C com diferentes quantidades em massa de líquidos iônicos (catalisadores SCILL);
 - Caracterizar os catalisadores obtidos e testá-los em reações de hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno e *trans*-cinamaldeído;
 - Analisar a influência do LI na atividade e seletividade dos catalisadores.
- Preparar compósitos magnéticos de ferro metálico recoberto com carbono (Fe@C) e níquel/molibdênio recoberto com carbono (NiMo@C) por um método simples e de baixo custo;
 - Utilizar os compósitos magnéticos como suportes para os catalisadores para facilitar a recuperação;
 - Caracterizar os materiais magnéticos obtidos;
 - Impregnar na superfície dos materiais magnéticos as partículas de Pd dispersas nos líquidos iônicos (catalisadores SILP), e testar os catalisadores em reações de hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno, *trans*-cinamaldeído e nitrobenzeno;
 - Caracterizar os catalisadores obtidos;
 - Analisar a influência do LI na atividade e seletividade dos catalisadores;
 - Testar a reutilização dos catalisadores.

3. Parte experimental

3.1. Técnicas Gerais

As manipulações dos reagentes sensíveis ao ar foram feitas sob atmosfera inerte, utilizando-se linha dupla de vácuo/argônio e técnicas de Schlenk.

- Reagentes adquiridos e utilizados sem purificação prévia:
 - Acetato de Paládio (*Strem Chemicals*)
 - N-metilimidazólio (*Aldrich*, 99% GC)
 - 1-bromohexano (*Fluka*, purum; $\geq 98\%$ GC)
 - Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (*Aldrich*, 98,5%, para catálise)
 - Pd/C (5% Pd) (*Evonik*, E-101)
 - Heptamolibdato de amônio (*Rio Lab*)
 - 1,5-ciclooctadieno (*Aldrich*, 99%)
 - *trans*-cinamaldeído (*Aldrich*, 99%)
 - Nitrobenzeno (*Merck*, 99%)
 - Dodecano (*Aldrich*, >99%)

- Os solventes utilizados, de grau analítico, quando não especificado, foram utilizados como recebidos.
 - O tetrahidrofurano (THF) foi seco inicialmente com CaCl_2 , por 24 h, filtrado e refluxado com sódio metálico e benzofenona, e sempre destilado antes de ser utilizado.
 - A acetonitrila foi destilada com pentóxido de fósforo (P_2O_5).
 - Metanol
 - Etanol
 - Tolueno
 - *n*-Hexano

3.2. Preparação dos materiais

CVD (*Chemical Vapor Deposition*)

O método CVD é amplamente utilizado na síntese de nanotubos de carbono e consiste na decomposição térmica de gases que contém carbono, usando um catalisador metálico. As vantagens da técnica CVD são as possibilidades de se obter um alto rendimento na síntese dos nanotubos e nanofibras de carbono, utilização de condições brandas de reação (tempo, temperatura e pressão) e utilização de fontes de carbono de baixo custo e altamente disponíveis, como o CH_4 , ou fontes renováveis como o etanol, dentre outros compostos orgânicos. Além disso, é o processo economicamente mais viável para a produção industrial de nanotubos. Durante o processo CVD, a fonte de carbono, quando líquida, é introduzida no sistema através de um gás de arraste inerte (N_2). Através da temperatura do saturador (borbulhador) controla-se a quantidade da fonte de carbono que entra no reator. Pode ser utilizada também fonte de carbono gasosa tal como CH_4 , o qual pode ser introduzido diretamente no reator com fluxo controlado. O reator é constituído de um tubo de quartzo em um forno tubular. As reações normalmente são conduzidas em temperaturas entre 600-900°C. Neste trabalho utilizou-se etanol como fonte de carbono para o recobrimento das partículas magnéticas que foram utilizadas como suporte para os catalisadores.

O Método SILP

Com a tecnologia SILP (*Supported Ionic Liquids Phases*) surgiu uma nova classe de materiais avançados que apresentam as propriedades dos LI's puros com as vantagens do suporte sólido, em alguns casos com um aumento do desempenho do material sólido. Os materiais baseados no método SILP são preparados através da imobilização de complexos ou nanopartículas metálicas em LI, os quais se encontram suportados na superfície ou poros de materiais sólidos. Tanto catalisadores homogêneos (heterogeneizados) quanto heterogêneos podem ser preparados através deste método. A **Figura 3.1** mostra um esquema ilustrativo para os materiais descritos acima.

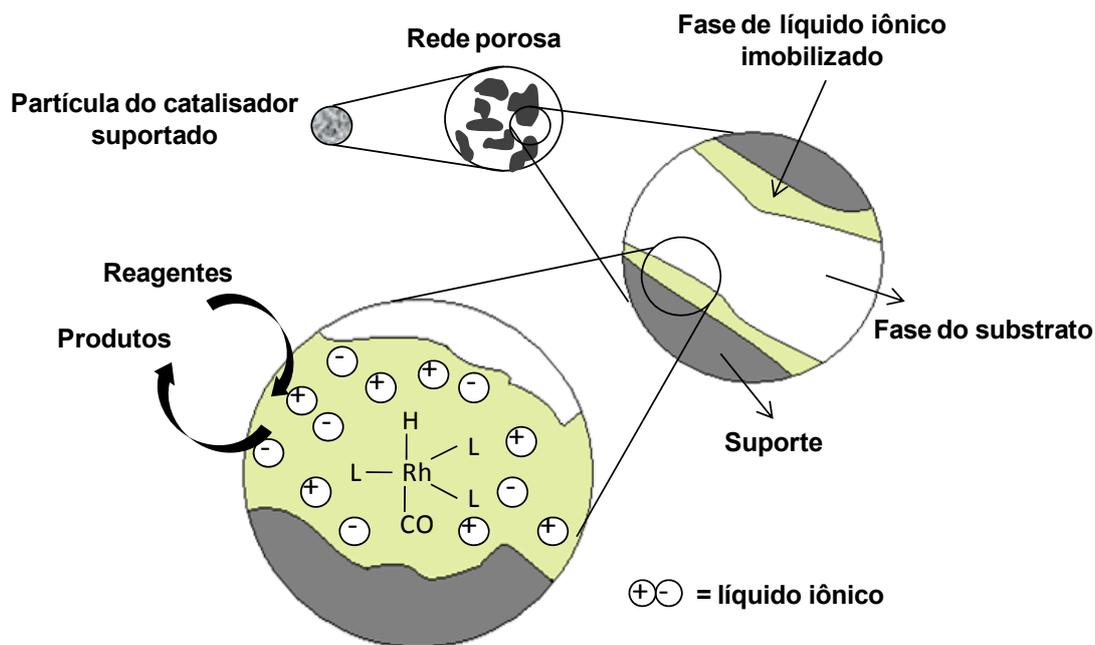


Figura 3.1 Representação ilustrativa dos catalisadores baseados no método SILP.*

O Método SCILL

O método SCILL (*Solid Catalysts with Ionic Liquid Layer*) é bastante similar à tecnologia SILP. Neste caso um sólido poroso é recoberto com líquido iônico, sendo este sólido um catalisador heterogêneo e não um suporte inerte utilizado para imobilizar um catalisador homogêneo pelo LI. Deste modo, um catalisador homogêneo não está incluído no conceito SCILL embora a combinação com a tecnologia SILP possa ser uma opção para integrar a catálise homogênea e heterogênea. Através do método SCILL, a atividade e seletividade do catalisador sólido podem ser alteradas através do recobrimento da superfície com líquido iônico. Dessa maneira o LI pode ter uma influência nas propriedades químicas do catalisador e também pode mudar as concentrações efetivas do produto final e do intermediário quando comparado com o catalisador não recoberto, já que a solubilidade dos reagentes líquidos ou gasosos no LI difere de maneira apropriada da solubilidade na fase de líquido orgânico. A **Figura 3.2** mostra um esquema ilustrativo para os materiais descritos acima.

* adaptada do *review*: Haumann, M.; Riisager, A.; *Chem. Rev.* 108 (2008) 1474.

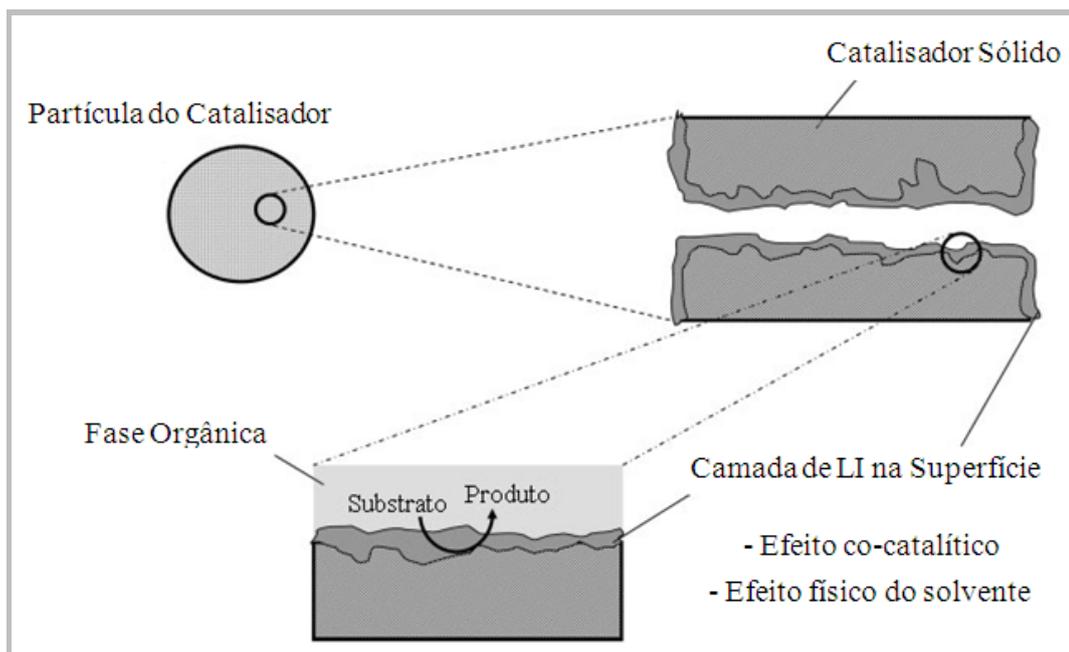


Figura 3.2 Representação ilustrativa para os catalisadores baseados no método SCILL.[†]

3.2.1 Catalisadores de Pd/C recobertos com líquido iônico

▪ Síntese do líquido iônico brometo de 1-hexil-3-metilimidazólio (HMIm.Br)

O líquido iônico HMIm.Br foi preparado e purificado utilizando-se os procedimentos descritos na literatura.^{1,2} A síntese foi realizada através da alquilação direta do *N*-metilimidazólio com um excesso de 1-bromohexano, utilizando-se como solvente tetrahydrofurano. Primeiramente, adicionou-se a um Schlenck sob atmosfera inerte o *N*-metilimidazólio (2,4 mL, 0,03 mol) e o tetrahydrofurano (10 mL) que permaneceram sob agitação por 15 min. Em seguida adicionou-se o 1-bromohexano (5,6 mL, 0,039 mol). Após a adição dos reagentes, a solução permaneceu sob agitação constante e refluxo em atmosfera de nitrogênio à 80°C por 48 horas. A solução resultante com coloração levemente amarelada foi retirada do refluxo após 48 horas e seca sob vácuo para retirada do solvente, resultando em um líquido viscoso. O produto foi seco sob vácuo a 60°C, obtendo-se o líquido iônico viscoso de coloração levemente amarelada, com rendimento de 98%. O líquido iônico foi então analisado por RMN de ¹H, ¹³C{¹H} e IV, e os dados obtidos estão de acordo com aqueles relatados na literatura.^{3,4}

[†]adaptada do artigo: Kernchen, U.; Etzold, B.; Korth, W.; Jess, A.; *Chem. Eng. Technol.* 30 (2007) 985.

- **Recobrimento do catalisador Pd/C com líquido iônico (Pd/C-LI)**

Catalisadores de Pd/C comercial (5% Pd) foram recobertos com diferentes quantidades de LI pelo método SCILL. A uma solução do líquido iônico HMIIm.Br (1,5 mg, 1% em massa) em metanol (20 mL) foram adicionados 150 mg de Pd/C (5% de Pd). A mistura permaneceu em um béquer sob agitação constante e aquecimento por aproximadamente 60°C até todo o solvente evaporar (aproximadamente 3 horas). O mesmo procedimento foi realizado para as seguintes porcentagens em massa de líquido iônico (referentes à massa seca do catalisador): 0,5; 2,5; 5 e 10%.

O mesmo procedimento foi realizado utilizando-se o líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio, BMIm.BF₄, com porcentagens em massa de 1 e 5% (Pd/C-LI.BF).

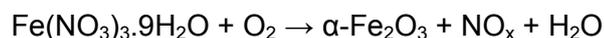
- **Teste de lixiviação do LI no solvente**

O teste de lixiviação do LI foi realizado utilizando-se 0,120 g do catalisador Pd/C/LI (10% HMIIm.Br) em 80 mL de tolueno. O catalisador e o solvente permaneceram sob agitação à 100°C por 12 horas. Após o teste, o catalisador foi filtrado e seco sob vácuo por 12 horas. Foi realizada então a análise térmica do catalisador antes e após o teste.

3.2.2 Catalisadores de Pd-Líquido Iônico (Pd-LI) Suportados em Partículas Magnéticas de Fe Metálico Recoberto com Carbono

- **Síntese da Hematita (α -Fe₂O₃)**

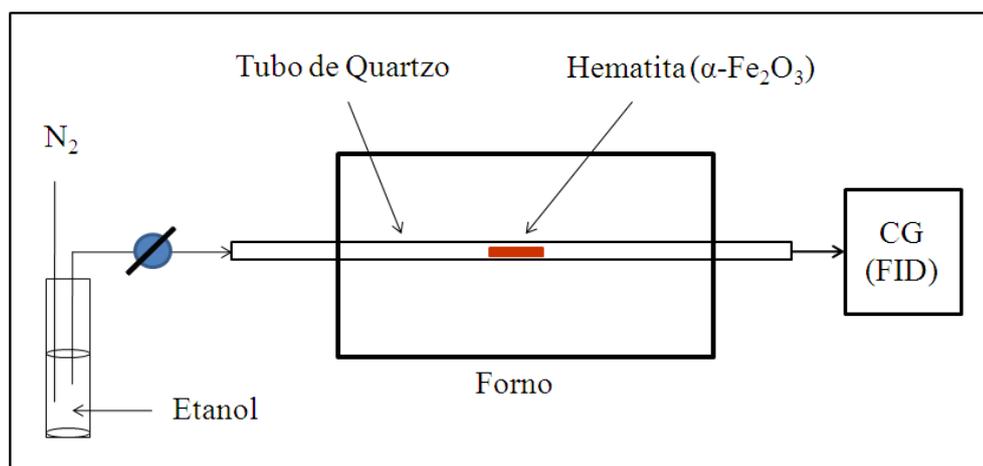
A síntese da hematita foi realizada a partir do nitrato férrico nona-hidratado (Fe(NO₃)₃.9H₂O). Em cada síntese foram utilizados cerca de 5,00 g de nitrato férrico, que foram aquecidos, em atmosfera de ar, em forno tubular, a uma taxa de aquecimento de 5°C min⁻¹, até 400°C, sendo mantidos a esta temperatura por 3 horas. Após o resfriamento a hematita resultante foi homogeneizada em gral de cerâmica.



- **Preparação do Compósito Fe@C**

Na preparação do compósito Fe@C foram utilizados 100 mg de hematita, aquecida até a temperatura de 800°C a uma taxa de 5°C min⁻¹ sob um fluxo de 30 mL min⁻¹ de etanol, usando nitrogênio como gás de arraste (Reação a Temperatura Programada ReTP – **Esquema 3.1**). As reações foram realizadas em um tubo de quartzo com diâmetro de 7 mm e 50 cm de comprimento em um forno horizontal (BLUE M. Lindberg). A concentração de

etanol na mistura foi de aproximadamente 6% ou $2,63 \mu\text{mol}\cdot\text{mL}^{-1}$ ou ainda $0,079 \text{ mmol}\cdot\text{min}^{-1}$ considerando o uso de etanol seco a 20°C (pressão de vapor do etanol a esta temperatura igual a $44,5 \text{ mmHg}$). Do forno, a mistura de gases foi direcionada, através de um amostrador com temporizador (configurado para fazer uma injeção a cada 3 minutos), a um aparelho de cromatografia gasosa (Shimadzu GC17A) com um detector de ionização por chama (FID). Os registros obtidos a partir da detecção por FID referem-se à variação da área relativa do etanol ao longo da ReTP e a formação de produtos de reação detectáveis por FID. As condições utilizadas neste aparelho foram: Temperatura do Injetor: 150°C , Temperatura da Coluna (Carbowax): 60°C ; Temperatura do FID: 200°C ; "Split": 1:30. É importante salientar que o detector FID não é capaz de detectar espécies totalmente oxidadas (como CO_2 e H_2O), bem como o hidrogênio (que é utilizado como gás de arraste e combustível para a chama).



Esquema 3.1. Esquema do sistema de reação a temperatura programada (ReTP).

- **Preparação dos catalisadores de Pd suportados em Fe@C (Pd/Fe@C)**

O composto Fe@C foi recoberto com paládio através do método de impregnação. A uma solução de acetato de paládio (10,5 mg, 0,047 mmol ou 5% em massa de Pd) em etanol (30 mL) foram adicionados 95 mg de Fe@C. A suspensão permaneceu sob agitação magnética e aquecimento (aproximadamente 60°C) até a evaporação completa do solvente. O material resultante foi transferido para um tubo de quartzo e reduzido utilizando-se o equipamento CHEM BET 3000 TPR, com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ até a temperatura de 180°C .

- **Preparação dos catalisadores de Pd (5%) disperso em Líquido Iônico (22%) e suportados em Fe@C (Pd-LI/Fe@C)**

Os catalisadores de Pd disperso em LI imobilizados na superfície de Fe@C foram preparados pelo método SILP. Uma solução de acetato de paládio (26,3 mg, 0,117 mmol ou 5% em massa de Pd) em etanol (30 mL) permaneceu em um béquer sob agitação constante e aquecimento (aproximadamente 60°C) por 30 min. Observou-se mudança de coloração de alaranjado para preto, indício da redução do Pd²⁺ ao Pd⁰. A solução permaneceu por mais 1 hora sob agitação e aquecimento. Adicionou-se então o líquido iônico HMIIm.Br (17,5 mL de uma solução 0,02 mol.L⁻¹ em metanol). Após 1 hora adicionou-se 150 mg do ferro metálico recoberto com carbono (Fe@C). A suspensão permaneceu sob aquecimento e agitação magnética até todo o solvente evaporar completamente (aproximadamente 3 horas).

- **Preparação dos catalisadores de Pd (10%) disperso em Líquido Iônico (22%) e suportados em Fe@C (Pd-LI/Fe@C)**

Uma solução de acetato de paládio (22,8 mg, 0,1 mmol ou 10% em massa de Pd) em etanol (30 mL) permaneceu em um béquer sob agitação constante e aquecimento (aproximadamente 60°C) por 2h, durante este tempo a cor da solução mudou de laranja para preto. Adicionou-se então 7 mL da solução 0,02 mol.L⁻¹ de líquido iônico HMIIm.Br em metanol. Após 1 hora adicionou-se 55 mg de Fe@C. A suspensão permaneceu sob aquecimento e agitação constante até evaporar todo o solvente (aproximadamente 3 horas).

- **Preparação dos catalisadores de Pd (5%) disperso em Líquido Iônico (1%) e suportados em Fe@C (Pd-LI/Fe@C)**

Uma solução de acetato de paládio (10,5 mg, 0,047 mmol ou 5% em massa de Pd) em etanol (30 mL) permaneceu sob agitação constante e aquecimento (aproximadamente 60°C) por duas horas, durante este tempo a cor da solução mudou de laranja para preto. Adicionou-se 0,4 mL de uma solução 0,01 mol.L⁻¹ de líquido iônico HMIIm.Br em metanol. Após 1 hora adicionou-se 100 mg de Fe@C. A suspensão permaneceu sob aquecimento e agitação constante até evaporar todo o solvente (aproximadamente 3 horas).

3.2.3 Catalisadores de Pd-Líquido Iônico (Pd-LI) Suportados em Partículas Magnéticas de Ni-Mo recoberto com Carbono

- **Preparação do Compósito NiMo@C**

Em uma primeira etapa, o óxido de níquel (NiO), foi sintetizado a partir do aquecimento de 5 g de NiCl₂·6H₂O em ar a 10°C min⁻¹ até 400°C e a temperatura foi mantida

durante 3 h. Uma amostra de óxido de níquel (NiO) foi impregnada com heptamolibdato de amônio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄) (*Rio Lab*) em uma proporção molar 1:1 de Ni/Mo. A impregnação do óxido de níquel com sais de molibdênio vem da tentativa de formação de depósito de carbono mais organizados, os nanotubos de carbono de paredes simples (SWNTs) e/ou múltiplas (MWNTs).⁵⁻⁸

Na preparação do compósito NiMo@C, em um processo CVD, 200 mg do material obtido foram aquecidos a 10°C min⁻¹ até a temperatura de 800°C, em um fluxo de 80 mL min⁻¹ contendo 6% de etanol (usado como fonte de carbono) e N₂ como gás de arraste. (Reação a Temperatura Programada ReTP – **Esquema 3.1**). As reações foram realizadas em um tubo de quartzo com diâmetro de 7 mm e 50 cm de comprimento em um forno horizontal (BLUE M. Lindberg). A concentração de etanol na mistura foi de aproximadamente 6% ou 2,63 μmol.mL⁻¹ ou ainda 0,079 mmol.min⁻¹ considerando o uso de etanol seco a 20°C (pressão de vapor do etanol a esta temperatura igual a 44,5 mmHg).

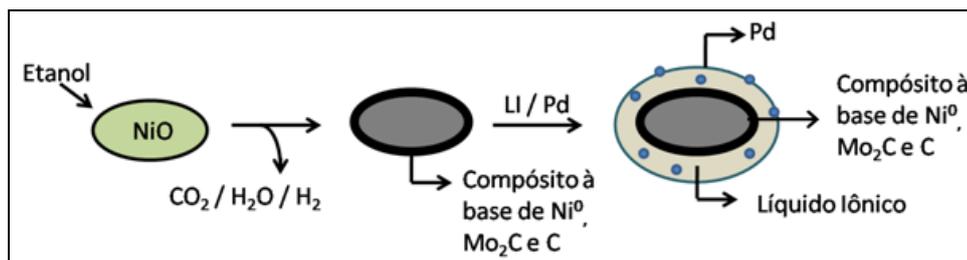
▪ **Preparação dos catalisadores de Pd suportados em NiMo@C (Pd/NiMo@C)**

O compósito NiMo@C foi recoberto com paládio através do método de impregnação. A uma solução de acetato de paládio (10,5 mg, 0,047 mmol ou 5% em massa de Pd) em etanol (30 mL) foi adicionado 95 mg de NiMo@C. A suspensão permaneceu sob agitação magnética e aquecimento (aproximadamente 60°C) até a evaporação completa do solvente. A redução do Pd²⁺ a Pd⁰ ocorreu na presença de etanol e aquecimento.

▪ **Preparação dos catalisadores de Pd (5%) disperso em Líquido Iônico (1%) e suportados em NiMo@C (Pd-1LI/NiMo@C)**

Foram preparados catalisadores SILP suportados em NiMo@C e contendo 1 e 2,5% do líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio, BMIm.BF₄ (*Aldrich*, 98,5%), utilizando-se o método de impregnação.

Uma solução de acetato de paládio (6,8 mg, 0,03 mmol ou 5% em massa de Pd) em etanol (20 mL) permaneceu em um béquer sob agitação constante e aquecimento (aproximadamente 60°C) por 10 min. Observou-se mudança de coloração de alaranjado para preto, indício da redução do Pd²⁺ ao Pd⁰. Adicionou-se então o líquido iônico BMIm.BF₄ (0,650 mL de uma solução 4,4 mmol.L⁻¹ em metanol para o catalisador com 1% em massa do LI e 1,6 mL da solução para o catalisador com 2,5% do LI). Após 30 min adicionou-se 61,1 mg do suporte de NiMo@C. A suspensão permaneceu sob aquecimento e agitação até a evaporação completa do solvente (aproximadamente 3 horas).



Esquema 3.2 Ilustração da preparação dos compostos magnéticos de NiMo@C impregnados com Pd e LI.

3.3. Testes Catalíticos

As reações de hidrogenação dos substratos 1,5-ciclooctadieno (1,5-COD) e *trans*-cinamaldeído (CALD) e nitrobenzeno (NB) foram realizadas em uma autoclave de 100 mL de aço inoxidável (Parr 4560) a 80, 100 e 120°C, 20 bar de H₂ e uma taxa de agitação de 300 rpm. Para a hidrogenação do CALD, foram utilizados em cada experimento, 0,017g do catalisador, 0,530 g de CALD e 60 mL de tolueno, sendo a razão molar CALD/Pd igual a 500. Para a hidrogenação do 1,5-COD, foram utilizados em cada experimento, 0,017g do catalisador, 0,433 g de 1,5-COD e 60 mL de tolueno, sendo a razão molar 1,5-COD/Pd igual a 500. Para a hidrogenação do NB, foram utilizados em cada experimento, 0,017g do catalisador, 0,490 g de NB e 60 mL de tolueno, sendo a razão molar NB/Pd igual a 500. As reações foram monitoradas através do recolhimento de alíquotas e da análise em intervalos regulares para determinar a conversão e a seletividade. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa utilizando-se dodecano como padrão interno.

A identificação dos produtos da hidrogenação do 1,5-COD, CALD e NB foi realizada através de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa, CG-EM (ver anexo). Somente o produto de hidrogenação do CALD, hidrocinaamilalcool (HALD), foi identificado por CG-EM e por RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃) no qual observa-se um sinal em δ 9,85 ppm correspondente ao hidrogênio do grupo aldeído (ver anexos).

3.4. Teste de Lixiviação do LI no Solvente

O teste de lixiviação do LI foi realizado utilizando-se 0,120 g do catalisador Pd/C/LI (10% HMI_m.Br) em 80 mL de tolueno. O catalisador e o solvente permaneceram sob agitação à 100°C por 12 horas. Após o teste, o catalisador foi filtrado e seco sob vácuo por 12 horas. Foi realizada então a análise térmica do catalisador antes e após o teste.

3.5. Caracterização dos Materiais

3.5.1. Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um equipamento Rigaku modelo Geigerflex, munido de um monocromador de grafite, usando para as análises a radiação $K\alpha_1$ do Cu ($\lambda = 0,154$ nm). As análises foram obtidas sob corrente de 30 mA e tensão de 45 kV. Foram feitas varreduras entre os ângulos $10 < 2\theta < 80^\circ$ com velocidade de 4° min^{-1} . Silício foi usado como padrão externo. Os difratogramas foram obtidos no Departamento de Química da UFMG e também no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN) pelo professor José Domingos Ardisson.

Além da identificação dos materiais cristalinos através de padrões de difração, a DRX também foi utilizada para a determinação dos tamanhos médios dos cristalitos (l) a partir da largura a meia altura do pico de maior intensidade de cada fase cristalina presente, utilizando para isso a chamada equação de Scherrer:

$$l = \frac{0,94\lambda}{B \cos \theta}$$

onde λ é o comprimento de onda (nm) da radiação incidente, B é a largura a meia altura do pico de maior intensidade (em 2θ) e θ é o ângulo referente ao ponto de maior intensidade da banda (em radianos).

Os difratogramas obtidos foram identificados e comparados utilizando-se o banco de dados do programa Crystallographica Searc-Match.

3.5.2. Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram obtidos à temperatura ambiente, em um espectrofotômetro Mössbauer convencional CMTE modelo MA250 (aceleração constante, fonte de ^{57}Co em matriz de Rh, utilizando $\alpha\text{-Fe}$ como referência). Os espectros foram obtidos para as amostras em pó, usando geometria de transmissão. As análises foram realizadas no Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN) pelo professor José Domingos Ardisson.

A espectroscopia Mössbauer é baseada no chamado efeito Mössbauer, que consiste na absorção ressonante de radiação gama sem recuo nuclear.⁹⁻¹² Embora não possa ser aplicada a qualquer elemento químico, esta técnica é de grande importância especialmente no caso do ferro. Através de um espectro Mössbauer pode-se determinar os chamados parâmetros Mössbauer (ou parâmetros hiperfinos), que permitem inferir diversas propriedades e características da amostra. Estes parâmetros são: *Deslocamento Isomérico*

(δ), que está associado ao estado de oxidação, estado de spin e propriedades de ligação (grau de covalência, eletronegatividade, etc.) do núcleo absorvedor; o *Desdobramento Quadrupolar* (Δ) ou o *Deslocamento Quadrupolar* (Δ), que se diferenciam um do outro por ocorrerem na ausência ou presença de um campo hiperfino, respectivamente, estão associados à simetria, estado de spin e propriedades de ligação ao redor do núcleo absorvedor e, por fim, o *Campo Hiperfino* (B_{hf}) está relacionado às propriedades magnéticas da amostra (ferromagnetismo, antiferromagnetismo, etc.).

3.5.3. Medidas de Magnetização

As medidas de magnetização de saturação foram feitas em um magnetômetro portátil, com campo magnético fixo de 0,3 tesla produzido por um ímã permanente em configuração de “cilindro mágico”, construído de uma liga polimerizada de Nd-Fe-B. As análises foram realizadas no laboratório do Professor José Domingos Fabris (DQ/UFMG).

3.5.4. Análises Termogravimétricas

As curvas TG/DTG e DTA foram obtidas na termobalança TGA-60 da Shimadzu Instruments, usando atmosfera dinâmica de N_2 (ou ar), com fluxo de 100 mL min^{-1} , faixa de temperatura $25\text{-}800^\circ\text{C}$ e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Nessas análises foram utilizadas massas de amostra de aproximadamente 5,00 mg, colocadas em cadinhos de alumina. A α -alumina foi utilizada como referência para o DTA (análise térmica diferencial). Essas análises foram realizadas nos laboratórios do Grupo de Tecnologias Ambientais – GTA – DQ/UFMG.

Nesse trabalho utilizou-se a TG/DTG (termogravimetria/termogravimetria derivada) com o intuito de observar as fases reduzidas nos óxidos sintetizados, bem como semi-quantificar os depósitos de carbono formados após os testes de ReTP. Perdas de massa ocorridas em tais materiais podem ter origem na decomposição dos depósitos de carbono, enquanto ganhos de massa (variação positiva de massa), quando em atmosfera de ar, indicam a presença de fases de ferro reduzidas (ferro metálico e óxidos como wüstita e magnetita).

Utilizou-se também a TG/DTG para identificar a temperatura de decomposição do líquido iônico e determinar semi-quantitativamente as diferentes porcentagens em massa de líquido iônico nos catalisadores preparados.

3.5.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas em um equipamento da marca JEOL, modelo JSM-840A. As amostras em pó, depositadas sobre

uma fita condutora, foram recobertas com uma camada de ouro para a realização da análise morfológica. As imagens foram obtidas sob tensão de aceleração de 15 kV, corrente de $6,0 \times 10^{-11}$ A e pressão 5×10^{-7} torr. As micrografias foram obtidas no Laboratório de Micro análise do DF/UFMG e no equipamento Quanta 200 FEG do Centro de Microscopia da UFMG.

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) são obtidas imagens indiretas da superfície de uma amostra, conseguidas através da interação de um feixe de elétrons com a amostra e a detecção de sinais originários desta interação, tais como elétrons secundários, elétrons retro-espalhados e raios-X. Estas imagens são obtidas através da varredura da superfície da amostra com uma sonda emissora de elétrons, e é possível conseguir aumentos de mais de 150.000 vezes (dependendo do aparelho e do tipo de amostra)

Neste trabalho foram realizadas análises das amostras através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com a intenção de observar possíveis modificações na superfície dos materiais, bem como a formação de depósitos de carbono.

3.5.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foram obtidas no equipamento Tecnai G2-20Twin no Centro de Microscopia da UFMG.

3.5.7. Espectroscopia Raman

As análises foram realizadas à temperatura ambiente em frequências de 100-1800 cm^{-1} e 200-3000 cm^{-1} em um aparelho IN Via Renishaw micro-Raman utilizando um laser 514,5 nm (verde) com 5% de potência (potência do laser a 100% igual a 1,34 mW). Os espectros Raman foram obtidos no laboratório do Dr. Ricardo Aroca, no Departamento de Química e Bioquímica em Windsor, Ontário, Canadá.

A espectroscopia Raman apresenta grande utilidade no estudo de materiais à base de carbono, exibindo picos característicos na região entre 1000 e 1800 cm^{-1} . A partir dos espectros vibracionais Raman, é possível identificar diversas fases do carbono, tipos de ligações, bem como avaliar o grau de desordem.¹³

3.5.8. Medidas de Adsorção e Dessorção de N₂

As medidas de Adsorção e Dessorção de N₂ (área superficial – Método BET) foram realizadas em um equipamento Autosorb 1 Quantachrome Instruments, no nosso laboratório (Grupo de Tecnologias Ambientais – GTA – DQ/UFMG). Nitrogênio gasoso foi usado em 42 ciclos de adsorção e dessorção. As desgaseificações foram realizadas à temperatura de 150°C durante 8h antes da análise.

O material sólido a ser analisado é exposto, em um ambiente fechado, a um gás sob pressão definida, o sólido começa a adsorver o gás, reduzindo gradativamente sua pressão até o momento no qual ela se estabiliza novamente. A quantidade de gás assim adsorvida pode ser determinada a partir da redução da pressão e do volume do recipiente. Sob condições adequadas, o gás utilizado é adsorvido até formar uma monocamada sobre a superfície do sólido e, conhecendo-se a quantidade de gás adsorvido e o volume molecular de tal gás, é possível, através de um tratamento matemático adequado, construir uma isoterma de adsorção e, a partir dela, determinar a área superficial e a distribuição de poros no sólido. Dentre os modelos matemáticos mais utilizados está aquele desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller, chamado de método BET.^{14,15}

3.5.9. Análise elementar (CHN)

A análise elementar (CHN) foi realizada em um equipamento Perkin Elmer PE 2400 CHN Elemental Analyzer, no Departamento de Química da UFMG.

3.5.10. Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos em um equipamento Perkin Elmer Spectrum GX FT-IR System, na região de 4500 a 350 cm^{-1} , utilizando-se janelas de KBr (para o líquido iônico) e pastilhas de KBr (para os catalisadores sólidos) no modo transmitância. As análises foram realizadas no Departamento de Química da UFMG.

3.5.11. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de ^1H , ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ foram obtidos no aparelho Bruker CXP 200 MHz utilizando-se CDCl_3 , DMSO-d_6 ou D_2O como solvente e tetrametilsilano (TMS) como padrão interno a 25°C. A análise foi realizada no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear (LAREMAR), no Departamento de Química da UFMG.

3.5.12. Espectrometria de Massas

Os espectros de massa foram feitos em um aparelho CG-EM Shimadzu GCMS-QP2010 Plus com ionização por elétrons operando a 70 eV, sendo o cromatógrafo equipado com uma coluna capilar HP-5 de 25m. As análises foram realizadas nos laboratórios do Grupo de Catálise Organometálica, no Departamento de Química da UFMG.

3.5.13. Cromatografia à Gás

Análises por cromatografia à gás foram realizadas no cromatógrafo Shimadzu modelo CG-2010 equipado com injetor split/splitless, detector de ionização de chama e coluna capilar apolar RTx® - 5MS (Crossbond - Carbowax - polietileno glicol) 30m x 0,25mm. Os sinais foram integrados automaticamente utilizando-se o programa Workstation Shimadzu Class 101.

O padrão interno utilizado foi o dodecano (*Sigma-Aldrich*).

As análises foram realizadas nos laboratórios do Grupo de Catálise Organometálica, no Departamento de Química da UFMG.

