

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**OTIMIZAÇÃO DO EMPREGO DE LÍQUIDOS IÔNICOS ÁCIDOS
COMO CATALISADORES NO PROCESSO DE ALQUILAÇÃO DO
BENZENO E TOLUENO COM 1-HEXENO**

Melissa Machado Rodrigues

Tese de Doutorado

Porto Alegre, dezembro de 2013.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**OTIMIZAÇÃO DO EMPREGO DE LÍQUIDOS IÔNICOS ÁCIDOS
COMO CATALISADORES NO PROCESSO DE ALQUILAÇÃO DO
BENZENO E TOLUENO COM 1-HEXENO**

Melissa Machado Rodrigues

Tese realizada sob a orientação do Prof. Dr. Jairton Dupont, apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, dezembro de 2013.

*Aprendi que
o preço é alto para nos tornarmos a pessoa que queremos ser
e que nunca seremos o que queremos ser.
É mais fácil nos guiarmos por objetivos do que por sonhos
e que estes objetivos devem estar de acordo
com nossa capacidade física e mental.
Por outro lado, é lindo saber que ao alcançar o objetivo
ainda se tem muito para fazer.
Isso é a essência da vida.*

Acima de tudo, não existe nada mais importante do que nossa família.

*Dedico este trabalho a minha família que
sempre me apoiou e me incentivou com muito amor e dedicação em
minha jornada pessoal, acadêmica e profissional.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pelo dom da vida, por me guiar, iluminar e me conceder forças para superar as dificuldades.

Aos meus pais Joel e Cleusoli e ao meu irmão Saulo. Obrigada pelo amor incondicional, carinho, oportunidades, confiança, incentivo e dedicação. A minha vida, as minhas conquistas e realizações não seriam possíveis sem vocês ao meu lado.

Ao meu eterno amor Rodrigo. Uma dádiva de Deus em minha vida. Obrigada por ser meu companheiro, meu amigo, meu cúmplice e meu fiel escudeiro. Pelos sonhos construídos a cada dia de convivência.

Ao professor Dr. Jairton Dupont pelo qual tenho muito respeito e admiração. Obrigada pela orientação, apoio e ensinamentos neste trabalho e pela confiança e oportunidade de trabalhar em seu grupo de pesquisa.

Ao professor Dr. Günter Ebeling pela colaboração e disponibilidade e por ter se mostrado paciente e tranquilo ao me auxiliar nos momentos difíceis do meu trabalho.

Ao professor Dr. José Eduardo Damas Martins pela amizade, paciência e colaboração no trabalho desenvolvido.

Ao professor Dr. Ricardo Gomes da Rosa, pelo auxílio em cromatografia.

À Dra. Roberta Bussamara pelo auxílio no planejamento fatorial.

À Dra. Anne-Lise Girard e Irfan Qadir pela amizade e ótimas contribuições para o trabalho desenvolvido.

Ao colega e amigo Dr. Elízeo Lissner por todo apoio nas discussões e correções do trabalho e pelas conversas descontraídas.

Ao colega e amigo Dr. Jackson Damiani Scholten por ter me auxiliado quando entrei no laboratório e pelas contribuições significativas no desenvolvimento da tese.

À colega e amiga Virgínia Serra de Souza pelo auxílio nas análises de TGA e DSC.

Aos meus amigos e colegas João Márcio Balbino, Janice Adamski, Cíntia Caspers, e Sílvia Tamborim pelo companheirismo no ambiente de trabalho. Obrigada por estarem sempre prontos a ajudar, por me proporcionarem momentos de alegria e por compartilharem momentos difíceis.

Aos meus colegas do LAMOCA - laboratório K-102, pelas trocas de conhecimento e pelas conversas descontraídas.

Aos demais amigos que fiz no decorrer do doutorado, no Instituto de Química da UFRGS.

Aos professores e funcionários do Instituto de Química e Física da UFRGS.

À Petrobrás pelo incentivo à pesquisa.

Ao CNPq pela bolsa de estudos.

Por fim, agradeço todas as dificuldades que me foram impostas, ao contrário do que muitos possam imaginar, elas não tornaram essa caminhada mais difícil, mas tornaram mais doce o sabor dessa vitória.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1. OBJETIVOS	20
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1. TECNOLOGIA DE ALQUILAÇÃO	23
2.2. MECANISMO DOS PROCESSOS DE ALQUILAÇÃO	27
2.2.1. Efeito dos Substituintes na Reatividade	29
2.2.2. Efeito do Substituinte na Orientação	32
2.3. CATALISADORES PARA OS PROCESSOS DE ALQUILAÇÃO.....	35
2.4. LÍQUIDOS IÔNICOS	39
2.4.1. Síntese dos Líquidos Iônicos.....	42
2.4.2. Propriedades dos Líquidos Iônicos.....	45
2.4.3. Aplicações dos Líquidos Iônicos	51
2.4.4. Líquidos Iônicos como Catalisadores	54
2.4.5. Líquidos Iônicos como Catalisadores em Reações de Alquilação de Compostos Aromáticos.....	56
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	60
3.1. EQUIPAMENTOS E REAGENTES.....	60
3.2. SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS UTILIZADOS.....	63
3.2.1. Síntese do Cloreto de 1- <i>n</i> -Butil-3-metil-imidazólio BMI.(Cl ⁻).....	64
3.2.2. Síntese do Bis (trifluorometano-sulfonil) imidato de 1- <i>n</i> -Butil-3-metil-imidazólio BMI.N-(Tf) ₂	65
3.2.3. Síntese do Tetracloreto de índio de 1- <i>n</i> -Butil-3-metil-imidazólio BMI.(InCl ₄ ⁻)	66
3.2.4. Síntese do Bis cloreto de 3,3-dimetil 1,1-etano di-imidazolio - C ₂ (MIM) ₂ .2Cl ⁻	66
3.2.5. Síntese do Bis brometo de 3,3-dimetil 1,1-etano di-imidazolio - C ₂ (MIM) ₂ .2Br ⁻	67
3.3. PREPARAÇÃO DO CATALISADOR PARA AS REAÇÕES DE ALQUILAÇÃO	68
3.4. REAÇÕES DE ALQUILAÇÃO.....	69
3.5. AVALIAÇÃO DO ERRO EXPERIMENTAL.....	72
3.6. AVALIAÇÃO DA REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR.....	73

3.7.	PLANEJAMENTO FATORIAL DE EXPERIMENTOS	73
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	80
4.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS UTILIZADOS	80
4.1.1.	Análise Termogravimétrica (TGA).....	81
4.1.2.	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	83
4.1.3.	Espectrometria de Massas com Ionização por Electrospray (ESI-MS).....	84
4.2.	DETERMINAÇÃO DO ERRO EXPERIMENTAL	93
4.3.	REAÇÕES DE ALQUILAÇÃO.....	94
4.3.1.	Efeito das variáveis estudadas nas reações de alquilação utilizando o catalisador 1: BMI.N ⁻ (Tf) ₂ /AlCl ₃	94
4.3.2.	Efeito das variáveis estudadas nas reações de alquilação utilizando o catalisador 2: BMI.(InCl ₄) ⁻ /AlCl ₃	105
4.3.3.	Efeito das variáveis estudadas nas reações de alquilação utilizando o catalisador 3: C ₂ (MIM) ₂ .2Cl ⁻ /AlCl ₃	113
4.3.4.	Efeito das variáveis estudadas nas reações de alquilação utilizando o catalisador 4: C ₂ (MIM) ₂ .2Br ⁻ /AlCl ₃	118
4.3.5.	Avaliação da reutilização do catalisador	123
4.4.	PLANEJAMENTO FATORIAL DE EXPERIMENTOS	125
5.	CONCLUSÕES.....	130
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	134

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Velocidade relativa de substituição eletrofílica.....	30
Figura 2: Doação e retirada indutiva de elétrons.	30
Figura 3: Doação de elétrons a um anel benzênico por ressonância.....	31
Figura 4: Retirada de elétrons a um anel benzênico por ressonância.....	31
Figura 5: Exemplos de cátions e ânions encontrados nos líquidos iônicos.....	41
Figura 6: Modelo simplificado para uma estrutura polimérica supramolecular de um líquido iônico imidazólio. Um cátion (C) cercado por três ânions (A).	42
Figura 7: Representação esquemática de possíveis rotas na síntese dos LIs (adaptado Ref. 116).	43
Figura 8: Espécies de alumínio em função da composição do líquido iônico. X_m = fração das espécies, $X_1 = Cl^-$, $X_4 = AlCl_4^-$, $X_7 = Al_2Cl_7^-$, $X_{10} = Al_3Cl_{10}^-$, $X_{13} = Al_4Cl_{13}^-$, $X_6 = Al_2Cl_6^-$	44
Figura 9: Temperatura de decomposição térmica ($^{\circ}C$) dos LIs com o mesmo cátion (1-alkil-3-metilimidazólio) e diferentes ânions.....	49
Figura 10: Seleção de aplicações onde os líquidos iônicos têm sido utilizados.	51
Figura 11: Catalisadores de Grubbs convencional, de segunda e terceira geração (adaptada ref. 79).	53
Figura 12: Esquema do reator utilizado nas reações de alquilação: 1-controlador de temperatura; 2-schlenk de 50 mL; 3-barra de agitação magnética; 4-banho de silicone; 5-chapa de aquecimento e agitação magnética.	70
Figura 13: Resultados de TGA dos líquidos iônicos utilizados neste trabalho.....	82
Figura 14: Espectro ESI(+)-MS do catalisador 1: BMI.N $^+$ (Tf $_2$)/AlCl $_3$	85
Figura 15: Espectro ESI(+)-MS do catalisador 2: BMI(InCl $_4$) $^-$ /AlCl $_3$	86
Figura 16: Espectro ESI(+)-MS do catalisador 3: C $_2$ (MIM) $_2$.2Cl $^-$ /AlCl $_3$	87
Figura 17: Espectro ESI(+)-MS do catalisador 4: C $_2$ (MIM) $_2$.2Br $^-$ /AlCl $_3$	88
Figura 18: Espectro ESI(-)-MS do catalisador 1: BMI.N $^+$ (Tf $_2$)/AlCl $_3$	89
Figura 19: Espectro ESI(-)-MS do catalisador 2: BMI.(InCl $_4$) $^-$ /AlCl $_3$	90
Figura 20: Espectro ESI(-)-MS do catalisador 3: C $_2$ (MIM) $_2$.2Cl $^-$ /AlCl $_3$	91
Figura 21: Espectro ESI(-)-MS do catalisador 4: C $_2$ (MIM) $_2$.2Br $^-$ /AlCl $_3$	92
Figura 22: Comparação do percentual de conversão de 8 reações consecutivas (Condições reacionais: T=40 $^{\circ}C$; 20:1 – Benzeno:1-hexeno; 10% de AlCl $_3$, 1 hora). ...	93
Figura 23: Influência da temperatura no percentual de conversão da reação de alquilação do (\square benzeno ou \blacktriangle tolueno) com 1-hexeno utilizando o catalisador BMI.N $^+$ (Tf $_2$)/AlCl $_3$	95
Figura 24: Influência da relação molar do (\square benzeno ou \blacktriangle tolueno) com 1-hexeno no percentual de conversão da reação de alquilação utilizando o catalisador BMI.N $^+$ (Tf $_2$)/AlCl $_3$	98
Figura 25: Influência do percentual de adição do AlCl $_3$ na conversão da reação de alquilação utilizando o catalisador BMI.N $^+$ (Tf $_2$)/AlCl $_3$	100
Figura 26: Influência da temperatura no percentual de conversão da reação de alquilação do hidrocarboneto aromático com 1-hexeno utilizando o catalisador BMI.(InCl $_4$) $^-$ /AlCl $_3$	106
Figura 27: Influência da relação molar do (\square benzeno ou \blacktriangle tolueno) com 1-hexeno no percentual de conversão na reação de alquilação utilizando o catalisador BMI.(InCl $_4$) $^-$ /AlCl $_3$	108
Figura 28: Influência do percentual de adição do AlCl $_3$ na conversão da reação de alquilação utilizando o catalisador BMI.(InCl $_4$) $^-$ /AlCl $_3$	110

Figura 29: Influência da temperatura no percentual de conversão das reações de benzeno e 1-hexeno utilizando o catalisador 3 - $C_2(MIM)_2.2Cl^-/AlCl_3$	114
Figura 30: Quadro comparativo dos resultados de percentual de conversão das reações de alquilação do benzeno com 1-hexeno utilizando o catalisador 3 - $C_2(MIM)_2.2Cl^-/AlCl_3$ em relação à variação do tempo (horas).	116
Figura 31: Influência da temperatura no percentual de conversão das reações de benzeno e 1-hexeno utilizando o catalisador 4 - $C_2(MIM)_2.2Br^-/AlCl_3$	119
Figura 32: Quadro comparativo dos resultados de percentual de conversão das reações de alquilação do benzeno com 1-hexeno utilizando o catalisador 4 - $C_2(MIM)_2.2Br^-/AlCl_3$ em relação à variação do tempo (horas).	122
Figura 33: Percentual de conversão das reações de alquilação do benzeno com 1-hexeno nos 8 ciclos de reutilização do catalisador. (Condições reacionais: $T=40\text{ }^\circ C$; 20:1 – Benzeno:1-hexeno; 10% de $AlCl_3$, 1 hora cada ciclo).	124
Figura 34: Representação dos diagramas de contorno (superfície de resposta) das reações de alquilação do benzeno com 1-hexeno, utilizando o catalisador 1 $BMI.N^-(Tf_2)/AlCl_3$, em função: (A) razão molar benzeno:1-hexeno e temperatura; (B) % de $AlCl_3$ e razão molar benzeno:1-hexeno; (C) % de $AlCl_3$ e temperatura.	127

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I: Efeito dos substituintes na reatividade de um anel benzênico diante da substituição eletrofílica. ⁶⁶	32
Tabela II: Dados de condutividade iônica, viscosidade e densidade de alguns LIs alquilimidazólio.	47
Tabela III: Temperatura de transição vítrea (T _g) dos diferentes sais de BMI.	48
Tabela IV: Ponto de fusão (°C) dos LIs com o mesmo cátion (1-etil-3-metilimidazólio) e diferentes ânions.	50
Tabela V: Exemplos de reações de alquilação do benzeno e tolueno utilizando diferentes líquidos iônicos.	58
Tabela VI: Especificação dos equipamentos utilizados.	60
Tabela VII: Especificação dos reagentes utilizados.	63
Tabela VIII: Líquidos iônicos sintetizados.	64
Tabela IX: Percentual de cloreto de alumínio utilizado em relação ao líquido iônico e razão molar LI: AlCl ₃	68
Tabela X: Razão molar do líquido iônico e do cloreto de alumínio utilizado.	69
Tabela XI: Variáveis estudadas nas reações de alquilação.	71
Tabela XII: Valores utilizados no DCCR para 3 fatores.	74
Tabela XIII: Valores codificados (X1, X2 e X3) e respostas obtidas (X1', X2' e X3') no planejamento do tipo DCCR.	75
Tabela XIV: Análise de variância pelo método dos mínimos quadrados de um modelo linear.	76
Tabela XV: Dados de temperatura de fusão (T _f) dos líquidos iônicos utilizados neste trabalho, obtidos por análise de DSC.	83
Tabela XVI: Influência da temperatura reacional na seletividade dos produtos obtidos nas reações de alquilação do benzeno com 1-hexeno e tolueno com 1-hexeno utilizando o catalisador BMI.N ⁻ (Tf ₂)/AlCl ₃	96
Tabela XVII: Influência da relação molar do benzeno ou tolueno com 1-hexeno na seletividade dos produtos obtidos nas reações de alquilação utilizando o catalisador BMI.N ⁻ (Tf ₂)/AlCl ₃	99
Tabela XVIII: Influência da adição de AlCl ₃ na seletividade dos produtos obtidos na reação de alquilação do benzeno e tolueno com 1-hexeno, utilizando o catalisador BMI.N ⁻ (Tf ₂)/AlCl ₃	102
Tabela XIX: Comparação dos catalisadores BMI.N ⁻ (Tf ₂)/AlCl ₃ e AlCl ₃ nas reações de alquilação do benzeno e tolueno com 1-hexeno em função da conversão e seletividade.	104
Tabela XX: Influência da temperatura reacional na seletividade dos produtos obtidos nas reações de alquilação do benzeno com 1-hexeno e tolueno com 1-hexeno utilizando o catalisador BMI.(InCl ₄) ⁻ /AlCl ₃	107
Tabela XXI: Influência da relação molar do benzeno ou tolueno com 1-hexeno na seletividade dos produtos obtidos nas reações de alquilação utilizando o catalisador BMI.(InCl ₄) ⁻ /AlCl ₃	109
Tabela XXII: Influência da adição de AlCl ₃ na seletividade dos produtos obtidos na reação de alquilação do benzeno e tolueno com 1-hexeno, utilizando o catalisador BMI.(InCl ₄) ⁻ /AlCl ₃	111
Tabela XXIII: Influência da temperatura na seletividade dos produtos obtidos na reação de alquilação do benzeno com 1-hexeno, utilizando o catalisador 3 - C ₂ (MIM) ₂ .2Cl ⁻ /AlCl ₃ (preparado nas relações molares de LI:AlCl ₃ - 2:2; 2:3; 2:5 e 2:6)	115

Tabela XXIV: Influência da temperatura na seletividade dos produtos obtidos na reação de alquilação do benzeno com 1-hexeno, utilizando o catalisador 4 - $C_2(MIM)_2 \cdot 2Br^- / AlCl_3$ (preparado nas relações molares de $Li:AlCl_3$ - 2:2; 2:3; 2:5 e 2:6)	120
Tabela XXV: Descrição dos 20 experimentos realizados e seus respectivos percentuais de conversão encontrados.	125
Tabela XXVI: Resultados da análise de variância obtidos pelo planejamento fatorial.	126

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1: Equação geral da reação de alquilação do benzeno com 4-dodeceno utilizando o ácido fluorídrico como catalisador.	18
Esquema 2: Esquema da produção de alquilbenzenos lineares. ⁵⁸	25
Esquema 3: Esquema de formação do isopropilbenzeno a partir da alquilação do benzeno e propeno	25
Esquema 4: Esquema de formação do Bisfenol A, a partir da alquilação do fenol e acetona.	26
Esquema 5: Mecanismo genérico de substituições eletrofílicas aromáticas.	27
Esquema 6: Mecanismo da reação de alquilação de Friedel-Crafts.	29
Esquema 7: Estruturas dos carbocátions intermediários formados a partir da reação de um eletrófilo com tolueno nas posições orto, meta e para.	33
Esquema 8: Estruturas dos carbocátions intermediários formados a partir da reação de um eletrófilo com a anilina protonada nas posições orto, meta e para.	34
Esquema 9: Esquema da produção de etilbenzeno e polietilbenzeno.	35
Esquema 10: Alquilação do benzeno com propileno. ¹	36
Esquema 11: Esquema de reação da alquilação do benzeno com olefinas (C10-C14) e possíveis subprodutos.	37
Esquema 12: Espécies de alumínio em líquidos iônicos cloroaluminatos.	44
Esquema 13: Processo BASIL TM (adaptada ref. 79).	52
Esquema 14: Cloração do 1,4-Butanodiol (adaptada ref. 79).	53
Esquema 15: Esquema da reação da alquilação do isobutano com 2-buteno utilizando o LI [BMI(AlCl ₄) ⁻] como catalisador. (adaptada ref. 10).	55
Esquema 16: Esquema de reação da síntese do BMI.(Cl ⁻).....	65
Esquema 17: Esquema de reação da síntese do BMI.N ⁻ (Tf ₂).	66
Esquema 18: Esquema de reação da síntese do BMI.(InCl ₄) ⁻	66
Esquema 19: Esquema de reação da síntese do C ₂ (MIM) ₂ .2Cl ⁻	67
Esquema 20: Esquema de reação da síntese do C ₂ (MIM) ₂ .2Br ⁻	67
Esquema 21: Esquema geral das reações de alquilação.	70
Esquema 22: Síntese do Bis (trifluorometano-sulfonil) imidado de 1-n-butil-3-metilimidazólio [BMI.N ⁻ (Tf ₂)].	80
Esquema 23: Síntese do Tetracloreto de índio de 1-n-butil-3-metil-imidazólio [BMI.(InCl ₄) ⁻].	80
Esquema 24: Síntese do Bis-cloreto de 3,3-dimetil 1,1 etano di-imidazólio [C ₂ (MIM) ₂ .2Cl ⁻].	81
Esquema 25: Síntese do Bis-brometo de 3,3-dimetil 1,1 etano di-imidazólio [C ₂ (MIM) ₂ .2Br ⁻].	81
Esquema 26: Modelo da reação de alquilação.	94
Esquema 27: Modelo dos possíveis produtos formados de reação na de alquilação do benzeno com 1-hexeno.	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CG	Cromatografia Gasosa
ESI-MS	<i>Electrospray Ionization Mass Spectrometry</i> (Espectrometria de Massas por Ionização Eletrospray)
FID	<i>Flame Ionization Detector</i> (Detector de Ionização em Chama)
LI	Líquido Iônico
LIs	Líquidos Iônicos
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
¹ H NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton)
TGA	Análise Termogravimétrica
CG/MS	Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrômetro de Massas
DSC	(Differential Scanning Calorimetry) Calorimetria Exploratória Diferencial
HF	Ácido Fluorídrico
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
AlCl ₃	Cloreto de Alumínio
CuCl	Cloreto de Cobre
ZnCl ₂	Cloreto de Zinco
BF ₃	Fluoreto de Boro
LABs	Alquilbenzenos Lineares
CBE	Companhias Brasileiras de Estireno
EDN	Estireno do Nordeste S/A
H ₃ PO ₄	Ácido Fosfórico
HCl	Ácido Clorídrico
BeCl ₂	Cloreto de Berílio
CdCl ₂	Cloreto de Cádmio
GaCl ₃	Cloreto de Gálio (III)

FeCl ₃	Cloreto de Ferro (III)
SnCl ₄	Tetracloroeto de Estanho
BCl ₃	Tricloreto de Boro
ZrCl ₄	Cloreto de Zircônio (IV)
SbCl ₃	Tricloreto de Antimônio
TiCl ₄	Tetracloroeto de Titânio
BiCl ₃	Cloreto de Bismuto (III)
Td	Temperatura de Decomposição (°C)
Tg	Temperatura de Transição Vítrea (°C)
Pf	Ponto de Fusão (°C)
k	Condutividade (mS.cm ⁻¹)
ρ	Densidade (g.cm ⁻³)
η	Viscosidade (cp)
EMI.Cl ⁻	Cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio
BMI.Cl ⁻	Cloreto de 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio
BMI.N ⁻ (Tf ₂)	Bis (trifluorometanosulfonil) imidado de 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio
BMI. InCl ₄ ⁻	Tetracloroeto de índio de 1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio
C ₂ (MIM) ₂ .2Cl ⁻	Bis cloreto de 3,3-dimetil-1,1-etano di-imidazólio
C ₂ (MIM) ₂ .2Br ⁻	Bis brometo de 3,3-dimetil-1,1-etano di-imidazólio
DCCR	Delineamento composto central rotacional

RESUMO

No presente trabalho, avaliou-se o uso de líquidos iônicos ácidos como catalisadores alternativos para processos de alquilação do benzeno e tolueno com 1-hexeno. Para isso foi necessário a realização de uma série de ensaios comparativos de alquilação em reator de batelada a fim de otimizar o sistema. Foram avaliados influência na atividade catalítica, seletividade, o consumo de catalisador, a temperatura do sistema, o tempo de reação, o percentual de adição do AlCl_3 e a relação de hidrocarboneto aromático:1-hexeno. Os catalisadores estudados foram: $\text{BMI.N}^+(\text{Tf}_2)/\text{AlCl}_3$; $\text{BMI.}(\text{InCl}_4)^-/\text{AlCl}_3$; $\text{C}_2(\text{MIM})_2.2\text{Cl}^-/\text{AlCl}_3$ e $\text{C}_2(\text{MIM})_2.2\text{Br}^-/\text{AlCl}_3$.

Os ensaios mostraram que os quatro catalisadores sintetizados apresentaram conversões acima de 92% e foram 100% seletivos à formação de produtos monoalquilados. No estudo de reutilização, os catalisadores mais eficientes, foram o $\text{BMI.N}^+(\text{Tf}_2)/\text{AlCl}_3$ e o $\text{BMI.}(\text{InCl}_4)^-/\text{AlCl}_3$ com conversões acima de 80% nos 8 ciclos operacionais. No estudo de análise fatorial, realizada a partir dos valores de conversão obtidos com o catalisador $\text{BMI.N}^+(\text{Tf}_2)/\text{AlCl}_3$, foram determinadas as condições ótimas para as reações de alquilação, sendo 50 °C como a melhor temperatura reacional, 17,6:1 a melhor razão molar hidrocarboneto aromático:1-hexeno e 8,8% como melhor percentual de adição de AlCl_3 . Foi possível obter 97% de conversão empregando estas condições reacionais.

ABSTRACT

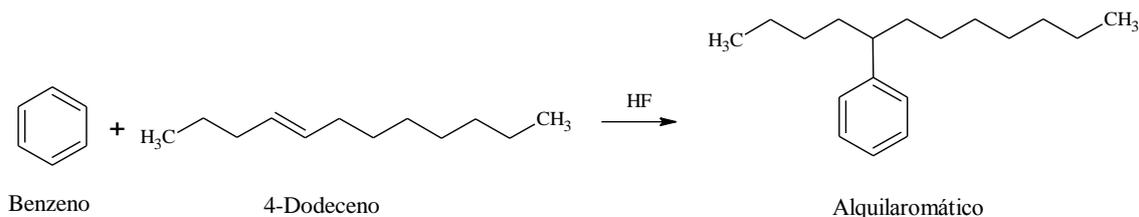
In this work, the acid ionic liquids were used as alternative catalysts for alkylation process of benzene and toluene with 1 - hexene. It was necessary to conduct a serie of comparative tests of alkylation in batch reactor for optimize the system. The catalytic activity, selectivity, catalyst deactivation, system temperature, reaction time, the percentage of addition of the AlCl_3 and the molar ratio of aromatic hydrocarbon and 1-hexene were evaluated. This studie was made with the catalysts $\text{BMI.N}^+(\text{Tf}_2)/\text{AlCl}_3$; $\text{BMI.}(\text{InCl}_4)^-/\text{AlCl}_3$; $\text{C}_2(\text{MIM})_2.2\text{Cl}^-/\text{AlCl}_3$ and $\text{C}_2(\text{MIM})_2.2\text{Br}^-/\text{AlCl}_3$.

The experiments showed that the catalysts synthesized presented conversions above of 92% and selectivity of 100% to the formation of the mono- alkylated products. In the study of the catalyst deactivation it was observed that the more efficient catalysts were $\text{BMI.N}^+(\text{Tf}_2)/\text{AlCl}_3$ and $\text{BMI.}(\text{InCl}_4)^-/\text{AlCl}_3$ with conversions above 80% after 8 operational cycles. Factor analysis performed by values conversion of the $\text{BMI.N}^+(\text{Tf}_2)/\text{AlCl}_3$ catalyst, at owed determine the optimum conditions of the alkylation reactions, an these 50 °C as the best reaction temperature, 17.6:1 the best molar ratio of aromatic hydrocarbon and 1- hexene and the best percentage of AlCl_3 was 8.8%. It was possible to obtain 97% of conversion with these reaction conditions.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1. INTRODUÇÃO

A alquilação de hidrocarbonetos aromáticos com olefinas é um importante ramo da indústria química. Os alquilaromáticos, produzidos pela reação de alquilação do benzeno com olefinas (Esquema 1) utilizam catalisadores ácidos como o ácido fluorídrico (HF), o ácido sulfúrico (H₂SO₄) e o cloreto de alumínio (AlCl₃).



Esquema 1: Equação geral da reação de alquilação do benzeno com 4-dodeceno utilizando o ácido fluorídrico como catalisador.

O uso do ácido sulfúrico como catalisador produz uma grande quantidade de resíduos ácidos cujo processo de regeneração é muito caro. No caso do ácido fluorídrico, sua alta toxicidade inviabiliza o processo, além disso, pode produzir aerossóis perigosos. Entre outras desvantagens, pode-se citar a alta corrosão causada nos equipamentos, o difícil transporte e manuseio, o alto consumo de energia (gastos na separação dos produtos do ácido) e o grande dano ambiental associado ao descarte de resíduos. O cloreto de alumínio além de reagir violentamente com a água resulta em reações não seletivas. No final das reações de alquilação, o cloreto de alumínio não pode ser reutilizado, por isso é destruído e descartado, contribuindo à contaminação ambiental. Devido a isso, vários esforços têm sido feitos a fim de obter processos alternativos que sejam relativamente seguros.¹⁻⁴

Os líquidos iônicos têm sido reconhecidos por ter grande potencial para uma grande variedade de processos, tanto como solventes ou catalisadores para diferentes reações que não causam danos ao meio ambiente.⁵⁻⁷ Líquidos iônicos são sais orgânicos, compostos por cátions orgânicos relativamente grandes e ânions orgânicos ou inorgânicos, que são líquidos a temperaturas inferiores a 100 °C. Eles praticamente não apresentam pressão de vapor e possuem elevada estabilidade térmica e química. Há

inúmeras classes de líquidos iônicos e cada uma oferece a possibilidade da incorporação de diversos grupos funcionais. Uma mudança na estrutura, no grupo funcional ou tamanho dos íons promovem mudanças nas propriedades físicas e químicas, tais como densidade, viscosidade e solubilidade.^{6, 8}

Devido a estas características, os líquidos iônicos podem ser preparados para ter uma acidez elevada, ou associados com ácidos inorgânicos. Além disso, a acidez pode ser ajustada numa faixa entre baixa acidez até superácidos. Dessa maneira, podem ser usados como alternativa em processos de alquilação, pois fornecem condições mais brandas, seletivas e seguras,⁹⁻¹⁷ além de facilitar a separação do produto após do término da reação e possibilitar a reutilização no sistema.⁶

Líquidos iônicos contendo grupos funcionais que forneçam relativa acidez de Lewis ou de Bronsted tem sido sintetizados e utilizados em uma variedade de aplicações.¹⁷⁻²² O primeiro exemplo de uma reação de alquilação utilizando líquidos iônicos foi relatado em 1950²³ e o desenvolvimento de líquidos iônicos cloroaluminatos para reações de alquilação é datada em 1986.²⁴ O uso de líquidos iônicos cloroaluminatos tem sido descrito em patentes,²⁵⁻³⁴ e na literatura aberta.¹⁰⁻¹⁴ Chauvin et al. utilizou líquidos iônicos cloroaluminatos na alquilação do isobutano com 2-buteno e concluiu que é possível obter uma melhor seletividade e conversão do buteno controlando a fração molar de cloreto de alumínio adicionada ao sistema ou através da adição de água (formação de prótons). A desvantagem da adição de água é a desativação por hidrólise do líquido iônico.¹⁰

Duas patentes importantes marcaram o potencial de utilização dos líquidos iônicos cloroaluminatos relacionados à alquilação de compostos aromáticos: a primeira patente veio de Hodgson et al. em 1999³⁵ e a segunda patente veio de Wasserscheid et al. 2000,³⁶ ambas descrevem a reação de alquilação do benzeno com etileno a fim de obter o etilbenzeno. A partir do segundo milênio (2000) um número significativo de publicações científicas comprova o crescente interesse científico neste campo específico. Podemos encontrar na literatura vários exemplos de líquidos iônicos cloroaluminatos que já foram investigados como uma nova fonte de catalisadores amigáveis ao meio ambiente em processos de alquilação.^{3, 4, 11, 12, 37, 45}

Neste estudo é descrito o processo de alquilação do benzeno e tolueno com 1-hexeno utilizando diferentes líquidos iônicos associados com o cloreto de alumínio como catalisador do sistema.