3.6. Referências

- [1] Shekaari, H.; Mansoori, Y.; Sadeghi, R.; **Density, speed of sound, and electrical conductance of ionic liquid 1-hexyl-3-methyl-imidazolium bromide in water at different temperatures.** *J. Chem. Thermodyn.* 40 (2008) 852.
- [2] Nockemann, P.; Binnemans, K.; Driesen, K.; **Purification of imidazolium ionic liquids for spectroscopic applications.** *Chem. Phys. Lett* 415 (2005) 131.
- [3] Holbrey, J. D.; Seddon, K. R.; **The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals.** *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1999) 2133.
- [4] Dupont, J.; Consort, C. S.; Suarez, P. A. Z.; Souza, R. F.; **Preparation of 1-Butyl-3-Methyl Imidazolium-Based Room Temperature Ionic Liquids** *Org. Synth.* 79 (2002) 236.
- [5] Zhou, L.P.; Ohta, K.; Kuroda, K.; Lei, N.; Matsuishi, K.; Gao, L.Z.; Matsumoto, T.; Nakamura, J.; **Catalytic functions of Mo/Ni/MgO in the synthesis of thin carbon nanotubes.** *J. Phys. Chem. B* 109(10) (2005) 4439.
- [6] Zheng, G.B., Baba, M., Sano, H. and Uchiyama, Y. **Effect of Mo in Co-Mo/MgO catalysts on the synthesis yield and structure of carbon nanotubes.** *J. Ceram. Soc. Jpn* 117(1365) (2009) 654.
- [7] Inoue, S., Nakajima, T. and Kikuchi, Y. **Synthesis of single-wall carbon nanotubes from alcohol using Fe/Co, Mo/Co, Rh/Pd catalysts.** *Chem. Phys. Lett.* 406(1-3) (2005) 184.
- [8] Hafner, J.H., Bronikowski, M.J., Azamian, B.R., Nikolaev, P., Rinzler, A.G., Colbert, D.T., Smith, K.A. and Smalley, R.E. **Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles.** *Chem. Phys. Lett.* 296(1-2) (1998) 195.

- [9] Mössbauer, R. L.; **The discovery of the Mössbauer effect** *Hyperfine Interact.*, 126 (2000) 1.
- [10] Fabris, J. D., Coey, J. M. D., **Espectroscopia Mössbauer do ^{57}Fe e medidas magnéticas na análise de Geomateriais** *Tópicos em Ciência do Solo – Vol. 2, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo*, Capítulo 2, (2002) 47.
- [11] Margulies, S.; Ehrman, J. R.; **Transmission and line broadening of resonance radiation incident on a resonance absorber**; *Nuclear Instruments and Methods*, 12 (1961) 131.
- [12] Margulies, S.; Debrunner, P.; Frauenfelder, H.; **Transmission and line broadening in the Mössbauer effect. II** *Nuclear Instruments and Methods*, 21 (1963) 217.
- [13] Sadezky, A.; Muckenhuber, H.; Grothe, H.; Niessner, R.; Pöschl, U. **Raman Microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information.** *Carbon* 43 (2005) 1731.
- [14] Allen, T.; **Particle Size Measurements – Volume 2 – Surface area and pore size determination.** 5ª Ed, Londres: Ed. Chapman & Hall (1997).
- [15] Gregg, S. J.; Sing, K. S. W.; **Adsorption, Surface Area and Porosity.** 2ª Ed, Londres: Academic Press Inc (1982).

4. Catalisadores de Pd/C recobertos com líquido iônico

Resumo

Neste capítulo será apresentada a caracterização de catalisadores preparados pelo método SCILL e a discussão dos resultados dos testes catalíticos. O catalisador de 5% Pd/Carvão comercial foi recoberto com diferentes quantidades dos líquidos iônicos brometo de 1-hexil-3-metilimidazólio (HMIIm.Br) e tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIIm.BF₄), sendo 0,5; 1; 2,5; 5 e 10% de HMIIm.Br e 1 e 5% de BMIIm.BF₄. Estes materiais foram caracterizados por Difração de Raios-X, Análise Térmica, Espectroscopia na Região do Infravermelho e Microscopia Eletrônica de Varredura, as quais sugeriram que o líquido iônico penetrou completamente na estrutura porosa do carbono recobrando assim o catalisador, especialmente para 5 e 10% em massa do LI. Um teste de lixiviação do líquido iônico no solvente utilizado mostrou que parte do LI está sofrendo lixiviação da superfície do catalisador nas condições de reação. Os catalisadores preparados foram estudados nas reações de hidrogenação dos substratos *trans*-cinamaldeído (CALD) e 1,5-ciclooctadieno (1,5-COD) utilizando-se tolueno como solvente. Nestes sistemas envolvendo dois solventes, LI e tolueno, a presença da camada de LI afetou significativamente as reações de hidrogenação. No caso do CALD, pequenas quantidades de LI favoreceram a formação do produto intermediário, mas em concentrações elevadas de LI há uma inversão na seletividade que leva à formação do produto de hidrogenação completa. Este resultado foi interpretado através do efeito membrana, pelo qual as pequenas moléculas de H₂ podem se difundir mais facilmente do tolueno para a camada do LI quando comparado às moléculas do CALD. Dessa maneira, obtêm-se altas concentrações de espécies Pd-H na superfície do catalisador, o que favorece a hidrogenação completa do CALD. Estes resultados também foram discutidos em função do potencial dos LIs como ácidos fracos de Lewis ou meios com alta constante dielétrica, propriedades estas que podem ativar o grupo carbonila do CALD favorecendo a hidrogenação consecutiva na superfície do catalisador. Para a hidrogenação do 1,5-COD, ao contrário do CALD, a camada de LI favoreceu a seletividade para o produto intermediário, nas concentrações acima de 2,5% em massa. Neste caso, o efeito membrana também foi usado para discutir os resultados, onde a camada de LI tem o efeito de expelir o intermediário evitando sua permanência na superfície do Pd.

4.1. Preparação e Caracterização do líquido iônico: brometo de 1-hexil-3-metilimidazólio - HMIIm.Br

O líquido iônico HMIIm.Br (**Figura 4.1**) foi preparado a partir da reação entre 1-metilimidazol e 1-bromohexano, como descrito na parte experimental, e caracterizado por RMN de ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e Análise Térmica (TG/DTA).

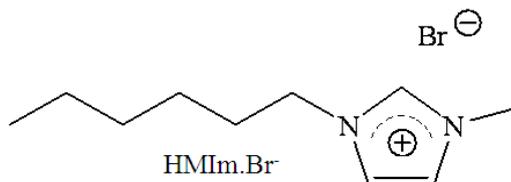


Figura 4.1. Representação da estrutura do líquido iônico HMIIm.Br.

4.1.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Observam-se no espectro de RMN de ^1H do HMIIm.Br, em CDCl_3 , sinais em δ 0,87 (triplete, 3H, $\text{H}_{(12)}$); 1,32 (pico largo, 6H); 1,93 (quinteto, 2H); 4,14 (simpleto, 3H, $\text{H}_{(6)}$); 4,34 (triplete, 2H, $\text{H}_{(7)}$); 7,59 (simpleto, 1H, $\text{H}_{(4 \text{ ou } 5)}$); 7,75 (simpleto, 1H, $\text{H}_{(4 \text{ ou } 5)}$) e 10,23 (simpleto, 1H, $\text{H}_{(2)}$).

O espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, em CDCl_3 , apresentou 3 sinais com deslocamentos químicos característicos de núcleos aromáticos: δ 121,51 ($\text{C}_{(4 \text{ ou } 5)}$); 123,21 ($\text{C}_{(4 \text{ ou } 5)}$); 136,34 ($\text{C}_{(2)}$); e 7 sinais com deslocamentos químicos característicos de núcleos alifáticos: δ 49,35; 36,01; 30,34; 29,54; 25,13; 21,64 e 13,22.

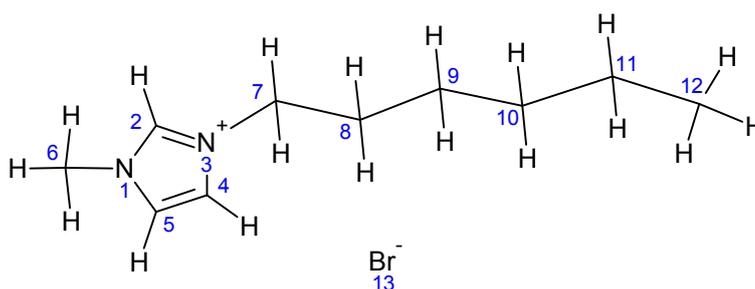


Figura 4.2. Atribuição dos sinais do espectro de RMN de ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ para líquido iônico HMIIm.Br.

4.1.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

O espectro de absorção na região do IV para o líquido iônico HMIIm.Br (**Figura 4.3**) apresenta uma absorção na região de 3432 cm^{-1} que pode ser atribuída aos grupos hidroxila da água adsorvida no material. As bandas entre 3160 e 2880 cm^{-1} , regiões circuladas no

espectro, correspondem aos picos característicos do anel imidazólico, como $\gamma(\text{C-H})$ aromático.¹ Nesta região também se encontram as bandas correspondentes aos estiramentos C-H, dos grupos CH_2 e CH_3 da cadeia lateral do cátion imidazólico, em 2936 e 2863 cm^{-1} , respectivamente. Foram observados também os estiramentos do anel imidazólico, C=C em 1465 cm^{-1} e os estiramentos C=C e C=N em 1573 e 1627 cm^{-1} . Observou-se ainda deformações C-H e N-H na região de 1300-1400 cm^{-1} , estiramentos C-N e C-C na região de 1200-800 cm^{-1} e vibração do anel imidazólico em 1168 cm^{-1} .²

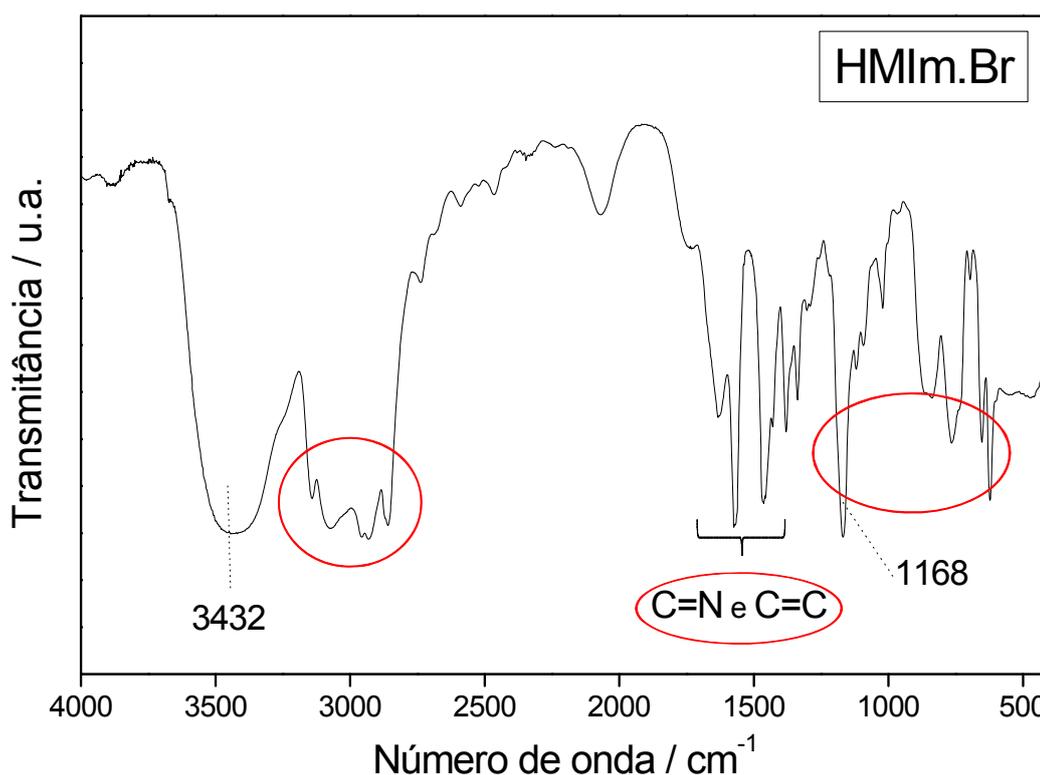


Figura 4.3. Espectro de absorção na região do infravermelho para o líquido iônico HMIIm.Br

4.1.3. Análises Termogravimétricas

Através da Análise Térmica (TG), obtida sob fluxo de N_2 , (**Figura 4.4**) observou-se a decomposição completa do HMIIm.Br entre 220-320°C. A Análise Térmica Diferencial (DTA) mostrou dois picos endotérmicos: o primeiro até a temperatura de 180°C atribuído à perda de solvente ou água adsorvida, e o segundo entre 220 e 320°C atribuído à decomposição térmica do líquido iônico HMIIm.Br.

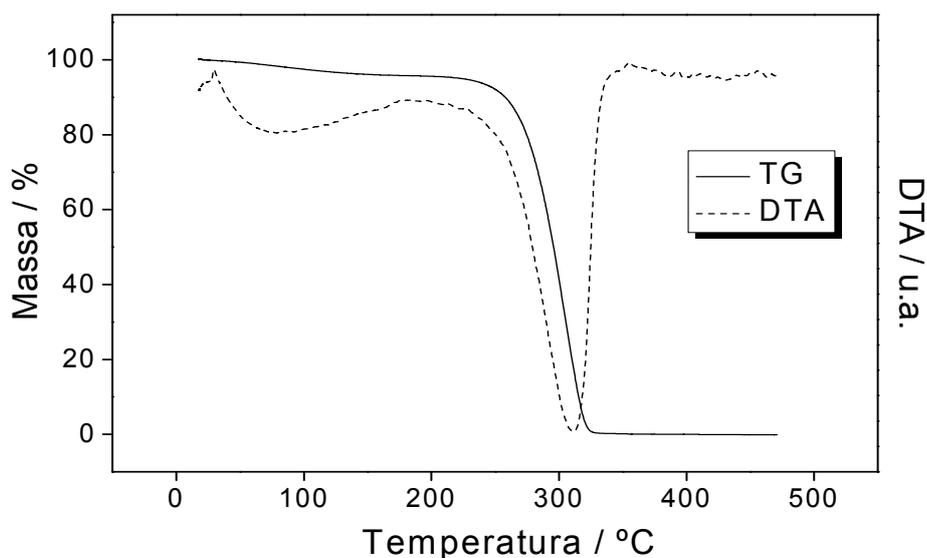


Figura 4.4. Curvas TG/DTA (sob fluxo de N₂) para o líquido iônico HMIIm.Br.

4.2. Preparação e Caracterização dos catalisadores de Pd/C recobertos com Líquido Iônico (Pd/C-LI)

O catalisador Pd/C foi recoberto com diferentes quantidades dos líquidos iônicos HMIIm.Br (0,5; 1; 2,5; 5 e 10%) e BMIm.BF₄ (1 e 5%). Estes materiais foram caracterizados por Difração de Raios-X, Análise Térmica, Espectroscopia na Região do Infravermelho, Medidas de Adsorção e Dessorção de N₂ e Microscopia Eletrônica de Varredura. A Figura 4.5 apresenta uma representação ilustrativa dos catalisadores preparados baseados no método SCILL (*Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer*).

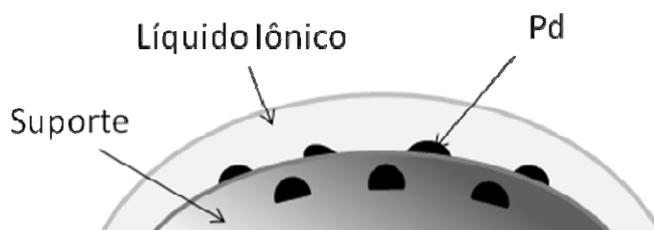


Figura 4.5. Representação ilustrativa dos Catalisadores Sólidos com Camadas de Líquido Iônico.

4.2.1. Difração de Raios-X

Os difratogramas de raios-X obtidos para os catalisadores de Pd/C e Pd/C recoberto com diferentes quantidades de HMIIm.Br são apresentados na Figura 4.6. Foi observada através da difração de raios-X a fase de Pd metálico (Pd⁰, PDF 1-1201) para todas as

amostras, e pela intensidade da reflexão pode-se propor que o Pd⁰ está altamente disperso e em baixa concentração. A fase de carbono amorfo (C, PDF 8-415) aparece como um pico largo, relacionado à desorganização das fases. É importante ressaltar que todas as amostras apresentam o mesmo perfil no difratograma, indicando que o líquido iônico não altera a organização do material.

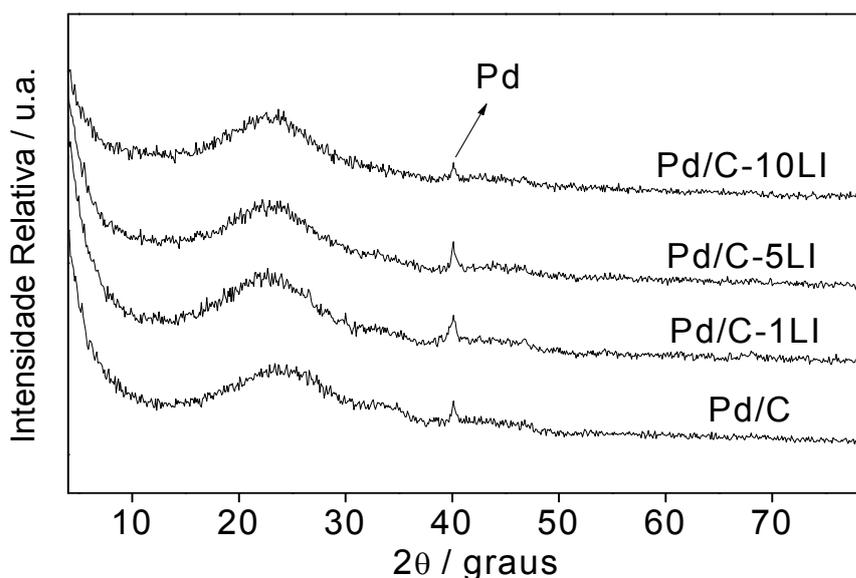


Figura 4.6. Difratogramas de Raios-X obtidos para as amostras de Pd/C e Pd/C recoberto com diferentes porcentagens em massa do líquido iônico H1Im.Br.

4.2.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

A **Figura 4.7** mostra o espectro de absorção na região do IV para o catalisador de Pd/C, para o líquido iônico puro e para os catalisadores de Pd/C recobertos com diferentes quantidades de LI. Observa-se, para o LI e para os catalisadores contendo o LI, uma absorção na região de 3432 cm^{-1} que pode ser atribuída aos grupos hidroxila da água adsorvida. As bandas entre 3160 e 2880 cm^{-1} , regiões circulares no espectro, correspondem aos picos característicos do anel imidazólico, como $\gamma(\text{C-H})$ aromático.^{1,2} Nesta região também se encontram as bandas correspondentes aos estiramentos C-H, dos grupos CH_2 e CH_3 da cadeia lateral do cátion imidazólico, em 2936 e 2863 cm^{-1} , respectivamente. Estes picos aparecem nitidamente para o LI, sendo menos intensos para os catalisadores. Foram observados também os estiramentos do anel imidazólico, C=C e C=N, na região entre 1400 - 1650 cm^{-1} , as deformações C-H e N-H na região de 1300 - 1400 cm^{-1} e os estiramentos C-N e C-C na região de 1200 - 800 cm^{-1} .

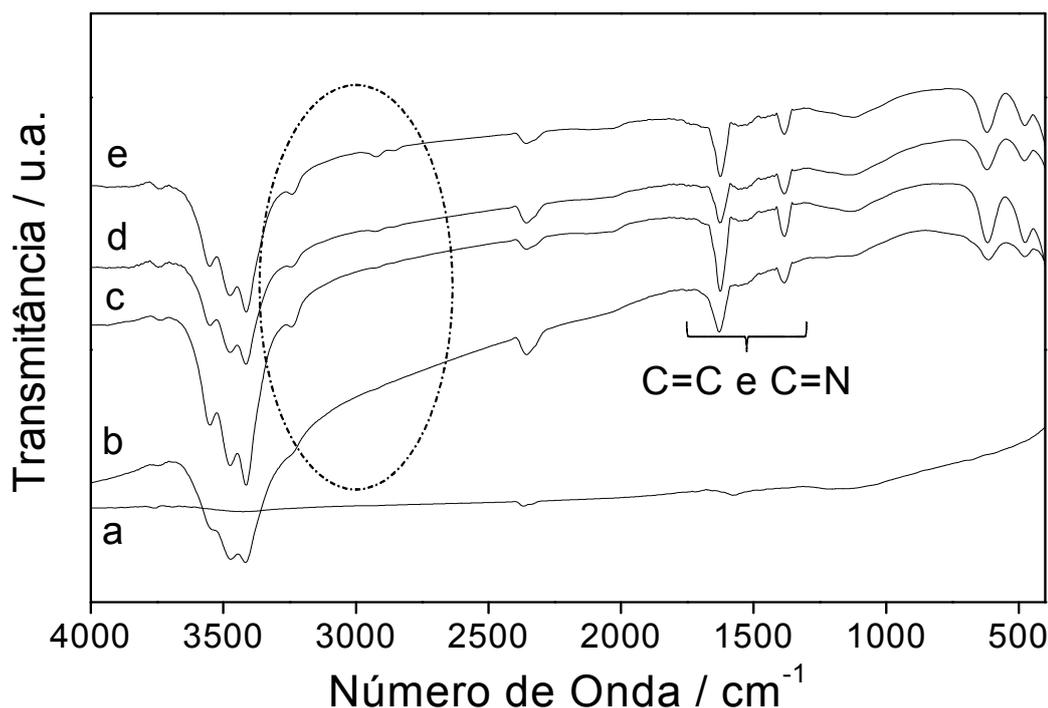


Figura 4.7. Espectro de absorção na região do infravermelho para os catalisadores a) Pd/C, b) Pd/C-0,5LI, c) Pd/C-1LI, d) Pd/C-5LI e e) Pd/C-10LI.

4.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia dos materiais foi estudada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Foram obtidas imagens para o Pd/C puro e Pd/C recoberto com diferentes quantidades do líquido iônico HMI_m.Br (**Figura 4.8**). Observa-se para o Pd/C comercial uma estrutura irregular, com a presença de poros e pequenos aglomerados que podem ser atribuídos ao paládio metálico. As imagens obtidas para os materiais de Pd/C recobertos com LI mostraram que, com o aumento da porcentagem de LI, a textura do material se modifica tornando-se uniforme. Os pequenos pontos brancos foram atribuídos ao paládio metálico através da Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Observa-se o recobrimento completo para o catalisador contendo 10% do LI.

4.2.4 Medidas de Adsorção e Dessorção de N₂

Medidas de Adsorção e Dessorção de N₂ (área superficial e porosidade – Método BET) foram feitas para os catalisadores Pd/C, Pd/C-1LI e Pd/C-10LI (HMI_m.Br). As isotermas de adsorção obtidas foram típicas de materiais com diâmetro de poros na região de mesoporos (2 a 50 nm) e microporos (0 a 2 nm). Foram observados os valores de área superficial de 717, 583 e 425 m² g⁻¹ para Pd/C, Pd/C-1LI e Pd/C-10LI, respectivamente.

Observa-se que a diminuição na área superficial para os catalisadores está diretamente relacionada ao aumento da quantidade de LI na superfície e nos poros do material. No entanto, é bastante interessante observar que, embora as imagens MEV sugiram que a estrutura porosa do carbono ativado esteja completamente recoberta, as medidas de área superficial não diminuem como era esperado. Estes resultados sugerem que o N₂ utilizado nas medidas BET é provavelmente dissolvido na camada de LI e se difunde nos poros. De fato, estas medidas levam maior tempo para atingir o equilíbrio em cada etapa.

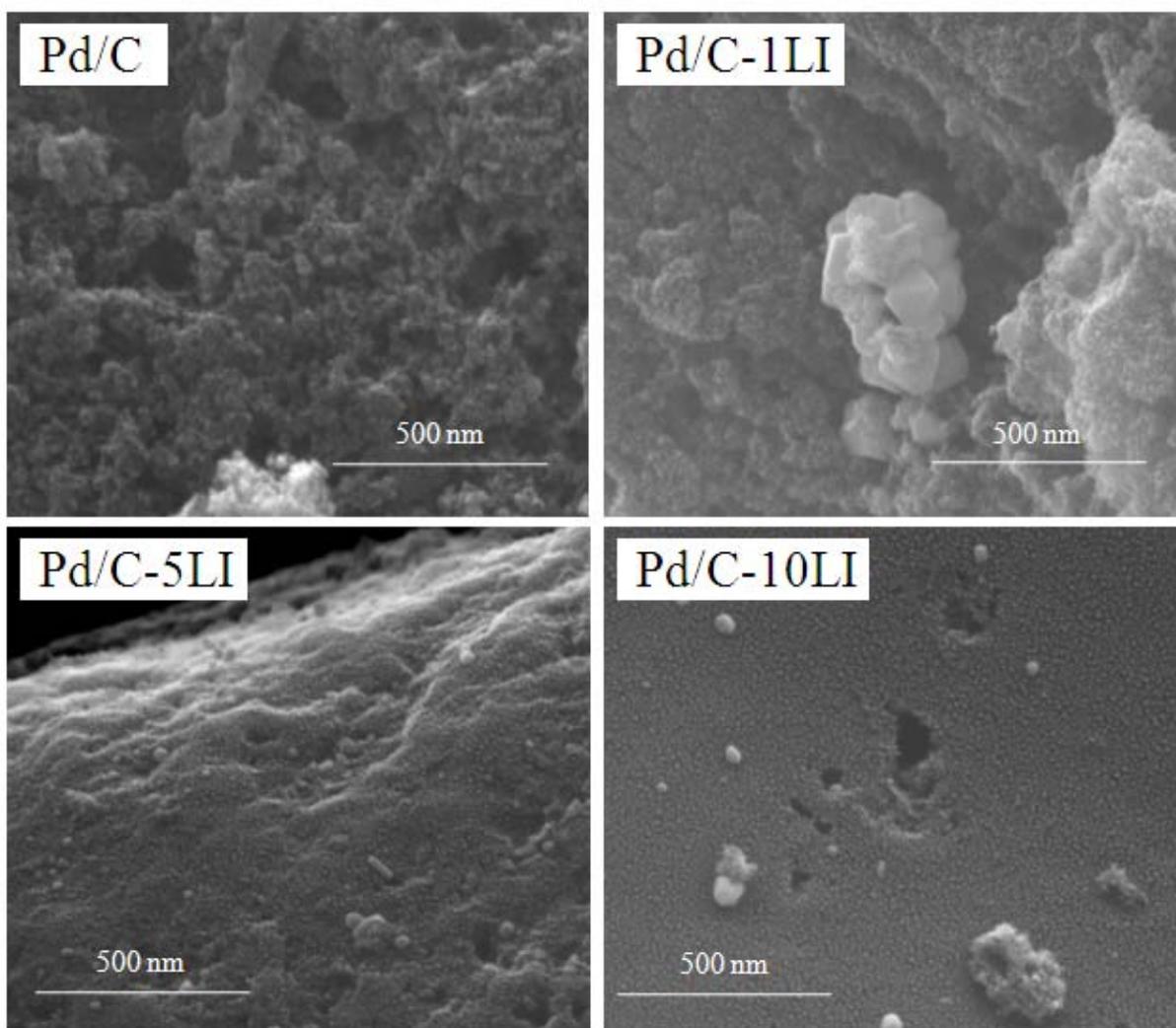


Figura 4.8. Imagens MEV para os catalisadores Pd/C e Pd/C recobertos com diferentes quantidades do LI HMIIm.Br.

4.2.5. Análises Termogravimétricas

A **Figura 4.9** apresenta as curvas TG para os catalisadores de Pd/C e Pd/C-LI contendo 1, 5 e 10% de HMIIm.Br, realizadas sob fluxo de N₂ de 100 mL min⁻¹.

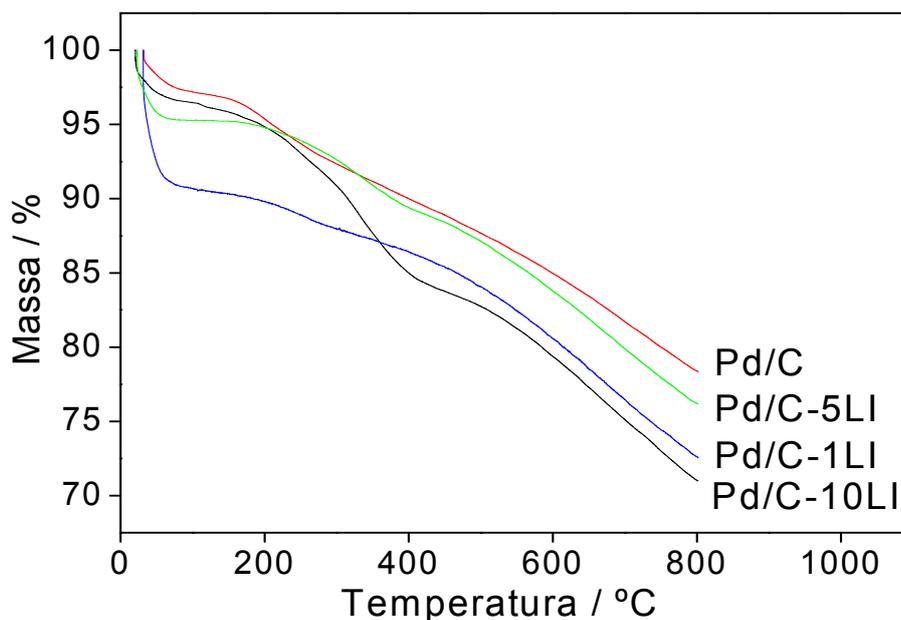


Figura 4.9. Curvas TG para os catalisadores de Pd/C e Pd/C-LI contendo 1, 5 e 10% do líquido iônico HMIIm.Br.

Observou-se que o LI puro se decompõe completamente entre 220-320°C. As curvas TG dos catalisadores apresentam uma perda inicial de massa até a temperatura de 100°C, que pode ser atribuída à água adsorvida ou moléculas de solvente presentes na superfície dos materiais. Para o catalisador de Pd/C comercial foi observada uma perda de massa entre 100 e 200°C a qual também pode ser atribuída à água adsorvida na superfície. A presença do LI nos materiais foi comprovada devido à perda de massa na região de 220-320°C, característica da decomposição do HMIIm.Br, e foi possível calcular o teor de aproximadamente 1, 5 e 10% para os respectivos catalisadores, confirmando a impregnação do LI nos materiais. A perda de massa contínua até 800°C, tanto para o catalisador de Pd/C quanto para os catalisadores de Pd/C-LI, pode ser atribuída à perda de grupos oxigenados presentes no carvão.

4.3. Teste de lixiviação do LI

O teste de lixiviação do LI (HMIIm.Br) impregnado em Pd/C (Pd/C-10LI) foi realizado em tolueno sob refluxo, por 12h, a amostra foi analisada por TG antes e depois do aquecimento (**Figura 4.10**).

Na análise térmica do material Pd/C-10LI, antes do teste de lixiviação, previa-se uma quantidade de 10% de LI. No entanto, o valor experimental foi de 12%. Após o teste de lixiviação a amostra foi seca sob vácuo e analisada por TG, onde o teor restante de LI no

material foi de aproximadamente 6% em massa. As imagens MEV (**Figura 4.11**) mostram que a textura do material Pd/C-10LI após o teste de lixiviação se modifica tornando-se semelhante à observada para o Pd/C. Para este material foi observada também a perda de massa até aproximadamente 200°C a qual foi atribuída a moléculas de solvente ou água adsorvidas.

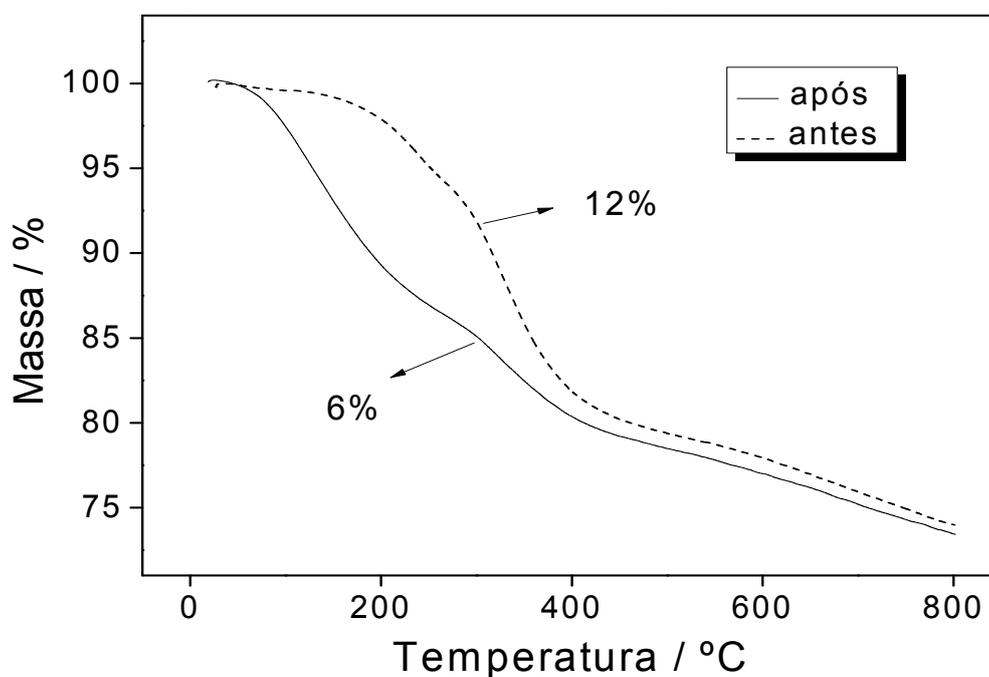


Figura 4.10. Curvas TG para o catalisador Pd/C-10LI (HMIIm.Br) antes e após o teste de lixiviação

Dupont *et al.* fizeram testes de lixiviação com o líquido iônico BMIm.BF₄, em tolueno a 26°C, nos quais houve uma perda de aproximadamente 16% do material.³ Isto indica que provavelmente o líquido iônico HMIIm.Br também seja parcialmente solúvel no solvente utilizado.

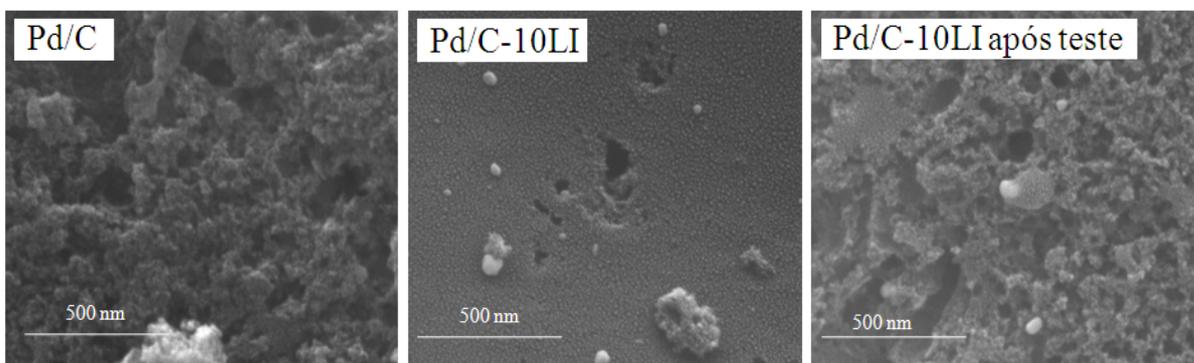


Figura 4.11. Imagens MEV para Pd/C e Pd/C-10LI (HMIIm.Br) antes e após o teste de lixiviação

4.4. Testes Catalíticos

Os catalisadores de Pd/C e Pd/C recobertos com diferentes quantidades dos líquidos iônicos HMIIm.Br (0,5; 1; 2,5; 5 e 10%) e BMIm.BF₄ (1 e 5%) foram utilizados nas reações de hidrogenação dos substratos *trans*-cinamaldeído e do 1,5-ciclooctadieno.

4.4.1. Hidrogenação do *trans*-cinamaldeído

A hidrogenação seletiva do *trans*-cinamaldeído (CALD) tem um grande interesse científico e tecnológico.⁴⁻⁷

A adição de uma molécula de H₂ ao CALD pode levar à formação do álcool cinamílico (CALC) ou hidrocinaldeído (HALD). Ambos os produtos de hidrogenação primária podem ser posteriormente hidrogenados para formar 3-fenil-1-propanol (álcool hidrocinaamílico, HALC). No entanto, sob as condições de reação utilizadas observou-se apenas a formação de dois produtos, HALD e HALC.⁸⁻¹²

Estudos relacionados com a seletividade dos catalisadores de Pd suportado para reações de hidrogenação de aldeídos α,β -insaturados mostram que o tipo de adsorção das moléculas do substrato na superfície do catalisador determinam a formação ou não dos produtos. Delbecq *et al.*¹³ mostraram que a adsorção das moléculas de *trans*-cinamaldeído na superfície do Pd ocorre preferencialmente no modo η^4 , como mostra a **Figura 4.12**.