1.1. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal preparar uma série de líquidos iônicos cloroaluminatos e estudar a viabilidade e eficiência na utilização como catalisadores nos processos de alquilação do benzeno e tolueno com 1-hexeno, na obtenção de produtos mono-alquilados.

Algumas variáveis foram estudadas a fim de verificar a influência na atividade catalítica, seletividade e consumo de catalisador. As variáveis estudadas foram a temperatura do sistema, tempo de reação, percentual de adição do AlCl_3 e a relação de hidrocarboneto aromático:1-hexeno.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A alquilação é definida como a introdução de grupos alquil ou aril por substituição ou adição, em compostos orgânicos. O primeiro relato sobre a alquilação foi no ano de 1877 quando Charles Friedel e James Crafts descobriram que os anéis de benzeno podem alquilar pela reação com um cloreto de alquila na presença de cloreto de alumínio como catalisador para formar o isopropilbenzeno (cumeno).^{66, 71} No ano de 1930 Ipatieff e Grosse utilizaram uma mistura de cloreto de alumínio (AlCl_3) com cloreto de hidrogênio como catalisador na alquilação de hexanos com eteno. Este processo foi comercializado em 1938.⁴⁶

Por volta de 1940, foram construídas as primeiras plantas de alquilação, utilizando o ácido sulfúrico (H_2SO_4) como catalisador. Em 1942, Phillips construiu plantas de alquilação utilizando ácido fluorídrico (HF) como catalisador devido à demanda de gasolina de aviação durante a Segunda Guerra Mundial.⁴⁷ Desde então, a produção diária de produtos de alquilação teve um enorme crescimento.

Os processos industriais de fabricação dos produtos de alquilação envolvem, ainda, catalisadores homogêneos como HF, H_2SO_4 e AlCl_3 , que são tóxicos, corrosivos, de difícil transporte, manuseio e estocagem, além do grande dano ambiental associado ao descarte desses resíduos ao meio-ambiente. Devido a isso, a busca por novos catalisadores alternativos e que sejam relativamente seguros tem sido estudados.¹⁻⁴

As zeólitas foram investigadas como catalisadores de alquilação e apesar de suas vantagens (não corrosivo, não tóxico e baixo custo) elas apresentam uma rápida desativação por coque, e assim a conversão global torna-se baixa.^{48, 49}

Alguns superácidos, heteropoliácidos e resinas orgânicas também foram investigados, tanto na forma não suportada ou suportada. Esses materiais também desativam rapidamente e alguns deles possuem risco ambiental e para a saúde.⁵⁰⁻⁵²

Em 2006, uma nova planta industrial de alquilação utilizando líquidos iônicos com cloreto de alumínio (AlCl_3) e cloreto de cobre (CuCl) como catalisador foi construída na China. Esses catalisadores possuem uma elevada capacidade de reutilização.⁵³

Neste capítulo encontram-se descritos alguns dados contidos na literatura científica, relacionados aos fundamentos das reações de alquilação, alquilação de compostos aromáticos e os catalisadores utilizados. Também estão descritos os fundamentos do uso de líquidos iônicos associados com cloreto de alumínio como catalisador nas reações de alquilação de compostos aromáticos com olefinas.

2.1. TECNOLOGIA DE ALQUILAÇÃO

Alquilação é qualquer alteração química de compostos com o objetivo de inserir radical alquila em suas estruturas, substituindo um de seus átomos de hidrogênio. São considerados três tipos de processos de alquilação, segundo a forma de ligação que se efetua:

- O-alquilação: ligação de um grupo alquila a um oxigênio. Normalmente ocorre a substituição de um hidrogênio por um grupo alquila na hidroxila de um álcool alifático ou fenol;
- N-alquilação: ligação de um grupo alquila a um nitrogênio. Neste tipo de alquilação são obtidas as alquil aminas alifáticas e alquil aminas aromáticas, pela ação de um haleto de alquila e álcool em presença de amônia ou aminas e ácido sulfúrico (H_2SO_4).
- C-alquilação: ligação de um grupo alquila a um carbono. Dentro de todos os processos de alquilação, a C-alquilação é a que possui maior aplicabilidade industrial.

Os diferentes tipos de alquilação diferenciam-se essencialmente do ponto de vista estrutural. A união de um grupo alquila a um átomo de carbono, oxigênio ou nitrogênio pode efetuar-se, em muitos casos, com o mesmo agente de alquilação, como por exemplo, o cloro etano.^{62, 63}

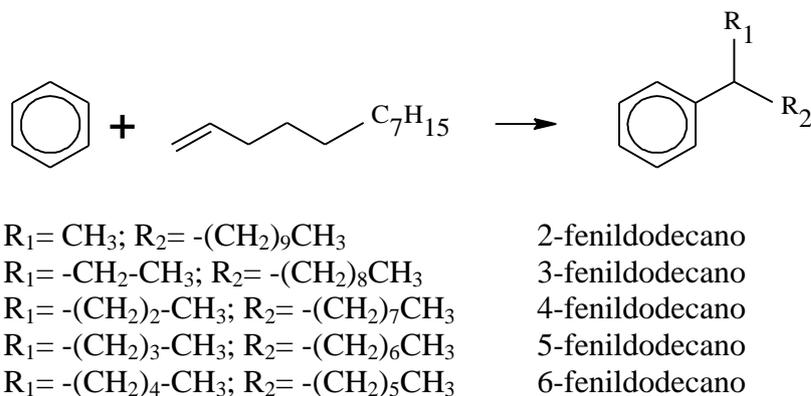
A incorporação de radical alquila a hidrocarbonetos alifáticos requer condições reacionais drásticas, como a geração de radicais livres. No caso dos hidrocarbonetos aromáticos, a ressonância eletrônica devida ao anel benzênico permite sua alquilação em condições bem mais amenas, sendo necessária, porém, a utilização de catalisadores adequados. Compostos como olefinas, álcoois, éteres, halogenetos de alquila, dentre outros, podem ser usados como agentes de alquilação de anéis aromáticos, em reações de catálise ácida. As reações de catálise protônica adicional, em que se empregam ácidos minerais como o ácido sulfúrico (H_2SO_4) ou o ácido fluorídrico (HF), ou do tipo Friedel-Crafts, em que se utilizam sais inorgânicos como o cloreto de zinco ($ZnCl_2$), o cloreto de alumínio ($AlCl_3$) ou o fluoreto de boro (BF_3) são particularmente eficientes para alquilações aromáticas.^{62, 63}

As reações de alquilação são utilizadas em uma variedade de processos industriais. Dentre elas citamos as indústrias de base (intermediários químicos), química fina (farmacêuticos e defensivos agrícolas) e indústrias de corantes orgânicos. A alquilação de hidrocarbonetos aromáticos com olefinas a fim de obter intermediários aromáticos é um importante ramo da indústria química e aplicada em grande escala.¹

A alquilação de benzeno por catálise ácida com eteno e propeno consumiu, em 1999, 70% dos 29,3 milhões de toneladas de benzeno produzidos mundialmente, dos quais 53% para fabricação de etil-benzeno e 17% para fabricação do isopropilbenzeno (cumeno). É também importante o p-diisopropilbenzeno, os alquilbenzenos lineares (C_{10} - C_{14} ; deceno-tetradeceno), o cimeno, o p-etiltolueno o 4-*t*-butiltolueno e intermediários obtidos por alquilação ácida dos anéis aromáticos do benzeno ou do tolueno.¹

A alquilação do benzeno com olefinas (C_{10} - C_{14} ; deceno-tetradeceno) é uma aplicação industrial bem estabelecida (Esquema 2), que produz alquilbenzenos lineares (LABs) que são utilizados como intermediários na fabricação de detergentes e surfactantes (tensoativos).⁵⁸ A demanda dos alquilbenzenos lineares no mundo é de 2,7 milhões de toneladas por ano, sendo esperado o seu crescimento principalmente nas áreas menos desenvolvidas.¹ No Brasil, a DETEN Química S/A produz 220.000 toneladas anualmente de alquilbenzenos lineares (matéria química básica para a

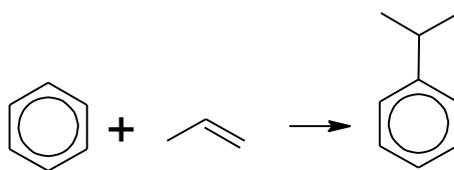
produção do alquilbenzeno linear sulfonato, que é o tensoativo mais utilizado mundialmente para a produção de detergentes líquidos e em pó).^{54, 55}



Esquema 2: Esquema da produção de alquilbenzenos lineares.⁵⁸

No Brasil utilizam-se processos de alquilação do benzeno para a produção de diversos derivados de aromáticos, tais como o cumeno (isopropilbenzeno), dodecilbenzeno, nonifenol entre outros.¹⁴⁶

A Unipar Química Ltda utiliza o processo de alquilação do benzeno e propeno a fim de obter o isopropilbenzeno (Esquema 3).¹⁴⁵ Para isso, partem de uma mistura de propeno e propano na proporção de 1:1. Essa mistura é enviada a um reator de leito catalítico, juntamente com o benzeno, na temperatura de 180-200 °C e pressão de 40 atm.¹⁴⁶



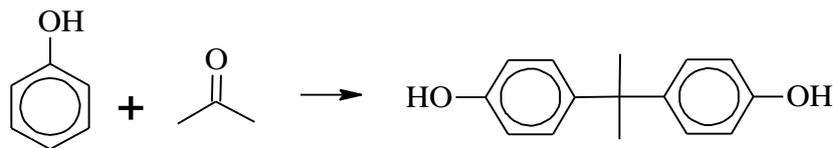
Esquema 3: Esquema de formação do isopropilbenzeno a partir da alquilação do benzeno e propeno.

A alquilação do benzeno com olefinas, tais como noneno e dodecano, produzem derivados do alquilbenzeno, importantes para a indústria de detergentes e tensoativos, geralmente, utilizando cloreto de alumínio (AlCl_3) como catalisador. Também são encontradas rotas industriais que empregam compostos monoclorados entre C_{12} - C_{14} em substituição às olefinas. A alquilação é realizada utilizando o cloreto de alumínio

(AlCl₃) como catalisador em reator com agitação contínua em temperaturas que variam de 35-70 °C, dependendo do agente de alquilação. Quando a alquilação é feita com frações monocloradas de querosene (C₁₂ – C₁₄), a temperatura no reator é mantida entre 38-49 °C sendo então elevada à 170 °C. A alquilação também pode ser realizada em presença do ácido sulfúrico (H₂SO₄) ou ácido fluorídrico (HF).¹⁴⁶

As empresas Clariant e Oxiteno realizam a alquilação do fenol com noneno para a fabricação do nonilfenol, importante matéria prima na fabricação de tensoativos e detergentes.¹⁴⁶

A empresa Rhodia S/A produz Bisfenol A (matéria-prima importante na obtenção de policarbonatos e resinas epóxi) a partir da reação de alquilação do fenol e acetona (Esquema 4) em presença do ácido clorídrico (HCl).¹⁴⁶



Esquema 4: Esquema de formação do Bisfenol A, a partir da alquilação do fenol e acetona.

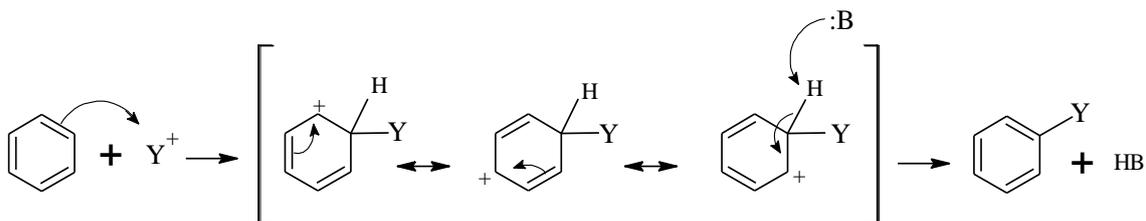
As companhias brasileiras de Estireno (CBE), Estireno do Nordeste S/A (EDN)¹⁴⁶ e INNOVA Química S/A^{56, 57} são os principais produtores do país do produto de alquilação Etilbenzeno (matéria-prima utilizada na obtenção do estireno).

Os processos de alquilação são realizados em muitos casos, em batelada. Os equipamentos como tanques, reatores e tubulação devem ser de aço inoxidável para evitar a corrosão provocada pela ação do oxigênio livre, mas também, podem ser do tipo vitrificado quando a ação corrosiva é muito intensa. Como a pressão favorece a alquilação, os reatores empregados são na maioria do tipo autoclave. Para a recuperação e purificação do produto alquilado utilizam-se colunas de destilação, retificação e fracionamento.¹⁴⁶

2.2. MECANISMO DOS PROCESSOS DE ALQUILAÇÃO

Na alquilação de anéis aromáticos, um átomo de hidrogênio de um núcleo aromático é substituído por um grupo alquila através da interação de um agente alquilante com um catalisador.

A reação tem por característica a ação do catalisador, pela geração de um carbocátion, que por ser um eletrófilo forte, promoverá a alquilação do anel aromático. A reação se processa em duas etapas. A primeira etapa ocorre pelo ataque dos elétrons π da insaturação no eletrófilo. Esta é a etapa lenta, pois ocorre a formação do carbocátion, e como conseqüência, determina a velocidade da reação. A estrutura deste carbocátion pode ser estabilizada por ressonância, onde se formam três contribuições canônicas. Esta etapa é bastante favorecida, pois existem três estruturas de ressonância para o íon arênio formado, conforme mostra o Esquema 5.⁶⁴⁻⁶⁶



Esquema 5: Mecanismo genérico de substituições eletrofílicas aromáticas.

A segunda etapa é rápida e ocorre quando a parte negativa do reagente remove um hidrogênio do carbono, no qual o eletrófilo se ligou.⁶⁴⁻⁶⁶

O benzeno é suscetível ao ataque eletrofílico principalmente devido à exposição de seus elétrons π . Desse modo, o benzeno se parece com um alceno, porque na reação de um alceno com um eletrófilo, o sítio de ataque é a ligação π exposta.⁶⁴⁻⁶⁶

O benzeno difere de um alceno de uma maneira muito significativa. A camada fechada dos seis elétrons π confere a ele uma estabilidade especial. Assim, embora o benzeno suscetível ao ataque eletrofílico, sofre reações de substituição em vez de

reações de adição. Reações de substituição permitem aos seis elétrons π do aromático ser regenerados após o ataque eletrofílico.⁶⁴⁻⁶⁶

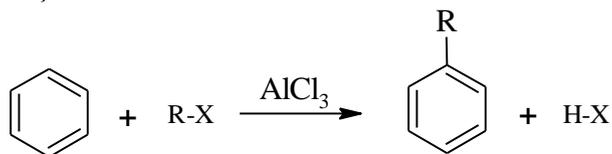
Quando o catalisador utilizado nas reações de alquilação de compostos aromáticos for um ácido de Lewis (AlCl_3 , ZnCl_2 , dentre outros) denominamos alquilação de Friedel-Crafts em homenagem à Charles Friedel e James M. Crafts pelo desenvolvimento que proporcionaram a esse tipo de reação química.^{62, 63, 66}

De acordo com Shiina e Suzuki (2002) a reação de Friedel-Crafts é uma das mais utilizadas em química orgânica sintética, sendo que a síntese de arenos substituídos (via adição eletrofílica de espécies catiônicas em compostos aromáticos) é uma das mais empregadas.⁶⁷ Segundo Morrison e Boyd (1974),⁶⁸ Srirattnai et al. (2002)⁶⁹ e Singer et al. (2001)⁷⁰ as reações de alquilação de Friedel-Crafts constituem o método mais eficiente para a incorporação de radicais alquila em anéis aromáticos.

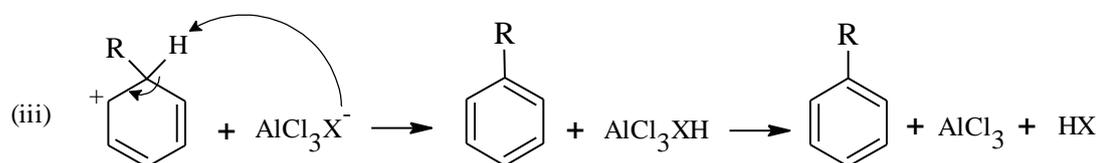
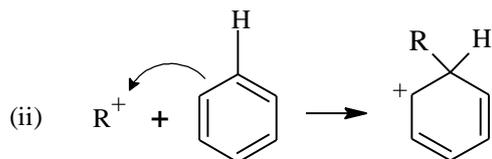
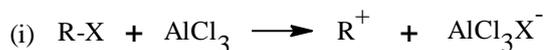
Neste tipo de reação, um halogeneto de alquila, de fórmula geral R-X , é convertido a um carbocátion livre (R^+) ou a um complexo polarizado pela ação de um catalisador (ácido de Lewis). Em seguida, a espécie catiônica formada é estabilizada pelo ataque eletrofílico aromático, produzindo o derivado alquilado, segundo a reação de substituição eletrofílica. A reação geral e seu mecanismo são apresentados no Esquema 6.⁶⁴⁻⁶⁶

O grau de dificuldade da execução de uma alquilação de Friedel-Crafts varia com a estrutura do anel aromático que está sendo alquilado. A presença de substituintes orto-para dirigentes normalmente facilita a alquilação do anel, enquanto que o meta dirigente dificulta a alquilação, devido à desativação do anel. A velocidade da reação de alquilação é muito baixa em anéis desativados.⁶⁴⁻⁶⁶

Reação Geral:



Mecanismo:



Esquema 6: Mecanismo da reação de alquilação de Friedel-Crafts.

Substituintes do anel também dificultam a reação, devido aos pares de elétrons disponíveis. Dessa maneira, atuam como bases de Lewis formando complexos com o ácido de Lewis. Este é o caso dos substituintes amino (NH_2) cujo complexo formado com o ácido de Lewis apresenta uma resistência à alquilação equivalente ao substituinte nitro (NO_2), considerado um dos substituintes que mais desativam o anel aromático nas substituições eletrofílicas.⁶⁴⁻⁶⁶

2.2.1. Efeito dos Substituintes na Reatividade

Alguns substituintes tornam o anel aromático mais reativo e outros o tornam menos reativo que o benzeno diante da substituição eletrofílica em aromáticos (Figura 1). Substituintes que são capazes de doar elétrons ao anel benzênico vão estabilizar tanto o carbocátion intermediário, quanto o estado de transição que leva à sua formação, aumentando assim a velocidade da substituição eletrofílica em aromáticos. Por outro

lado, substituintes que retiram elétrons do anel benzênico vão desestabilizar o carbocátion intermediário e o estado de transição que leva à sua formação, diminuindo assim a velocidade da substituição eletrofílica em aromáticos.⁶⁴⁻⁶⁶

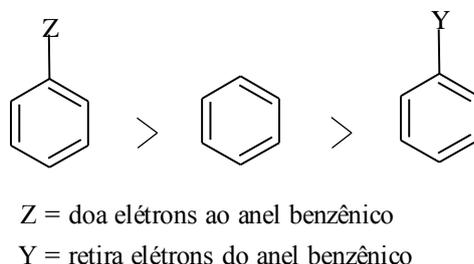


Figura 1: Velocidade relativa de substituição eletrofílica.

Os substituintes podem doar ou retirar elétrons através de duas maneiras: doação e retirada indutiva de elétrons e doação ou retirada de elétrons por ressonância.⁶⁴⁻⁶⁶

Na doação indutiva de elétrons se um substituinte que está ligado a um anel benzênico é um retirador de elétrons mais fraco do que um hidrogênio, os elétrons da ligação σ que ligam o substituinte ao anel benzênico migrarão mais facilmente através do anel do que aqueles da ligação σ que ligam o hidrogênio ao anel. Tal substituinte, comparado com o hidrogênio, doa elétrons indutivamente. A doação de elétrons através de uma ligação σ é denominada doação indutiva de elétrons.⁶⁴⁻⁶⁶

Se um substituinte é melhor retirador de elétrons do que o hidrogênio, ele vai retirar os elétrons σ para fora do anel benzênico mais fortemente do que um hidrogênio o faria. A retirada de elétrons através de uma ligação σ é denominada retirada indutiva de elétrons. A Figura 2 representa a ilustração esquemática da doação e retirada indutiva de elétrons.⁶⁴⁻⁶⁶

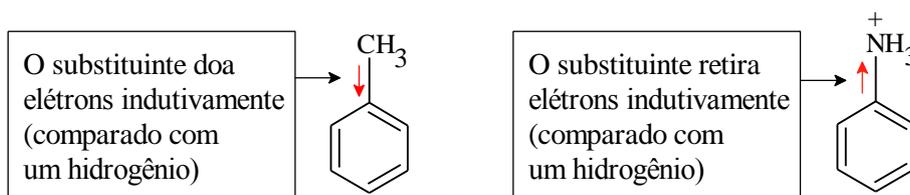


Figura 2: Ilustração esquemática da doação e retirada indutiva de elétrons.

A doação de elétrons por ressonância (Figura 3) acontece quando um substituinte tem um par isolado de elétrons no átomo que está diretamente ligado ao anel benzênico. Esse par isolado pode ser deslocalizado para dentro do anel. Substituintes como NH_2 , OH e OR doam elétrons por ressonância.⁶⁴⁻⁶⁶

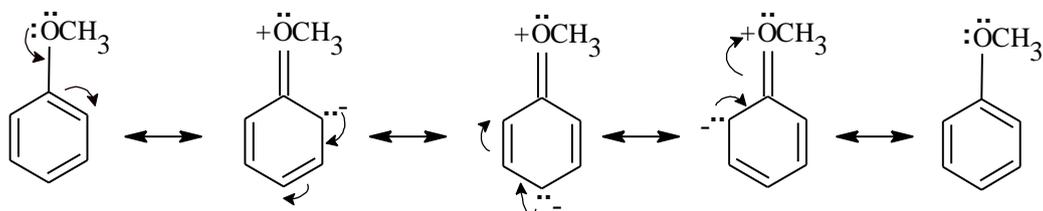


Figura 3: Doação de elétrons a um anel benzênico por ressonância.

Quando um substituinte está ligado ao anel benzênico por um átomo que é duplo ou triplamente ligado a um átomo mais eletronegativo, os elétrons π do anel podem ser deslocalizados em direção ao substituinte. Tais substituintes retiram elétrons por ressonância, como demonstrado na Figura 4. Substituintes como $\text{C}=\text{O}$ e NO_2 retiram elétrons por ressonância.⁶⁴⁻⁶⁶

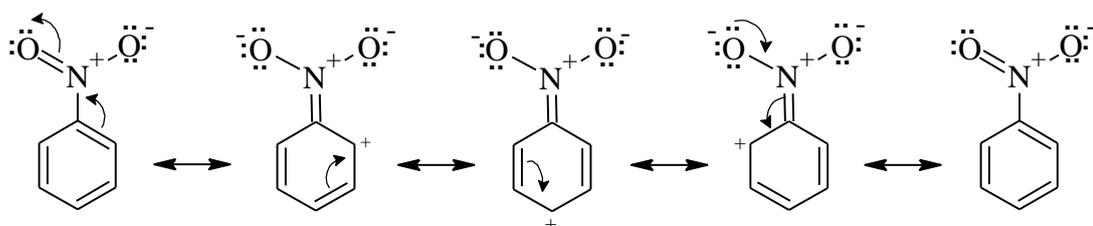
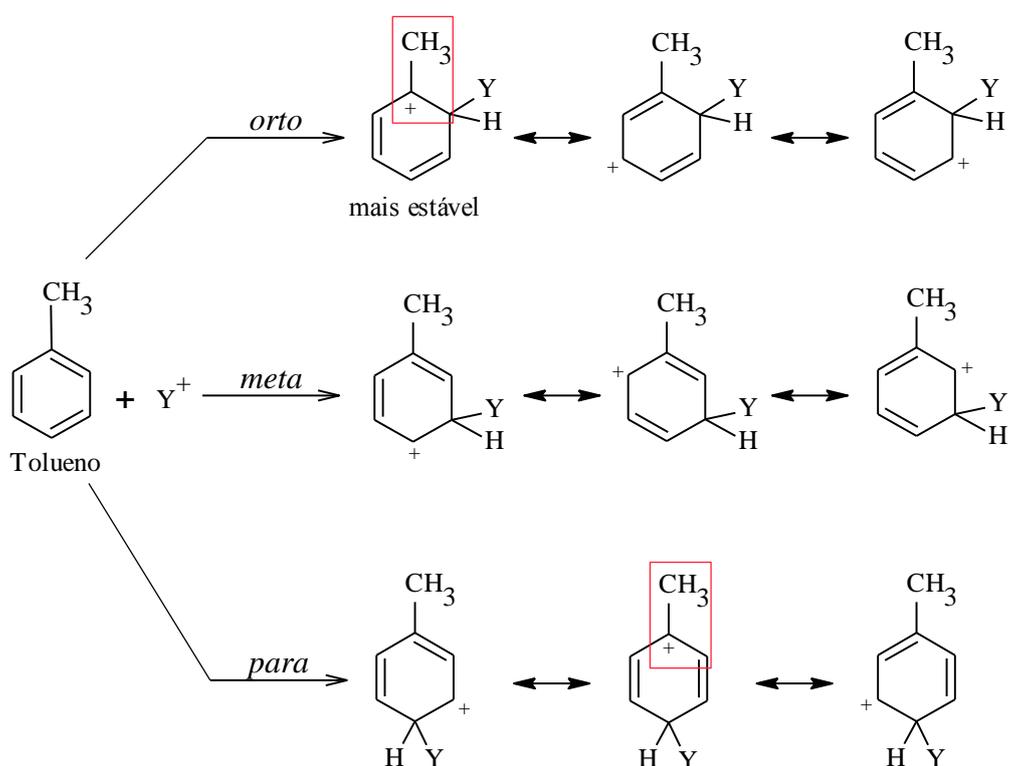


Figura 4: Retirada de elétrons a um anel benzênico por ressonância.

A Tabela I apresenta os substituintes de acordo com o modo como afetam a reatividade do anel benzênico diante da substituição eletrofílica em aromáticos, quando comparados com o benzeno (no qual o substituinte é um hidrogênio).⁶⁴⁻⁶⁶

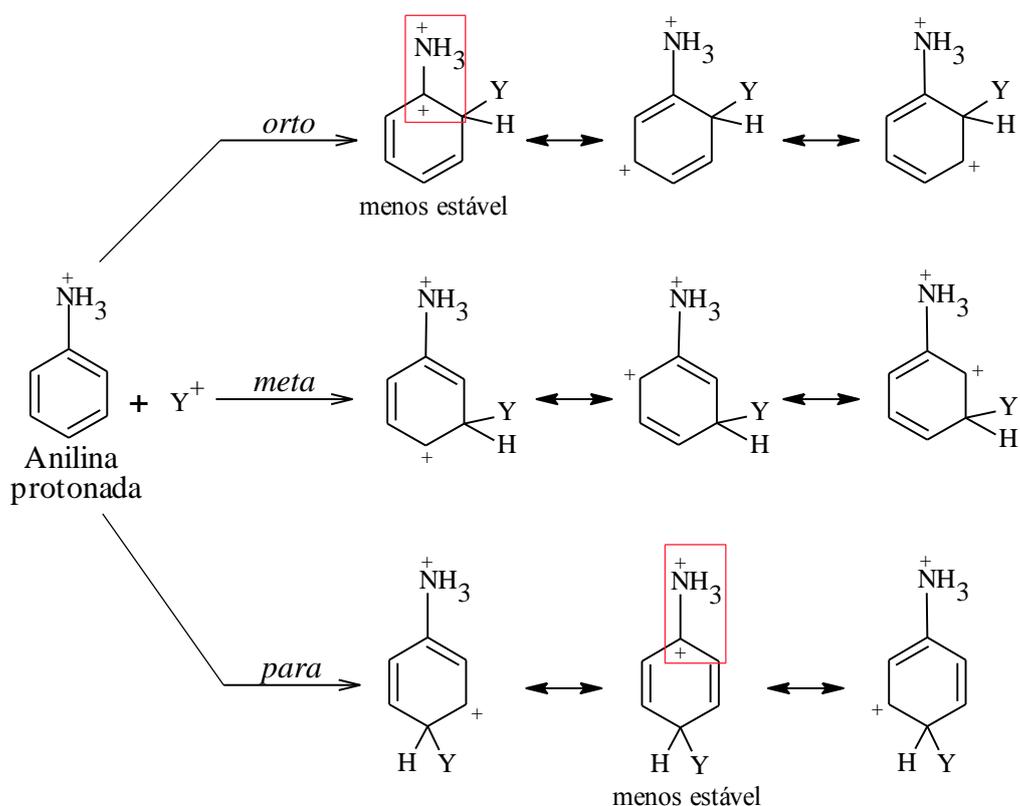
Quando um substituinte doa elétrons indutivamente (como por exemplo, o grupo metila) as estruturas de ressonância indicadas no Esquema 7 são as mais estáveis. O substituinte é ligado diretamente ao carbono carregado positivamente, cujo substituinte pode estabilizar por doação indutiva de elétrons. Essas estruturas de ressonância relativamente estáveis são obtidas somente quando o grupo que entra é dirigido à uma posição orto ou para. O carbocátion mais estável é obtido pela orientação do grupo que entra para as posições orto e para. Assim, qualquer substituinte que doe elétrons indutivamente é um orientador *orto-para*.⁶⁴⁻⁶⁶



Esquema 7: Estruturas dos carbocátions intermediários formados a partir da reação de um eletrófilo com tolueno nas posições *orto*, *meta* e *para*.⁶⁶

Se um substituinte doa elétrons por ressonância, os carbocátions formados pela substituição do eletrófilo que entra nas posições *orto* e *para* tem uma quarta forma de ressonância. Essa é uma forma de ressonância especialmente estável, porque é a única em que todos os átomos (exceto hidrogênios) possuem octetos completos. Portanto, todos os substituintes que doam elétrons por ressonância são orientadores *orto-para*.⁶⁴⁻⁶⁶

Substituintes com uma carga positiva ou uma carga parcial positiva no átomo ligado ao anel benzênico retiram elétrons indutivamente do anel benzênico e, além disso, retiram elétrons por ressonância. Para todos esses substituintes, as estruturas de ressonância são as menos estáveis, porque elas têm uma carga positiva em cada um dos dois átomos adjacentes, de modo que o carbocátion mais estável é formado quando o eletrófilo que entra é dirigido à posição *meta* (Esquema 8). Assim, todos os substituintes que retiram elétrons (exceto os halogênios, que são orientadores *orto-para*, uma vez que, doam elétrons por ressonância) são orientadores *meta*.⁶⁴⁻⁶⁶



Esquema 8: Estruturas dos carbocátions intermediários formados a partir da reação de um eletrófilo com a anilina protonada nas posições *orto*, *meta* e *para*.⁶⁶

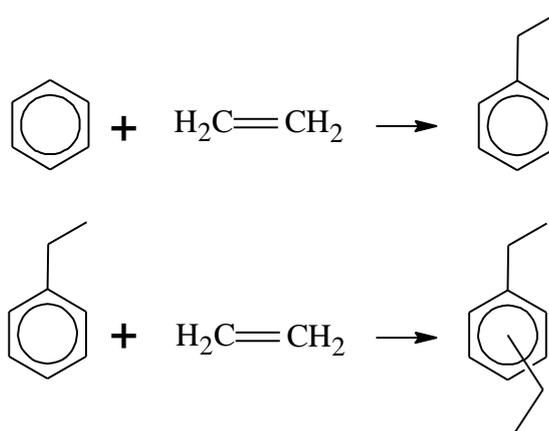
A alquilação de Friedel-Crafts não ocorrerá se no anel aromático o orientador existente for *meta* (desativante forte ou moderado). Por exemplo, o par de elétrons livres do grupo amino da anilina vai complexar com o ácido de Lewis (AlCl₃), necessário para que a reação ocorra, convertendo o substituinte NH₂ em um orientador *meta* desativante.⁶⁴⁻⁶⁶

2.3. CATALISADORES PARA OS PROCESSOS DE ALQUILAÇÃO

Industrialmente, os processos de alquilação são conduzidos utilizando catalisadores ácidos. Esses agem através do incremento do caráter eletrofílico no reagente. Dentre os catalisadores ácidos utilizados em processos de alquilação, estão os catalisadores de Friedel-Crafts (AlCl_3 , BF_3 , BCl_3 , BeCl_2 , CdCl_2 , ZnCl_2 , GaCl_3 , FeCl_3 , SbCl_3 , BiCl_3 , TiCl_4 , ZrCl_4 , SnCl_4) que atuam como ácido de Lewis e alguns ácidos minerais como H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 e HF . Alguns ácidos minerais atuam isolados como ácido de Brönsted ou em conjunto com os catalisadores de Friedel-Crafts.⁵⁹⁻⁶¹

O tipo de ácido utilizado como catalisador tem grande influência na qualidade e distribuição dos produtos formados. Os catalisadores ácidos mais utilizados em processos de alquilação de compostos aromáticos com alcenos são: ácido sulfúrico, ácido fluorídrico e cloreto de alumínio.⁵⁹⁻⁶¹

O processo tradicional de alquilação do benzeno com etileno, desenvolvido na década de 1930, utilizava o catalisador de Friedel-Crafts ($\text{AlCl}_3\text{-HCl}$) em temperatura de 160 °C. O produto formado por este sistema (etilbenzeno) pode ser submetido à polialquilação para a formação de di e outros polietilbenzenos (Esquema 9).¹

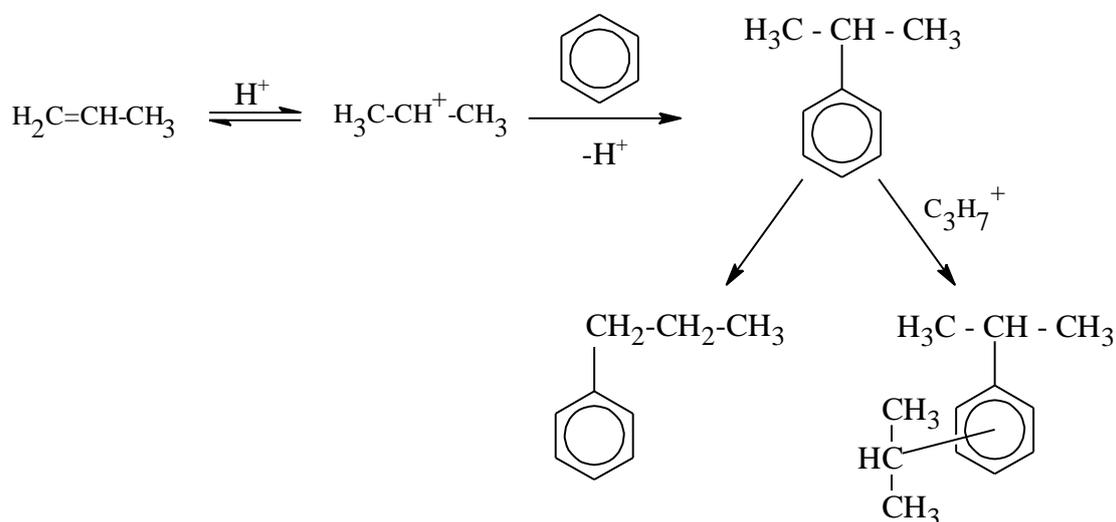


Esquema 9: Esquema da produção de etilbenzeno e polietilbenzeno.¹

A primeira tecnologia de processo industrial para a formação de isopropilbenzeno (cumeno) utilizava o ácido sulfúrico como catalisador. O cumeno era utilizado como um

agente de mistura para a gasolina, para elevar seu índice de octano durante a Segunda Guerra Mundial.¹ Por volta de 1970, outra tecnologia foi introduzida com o objetivo de melhorar o rendimento do cumeno, com o uso do catalisador $\text{AlCl}_3\text{-HCl}$. No entanto, apenas algumas plantas utilizaram esta tecnologia.¹

O mecanismo de alquilação do benzeno e propileno catalisada por ácido envolvem a protonação do propileno por meio dos sítios ácidos (Esquema 10). As espécies protonadas reagem com o benzeno, produzindo assim, o isopropilbenzeno (cumeno) e subsequentemente podem reagir novamente formando os produtos di e tri-isopropilbenzeno.¹



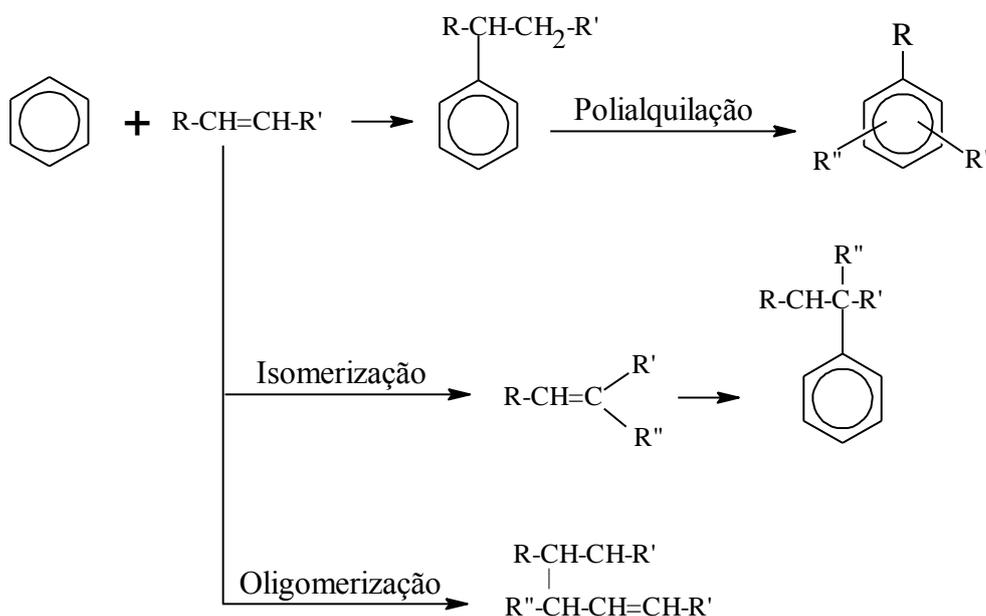
Esquema 10: Alquilação do benzeno com propileno.¹

O isopropilbenzeno (cumeno) é o intermediário para a produção de fenol e acetona e sua utilização em todo o mundo é de cerca de 8 milhões de toneladas por ano, distribuídos por cerca de 40 plantas.¹

Os processos tradicionais para a produção dos alquilbenzenos lineares (LABs) empregam os seguintes catalisadores:

- Ácido fluorídrico para a alquilação do benzeno com olefinas $\text{C}_{10}\text{-C}_{14}$;
- Cloreto de alumínio para a alquilação do benzeno com cloroparafinas $\text{C}_{10}\text{-C}_{14}$ e benzeno com olefinas $\text{C}_{10}\text{-C}_{14}$.

A maior parte do alquilbenzenos lineares é produzida utilizando o ácido fluorídrico como catalisador. Este sistema de reação apresenta como subprodutos os polialquilbenzenos e tetralinas produzidos por reações secundárias do benzeno e os alquilbenzenos ramificados e oligômeros produzidos por reações secundárias da olefina (Esquema 11). As reações de polialquilação e oligomerização são reprimidas com o aumento da quantidade de benzeno em relação à olefina no início do processo e o controle de temperatura do meio reacional minimiza a isomerização de olefinas. Nos processos comerciais a relação molar de benzeno:olefina é fixada em 8:1.¹



Esquema 11: Esquema de reação da alquilação do benzeno com olefinas (C₁₀-C₁₄) e possíveis subprodutos.¹

Os métodos convencionais para as reações de alquilação de compostos aromáticos com olefinas ainda utilizam como catalisadores ácidos o ácido sulfúrico, o ácido fluorídrico e cloreto de alumínio, porém estes processos apresentam sérias desvantagens.⁷²

O ácido fluorídrico é altamente tóxico, corrosivo e volátil. Produz aerossóis perigosos e as plantas industriais necessitam ser equipadas com segurança cara para impedir a fuga do ácido para a atmosfera. No processo utiliza-se 1 Kg do ácido para 1 tonelada de alquilado e o produto formado se dissolve no ácido. Devido a isso, é

necessário separar o produto formado e regenerar o ácido, o que eleva o custo dessa operação. O custo dessa operação é extremamente elevado.^{2-4,73,74}

O uso do ácido sulfúrico também tem desvantagens, mas em comparação com o ácido fluorídrico ele é menos tóxico, menos volátil e, portanto sua operação é um pouco mais fácil. O ácido sulfúrico também é corrosivo e seu consumo é mais elevado, uma vez que, se utiliza 100 Kg de ácido para 1 tonelada de alquilado.^{2-4,73,74}

O cloreto de alumínio é corrosivo, reage violentamente com a água e as reações não são seletivas. É utilizado em quantidades estequiométricas ou em excesso e no final da reação o cloreto de alumínio não pode ser reutilizado. Devido a isso, ele é destruído no final das reações e descartado. Esse descarte é extremamente problemático devido à contaminação ambiental.^{2-4,73,74}

A busca por novos catalisadores mais eficazes, menos perigosos e que sejam ecologicamente corretos tem levado vários grupos a pesquisarem sistemas alternativos. Entre as alternativas de catalisadores propostos podemos citar as zeólitas, alguns superácidos, heteropoliácidos, resinas orgânicas e os líquidos iônicos.¹⁻⁴

O processo de alquilação utilizando zeólitas teve sua descoberta em 1980, através da aplicação da zeólita mesoporosa (H-ZSM-5) como catalisador na produção do etilbenzeno. Devido às características estruturais das zeólitas, sua acidez se encontra no interior, dessa maneira pode ser manuseada mais facilmente que o ácido fluorídrico, por exemplo. As zeólitas não são corrosivas nem tóxicas e seu custo é baixo, mas tem como desvantagem a rápida desativação por coque. Dessa maneira, a conversão global torna-se baixa.^{48, 49, 75}

Alguns superácidos, heteropoliácidos e resinas orgânicas também foram investigados, tanto na forma não suportada ou suportada. Estes materiais também desativam rapidamente e alguns deles possuem risco ambiental e para a saúde.⁵⁰⁻⁵²

Os líquidos iônicos têm sido reconhecidos por ter grande potencial como catalisador para reações de alquilação. Eles podem ser preparados para ter uma acidez elevada ou associados com ácidos inorgânicos, de maneira a fornecer relativa acidez de Lewis ou

Brønsted. Devido a isso, se apresentam como ótima alternativa em processos de alquilação, pois fornecem condições mais confortáveis, seletivas e seguras. Não causam danos ao meio ambiente, tem grande capacidade de reciclagem e fácil separação do produto após o término da reação.^{5-7, 9-17}

2.4. LÍQUIDOS IÔNICOS

Ao ouvir esse nome, uma das ideias que certamente passaria pelo pensamento é de “íons na fase líquida”, facilmente obtidos se tentarmos dissolver um pouco de sal de cozinha, o conhecido cloreto de sódio (NaCl), em água. Mas neste caso, não estamos na presença de um líquido iônico, mas sim de uma solução, onde o meio é a água. Nem sempre, as soluções são constituídas por íons, se bem que, no caso do cloreto de sódio os íons Na^+ e Cl^- são facilmente solvatados pelas moléculas de água, podendo ser designada como solução iônica. O que diferencia uma solução iônica de um líquido iônico é que este último é apenas constituído por íons sem um meio envolvente como a água ou qualquer outro solvente.

Os líquidos iônicos (LIs) são geralmente compostos formados por um cátion orgânico volumoso e um ânion orgânico ou inorgânico, fracamente coordenado. Foram definidos como sais orgânicos que geralmente apresentam-se líquidos à temperatura ambiente e com ponto de fusão até 100 °C. Neste conceito está implícita a diferença entre líquidos iônicos e sais fundidos. Enquanto um sal fundido é geralmente referido como possuindo uma alta temperatura de fusão, alta viscosidade e ser um meio corrosivo; líquidos iônicos apresentam-se líquidos a baixas temperaturas. Entretanto, muitos compostos de ponto de fusão até 100 °C também tem sido denominados de LIs. Uma denominação mais apropriada para LIs é de líquidos que apresentam estrutura iônico-molecular.^{6, 78}

A primeira pesquisa relacionada à síntese de líquidos iônicos foi descrita por Walden no ano de 1914. Walden sintetizou o nitrato de etilamônio a partir da reação do ácido nítrico concentrado com etilamina. No entanto, a primeira patente envolvendo LIs foi publicada no ano de 1934 e descreve o processo de dissolução da celulose em sais que continham haletos como ânions e derivados da piridina com nitrogênios

quaternários como cátion.⁷⁹ Em 1948, Hurley e Wier (Instituto Rice, Texas) desenvolveram sais de baixo ponto de fusão contendo íons cloroaluminatos utilizado como solução para banho de galvanoplastia de alumínio.⁸⁰⁻⁸² No entanto, esse sistema não foi estudado em maiores detalhes até 1970, quando os grupos de Osteryoung e Hussey conseguiram preparar líquidos iônicos cloroaluminatos em temperatura ambiente. Durante este período a principal área de investigação dos líquidos iônicos era no campo da eletroquímica.⁸³⁻⁸⁵

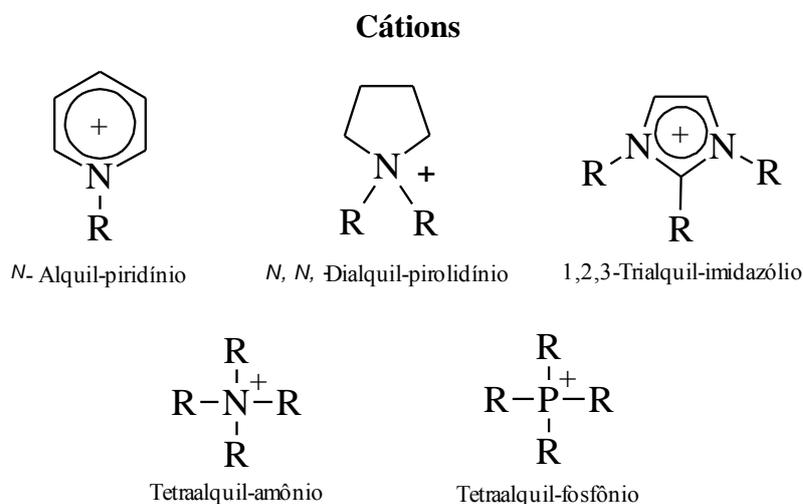
A partir da década de setenta os LIs passaram a ser utilizados como catalisadores em reações orgânicas de alquilação e acilação de olefinas e como solventes para diferentes reações. Um exemplo notável desse uso é a reação de alquilação do hexametilbenzeno iniciadas eletroquimicamente e descrita por Koch em 1976.⁹⁰

No início da década de oitenta foram introduzidos os sais obtidos pela reação do cloreto de 1,3-dialquilimidazólio com tricloreto de alumínio com temperaturas de fusão inferiores aos seus análogos contendo o cátion alquilpiridínio. Por exemplo, a mistura formada com cloreto de 1-etil-3-metilimidazólio (EMI.Cl⁻) e AlCl₃ com composição 67 mol-% em alumínio, apresenta ponto de fusão de -80 °C.⁸⁵ Esses compostos demonstraram grande interesse em domínios como a eletroquímica,⁹¹ baterias, solventes para análise espectroscópicas de compostos metálicos,⁹² como solventes e catalisadores ácidos para reações orgânicas.^{10, 90, 93}

Em 1992, foi publicada uma comunicação referente à síntese de LIs imidazólicos contendo os ânions NO₃⁻, NO₂⁻, BF₄⁻ e SO₄²⁻.²⁻⁹⁴ Na segunda metade da década de 1990 foram publicadas sínteses dos LIs formados com o cátion 1-n-butil-3-metilimidazólio. Esta substituição assimétrica do anel em combinação com ânions mais fracamente coordenados resultou em grande diminuição do ponto de fusão destes LIs, visto que a maioria dos seus derivados encontra-se no estado líquido à temperatura ambiente.^{6, 95}

O grande número de líquidos iônicos que são encontrados hoje e suas diferentes aplicações são devido à grande variedade de cátions, na maioria das vezes combinações de cátions orgânicos como tetra-alquil amônio ou fosfônio ou, mais frequentemente cátions heteroaromáticos, tais como 1,3-dialquil-imidazólio ou 1,2,3-trialquil-imidazólio e N-alquil-piridínio, enquanto que a espécie aniônica é composta por ânions

orgânicos e inorgânicos, tais como: Cl^- , NO_3^- , BF_4^- , PF_6^- , CF_3COO^- , SbF_6^- , $\text{N}(\text{Tf}_2)^-$, entre outros. A Figura 5 apresenta alguns exemplos de cátions e ânions.^{15, 82, 96}



Geralmente o R=Me, Et, nPr, nBu, nOct, nDec, nDodec, MeOet, Bz, etc.

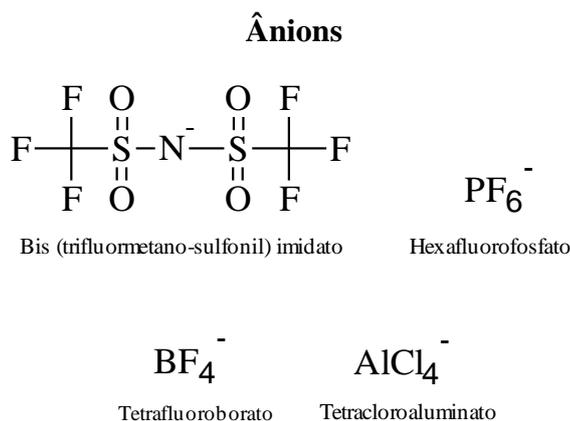


Figura 5: Exemplos de cátions e ânions encontrados nos líquidos iônicos.

As características estruturais que estes compostos apresentam são únicas, pois apresentam auto-organização na fase sólida, líquida e gasosa. Os sais de 1,3-dialquilimidazólio têm tendência a formar redes conectadas por ligações de hidrogênio. O retículo cristalino é formado por um cátion rodeado por três ânions e da mesma forma um ânion é rodeado por três cátions imidazólio, conforme ilustrado na Figura 6.⁹⁶⁻⁹⁸

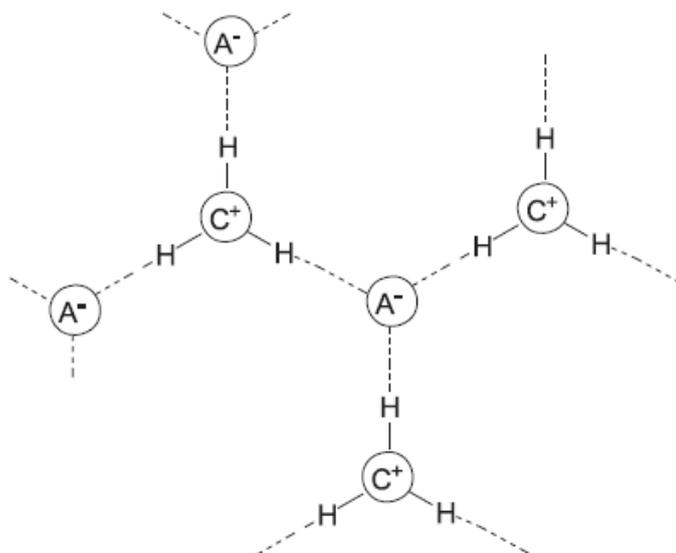


Figura 6: Modelo simplificado para uma estrutura polimérica supramolecular de um líquido iônico imidazólio. Um cátion (C) cercado por três ânions (A).

O grande número de possíveis combinações entre cátions e ânions confere aos LIs diversas propriedades e versatilidade, podendo ser usados em diversas aplicações na indústria química.

2.4.1. Síntese dos Líquidos Iônicos

Para o preparo dos LIs é necessária a realização de duas etapas (Figura 7). A primeira etapa na síntese dos LIs é a quaternização de um heterociclo nitrogenado, como por exemplo: o imidazol, piridina, isoquinolina, amina terciária ou fosfano. A quaternização é realizada por uma reação de alquilação utilizando um haleto de alquila. Os LIs obtidos após esta etapa são conhecidos como LIs de primeira geração. Os sais resultantes [(cátion)⁺(X)⁻] a partir da etapa de quaternização já possuem pontos de fusão abaixo de 100 °C.¹¹⁶

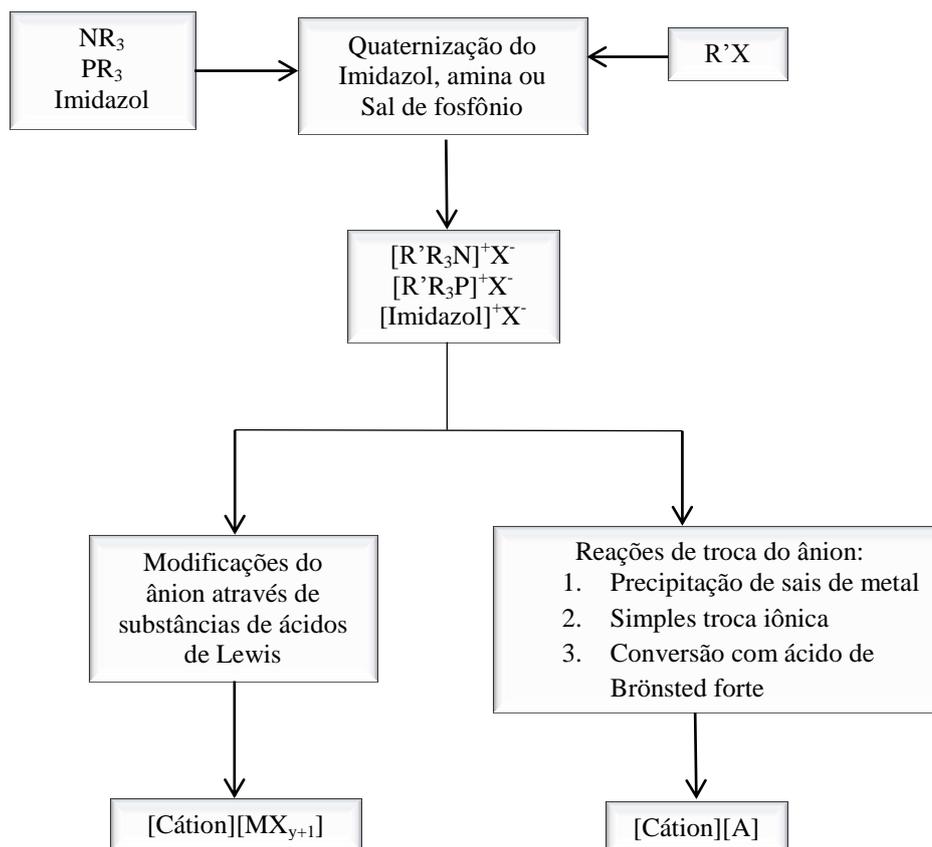


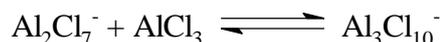
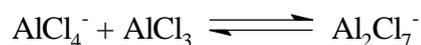
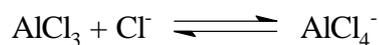
Figura 7: Representação esquemática de possíveis rotas na síntese dos LIs (adaptado Ref. 116).

Caso não seja possível obter o LI desejado na primeira etapa de quaternização, uma segunda etapa de modificação aniônica é realizada, na qual o ânion desejado $[\text{A}]^-$ substitui $[\text{X}]^-$. Este passo de modificação de ânions pode ser realizado de duas maneiras diferentes.¹¹⁶

2.4.1.1. Modificação do ânion através da adição de ácido de Lewis

A primeira delas é representada como $[\text{MX}_y]$, na maioria dos casos, o cloreto de alumínio (AlCl_3) é utilizado. O ânion dos sais quaternários será transformado em ácido de Lewis e dessa maneira obtemos um novo LI $[\text{Cátion}]^+[\text{MX}_{y+1}]^-$. Nessa rota de síntese as espécies aniônicas finais do LI resultante são fortemente dependentes da relação

molar do ácido de Lewis adicionado ao sal quaternário. A fração molar de alumínio tem reflexo direto na acidez do mesmo. No Esquema 12, são mostradas as espécies que podem ser encontradas nos líquidos iônicos cloroaluminatos.^{116, 138}



Esquema 12: Espécies de alumínio em líquidos iônicos cloroaluminatos.

Quando são empregadas quantidades equimolares de AlCl_3 e cloreto de butil metil imidazólio $[\text{BMI}(\text{Cl})^-]$, a espécie aniônica presente é $(\text{AlCl}_4)^-$ e o líquido iônico é dito neutro. Quando há um excesso de AlCl_3 em relação à quantidade de $\text{BMI}(\text{Cl})^-$, o líquido iônico cloroaluminato é dito ácido e contém como espécies aniônicas de alumínio $(\text{Al}_2\text{Cl}_7)^-$ e $(\text{Al}_3\text{Cl}_{10})^-$. Esse comportamento faz com que seja possível encontrar várias espécies de alumínio simultaneamente no LI cloroaluminato. Na Figura 8 são mostradas as espécies de alumínio presentes no LI em função de sua composição molar.^{82, 139}

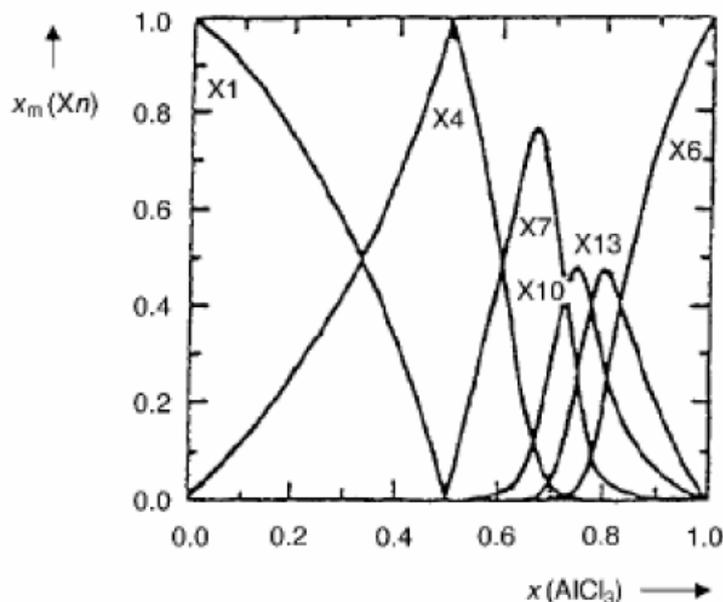


Figura 8: Espécies de alumínio em função da composição do líquido iônico. X_m = fração das espécies, $X_1 = \text{Cl}^-$, $X_4 = \text{AlCl}_4^-$, $X_7 = \text{Al}_2\text{Cl}_7^-$, $X_{10} = \text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$, $X_{13} = \text{Al}_4\text{Cl}_{13}^-$, $X_6 = \text{Al}_2\text{Cl}_6^-$

Como pode ser visto na Figura 8, a capacidade associativa de líquidos iônicos é grande, podendo gerar espécies tetranucleares de alumínio. Da mesma forma como os LIs cloroaluminatos possuem grande capacidade associativa, seus análogos também possuem.¹⁴⁰

2.4.1.2. Reação de troca aniônica

A segunda maneira para modificação do ânion é a troca aniônica. Existem três formas de realizar uma troca aniônica:

- *Precipitação e solubilização do sal de metal a partir do sal de cloreto quaternário.* Nesta síntese, em particular, a seleção do metal depende do solvente utilizado. A troca iônica é fortemente dependente da solubilidade absoluta do sal de metal resultante no solvente escolhido. Por exemplo, a utilização do sal de prata é uma escolha apropriada, mas possui um custo elevado para a síntese de cloretos de LIs a partir de soluções aquosas.
- *Reação de troca aniônica simples.* A espécie aniônica desejada é introduzida através da reação de substituição com o componente. Exemplo: $[EMIM]Cl_{(l)} + Li[NTf_2]_{(aq)} \rightarrow [EMIM][NTf_2]_{(l)} + LiCl_{(aq)}$. Para separar o LI desejado do subproduto (sal) é necessário que a hidrofobicidade/hidrofobicidade de ambos os produtos sejam diferentes.
- *Conversão com excesso de ácido de Brønsted.* O ânion do sal quaternário deve ser uma base mais forte que o ânion do ácido de Brønsted e o ânion desejado.¹¹⁹

2.4.2. Propriedades dos Líquidos Iônicos

Os líquidos iônicos representam uma grande inovação e uma grande mudança no futuro da química, devido as suas propriedades, versatilidade e a grande variedade desses materiais. Os LIs são considerados um meio reacional ecologicamente amigável, não contribuindo para a emissão de compostos orgânicos voláteis para a atmosfera.