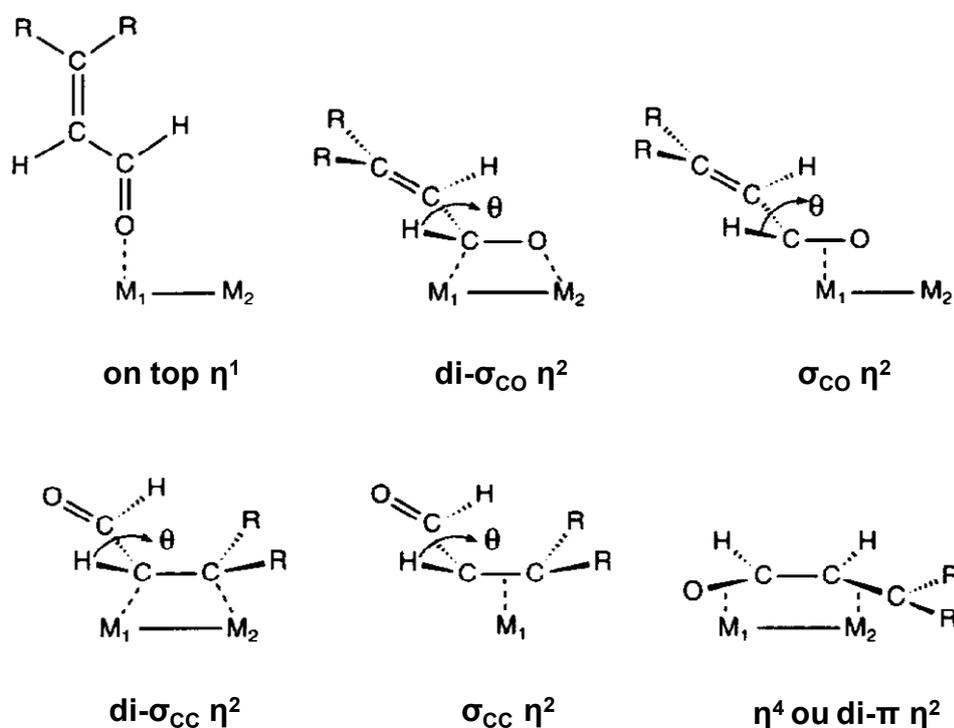
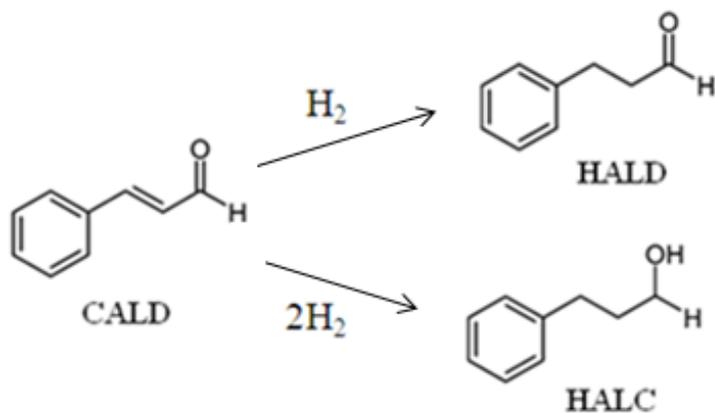


Figura 4.12. Tipos de adsorção das duplas C=C e C=O na superfície do metal para aldeídos α,β -insaturados.¹³

Este modo de adsorção envolve ambas as ligações duplas C=C e C=O em uma geometria quase-plana. Quando a adsorção através das duas duplas ligações acontece simultaneamente (modo η^4) o fator cinético se mostra bastante importante: geralmente a ligação C=C é hidrogenada mais facilmente e rapidamente que a C=O. Além disso, os metais possuem eficiências diferentes na hidrogenação das ligações C=C ou C=O. Os grupos carbonila são usualmente hidrogenados seletivamente utilizando-se platina, o que não ocorre para paládio. Por outro lado o paládio é mais eficiente na hidrogenação de alquenos, assim o principal produto de hidrogenação utilizando-se Pd como catalisador é o aldeído saturado (HALD). Desde que o *trans*-cinamaldeído coordena-se preferencialmente no modo η^4 sobre o Pd, a ligação C=O também pode ser hidrogenada simultânea ou consecutivamente à hidrogenação da ligação C=C, sem que haja a saída de um intermediário orgânico semi-hidrogenado da superfície. Isto explica porque o álcool saturado é obtido com alto rendimento como produto primário durante a hidrogenação do cinamaldeído. Por outro lado, o álcool insaturado (CALC) não é observado. Especificamente para a molécula de CALD, a adsorção através da ligação C=C é mais favorável que a adsorção através da ligação C=O devido ao anel fenílico possuir uma interação de atração significativa com a superfície, o que leva a uma maior estabilização da molécula e maior proximidade da ligação C=C na superfície do catalisador. Esta interação do anel fenílico com a superfície pode estar também relacionada com a interação entre os orbitais π do anel e os orbitais d do metal

O **Esquema 4.1** mostra as possíveis rotas para hidrogenação do CALD com os catalisadores preparados neste trabalho.



Esquema 4.1 Rotas para hidrogenação do *trans*-cinamaldeído com os catalisadores preparados.

O consumo do CALD e a formação dos produtos em função do tempo estão mostrados na **Figura 4.13** (100°C) e **Figura 4.14** (80°C). Nas condições de reação utilizadas para hidrogenação do CALD obtiveram-se apenas dois produtos, HALD e HALC. Estes resultados não chegam a ser surpreendentes para catalisadores de Pd, os quais favorecem a hidrogenação da ligação C=C, mas são pouco eficientes para hidrogenação da dupla C=O. Para o catalisador Pd/C comercial a 100°C, (**Fig. 4.13**) foi observada a conversão de aproximadamente 100% do cinamaldeído em apenas 15 min de reação, produzindo principalmente HALD com cerca de 60% de rendimento. Após 30 min a reação aparentemente chega ao fim e nenhuma mudança significativa na distribuição dos produtos é observada. Este resultado sugere que a conversão do HALD a HALC é limitada nessas condições de reação, o que está relacionado à dificuldade de hidrogenar a ligação C=O da molécula de HALD como relatado nos trabalhos teóricos e experimentais comentados anteriormente.

Comparando-se o catalisador Pd/C-1LI em diferentes temperaturas de reação (80, 100 e 120°C), na **Figura 4.15**, observa-se um aumento no rendimento para HALD com o aumento da temperatura.

Para os catalisadores Pd/C-1LI preparados com 1% dos líquidos iônicos HMI_m.Br e BMI_m.BF₄, nas reações à 100°C, observa-se rendimentos semelhantes para o produto HALD e uma taxa de reação para o catalisador contendo BMI_m.BF₄ um pouco maior (**Figura 4.16**).

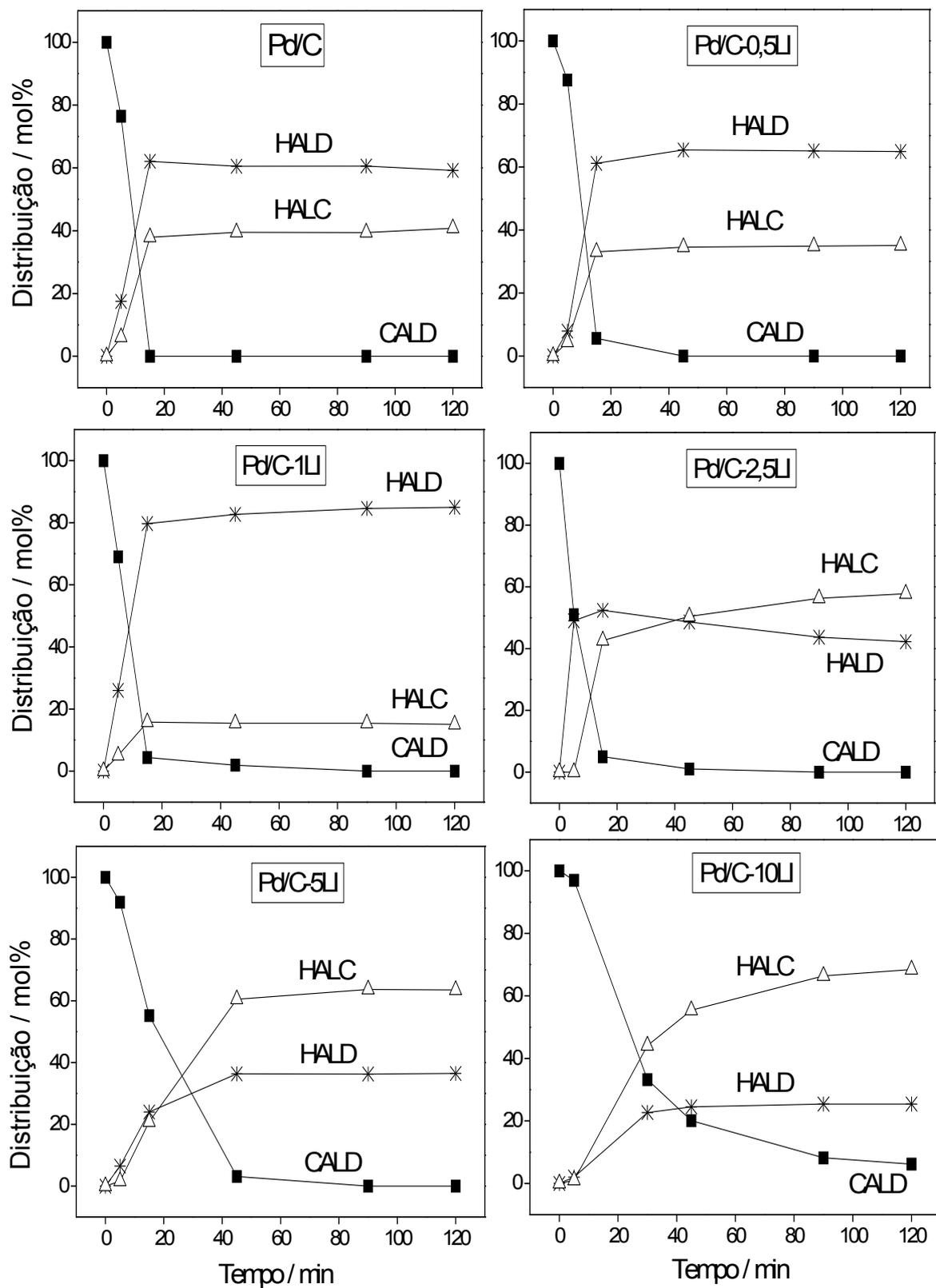


Figura 4.13. Hidrogenação do *trans*-cinamaldeído com os catalisadores de Pd/C e Pd/C-LI com diferentes quantidades do líquido iônico HMI_m.Br a 100°C. (condições: veja Tabela

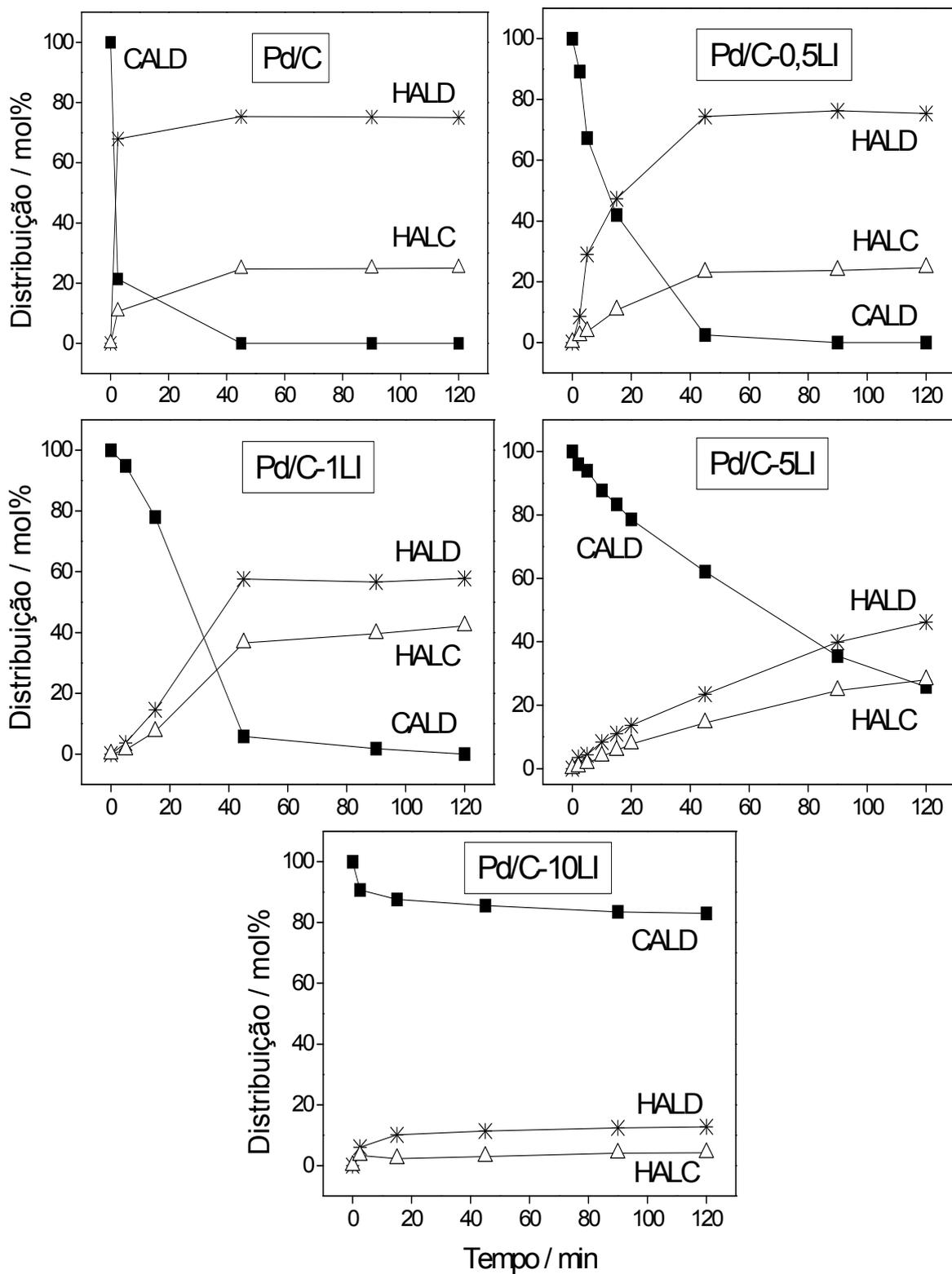


Figura 4.14. Hidrogenação do *trans*-cinamaldeído com os catalisadores de Pd/C e Pd/C-LI com diferentes quantidades do líquido iônico HMIIm.Br a 80°C. (condições: veja Tabela 1)

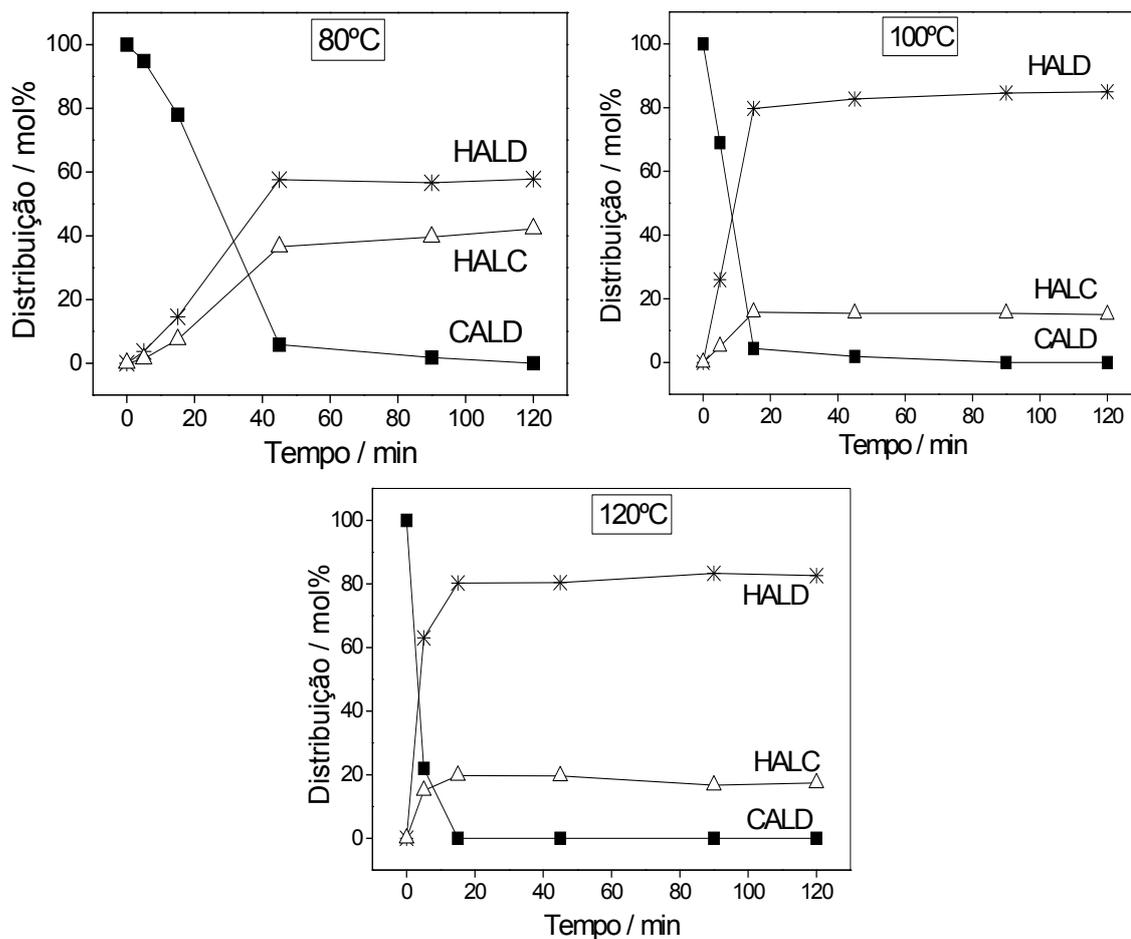


Figura 4.15. Hidrogenação do *trans*-cinamaldeído com o catalisador de Pd/C-1LI (HMI_m.Br) a 80, 100 e 120°C. (condições: veja Tabela 4.1)

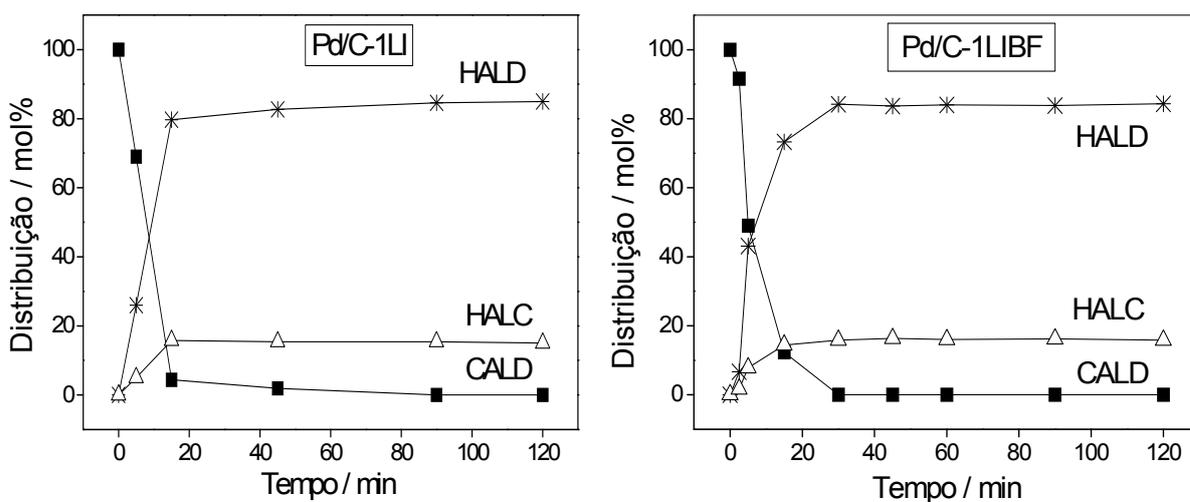
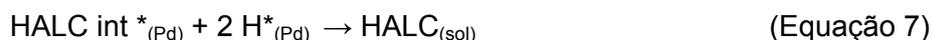
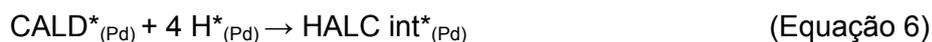


Figura 4.16. Hidrogenação do *trans*-cinamaldeído com o catalisador de Pd/C-1LI (HMI_m.Br) e Pd/C-1LIBF (BMI_m.BF₄) a 100°C. (condições: veja Tabela 4.1)

Esse resultado pode ser racionalizado em termos de um esquema de reação descrito pelas Equações 1-7 e representado pictorialmente no **Esquema 4.2**. O *trans*-cinamaldeído e o H₂ são adsorvidos na superfície do Pd (eq. 1 e 2). O hidrogênio ativado é transferido para a ligação C=C e o HALD é dessorvido (Eq. 3). Os resultados mostrados na **Figura 4.13** sugerem que o HALD, uma vez dessorvido do catalisador de Pd, não é significativamente convertido em HALC. Dessa maneira, sob as condições de reação empregadas e utilizando o catalisador Pd/C, os processos descritos pelas equações 4 e 5 não ocorrem em taxa significativa e as equações 6 e 7 compõem o principal caminho para a produção do HALC (**Esquema 4.2**).



Esquema 4.2. Equações para os processos na hidrogenação do CALD

Para o catalisador recoberto com pequena quantidade de LI, Pd/C-0,5LI, observou-se resultados similares ao Pd/C. Os catalisadores contendo 5 ou 10% de LI (Pd/C-5LI e Pd/C-10LI) apresentaram menores taxas de conversão, como pode ser observado pela diminuição mais suave das curvas correspondentes ao CALD. Essas taxas de reação menores podem ser atribuídas às limitações de transferência de massa do H₂ e do CALD para o interior da camada de LI para atingir a superfície do Pd. No entanto, é notável a mudança na distribuição dos produtos causada pela presença da camada de LI: a seletividade/rendimento para HALC é bem maior na presença do LI. Esses resultados mostram claramente que a presença do LI favorece o produto de hidrogenação total HALC e esse efeito é mais pronunciado para maiores quantidades de LI e maiores temperaturas de reação. Embora a origem do efeito do LI na seletividade da reação observada neste trabalho ainda não esteja totalmente elucidado, pode-se especular alguns possíveis efeitos do LI na reação:

- *Efeito membrana*

A limitação difusional causada pela camada de LI é possivelmente mais importante para a molécula de CALD que para as moléculas de H₂ devido ao menor diâmetro cinético

da última. Como resultado, a concentração relativa de H₂ na superfície do Pd é maior, aumentando a concentração de Pd-H. A presença de elevadas concentrações de Pd-H pode favorecer a formação de HALC de acordo com o caminho representado nas Equações 6 e 7. Nesse caminho, o produto HALC é formado diretamente pela adição de quatro hidretos ao CALD adsorvido sobre a superfície de Pd, sem que haja a liberação de um intermediário orgânico para a solução. Assim, um possível papel da camada de LI é funcionar com uma membrana que favorecerá a maior difusão do H₂ em relação ao CALD. Isso aumentará a concentração relativa de hidretos na superfície do metal e favorecerá a hidrogenação total do CALD.

- *Presença de ácidos de Lewis*

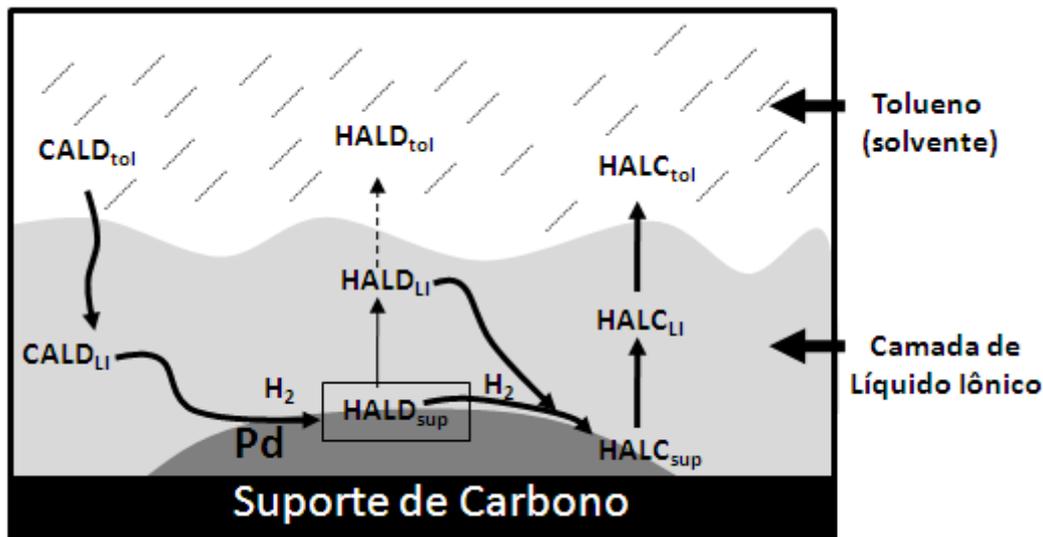
A presença de espécies que interagem com aldeídos são conhecidas por favorecer a hidrogenação do grupo carbonila. Em vários trabalhos publicados é sugerido que a presença de ácidos de Lewis, tais como FeCl₂,¹⁴ SnCl₂, FeCl₃, MnCl₂, CoCl₂ e ZnCl₂,¹⁵⁻¹⁶ favorecem a hidrogenação dos grupos carbonílicos dos aldeídos α,β -insaturados, como citral e CALD, na presença de catalisador de Pd.¹⁷ Este efeito pode ser explicado em termos de uma interação do grupo carbonílica com o centro do ácido de Lewis (A⁺---O=C), que leva a uma ativação da molécula, diminuindo a densidade eletrônica no átomo de carbono e facilitando o ataque pelo hidreto.

Baseado nestes resultados pode-se sugerir que o LI pode interagir com a C=O do HALD da espécie intermediária da superfície (HALD) e promover sua hidrogenação para HALC pelo Pd. De fato, as propriedades de ácido de Lewis têm sido relatadas em alguns trabalhos.¹⁸⁻¹⁹ Por exemplo, os LIs derivados dos brometos e trifluoroacetatos de dialquilimidazol mostraram boa atividade como catalisadores em reações de Diels-Alder indicando que este tipo de sais de dialquilimidazol pode agir como ácidos de Lewis.²⁰

A protonação dos grupos carbonila em solventes mais ácidos, como é o caso do LI utilizado, tem sido relatada por facilitar a redução do grupo carbonila e diminuir assim a seletividade para HALD.²¹

- *Constante dielétrica do solvente*

O LI é um meio com alta constante dielétrica, a qual pode melhorar a polarização da ligação C=O e por um efeito análogo ao de ácidos de Lewis, promover a hidrogenação da ligação C=O.



Esquema 4.3. Representação esquemática dos possíveis processos de difusão na camada de LI na superfície do catalisador de Pd (linhas em negrito são sugeridas como as rotas mais importantes)

Na **Tabela 4.1** estão apresentados os resultados obtidos para as reações de hidrogenação do CALD utilizando-se os catalisadores Pd/C, Pd/C-LI e Pd/C-LIBF.

Observa-se que uma boa seletividade para HALD foi obtida para a reação realizada a 100°C utilizando-se Pd/C-1LI (HMI_m.Br). Nas mesmas condições de reação o catalisador clássico Pd/C apresentou baixa seletividade. Vale a pena ressaltar que a temperatura da reação também tem grande influência na distribuição dos produtos, considerando-se que a mesma reação realizada a 80°C apresenta diferentes seletividades.

Interessante observar que para o catalisador Pd/C-1LI (HMI_m.Br) houve uma melhoria na seletividade para HALD, diferente dos resultados obtidos para os catalisadores contendo acima de 2,5% de LI. Esta melhoria na seletividade para HALD também está de acordo com alguns resultados descritos na literatura, os quais sugerem uma forte interação do LI com os grupos carbonila do CALD, levando assim à proteção dos grupos carbonila e favorecendo a hidrogenação da ligação C=C.²² É interessante também observar que nestes trabalhos são geralmente utilizados LI's contendo como contra-íons BF₄⁻, PF₆⁻, OTf⁻, Ac⁻, entre outros, que não são haletos. Além disso, o tipo de catalisador utilizado é ligeiramente diferente – o LI age como único solvente ou os catalisadores são preparados pelo método SILP (*Supported Ionic Liquid Phase*).

Tabela 4.1. Conversões e seletividade para a hidrogenação do *trans*-cinamaldeído^a

Catalisador	Líquido Iônico	Temp. (°C)	Tempo (min)	HALD ^b (%)	FR ^c (h ⁻¹)
Pd/C	—	100	8	66	1875
Pd/C-0,5LI	0,5% HMIIm.Br	100	10	66	1500
Pd/C-1LI	1% HMIIm.Br	100	10	84	1500
Pd/C-2,5LI	2,5% HMIIm.Br	100	10	95	1500
Pd/C-5LI	5% HMIIm.Br	100	18	50	833
Pd/C-10LI	10% HMIIm.Br	100	23	34	652
Pd/C	—	80	2	90	7500
Pd/C-0,5LI	0,5% HMIIm.Br	80	12	84	1250
Pd/C-1LI	1% HMIIm.Br	80	26	64	577
Pd/C-5LI	5% HMIIm.Br	80	65	62	230,8
Pd/C-10LI	10% HMIIm.Br	80	—	—	—
Pd/C-1LI	1% HMIIm.Br	120	2	100	7500
Pd/C-1LIBF	1% BMIm.BF ₄	100	5	86	3000
Pd/C-1LIBF	1% BMIm.BF ₄	80	6	84	2500
Pd/C-5LIBF	5% BMIm.BF ₄	80	4	86	3750

^a condições CALD 0,530 g, CALD/Pd: 500 (mol); tolueno 60 mL; 20 bar H₂, agitação de 300 rpm.

^b distribuição de produtos a 50% de conversão.

^c frequência de rotações.

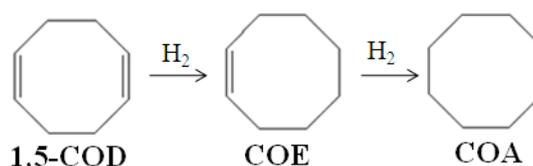
Uma hipótese para a melhor seletividade para HALD com 1% de LI e a completa inversão na seletividade acima de 2,5% de LI (nas reações a 100°C), pode ser a quantidade insuficiente de LI na superfície do catalisador (para 1%) não existindo assim o efeito membrana, que favorece a hidrogenação completa. Além disso, a presença do LI em pequena quantidade na superfície do catalisador pode favorecer a aproximação de maior quantidade de substrato que contribui para o aumento da seletividade para HALD.

Para o catalisador Pd/C-2,5LI também observa-se um comportamento diferente com relação aos -5 e -10LI. O gráfico de conversão e seletividade/rendimento para 2,5%, mostra um pequeno consumo de HALD para formar HALC. Esta observação mostra-se

contraditória, já que a re-adsorção do HALD na superfície do Pd para formar HALC é bastante improvável, haja vista a forma de adsorção proposta para o CALD em Pd (modo η^4) onde HALD e HALC são formados como produtos primários.

4.4.2. Hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno

A reação de hidrogenação do 1,5-COD pode resultar na formação de dois produtos: cicloocteno (COE) devido à hidrogenação seletiva e ciclooctano (COA) devido à hidrogenação total (**Esquema 4.4**). O COE é um importante intermediário na indústria para a fabricação de polímeros especiais (por exemplo, através da polimerização por metátese de abertura anel) os quais são utilizados como modificadores de borrachas e termoplásticos. A hidrogenação do 1,5-COD procede com uma taxa apreciável, mesmo a baixas temperaturas e pressões de hidrogênio utilizando-se catalisadores de Pd suportado. A hidrogenação consecutiva do COE a COA (ciclooctano) ocorre quando a difusão dificulta o transporte de COE para fora dos poros do catalisador. Para obter o produto desejado COE com uma elevada seletividade, quaisquer limitações de transferência de massa têm que ser evitadas.²³



Esquema 4.4. Rota para hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno

Os catalisadores de Pd/C e Pd/C recoberto com diferentes quantidades de LI foram empregados na hidrogenação do 1,5-COD. Neste trabalho foi observada a formação dos produtos de isomerização 1,4-COD e 1,3-COD, e dos produtos de hidrogenação COE e COA, os quais foram identificados através de CG-EM. Os produtos de isomerização apareceram no mesmo tempo de retenção do cromatograma.

O catalisador Pd/C é conhecido como catalisador universal para hidrogenação de olefinas. No entanto, sua eficiente atividade catalítica pode levar a uma baixa seletividade.^{13,24} Como pode ser observado na **Figura 4.17** para o catalisador Pd/C, perto de 100% do 1,5-COD é convertido em apenas 15 minutos produzindo aproximadamente 90% do produto intermediário COE. Pode ser também observada a isomerização do 1,5-COD para produzir pequenas quantidades de 1,4-COD e 1,3-COD, os quais são consumidos para formar COE. A posterior hidrogenação do COE rapidamente acontece, principalmente após

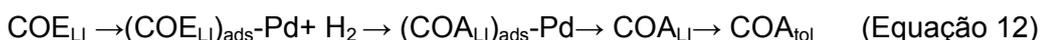
a concentração dos dienos (1,5-COD, 1,4-COD ou 1,3-COD) ser reduzida. Resultados similares são descritos na literatura para a hidrogenação do 1,5-COD na presença de diferentes catalisadores de Pd.^{24,25} A razão para a grande seletividade para COE é que os dienos se ligam mais fortemente aos metais comparados aos correspondentes monoenos. Dessa maneira, os sítios catalíticos na superfície do Pd no início da reação estão saturados por dienos. O hidrogênio é adicionado à primeira ligação dupla C=C e o monoeno resultante (COE) é imediatamente deslocado por outra molécula de dieno. Somente quando a concentração de dienos é comparativamente baixa, o monoeno em grande concentração compete pelos sítios catalíticos. Embora haja esta competição, pequenas quantidades de COA podem ser formadas em concentrações elevadas de dienos devido à difusão lenta do COE no interior dos poros e na superfície do catalisador, em alguns casos.

Um comportamento similar ao Pd/C foi observado para Pd/C-1LI. Por outro lado, há uma grande mudança de comportamento para os catalisadores contendo maiores quantidades de LI, Pd/C-2,5LI, -5LI e -10LI. Um claro efeito observado quando o LI é adicionado ao Pd/C é a diminuição gradual da taxa de conversão, o que é esperado devido à barreira difusional causada pelo LI na superfície do catalisador. Este efeito é bastante pronunciado para o catalisador Pd/C-10LI.

É bastante interessante observar que, para os catalisadores Pd/C-2,5LI e -5LI, uma boa conversão do 1,5-COD pode ser associada a uma elevada seletividade para COE. Os resultados mostrados na **Figura 4.17** sugerem que o Pd/C é muito eficiente para converter COE em COA. Por outro lado, na presença de 2,5% LI ou mais, a taxa hidrogenação do COE é muito pequena mesmo em baixas concentrações de dienos. Este comportamento parece ser repetido para Pd/C-5LI e -10LI, mas como estes catalisadores têm uma taxa de consumo mais lenta, a conversão do 1,5-COD não atingiu o valor máximo durante o tempo observado. Estes resultados sugerem um efeito significativo da camada de LI na seletividade da hidrogenação.

Além das etapas químicas, a hidrogenação do 1,5-COD deve envolver um equilíbrio complexo com várias etapas de transferência de fase. A molécula de 1,5-COD deve difundir da fase de tolueno para a fase de LI e adsorver na superfície do Pd (eq 8). Esta etapa é provavelmente crítica, desde que a molécula apolar de 1,5-COD é muito solúvel em tolueno, mas tem solubilidade limitada no LI HMI_m.Br (mais polar). De fato, quando a quantidade de LI aumenta, a taxa de conversão do 1,5-COD diminui gradativamente, provavelmente devido a estas limitações difusão/solubilidade no interior do LI. Uma vez no LI, o 1,5-COD se adsorve no Pd e é hidrogenado para formar o intermediário COE na superfície (eq 9). O intermediário adsorvido pode se desorver do Pd para a fase de LI (eq 10) e então seguir

dois caminhos diferentes: (i) difusão para tolueno (eq 11) ou (ii) re-adsorção (ou permanência) nos poros do catalisador de Pd suportado para posterior hidrogenação produzindo COA (eq 12).

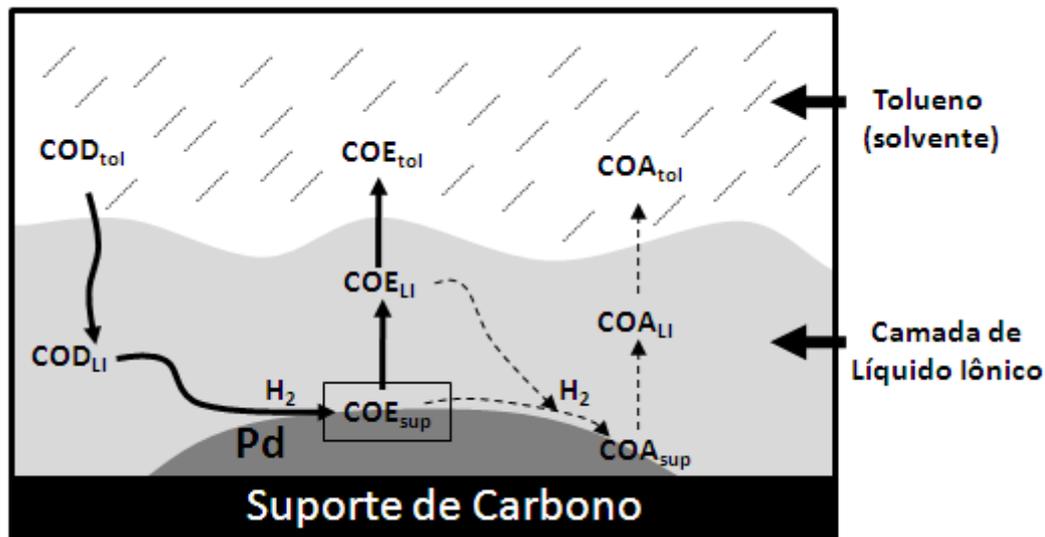


Esquema 4.5. Equações para os processos na hidrogenação do 1,5-COD

Diferente da reação do cinamaldeído, na qual o LI favorece o produto de hidrogenação total, para a hidrogenação do 1,5-COD o LI favorece a formação do produto de hidrogenação intermediário, o COE. Este resultado pode ser explicado em termos dos coeficientes de partição entre o tolueno e a fase de LI. Esses coeficientes devem ser proporcionais aos do coeficiente de partição octano/água (K_{ow}) tabelados devido à natureza polar do LI. As K_{ow} para 1,5-COD e COE são 3,2 e 3,9, respectivamente. Estes valores sugerem que ambos os substratos devem ser pouco solúveis em solventes polares, mas a diferença de solubilidade entre o 1,5-COD é significativa. De fato, a solubilidade em água para 1,5-COD ($64,1 \text{ mg L}^{-1}$) é bem maior que para COE ($13,5 \text{ mg L}^{-1}$). Portanto, uma vez formado e dessorvido para o LI, o COE deve ser expelido para o tolueno. A re-difusão para a camada de LI para posterior hidrogenação é um processo desfavorável. Estas etapas estão representadas no **Esquema 4.6**.

Assim, no caso da hidrogenação do 1,5-COD, a camada de LI tem um efeito membrana para expelir o intermediário COE e evitar seu contato com a superfície do catalisador depois da primeira hidrogenação.

A **Tabela 4.2** apresenta os dados de conversão e seletividade para as reações de hidrogenação do 1,5-COD utilizando-se os catalisadores Pd/C, Pd/C-1LI (HMIm.Br e BMIm.BF₄), -2,5LI, -5LI e -10LI.



Esquema 4.6. Representação esquemática dos possíveis processos de difusão na camada de LI na superfície do catalisador de Pd (linhas em negrito são sugeridas como as rotas mais importantes)

Tabela 4.2. Conversão e seletividade para a hidrogenação do 1,5-COD^a.

Catalisador	Líquido Iônico	Tempo (min)	COE ^b . (%)	FR ^c (h ⁻¹)
Pd/C	—	4	80	6000,6
Pd/C-1LI	1% BMIm.BF ₄	4	88	6000,6
Pd/C-1LI	1% HMIm.Br	4	82	6000,6
Pd/C-2,5LI	2,5% HMIm.Br	14	68	1714
Pd/C-5LI	5% HMIm.Br	44	68	545,5
Pd/C-10LI	10% HMIm.Br	459	64	52,3

^a condições: 1,5-COD 0,433 g, 1,5-COD/Pd: 500 (mol); tolueno 60 mL; 20 bar H₂, agitação 300 rpm.

^b distribuição de produtos a 80% de conversão

^c frequência de rotações

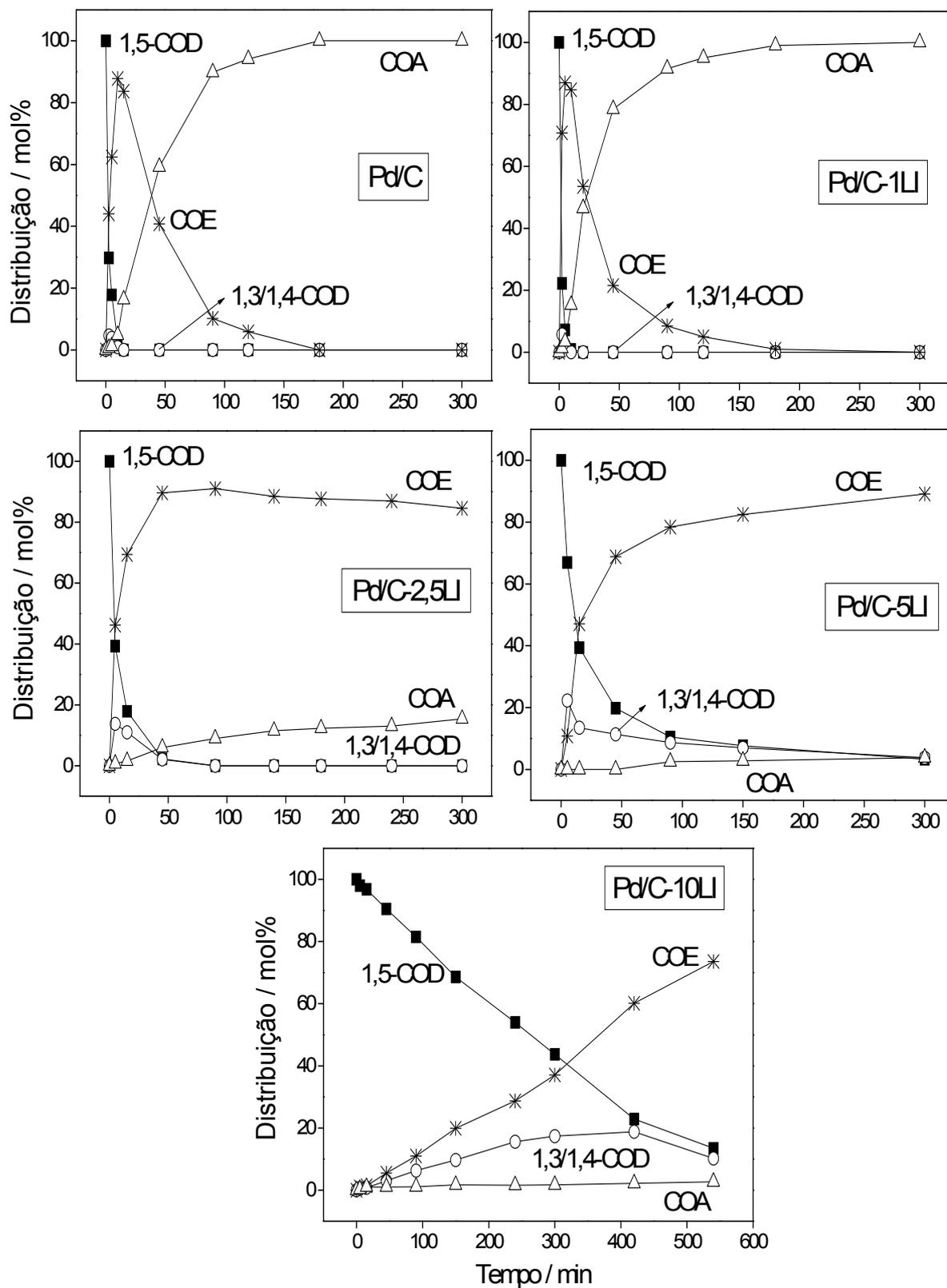


Figura 4.17. Conversão e seletividade para a reação de hidrogenação do 1,5-COD com os catalisadores Pd/C e Pd/C-1LI, a 80°C, em tolueno.

4.5 Conclusões

A hidrogenação do *trans*-cinamaldeído (CALD) e do 1,5-ciclooctadieno (1,5-COD) com o catalisador de Pd/C recoberto com diferentes quantidades de LI foi usada como um sistema modelo para testar o conceito de catalisadores sólidos com camadas de líquido iônico (SCILL).

O LI HMI_m.Br (brometo de 1-hexil-3-metilimidazólio) recobrindo o catalisador de Pd/C comercial parece mostrar um efeito de membrana durante a hidrogenação dessas duas moléculas.

Para a hidrogenação do CALD, nas reações realizadas à 100°C, o produto de hidrogenação total é favorecido o que pode ser explicado pelo efeito membrana onde a pequena molécula de H₂ se difunde mais facilmente do tolueno para a camada de LI comparado com a molécula de CALD para produzir maior concentração de espécies Pd-H levando à hidrogenação dupla. Também é discutido o potencial dos LI's como ácidos de Lewis, embora fracos, ou meios com alta constante dielétrica o que pode ativar o grupo carbonila para favorecer a hidrogenação do aldeído intermediário na superfície.

Por outro lado, o efeito da camada de LI para a hidrogenação do 1,5-COD é favorecer a hidrogenação seletiva para o produto intermediário. Neste caso, o efeito membrana também é usado para discutir o resultado, onde a camada de LI tem o efeito de expelir o intermediário evitando sua re-adsorção na superfície do Pd.

Este efeito membrana observado para reações com dois solventes, tolueno e LI, pode ser potencialmente explorado para mudar a seletividade de muitos processos de hidrogenação diferentes.

A camada de LI parece ser robusta, mas a lixiviação do LI foi detectada. Isto indica que os LI's são parcialmente solúveis em tolueno.

Pesquisas com o novo conceito *SCILL* ainda são recentes, e mais experimentos são necessários para melhor aplicar e entender na prática como a fina camada de LI pode levar a melhoria na seletividade dos catalisadores heterogêneos.

4.6. Referências

- [1] Zhai, Y.; Liu, F.; Zhang, Q.; Gao, G.; **Synthesis of magnetite nanoparticles aqueous dispersions in an ionic liquid containing acrylic acid anion.** *Colloids Surf., A* 332 (2009) 98.
- [2] Kuang, Y.; Wu, B.; Hu, D.; Zhang, X.; Chen, J.; **One-pot synthesis of highly dispersed palladium nanoparticles on acetylenic ionic liquid polymer functionalized carbon nanotubes for electrocatalytic oxidation of glucose** *J Solid State Electrochem.* 16 (2012) 759.
- [3] Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z.; **Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis.** *Chem. Rev.* 102 (2002) 3667.
- [4] Benvenuti, F.; Carlini, C.; Marchionna, M.; Galletti, A. M. R.; Sbrana, G.; **Hydrogenation of organic substrates by an heterogenized catalyst based on a bis-diphenylphosphino/methane polymer-bound palladium-II/ complex.** *J. Mol. Catal. A: Chem.* 145 (1999) 221.
- [5] López-Linares, F.; Agrifoglio, G.; Labrador, A.; Karam, A.; **Regioselective hydrogenation of olefinic or carbonyl functional group of α,β -unsaturated substrates by iridium cycloocta-1,5-diene precursor stabilized with hydro(pyrazolyl)borate ligands.** *J. Mol. Catal. A: Chem.* 207 (2004) 117.
- [6] Kume, Y.; Qiao, K.; Tomida, D.; Yokoyama, C.; **Selective hydrogenation of cinnamaldehyde catalyzed by palladium nanoparticles immobilized on ionic liquids modified-silica gel.** *Catal. Commun.* 9 (2008) 369.
- [7] Zhang, Y.; Liao, S.; Xu, Y.; Yu, D.; **Catalytic selective hydrogenation of cinnamaldehyde to hydrocinnamaldehyde.** *Appl. Catal., A* 192 (2000) 247.
- [8] Cabiac A.; Cacciaguerra T.; Trens P.; Durand R.; Delahay G.; Medevielle A.; Plée D.; Coq B.; **Influence of textural properties of activated carbons on Pd/carbon catalysts synthesis for cinnamaldehyde hydrogenation.** *Appl. Catal., A* 340 (2008) 229.
- [9] Cabiac, A.; Delahay, G.; Durand, R.; Trens, P.; Coq, B.; Plée, D.; **Controlled preparation of Pd/AC catalysts for hydrogenation reactions.** *Carbon* 45 (2007) 3.

- [10] Zhao F.; Ikushima Y.; Chatterjee M.; Shirai M.; Arai M.; **An effective and recyclable catalyst for hydrogenation of α,β -unsaturated aldehydes into saturated aldehydes in supercritical carbon dioxide.** *Green Chem.* 5 (2003)76.
- [11] Zhang, L.; Winterbottom, J. M.; Boyes, A. P.; Raymahasay, S.; **Studies on the Hydrogenation of Cinnamaldehyde over Pd/C Catalysts.** *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72 (1998) 264.
- [12] Jahjah, M.; Caron, B.; Menuel, S.; Monflier, E.; Djakovitcha, L.; Pinel, C.; **Hydrogenation of cinnamaldehyde with heterogeneous catalyst in the presence of cyclodextrins.** *Arkivoc* (vii) (2011) 406.
- [13] Delbecq, F.; Sautet, P.; **Competitive C=C and C=O adsorption of α,β -unsaturated aldehydes on Pt and Pd surfaces in relation with the selectivity of hydrogenation reactions: a theoretical approach.** *J. Catal.* 152 (1995) 217.
- [14] Y. Nagase, H. Hattori, K. Tanabe, **Selective hydrogenation of acrolein to allyl alcohol catalyzed by raney-type silver–zinc catalyst.** *Chem. Lett.*, 12(10) (1983) 1615.
- [15] Chen, Y.; Zu, Y.; Fu, Y.; Zhang, X.; Yu, P.; Sun, G.; Efferth, T.; **Efficient Lewis Acid Ionic Liquid-Catalyzed Synthesis of the Key Intermediate of Coenzyme Q10 under Microwave Irradiation.** *Molecules* 15 (2010) 9486.
- [16] Duan, Z.; Gu, Y.; Deng, Y.; **Green and moisture-stable Lewis acidic ionic liquids (choline chloride $x\text{ZnCl}_2$) catalyzed protection of carbonyls at room temperature under solvent-free conditions.** *Catal. Commun.* 7 (2006) 651.
- [17] Aramendía, M. A.; Borau, V.; Jiménez, C.; Marinas, J. M.; Porras, A.; Urbano, F. J.; **Selective Liquid-Phase Hydrogenation of Citral over Supported Palladium.** *J. Catal.* 172 (1997) 46.
- [18] Wasserscheid, P.; Keim, W.; **Ionic liquids – new “solutions” for transition metal catalysis.** *Angew. Chem. Int. Ed.* 39 (2000) 3772.
- [19] Li, D.; Shi, F.; Peng, J.; Guo, S.; Deng, Y.; **Application of Functional Ionic Liquids Possessing Two Adjacent Acid Sites for Acetalization of Aldehydes.** *J. Org. Chem.* 69 (2004) 3582.
- [20] Howarth, J.; Hanlon, K.; Fayne, D.; McCormac, P.; **Moisture Stable Dialkylimidazolium Salts as Heterogeneous and Homogeneous Lewis Acids in the Diels-Alder Reaction.** *Tetrahedron Letters* 38(17) (1997) 3097.

- [21] von Arx, M.; Mallat, T.; Baiker, A.; **Unprecedented selectivity behaviour in the hydrogenation of an a,b-unsaturated ketone: hydrogenation of ketoisophorone over alumina-supported Pt and Pd.** *J. Mol. Catal. A: Chem.* 148 (1999) 275.
- [22] Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; Morvan, D.; **Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications.** *Appl. Catal., A* 373 (2010) 1.
- [23] Moura, F. C. C.; Lago, R. M.; dos Santos, E. N.; Araujo, M. H.; **Unique Catalytic behavior of Ir₄ clusters for the selective hydrogenation of 1,5-cyclooctadiene.** *Catal. Commun.* 3 (2002) 541.
- [24] Schmidt, A.; Schomäcker, R.; **Kinetics of 1,5-Cyclooctadiene Hydrogenation on Pd/ α -Al₂O₃.** *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 1677.
- [25] Schwarze, M.; Keilitz, J.; Nowag, S.; Parapat, R. Y.; Haag, R.; Schomäcker, R.; **Quasi-Homogeneous Hydrogenation with Platinum and Palladium Nanoparticles Stabilized by Dendritic Core–Multishell Architectures.** *Langmuir* 27 (2011) 6511.
- ..

5. Catalisadores de Pd-LI suportados em partículas magnéticas à base de Fe metálico recoberto com carbono (Pd-LI/Fe@C)

Resumo

Neste capítulo será apresentada a preparação e a caracterização de catalisadores do tipo SILP (*Supported Ionic Liquid Phases*) baseados em Pd disperso em fases de líquido iônico suportados em partículas magnéticas de ferro metálico recoberto com carbono Fe@C.

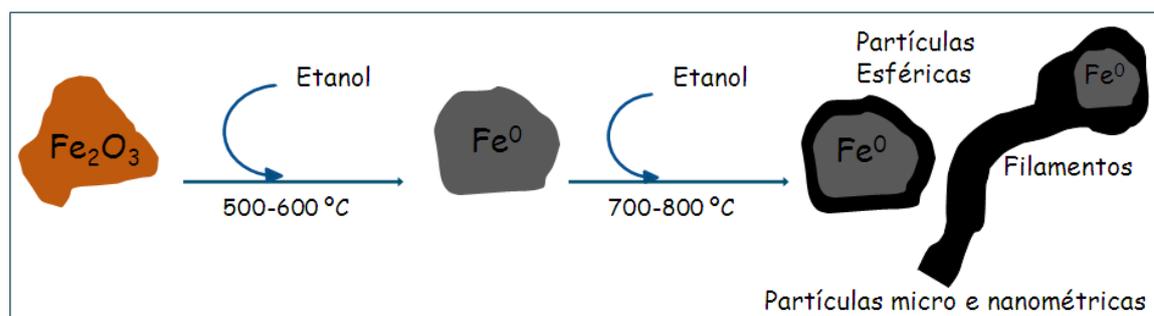
As partículas magnéticas de Fe@C foram preparadas a partir da reação da hematita com etanol a 800°C. Análises de Difração de Raios-X e Espectroscopia Mössbauer mostraram a conversão da hematita em fases de ferro metálico (Fe⁰) e carbeto de ferro (Fe₃C).

As nanopartículas de Pd foram dispersas no líquido iônico HMIIm.Br e suportadas em Fe@C pelo método de impregnação. Os materiais foram preparados com diferentes quantidades de LI e Pd. Através da Análise Térmica, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho e Microscopia Eletrônica de Varredura foi possível identificar o líquido iônico suportado nas partículas de Fe@C.

A atividade catalítica dos materiais preparados foi investigada nas reações de hidrogenação dos substratos 1,5-ciclooctadieno e *trans*-cinamaldeído. Os resultados da hidrogenação com o catalisador Pd-22LI/Fe@C preparado com 22% em massa de HMIIm.Br mostraram baixa atividade, o que foi atribuído à quantidade relativamente elevada de LI imobilizado. A camada espessa de LI na superfície dos materiais pode ter dificultado a difusão do substrato neste catalisador. Para o catalisador de Pd-1LI/Fe@C preparado com 1% em massa de HMIIm.Br, observou-se um comportamento diferente, uma melhor atividade e seletividade para a hidrogenação do 1,5-COD. Já para a hidrogenação do *trans*-cinamaldeído, este mesmo catalisador apresentou baixa atividade e seletividade de apenas 75% em 300 min de reação.

5.1. Preparação e caracterização do suporte magnético Fe@C

Inicialmente foi preparado o suporte magnético de ferro metálico recoberto com carbono (Fe@C) através da redução da hematita com etanol até a temperatura de 800°C, pelo método CVD. O **Esquema 5.1** ilustra a preparação do composto de Fe@C.



Esquema 5.1. Representação da preparação das partículas de ferro metálico recoberto com carbono (Fe@C).

Normalmente, entre as temperaturas de 500 e 600°C o etanol reduz a hematita a ferro metálico e, entre as temperaturas de 700 e 800°C, ocorre a deposição de carbono sobre as partículas de ferro metálico resultando na formação de partículas mais esféricas ou à filamentos de carbono.

As partículas de Fe@C preparadas por este processo foram caracterizadas por Difração de Raios-X, Espectroscopia Mössbauer, Medidas de Magnetização, Análise Térmica, Microscopia Eletrônica de Varredura, Microscopia Eletrônica de Transmissão, Espectroscopia Raman e Medidas de Adsorção e Dessorção de N_2 (método BET).

5.1.1. Difração de Raios-X

A **Figura 5.1** mostra os difratogramas de Raios-X obtidos para a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, PDF 1-1053) e para as partículas magnéticas de ferro recoberto com carbono, Fe@C. O tamanho médio de cristalitos para a hematita, de 21 nm, foi determinado através da equação de Scherrer. Após a reação com etanol a 800°C observa-se a redução da hematita para a fase de ferro metálico (Fe^0 , PDF 1-1267) com tamanhos de cristalitos de 30 nm, a fase carbeto de ferro (Fe_3C , PDF 23-1113) e depósitos de carbono grafíticos (C, PDF 26-1077) produzidos no processo.

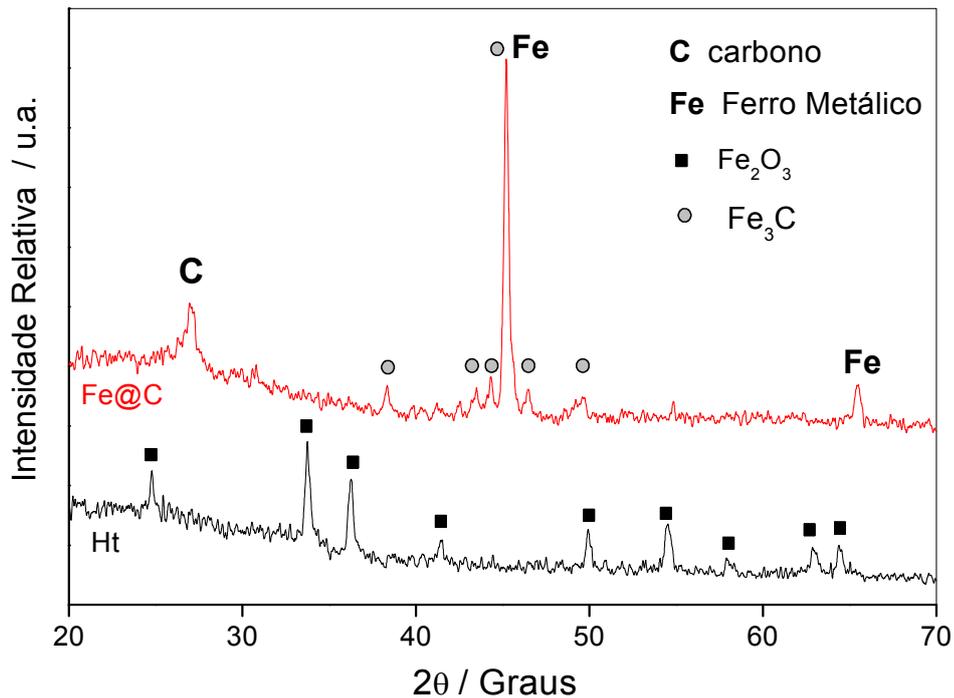
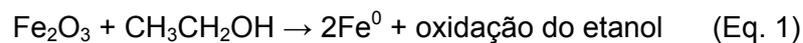


Figura 5.1. Difratogramas de Raios-X obtidos para a hematita (Ht) e para as partículas magnéticas recobertas por carbono (Fe@C) obtidas após redução da Ht com etanol a 800°C.

5.1.2. Espectroscopia Mössbauer

A **Figura 5.2** mostra os espectros Mössbauer obtidos para as amostras Ht e Fe@C. Os parâmetros hiperfinos obtidos para as diferentes fases identificadas são apresentados na **Tabela 5.1**. Por espectroscopia Mössbauer, foi possível confirmar a fase hematita (Ht) através de um sexteto bem definido com parâmetros hiperfinos característicos da fase α - Fe_2O_3 . Após ReTP com etanol a 800°C, toda hematita é reduzida às fases ferro metálico (56% de área) e carbeto de ferro (44% de área), que aparecem como dois novos sextetos. O carbeto de ferro é formado a partir da reação do carbono produzido na pirólise do etanol com a fase de Fe^0 formada (equações 1 e 2).



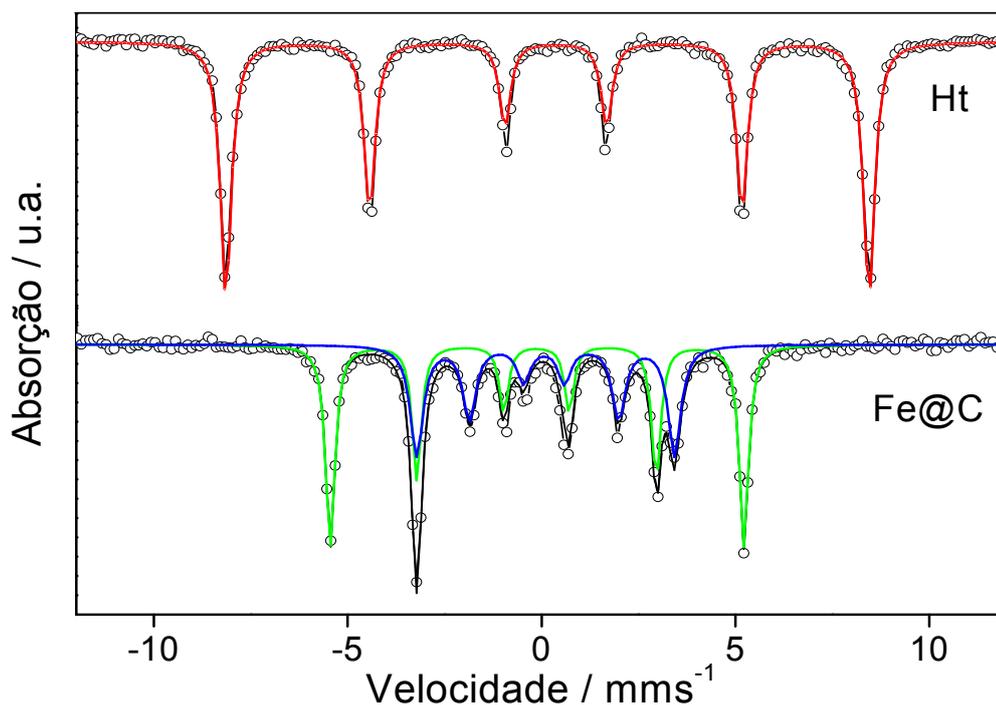


Figura 5.2. Espectros Mössbauer (obtidos a 298 K) para a hematita (Ht) e para as partículas magnéticas recobertas por carbono (Fe@C) obtidas após ReTP da Ht com etanol a 800°C.

Tabela 5.1 Parâmetros hiperfinos determinados para a hematita (Ht) e para as partículas magnéticas recobertas por carbono (Fe@C) obtidas após ReTP da Ht com etanol a 800°C.

Amostra	Fase	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta / \text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	AR (%)
Ht	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0,36	-0,21	51,40	100
Fe@C	Fe	0,00	0,00	33,00	56
	Fe_3C	0,18	0,03	20,63	44

δ deslocamento isomérico relativo ao padrão $\alpha\text{-Fe}$; Δ desdobramento quadrupolar; B_{hf} campo magnético hiperfino; AR área subspectral relativa.

5.1.3. Medidas de Magnetização

Medidas de magnetização espontânea foram obtidas e os valores encontrados foram 0 e 49 $\text{JT}^{-1} \text{kg}^{-1}$ para a hematita pura e para as partículas magnéticas produzidas, respectivamente, indicando que o material produzido passa a ser magnético. O valor de magnetização obtido é influenciado pela quantidade de C produzido no processo, uma vez que a magnetização é calculada por kg de amostra. Os depósitos de carbono formados foram determinados por análise térmica.

5.1.4. Análises Termogravimétricas

Análises térmicas, sob fluxo de ar, foram realizadas para determinar o teor dos depósitos de carbono formados após ReTP com etanol a 800°C. A curva TG para a hematita pura (Ht, **Figura 5.3**) apresenta uma pequena perda de massa que atinge um máximo de 4% durante a análise. Já a curva TG para as partículas de Fe@C mostra um ganho de massa contínuo, que chega a 9,6% a 485°C, e está relacionado com a oxidação da fase Fe⁰. Em seguida observa-se uma perda de massa de 39% entre 485 e 700°C, relacionada com a oxidação de carbono que estava depositado no material. A quantidade de carbono estimada por termogravimetria, para o material Fe@C, foi de 56%. Estes dados foram confirmados por CHN, cujo valor determinado para o teor de carbono foi de 59%.

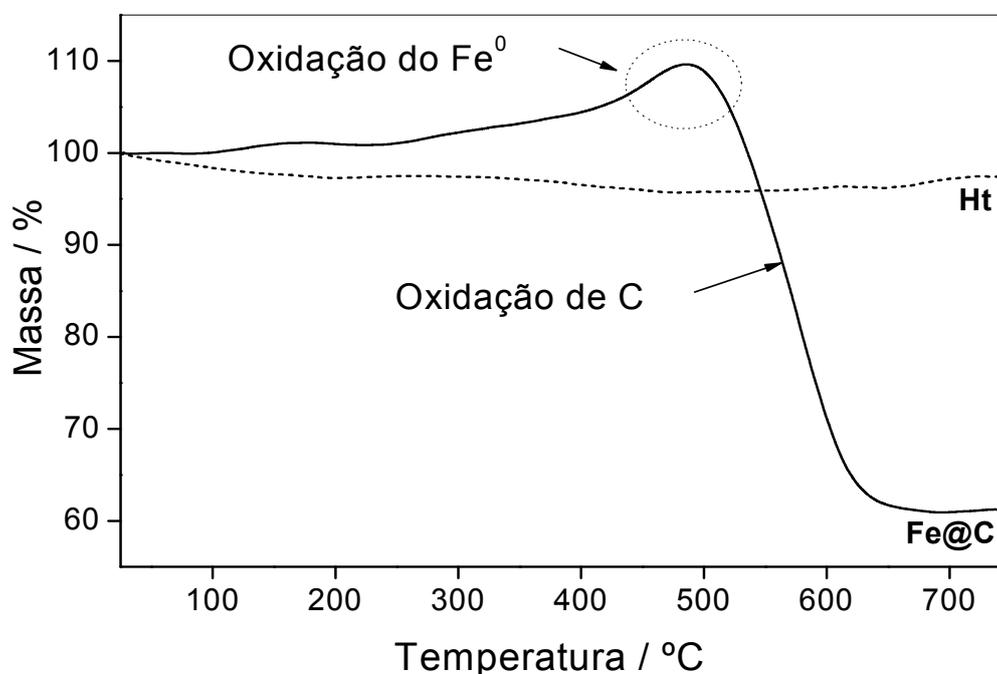


Figura 5.3. Curvas TG (em ar) obtidas para a hematita (Ht) e para as partículas magnéticas recobertas por carbono (Fe@C) obtidas após ReTP da Ht com etanol a 800°C.

5.1.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias obtidas através da Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV (**Figura 5.4**) para a hematita e para as partículas magnéticas recobertas com carbono comprovam a formação de depósitos de carbono na hematita obtidos através de sua reação com etanol. O material obtido passa a apresentar filamentos de carbono em grande quantidade e com diâmetros abaixo de 100 nm.

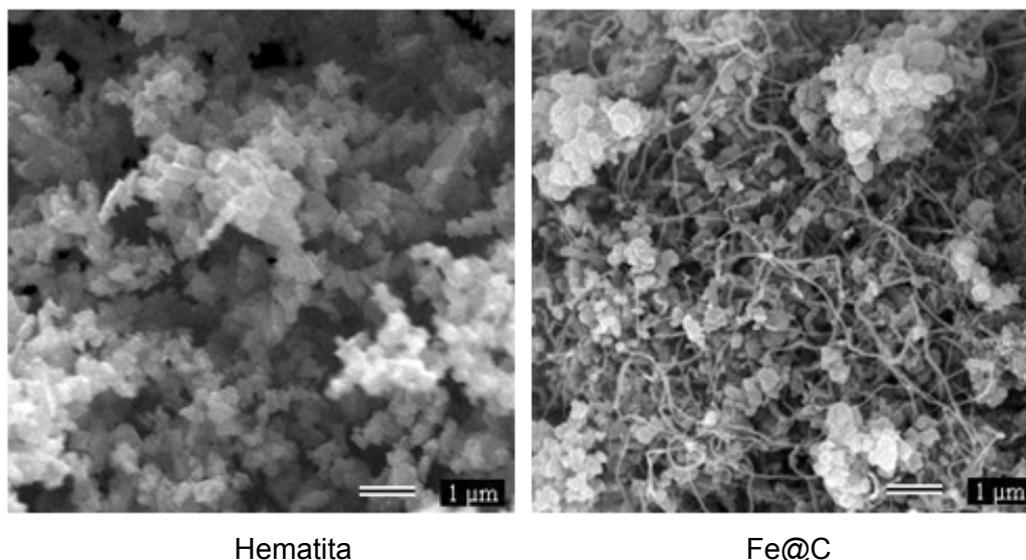


Figura 5.4. Imagens MEV para a hematita (Ht) e para as partículas magnéticas recobertas por carbono (Fe@C) obtidas após ReTP da Ht com etanol a 800°C.

5.1.6. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Foi realizada também a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para as partículas magnéticas recobertas por carbono (**Figura 5.5**). Observou-se nas imagens um material mais escuro que foi atribuído às partículas de ferro metálico, e um mais claro, que recobre as partículas de Fe⁰, que foi atribuído ao carbono depositado no material. Na imagem mostrada é possível observar os planos de grafite envolvendo a nanopartícula.

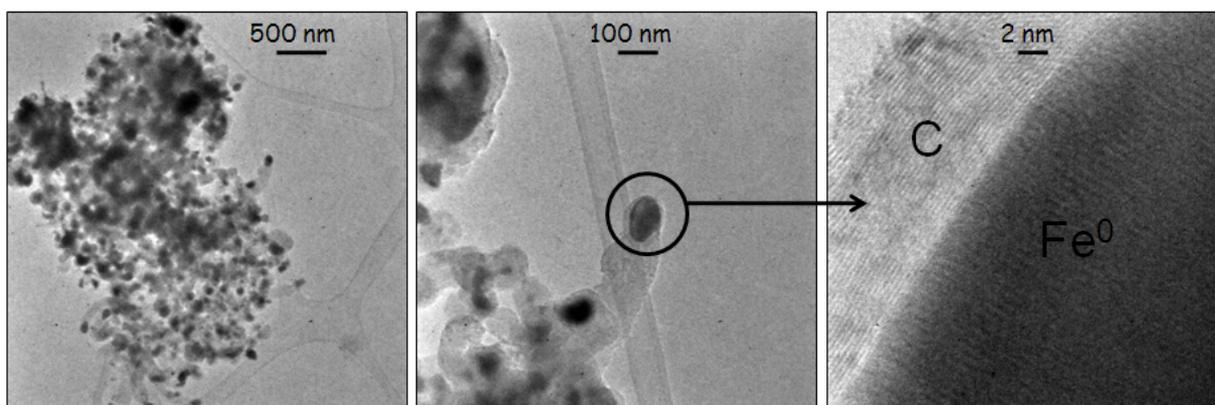


Figura 5.5. Imagens MET para as partículas magnéticas recobertas por carbono (Fe@C) obtidas após ReTP da Ht com etanol a 800°C.