Além disso, podem ser recuperados no final do processo e reutilizados, diminuindo a geração de resíduos e o custo do processo.⁷⁶⁻⁷⁷

Os sais derivados do cátion 1,3-dialquil-imidazólio, associados com vários ânions, representam a classe mais investigada dos líquidos iônicos devido à sua baixa temperatura de fusão, por apresentar grande diversidade de propriedades físico-químicas, por ser facilmente reciclável e um bom solvente para uma variedade de compostos orgânicos e inorgânicos. Além disso, os líquidos iônicos podem ser “desenháveis” através de modificações na estrutura do cátion (especialmente nas posições 1 e 3 do anel imidazólio) e do ânion.^{88, 89} A simples escolha por diferentes substituintes alquila e/ou ânions possibilita uma grande variação das propriedades físico-químicas desses materiais, tais como a viscosidade, densidade, ponto de fusão, estabilidade química e térmica entre outros.^{86, 87}

Estudos realizados com estes compostos em estado sólido, líquido e em solução, mostraram que tais LIs não podem ser vistos como formados por espécies isoladas. Sequência dessas espécies organizadas por diferentes tipos de interações parecem melhor caracterizar estes sistemas, mesmo em estado líquido. Dentre essas forças podem ser citadas as seguintes: forças de interações coulombianas, efeitos de correlação angular devido a existência de ligações de hidrogênio, interações do tipo empilhamento (π -stacking) entre anéis aromáticos e interações do tipo van der Waals entre cadeias alifáticas.¹²³⁻¹²⁷

2.4.2.1. Viscosidade, Densidade e Condutividade Iônica

A estrutura do cátion, assim como a variação da cadeia lateral, influencia nos valores de viscosidade. Se a cadeia lateral for pequena ou ramificada, há uma diminuição no valor de viscosidade [EMI. N(Tf₂)]. O aumento da cadeia lateral [BMI. N(Tf₂)] ocasiona o aumento das interações de Van der Waals.⁹⁹ A natureza do ânion também deve ser levada em consideração, pois a alteração do ânion afeta claramente a viscosidade.^{85, 103-107}

Os valores de condutividade iônica, viscosidade e densidade de alguns LIs alquilimidazólio estão descritos na Tabela II, onde é possível verificar que o aumento da viscosidade não tem correlação com o tamanho do ânion. $[N(Tf_2) \leq (BF_4) < (CF_3CO_2) < (CF_3SO_3) < (PF_6)]$. Isto ocorre devido ao efeito de outras propriedades dos ânions sobre a viscosidade, tais como sua capacidade de formar ligações de hidrogênio fracas com o cátion. Sais derivados do ânion BF_4^- possuem valores de viscosidade menores que o PF_6^- , uma vez que, as ligações de hidrogênio proporcionam uma menor difusão de íons resultando no aumento da viscosidade.^{85, 99, 103-107}

Tabela II: Dados de condutividade iônica, viscosidade e densidade de alguns LIs alquilimidazólio.

<i>Cátion</i>	<i>Ânion</i>	<i>Temperatura</i> (°C)	<i>k (mS.cm⁻¹)</i>	<i>η</i> (cp)	<i>ρ</i> (g.cm ⁻³)	<i>Referência</i>
BMI	N(Tf ₂)	20	3.9	52	1.429	103
BMI	CF ₃ CO ₂	20	3.2	73	1.209	103
BMI	CF ₃ SO ₃	20	3.7	90	1.290	103
BMI	PF ₆	20	1.8	207	1.363	104-106
BMI	AlCl ₄	25	10	27	1.238	85
BMI	Al ₂ Cl ₇	25	9.2	19	1.334	85
EMI	BF ₄	25	14	34	1.240	107
EMI	N(Tf ₂)	20	8.8	34	1.520	103

k = condutividade iônica; η = viscosidade; ρ = densidade

Os LIs cloroaluminatos $[BMI(AlCl_4)^-]$ e $[BMI(Al_2Cl_7)^-]$ possuem valores de viscosidade diferentes. Eles são preparados pela mistura de dois sólidos: $[BMI(Cl)^-]$ e o $AlCl_3$. Esses dois sólidos reagem para formar um LI com um único cátion e uma mistura de ânions. A composição do ânion depende fortemente das quantidades molares dos dois componentes utilizados na preparação. Quando a quantidade de $[BMI(Cl)^-]$ é inferior a 50%, a viscosidade é menor que quando da quantidade de $[BMI(Cl)^-]$ for superior a 50%. Esse aumento de viscosidade é resultado da ligação de hidrogênio entre os ânions Cl^- e os átomos de hidrogênio sobre o anel do cátion imidazólio.^{108, 109}

Em relação à densidade (Tabela II), o aumento da massa do ânion corresponde ao aumento no valor da densidade do LI. Por exemplo, nos LIs com o mesmo cátion (EMI), o maior valor de densidade é encontrado no ânion com maior massa molecular: $[N(Tf_2)] > (BF_4)$. Em relação ao cátion, o aumento da massa do cátion diminui o valor de densidade do LI.^{85, 110}

A relação entre a condutividade iônica e a estrutura dos LIs demonstrou ser inversa à observada para a viscosidade. O aumento das interações do tipo van der Waals entre as cadeias alquila ou ligações de hidrogênio e as espécies iônicas, leva à diminuição na condutividade iônica. Estas observações tornam-se bastante evidentes se levado em conta que o aumento dessas interações dificulta a mobilidade das espécies iônicas.¹²⁸

Outro fator determinante na condutividade iônica dos líquidos iônicos é o tamanho das espécies iônicas. Foi verificado que sais com espécies iônicas pequenas tendem a ser mais condutivos que compostos com espécies maiores.¹²⁸

2.4.2.2. Temperatura de transição vítrea.

Nos LIs as temperaturas de transição vítreas (T_g) são baixas. Para os sais de 1-alquil-3-metilimidazólio as temperaturas de transição vítrea encontradas estão na região de $-70\text{ }^\circ\text{C}$ até $-90\text{ }^\circ\text{C}$ (Tabela III).^{111, 112}

Tabela III: Temperatura de transição vítrea (T_g) dos diferentes sais de BMI.

Abreviação	$T_g/^\circ\text{C}$
BMI.(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ N	-84
BMI.N(Tf ₂)	-87
BMI.CF ₃ SO ₃	-
BMI.PF ₆	-77
BMI.CF ₃ CO ₂	-78
BMI.BF ₄	-83

2.4.2.3. Temperatura de decomposição

Na maioria dos casos a decomposição ocorre com a completa perda de massa e a volatilização de fragmentos dos componentes. Grimmett et al. estudaram a decomposição de haletos de imidazólio e descobriram que a degradação ocorre inversamente à reação de substituição SN_2 , utilizada para formar o LI. Desta maneira, a degradação se dá via eliminação (E_2) do N-substituinte.¹¹³ As temperaturas de decomposição para uma série de LIs com diferentes ânions foram comparadas (Figura 9) e observou-se que as temperaturas de decomposição ($T_d/^\circ C$) variam de acordo com o tipo de ânion.¹¹⁶

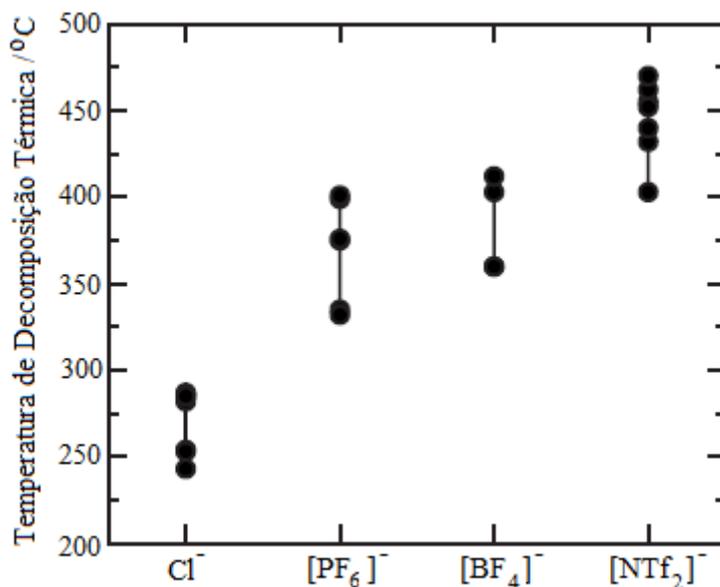


Figura 9: Temperatura de decomposição térmica ($^\circ C$) dos LIs com o mesmo cátion C_nMI (1-alkil-3-metilimidazólio) e diferentes ânions.¹¹⁶

A Figura 9 apresenta a seguinte ordem (de acordo com o tipo de ânion) de estabilidade: $[N(Tf_2)] > (PF_6) > (BF_4) > (Cl)$. Os LIs fracamente coordenados, possuem ânions mais estáveis à decomposição em altas temperaturas.^{86, 103, 114-116}

2.4.2.4. Temperatura de Fusão

As propriedades e características dos líquidos iônicos variam de acordo com a escolha do ânion e cátion. A estrutura de um líquido iônico tem impacto direto sobre suas propriedades, em particular no ponto de fusão. O aumento do tamanho do ânion ou do cátion dá origem à redução do ponto de fusão por meio da redução das interações iônicas. Isso ocasiona uma perturbação na simetria do cátion, que mexe com o empacotamento do cristal e desestabiliza o estado cristalino.¹⁰⁰

Nos cátions de imidazólio as limitações geométricas que empacotam o anel planar, seus grupos alquílicos e a deslocalização da carga sobre a parte N-C-N do anel, serve para diminuir as interações iônicas e conseqüentemente diminuir os pontos de fusão.¹⁰¹

A Tabela IV apresenta os valores de ponto de fusão (°C) encontrados nos LIs abrangendo o mesmo cátion e diferentes ânions.

Tabela IV: Ponto de fusão (°C) dos LIs com o mesmo cátion (1-etil-3-metilimidazólio) e diferentes ânions.

Ânion [X] ⁻	Ponto de Fusão (°C)	Referência
Cl	87	85
Br	81	113
I	79-81	113
BF ₄	15	110, 107
AlCl ₄	7	85, 110
GaCl ₄	47	117
AuCl ₃	58	118
PF ₆	62	119
NO ₃	38	94
NO ₂	55	94
CF ₃ SO ₃	-9	103
CF ₃ CO ₂	-14	103
N(Tf ₂)	-3	103

De acordo com a Tabela IV, observa-se que o LI com ânion [PF₆]⁻ tem um valor de ponto de fusão (°C) mais elevado do que seria esperado. A associação iônica dos LIs

segue a seguinte ordem: $(PF_6) > (BF_4) > (CF_3SO_3) > (CF_3CO_2)$. Esta sequência pode ser explicada pelo efeito da eletronegatividade do átomo de F e do grupo (CF_3SO_3) que são retiradores de elétrons e favorecem a deslocalização da carga. Devido a isso, ocorre uma interação mais fraca com o cátion. Por estas considerações, o ânion $[N(Tf_2)]$ é o íon mais eficiente em produzir valores de ponto de fusão baixo.^{94, 103, 120-122}

2.4.3. Aplicações dos Líquidos Iônicos

Os LIs apresentam propriedades físico-químicas bastante atraentes que são: estabilidade térmica e química, baixo ponto de fusão, pressão de vapor desprezível, condutividade elétrica, acidez e solubilidade ajustável, viscosidade e densidade ajustável, atividade química e capacidade de coordenação ajustável e capacidade de reciclagem. Essas propriedades permitem a utilização dos LIs em uma ampla faixa de aplicações como mostrado na Figura 10.^{6-8, 134}

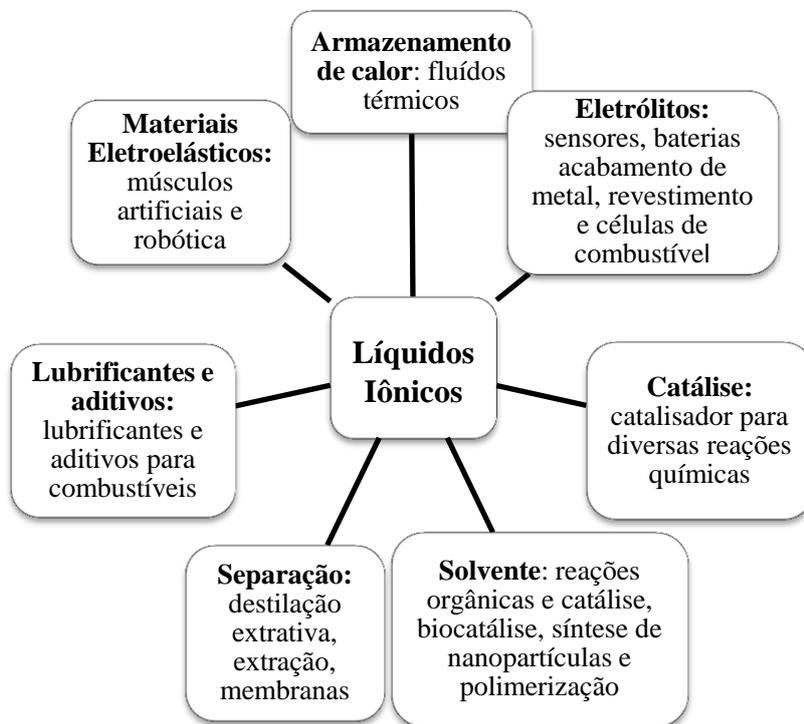
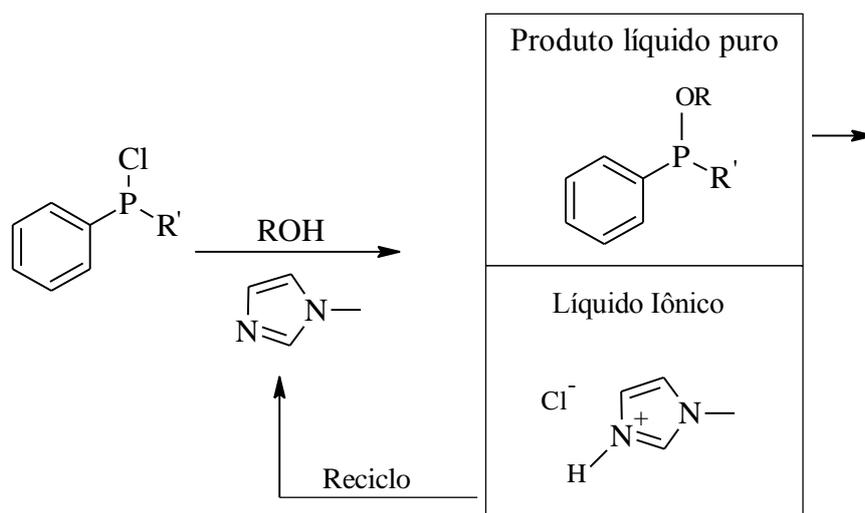


Figura 10: Seleção de aplicações onde os líquidos iônicos têm sido utilizados.

Os LIs tem se tornado um material atrativo para utilização em diversas reações industriais. Eles são uma ótima opção para a solubilização de materiais orgânicos e inorgânicos e muitas reações tem sua seletividade e rendimento melhorado. Reações difíceis de serem realizadas em solventes orgânicos clássicos podem ser realizadas utilizando LIs.^{40, 129-133}

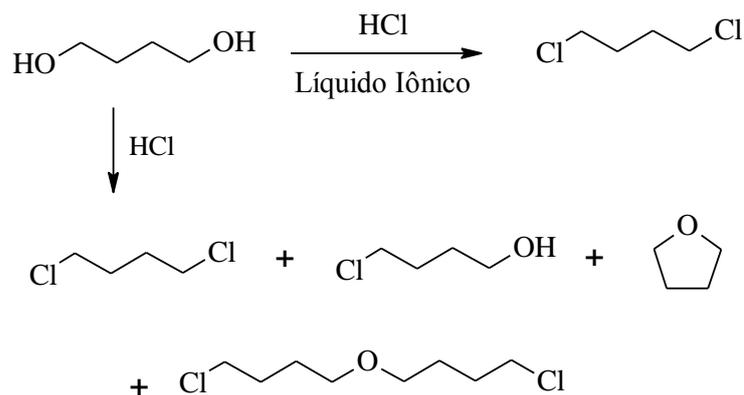
A empresa Degussa tem desenvolvido a tecnologia de LIs em várias linhas de pesquisa como em aditivos de tintas, baterias íon-lítio, adsorção de gases reativos e reações de hidrosililação.⁷⁹

A indústria BASF é a empresa com maior número de patentes envolvendo a tecnologia dos LIs. A limpeza ácida bifásica utilizando LIs, chamado de BASILTM (Biphasic Acid Sacavenging utilising Ionic Liquids) é usado para a produção do precursor foto iniciador genérico alcóxifenilfosfina. Anteriormente esse processo era realizado utilizando a trietilamina para lavar o ácido formado durante o processo. A substituição da trietilamina por 1-metil-imidazol resulta na formação do cloreto de 1-metil-imidazólio que se separa da mistura reacional. Além de se obter várias melhorias no processo inicial, o rendimento aumentou de 50% para 98% e o 1-metil-imidazol é reciclado via decomposição básica do LI (Esquema 13).⁷⁹



Esquema 13: Processo BASILTM (adaptada ref. 79).

A BASF também demonstrou que o HCl em LI pode agir como um substituto para o fosgênio na reação de cloração. Quando a reação é realizada em HCl ao invés de fosgênio, quatro produtos são formados. Entretanto, se o HCl é dissolvido em LI imidazólio, 1-4 diclorobutano puro é obtido com 98% de seletividade (Esquema 14). A tecnologia dos LIs é muito bem aplicada pela BASF em diversas reações como a quebra de azeótropos, a dissolução da celulose e na realização de revestimento de alumínio.^{58, 79}



Esquema 14: Cloração do 1,4-Butanodiol (adaptada ref. 79).

A empresa sul-africana SASOL investigou o potencial do uso dos LIs nas reações de metátese e trimerização de olefinas. Na investigação foram utilizados os seguintes catalisadores: Grubbs convencional, Grubbs de segunda geração e Grubbs-Hoveyda terceira geração (Figura 11).⁷⁹

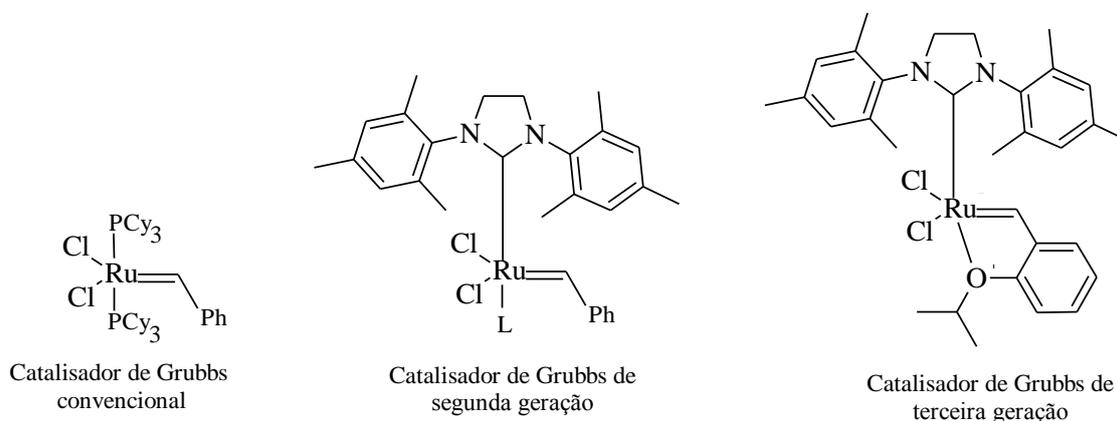


Figura 11: Catalisadores de Grubbs convencional, de segunda e terceira geração (adaptada ref. 79).

Experimentos com o catalisador de Grubbs convencional não foram promissores. No entanto, quando se utilizou o catalisador de Grubbs de segunda geração dissolvido em LI [EMIM.N⁺(Tf₂)], notáveis melhoramentos foram observados: o rendimento aumentou 20% quando comparado à reagentes puros ou tolueno como solvente. Já com o catalisador de Grubbs de terceira geração a reação obteve excelentes resultados com todos os LIs imidazólios testados.⁷⁹

O IFP (Institut Français du Pétrole) foi o primeiro a operar LIs em planta piloto desenvolvendo o processo dimersol (em substituição ao dimersol), que consiste na dimerização do buteno utilizando o LI [(C₄MIM)Cl/AlCl₃/EtAlCl₂] como solvente e o complexo de níquel catiônico [PR₃NiCH₂R⁺][AlCl₄] como catalisador. É um processo bifásico, uma vez que os produtos não são miscíveis no LI. No final do processo o complexo é facilmente reciclado com o LI e, portanto, o consumo de Ni é reduzido e o volume do reator utilizado é 40 vezes menor que o utilizado no processo dimersol. A conversão do buteno é 80-85% e a seletividade do dímero é de 90-95%. É um importante processo industrial com 35 usinas em operação em todo mundo.^{58, 79}

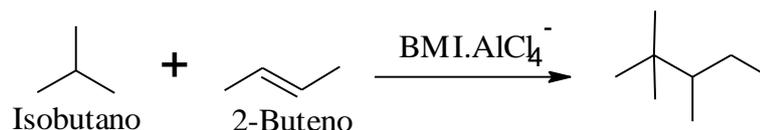
2.4.4. Líquidos Iônicos como Catalisadores

O uso de LIs como catalisadores tem sido introduzido de forma a facilitar a separação do produto após o término da reação e possibilitar a reutilização no sistema. Um exemplo disso é a pirólise e o craqueamento catalítico de polímeros que são realizados com materiais ácidos na reciclagem de plástico. No final do processo, o custo para a separação dos produtos é elevado. Além disso, há formação de subprodutos indesejáveis. Os LIs [EMIM].Cl/AlCl₃, [BMIM].Cl/AlCl₃, [BuPy].Cl/AlCl₃ foram utilizados como catalisadores no craqueamento catalítico de polímeros. As reações foram promovidas pela adição do co-catalisador [EMIM].HCl₂ ou ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado. Os produtos de reação contêm alcanos voláteis (C₃-C₅) de fácil separação e o catalisador pode ser reutilizado.¹³⁵

O uso de derivados do LI [EMIM].Cl/AlCl₃ também foram investigados como catalisador na clivagem acilativa de uma série de éteres cíclicos e acíclicos

(tetrahidrofurano, 1,4-dimetiltetrahidrofurano, éter dietílico e éter diisopropílico) por Adans et al.¹³⁵

No ramo da alquilação, os LIs tem sido utilizados como catalisadores na alquilação do isobutano para a produção de gasolina reformulada. Plantas de alquilação comerciais utilizam o ácido sulfúrico ou o ácido fluorídrico como catalisador. Esses catalisadores possuem algumas limitações quando consideramos a produtividade, qualidade da alquilação, aspectos de segurança e custos operacionais.⁵⁸ Em 1994, Chauvin, et al. sugeriram a idéia de empregar LIs associados com ácidos de Lewis como catalisador alternativo para reações de alquilação do isobutano com 2-buteno (Esquema 15) e observou uma melhor seletividade e conversão do 2-buteno.¹⁰ Depois desse primeiro estudo, outros artigos foram publicados descrevendo a aplicação de LI como catalisadores em processos de alquilação.^{9, 11-13, 136, 137}



Esquema 15: Esquema da reação da alquilação do isobutano com 2-buteno utilizando o LI [BMI(AlCl₄)⁻] como catalisador. (adaptada ref. 10).

O IFP (Institut Français du Pétrole) utiliza LIs cloroaluminatos ácidos para alquilação do isobutano com 2-buteno ou etileno. Foi demonstrada a operação numa planta piloto de fluxo contínuo que no caso do etileno, a reação pode ser executada à temperatura ambiente obtendo produtos de alquilação de boa qualidade. Quando os butenos são utilizados no lugar do etileno a temperatura utilizada deve ser mais baixa e um ajuste fino na acidez do LI é necessário para evitar reações de craqueamento e subprodutos indesejáveis. A alquilação de butenos foi realizada continuamente durante o período de 500 h sem perda de atividade e seletividade estável. Nessa altura foi demonstrado que a adição de cobre melhora o desempenho da reação.⁵⁸

Alguns anos mais tarde a Petrochina desenvolveu um processo chamado “Ionikylation” para as reações de alquilação. O LI utilizado é constituído por uma mistura de um LI cloroaluminato com cloreto de cobre (CuCl). Nesse LI o ânion é misto

e foram detectados grandes quantidades de AlCl_4CuCl . É teorizado que a adição do cloreto de cobre aumenta a acidez do LI e quando utilizado para reações de alquilação inibe o craqueamento e a isomerização. A Petrochina demonstrou que estes LIs possuem elevada estabilidade (8 meses) e conversões de 99%. Além disso, a natureza não corrosiva dos LIs permite a utilização de materiais menos dispendiosos (reatores de aço carbono, tanques, tubulações, bombas e válvulas).⁵⁸

No ano de 2006 a Petrochina substituiu uma planta de alquilação (65.000 toneladas/ano) que utilizava ácido sulfúrico como catalisador por uma nova unidade que utiliza LIs como catalisadores de alquilação. A Petrochina observou melhorias em termos do produto alquilado, aumento do rendimento, maior capacidade da unidade, melhoria no processo de alquilação e na economia.⁵⁸

2.4.5. Líquidos Iônicos como Catalisadores em Reações de Alquilação de Compostos Aromáticos

Os líquidos iônicos têm grande potencial para substituir os catalisadores ácidos das reações de alquilação uma vez que eles podem ser preparados para ter uma acidez elevada ou associados com ácidos inorgânicos, de maneira a fornecer relativa acidez de Lewis ou Brønsted. Por exemplo: $[\text{cátion}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3=1:1,1$ ou $[\text{cátion}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3=1:2$; a solubilidade de AlCl_3 também foi relatada em concentração molar de 1:4,5 para o $[\text{cátion}]\text{N}^+(\text{Tf}_2)/\text{AlCl}_3$. Além disso, os LIs utilizados como catalisadores podem ser reutilizados no final do processo.^{9-17, 20, 110}

Duas patentes importantes marcaram o potencial de utilização dos LIs cloroaluminatos, relacionados à alquilação de compostos aromáticos. A primeira patente publicada por Hodgson (1999) descreve a reação do etileno com o benzeno a fim de obter o etilbenzeno. O LI cloroaluminato utilizado para este processo baseia-se no cátion do imidazólio, amônio, fosfônio e piridínio. Os ânions utilizados foram o cloroaluminato, o clorogalato, além de misturas de outros ânions relatados na patente.³⁵ A segunda patente publicada por Wasserscheid (2000), descreve a mesma reação do etileno com o benzeno a fim de obter o etilbenzeno, mas utilizando LIs diferentes.³⁶

A alquilação do antraceno com 2-cloropropano também foi estudada utilizando LIs cloroaluminatos como catalisador. Foi observado que tanto o rendimento global como a seletividade em relação ao 2-isopropilantraceno atingiu um valor máximo quando o catalisador [EMI]Cl/AlCl₃, possui composição de $X(\text{AlCl}_3) = 0,67$. Nas composições de $X(\text{AlCl}_3) \leq 0,5$ não ocorreu reação. Também não foi observada qualquer reação quando o catalisador [EMI]Cl/ZnCl₂, possui composição de $X(\text{ZnCl}_2) = 0,67$ ou com o catalisador [EMI]Cl/FeCl₂, com composição de $X(\text{FeCl}_3) = 0,67$. A melhor temperatura do sistema foi de 30 °C e o melhor tempo de reação foi de 4 h.¹⁴¹

A alquilação do Benzeno com 1-dodeceno utilizando como catalisador o [BMI]Cl/AlCl₃ com composição de $X(\text{AlCl}_3) = 0,67$ também foi investigada. Foi observado que o principal fator que influencia na conversão do 1-dodeceno é a temperatura reacional. As melhores conversões foram obtidas nas temperaturas acima de 50 °C em um reator contínuo. Tentativas de repetir esta reação em um reator descontínuo foram severamente prejudicadas pela exposição do LI à umidade e sua consequente desativação.^{61, 141} Foi demonstrado também, que a adição de HCl ao LI [EMI]Cl/AlCl₃ com composição de $X(\text{AlCl}_3) = 0,67$ leva à uma maior seletividade ao isômero di-substituído quando a reação é realizada sob condições de evitar a polialquilação (grande excesso de benzeno).^{141, 142}

Uma investigação detalhada da cinética da reação do propeno com benzeno a fim de obter o cumeno (isopropilbenzeno), utilizando como catalisador [EMI]Cl/AlCl₃ com composição de $X(\text{AlCl}_3) = 0,67$, confirmou que os diversos produtos (di, tri e tetraisopropilbenzeno) são resultados de uma série de reações sucessivas de alquilação. Essa investigação também mostrou que era necessário levar em conta a solubilidade dos produtos para poder explicar a seletividade da reação e assim ajustar os dados do modelo cinético. Para fazer isso, os autores utilizaram o COSMO-RS modelo 391 para prever as solubilidades relativas dos produtos. Os resultados obtidos revelaram que os produtos mais alquilados foram menos solúveis na fase reativa do LI, conduzindo a uma melhor seletividade aos produtos monoalquilados.¹⁴³

De acordo com as investigações, está bem estabelecido que variando a composição de $X(\text{AlCl}_3)$ varia a acidez dos LIs cloroaluminatos. Foi demonstrado que o rendimento

e a seletividade na alquilação do óxido de difenil com 1-dodeceno são afetados quando se utiliza LIs composição de $X(\text{AlCl}_3) \leq 0,55$. Os resultados demonstraram ausência de produtos de alquilação. Quando a composição adicionada foi $X(\text{AlCl}_3) = 0,6$ houve formação máxima de produtos monoalquilados e com composição de $X(\text{AlCl}_3) > 0,6$ houve formação de quantidades de produtos polialquilados.¹⁴⁴ A Tabela V apresenta alguns exemplos de reações de alquilação do benzeno e tolueno utilizando líquidos iônicos.

Tabela V: Exemplos de reações de alquilação do benzeno e tolueno utilizando diferentes líquidos iônicos.

Produtos de Partida	LI	Condições Ótimas	Conversão (%)	Seletividade (%)	Referência
(1) Benzeno e diclorometano; (2) Tolueno e diclorometano	Et ₃ NHCl Ânions: AlCl ₃ , FeCl ₃ , ZnCl ₂ , CuCl ₂ , SnCl ₂ , SnCl ₄	Melhor LI: Et ₃ NHCl. AlCl ₃ (2 g do catalisador); razão molar benzeno:DCM= 8:1; Temperatura de 80 °C; Tempo de reação=3 horas; reutilização até o quarto ciclo.	(1) 83,8%; (2) 77,8%	(1) 86,3; (2) 73,6	149
Tolueno e 1,3-pentadieno	[bupy] BF ₄ /AlCl ₃	Razão molar do AlCl ₃ : [bupy]BF ₄ de 1,75:1 (2,5 g de catalisador); Razão molar tolueno:1,3-pentadieno= 4:1; Temperatura de 60 °C; Tempo de reação=5 horas,	75%	6,5 % de pentiltolueno	150
Benzeno e 1-octadeceno	BMI.AlCl ₃ , BMI.FeCl ₃	Melhor LI: BMI. AlCl ₃ razão molar benzeno:1-octadeceno= 10:1; Temperatura de 30 °C; Tempo de reação=1 hora	100%	98	16
Benzeno e dodeceno;	(1)AlCl ₃ , (2)BMI.AlCl ₃ , (3)EMI.AlCl ₃ , (4)EMI.AlCl ₃ + HCl	Temperatura 20 °C; Tempo de reação=5 min 1,3g de AlCl ₃ ; Relação molar do LI:AlCl ₃ = 1:2; razão molar benzeno:dodeceno= 14,3:1	100%	(1)27; (2)36; (3)35; (4)40 2-fenildodecano	142

3.PARTE EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL

Este capítulo dedica-se à descrição detalhada dos materiais e reagentes utilizados, além de todos os procedimentos realizados, a fim de permitir uma compreensão do trabalho realizado.

3.1. EQUIPAMENTOS E REAGENTES

Na Tabela VI, é possível visualizar os principais equipamentos (marca e modelo) utilizados neste trabalho.

Tabela VI: Especificação dos equipamentos utilizados.