5.1.7. Espectroscopia Raman

Para obter melhores informações sobre o tipo de carbono produzido na reação com etanol, foram obtidos espectros Raman das amostras, utilizando-se o laser de 514,5 nm (**Figura 5.6**). Foi possível observar sinais em 285, 400, 1310 e 2410 cm⁻¹ referentes à hematita. Para as partículas de Fe@C foram observados sinais referentes a dois tipos de

estrutura carbonácea, uma grafítizada e outra desordenada. O carbono depositado de forma desordenada foi identificado pela banda característica em 1353 cm^{-1} (banda D). A estrutura grafítica foi identificada pelas bandas em 2707 e 1583 cm^{-1} , sendo esta última (banda G) atribuída à vibração do estiramento C-C no material grafítizado.

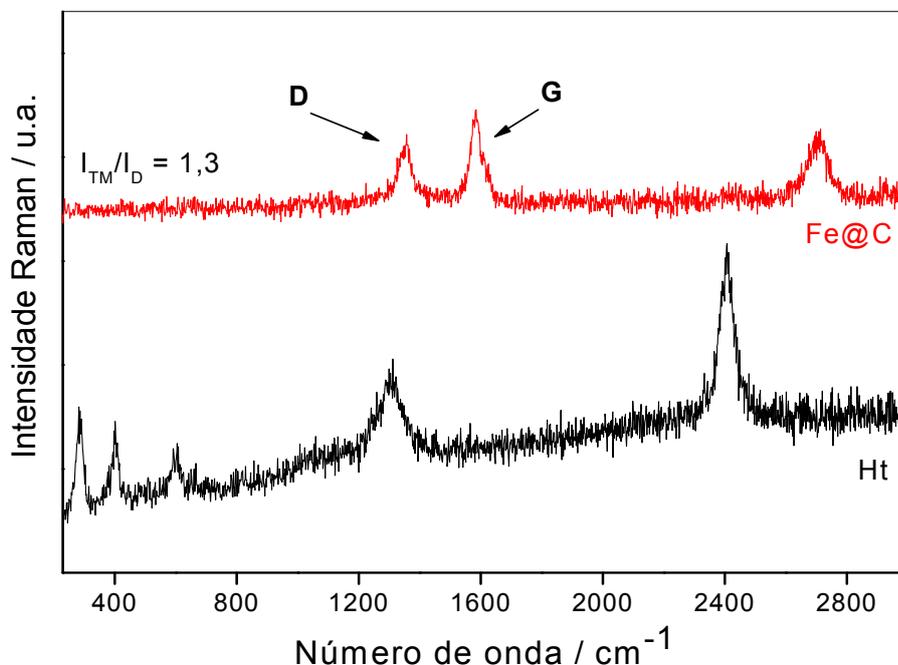


Figura 5.6. Espectros Raman (514,5 nm) obtidos para hematita (Ht) e para as partículas magnéticas recobertas por carbono (Fe@C) obtidas após ReTP da Ht com etanol a 800°C .

5.1.8. Medidas de Adsorção e Dessorção de N_2

Medidas de Adsorção e Dessorção de N_2 (área superficial e porosidade – Método BET) foram feitas para a hematita antes e após ReTP com etanol a 800°C . As isotermas de adsorção obtidas foram típicas de materiais com diâmetro de poros na região de mesoporos (2 a 50 nm) e macroporos (maior que 50 nm). Para a hematita pura (Ht) observou-se uma área superficial no valor de $17\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Já para o compósito Fe@C encontrou-se o valor de $34\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Este aumento de área está relacionado com a formação dos depósitos de carbono no material.

5.2. Preparação e Caracterização dos Catalisadores de Pd-LI Suportados em Partículas Magnéticas - Pd-LI/Fe@C

Os catalisadores de Pd-LI suportados nas partículas magnéticas de Fe@C (**Figura 5.7**) contendo as seguintes proporções de Pd-LI: 5-22%, 10-22% e 5-1% foram preparados pelo método de impregnação. Uma solução de $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ em etanol foi aquecida a 60°C

para que ocorresse a redução de Pd^{+2} para Pd^0 , depois de aproximadamente 1½ hora, foi adicionado a essa solução o líquido iônico, e depois de 1 hora o suporte magnético Fe@C. A redução do Pd por este processo foi realizada com o objetivo de estudar a melhor dispersão sobre o líquido iônico e a melhor distribuição de tamanho de partículas para uso em reações catalíticas. Os materiais obtidos foram caracterizados por análise térmica, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia na região do infravermelho e medidas de adsorção e dessorção de N_2 (área superficial – método BET).

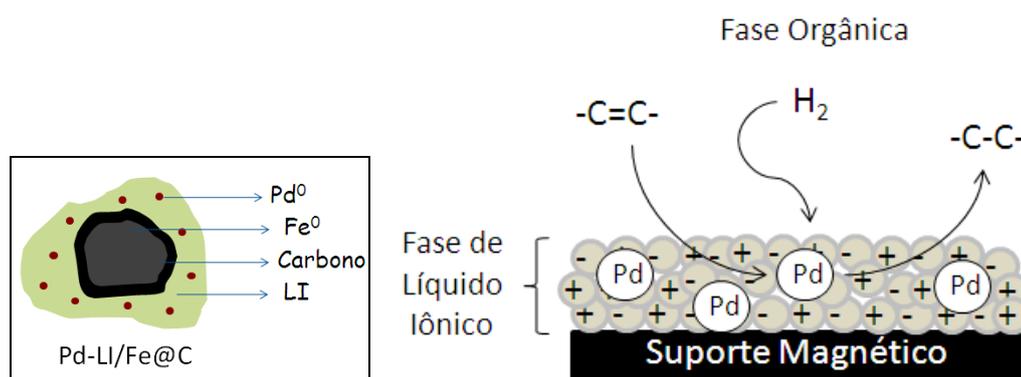


Figura 5.7. Representações ilustrativas dos catalisadores de Pd dispersos em líquido iônico e suportados em partículas magnéticas.

5.2.1. Análises Termogravimétricas

A partir da curva TG para o LI puro (HMI_m.Br) foi possível estabelecer que o LI se decompõe completamente entre ca. 220-350°C (**Figura 4.4**). Nas curvas obtidas para a amostra Pd-22LI/Fe@C (preparada com 22% de HMI_m.Br), observa-se uma perda de massa na região correspondente ao LI (**Figura 5.8**). Foi possível calcular um teor de LI no material de aproximadamente 22%.

O catalisador Pd-1LI/Fe@C apresenta o mesmo perfil na curva TG, embora com uma perda de massa quase imperceptível, próxima de 1%, a qual entra no desvio do aparelho.

5.2.2. Difração de Raios-X

Os difratogramas de raios-X para as partículas de Pd-22LI/Fe@C (contendo 5 e 10% de Pd) são mostrados nas **Figuras 5.9 e 5.10**.

Para o material Pd-22LI/Fe@C (5% de Pd) identificaram-se as fases de ferro metálico (Fe^0 , PDF 1-1267), de paládio metálico (Pd^0 , PDF 1-1201), de carbeto de ferro (Fe_3C , PDF 23-1113) e depósitos de carbono grafiticos (C, PDF 26-1077), que são

características do suporte Fe@C. Com os difratogramas foi possível também determinar o tamanho dos cristaltos de Fe⁰ de aproximadamente 30 nm.

No material preparado com 10% de paládio observa-se os mesmos picos descritos anteriormente, mudando apenas a intensidade do pico referente ao Pd⁰, considerando que esta amostra tem 5% a mais de paládio do que a anterior (**Figura 5.10**).

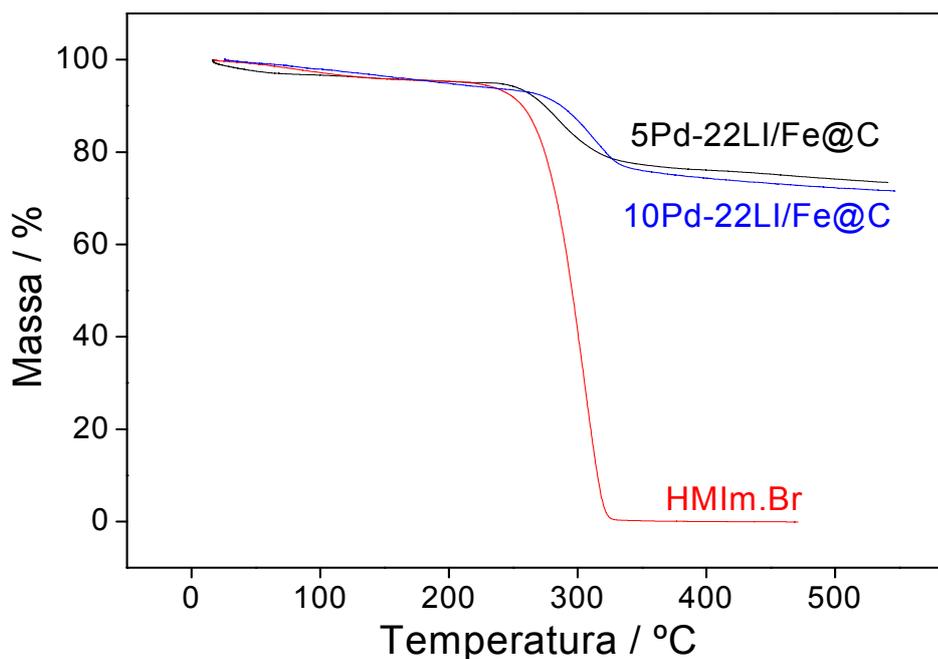


Figura 5.8. Curvas TG (em N₂) obtidas para as amostras HMIm.Br, Pd-22LI/Fe@C preparadas com 5% e 10% de Pd.

5.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram obtidas imagens MEV para estudar a morfologia do suporte magnético puro (Fe@C), e também para o material magnético recoberto com nanopartículas de Pd dispersas em líquido iônico, 5Pd-22LI/Fe@C (**Figura 5.11**). Comparando-se as micrografias do suporte magnético com a do composto, pode-se dizer que o líquido iônico está recobrendo grande parte das partículas magnéticas, deixando-as ainda mais aglomeradas. No material Fe@C observam-se filamentos de carbono depositados sobre as partículas magnéticas, que também ficam parcialmente recobertos pelo LI no 5Pd-22LI/Fe@C.

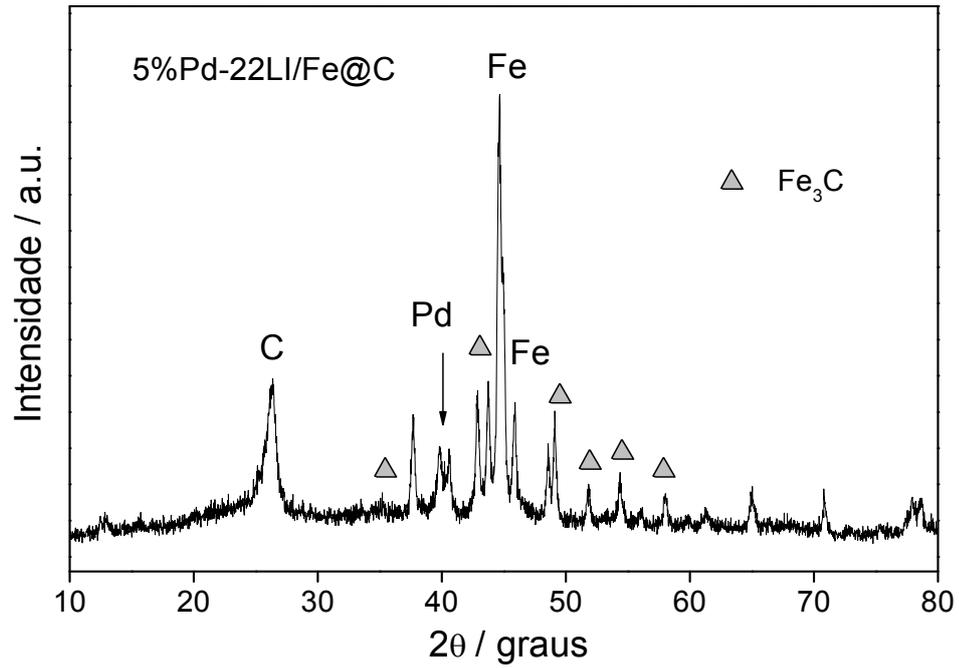


Figura 5.9. Difratograma de Raios-X obtido para Pd-22LI/Fe@C preparado com 5% de Pd.

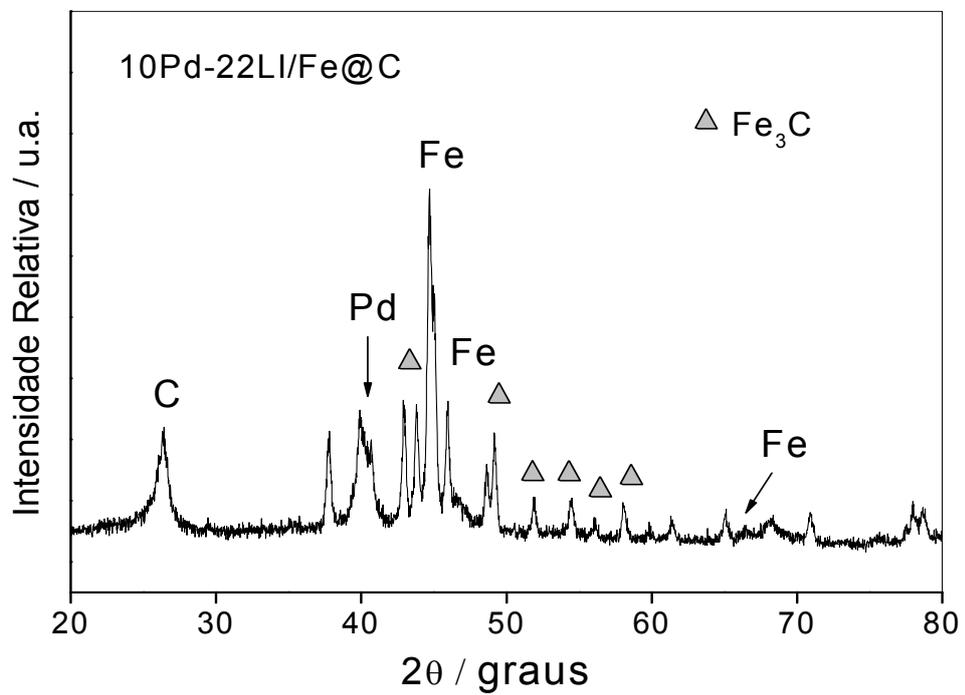


Figura 5.10. Difratograma de Raios-X obtido para Pd-22LI/Fe@C preparado com 10% de Pd.

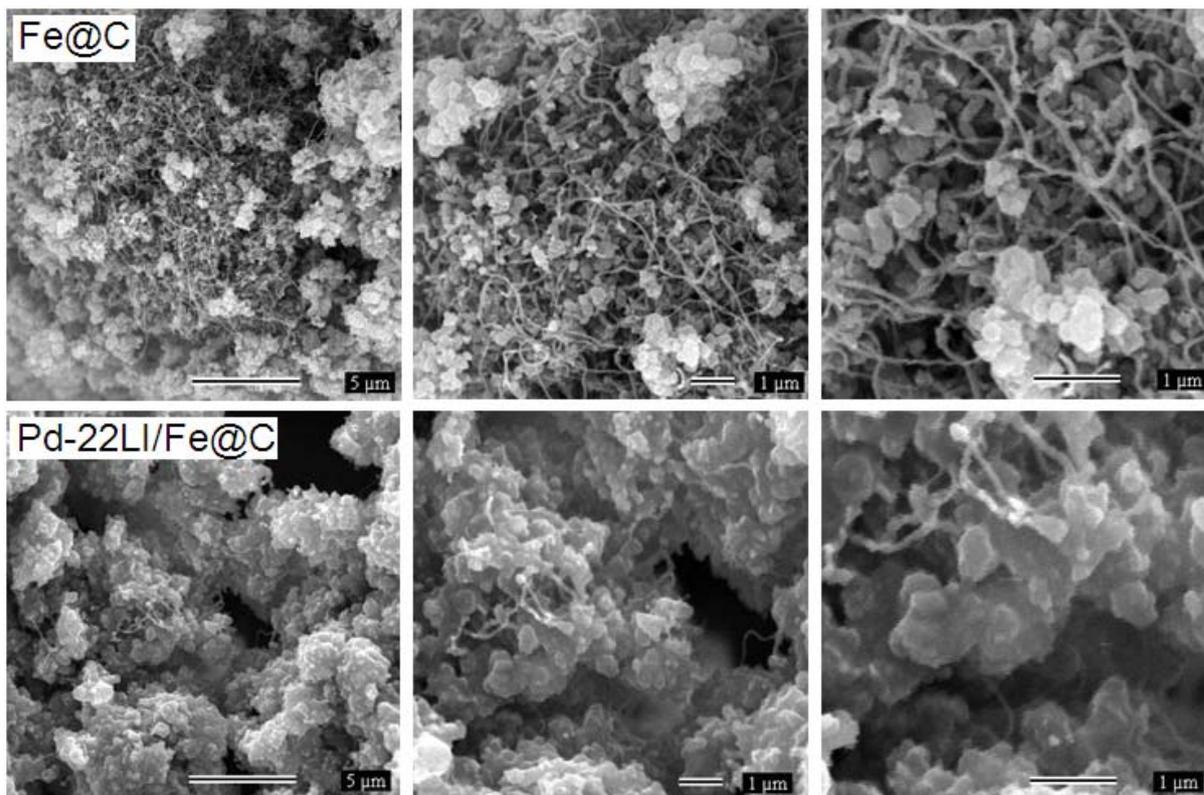


Figura 5.11. Imagens MEV para as amostras de Fe@C e Pd-22LI/Fe@C (5% Pd).

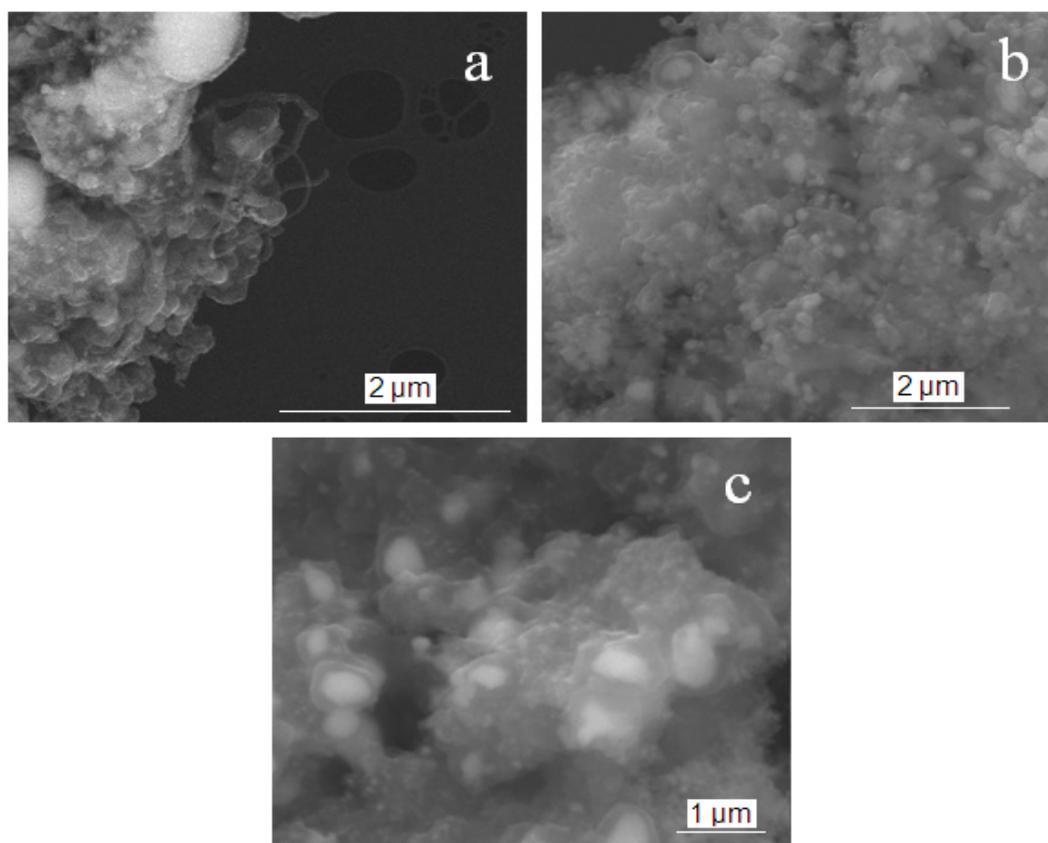


Figura 5.12. Imagens MEV para a) Pd/Fe@C, b) Pd-1LI/Fe@C e c) Pd-22LI/Fe@C (5% Pd).

Na **Figura 5.12**, são mostradas imagens MEV para as amostras contendo diferentes quantidades de líquido iônico Pd/Fe@C, 5Pd-1LI/Fe@C e 5Pd-22LI/Fe@C.

É possível observar a espessa camada de LI recobrindo as partículas metálicas formando grandes aglomerados para 5Pd-22LI/Fe@C quando comparado com Pd/Fe@C (**Fig. 5.12**). O fato de a camada de LI estar densa sobre a superfície pode levar a uma maior dificuldade de acesso do substrato ao catalisador de Pd, diminuindo assim a atividade do catalisador. Por outro lado, o fato do LI ter bastante afinidade com substratos polares, pode resultar em uma catálise seletiva. A utilização do LI como co-solvente neste caso pode ser bastante interessante.

5.2.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho

Observa-se na **Figura 5.13**, no espectro de absorção na região do infravermelho para o LI puro e para as amostras Pd-1LI/Fe@C e Pd-22LI/Fe@C (5% Pd), bandas características do líquido iônico nos materiais preparados.

A absorção na região entre 3400-3600 cm^{-1} pode ser atribuída aos grupos hidroxila ou à água adsorvida. As bandas entre 2880-3160 cm^{-1} , regiões circuladas no espectro, correspondem aos picos característicos do anel imidazólico, como $\gamma(\text{C-H})$ aromático. Nesta região também se encontram as bandas correspondentes aos estiramentos C-H, dos grupos CH_2 e CH_3 da cadeia lateral do cátion imidazólico, em 2936 e 2863 cm^{-1} , respectivamente. Foram observados também os estiramentos do anel imidazólico, C=C em 1465 cm^{-1} (baixa intensidade), estiramentos C=C e C=N entre 1400-1650 cm^{-1} , deformações C-H e N-H entre 1300-1400 cm^{-1} , estiramentos C-C e C-N entre 800-1200 cm^{-1} . Estes picos aparecem nitidamente para o LI, sendo menos intensos para os catalisadores, principalmente para o catalisador 5Pd-1LI/Fe@C.^{1,2}

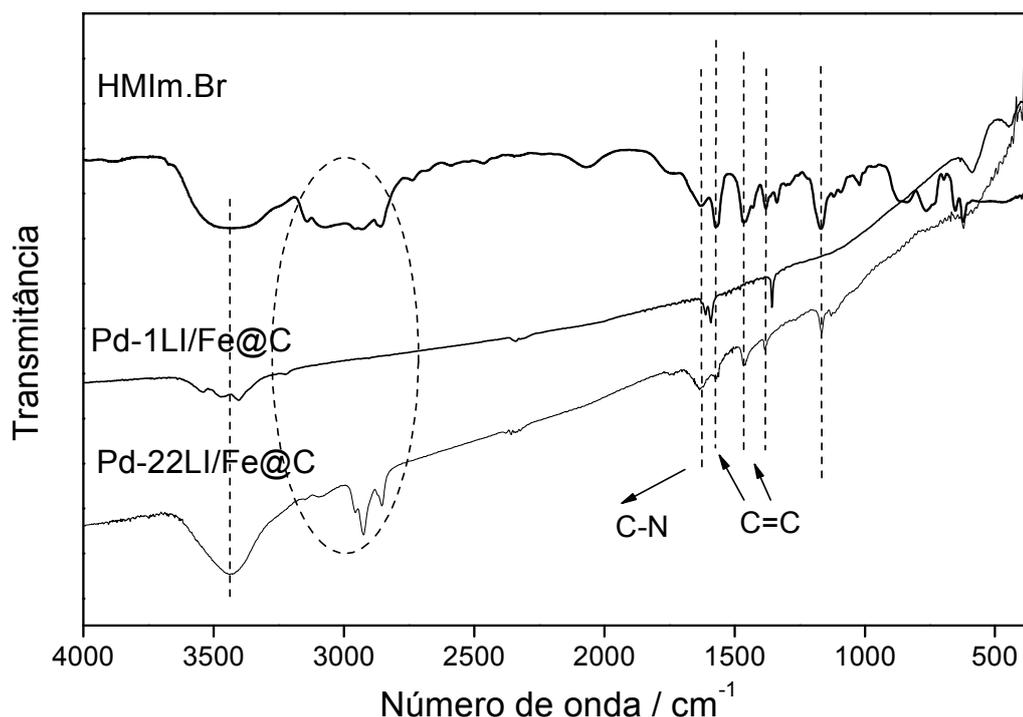


Figura 5.13. Espectros de absorção na região do infravermelho para o LI puro e para as amostras Pd-1LI/Fe@C e Pd-22LI/Fe@C.

5.2.5. Medidas de adsorção/dessorção de N₂

Foram realizadas medidas de adsorção e dessorção de N₂ (área superficial – método BET) e os valores encontrados foram próximos de zero m² g⁻¹ para a amostra 5Pd-22LI/Fe@C, enquanto que o valor obtido para o material de partida, Fe@C, foi de 34 m² g⁻¹. Esta redução no valor da área pode ser atribuída ao recobrimento dos poros das partículas magnéticas pelo líquido iônico, levando à formação de aglomerados maiores.

Com os resultados de caracterização pode-se propor que o material 5Pd-22LI/Fe@C e em menor proporção o 5Pd-1LI/Fe@C, podem ser descritos como pequenos aglomerados magnéticos, com paládio disperso no líquido iônico, como ilustrado na **Figura 5.14**.

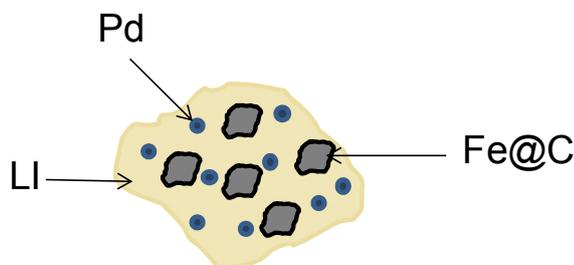


Figura 5.14. Representação ilustrativa de aglomerados de Fe@C contendo partículas de paládio dispersas no líquido iônico.

5.3. Testes Catalíticos

Os materiais preparados foram utilizados como precursores catalíticos para as reações de hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno e do *trans*-cinamaldeído.

5.3.1. Reações de Hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno

As Figuras 5.15 e 5.16 mostram os gráficos de distribuição dos produtos para a hidrogenação do 1,5-COD com os catalisadores 5Pd/Fe@C, 5Pd-1LI/Fe@C e 5Pd-22LI/Fe@C.

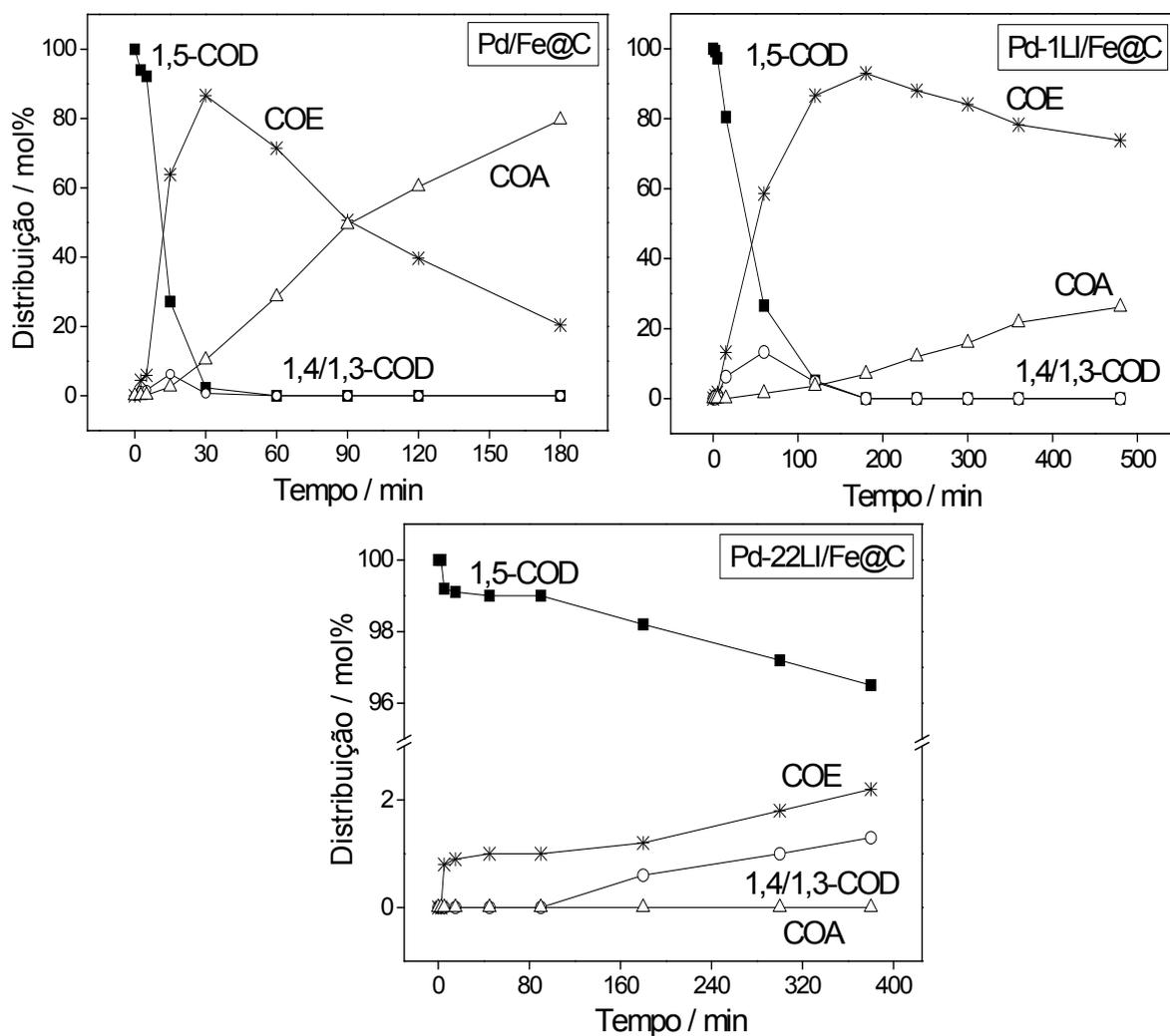


Figura 5.15. Hidrogenação do 1,5-COD utilizando-se os catalisadores 5Pd/Fe@C, 5Pd-1LI/Fe@C e 5Pd-22LI/Fe@C, a 80°C em tolueno.

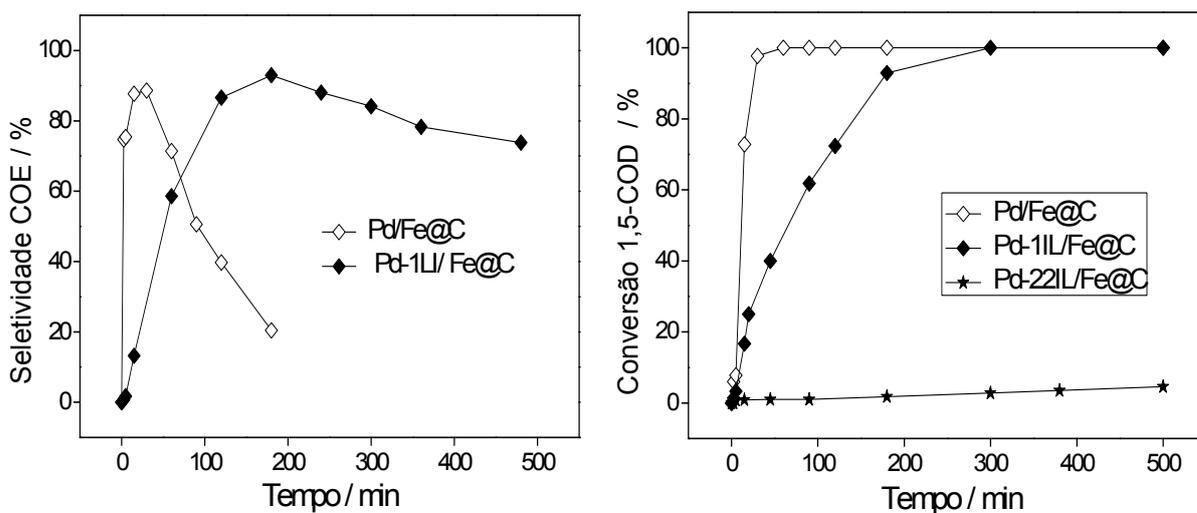


Figura 5.16. Gráficos de conversão e seletividade/rendimento em função do tempo para os diferentes catalisadores na reação de hidrogenação do 1,5-COD, a 80°C em tolueno.

Comparando-se os catalisadores 5Pd/C e 5Pd/Fe@C na hidrogenação do 1,5-COD a 80°C, em tolueno, observa-se uma diminuição da atividade para o catalisador 5Pd/Fe@C (Tabela 5.2).. Enquanto 5Pd/C converte 100% em 15 min de reação, 5Pd/Fe@C converte 100% do 1,5-COD em aproximadamente 30 min. Observa-se para os dois catalisadores seletividades similares, no entanto, uma menor conversão de COE para COA para 5Pd-1LI/Fe@C.

Para o catalisador 5Pd-22LI/Fe@C nota-se a influência da espessa camada de LI na limitação difusional dos substratos ao catalisador. Observa-se um grande diminuição da atividade do catalisador comparando-se com 5Pd/Fe@C.

Para o catalisador 5Pd-1LI/Fe@C um resultado interessante pode ser observado. A seletividade se mostrou similar ao Pd/Fe@C, no entanto, há uma maior dificuldade de hidrogenação completa. Isto pode ser atribuído ao efeito membrana que o líquido iônico apresenta na superfície do catalisador. De acordo com os coeficientes de partição octano/água (K_{ow}) do 1,5-COD e COE (ver capítulo 4), pode-se inferir que ambos possuem baixa solubilidade em meios polares como o LI utilizado, principalmente o COE. Dessa maneira, o 1,5-COD tem dificuldades de atingir os sítios catalíticos, como pode-se observar pela diminuição da atividade. Por outro lado, uma vez na superfície do catalisador o 1,5-COD é hidrogenado a COE. Como os dienos se ligam mais fortemente aos metais que os monoenos, existe assim uma competição pelos sítios catalíticos, que ficam ocupados pelos dienos enquanto sua concentração é significativa. Uma vez formado o monoeno (COE), esse desorve da superfície do catalisador e devido à baixa afinidade pelo líquido iônico, difunde-se para a fase de tolueno. Assim, a concentração de COE próximo à superfície

metálica é diminuída, o que desfavorece sua hidrogenação mesmo em concentrações mais baixas de dienos.

Quanto aos baixos valores de conversão nas reações utilizando-se os catalisadores com LI acredita-se que a espessa camada de LI esteja influenciando na velocidade da reação, ou seja, o LI pode estar agindo como uma barreira para a passagem de substratos (principalmente apolares), levando-se em consideração que este LI tem grande afinidade com substratos polares, diminuindo desta forma a velocidade da reação.

O catalisador contendo 10% de Pd, 10Pd-22LI/Fe@C, foi preparado e utilizado, nas mesmas condições que 5Pd-22LI/Fe@C. Foram observadas para este catalisador atividade e seletividade similares ao 5Pd-22LI/Fe@C, indicando que a diminuição da velocidade do catalisador encontra-se realmente na espessa camada de LI.

Como observado no capítulo 4, o teste de lixiviação mostrou que parte do LI pode ser lavado da superfície nas condições de reação (100°C em tolueno) para o catalisador contendo 10% de LI. Isto pode ter ocorrido devido à solubilidade parcial do LI em tolueno.

Para observar o comportamento do catalisador 5Pd-1LI/Fe@C em solventes mais apolares, um teste foi realizado utilizando-se o solvente *n*-hexano, e observou-se comportamento semelhante (**Figura 5.17**).