<i>Equipamento</i>	<i>Marca</i>	<i>Modelo</i>
Balança Analítica	Gilbertini	Crystal 200
Balança Analítica	Marte	AL 500
Chapa de agitação magnética	Velp Scientific	Arex Heating Magneic Stirrer
Cromatógrafo Gasoso (CG)	Agilent Technologies	6820
Cromatógrafo Gasoso com detector de massas (CG/MS)	Shimadzu	QP-2010
ESI-MS	Micromass	Q-Tof.micro™
Evaporador Rotatório	Buchi Heating Bath	B 490
Ressonância Magnética Nuclear (400 MHz)	Agilent Technologies	400
Ressonância Magnética Nuclear (500 MHz)	Agilent Technologies	500/54
DSC	TA Instruments	Q-20
TGA	TA Instruments	Q-50

Os líquidos iônicos sintetizados neste trabalho foram caracterizados por ressonância magnética nuclear de ^1H (RMN ^1H), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e espectrometria de massas com ionização por electrospray (ESI-MS).

Os espectros de RMN de ^1H foram obtidos no espectômetro da Agilent Technologies 500/54 de 500 MHz e 400 MHz.

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas no analisador termogravimétrico TA instruments Q50 utilizando-se quantidades de 8 – 12 mg de amostra (previamente seca sob pressão reduzida) colocadas numa balança de platina e aquecida à 20 °C/min de 20 – 700 °C sob fluxo de nitrogênio.

A temperatura de fusão cristalina foi determinada através da análise de DSC (calorimetria exploratória diferencial), utilizando o aparelho DSC Q20 da TA instruments, equipado com uma unidade manual de resfriamento. Amostras de 5-10 mg foram seladas em painéis de alumínio Tzero Hermetic. As amostras foram resfriadas à -100 °C, aquecidas até 100 °C. Esse procedimento foi realizado por 2 vezes à uma razão de 10 °C/min sob fluxo constante de nitrogênio.

A espectrometria de massas com ionização por electrospray (ESI-MS) foi realizada no Waters Micromass Q-ToF micro quadrupole mass spectrometer no modo ESI, na investigação dos LIs. Para a obtenção dos espectros de massas, injetou-se o LI (previamente dissolvido em acetonitrila) diretamente na fonte de ionização por meio de uma microseringa (Hamilton, 500 μL), num fluxo de 10 $\mu\text{L}/\text{min}$. As condições típicas empregadas no espectrômetro de massas foram as seguintes: tensão do capilar para o modo negativo variou de -30 à -35 V e a tensão do cone variou de 2,5 à 3,0 KV; para o modo positivo a tensão do capilar variou de 25 à 30 V e do cone 2,5 à 3,5 KV; a temperatura do capilar é 300 °C e o fluxo do gás secante (nitrogênio) é 10 L/min; como solventes de arraste, foram utilizados o diclorometano, acetonitrila e metanol.

Para a análise e quantificação dos produtos formados nas reações de alquilação, as amostras foram previamente pesadas em balança analítica e diluídas em acetonitrila. Utilizou-se o *n*-tetradecano como padrão interno. As amostras foram analisadas em CG e CG-MS.

As amostras foram quantificadas em cromatógrafo gasoso da Agilent Technologies, modelo 6820 com detector de ionização de chama (FID), equipado com coluna HP-5 de 30 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno. As condições de análise empregadas na coluna foram: temperatura inicial de 80 °C, por 3 minutos, seguido de uma taxa de aquecimento de 5 °C/min até atingir a temperatura de 200 °C, sendo mantido nessa temperatura por 20 minutos. O tempo total da corrida foi 47 minutos e a quantidade de amostra injetada no cromatógrafo foi de 0,4 µL. A conversão da reação é determinada em função da diminuição do pico referente ao 1-hexeno.

Para a identificação dos produtos de reação fez-se o uso de um cromatógrafo gasoso acoplado com detector de massas da Shimadzu, modelo QP-2010, equipado com uma coluna 30 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno. As condições de análise empregadas na coluna foram: temperatura inicial de 80 °C, por 3 minutos, seguido de uma taxa de aquecimento de 5 °C/min até atingir a temperatura de 200 °C, sendo mantido nessa temperatura por 20 minutos. O tempo total da corrida foi 47 minutos e a quantidade de amostra injetada foi de 0,1 µL.

Os reagentes, assim como suas respectivas fórmulas, marca, lote e grau de pureza que foram utilizados ao longo do trabalho encontram-se descritos na Tabela VII, a seguir.

O 1-metilimidazólio obtido comercialmente foi destilado e utilizado imediatamente após o processo de destilação.

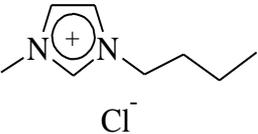
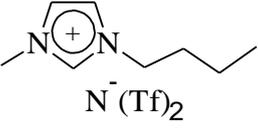
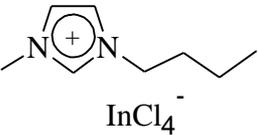
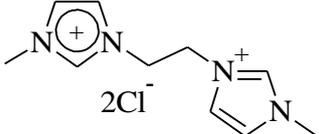
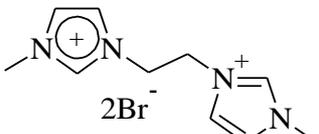
Tabela VII: Especificação dos reagentes utilizados.

<i>Reagente</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Marca/Lote</i>	<i>Grau de Pureza(%)</i>
1,2 – Dibromoetano	C ₂ H ₄ Br ₂	Aldrich/79496APV	98
1,2- Dicloroetano	C ₂ H ₄ Cl ₂	Synth/86550	99
1-Hexeno	C ₆ H ₁₂	Acros Organics	97
1-Metilimidazolio	C ₄ H ₆ N ₂	Sigma Aldrich	99
Acetato de Etila	C ₄ H ₈ O ₂	Vetec/1208682	99,9
Acetona	C ₃ H ₅ O	Vetec/1205853	99,8
Acetonitrila	CH ₃ CN	Tedia/1102370R	99,9
Benzeno	C ₆ H ₆	Vetec/0805403	99,5
Celite 565	-	Nuclear	99
Cloreto de Alumínio	AlCl ₃	Fluka Analytical/BCBJ1602V	99
Cloreto de Índio	InCl ₃	Strem Chemicals/22038300	99,9
Clorobutano	C ₄ H ₉ Cl	Acros Organics	99
Diclorometano	CH ₂ Cl ₂	Tedia/12100146	99,9
Éter Etilico	C ₄ H ₁₀ O	Tedia/12100692	99,9
<i>N</i> -Trifluorometano sulfonimidato de Lítio	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	Io-li-tec	99
Metanol	CH ₃ OH	Tedia/1007133R	99,9
n-Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	Alfa Aesar/A30P24	99
Sulfato de Sódio Anidro	Na ₂ SO ₄	Vetec/0901018	99
Tolueno	C ₇ H ₈	Vetec/0700805	99,5
Dietileno glicol dimetil éter	C ₆ H ₁₄ O ₃	Sigma Aldrich/BCBB2961V	99,5

3.2. SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS UTILIZADOS

Os líquidos iônicos escolhidos para a realização deste trabalho nunca foram utilizados como catalisadores para processos de alquilação. Os LIs foram sintetizados e caracterizados, conforme a literatura, mas com algumas variações.³⁸⁻⁴² Eles estão ilustrados na Tabela VIII, bem como sua respectiva nomenclatura, abreviação e referência..

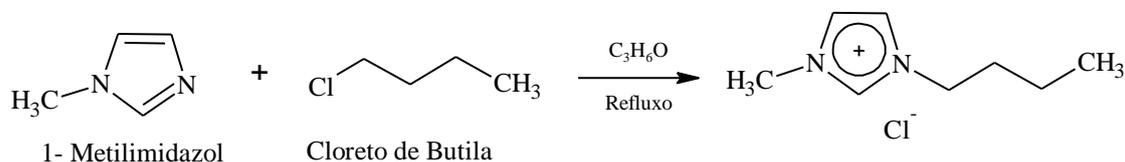
Tabela VIII: Líquidos iônicos sintetizados.

<i>Líquidos Iônicos</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>Abreviação</i>	<i>Referência</i>
	Cloreto de 1- <i>n</i> -Butil-3-metil-imidazólio	BMI.(Cl ⁻)	38
	Bis (trifluorometano-sulfonil) imidato de 1- <i>n</i> -Butil-3-metil-imidazólio	BMI.N ⁻ (Tf) ₂	39
	Tetracloro de índio de 1- <i>n</i> -Butil-3-metil-imidazólio	BMI.(InCl ₄ ⁻)	40
	Bis cloreto de 3,3-dimetil-1,1-etano di-imidazolio	C ₂ (MIM) ₂ .2Cl ⁻	41
	Bis brometo de 3,3-dimetil-1,1-etano di-imidazolio	C ₂ (MIM) ₂ .2Br ⁻	42

3.2.1. Síntese do Cloreto de 1-*n*-Butil-3-metil-imidazólio BMI.(Cl⁻)

O BMI.(Cl⁻) foi obtido através da mistura do cloreto de butila (300 g; 3,2 mol) com 1-metilimidazol (120 g; 1,4 mol). A solução permaneceu sob agitação magnética e em refluxo por 48 horas, tendo acetona como solvente (Esquema 16). No final da reação removeu-se o cloreto de *n*-butila que não reagiu e acetona sob pressão reduzida. A seguir, dissolveu-se o produto em quantidade mínima de acetona e a solução foi aquecida até completa dissolução do produto. Adicionou-se metanol até a solução ficar translúcida. Após esse processo, a solução contendo o BMI.(Cl⁻) foi resfriada para total precipitação do produto e então o solvente foi removido por decantação e o sólido foi seco à pressão reduzida.³⁸ O BMI.(Cl⁻) formado são cristais brancos com 96% de rendimento. ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) δ: 8,79 (1H, s, C-H imidazólico); 7,54 (1H, s,

C-H imidazólico); 7,49 (1H, s, C-H imidazólico); 4,25 (2H, t, $J = 7,2$ Hz, NCH₂); 3,94 (3H, s, NCH₃); 1,73 (2H, quinteto, $J = 7,4$ Hz, CH₂); 1,20 (2H, sexteto, $J = 7,4$ Hz, CH₂); 0,94 (3H, t, $J = 7,4$ Hz, CH₃).

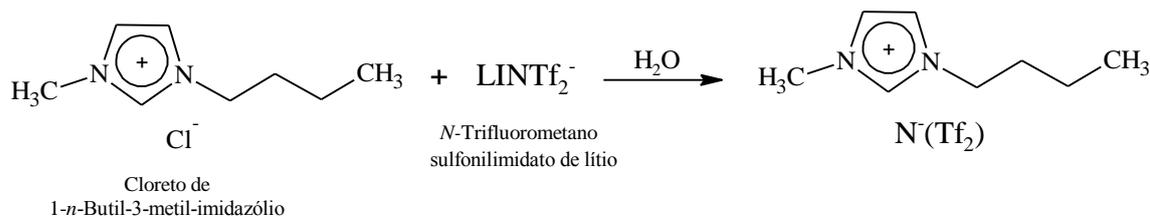


Esquema 16: Esquema de reação da síntese do BMI.(Cl⁻)

O BMI.(Cl⁻) foi utilizado para preparar o Bis (trifluorometano-sulfonil) imidato de 1-*n*-butil-3-metil-imidazólio BMI.N(Tf)₂⁻ e o tetracloreto de índio de 1-*n*-butil-3-metil-imidazólio BMI.(InCl₄⁻). Esses dois últimos líquidos iônicos citados foram utilizados como catalisadores para o processo de alquilação.

3.2.2. Síntese do Bis (trifluorometano-sulfonil) imidato de 1-*n*-Butil-3-metil-imidazólio BMI.N⁻(Tf)₂

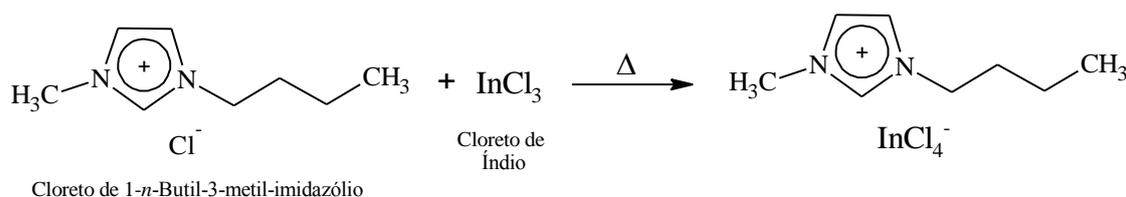
Em um balão foram colocados o *N*-trifluorometano sulfonilimidato de lítio (98 g; 0,34 mol) solubilizado em água e o Cloreto de 1-*n*-butil-3-metil-imidazólio (50 g; 0,28 mol) solubilizado em água. Ambas as soluções foram misturadas e levadas à agitação magnética em temperatura ambiente por aproximadamente 2 horas (Esquema 17). A mistura resultante é composta de duas fases. O líquido iônico formado é extraído com diclorometano. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄). O diclorometano foi extraído através do evaporador rotatório, e o BMI.N⁻(Tf)₂ formado foi seco à pressão reduzida.³⁹ Obtém-se um líquido transparente com 96% de rendimento. ¹H RMN (400 MHz, acetona - d₆) δ: 9,02 (1H, s, C-H imidazólico); 7,76 (1H, s, C-H imidazólico); 7,71 (1H, s, C-H imidazólico); 4,36 (2H, t, $J = 7,4$ Hz, NCH₂); 4,06 (3H, s, NCH₃); 1,93 (2H, quinteto, $J = 7,4$ Hz, CH₂); 1,38 (2H, sexteto, $J = 7,4$ Hz, CH₂); 0,94 (3H, t, $J = 7,4$ Hz, CH₃).



Esquema 17: Esquema de reação da síntese do BMI.N⁺(Tf₂)⁻.

3.2.3. Síntese do Tetracloreto de índio de 1-*n*-Butil-3-metil-imidazólio BMI.(InCl₄)⁻

O tetracloreto de índio de 1-*n*-butil-3-metil-imidazólio BMI.(InCl₄)⁻ foi obtido através da mistura de cloreto de 1-*n*-butil-3-metil-imidazólio (20 g; 0,1 mol) e cloreto de índio (25 g; 0,1 mol). Em seguida, a mistura é aquecida por aproximadamente 180 °C até a completa fusão do sólido ⁴⁰ (Esquema 18). O BMI.(InCl₄)⁻ formado é um líquido transparente com 99% de rendimento. ¹H RMN (400 MHz, acetona - d₆) δ: 9,24 (1H, s, C-H imidazólico); 7,79 (1H, s, C-H imidazólico); 7,74 (1H, s, C-H imidazólico); 4,40 (2H, t, *J* = 7,2 Hz, NCH₂); 4,09 (3H, s, NCH₃); 1,94 (2H, quinteto, *J* = 7,2 Hz, CH₂); 1,38 (2H, sexteto, *J* = 7,6 Hz, CH₂); 0,95 (3H, t, *J* = 7,6 Hz, CH₃).



Esquema 18: Esquema de reação da síntese do BMI.(InCl₄)⁻.

3.2.4. Síntese do Bis cloreto de 3,3-dimetil 1,1-etano di-imidazólio - C₂(MIM)₂.2Cl⁻

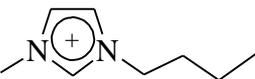
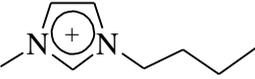
O dicatiônico 2Cl⁻ foi obtido através da mistura de 1-metilimidazol (24,6 g; 0,3 mol) com 1,2-dicloroetano (19,8 g; 0,2 mol). Em seguida adicionou-se aproximadamente 100 mL do solvente dietileno glicol dimetil éter (triglyme). A mistura foi levada à agitação

3.3. PREPARAÇÃO DO CATALISADOR PARA AS REAÇÕES DE ALQUILAÇÃO

O catalisador utilizado foi previamente preparado antes de cada reação de alquilação. Os líquidos iônicos BMI.N⁺(Tf)₂⁻ e BMI.(InCl₄)⁻ foram preparados de uma maneira distinta dos líquidos iônicos dicatiônicos. No primeiro caso, foram pesadas previamente em tubos chlenk quantidades requeridas do líquido iônico e do cloreto de alumínio (AlCl₃). O cloreto de alumínio foi adicionado lentamente sobre o líquido iônico em temperatura ambiente, para evitar o superaquecimento da solução. A mistura foi agitada por aproximadamente 15 minutos. Em seguida, o catalisador foi mantido sob vácuo por aproximadamente 15 minutos, para eliminar qualquer contaminante volátil presente. O catalisador pronto atinge uma leve tonalidade amarela.

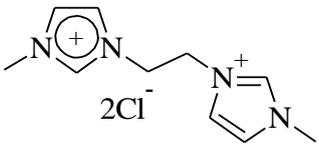
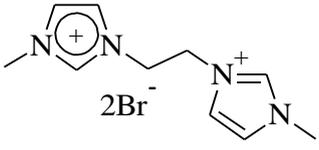
Na Tabela IX, encontram-se detalhados os líquidos iônicos utilizados, bem como o percentual de cloreto de alumínio adicionado em relação ao líquido iônico utilizado.

Tabela IX: Percentual de cloreto de alumínio utilizado em relação ao líquido iônico e razão molar LI: AlCl₃.

<i>Líquido Iônico</i>	<i>AlCl₃ (%)</i>	<i>LI:AlCl₃</i>
 N(Tf) ₂ ⁻	0	1:0
	2,50	1:0,07
	5,00	1:0,15
	7,50	1:0,23
	10,0	1:0,31
	12,5	1:0,40
	 InCl ₄ ⁻	0
2,50		1:0,075
5,00		1:0,150
7,50		1:0,225
10,0		1:0,300
12,5		1:0,375

Na Tabela X, encontram-se detalhados os líquidos iônicos dicatiônicos utilizados e a relação molar do cloreto de alumínio e do líquido iônico.

Tabela X: Razão molar do líquido iônico e do cloreto de alumínio utilizado.

<i>Líquido Iônico</i>	<i>Razão molar LI: AlCl₃</i>
	2:2
	2:3
	2:5
	2:6
	2:2
	2:3
	2:5
	2:6

Para o preparo do catalisador que utiliza os líquidos iônicos dicatiônicos, foram pesadas previamente em tubos chlenk quantidades requeridas do líquido iônico e do cloreto de alumínio.

O cloreto de alumínio foi adicionado lentamente sobre o líquido iônico à temperatura ambiente e em seguida, a mistura foi agitada lentamente por aproximadamente 60 minutos à 100 °C. O catalisador pronto atinge uma tonalidade amarelo escuro.

3.4. REAÇÕES DE ALQUILAÇÃO

Neste trabalho, todos os experimentos foram realizados em duplicata. Para o preparo das reações de alquilação, foi utilizado um chlenk de 50 mL (reator), imerso em banho de arrefecimento em temperaturas variadas. A mistura de reação foi agitada com uma barra de agitação magnética, a uma taxa constante. O reator foi purgado com argônio antes de carregar os reagentes, uma vez que os catalisadores são sensíveis à umidade. A Figura 12 mostra o esquema do reator utilizado para as reações de alquilação.

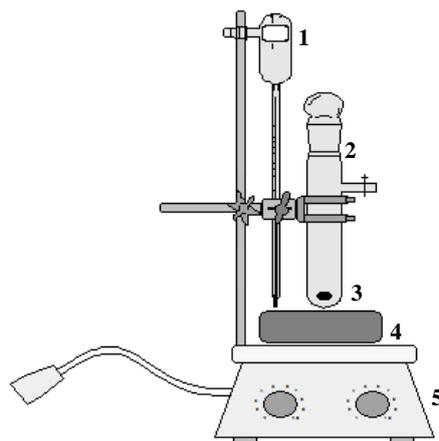
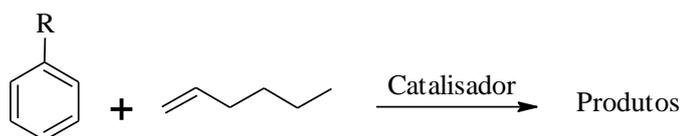


Figura 12: Esquema do reator utilizado nas reações de alquilação: 1-controlador de temperatura; 2-chlenk de 50 mL; 3-barra de agitação magnética; 4-banho de silicone; 5-chapa de aquecimento e agitação magnética.

Após o preparo do catalisador (descrito na seção 3.3), adicionou-se primeiramente o hidrocarboneto aromático. Este foi adicionado em uma elevada proporção molar, uma vez que o excesso de hidrocarboneto aromático impede a formação de subprodutos além de participar da reação também como solvente. As variações das proporções molares de hidrocarboneto aromático:1-hexeno estão descritas na Tabela XI. O hidrocarboneto aromático é misturado ao catalisador e somente após o 1-hexeno é adicionado ao sistema. A mistura resultante foi agitada durante o tempo prescrito. Ao término da reação o produto de alquilação (fase superior) foi separado do catalisador por decantação. A representação geral das reações de alquilação realizadas neste trabalho, onde o catalisador 1 é o $\text{BMI.N}^+(\text{Tf})_2/\text{AlCl}_3$, o catalisador 2 é o $\text{BMI}^+(\text{InCl}_4)^-/\text{AlCl}_3$, o catalisador 3 é o $\text{C}_2(\text{MIM})_2.2\text{Cl}^-/\text{AlCl}_3$ e o catalisador 4 é o $\text{C}_2(\text{MIM})_2.2\text{Br}^-/\text{AlCl}_3$ estão apresentados no Esquema 21.



R = CH₃; catalisador: 1 e 2

R = H; catalisador: 1, 2, 3 e 4

Esquema 21: Esquema geral das reações de alquilação.

Nos catalisadores 1 e 2, primeiramente testou-se a variação da temperatura do sistema. Para isso, a razão molar de hidrocarboneto aromático:1-hexeno foi fixada em 8:1 (mesma razão molar utilizada industrialmente) e o percentual de AlCl_3 utilizado foi 10% para 1 g do LI. Após a seleção da melhor temperatura do sistema, utilizou-se a mesma para verificar qual a melhor razão molar de hidrocarboneto aromático:1-hexeno; o percentual de AlCl_3 utilizado também foi 10% para 1 g do LI. Tendo agora a melhor temperatura de reação e a melhor relação de hidrocarboneto aromático:1-hexeno, partiu-se para a próxima etapa que foi o estudo da variação do percentual de AlCl_3 adicionado em 1 g do LI. Todas as reações foram testadas no tempo de 1 hora.

Nos catalisadores 3 e 4, utilizou-se a melhor relação de hidrocarboneto aromático:1-hexeno encontrada nos estudos anteriores. Nesta etapa, foram testadas todas as variações da relação molar de LI: AlCl_3 com todas as variações de temperatura em dois tempos de reação.

Os conjuntos de variáveis estudadas nas reações de alquilação estão descritos na Tabela XI.

Tabela XI: Variáveis estudadas nas reações de alquilação.

<i>Variáveis Estudadas (Cat.1 e Cat.2)</i>		
Temperatura (°C)	Hidrocarboneto aromático*:1-Hexeno	% AlCl_3
20	4:1	0
30	8:1	2,50
40	12:1	5,00
50	16:1	7,50
60	20:1	10,0
		12,5
<i>Variáveis estudadas (Cat.3 e Cat.4)</i>		
Tempo (h)	Temperatura (°C)	LI: AlCl_3
1	50	2:2
2	60	2:3
	70	2:5
		2:6

*Hidrocarboneto aromático: benzeno ou tolueno

Ao término das reações de alquilação, os produtos foram preparados para análise por CG e CG-MS (conforme descrito na seção 3.1), para determinar a composição dos produtos formados.

3.5. AVALIAÇÃO DO ERRO EXPERIMENTAL

O erro relativo é um índice da precisão da medida. Qualquer medida instrumental possui um erro e quando obtemos o resultado de uma medida, é necessário saber com que confiança o número obtido representa uma determinada grandeza física. Num processo de medição, inúmeros fatores contribuem para o erro na medida, sendo impossível analisar e indicar todas as fontes de erro que atuam sobre o mesmo.

Para a determinação do erro experimental foram realizadas 8 reações de alquilação de 1 hora. A cada reação realizada era preparado um novo catalisador. O catalisador utilizado neste estudo foi o Cat.1 BMI.N⁻(Tf)₂/AlCl₃, preparado com 10% de AlCl₃, seguindo a metodologia de preparação do catalisador descrita na seção 3.3. Para as reações de alquilação foram utilizados a relação molar de 20:1 (benzeno:1-hexeno) e temperatura igual a 40 °C. Os procedimentos foram os mesmos descritos na seção 3.4. Após a realização dos experimentos, determinou-se o erro relativo da conversão pela comparação dos resultados obtidos de análise cromatográfica.

Os experimentos foram realizados mantendo constante todas as condições operacionais. A Equação 3.1 mostra o erro relativo como quociente entre o desvio padrão e a média amostral utilizada. O e_{rel} é o erro relativo, e o S é o desvio padrão, o x_m , x e n representam respectivamente, o valor médio das medidas, o valor de cada medida e o número de medidas.

$$e_{rel} = \frac{S}{x_m} = \frac{\sqrt{\sum x^2 - (\sum x)^2 / (n-1)}}{\left(\frac{\sum x}{n}\right)} \quad (3.1)$$

A precisão dos experimentos também é um fator importante a ser determinado. Com a medida de precisão, podemos verificar a reprodutibilidade dos experimentos e avaliar o desempenho do catalisador. A equação 3.2 mostra o cálculo que determina a

reprodutibilidade ou precisão, onde S é o desvio padrão, P é a precisão ou reprodutibilidade e x_m , o valor médio das medidas.

$$P = \left(1 - \frac{S}{x_m}\right) 100 \quad (3.2)$$

A equação 3.3 mostra o cálculo que determina o desvio padrão (necessário para o cálculo da precisão), onde x e n representam respectivamente, o valor de cada medida e o número de medidas.

$$S = \sqrt{\frac{\sum x^2 - (\sum x)^2}{(n-1)}} \quad (3.3)$$

3.6. AVALIAÇÃO DA REUTILIZAÇÃO DO CATALISADOR

Para avaliar a reutilização do catalisador foram realizados 8 ciclos de reações de alquilação de 1 hora cada, utilizando o mesmo catalisador. Os catalisadores utilizados foram: o BMI.N(Tf)₂/AlCl₃ e o BMI.(InCl₄)/AlCl₃. Após o preparo do catalisador (descrito no capítulo 3.3) utilizando 10% de AlCl₃, o benzeno foi adicionado na proporção de 20:1 em relação ao 1-hexeno. A mistura resultante foi agitada durante o tempo de 1 hora na temperatura de 40 °C. Ao término da reação, o produto de alquilação (fase superior) foi separado do catalisador por decantação e em seguida preparado para análise cromatográfica. O catalisador foi seco sob pressão reduzida e reutilizado novamente para uma nova reação de alquilação.

3.7. PLANEJAMENTO FATORIAL DE EXPERIMENTOS

O planejamento fatorial é um conjunto de técnicas estatísticas que proporciona um método estruturado para planejar, executar, analisar experimentos e determinar as variáveis que exercem efeito sobre a resposta. O seu emprego possibilita a determinação dos fatores e as combinações de fatores que exercem a maior influência no desempenho

de um determinado processo experimental resultando em uma redução de tempo e custo operacional.¹⁵³

Para verificar a combinação ideal de variáveis e dessa maneira, obter a melhor resposta possível para um determinado experimento utilizou-se a técnica de planejamento fatorial de experimentos, conforme descrito em Rodrigues (2005).¹⁵³

Essa técnica consiste primeiramente na identificação do número de variáveis independentes. Neste estudo, as variáveis independentes são: temperatura do sistema (20 °C à 60 °C), razão molar do hidrocarboneto aromático: 1-hexeno (4:1 à 20:1) e percentual de adição de AlCl₃ no LI (0 à 12,5%), ou seja, 3 variáveis independentes e importantes nas reações de alquilação.

No caso de 3 variáveis independentes utiliza-se o planejamento do tipo delineamento composto central rotacional (DCCR). Assim, é realizado um fatorial completo 2³, incluindo os 6 pontos axiais e 6 repetições no ponto central, totalizando 20 ensaios. A Tabela XII apresenta os valores utilizados no planejamento.

Tabela XII: Valores utilizados no DCCR para 3 fatores.

<i>Variáveis</i>		<i>-1,68</i>	<i>-1</i>	<i>0</i>	<i>+1</i>	<i>+1,68</i>
<i>Temperatura (°C)</i>	X₁	20	28	40	48	60
<i>Razão molar hidrocarboneto aromático:1-hexeno</i>	X₂	4	7,2	12	16,7	20
<i>% AlCl₃</i>	X₃	0	2,5	6,25	9,97	12,5

A distância dos pontos axiais $\pm 1,68$ foi calculada de acordo com a seguinte equação descrita por Khuri (1987)¹⁵⁴:

$$\alpha = (2^n)^{1/4} \quad (3.4)$$

Onde α é distância dos pontos axiais e n o número de variáveis independentes.

Os valores das colunas -1,68; 0 e +1,68; são valores mínimos, intermediários e máximos das variáveis utilizadas nos experimentos. Os valores das colunas -1 e +1 (em negrito) foram calculados em função dos valores descritos nas colunas -1,68; 0 e +1,68 como representado pela equação 3.5, a seguir..

$$\frac{-1-0}{-1,68-0} = \frac{x-40}{20-40} \quad x = 28 \quad (3.5)$$

Dessa maneira foi elaborado o procedimento experimental levando em consideração as 3 variáveis independentes. Em seguida, realizou-se o planejamento do tipo DCCR e assim obteve-se o modelo preditivo. A Tabela XIII apresenta os valores codificados e as respostas obtidas.

Tabela XIII: Valores codificados (X_1 , X_2 e X_3) e respostas obtidas (X_1' , X_2' e X_3') no planejamento do tipo DCCR.

<i>Ensaio</i>	X_1	X_2	X_3	X_1'	X_2'	X_3'
1	-1	-1	-1	28	7,2	2,5
2	+1	-1	-1	48	7,2	2,5
3	-1	+1	-1	28	16,7	2,5
4	+1	+1	-1	48	16,7	2,5
5	-1	-1	+1	28	7,2	9,9
6	+1	-1	+1	48	7,2	9,9
7	-1	+1	+1	28	16,7	9,9
8	+1	+1	+1	48	16,7	9,9
9	-1,68	0	0	20	12	6,25
10	+1,68	0	0	60	12	6,25
11	0	-1,68	0	40	4	6,25
12	0	+1,68	0	40	20	6,25
13	0	0	-1,68	40	12	0
14	0	0	+1,68	40	12	12,5
15	0	0	0	40	12	6,25
16	0	0	0	40	12	6,25
17	0	0	0	40	12	6,25
18	0	0	0	40	12	6,25
19	0	0	0	40	12	6,25
20	0	0	0	40	12	6,25

Os valores de X1', X2' e X3' representam respectivamente a temperatura do sistema, a razão molar do hidrocarboneto aromático: 1-hexeno e o percentual de adição de AlCl₃ no LI.

Feito o planejamento experimental, realizou-se 20 experimentos (conforma descrito na Tabela XIII) utilizando o benzeno como hidrocarboneto aromático e o catalisador 1: BMI.N⁻(Tf₂)/AlCl₃. As variáveis das 20 reações realizadas também estão descritas na Tabela XIII. Exemplo: O experimento 1 foi realizado na temperatura de 28 °C, utilizando razão molar benzeno:1-hexeno de 7,2:1 e percentual de adição de AlCl₃ = 2,5.

Ao término das reações, o produto de alquilação (fase superior) foi separado do catalisador por decantação e em seguida preparado para análise cromatográfica conforme descrito na seção 3.1.

Após a realização dos 20 experimentos descritos na Tabela XIII e da análise cromatográfica, verificou-se o efeito das variáveis nos produtos das reações de alquilação através da análise da variância (ANOVA). A análise de variância pelo método dos mínimos quadrados de um modelo linear nos parâmetros é descrito resumidamente na Tabela XIV.¹⁵³

Tabela XIV: Análise de variância pelo método dos mínimos quadrados de um modelo linear.

<i>Fonte de Variação</i>	<i>Soma Quadrática</i>	<i>Graus de Liberdade</i>	<i>Média Quadrática</i>	<i>Valor de F</i>
<i>Regressão</i>	$SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_i - \hat{y}_i)^2$	p-1	$MQ_R = \frac{SQ_R}{p-1}$	$F = \frac{MQ_R}{MQ_r}$
<i>Resíduos</i>	$SQ_r = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - y_i)^2$	n-p	$MQ_r = \frac{SQ_r}{n-p}$	-
<i>Falta de Ajuste</i>	$SQ_{faj} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_i - \hat{y}_i)^2$	m-p	$MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj}}{m-p}$	$F = \frac{MQ_{faj}}{MQ_{ep}}$
<i>Erro Puro</i>	$SQ_{ep} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2$	n-m	$MQ_{ep} = \frac{SQ_{ep}}{n-m}$	-
<i>Total</i>	$SQ_T = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - n\hat{y}_i)^2$	n-1	-	-

Onde:

i e j = níveis de experimentação;

n_i = número de repetições no nível i ;

m = número de níveis distintos da variável independente;

$n = \sum n_i$ = número total de observações;

p = número de parâmetros do modelo;

y_i = valor estimado ou previsto pelo modelo ajustado, para a variável resposta em função do nível do fator;

y_{ij} = valor experimental observado na variável resposta ou variável dependente, em função do nível da variável independente;

\bar{y}_i = valor médio de y_{ij}

F = distribuição F de Snedecor com graus de liberdade das somas de quadrados envolvidos.

Para facilitar a leitura da Tabela XIV, faz-se necessário definir alguns parâmetros:

- Soma Quadrática da Regressão (SQ_R): representa a soma dos desvios das previsões feitas pelo modelo, em relação à média global.
- Soma Quadrática Residual (SQ_r): representa a soma das diferenças entre os valores observados e os valores previstos.
- Soma Quadrática Total (SQ_T): representa a soma dos desvios dos valores observados, em relação à média global.

A Soma Quadrática Total pode ser expressa pela Equação 3.6:

$$SQ_T = SQ_R + SQ_r \quad (3.6)$$

Conclui-se pela Equação 3.6 que em um modelo bem ajustado, a SQ_T deve ser aproximadamente igual à SQ_R . O coeficiente de determinação do modelo (R^2) é dado pela Equação 3.7, e o seu valor percentual representa a variação explicada pelo modelo aplicado.

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} \quad (3.7)$$

A máxima variação explicável pelo modelo é expressa pela Equação 3.8, e é descrita conforme ilustrado abaixo:

$$\text{Máxima variação explicável (\%)} = \frac{SQ_T - SQ_{ep}}{SQ_T} \quad (3.8)$$

Os valores obtidos para a variação explicável e a máxima variação explicável, juntamente com os valores de F calculados e F tabelados para a regressão e a falta de ajuste, indicam a qualidade do modelo utilizado.¹⁵³

A metodologia da superfície de resposta é realizada a seguir. Ela representa um conjunto de técnicas estatísticas usadas em pesquisas, com a finalidade de determinar as melhores condições e dá maior conhecimento sobre a natureza de certos fenômenos. Sua aplicação permite selecionar a combinação de níveis ótimos na obtenção da melhor resposta para uma dada situação. Então, usando a metodologia, é possível aproximar um modelo empírico a uma relação (inicialmente desconhecida ou conhecida) entre os fatores e as respostas do processo.¹⁵³

Neste método são realizados planejamentos fatoriais para cujos resultados são ajustados modelos matemáticos. Estas etapas, conhecidas como etapas de deslocamento e modelamento, podem ser repetidas quantas vezes forem necessárias até que se atinja uma região ótima (máximo ou mínimo) da superfície estudada.¹⁵³

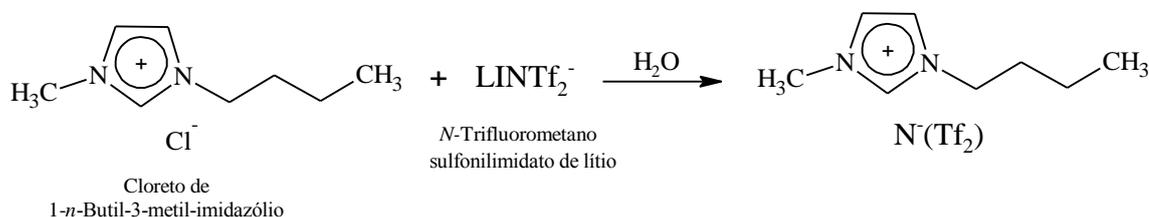
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

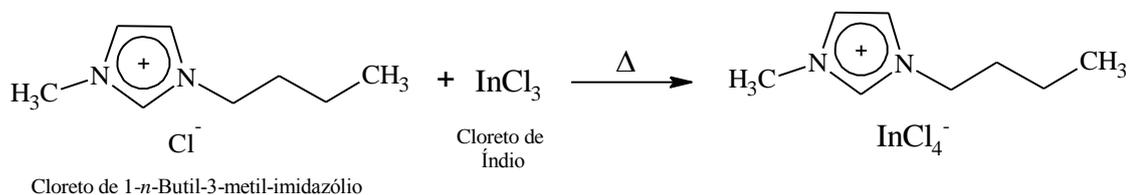
Neste capítulo encontram-se descritos e discutidos os resultados obtidos utilizando diferentes catalisadores e os parâmetros nas reações de alquilação do benzeno e tolueno com 1-hexeno.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS UTILIZADOS

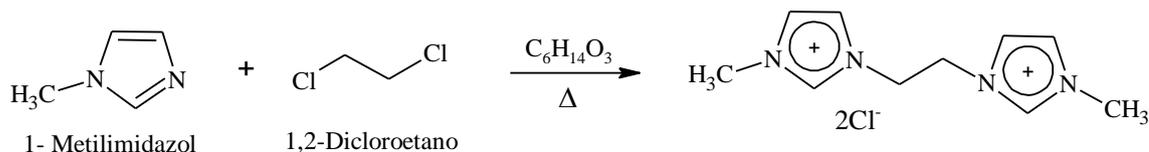
Os materiais iônicos ou líquidos iônicos utilizados neste trabalho [BMI.N⁺(Tf₂)⁻; BMI.(InCl₄)⁻; C₂(MIM)₂.2Cl⁻ e C₂(MIM)₂.2Br⁻] foram sintetizados e caracterizados por análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e espectrometria de massas com ionização por electrospray (ESI-MS). A seguir, se encontram representadas as sínteses dos materiais iônicos nos Esquemas 22, 23, 24 e 25.



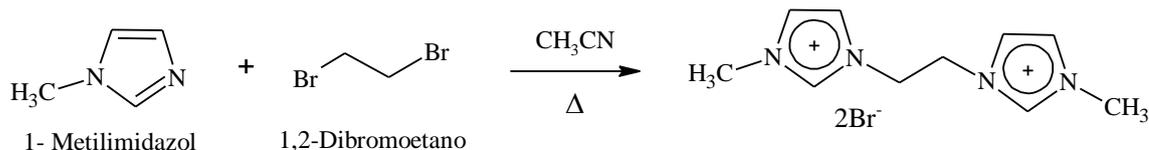
Esquema 22: Síntese do Bis (trifluorometano-sulfonil) imidado de 1-*n*-butil-3-metil-imidazólio [BMI.N⁺(Tf₂)⁻].³⁹



Esquema 23: Síntese do Tetracloreto de índio de 1-*n*-butil-3-metil-imidazólio [BMI.(InCl₄)⁻].⁴⁰



Esquema 24: Síntese do Bis-cloreto de 3,3-dimetil 1,1 etano di-imidazólio $[\text{C}_2(\text{MIM})_2.2\text{Cl}^-]$.⁴¹



Esquema 25: Síntese do Bis-brometo de 3,3-dimetil 1,1 etano di-imidazólio $[\text{C}_2(\text{MIM})_2.2\text{Br}^-]$.⁴²

4.1.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

Os líquidos iônicos foram caracterizados quanto à sua estabilidade térmica através da análise termogravimétrica (TGA). Essa técnica focaliza o estudo da mudança de massa em função da variação de temperatura e é utilizada para caracterizar decomposições e estabilidade térmica de materiais.⁴³

A estabilidade dos LIs depende quase que exclusivamente do ânion. Quanto mais nucleofílico for o ânion mais facilmente reage via retrodesalquilação e, portanto menos termicamente estável é o LI. A ordem de habilidade de coordenação de alguns ânions comuns utilizados nos LIs é a seguinte: $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^- < \text{N}^-(\text{Tf}_2) < \text{PF}_6^- \approx \text{BF}_4^- < (\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$.^{147, 148}

Ngo, et. al. (2000) concluíram que para os cátions de 3-alkuil-1-metilimidazólio, a dependência da estabilidade do ânion é: $\text{N}^-(\text{Tf}_2) > \text{halogenetos}$. A variação do tamanho do cátion por aumento da cadeia alquílica (de 1-butil para 1-octil) do LI 1-alkuil-3-metilimidazólio não tem efeito significativo na temperatura de decomposição térmica.¹¹⁴

A Figura 13 apresenta o gráfico com os resultados da estabilidade térmica dos líquidos iônicos utilizados neste trabalho em termos de sua temperatura de decomposição, ou seja, o percentual de perda de massa encontrada em relação ao aumento da temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

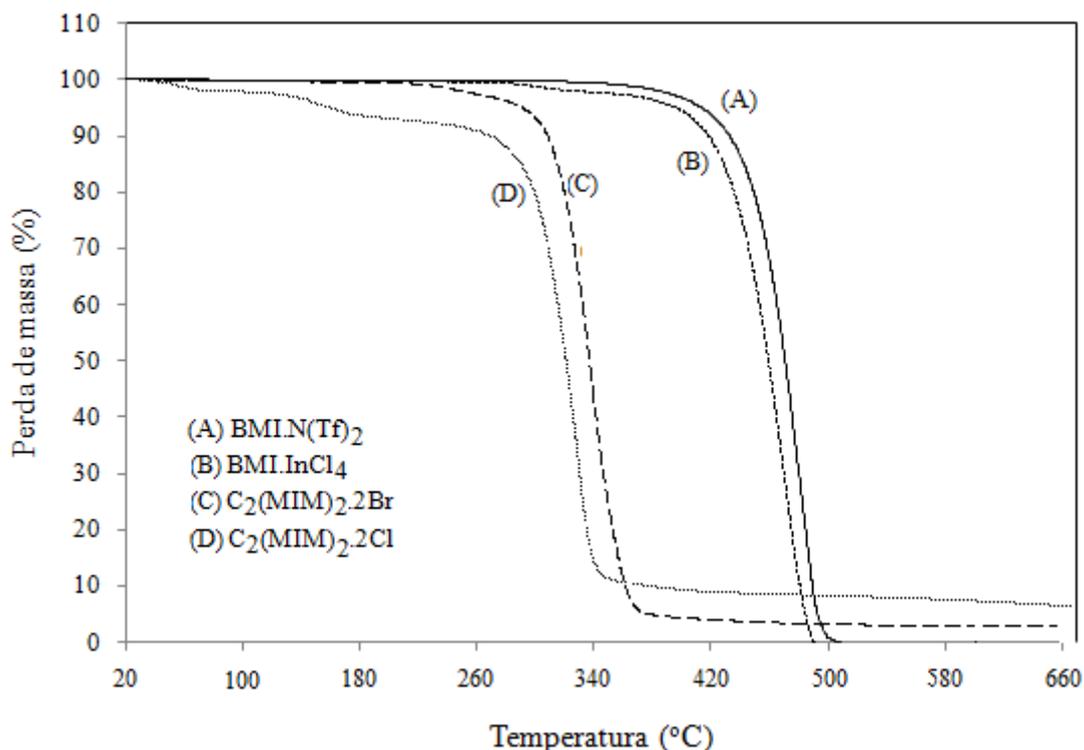


Figura 13: Resultados de TGA dos líquidos iônicos utilizados neste trabalho.

Os valores encontrados foram os seguintes: (A) = 405°C , (B) = 400°C , (C) = 300°C e (D) = 275°C . De acordo com esses resultados, fica evidente que todos os líquidos iônicos utilizados nesse estudo são termicamente estáveis até a temperatura de 275°C e que os líquidos iônicos (A) e (B), são mais estáveis termicamente que os líquidos iônicos dicatiônicos (C) e (D).

A natureza do ânion tem grande influência na estabilidade térmica. Podemos observar que o diferencial dos líquidos iônicos (A) e (B) é o ânion, assim como nos líquidos iônicos (C) e (D). Este efeito pode ser atribuído à diferença nas estruturas dos ânions, as quais devem determinar diferentes estruturas de celas. Esta hipótese é bastante aceitável se levada em conta as diferenças nos números de posições disponíveis para formar interações do tipo ligação de hidrogênio nos diferentes ânions.⁴⁴

4.1.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

É uma técnica na qual a mudança entre a taxa do fluxo de calor da amostra e da referência é medida em função da alteração da temperatura. As diferenças de temperatura observadas são decorrentes da realização de trabalhos endotérmicos e exotérmicos indicando a ocorrência de uma transição de fase dentro do material. Essas transições estão relacionadas à fusão cristalina (T_f).⁴³

As temperaturas de fusão cristalina (T_f) foram obtidas através da análise de DSC. Os resultados adquiridos estão descritos na Tabela XV.

Tabela XV: Dados de temperatura de fusão (T_f) dos líquidos iônicos utilizados neste trabalho, obtidos por análise de DSC.

<i>Amostra</i>	<i>T_f ($^{\circ}C$)</i>	<i>Peso Molecular (g)</i>
(1) BMI.N ⁻ (Tf ₂)	-4,6	419,4
(2) BMI. (InCl ₄) ⁻	56	395,8
(3) C ₂ (MIM) ₂ .2Cl ⁻	101	263,2
(4) C ₂ (MIM) ₂ .2Br ⁻	95	352,1

A escolha do ânion ou cátion exerce influência nas propriedades e características dos líquidos iônicos, em particular na temperatura de fusão. De acordo com MacFarlane et al. (2000), o aumento do tamanho do ânion e do cátion dá origem à redução da temperatura de fusão por meio da redução das interações iônicas.¹⁰⁰ Comparando líquidos iônicos 3 e 4 em função da diferença dos ânions, uma vez que, estes possuem o mesmo cátion, observamos que a temperatura de fusão do Cl⁻ > Br⁻. O bromo é maior que o cloro, portanto sua temperatura de fusão deve ser menor. Em relação aos líquidos iônicos 1 e 2 que possuem o mesmo cátion BMI e diferentes ânion observamos o mesmo perfil. O N⁻(Tf₂) é maior que o InCl₄⁻ e, portanto possui menor temperatura de fusão. Agora, analisando o peso molecular dos líquidos iônicos, o que tem maior massa molecular (BMI.N⁻(Tf₂) > BMI. (InCl₄)⁻ > C₂(MIM)₂.2Br⁻ > C₂(MIM)₂.2Cl⁻), é o que tem o menor valor de temperatura de fusão (BMI.N⁻(Tf₂) < BMI. (InCl₄)⁻ < C₂(MIM)₂.2Br⁻ < C₂(MIM)₂.2Cl⁻).

4.1.3. Espectrometria de Massas com Ionização por Electrospray (ESI-MS)

Com a utilização da técnica de ionização por electrospray foi possível o estudo das interações intermoleculares de LIs no estado gasoso.¹⁶⁰ Esta técnica permite que a passagem do LI do estado líquido para o gasoso ocorra de uma forma branda, mantendo-se desta maneira, interações mais fracas, como por exemplo, as ligações de hidrogênio, que não conseguiriam ser conservadas caso fossem utilizadas outras técnicas mais abruptas.

A utilização da técnica de electrospray associada a um espectrômetro de massas permite a realização de estudos da rede de interação intermolecular sem a interferência do solvente, já que a substância estudada passa diretamente da solução para o estado gasoso conservando suas interações intermoleculares. Assim, a utilização desta técnica neste trabalho tem como objetivo estudar as interações existentes entre as moléculas dos catalisadores quando estes se encontram em solução aquosa, e em uma solução contendo acetonitrila; já que a passagem das moléculas do solvente para o estado gasoso ocorre sem a perda das interações existentes entre as moléculas.¹⁶¹

Para a execução destes experimentos, utilizou-se o espectrômetro com modo ESI(+)-MS e ESI(-)-MS, ou seja, foram detectados primeiramente os cátions positivamente carregados e em seguida os ânions negativamente carregados dos catalisadores utilizados neste trabalho.

A Figura 14, mostra o espectro ESI(+)-MS obtido para avaliação do catalisador 1: BMI.N⁺(Tf₂)/AlCl₃.

Pelo espectro do BMI.N⁺(Tf₂)/AlCl₃ com o íon em modo positivo observa-se a presença de 5 sinais principais nos valores de m/z 139,0892; m/z 382,7645; m/z 558,0114; m/z 627,6837 e m/z 976,9239. Esses valores correspondem respectivamente ao cátion do 1-n-butil-3-metil-imidazólio sem nenhuma associação; a 2 moléculas do cátion 1-n-butil-3-metil-imidazólio associado a 3 cloros; ao cátion do 1-n-butil-3-metil-imidazólio associado ao bis (trifluorometano-sulfonil) imidado de 1-n-butil-3-metil-imidazólio; ao cátion do 1-n-butil-3-metil-imidazólio associado ao bis (trifluorometano-

sulfonil) imidado de 1-n-butil-3-metil-imidazólio e a 2 cloros e por fim ao cátion do 1-n-butil-3-metil-imidazólio associado a duas moléculas do bis (trifluorometano-sulfonil) imidado de 1-n-butil-3-metil-imidazólio.

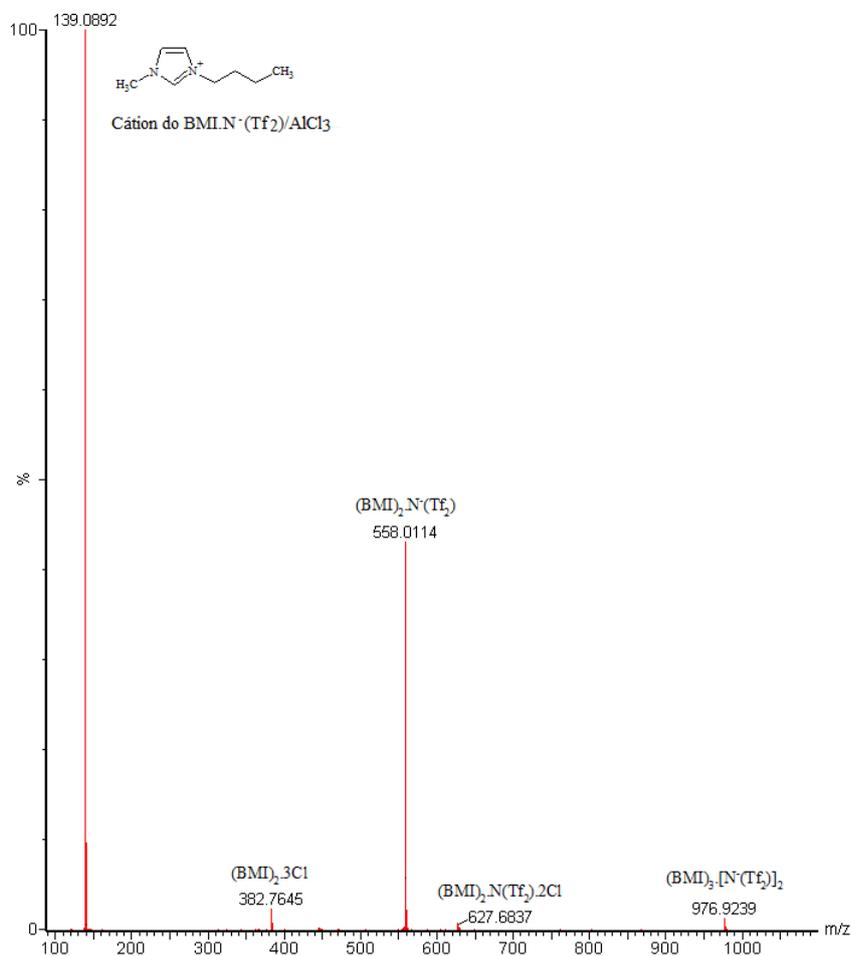


Figura 14: Espectro ESI(+)-MS do catalisador 1: BMI.N⁺(Tf₂)/AlCl₃.

Isso mostra que mesmo no estado gasoso, são observadas formações de espécies de agregação supramoleculares.

A Figura 15, mostra o espectro ESI(+)-MS obtido para avaliação do catalisador 2: BMI.(InCl₄)⁻/AlCl₃.

Pelo espectro do BMI.(InCl₄)⁻/AlCl₃ com o íon em modo positivo observa-se a presença de 4 sinais principais nos valores de m/z 139,1140; m/z 313,2115; m/z

534,9679 e m/z 930,8491. Estes valores correspondem respectivamente ao cátion do 1-n-butil-3-metil-imidazólio sem nenhuma associação; a duas moléculas do cátion do 1-n-butil-3-metil-imidazólio associado ao cloro; ao cátion do 1-n-butil-3-metil-imidazólio associado ao tetracloreto de índio de 1-n-butil-3-metil-imidazólio e por fim ao cátion do 1-n-butil-3-metil-imidazólio associado a duas moléculas do tetracloreto de índio de 1-n-butil-3-metil-imidazólio.

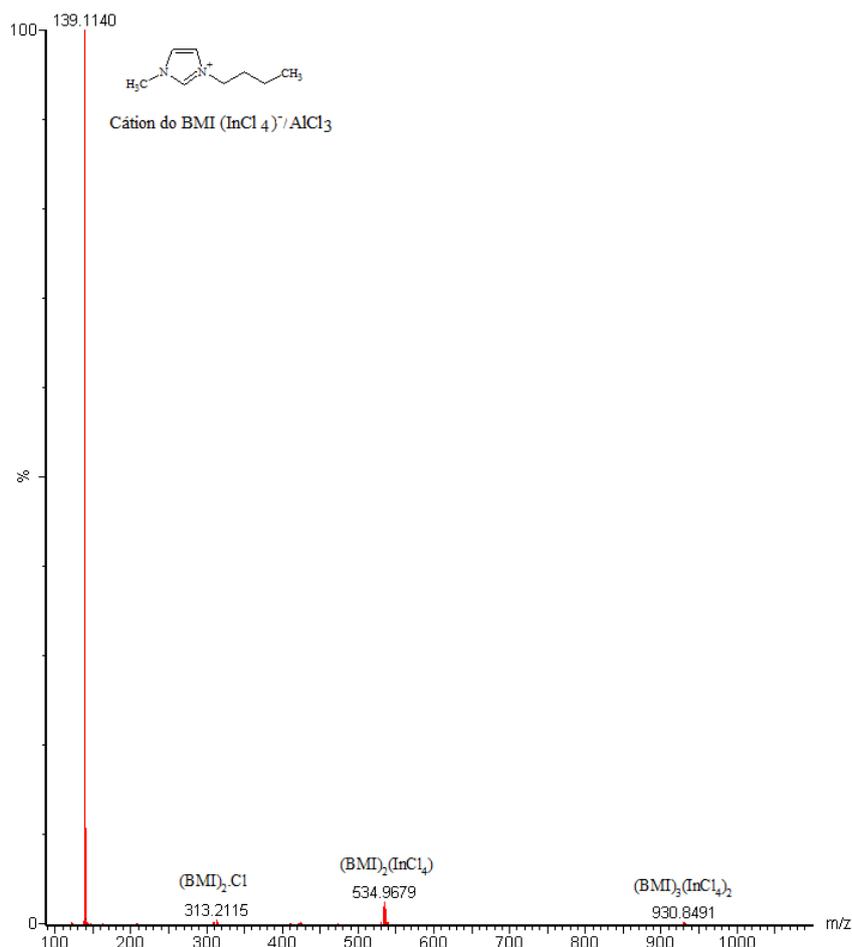


Figura 15: Espectro ESI(+)-MS do catalisador 2: BMI(InCl₄)⁻/AlCl₃

A Figura 16, mostra o espectro ESI(+)-MS obtido para avaliação do catalisador 3: C₂(MIM)₂.2Cl⁻/AlCl₃.

Pelo espectro do C₂(MIM)₂.2Cl⁻/AlCl₃ com o íon em modo positivo observa-se a presença de 8 sinais principais nos valores de m/z 191,0862; m/z 227,0588; m/z 417,1143; m/z 453,0704; m/z 489,0328; m/z 752,9791; m/z 1015,0142 e m/z 1279,2531.

Estes valores correspondem respectivamente ao cátion 3,3-dimetil-1,1etano di-imidazólio sem nenhuma associação; ao cátion 3,3-dimetil-1,1etano di-imidazólio associado ao Cl; a 2 moléculas do cátion 3,3-dimetil-1,1etano di-imidazólio associado ao Cl; a 2 moléculas do cátion 3,3-dimetil-1,1etano di-imidazólio associado a 2 Cl; a 2 moléculas do cátion 3,3-dimetil-1,1etano di-imidazólio associado a 3 Cl; a 3 moléculas do cátion 3,3-dimetil-1,1etano di-imidazólio associado a 5 Cl; a 4 moléculas do cátion 3,3-dimetil-1,1etano di-imidazólio associado a 7 Cl e por fim, a 5 moléculas do cátion 3,3-dimetil-1,1etano di-imidazólio associado a 9 Cl.

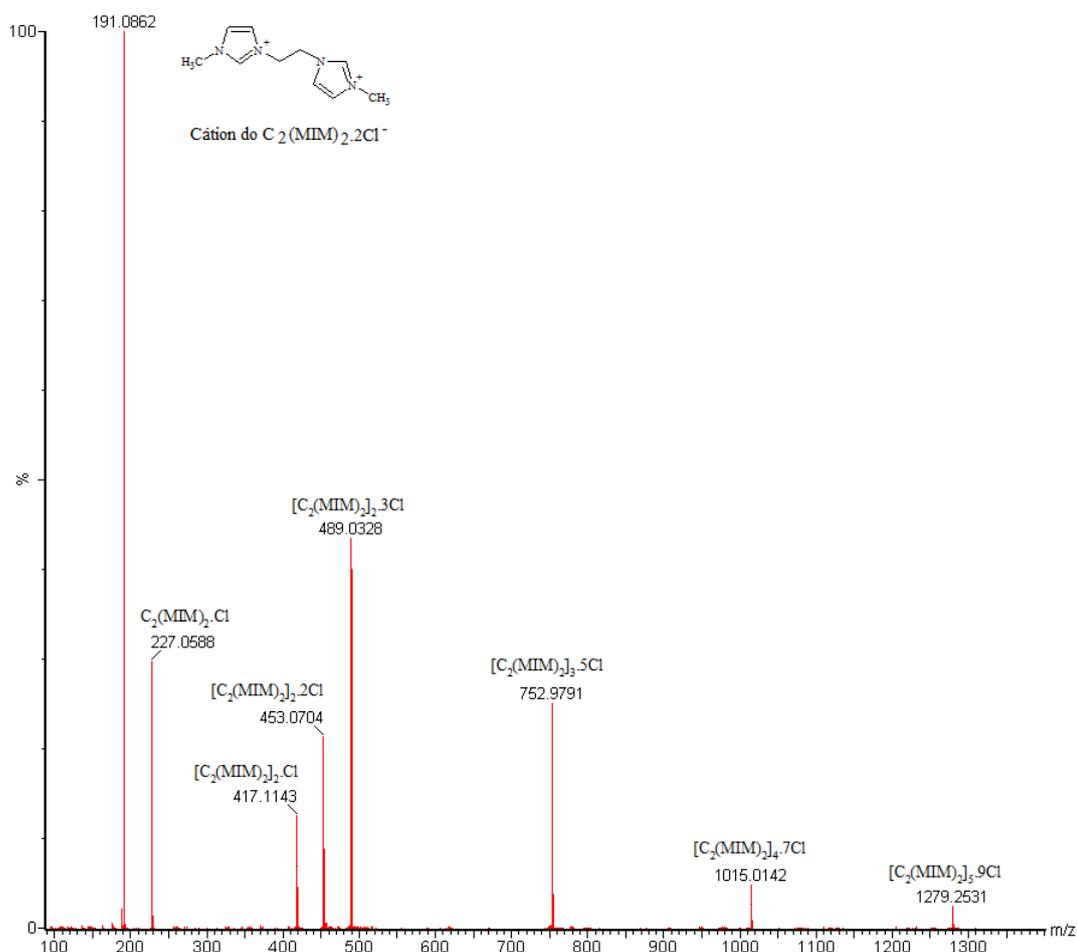


Figura 16: Espectro ESI(+)-MS do catalisador 3: $C_2(MIM)_2.2Cl^-/AlCl_3$

A Figura 17, mostra o espectro ESI(+)-MS obtido para avaliação do catalisador 4: $C_2(MIM)_2.2Br^-/AlCl_3$.

Pelo espectro do $C_2(MIM)_2 \cdot 2Br^- / AlCl_3$ com o íon em modo positivo observa-se a presença de 7 sinais principais nos valores de m/z 190,9695; m/z 268,8921; m/z 460,8468; m/z 576,9889; m/z 624,9575; m/z 976,8328 e m/z 1328,6880. Estes valores correspondem respectivamente ao cátion 3,3-dimetil-1,1etano di-imidazólio sem nenhuma associação; ao cátion 3,3-dimetil-1,1etano di-imidazólio associado ao Br; a 2 moléculas do cátion 3,3-dimetil-1,1etano di-imidazólio associado ao Br; a 3 moléculas do cátion 3,3-dimetil-1,1etano di-imidazólio associado ao Br; a 3 moléculas do cátion 3,3-dimetil-1,1etano di-imidazólio sem nenhuma associação; a 2 moléculas do cátion 3,3-dimetil-1,1etano di-imidazólio associado a 3 Br; a 3 moléculas do cátion 3,3-dimetil-1,1etano di-imidazólio associado a 5 Br e por fim, a 4 moléculas do cátion 3,3-dimetil-1,1etano di-imidazólio associado a 7 Br.