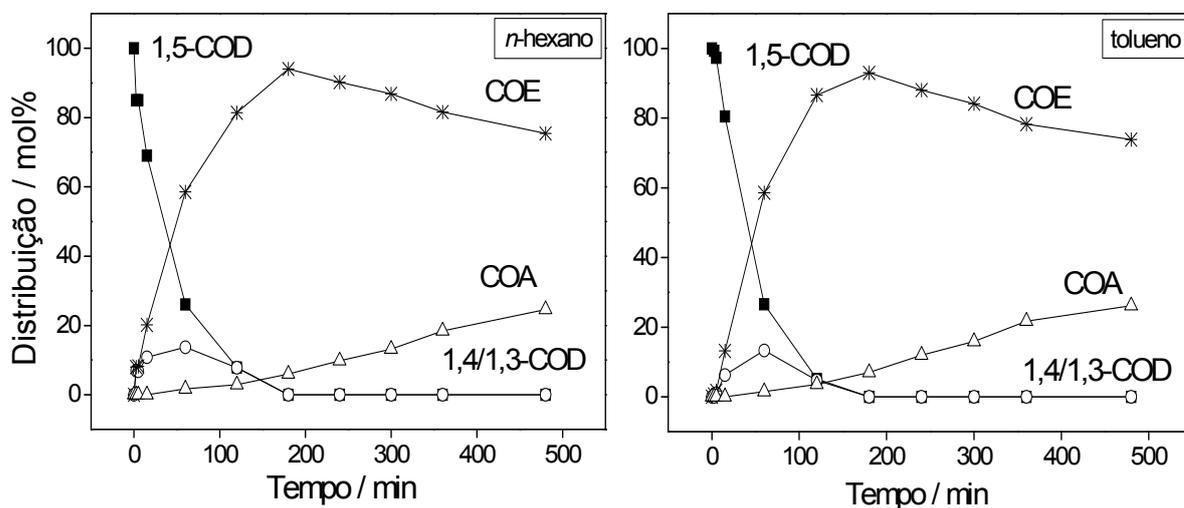


Figura 5.17. Hidrogenação do 1,5-COD utilizando-se o catalisador 5Pd-1LI/Fe@C, a 80°C em *n*-hexano e tolueno.

Tabela 5.2. Resumo das reações de hidrogenação realizadas e os resultados obtidos.^a

Catalisador	Pd (%)	LI (%)	Conv. (%)	Tempo (min)	COE ^b (%)	FR ^c (h ⁻¹)
5Pd-22LI/Fe@C	5	22	4	300	—	4
10Pd-22LI/Fe@C	10	22	6,5	300	—	6,5
5Pd-1LI/Fe@C	5	1	80	77	83	311,7
5Pd/Fe@C	5	—	80	19	87	1263
5Pd/C-35LI	5	35	11,2	120	—	28
5Pd/C	5	—	80	4	90	6000

^a condições: 1,5-COD 0,433 g, 1,5-COD/Pd: 500 (mol); tolueno 60 mL; 20 bar H₂, agitação 300 rpm; temperatura de 80°C.

^b distribuição de produtos a 80% de conversão (exceto para baixas conversões)

^c frequência de rotações

5.3.2. Reações de Hidrogenação do *trans*-cinamaldeído

As reações de hidrogenação do *trans*-cinamaldeído (CALD) com os catalisadores preparados resultaram na formação de apenas dois produtos: hidrocinaldeído (HALD) com a redução da ligação C=C e álcool hidrocínamico (HALC) devido à hidrogenação completa. Este resultado está de acordo com o comportamento do Pd como catalisador, que favorece a hidrogenação da ligação C=C (**Esquema 4.1**).

Estudos relacionados com a adsorção das moléculas de aldeídos α,β -insaturados na superfície do Pd mostraram uma preferência pelo modo de adsorção η^4 (Figura 4.13), onde as ligações duplas C=C e C=O estão interagindo simultaneamente com os hidretos na superfície do Pd.³

Embora haja a adsorção da dupla C=O, não foi observada a hidrogenação do CALD para CALC (álcool cinámico) com os catalisadores Pd-LI/Fe@C, já que a adsorção da ligação dupla C=C em Pd é mais favorável no modo η^4 .

Os catalisadores investigados nas reações de hidrogenação do *trans*-cinamaldeído foram 5Pd-22LI/Fe@C, 5Pd-1LI/Fe@C e 5Pd/Fe@C (**Figuras 5.18 e 5.19**).

Para o catalisador de 5Pd/Fe@C 100% de conversão em 120 min de reação com 80% de seletividade para HALD (**Tabela 5.3**). Para os materiais preparados com o suporte Fe@C e recobertos com o LI, 5Pd-22LI/Fe@C e 5Pd-1LI/Fe@C observou-se uma lenta

conversão do CALD. Em 300 min de reação tem-se apenas 10% de conversão com o catalisador 5Pd-22LI/Fe@C e 30% com o catalisador 5Pd-1LI/Fe@C. Isto pode ser atribuído ao recobrimento com LI. A camada de LI neste caso está dificultando o acesso do substrato ao catalisador de Pd, mesmo em quantidade relativamente pequenas.

Comparando-se os catalisadores 5Pd/C e 5Pd/Fe@C (**Figura 5.20**), observa-se para 5Pd/C uma melhor atividade, com conversão completa do CALD em 45 min de reação. No entanto, neste ponto a seletividade para HALD é de 75%.

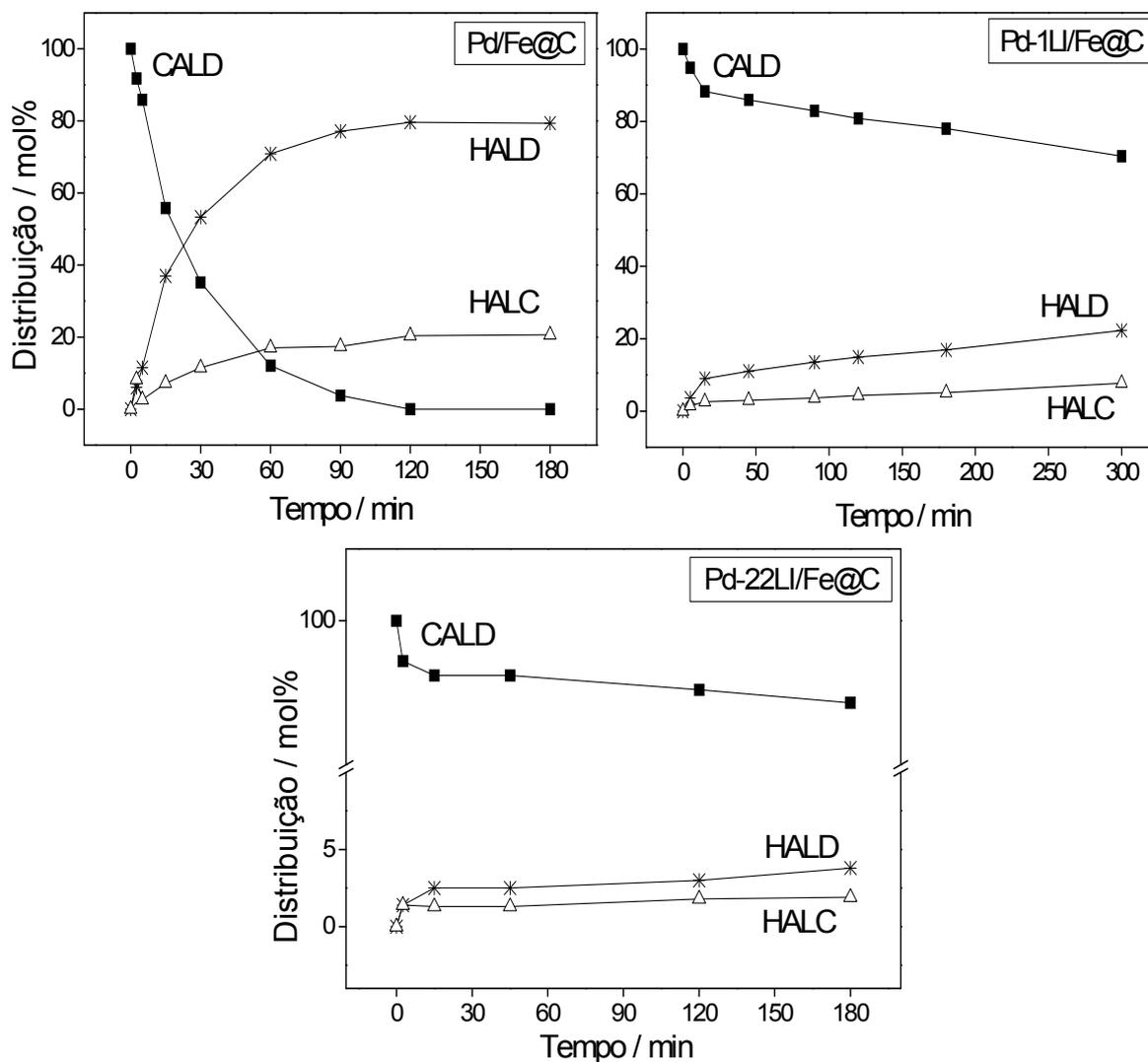


Figura 5.18. Hidrogenação do CALD utilizando-se os catalisadores 5Pd/Fe@C, 5Pd-1LI/Fe@C e 5Pd-22LI/Fe@C, a 80°C em tolueno.

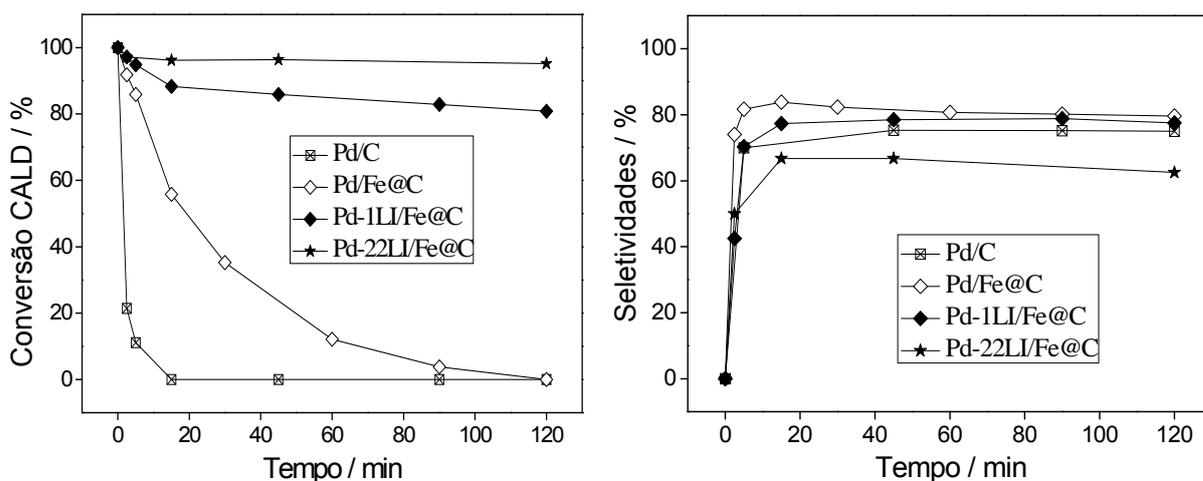


Figura 5.19. Conversão do CALD e distribuição para HALD utilizando-se os catalisadores 5Pd/C, 5Pd/Fe@C, 5Pd-1LI/Fe@C e 5Pd-22LI/Fe@C, a 80°C em tolueno.

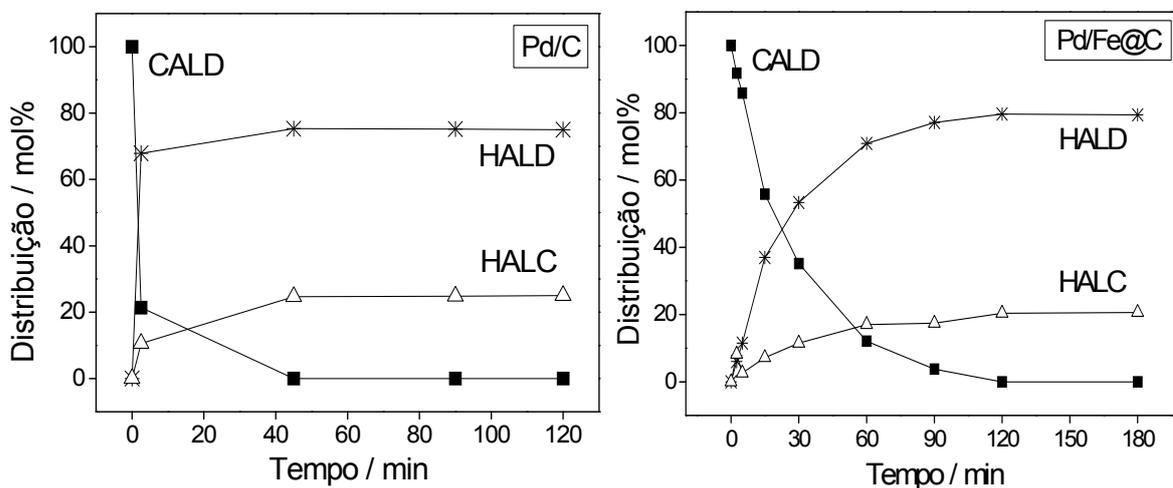


Figura 5.20. Hidrogenação do CALD utilizando-se os catalisadores 5Pd/C e 5Pd/Fe@C, a 80°C em tolueno.

Tabela 5.3. Resumo das reações de hidrogenação realizadas e os resultados obtidos.^a

Catalisador	Pd (%)	LI (%)	Conv. (%)	Tempo (min)	COE ^b (%)	FR (h ⁻¹)
5Pd-22LI/Fe@C	5	22	11	300	—	11
5Pd-1LI/Fe@C	5	1	30	300	—	30
5Pd/Fe@C	5	—	100	120	80	250

^a condições: CALD 0,530 g, CALD/Pd: 500 (mol); tolueno 60 mL; 20 bar H₂, agitação 300 rpm; temperatura de 80°C.

^b distribuição de produtos

^c frequência de rotações

5.4 Reutilização do catalisador

Foi investigada a reutilização do catalisador Pd-1LI/Fe@C (1% HMI_m.Br) a 80°C em tolueno, e observou-se a modificação dos resultados catalíticos utilizando-se o catalisador recuperado. Observou-se uma melhor atividade e pior seletividade, com tendência à hidrogenação completa, logo no início da reação. Este resultado pode ser atribuído à possível lixiviação do LI (e Pd) da superfície do catalisador nas condições de reação, fazendo com que o catalisador se assemelhe ao Pd/Fe@C (ou até mesmo Pd/C), o qual mostra uma melhor atividade. Provavelmente o solvente escolhido para realização das reações não foi o mais adequado, pois há uma solubilidade parcial do LI em tolueno nestas condições.

5.5 Conclusões

Foi possível suportar o LI na superfície das partículas magnéticas através do método de impregnação. A imobilização de LI é de particular interesse em catálise e suportes magnéticos possuem a grande vantagem de facilitar a recuperação e reutilização do catalisador.

A hidrogenação do *trans*-cinamaldeído (CALD) e 1,5-ciclooctadieno (1,5-COD) com o catalisador de Pd disperso em LI suportado em partículas de Fe@C foi usada como um sistema modelo para testar o conceito de catalisadores suportados em fases de líquido iônico (SILP).

Para a hidrogenação do 1,5-COD, o LI (contendo o Pd) imobilizado na superfície do suporte magnético pareceu também mostrar um efeito de membrana durante as reações, o que pode ter favorecido hidrogenação seletiva para o produto intermediário. Neste caso, o efeito membrana também é usado para discutir o resultado, onde a camada de LI tem o efeito de expelir o intermediário evitando sua re-adsorção na superfície do Pd. Em concentrações mais elevadas (22% LI) observa-se a diminuição na taxa de conversão.

Para a hidrogenação do CALD observou-se também uma drástica diminuição da atividade do catalisador, devido à espessa camada de LI. É interessante observar que, mesmo para o catalisador contendo apenas 1% de LI, a atividade também foi baixa.

5.6 Referências

- [1] Moura, F. C. C.; Lago, R. M.; dos Santos, E. N.; Araujo, M. H.; **Unique Catalytic behavior of Ir₄ clusters for the selective hydrogenation of 1,5-cyclooctadiene.** *Catal. Commun.* 3 (2002) 541.
- [2] Morrissey, S.; Beadham, I.; Gathergood, N.; **Selective hydrogenation of *trans*-cinnamaldehyde and hydrogenolysis-free hydrogenation of benzyl cinnamate in imidazolium ILs.** *Green Chem.* 11 (2009) 466.
- [3] Delbecq, F.; Sautet, P.; **Competitive C=C and C=O adsorption of α,β -unsaturated aldehydes on Pt and Pd surfaces in relation with the selectivity of hydrogenation reactions: a theoretical approach.** *J. Catal.* 152 (1995) 217.

6. Catalisadores de Pd-LI suportados em partículas magnéticas à base de Ni-Mo recoberto com carbono (Pd-LI/NiMo@C)

Resumo

Neste capítulo serão apresentadas a preparação e a caracterização de catalisadores do tipo SILP (*Supported Ionic Liquid Phases*) baseados em Pd disperso em fases de líquido iônico suportados em partículas magnéticas de níquel/molibdênio recobertas com carbono, NiMo@C.

O suporte magnético foi preparado pelo método CVD à 800°C. Os catalisadores de Pd (5%) foram dispersos em 1 e 2,5% em massa do LI tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIm.BF₄) e imobilizados na superfície do suporte magnético pelo método de impregnação. Análises de Difração de Raios-X mostraram a presença de fases de Ni metálico, carbeto de molibdênio e carbono grafítico. A presença de carbono no material também foi confirmada por análise térmica.

Análises térmicas e espectroscopia na região do infravermelho confirmaram a presença do LI na superfície do suporte.

Os materiais preparados foram investigados em reações de hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno e nitrobenzeno, e foi possível observar a influência do LI na atividade e seletividade destes catalisadores. Para a hidrogenação do 1,5-COD observou-se melhoria na seletividade para COE. Para a hidrogenação do nitrobenzeno observou-se elevada seletividade para anilina para todos os catalisadores, contendo ou não LI, no entanto, observou-se melhoria na atividade do catalisador com o aumento da quantidade de LI. Este comportamento foi atribuído à possível interação entre substrato e LI, que favoreceu o acesso do substrato ao catalisador e conseqüentemente melhorou a atividade.

Estes materiais mostram grande potencial para aplicação em catálise, pois reúnem as possíveis vantagens do LI na superfície do catalisador com a facilidade de separação dos materiais magnéticos.

6.1. Preparação e caracterização do suporte magnético NiMo@C

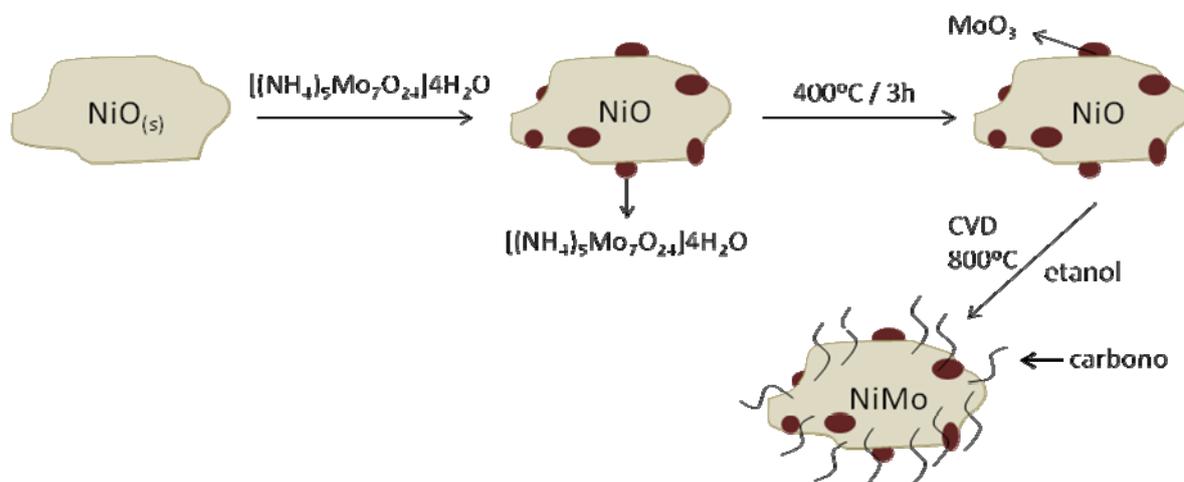
Neste trabalho, partículas magnéticas à base de níquel/molibdênio recobertas por carbono foram utilizadas como suporte magnético para os catalisadores de Pd disperso em LI.

Inicialmente o óxido de níquel (II) foi sintetizado a partir da calcinação do cloreto de níquel hexaidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(s)}$) a 400°C por 3 horas em um forno tubular com rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Em seguida o $\text{NiO}_{(s)}$ foi adicionado a uma solução de heptamolibdato de amônio tetrahidratado $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em 50 mL de água e a suspensão foi aquecida, sob agitação constante, à aproximadamente 60°C até completa evaporação da água. Finalmente o NiO impregnado com Mo foi calcinado a 400°C por 3h.

Com o produto formado, partiu-se para a deposição de carbono sobre a superfície utilizando-se etanol como fonte de carbono, pelo método CVD até a temperatura de 800°C .

O molibdênio é bem conhecido na literatura por aumentar o rendimento e a grafitização de materiais carbonáceos, especialmente quando utilizado na síntese de nanotubos de carbono.¹⁻⁴

O **Esquema 6.1** ilustra a preparação do compósito de NiMo@C.



Esquema 6.1 Representação ilustrativa da impregnação do NiO com molibdênio e deposição de carbono pelo método CVD, resultando no compósito NiMo@C.

Normalmente, entre as temperaturas de 500 e 600°C o etanol reduz o óxido de níquel a níquel metálico e entre as temperaturas de 700 e 800°C ocorre a deposição de carbono sobre as partículas de níquel metálico.

As partículas de NiMo@C preparadas por este processo foram caracterizadas por difração de raios-X, espectroscopia Mössbauer, análise térmica, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman.

6.1.1. Difração de Raios-X

O suporte magnético NiMo@C foi preparado a partir do NiO impregnado pelo método CVD com etanol à temperatura de 800°C. A **Figura 6.1** mostra o difratograma obtido para o suporte.

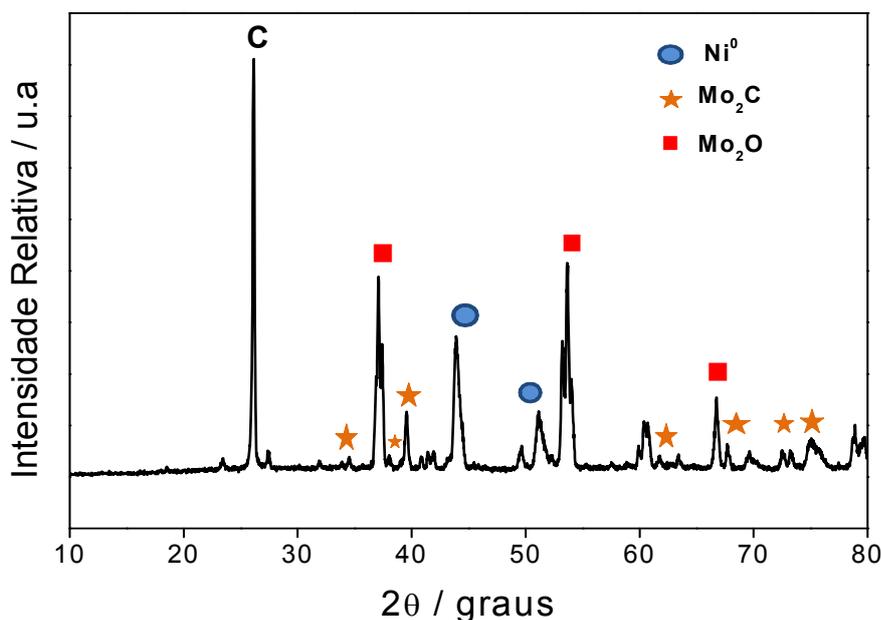
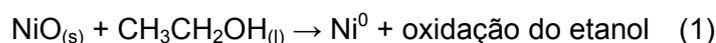


Figura 6.1. Difratograma de raios-X de pó para o suporte NiMo@C.

Pode-se observar que após reação com etanol a 800°C ocorre a redução do óxido de níquel para a fase níquel metálico (Ni⁰, PDF 1-1258). A presença da fase carbeto de molibdênio (Mo₂C, PDF 1-1188) e óxido de molibdênio (Mo₂O, PDF 2-422), que provavelmente formou-se após a reação ocorrida por oxidação de parte do material em óxido de molibdênio e depósitos de carbono grafíticos (C, PDF 26-1077) produzidos no processo também são confirmados pelo difratograma de raios X. A formação das fases Ni⁰ e Mo₂C a partir da reação do NiO/MoO₃ com etanol a 800°C são apresentadas a seguir.



6.1.2. Análises Termogravimétricas

Através da análise térmica do NiMo@C (**Figura 6.2**), observa-se um ganho de massa contínuo, que chega a aproximadamente 22% a 538°C, que pode estar relacionado com a oxidação da fase de níquel, Ni⁰. Após o ganho de massa observa-se uma perda de massa considerável, de aproximadamente 27%, em temperaturas próximas a 760°C, relacionada com a oxidação de carbono que foi depositado no material. A perda de massa considerável do material em temperaturas acima de 600°C pode significar a presença de carbonos mais bem estruturados (organizado).

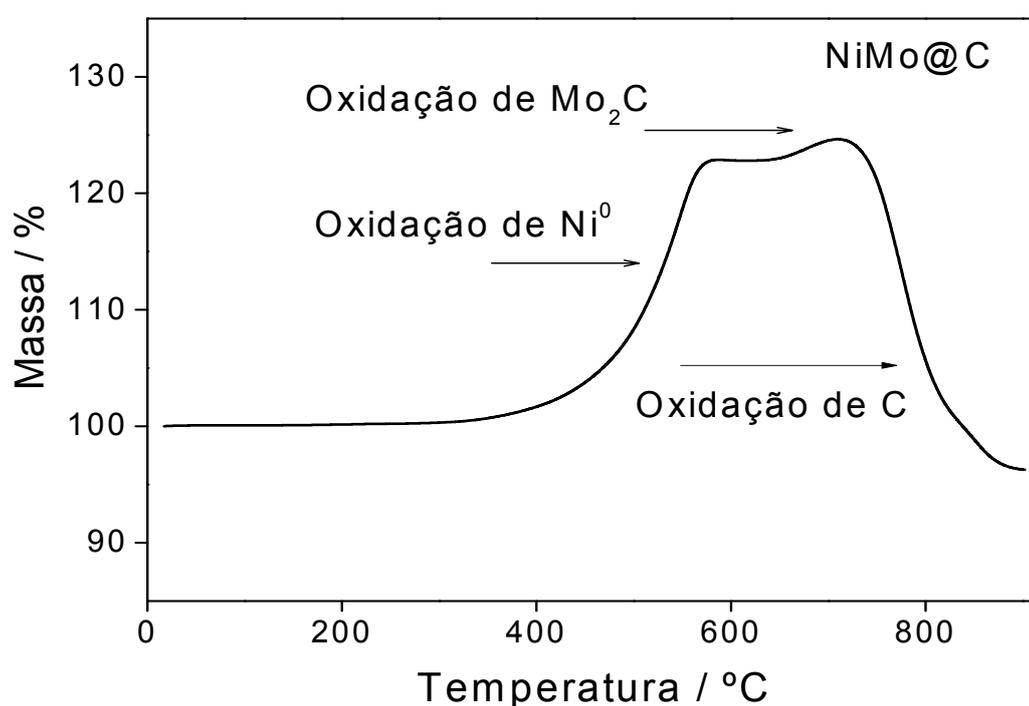


Figura 6.2 Curva TG para o suporte NiMo@C.

6.1.3. Espectroscopia Raman

Para obter melhores informações sobre o tipo de carbono produzido na reação com etanol, foram obtidos espectros Raman das amostras, utilizando-se o laser de 514,5 nm (**Figura 6.3**). Foi possível observar sinais na região entre 750-1000 cm⁻¹ referentes ao carbeto de molibdênio. Para as partículas de Fe@C foram observados sinais referentes a dois tipos de estrutura carbonácea, uma grafítizada e outra desordenada. O carbono depositado de forma desordenada foi identificado pela banda característica em 1353 cm⁻¹ (banda D). A estrutura grafítica foi identificada pela banda em 1583 cm⁻¹, sendo esta última (banda G) atribuída à vibração do estiramento C-C no material grafítizado.

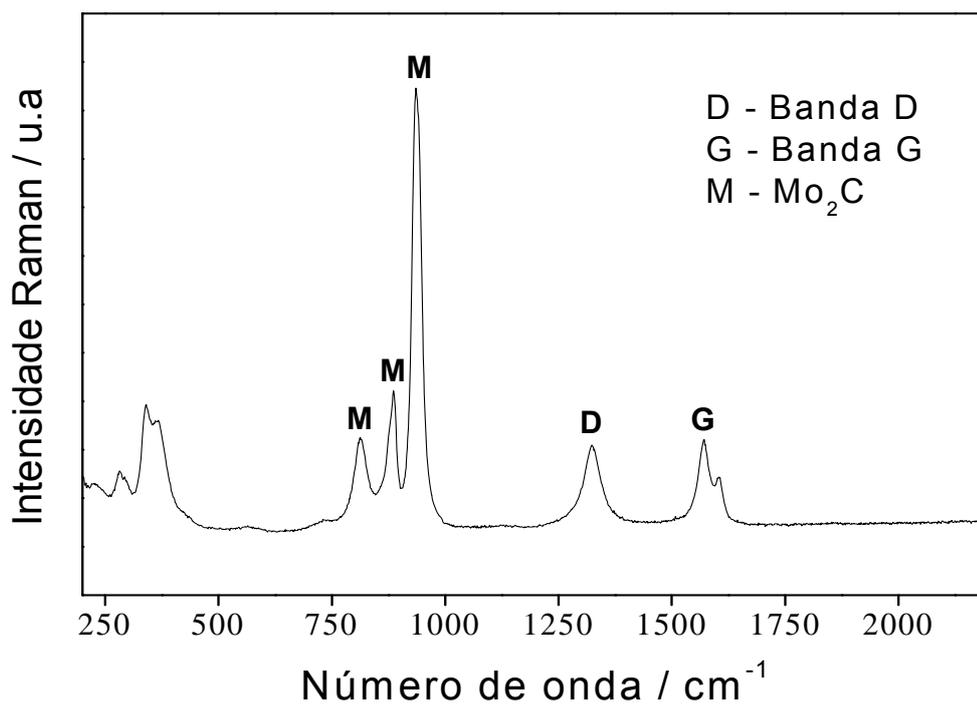


Figura 6.3 Espectro Raman para o suporte magnético NiMo@C.

6.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 6.4 mostra imagens obtidas para o suporte magnético NiMo@C. Pode ser observado que o material obtido após a reação como etanol passa a apresentar uma camada de carbono recobrindo a parte metálica.

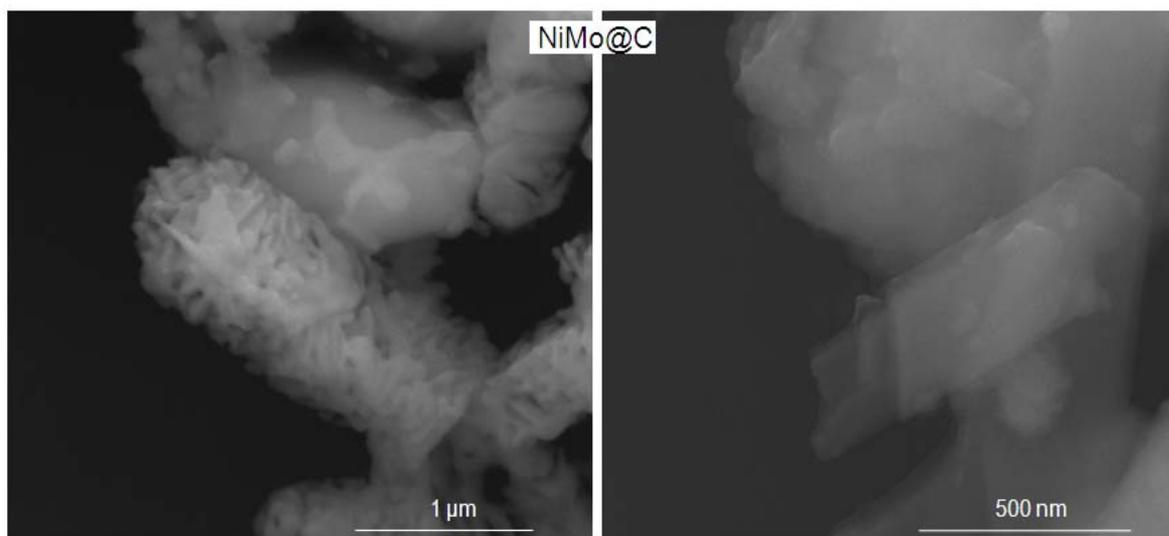
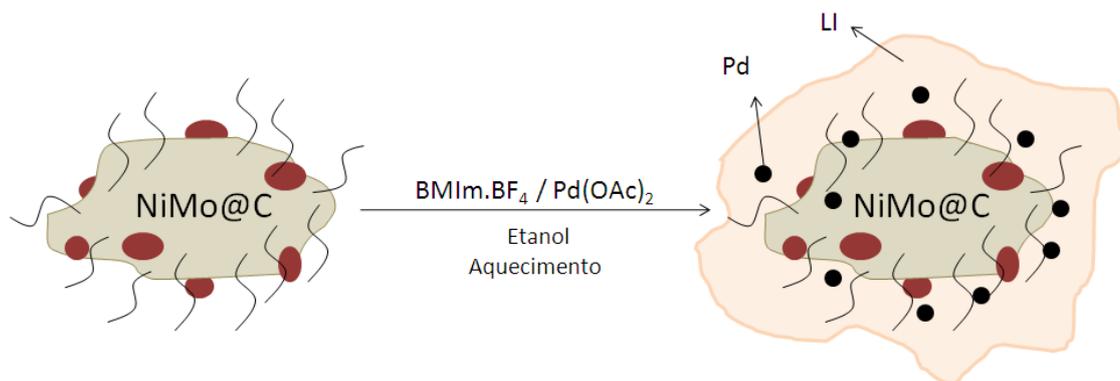


Figura 6.4 Imagens MEV para o suporte magnético NiMo@C

6.2. Preparação e caracterização dos Catalisadores de Pd Disperso no LI Suportado em NiMo@C

Foram preparados catalisadores de Pd disperso em LI suportados em NiMo@C, contendo 1 e 2,5% de BMIm.BF₄, e 5% de Pd, denominados Pd-1LI/NiMo@C e Pd-2,5LI/NiMo@C, os quais foram caracterizados por análise térmica TG/DTA, MEV e DRX.



Esquema 6.2 Representação ilustrativa da preparação do catalisador Pd-LI/NiMo@C.

6.2.1. Análises Termogravimétricas

As **Figuras 6.5** e **6.6** apresentam as curvas TG para o BMIm.BF₄ e para os catalisadores contendo 1 e 2,5% em massa desse LI. Observou-se para o BMIm.BF₄ puro (**Fig 6.5**) a decomposição completa-se em aproximadamente 410°C. Para os catalisadores Pd-1LI/NiMo@C e Pd-2,5LI/NiMo@C (**Fig 6.6**) foi possível observar uma pequena perda de massa entre as temperaturas de 300 e 420°C, que foi atribuída à decomposição do LI. Pode-se observar que a decomposição do LI presente na superfície dos catalisadores ocorreu numa faixa de temperatura mais baixa indicando a diminuição de sua estabilidade térmica após a impregnação no suporte.

6.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia dos materiais foi estudada por MEV. A **Figura 6.7** apresenta as imagens de MEV para os catalisadores Pd/NiMo@C, Pd-1LI/NiMo@C e Pd-2,5LI/NiMo@C, respectivamente. Como se pode observar os materiais apresentam morfologia semelhante ao suporte NiMo@C.