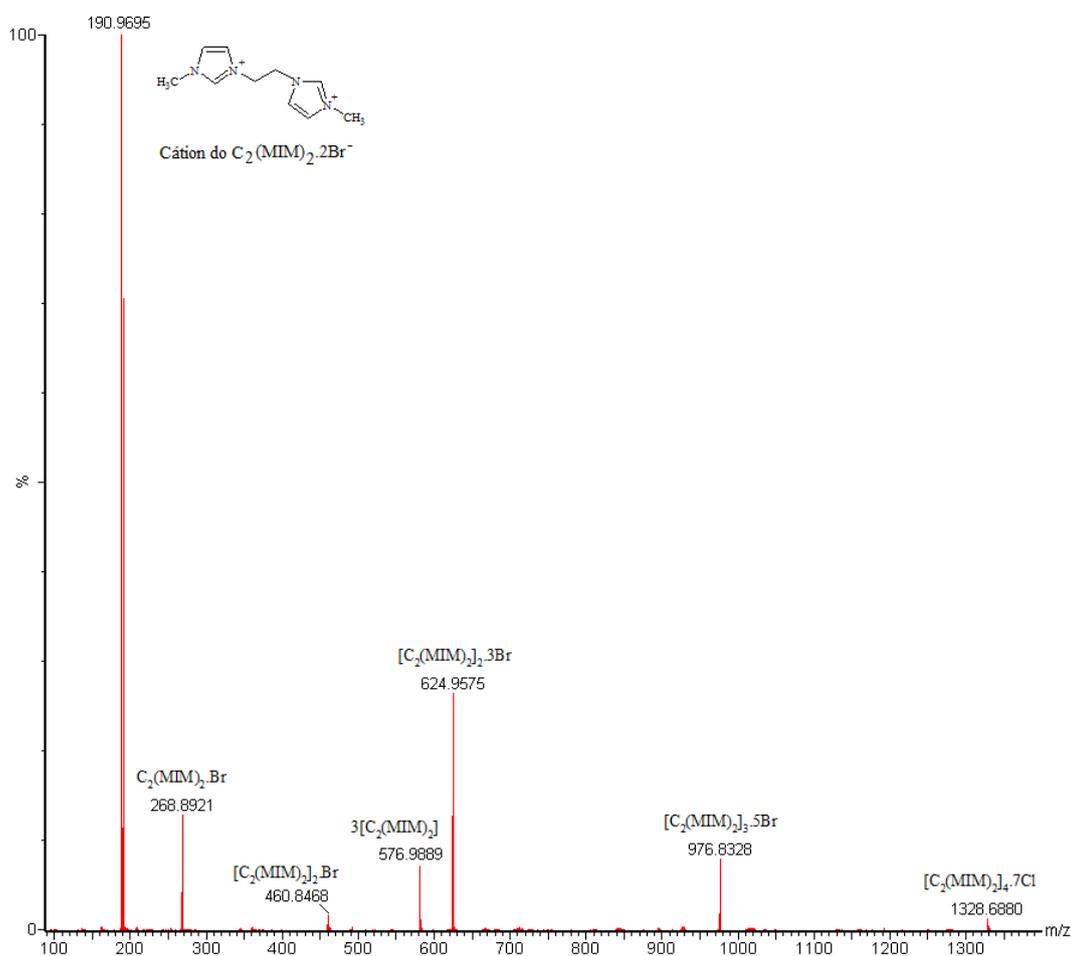


Figura 17: Espectro ESI(+)-MS do catalisador 4: $C_2(MIM)_2 \cdot 2Br^- / AlCl_3$

As próximas Figuras (18, 19, 20 e 21) são referentes às análises por ESI(-)-MS, ou seja, apresenta resultados dos ânions negativamente carregados dos catalisadores utilizados neste trabalho.

A Figura 18, mostra o espectro ESI(-)-MS obtido para avaliação do catalisador *I*: BMI.N⁻(Tf₂)/AlCl₃.

Pelo espectro do BMI.N⁻(Tf₂)/AlCl₃ com o íon em modo negativo observa-se a presença de 2 sinais principais nos valores de m/z 279,6533 e m/z 582,5182. Esses valores correspondem respectivamente ao ânion Bis (trifluorometano-sulfonil) imidato sem nenhuma associação e ao ânion Bis (trifluorometano-sulfonil) imidato associado ao Al₂Cl₇.

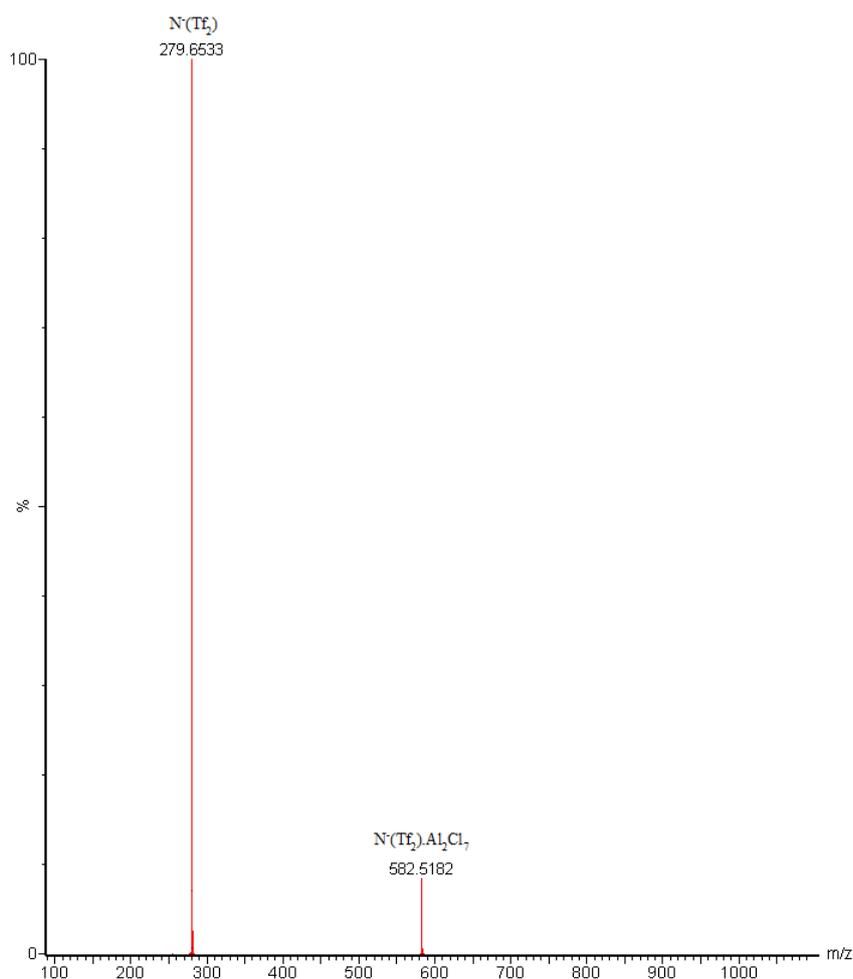


Figura 18: Espectro ESI(-)-MS do catalisador *I*: BMI.N(Tf₂)/AlCl₃.

A Figura 19, mostra o espectro ESI(-)-MS obtido para avaliação do catalisador 2: BMI.(InCl₄)⁻/AlCl₃.

Pelo espectro do BMI.(InCl₄)⁻/AlCl₃ com o íon em modo negativo observa-se a presença de 2 sinais principais nos valores de m/z 256,4985 e m/z 650,1926. Esses valores correspondem respectivamente ao tetracloreto de índio sem nenhuma associação e a 2 moléculas do tetracloreto de índio associado ao cloreto de alumínio.

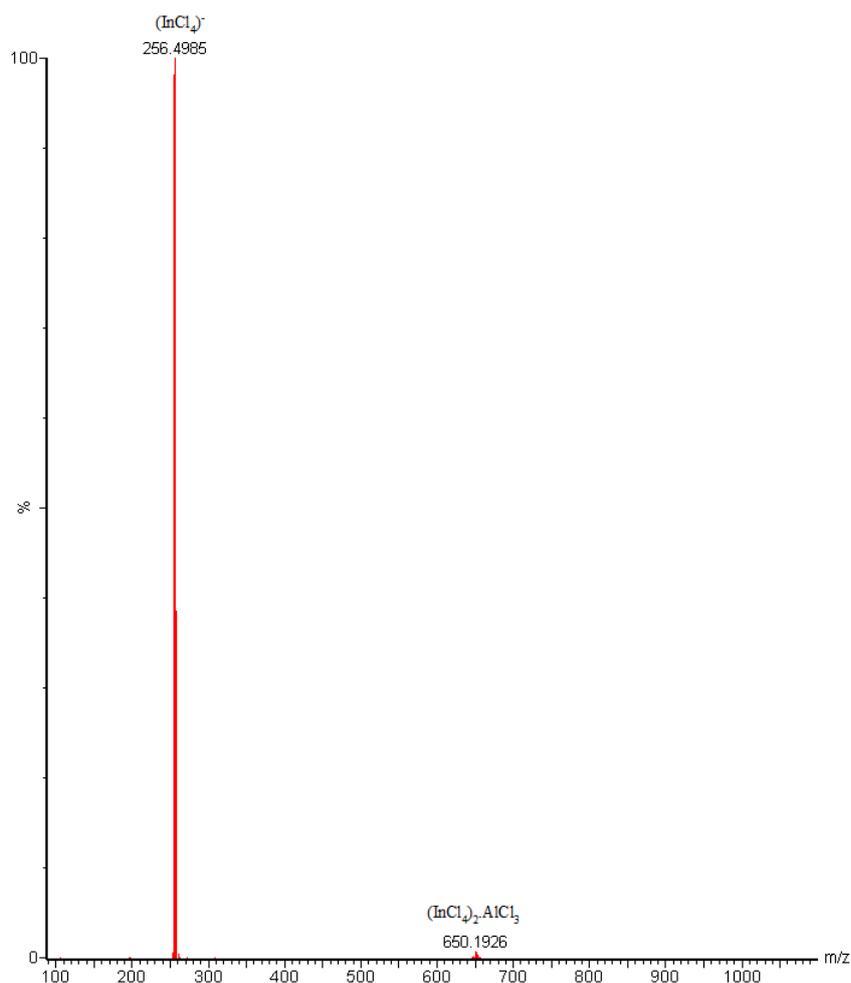


Figura 19: Espectro ESI(-)-MS do catalisador 2: BMI.(InCl₄)⁻/AlCl₃.

A Figura 20, mostra o espectro ESI(-)-MS obtido para avaliação do catalisador 3: C₂(MIM)₂.2Cl⁻/AlCl₃.

Pelo espectro do $C_2(MIM)_2 \cdot 2Cl^- / AlCl_3$ com o íon em modo negativo observa-se a presença de 7 sinais principais nos valores de m/z 168,7984; m/z 197,6500; m/z 300,8386; m/z 478,6985; m/z 560,8049; m/z 822,5980 e m/z 917,1512. Esses valores correspondem respectivamente aos ânions: $AlCl_4^-$; $Al_2Cl_4^-$; $Al_2Cl_7^-$; $Al_2Cl_{12}^-$; $Al_5Cl_{12}^-$; $Al_7Cl_{18}^-$ e $Al_9Cl_{19}^-$.

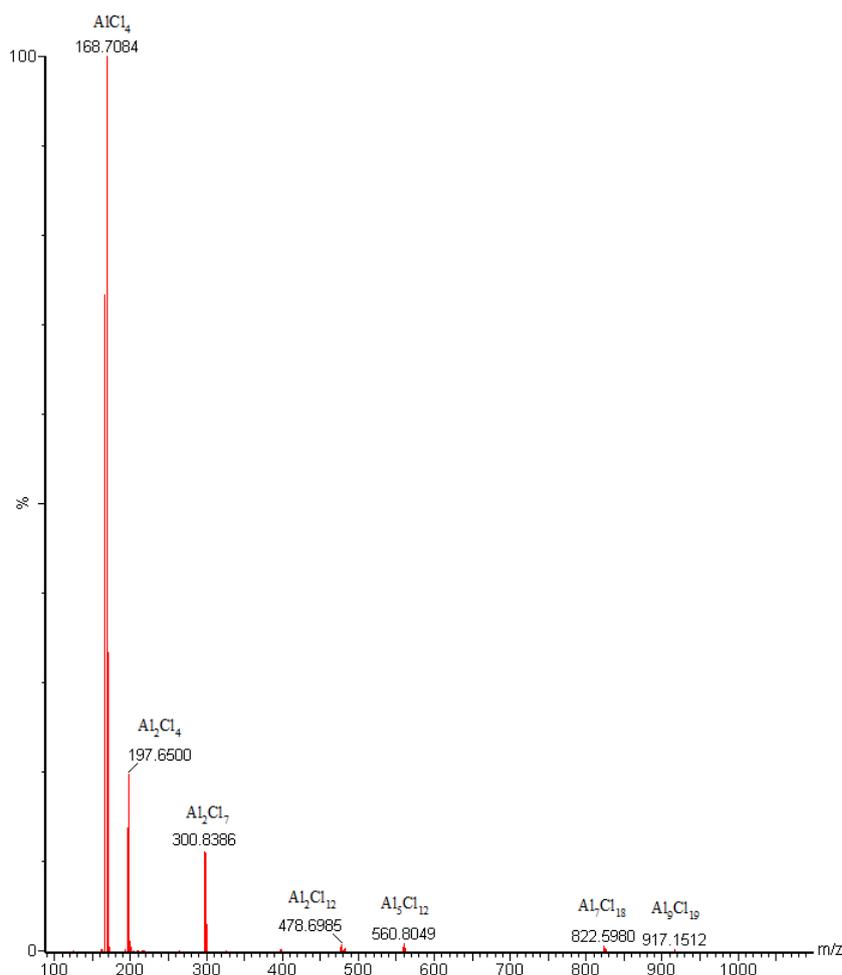


Figura 20: Espectro ESI(-)-MS do catalisador 3: $C_2(MIM)_2 \cdot 2Cl^- / AlCl_3$.

A Figura 21, mostra o espectro ESI(-)-MS obtido para avaliação do catalisador 4: $C_2(MIM)_2 \cdot 2Br^- / AlCl_3$.

Pelo espectro do $C_2(MIM)_2 \cdot 2Br^- / AlCl_3$ com o íon em modo negativo observa-se a presença de 5 sinais principais nos valores de m/z 197,6447; m/z 256,5748; m/z 300,5071; m/z 346,4595 e m/z 432,6156. Esses valores correspondem respectivamente

aos ânions: Br_2Cl ; Br_2AlCl_2 ; Al_2Cl_7 ; Br_3Cl_3 e Br_2AlCl_7 , mostrando que houve interação entre o líquido iônico e o cloreto de alumínio.

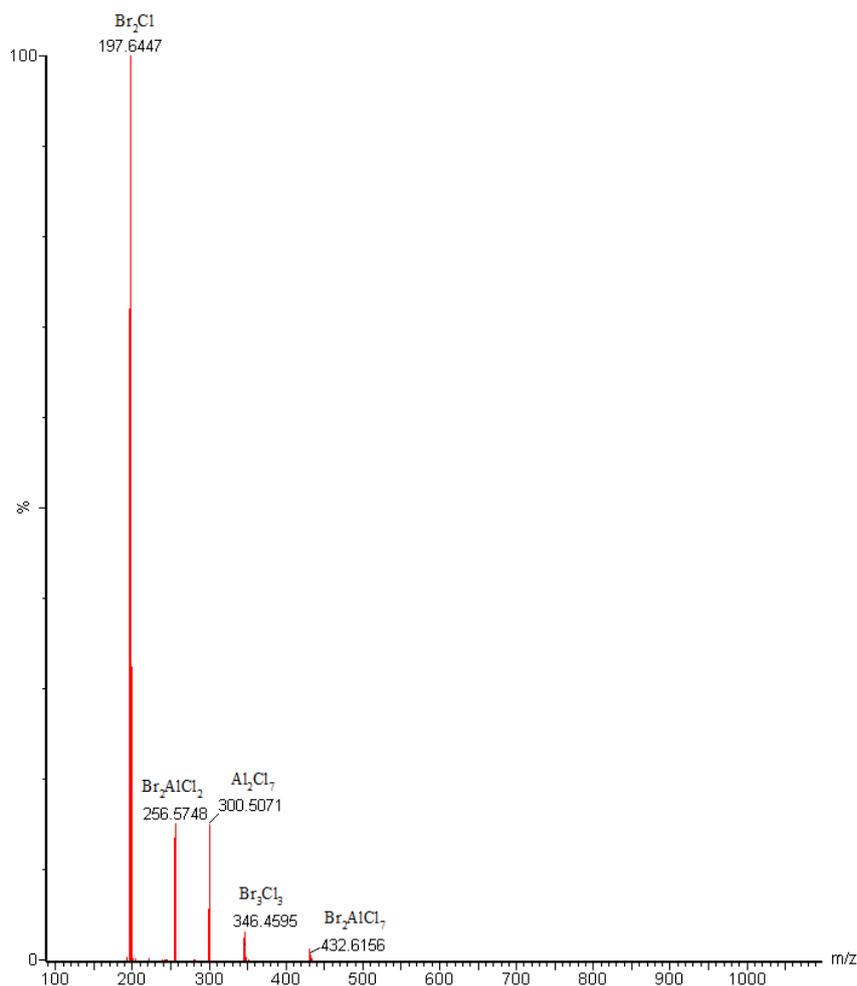


Figura 21: Espectro ESI(-)-MS do catalisador 4: $\text{C}_2(\text{MIM})_2 \cdot 2\text{Br}^- / \text{AlCl}_3$.

De acordo com os resultados de ESI-MS obtidos, foi possível verificar que mesmo no estado gasoso há formação de espécies de agregação supramoleculares. As agregações ocorrem entre os cátions e ânions e também entre o cloreto de alumínio e seu respectivo ânion do líquido iônico.

4.2. DETERMINAÇÃO DO ERRO EXPERIMENTAL

Determinou-se o erro relativo da conversão pela comparação dos resultados de análise cromatográfica de 8 experimentos. Os experimentos foram realizados mantendo constante todas as condições operacionais.

O erro relativo percentual máximo da conversão encontrado foi de 5% para o tempo de análise de 1 hora.

A Figura 22 apresenta a comparação do percentual de conversão de 8 reações consecutivas realizadas com as mesmas condições reacionais. Os dados obtidos de análise cromatográfica dessas reações foram utilizados para determinar a precisão dos experimentos.

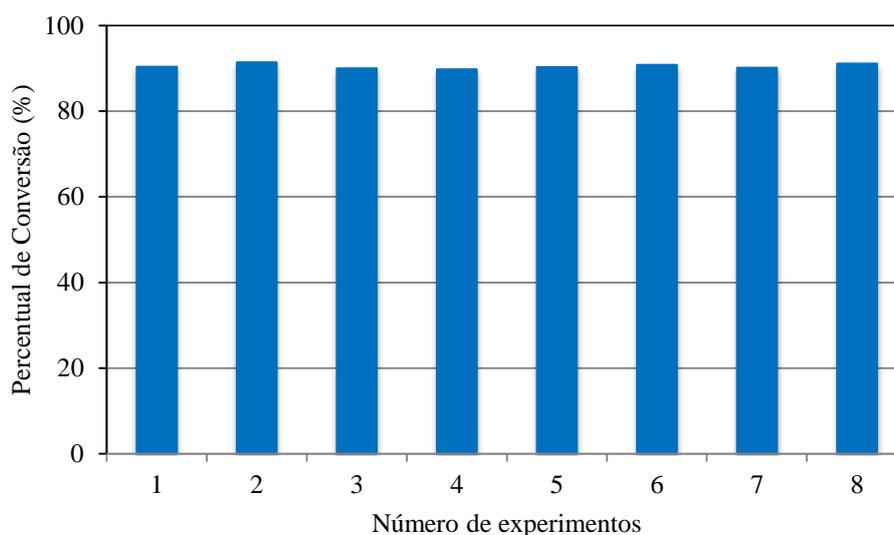
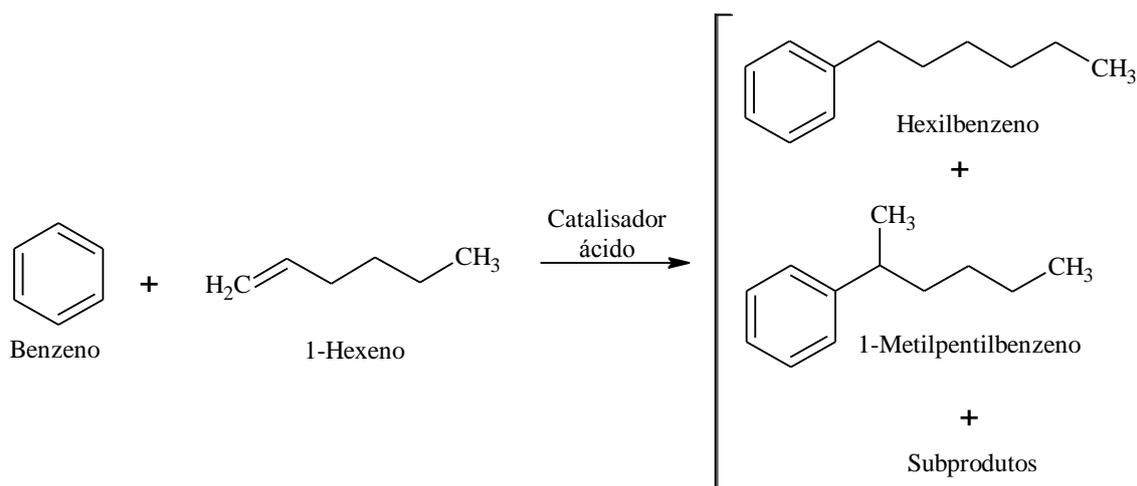


Figura 22: Comparação do percentual de conversão de 8 reações consecutivas (Condições reacionais: $T=40\text{ }^{\circ}\text{C}$; 20:1 – Benzeno:1-hexeno; 10% de AlCl_3 , 1 hora).

Os resultados de conversão dos 8 experimentos realizados apresentaram valores de conversão entre 89 e 91%. O valor de precisão dos experimentos calculado foi de 95%, indicando uma boa reprodutibilidade.

4.3. REAÇÕES DE ALQUILAÇÃO

As reações de alquilação estudadas neste trabalho consistem na reação entre uma olefina (1-hexeno) que será a geradora do carbocátion e um hidrocarboneto aromático (benzeno ou tolueno). A reação entre o benzeno e 1-Hexeno está representada no Esquema 26.



Esquema 26: Modelo da reação de alquilação.

No modelo da reação de alquilação apresentada no Esquema 26, pode haver formação de alguns subprodutos. Dentre os subprodutos podemos ter a formação de benzeno di-substituído e tri-substituído.

A seguir, estão detalhados os resultados obtidos nos estudos das reações de alquilação utilizando quatro catalisadores diferentes. Cada catalisador será abordado separadamente.

4.3.1. Efeito das variáveis estudadas nas reações de alquilação utilizando o catalisador 1: BMI.N'(Tf)₂/AlCl₃

Neste estudo, serão abordados os resultados referentes à alquilação do benzeno:1-hexeno e tolueno:1-hexeno utilizando o catalisador 1. As variáveis estudadas a fim de verificar a influência na conversão e seletividade foram: temperatura (20, 30, 40, 50 e

60 °C); razão molar hidrocarboneto aromático:1-hexeno (4:1, 8:1, 12:1, 16:1 e 20:1) e percentual de adição de AlCl_3 (0, 2.5, 5, 7.5, 10 e 12.5 %).

4.3.1.1. Influência da temperatura de reação nas reações de alquilação

A temperatura adequada deve ser encontrada, uma vez que ela tem influência sobre a viscosidade do catalisador. A alta viscosidade do catalisador conduz a problemas de mistura, especialmente nos sistemas bifásicos como no caso da alquilação.

Para verificar a influência da temperatura no percentual de conversão nas reações de alquilação, foram realizados experimentos utilizando as seguintes condições reacionais: razão molar de 8:1/hidrocarboneto aromático:1-hexeno, 10% de AlCl_3 adicionado em 1 g do LI, tempo de reação = 1 hora e catalisador $\text{BMILN}^+(\text{Tf}_2)/\text{AlCl}_3$. As temperaturas estudadas foram: 20, 30, 40, 50, e 60 °C. Os resultados de percentual de conversão encontrados estão representados na Figura 23.

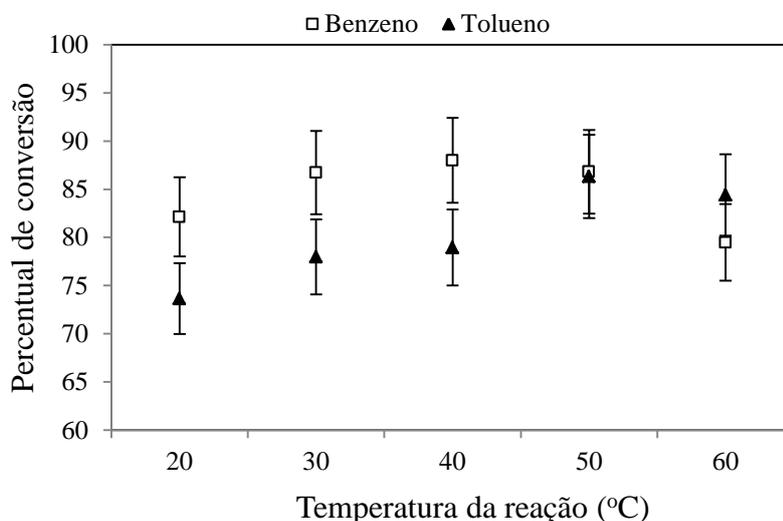


Figura 23: Influência da temperatura no percentual de conversão da reação de alquilação do (□ benzeno ou ▲ tolueno) com 1-hexeno utilizando o catalisador $\text{BMILN}^+(\text{Tf}_2)/\text{AlCl}_3$.

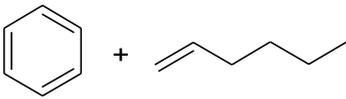
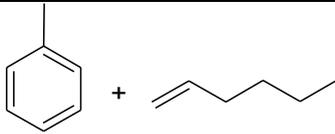
De acordo com os resultados apresentados em termos de consumo do 1-hexeno, o maior percentual de conversão na reação do benzeno:1-hexeno foi de 88% na

temperatura de 40 °C, a partir dessa temperatura, a conversão diminui. No caso da reação do tolueno:1-hexeno, o maior percentual de conversão foi 86%, na temperatura de 50 °C, a partir dessa temperatura, a conversão também diminui. Todos os valores de conversão encontrados ficaram acima de 74%.

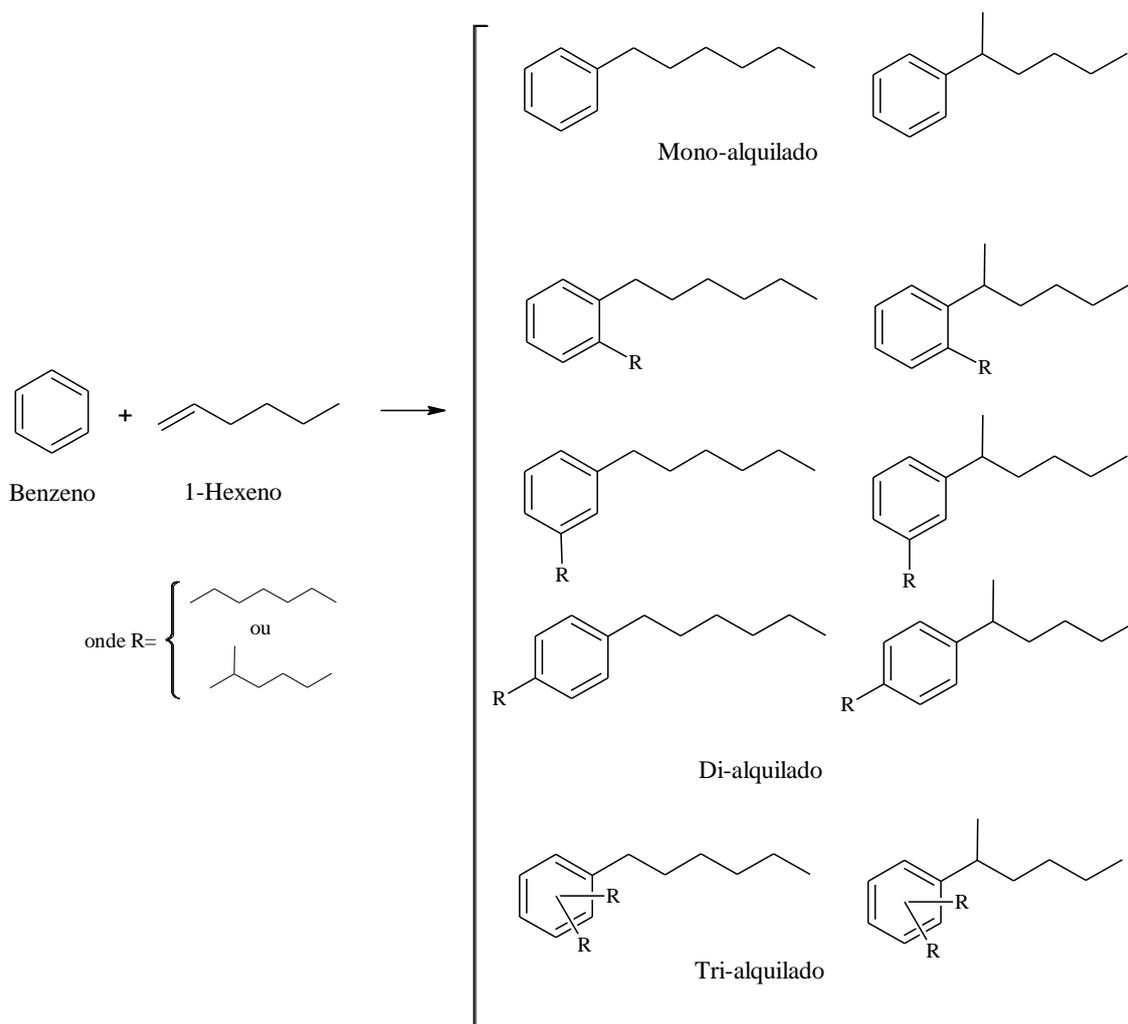
De acordo com Cai, et. al. (2008), a temperatura tem um efeito notável sobre a reação por meio da cinética e termodinâmica. A partir do calor de reação calculado da alquilação do benzeno com diclorometano, o autor verificou que sua reação é exotérmica (calor liberado do sistema para o ambiente) e com isso, o aumento da temperatura de reação é desvantajoso no ponto de vista da termodinâmica. O aumento do percentual de conversão com a temperatura foi atribuído a fatores de cinética da reação, isto é, a taxa de reação teve um crescimento com o aumento da temperatura (a conversão máxima obtida foi de 83% na temperatura de 80 °C e com o aumento da temperatura para 90 °C o percentual de conversão diminuiu para 68%). Isso indica que a reação foi alterada para ficar termodinamicamente controlada naquele momento.¹⁴⁹

Na Tabela XVI, estão descritos os resultados de seletividade dos produtos formados nas reações de alquilação do benzeno com 1-hexeno e tolueno com 1-hexeno utilizando o catalisador BMI.N(Tf₂)/AlCl₃ em função da variação da temperatura reacional.

Tabela XVI: Influência da temperatura reacional na seletividade dos produtos obtidos nas reações de alquilação do benzeno com 1-hexeno e tolueno com 1-hexeno utilizando o catalisador BMI.N(Tf₂)/AlCl₃.

						
Temperatura (°C)	Conversão (%)	Seletividade		Conversão (%)	Seletividade	
		Mono-alquilado	Tri-alquilado		Mono-alquilado	Di-alquilado
20	82	100	-	74	100	-
30	87	83	17	78	100	-
40	88	82	18	79	100	-
50	87	100	-	86	99	1
60	79	86	14	84	100	-

Para um melhor entendimento, o Esquema 27 apresenta os possíveis produtos formados na reação de alquilação do benzeno com 1-hexeno.



Esquema 27: Modelo dos possíveis produtos formados na reação de alquilação do benzeno com 1-hexeno.