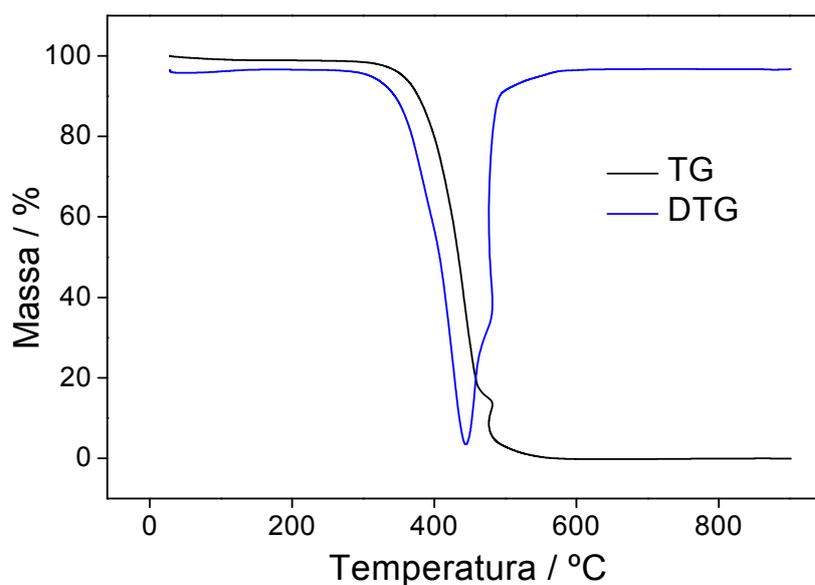


Figura 6.5. Curvas TG/DTG para o líquido iônico BMIm.BF₄

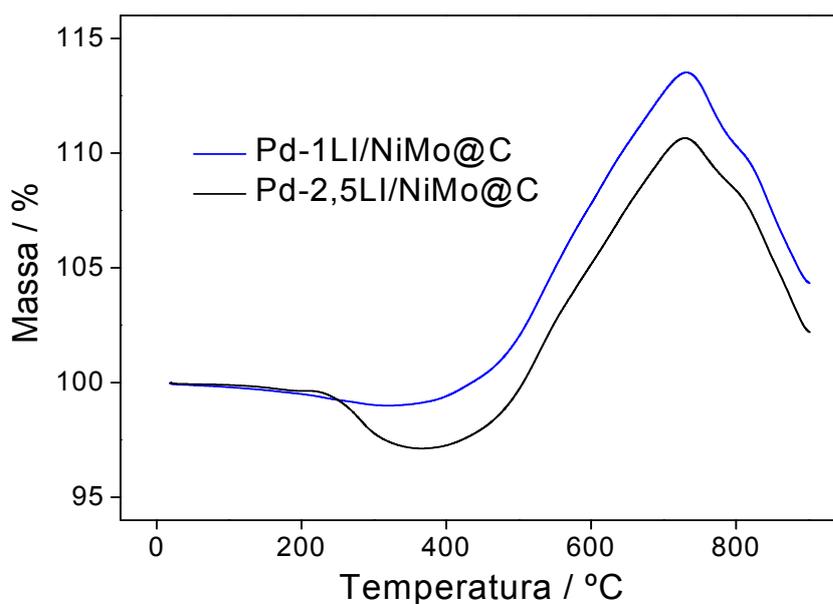


Figura 6.6. Curvas TG para os catalisadores Pd-1LI/NiMo@C e Pd-2,5LI/NiMo@C.

6.2.3. Difração de Raios-X

As **Figuras 6.8 e 6.9** mostram os difratogramas de raios X para os catalisadores Pd-1LI/NiMo@C e Pd-2,5LI/NiMo@C, ambos contendo 5% em massa de Pd. Observaram-se fases de níquel metálico (Ni⁰, PDF 1-1258), carbeto de molibdênio (Mo₂C, PDF 1-1188) e óxido de molibdênio (Mo₂O, PDF 2-422) e depósitos de carbono grafiticos (C, PDF 26-1077), característicos do suporte NiMo@C, como discutido anteriormente. Foi observada também a presença da fase Pd⁰ (PDF 1-1310).

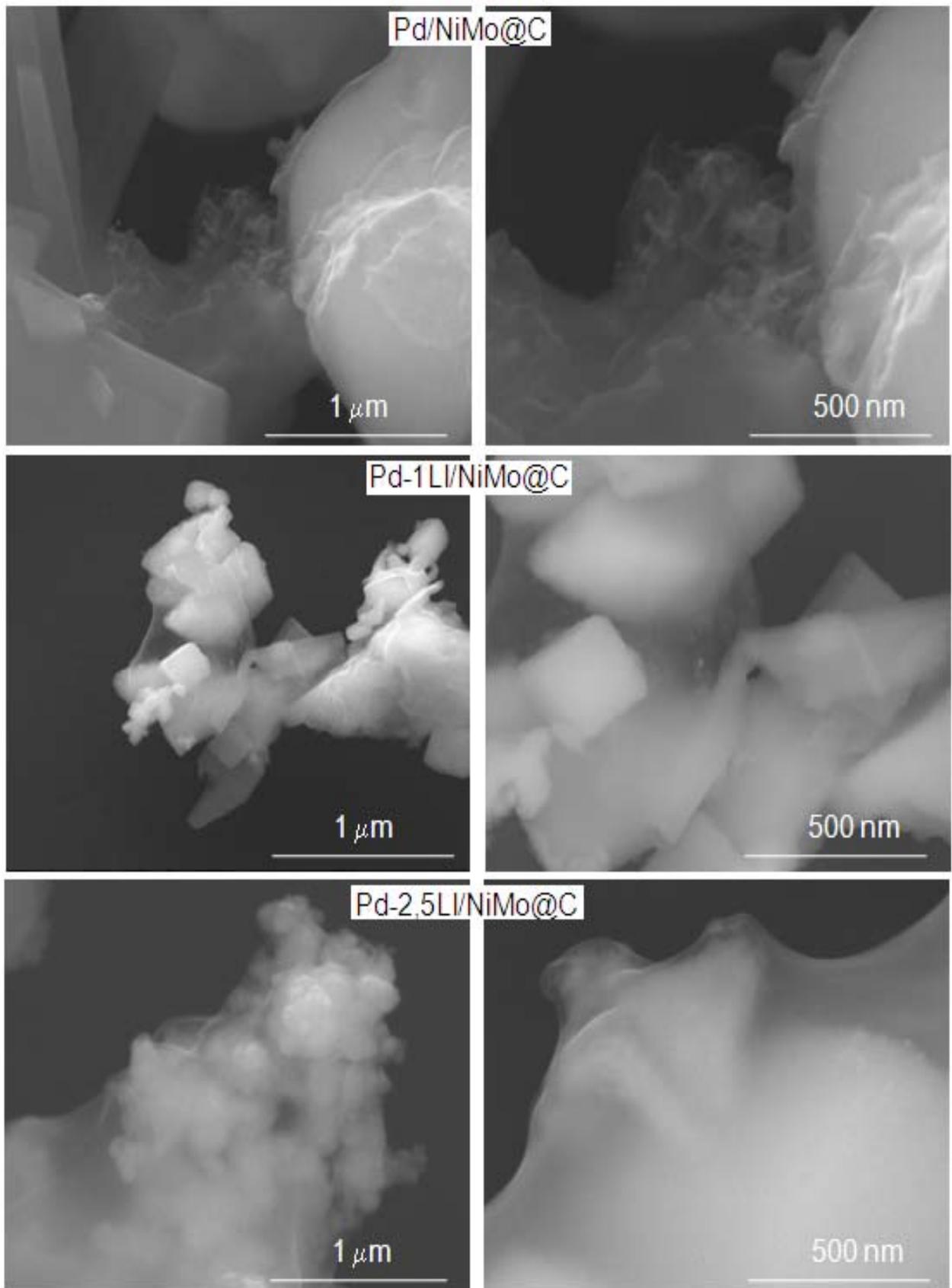


Figura 6.7 Imagens de MEV para os catalisadores, Pd-1LI/NiMo@C e Pd-2,5LI/NiMo@C.

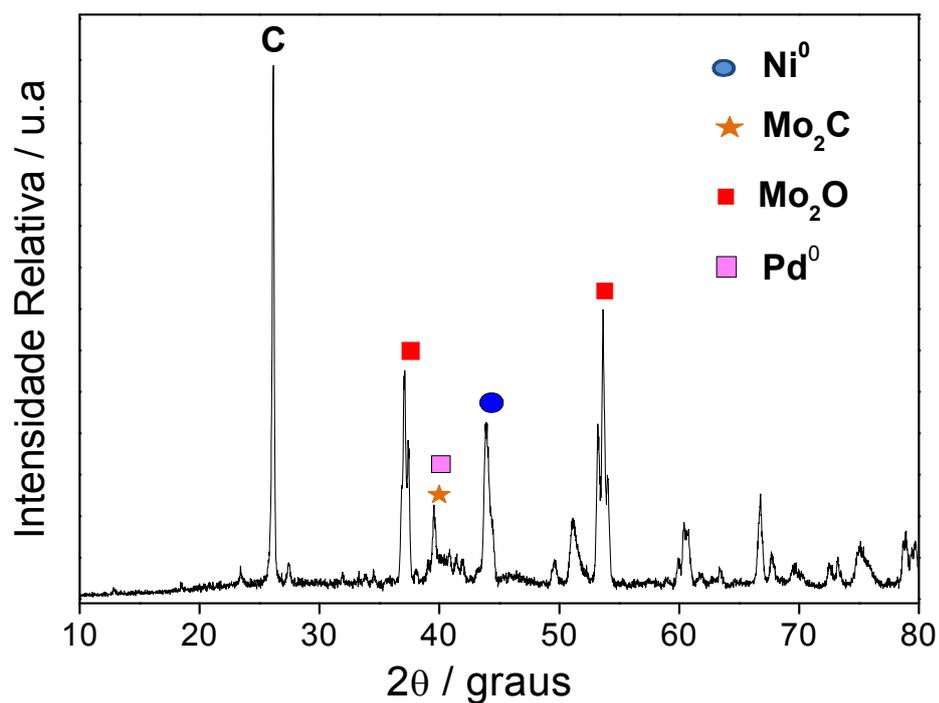


Figura 6.8. Difratogramas de raios-X de pó para o catalisador Pd-1LI/NiMo@C.

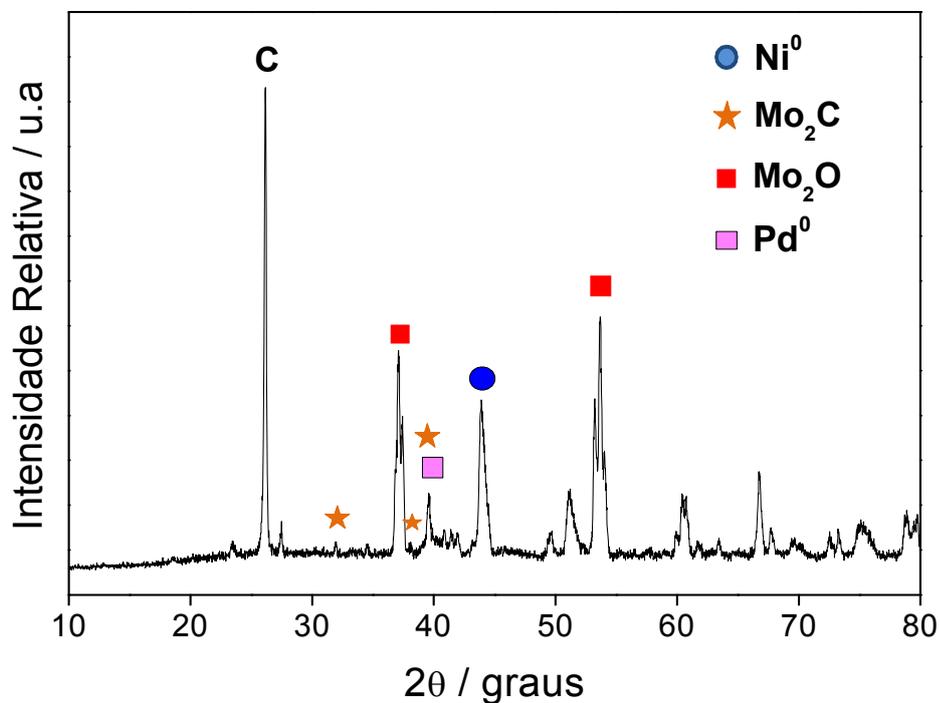


Figura 6.9. Difratogramas de raios-X de pó para o catalisador Pd-2,5LI/NiMo@C.

6.2.4. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

A figura 6.10 mostra o espectro de absorção no IV para NiMo@C, Pd-1LI/NiMo@C e Pd-2,5LI/NiMo@C. A absorção na região entre 3400-3600 cm^{-1} nos espectros de absorção no IV pode ser atribuída aos grupos hidroxila ou à água adsorvida. As bandas entre 2880-3160 cm^{-1} , regiões circuladas no espectro, correspondem aos picos característicos do anel imidazólico, como $\gamma(\text{C-H})$ aromático. Nesta região também se encontram as bandas correspondentes aos estiramentos C-H, dos grupos CH_2 e CH_3 da cadeia lateral do cátion imidazólico, em 2936 e 2863 cm^{-1} , respectivamente. Foram observados também os estiramentos do anel imidazólico, C=C em 1465 cm^{-1} (baixa intensidade), estiramentos C=C e C=N entre 1400-1650 cm^{-1} , deformações C-H e N-H entre 1300-1400 cm^{-1} , estiramentos C-C e C-N entre 800-1200 cm^{-1} . Estes picos aparecem nitidamente para o LI, sendo menos intensos para os catalisadores Pd-LI/NiMo@C.

Para NiMo@C, não foram observadas bandas no espectro. Após a imobilização do LI na superfície do NiMo@C, bandas discretas por volta de 2800-3000 cm^{-1} aparecem, indicando a presença do anel imidazólico. Foram também observados os estiramentos C=N em 1620 cm^{-1} e C=C em 1590 cm^{-1} , e deformações C-H em 1372, 1082, 984 e 870 cm^{-1} . A absorção por volta de 3432 cm^{-1} foi também atribuída a grupos hidroxilas ou água adsorvida.

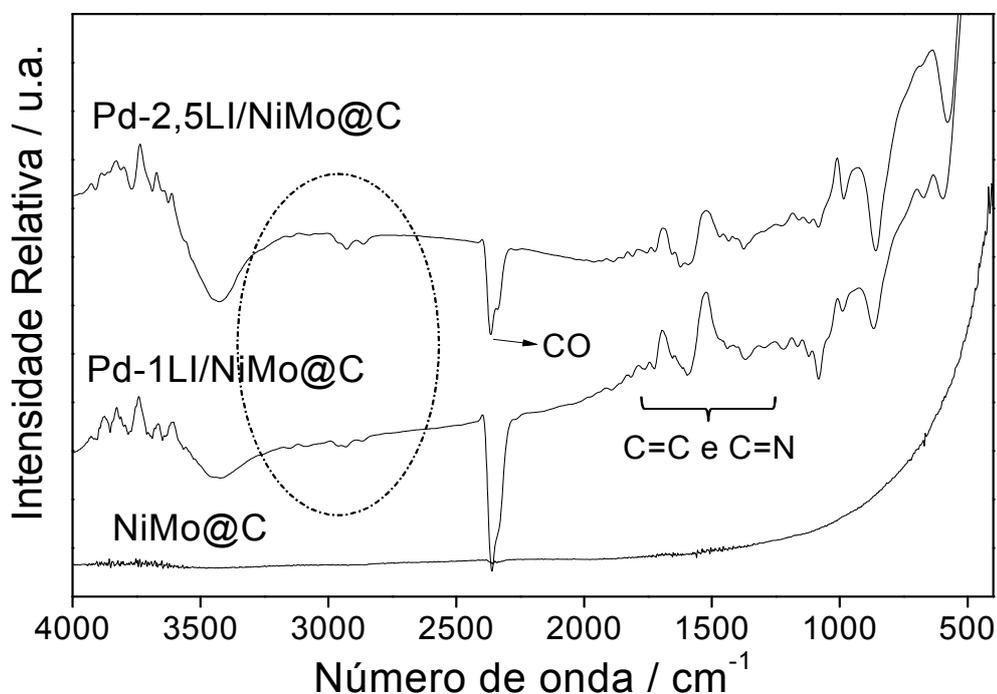


Figura 6.10. Espectro de absorção na região do infravermelho para o suporte NiMo@C e os catalisadores Pd-1LI/NiMo@C e Pd-2,5LI/NiMo@C.

6.3. Testes Catalíticos

6.3.1. Reações de Hidrogenação do 1,5-ciclooctadieno

Os gráficos de conversão e seletividade para a hidrogenação do 1,5-COD com os catalisadores Pd/NiMo@C, Pd-1LI/NiMo@C e Pd-2,5LI/NiMo@C são apresentados na **Figura 6.11**, respectivamente, e as **Figuras 6.12** e **6.13** apresentam o gráfico da conversão/seletividade para os catalisadores em diferentes temperaturas.

Os resultados dos testes catalíticos (**Tabela 6.1**) mostraram a influência do LI na atividade do catalisador. Observou-se a diminuição da taxa de conversão do 1,5-COD com o aumento da camada de LI na superfície. Estes resultados podem ser atribuídos à difusão lenta do substrato na camada de LI. Comparando-se os catalisadores Pd-1LI/NiMo@C e Pd-2,5LI/NiMo@C observa-se através dos gráficos comportamentos semelhantes com relação à seletividade, no entanto, há uma significativa diminuição na taxa de conversão para o catalisador contendo 2,5% em massa do LI.

Para o catalisador Pd/NiMo@C observou-se uma taxa de conversão muito baixa, que pode ser atribuída à interação do Pd com o suporte magnético e ao tipo de solvente utilizado. Na reação realizada utilizando-se tolueno observou-se melhor atividade. No entanto, o tolueno não é um bom solvente para estas reações devido à presença do BMIm.BF₄, que é parcialmente solúvel. Nos capítulos anteriores foi observado que o líquido iônico HMIIm.Br também foi parcialmente solúvel em tolueno.

Comparando-se os catalisadores, Pd/NiMo@C e Pd-1LI/NiMo@C em *n*-hexano, observa-se uma melhor conversão e seletividade para COE com Pd-1LI/NiMo@C, indicando que a presença do líquido iônico em pequenas quantidades tem uma influência no resultado da reação. Neste caso, a possibilidade de melhorar a seletividade de catalisadores devido a uma pequena camada de LI é bastante atrativa.

Catalisadores como Pd/C mostram uma rápida conversão de 1,5-COD para COE, com elevada seletividade. A grande seletividade para COE indica que os dienos se ligam mais fortemente ao Pd comparados aos correspondentes monoenos. No entanto, em baixas concentrações de dienos ocorre a rápida conversão de COE para COA com catalisadores de Pd (ex: Pd/C). Este comportamento não foi observado para o catalisador Pd-1LI/NiMo@C, onde observou-se a seletividade para COE, mesmo em baixas concentrações de 1,5-COD. Este resultado, da mesma maneira que para os catalisadores analisados nos Capítulos 4 e 5, pode ser atribuído aos coeficientes de partição entre o tolueno e a fase de LI. Estes coeficientes podem ser proporcionais aos da tabela de coeficiente de partição octano/água (K_{ow}). O K_{ow} para 1,5-COD e COE são 3,2 e 3,9, respectivamente. Estes valores

sugerem que ambos os substratos, mas especialmente o COE, devem ter baixa solubilidade em meios polares tais como o LI em questão. Portanto, uma vez formado, o COE provavelmente é expelido para a fase de tolueno. A re-difusão para a camada de LI para posterior hidrogenação é um processo desfavorável.

Assim, no caso da hidrogenação do 1,5-COD, a camada de LI pode ter um efeito membrana para expelir o intermediário COE e evitar seu contato com a superfície do catalisador depois da primeira hidrogenação.

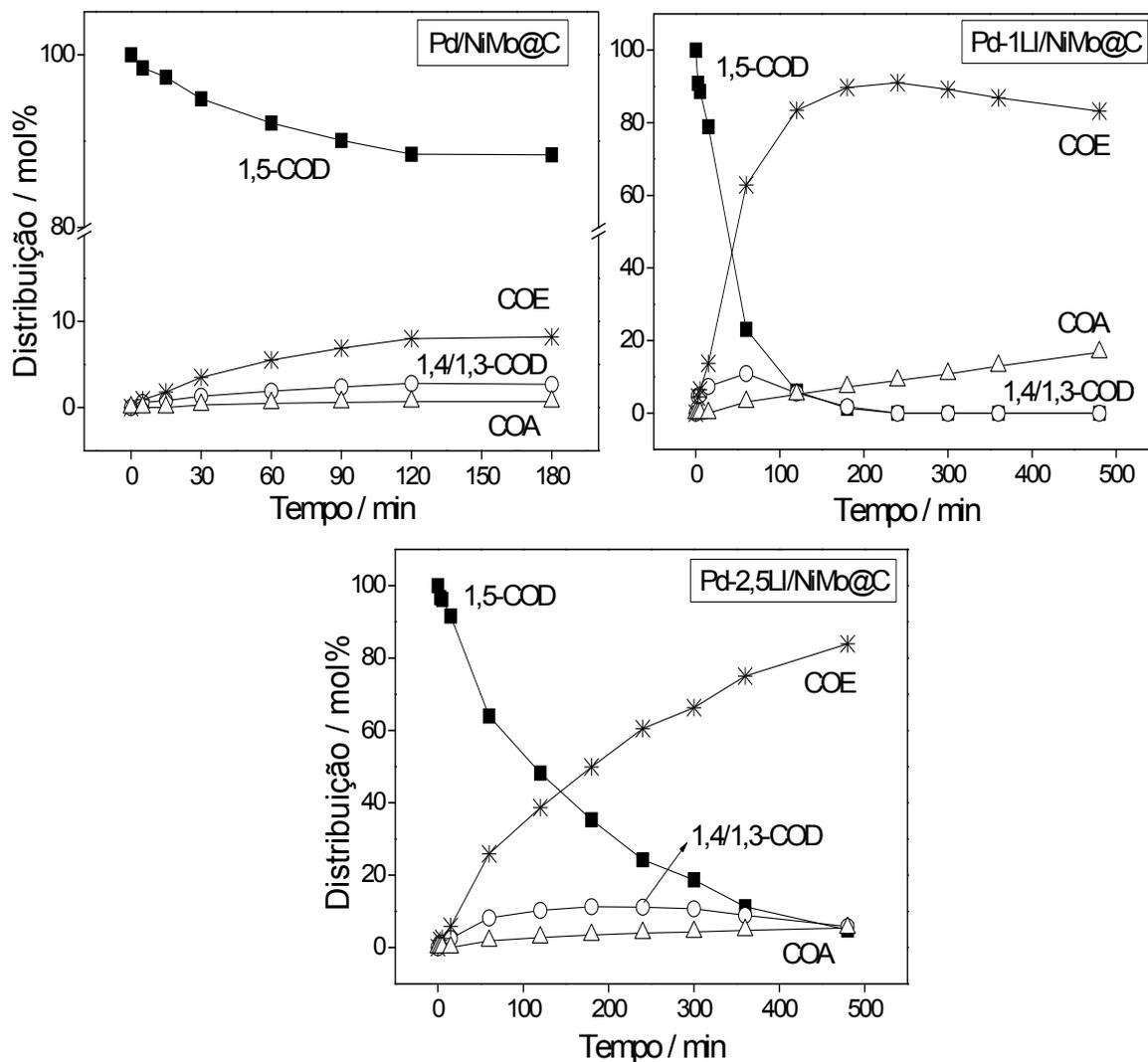


Figura 6.11. Hidrogenação 1,5-COD com os catalisadores Pd/NiMo@C, Pd-1LI/NiMo@C e Pd-2,5LI/NiMo@C a 80°C, em *n*-hexano.

Os gráficos de hidrogenação do 1,5-COD com os diferentes catalisadores em diferentes temperaturas são mostrados nas **Figuras 6.12** e **6.13**. Os resultados são sumarizados na **Tabela 6.1**.

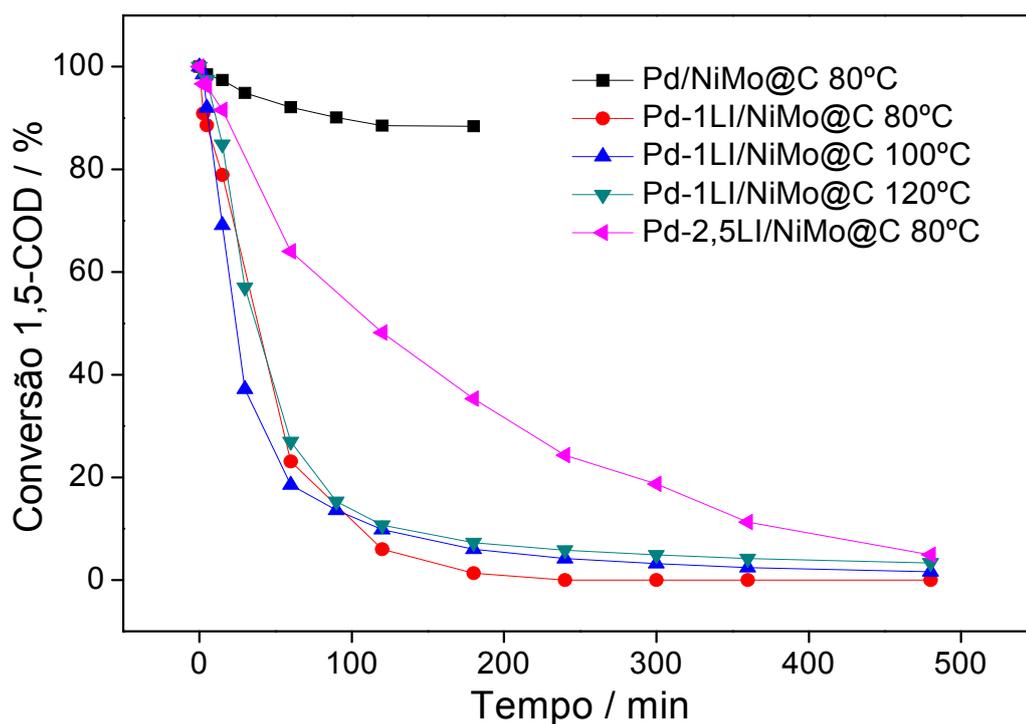


Figura 6.12. Conversão 1,5-COD com os catalisadores Pd/NiMo@C, Pd-1LI/NiMo@C e Pd-2,5LI/NiMo@C, em diferentes temperaturas, em *n*-hexano.

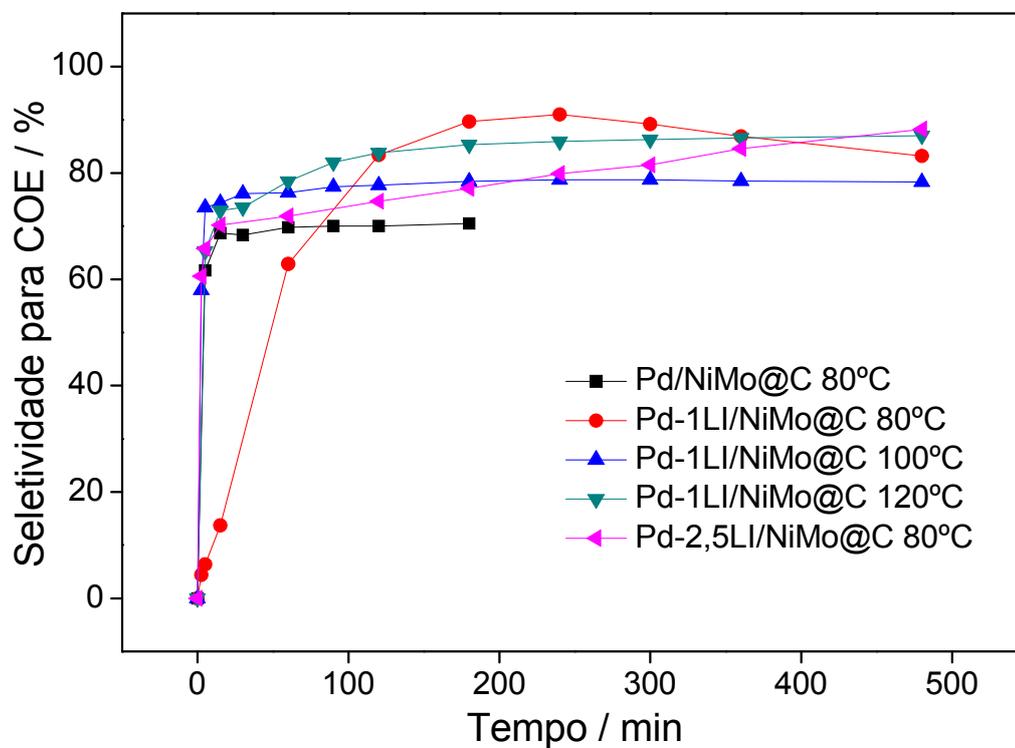


Figura 6.13. Rendimento para COE com os catalisadores Pd/NiMo@C, Pd-1LI/NiMo@C e Pd-2,5LI/NiMo@C, em diferentes temperaturas, em *n*-hexano.

Tabela 6.1. Conversão e seletividade para a hidrogenação do 1,5-COD.^a

Catalisador	Catalisador		Temp. (°C)	Conv. (%)	Tempo (min)	COE ^b (%)	Solvente	FR ^c (h ⁻¹)
	LI (%)	Pd (%)						
NiMo@C	—	—	80	4,6	420	—	<i>n</i> -hexano	3,3
Pd/NiMo@C	—	5	80	49,9	300	74,9	<i>n</i> -hexano	49,9
Pd/NiMo@C	—	5	80	80	52	86	Tolueno	461,5
Pd-1LI/NiMo@C	1	5	80	80	71	84	<i>n</i> -hexano	338
Pd-1LI/NiMo@C	1	5	100	80	58	76	<i>n</i> -hexano	413,8
Pd-1LI/NiMo@C	1	5	120	80	77	81	<i>n</i> -hexano	311,7
Pd-2,5LI/NiMo@C	2,5	5	80	80	281	81	<i>n</i> -hexano	85,4

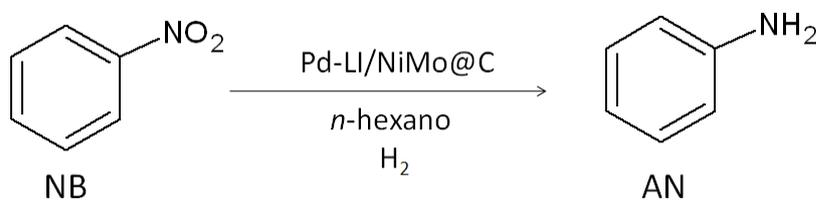
^a condições: 1,5-COD 0,433 g, 1,5-COD/Pd: 500 (mol); tolueno 60 mL; 20 bar H₂; agitação 300 rpm.

^b distribuição de produtos a 80% de conversão (exceto para baixas conversões)

^c frequência de rotações

6.3.2. Reações de Hidrogenação do Nitrobenzeno

A hidrogenação catalítica do nitrobenzeno (NB) é comumente usada para a produção de anilina (AN), que é um importante intermediário para a produção de poliuretanos, corantes, fármacos, explosivos e produtos agrícolas. Nesta hidrogenação, vários intermediários indesejáveis como nitrosobenzeno (NSB), N-fenilhidroxilamina (PHA), azoxibenzeno (AOB), azobenzeno (AB) e hidrazobenzeno (HAB) podem ser formados juntamente ao produto de interesse, a anilina. A formação e acumulação destes intermediários indesejados deve ser evitada para a produção ecologicamente favorável da anilina.⁵ O **Esquema 6.3** mostra a principal rota de hidrogenação observada com os catalisadores preparados.


Esquema 6.3. Rota de hidrogenação do nitrobenzeno utilizando-se os catalisadores Pd-LI/NiMo@C.

Neste trabalho, as reações de hidrogenação do NB foram realizadas em autoclave, sob agitação de 300 rpm e 20 bar de H₂, nas temperatura de 80°C, utilizando-se *n*-hexano como solvente. Nas condições de reação utilizadas para hidrogenação do NB obteve-se

basicamente apenas anilina como produto, o qual foi identificado através de CG-EM (ver anexos).

Um gráfico de hidrogenação do nitrobenzeno com o catalisador Pd-1LI/NiMo@C é mostrado na **Figura 6.14**. Os resultados das reações de hidrogenação do NB são mostrados na **Tabela 6.2**. Para todos os catalisadores, a seletividade para AN foi maior que 99%. Com relação à atividade do catalisador, foi observado o aumento na atividade com o aumento da quantidade de LI na superfície. Este resultado pode indicar que o nitrobenzeno interage eletrostaticamente com o LI na superfície do catalisador, permanecendo assim próximo aos sítios catalíticos e favorecendo a conversão do NB a AN. A **Figura 6.15** ilustra essa possível interação.

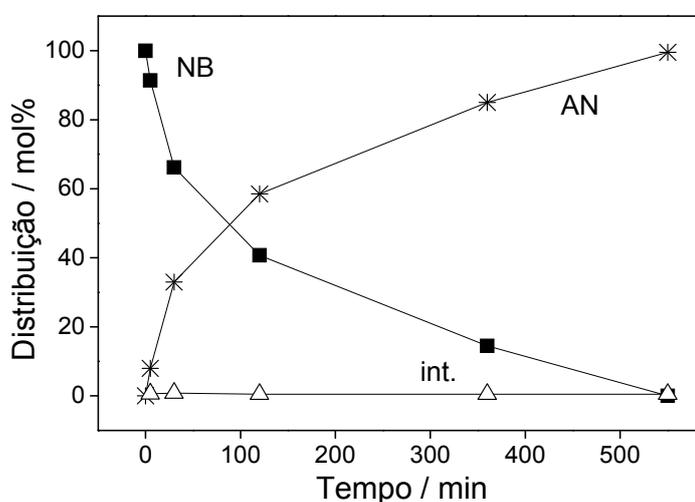


Figure 6.14. Hidrogenação do nitrobenzeno (NB) e seletividade para anilina (AN) usando o catalisador Pd-1LI/NiMo@C, em *n*-hexano.

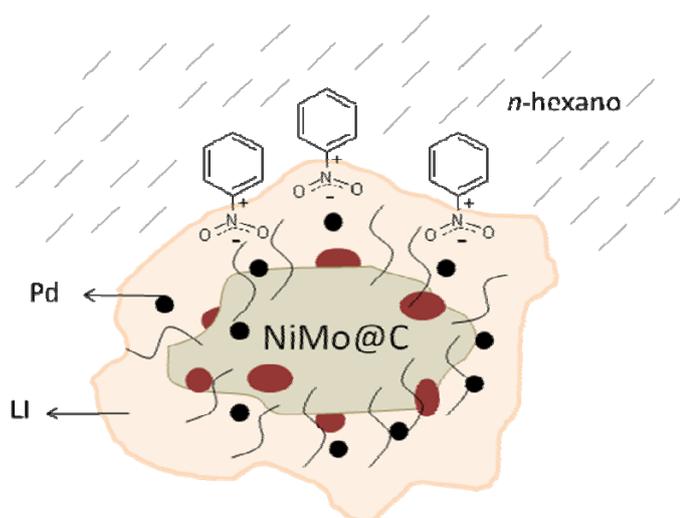


Figure 6.15. Representação ilustrativa do nitrobenzeno na superfície do catalisador recoberto com líquido iônico.

Tabela 6.2. Conversão e seletividade para a hidrogenação do nitrobenzeno.^a

Catalisador	Catalisador		Conv. (%)	AN ^b (%)	Tempo (min)	FR ^c (h ⁻¹)
	LI (%)	Pd (%)				
NiMo@C	—	—	8,5	>99	480	5,3
Pd/NiMo@C	—	5	67,2	>99	480	42
Pd-1LI/NiMo@C	1	5	80	>99	311	77
Pd-2,5LI/NiMo@C	2,5	5	80	>99	131	183

^a condições: NB 0,490 g, NB/Pd: 500 (mol); *n*-hexano 60 mL; 20 bar H₂; agitação 300 rpm.

^b distribuição de produtos a 80% de conversão (exceto para baixas conversões)

^c frequência de rotações

6.4. Conclusões

Catalisadores baseados em Pd disperso em LI suportado nas partículas magnéticas de NiMo@C foram preparados com sucesso.

Testes catalíticos foram realizados e mostraram a influência do LI na atividade e seletividade dos catalisadores

Na hidrogenação do 1,5-COD notou-se uma melhoria na seletividade para COE com os catalisadores Pd-1LI/NiMo@C e Pd-2,5LI/NiMo@C e a diminuição na atividade dos catalisadores com o aumento da camada de LI na superfície, provavelmente devido à difusão lenta do substrato no LI.

Na hidrogenação do nitrobenzeno observou-se um comportamento diferente. A seletividade foi elevada para todos os catalisadores, com ou sem LI. Já a atividade foi melhorada com a presença do LI.

6.5. Referências

- [1] Zhou, L.P.; Ohta, K.; Kuroda, K.; Lei, N.; Matsuishi, K.; Gao, L.Z.; Matsumoto, T.; Nakamura, J.; **Catalytic functions of Mo/Ni/MgO in the synthesis of thin carbon nanotubes.** *J. Phys. Chem. B* 109(10) (2005) 4439.
- [2] Zheng, G.B., Baba, M., Sano, H. and Uchiyama, Y. **Effect of Mo in Co-Mo/MgO catalysts on the synthesis yield and structure of carbon nanotubes.** *J. Ceram. Soc. Jpn* 117(1365) (2009) 654.

- [3] Inoue, S., Nakajima, T. and Kikuchi, Y. **Synthesis of single-wall carbon nanotubes from alcohol using Fe/Co, Mo/Co, Rh/Pd catalysts.** *Chem. Phys. Lett.* 406(1-3) (2005) 184.
- [4] Hafner, J.H., Bronikowski, M.J., Azamian, B.R., Nikolaev, P., Rinzler, A.G., Colbert, D.T., Smith, K.A. and Smalley, R.E. **Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles.** *Chem. Phys. Lett.* 296(1-2) (1998) 195.
- [5] Meng, X.; Cheng, H.; Akiyama, Y.; Hao, Y.; Qiao, W.; Yu, Y.; Zhao, F.; Fujita, S.; Arai, M.; **Selective hydrogenation of nitrobenzene to aniline in dense phase carbon dioxide over Ni/ γ -Al₂O₃: Significance of molecular interactions.** *J. Catal.* 264 (2009) 1.

7. CONCLUSÕES GERAIS

Neste trabalho foram preparados catalisadores heterogêneos contendo líquido iônico em sua superfície. Foi analisada a influência do LI na atividade e seletividade dos catalisadores nas reações de hidrogenação do *trans*-cinamaldeído (CALD), 1,5-ciclooctadieno (1,5-COD) e nitrobenzeno (NB).

Os catalisadores foram preparados pelos diferentes métodos: SCILL (*Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer*) e SILP (*Supported Ionic Liquid Phases*).

Pelo método SCILL, a superfície do catalisador de Pd/C comercial foi recoberta com diferentes quantidades de LI. A caracterização do catalisador Pd/C-LI preparado mostrou o recobrimento dos poros e superfície do Pd/C. Foram realizadas reações de hidrogenação dos substratos CALD e 1,5-COD e foi possível observar a grande influência da camada LI. Para 1,5-COD observou-se a melhoria na seletividade com quantidades de 2,5% de LI. Esta melhoria na seletividade foi atribuída à baixa solubilidade do intermediário COE na fase do LI, o que dificulta seu acesso ao sítio catalítico. Para CALD observou-se que o aumento da camada de LI modificou drasticamente a rota de hidrogenação do cinamaldeído nas reações realizadas a 100°C, favorecendo a hidrogenação completa. Já para as mesmas reações realizadas a 80°C este resultado não foi observado em função da diminuição da taxa de conversão indicando que a temperatura de reação também influenciou a seletividade e atividade das reações. A explicação para os resultados observados foi relacionada com o efeito membrana que o LI proporciona na superfície do catalisador, o qual interfere nas concentrações do substrato e produto na fase de LI e solvente orgânico. Outro fator relevante foi a possível atuação dos LIs como ácidos de Lewis, embora fracos, ou meios com alta constante dielétrica o que pode ter ativado o grupo carbonila para favorecer a hidrogenação do aldeído intermediário na superfície. Para ambos os substratos foi observada uma diminuição na taxa de conversão com o aumento da camada de LI, provavelmente devido a dificuldades de transferência de massa (difusão dos substratos e H₂).

Pelo método SILP, nanopartículas de Pd foram dispersas em LI e suportadas em compósitos magnéticos. Os suportes magnéticos à base de Fe e Ni-Mo recobertos por carbono foram preparados por um método simples e de baixo custo, o método CVD. Através das metodologias utilizadas foi possível preparar os catalisadores de Pd dispersos em líquido iônico (Pd-LI) suportados em Fe@C e NiMo@C com alto rendimento. A caracterização dos catalisadores confirmou a presença do LI na superfície do suporte. Os resultados para a hidrogenação do 1,5-COD, CALD e NB mostraram grande influência do LI na atividade e seletividade dos catalisadores. Os diferentes substratos mostraram diferentes

comportamentos na presença do LI em função das diferentes polaridades, solubilidades e interações na camada de LI.

Para CALD, com Pd-LI/Fe@C, não foram observados resultados relevantes.

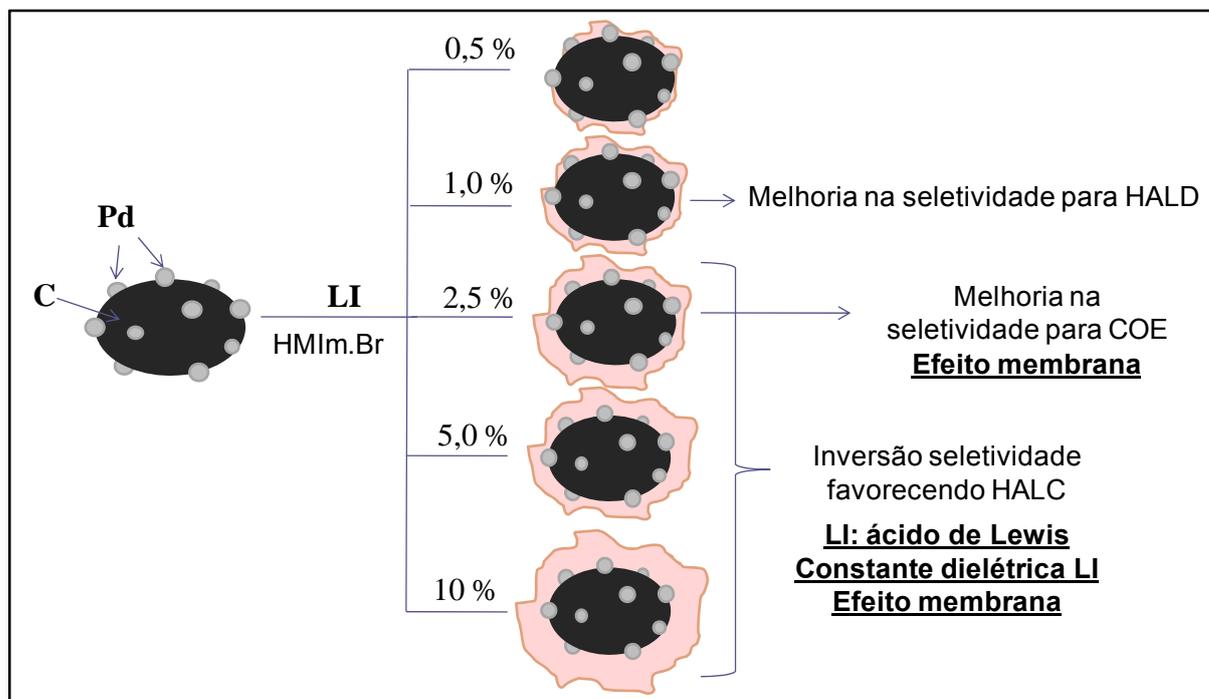
Para 1,5-COD, tanto com Pd-LI/Fe@C quanto com Pd-LI/NiMo@C, ambos contendo 1% de LI, observou-se a melhoria na seletividade para o produto intermediário cicloocteno. Estes resultados também foram atribuídos ao efeito membrana que o LI proporciona na superfície do catalisador.

Para NB, com Pd-LI/NiMo@C, observou-se elevada seletividade para anilina, que é normalmente comum em catalisadores de Pd. No entanto, somente para NB foi observado o aumento na atividade do catalisador com o aumento da quantidade de LI na superfície. Isto foi atribuído à possível interação LI-NB o que favorece a velocidade da reação.

Apesar da facilidade de recuperação dos catalisadores magnéticos, notou-se a dificuldade de reutilização, provavelmente devido à lixiviação do LI e conseqüentemente do Pd. Neste estudo observou-se que o tolueno não foi o melhor solvente, já que foi detectada a solubilidade parcial do LI nas condições de reação. Um solvente menos polar, o *n*-hexano, foi então escolhido para dar continuidade nas reações do capítulo 6.

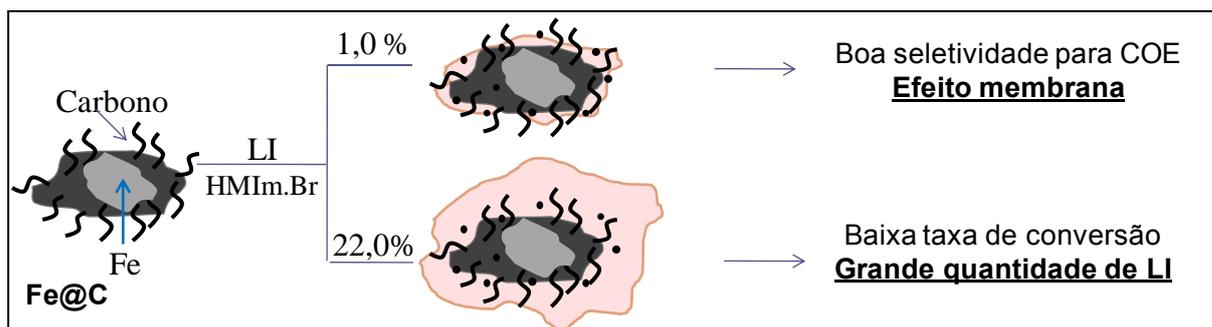
Seguem abaixo as comparações para cada série de catalisadores, com os melhores resultados e as propostas que foram feitas para explicar a influência na seletividade e atividade.

Catalisadores de Pd/C recobertos com diferentes quantidades de LI:



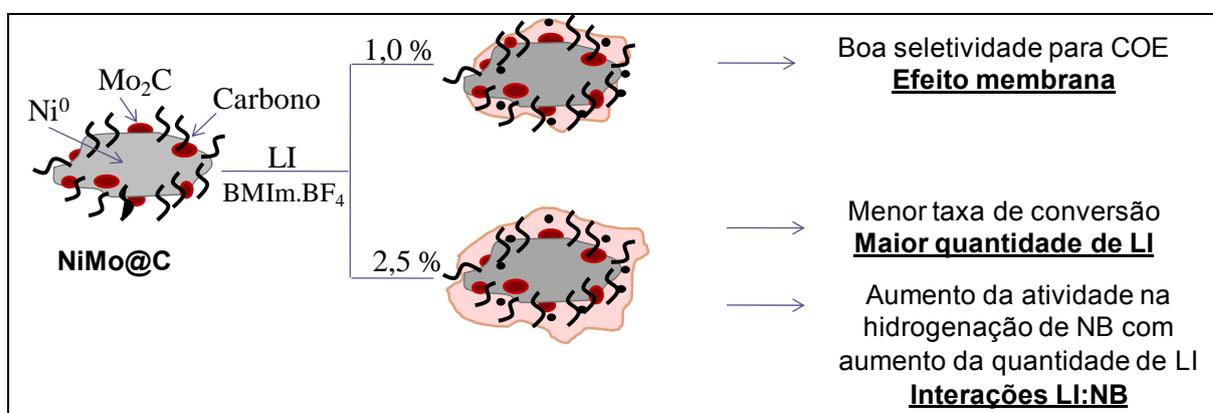
*Hidrogenações dos substratos 1,5-COD e CALD realizadas em tolueno, a 100°C.

Catalisadores de Pd disperso em LI suportados em Fe@C:



*Hidrogenações do substrato 1,5-COD realizadas em tolueno, a 80°C.

Catalisadores de Pd disperso em LI suportados em NiMo@C:

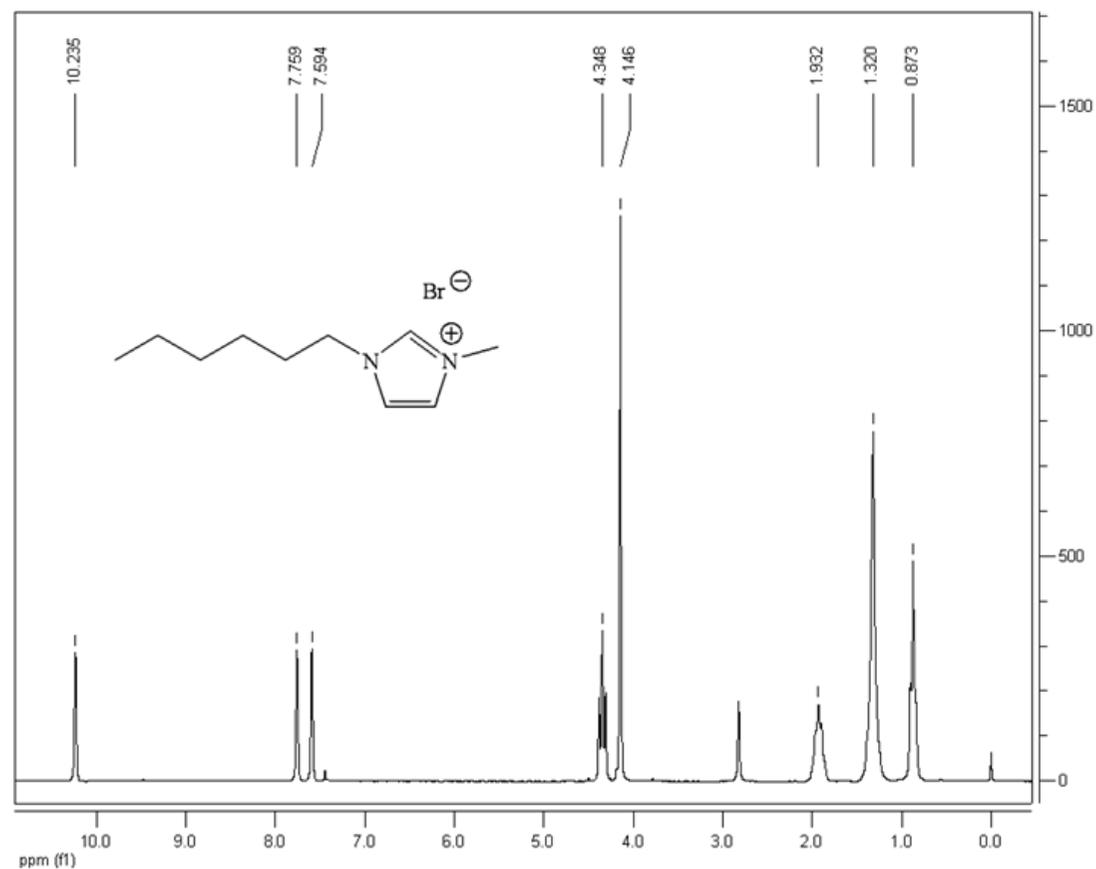


*Hidrogenações dos substratos 1,5-COD e NB realizadas em *n*-hexano, a 80°C.

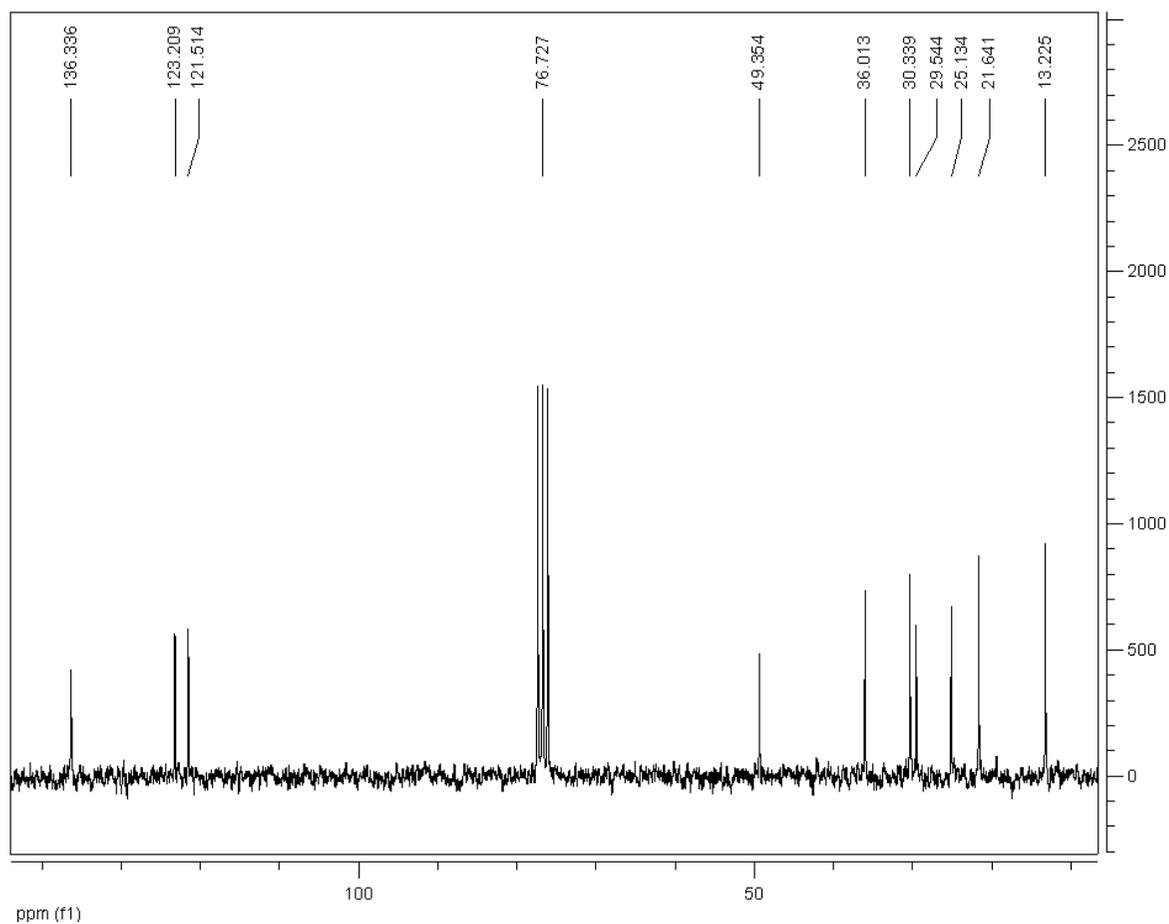
Comparando-se os diferentes tipos de catalisadores pode-se observar que para ambos, SILP e SCILL, observou-se que quantidade ideal de LI na superfície dos catalisadores foi de 1% em massa. Para os catalisadores contendo 1% de LI observou-se a influência na seletividade e não foi observada uma diminuição muito grande na atividade devido a dificuldades de difusão dos substratos.

Próximas etapas:

- Preparar e testar catalisadores de Pd-LI/Fe@C contendo 2,5% de LI;
- Realizar as reações de hidrogenação com a série de catalisadores Pd-LI/Fe@C usando como solvente o *n*-hexano;
- Reutilizar catalisadores usando com solvente *n*-hexano.

Espectros de RMN de ^1H e ^{13}C para o líquido iônico HMIIm.Br

Espectro de RMN de ^1H para o líquido iônico HMIIm.Br, utilizando-se CDCl_3 como solvente e tetrametilsilano (TMS) como padrão interno a 25°C .



Espectro de RMN de ^{13}C para o líquido iônico HMIIm.Br, utilizando-se CDCl_3 como solvente e tetrametilsilano (TMS) como padrão interno a 25°C .

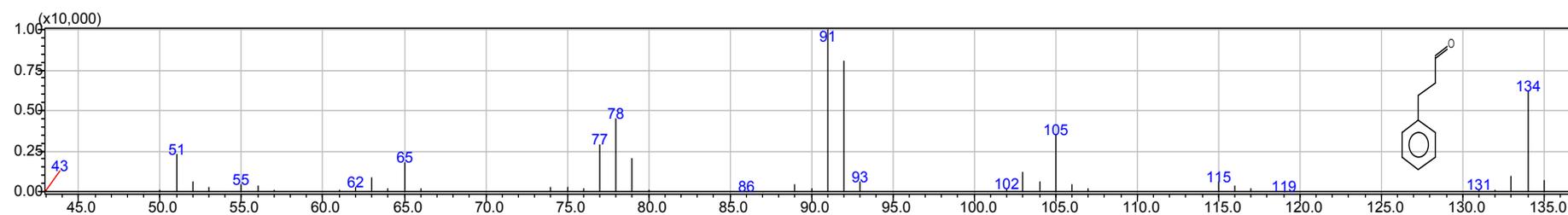
Espectros de Massa para os produtos da hidrogenação do *trans*-cinamaldeído

Cromatografia gasosa da solução catalítica da reação de hidrogenação do *trans*-cinamaldeído na presença dos catalisadores de Pd-LI/Fe@C e Pd/C-LI, acoplada à espectroscopia de massas, mostrando as respectivas fragmentações:

Hidrocinaldeído (C₉H₁₀O)

Similaridade: 95%

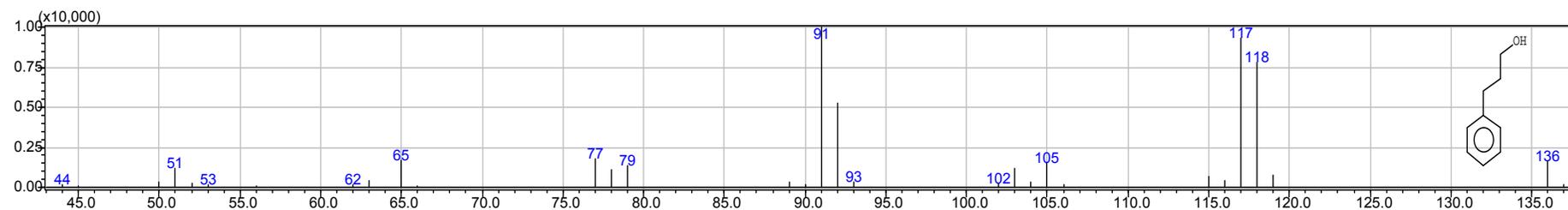
Tempo de retenção: 8.275 - 8.400



Álcool Hidrocinâmico ($C_9H_{12}O$)

Similaridade: 96%

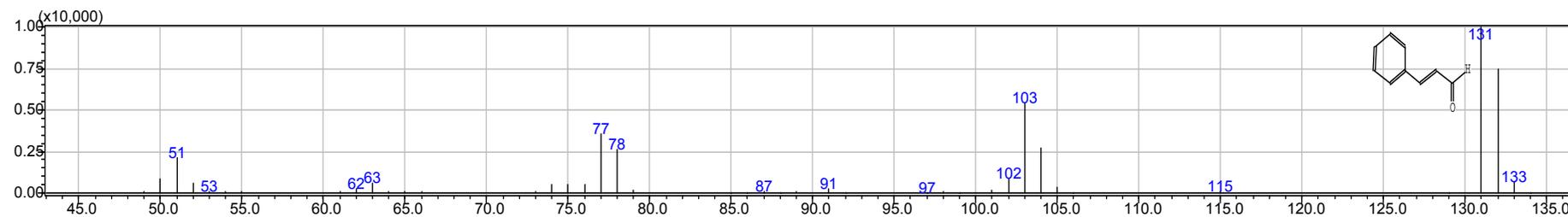
Tempo de retenção: 8.808 -> 8.875



trans-cinamaldeído (C_9H_8O)

Similaridade: 94%

Tempo de retenção: 11.392 - 11.542



Espectros de Massa para os produtos da hidrogenação do 1,5-COD

Cromatografia gasosa da solução catalítica da reação de hidrogenação do 1,5-COD na presença dos catalisadores de Pd-LI/Fe@C e Pd/C-LI, acoplada à espectroscopia de massas, mostrando as respectivas fragmentações:

1,4-ciclooctadieno/1,3-ciclooctadieno (C₈H₁₂)

Similaridade: 93%

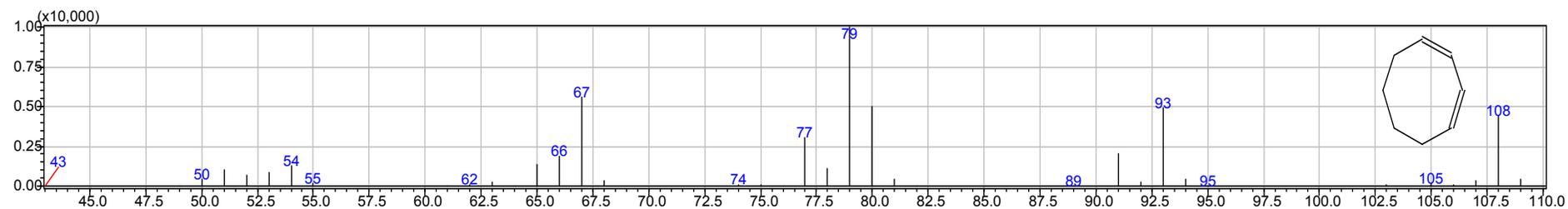
93: 1,4-COD

93: 1,4-COD

93: 1,3-COD

93: 1,3-COD

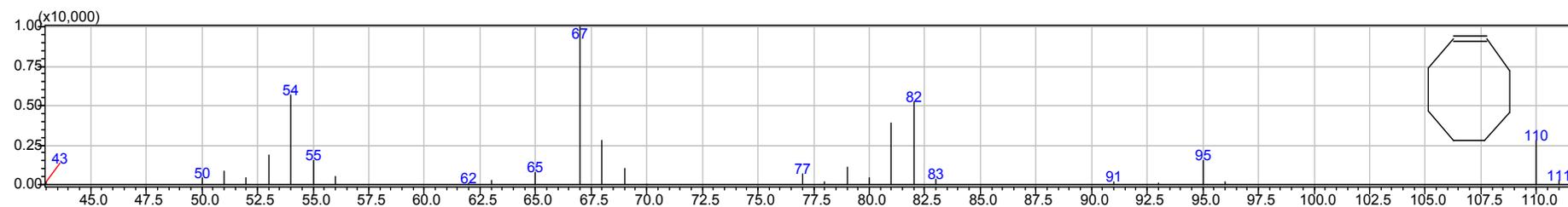
Tempo de retenção: 6.042 - 6.175



Cicloocteno (C₈H₁₄)

Similaridade: 95%

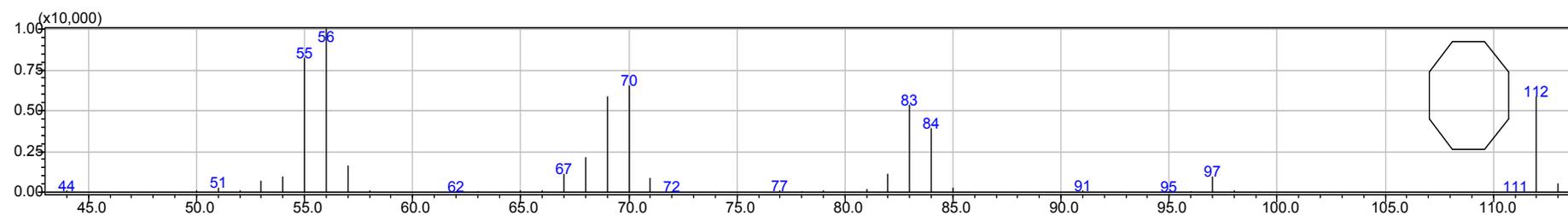
Tempo de retenção: 5.875 - 5.992



Ciclooctano (C₈H₁₆)

Similaridade: 96%

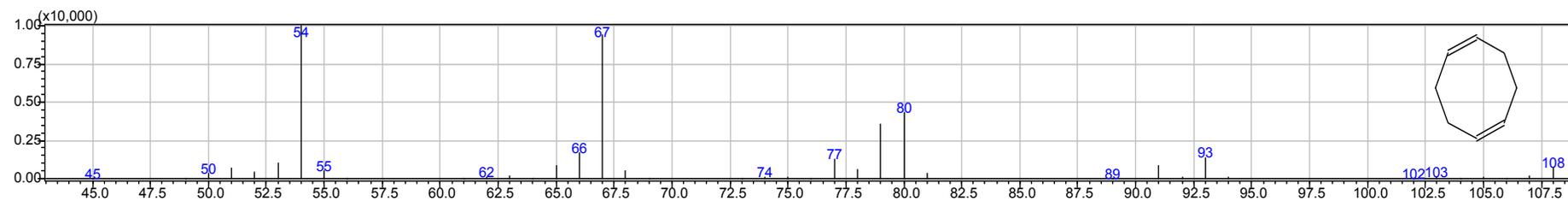
Tempo de retenção: 6.258 - 6.450



1,5-ciclooctadieno (C₈H₁₂)

Similaridade: 96%

Tempo de retenção: 6.533 - 6.700

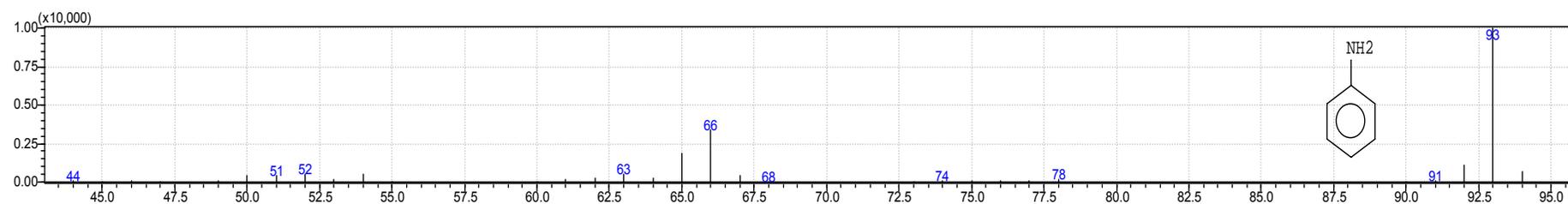


Espectros de Massa para os produtos da hidrogenação do Nitrobenzeno

Anilina (C₆H₇N)

Similaridade: 94%

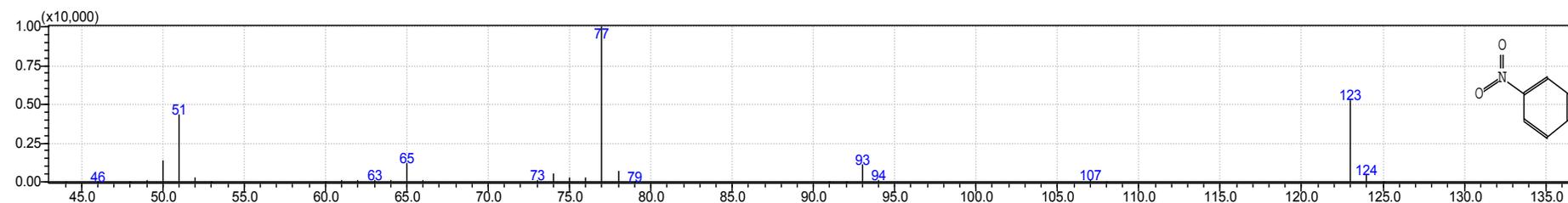
Tempo de retenção: 5,06



Nitrobenzeno (C₆H₅NO₂)

Similaridade: 93%

Tempo de retenção: 5,88



Trabalhos em Congressos

Trabalhos Completos

Evelisy C. O. Nassor, Juliana C. Tristão, João A. D. Silva, José D. Ardisson, Maria T. C. Sansiviero, Eduardo N. Santos, Maria H. Araújo, Rochel M. Lago. **Catalisadores Baseados em Pd Disperso em Líquido Iônico Suportado em Partículas Magnéticas.** 15° CBCat – Congresso Brasileiro de Catálise / 5° Congresso de Catálise do Mercosul (CBCat 2009), Armação dos Buzios, Rio de Janeiro, Brasil, 13 a 17 de junho de 2009.

Evelisy C. O. Nassor, Juliana C. Tristão, Kelley C. B. Oliveira, Rochel M. Lago, Eduardo N. dos Santos, Maria H. Araújo. **Pd/C Recoberto com Líquido Iônico: Influência na Seletividade para a Hidrogenação do *trans*-Cinamaldeído a Hidrocinamaldeído.** XXII CICat – Congresso Ibero-americano de Catálise (CICat 2010), Viña del Mar, Cón Con, Chile, 5 a 10 de Setembro de 2010.

Evelisy C. O. Nassor, Raquel V. Mambrini, Flávia C. C. Moura, Maria H. Araujo, Eduardo N. dos Santos. **Catalisadores Baseados em Pd Dispersos em Líquido Iônico Suportados em Partículas Magnéticas à Base de NiMo@C.** 16° CBCat – Congresso Brasileiro de Catálise (CBCat 2011), Campos do Jordão, São Paulo, Brasil, 2 a 6 de outubro de 2011.

Fernanda G. Mendonça, *Evelisy C. O. Nassor*, Rochel M. Lago, Juliana C. Tristão. **Nanopartículas Magnéticas de Ferro obtidas via Síntese em Matriz de Carbono seguida por Oxidação Seletiva com CO₂.** 16° CBCat – Congresso Brasileiro de Catálise (CBCat 2011), Campos do Jordão, São Paulo, Brasil, 2 a 6 de outubro de 2011.

Lívia Ribeiro, *Evelisy Nassor*, Manoella Morais, Rochel Lago e Juliana Tristão. **Materiais Nanoestruturados a base de Ferro encapsulado por Nanofibras de Carbono Suportadas em CaO.** XXIII CICat – Congresso Ibero-americano de Catálise (CICat 2012), Santa Fé, Argentina, a ser apresentado de 2 a 6 de Setembro de 2012.

Resumos

E. C. O. Nassor, J. C. Tristão, F. C. C. Moura, R. M. Lago, E. N. Dos Santos, M. H. Araújo. **Pd Catalysts in Ionic Liquid Phases Supported On Magnetic Particles.** XV Brazilian Meeting On Inorganic Chemistry / II Latin American Meeting On Biological Inorganic Chemistry (BMIC 2010), Angra dos Reis, Rio de Janeiro, Brasil, 16 a 20 de Agosto de 2010.

E. C. O. Nassor, J. C. Tristão, H. S. Oliveira, R. M. Lago, E. N. Dos Santos, M. H. Araújo. **Pd Catalysts In Ionic Liquid Phases Supported On Magnetic Particles.** IX Brazilian MRS Meeting (SBPMat 2010), Ouro Preto, Minas Gerais, Brasil, 24 a 28 de Outubro de 2010

Nassor, E. C. O.; Oliveira, H. S.; Tristão, J. C.; Lago, R. M.; Araujo, M. H.; Santos, E. N. **Influência do líquido iônico em catalisadores heterogêneos para reações de hidrogenação.** 34^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ 2011) Florianópolis, Santa Catarina, Brasil, 23 a 26 de Maio de 2011.

Evelisy C. O. Nassor, Juliana C. Tristão, Eduardo N. dos Santos, Flávia C. C. Moura, Rochel M. Lago e Maria H. Araujo. **Pd/C recoberto com liquido iônico: efeito na seletividade para hidrogenação de 1,5-COD.** X ERCat – X Encontro Regional de Catálise. Araraquara, São Paulo, Brasil, 18 e 19 de maio de 2012.

Evelisy C. O. Nassor, Raquel V. Mambrini, Flávia C. C. Moura, Maria H. Araujo, Eduardo N. dos Santos. **Pd catalysts dispersed in Ionic Liquids Supported on NiMo@C Magnetic Particles.** 15th ICC - 15th International Congress on Catalysis. Munich, Alemanha, 1 a 6 de julho de 2012.

Artigos Publicados

Ana Paula C. Teixeira, Aluir D. Purceno, Aline S. Barros, Bruno R.S. Lemos, José D. Ardisson, Waldemar A.A. Macedo, *Evelisy C.O. Nassor*, Camila C. Amorim, Flávia C.C. Moura, Manuel G. Hernández-Terrones, Flaysner M. Portela, Rochel M. Lago. **Amphiphilic magnetic composites based on layered vermiculite and fibrous chrysotile with carbon nanostructures: Application in catalysis.** *Catalysis Today*, 190(1) (2012) 133-143.

Evelisy C. O. Nassor, Juliana C. Tristão, Eduardo N. dos Santos, Flávia C. C. Moura, Rochel M. Lago, Maria Helena Araujo. **Ionic Liquid Layer on Pd/C Catalyst: Membrane-like Effect on the Selectivity for Multistep Hydrogenation Reactions.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Available online*, 2 de junho de 2012 – In Press - DOI information: 10.1016/j.molcata.2012.05.019.