De acordo com os resultados de seletividade e conversão apresentados na Tabela XVI, é interessante notar que a seletividade é independente da temperatura, isso indica que as reações foram controladas cineticamente e não termodinamicamente como relatado por Cai, et. al. (2008).¹⁴⁹

4.3.1.2. Influência da relação molar de hidrocarboneto aromático:1-hexeno nas reações de alquilação

A influência da relação molar de hidrocarboneto aromático:1-hexeno sobre o desempenho catalítico do líquido iônico $\text{BMI.N}^+(\text{Tf}_2)/\text{AlCl}_3$ foi verificada a partir dos resultados obtidos de percentual de conversão nas reações de alquilação. Para isso, uma série de experimentos foi realizada variando-se a relação molar do (\square benzeno ou \blacktriangle tolueno) em relação ao 1-hexeno. A temperatura ótima encontrada no estudo de influência da temperatura descrito anteriormente foi utilizada neste experimento. As condições reacionais foram as seguintes: $T=40\text{ }^\circ\text{C}$ para a reação com benzeno e $T=50\text{ }^\circ\text{C}$ para a reação com tolueno, 10% de AlCl_3 , tempo de reação= 1 hora. Os resultados são apresentados na Figura 24.

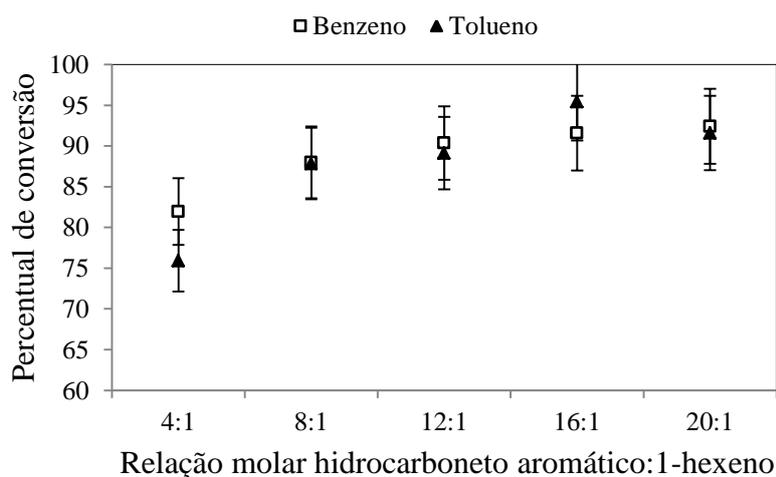


Figura 24: Influência da relação molar do hidrocarboneto aromático (\square benzeno ou \blacktriangle tolueno) com 1-hexeno no percentual de conversão da reação de alquilação utilizando o catalisador $\text{BMI.N}^+(\text{Tf}_2)/\text{AlCl}_3$.

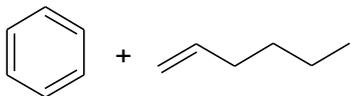
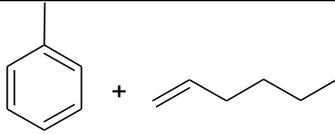
De acordo com a Figura 24, o aumento da relação molar do hidrocarboneto aromático (\square benzeno ou \blacktriangle tolueno) na reação com 1-hexeno influencia no aumento do percentual de conversão. No caso do benzeno, o maior percentual de conversão obtido foi 92% na relação molar de 20:1. Na reação com tolueno, o maior percentual de conversão obtido foi de 95% na relação molar de 16:1. Isto se deve à mudança do equilíbrio da reação à

medida que a quantidade de benzeno ou tolueno é aumentada. No entanto, no caso da reação do tolueno com 1-hexeno, observa-se uma diminuição da conversão quando a relação molar do tolueno:1-hexeno muda de 16:1 a 20:1. Isso indica que a diluição elevada do 1-hexeno no tolueno desempenhou um papel fundamental na alquilação. Cai, et. al. (2008) observaram o mesmo perfil em sua reação de alquilação do benzeno com diclorometano, onde o percentual de conversão teve um aumento de 64% para 86% à medida que a relação molar aumentava de 5:1 à 8:1, e após uma diminuição no percentual de conversão para 78% com relação molar de 10:1.¹⁴⁹

De acordo com Piao, et. al (2004) o excesso de hidrocarboneto aromático inibe a produção de subprodutos, conduzindo ao aumento da conversão de 1-hexeno até um certo ponto. O percentual de conversão decai devido à diminuição da quantidade relativa de LI com a quantidade crescente do hidrocarboneto aromático.¹⁴⁴

Na Tabela XVII, estão descritos os resultados de seletividade dos produtos formados nas reações de alquilação utilizando o catalisador $\text{BMI.N}^+(\text{Tf}_2)/\text{AlCl}_3$ em função da variação da relação molar do benzeno ou tolueno com 1-hexeno.

Tabela XVII: Influência da relação molar do benzeno ou tolueno com 1-hexeno na seletividade dos produtos obtidos nas reações de alquilação utilizando o catalisador $\text{BMI.N}^+(\text{Tf}_2)/\text{AlCl}_3$.

						
<i>Hidrocarb. aromático:</i>	<i>Conversão (%)</i>	<i>Seletividade</i>			<i>Conversão (%)</i>	<i>Seletividade</i>
<i>1-hexeno</i>		<i>Mono-alquilado</i>	<i>Di-alquilado</i>	<i>Tri-alquilado</i>		<i>Mono-alquilado</i>
4:1	82	91	-	9	76	100
8:1	88	82	-	18	88	100
12:1	90	75	6	19	89	100
16:1	91	83	-	17	95	100
20:1	92	82	4	14	92	100

Os resultados de seletividade mostraram que esta é independente da relação molar de hidrocarboneto aromático:1-hexeno adicionado ao sistema reacional.

4.3.1.3. Influência do percentual de cloreto de alumínio

A acidez do meio reacional pode ser facilmente ajustada alterando a quantidade de cloreto de alumínio adicionado. Portanto, verificou-se a influência do percentual de cloreto de alumínio adicionado ao líquido iônico. Quanto maior a adição de cloreto de alumínio, maior a acidez do meio reacional.

Os experimentos foram realizados utilizando o (□ benzeno ou ▲ tolueno) como hidrocarboneto aromático. Na reação com o benzeno utilizou-se a temperatura ótima encontrada de 40 °C e a razão molar de benzeno:1-hexeno/20:1. Já na reação com tolueno, utilizou-se a temperatura ótima encontrada de 50 °C e a razão molar de tolueno:1-hexeno/16:1. O tempo de reação foi de 1 hora e a variação do percentual de adição do cloreto de alumínio ao líquido iônico ocorreu num intervalo de 0 a 12,5 %. Os resultados encontrados estão descritos na Figura 25.

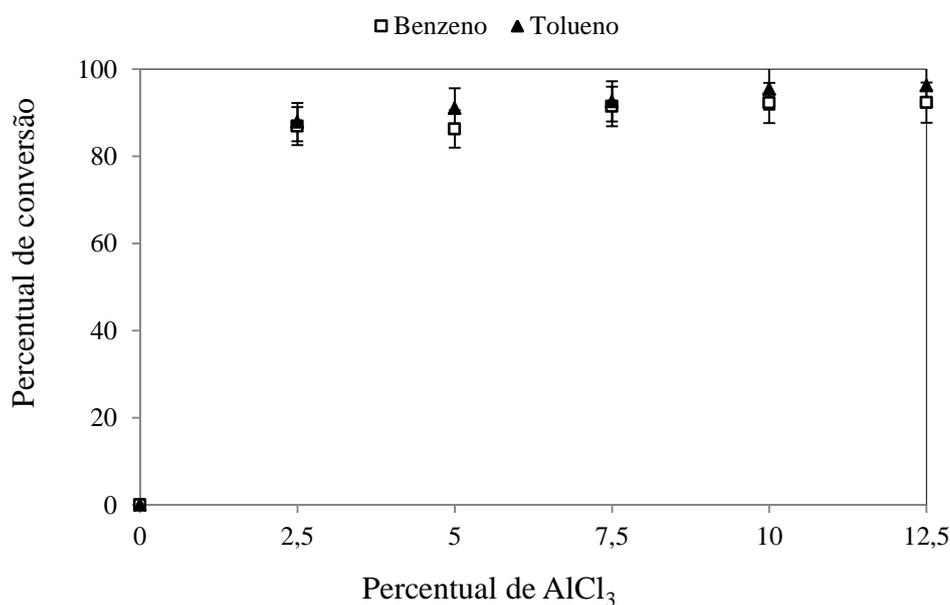


Figura 25: Influência do percentual de adição do AlCl_3 na conversão da reação de alquilação utilizando o catalisador $\text{BMI.N}^+(\text{Tf}_2)/\text{AlCl}_3$.

De acordo com os resultados apresentados, o cloreto de alumínio exerce um papel fundamental no percentual de conversão na reação de alquilação, uma vez que, a não adição do mesmo, resultou em nenhuma conversão. Também foi verificado que o

aumento da adição de AlCl_3 contribuiu pouco para o aumento no percentual de conversão. Com 2,5 % de adição de AlCl_3 foi obtido 88% de conversão e com 12,5% de adição de AlCl_3 a conversão obtida foi de 96%, na reação de alquilação com tolueno. Na reação de alquilação utilizando o benzeno, obteve-se a conversão de 86% quando se adicionou 2,5% de AlCl_3 e 92% de conversão com adição de 12,5% de AlCl_3 no sistema reacional.

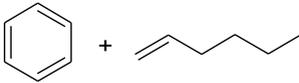
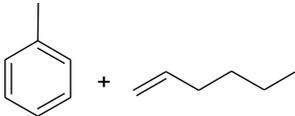
Li, et. al (2007) também verificaram que a reação de alquilação do tolueno com 1,3-pentadieno não ocorre quando se utiliza apenas o líquido iônico sem o cloreto de alumínio.¹⁵⁰

Han, et. al. (2013) verificaram que a fração molar de AlCl_3 teve uma influência significativa sobre a acidez do líquido iônico. De acordo com o estudo, quando a razão molar do $\text{Et}_3\text{NHCl}:\text{AlCl}_3$ foi de 1:1, não foi observado reação de alquilação de acordo com os dados coletados. Com o aumento da fração molar de XAlCl_3 adicionado ao líquido iônico ($\text{X}=1,1$), foi observado a ocorrência da reação de alquilação com eficácia indicando que o aumento da acidez de Lewis no catalisador foi o responsável pela sua atividade, devido à formação do carbocátion. Além disso, a fração molar de XAlCl_3 adicionada teve influência na seletividade dos produtos formados. O melhor resultado encontrado foi quando a razão molar do $\text{Et}_3\text{NHCl}:\text{AlCl}_3$ foi de 1:1,6. A conversão ótima foi de 98% com 83% de seletividade do produto principal.⁴

Piao, et. al. (2004) estudaram os efeitos da variação de adição de AlCl_3 nos LIs nas reações de alquilação e concluíram que o percentual de adição de AlCl_3 ao LI tem um limite, a partir deste limite, o excesso de AlCl_3 contribui para o aumento da formação de subprodutos de alquilação diminuindo, assim, o rendimento do produto principal desejado.¹⁴⁴

Na Tabela XVIII estão descritos os resultados de seletividade dos produtos formados na reação de alquilação do benzeno e tolueno com 1-hexeno em função do percentual de cloreto de alumínio adicionado ao sistema.

Tabela XVIII: Influência da adição de AlCl_3 na seletividade dos produtos obtidos na reação de alquilação do benzeno e tolueno com 1-hexeno, utilizando o catalisador $\text{BMI.N}^+(\text{Tf}_2)/\text{AlCl}_3$.

						
AlCl_3 (%)	Conversão (%)	Seletividade			Conversão (%)	Seletividade
		Mono-alquilado	Di-alquilado	Tri-alquilado		Mono-alquilado
0	0	-	-	-	0	-
2,5	86	100	-	-	88	100
5	86	100	-	-	91	100
7,5	91	100	-	-	92	100
10	92	81	4	15	95	100
12,5	92	82	0	18	96	100

De acordo com os resultados de seletividade apresentados, observa-se o mesmo perfil descrito por Piao, et. al (2004), no caso da reação do benzeno com 1-hexeno. O aumento de 7,5 % para 10% de adição do AlCl_3 aumenta a formação de subprodutos (dialquilado e trialquilado). Com 12,5 % de adição de AlCl_3 também foi observado a formação de subprodutos (trialquilado). A reação com tolueno se mostrou 100% seletiva aos produtos monoalquilados em todas as variações de adição de AlCl_3 .¹⁴⁴

A adição elevada do AlCl_3 no sistema reacional também contribui para a formação de ácido clorídrico, que atua como co-catalisador, agindo na formação de subprodutos (*Di e Tri-alquilados*).

4.3.1.4. Comparação do sistema com $\text{BMI.N}^+(\text{Tf})_2/\text{AlCl}_3$ e AlCl_3

Tendo como objetivo verificar o efeito que o líquido iônico exerce nas reações de alquilação foi realizado um estudo comparativo das reações que utilizam o catalisador 1: $\text{BMI.N}^+(\text{Tf})_2/\text{AlCl}_3$ com as reações que utilizam como catalisador apenas o AlCl_3 . Os experimentos foram realizados utilizando o benzeno ou tolueno como hidrocarboneto aromático. Na reação com o benzeno utilizou-se a temperatura ótima encontrada de 40 °C, a razão molar de benzeno:1-hexeno/20:1 e percentual de adição de cloreto de alumínio ao líquido iônico (2,5; 5 e 10%). Já na reação com tolueno, utilizou-se a

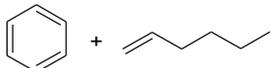
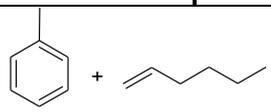
temperatura ótima encontrada de 50 °C, a razão molar de tolueno:1-hexeno/16:1 e o percentual de adição de cloreto de alumínio ao líquido iônico (2,5 e 5%). No estudo com apenas o AlCl_3 utilizou-se quantidades de 2,5; 5 e 10%. O tempo de reação foi de 1 hora em todos os estudos.

Piao, et. al. (2004) realizaram um estudo comparativo do sistema de alquilação utilizando o $\text{BMI.Cl}/\text{AlCl}_3$ com o sistema de alquilação utilizando o AlCl_3 e verificaram que mesmo quantidades pequenas de adição do líquido iônico resulta em altos rendimentos do produto alvo. Ao discutir o desempenho relativo dos sistemas catalíticos a natureza física do catalisador deve ser considerada. Em sistemas em que catalisadores sólidos são utilizados (como é o caso do AlCl_3) e com uma solubilidade limitada, complexos intermediários são formados. Já a reatividade de um catalisador na fase líquida (como os LIs) é mais elevada do que um catalisador sólido. O mecanismo da reação de alquilação envolve intermediários de íons carbênio. A alta polaridade e o campo eletrostático dos LIs estabilizam os intermediários de íons carbênio e inibem as reações secundárias. Portanto, a seletividade das reações de alquilação são melhoradas com a utilização dos LIs como catalisadores.¹⁴⁴

De acordo com os resultados de conversão e seletividade apresentados na Tabela XIX, verificamos o mesmo perfil descrito por Piao et. al. (2004). As reações que utilizaram o catalisador $\text{BMI.N}(\text{Tf}_2)/\text{AlCl}_3$ apresentaram valores de percentual de conversão mais elevados devido à melhor reatividade por ser um catalisador na fase líquida. As reações também apresentaram 100% de seletividade à formação dos produtos mono-alquilados. O aumento da adição de AlCl_3 para 10% favoreceu à formação de produtos di e tri-alquilados devido o aumento da acidez do catalisador como explicado anteriormente.

As reações que utilizaram o catalisador sólido AlCl_3 apresentaram valores de conversão menores. A seletividade à formação dos produtos mono-alquilados foi de 100% quando a quantidade de AlCl_3 utilizada no sistema reacional foi 2,5 e 5 %. O aumento para 10% contribuiu para a formação dos sub-produtos di-alquilados e tri-alquilados.

Tabela XIX: Comparação dos catalisadores $\text{BMI.N}^-(\text{Tf}_2)/\text{AlCl}_3$ e AlCl_3 nas reações de alquilação do benzeno e tolueno com 1-hexeno em função da conversão e seletividade.

Catalisador: $\text{BMI.N}^-(\text{Tf}_2)/\text{AlCl}_3$					Catalisador: AlCl_3		
							
AlCl_3 (%)	Conversão (%)	Seletividade (%)			Conversão (%)	Seletividade (%)	
		Mono- alquilado	Di- alquilado	Tri- alquilado		Mono- alquilado	Di- alquilado
2,5	86	100	-	-	80	100	-
5	86	100	-	-	80	100	-
10	92	81	4	15	85	64	36
Catalisador: $\text{BMI.N}^-(\text{Tf}_2)/\text{AlCl}_3$					Catalisador: AlCl_3		
							
AlCl_3 (%)	Conversão (%)	Seletividade (%)			Conversão (%)	Seletividade (%)	
		Mono- alquilado	Di- alquilado	Tri- alquilado		Mono- alquilado	Di- alquilado
2,5	88	100	-	-	83	100	-
5	91	100	-	-	85	100	-

As reação de alquilação que utilizaram o AlCl_3 como catalisador apresentaram alguns inconvenientes no final do processo. O produto de reação apresentou uma coloração amarela característica do AlCl_3 . Por isso foi necessário filtrar o produto de reação em uma coluna preparada com celite 545 para separar completamente o AlCl_3 do produto formado.

4.3.1.5. Conclusões parciais do estudo utilizando o catalisador 1: $\text{BMI.N}^-(\text{Tf}_2)/\text{AlCl}_3$

Nas reações de alquilação do benzeno com 1-hexeno o catalisador 1: $\text{BMI.N}^-(\text{Tf}_2)/\text{AlCl}_3$ apresentou melhor eficiência no percentual de conversão do 1-hexeno quando foi utilizado as seguintes variáveis: temperatura de 40°C , relação molar de benzeno:1-hexeno/20:1 e percentual de adição de AlCl_3 nos valores de 10 e 12,5%. Se levarmos em conta a seletividade à formação de produtos mono-substituídos, o catalisador 1: $\text{BMI.N}^-(\text{Tf}_2)/\text{AlCl}_3$ apresentou melhor eficiência utilizado as seguintes

variáveis: temperaturas de 20 e 50°C, relação molar de benzeno:1-hexeno/4:1 e percentual de adição de AlCl_3 nos valores entre 2,5 e 7,5%.

Nas reações de alquilação do tolueno com 1-hexeno o catalisador 1: $\text{BMI.N}^-(\text{Tf}_2)/\text{AlCl}_3$ apresentou melhor eficiência no percentual de conversão do 1-hexeno quando foi utilizado as seguintes variáveis: temperatura de 50°C, relação molar de tolueno:1-hexeno/16:1 e percentual de adição de AlCl_3 nos valores de 10 e 12,5%. Se levarmos em conta a seletividade à formação dos produtos mono-substituídos, o catalisador 1: $\text{BMI.N}^-(\text{Tf}_2)/\text{AlCl}_3$ apresentou melhor eficiência utilizado as seguintes variáveis: temperaturas de 20, 30, 40 e 60°C, relação molares de tolueno:1-hexeno (4:1, 8:1, 12:1, 16:1 e 20:1) e percentual de adição de AlCl_3 nos valores entre 2,5 e 12,5%.

Em relação à comparação do sistema com $\text{BMI.N}^-(\text{Tf}_2)/\text{AlCl}_3$ e AlCl_3 o melhores resultados em relação à conversão foram encontrados nas reações que utilizaram o catalisador $\text{BMI.N}^-(\text{Tf}_2)/\text{AlCl}_3$.

4.3.2. Efeito das variáveis estudadas nas reações de alquilação utilizando o catalisador 2: $\text{BMI.}(\text{InCl}_4)^-/\text{AlCl}_3$

Neste estudo, serão abordados os resultados referentes à alquilação do benzeno:1-hexeno e tolueno:1-hexeno utilizando o catalisador 2. As variáveis estudadas a fim de verificar a influência na conversão e seletividade foram: temperatura reacional (20, 30, 40, 50 e 60 °C), relação molar hidrocarboneto aromático:1-hexeno (4:1, 8:1, 12:1, 16:1 e 20:1) e o percentual de adição de AlCl_3 (0, 2.5, 5, 7.5, 10 e 12.5 %).

4.3.2.1. Influência da temperatura de reação nas reações de alquilação

Variou-se a temperatura do sistema reacional para verificar sua influência no percentual de conversão nas reações de alquilação com o uso do catalisador 2 $\text{BMI.}(\text{InCl}_4)^-/\text{AlCl}_3$. Os ensaios foram realizados nas seguintes condições reacionais: relação molar de 8:1/hidrocarboneto aromático:1-hexeno, 10% de AlCl_3 e tempo reacional= 1 hora. Os resultados obtidos estão representados na Figura 26.

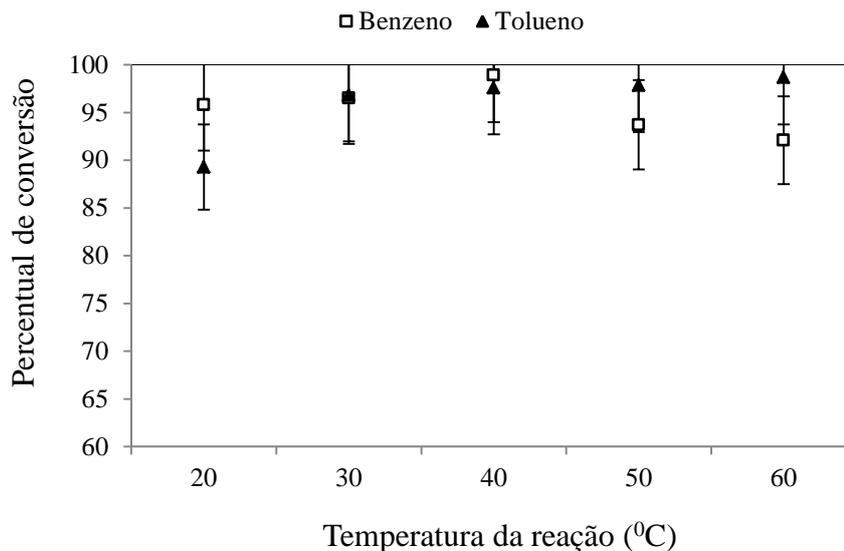


Figura 26: Influência da temperatura no percentual de conversão da reação de alquilação do hidrocarboneto aromático com 1-hexeno utilizando o catalisador $\text{BMI}(\text{InCl}_4)^-/\text{AlCl}_3$.

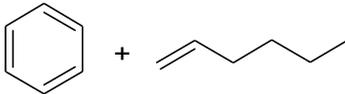
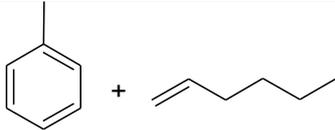
Os resultados apresentados na Figura 26 mostram que o maior percentual de conversão encontrado na reação do benzeno com 1-hexeno foi de 99%. Esse valor encontrado é maior que o percentual de conversão obtido com o catalisador *1*: $\text{BMI.N}^-(\text{Tf})_2/\text{AlCl}_3$ que foi de 88%. A temperatura ótima também foi de 40°C, a partir dessa temperatura, a conversão diminuiu. No caso da reação do tolueno com 1-hexeno, o maior percentual de conversão encontrado foi 99%, também um resultado melhor que o obtido com o catalisador *1* que foi 86%. A melhor temperatura reacional em que esse valor foi encontrado foi de 60 °C. A viscosidade do $\text{BMI}(\text{InCl}_4)^-/\text{AlCl}_3$ é menor do que o $\text{BMI.N}^-(\text{Tf})_2/\text{AlCl}_3$, isso confere ao catalisador uma melhor interação com o sistema de reação.

Piao, et. al. (2004), relatou que a velocidade das reações é muito lenta a temperaturas mais baixas, mas como a alquilação é uma reação exotérmica, temperaturas mais altas são indesejáveis. Por isso, é importante encontrar a temperatura intermediária ideal. De acordo com o autor, o maior percentual de conversão do produto alvo foi de 87% obtido na temperatura de 80 °C. O autor acrescenta que a temperatura de 80 °C representa um compromisso adequado entre a termodinâmica e os fatores cinéticos. Com o aumento da temperatura para 90 °C, o percentual de conversão do

produto alvo foi de 80%. À medida que a temperatura aumentava, o percentual de conversão do produto alvo diminuía. Estudos realizados na temperatura de 120 °C, obtiveram 57% de conversão do produto alvo.¹⁴⁴

Na Tabela XX estão descritos os resultados de seletividade dos produtos formados nas reações de alquilação do benzeno com 1-hexeno e tolueno com 1-hexeno utilizando o catalisador BMI.(InCl₄)⁻/AlCl₃ em função da variação da temperatura reacional.

Tabela XX: Influência da temperatura reacional na seletividade dos produtos obtidos nas reações de alquilação do benzeno com 1-hexeno e tolueno com 1-hexeno utilizando o catalisador BMI.(InCl₄)⁻/AlCl₃.

							
Temperatura (°C)	Conversão (%)	Seletividade			Conversão (%)	Seletividade	
		Mono-alquilado	Di-alquilado	Tri-alquilado		Mono-alquilado	Di-alquilado
20	95	49	31	20	89	84	16
30	96	49	32	19	96	81	19
40	99	34	36	30	97	83	17
50	94	60	25	15	98	85	15
60	92	67	20	13	99	85	15

De acordo com os resultados de seletividade e conversão apresentados na Tabela XX, é interessante notar que a seletividade é praticamente independente da temperatura, indicando que as reações foram controladas cineticamente e não termodinamicamente como relatado por Cai, et. al. (2008).¹⁴⁹ Observa-se, também, que na temperatura de 60 °C foi obtido o maior percentual de produtos mono-alquilado.

4.3.2.2. Influência da relação molar de hidrocarboneto aromático:1-hexeno nas reações de alquilação

A influência da relação molar de hidrocarboneto aromático:1-hexeno sobre o desempenho catalítico do líquido iônico BMI.(InCl₄)⁻/AlCl₃ foi verificada a partir dos resultados obtidos de percentual de conversão nas reações de alquilação. Para isso, uma série de experimentos foi realizada, variando-se a relação molar do (□ benzeno ou

▲tolueno) em relação ao 1-hexeno. A temperatura ótima encontrada no estudo de descrito anteriormente em relação à melhor conversão do 1-hexeno foi utilizada neste experimento. As condições reacionais foram as seguintes: $T= 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a reação com benzeno e $T= 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a reação com tolueno, 10% de AlCl_3 , tempo de reação= 1 hora. Os resultados são apresentados na Figura 27.

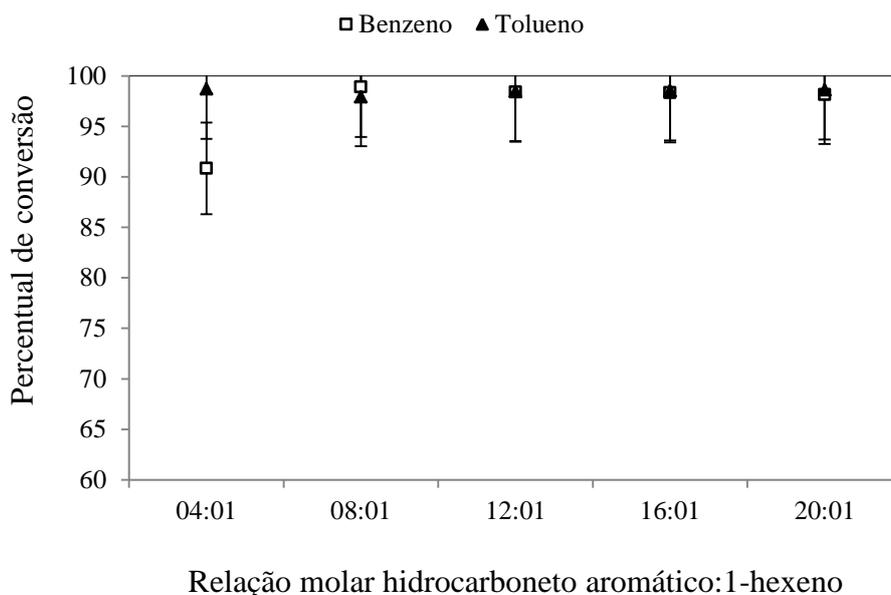
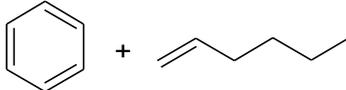
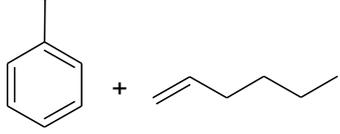


Figura 27: Influência da relação molar do (□ benzeno ou ▲tolueno) com 1-hexeno no percentual de conversão na reação de alquilação utilizando o catalisador $\text{BMI}(\text{InCl}_4)/\text{AlCl}_3$.

Observa-se que, no caso do benzeno, o maior percentual de conversão obtido foi 99%. Esse valor foi encontrado nas relações molares (8:1; 12:1; 16:1 e 20:1). No estudo com o catalisador 1: ($\text{BMI}(\text{N}^+(\text{Tf}_2)/\text{AlCl}_3)$), o maior percentual de conversão foi de 92%, novamente, confirmando que o catalisador 2 tem uma melhor atividade catalítica. Na reação com tolueno, o maior percentual de conversão obtido foi de 99% em todas as relações molares. Cabe ressaltar aqui, que em todos os experimentos o percentual de conversão do 1-hexeno ficou acima de 90%. A mudança do equilíbrio da reação à medida que a quantidade de benzeno ou tolueno é aumentada não foi observada.

Na Tabela XXI estão descritos os resultados de seletividade dos produtos formados nas reações de alquilação utilizando o catalisador $\text{BMI}(\text{InCl}_4)^-/\text{AlCl}_3$ em função da variação da relação molar do benzeno ou tolueno com 1-hexeno.

Tabela XXI: Influência da relação molar do benzeno ou tolueno com 1-hexeno na seletividade dos produtos obtidos nas reações de alquilação utilizando o catalisador $\text{BMI}(\text{InCl}_4)^-/\text{AlCl}_3$.

							
Hidrocarboneto. Aromático: 1-hexeno	Conversão (%)	Seletividade			Conversão (%)	Seletividade	
		Mono- alquilado	Di- alquilado	Tri- alquilado		Mono- alquilado	Di- alquilado
4:1	91	85	7	8	99	85	15
8:1	99	34	36	30	98	94	6
12:1	98	95	-	5	98	97	3
16:1	98	95	-	5	99	96	4
20:1	98	100	-	-	99	97	3

Os resultados de seletividade mostraram que as relações molares (12:1; 16:1 e 20:1) apresentaram maior percentual de conversão a produtos mono-alquilados. Piao, et. al. (2004) relatou que o excesso de hidrocarboneto aromático inibe a produção de subprodutos.¹⁴⁴

4.3.2.3. Influência do percentual de cloreto de alumínio

A influência do percentual de AlCl_3 adicionado ao líquido iônico também foi verificada no estudo que utiliza o catalisador 2. Os experimentos foram realizados utilizando o (□ benzeno ou ▲ tolueno) como hidrocarboneto aromático. Na reação com o benzeno utilizou-se a temperatura ótima encontrada em relação à conversão do 1-hexeno de 40 °C e a razão molar de benzeno:1-hexeno/8:1. Já, na reação com tolueno, utilizou-se a temperatura ótima encontrada em relação à conversão do 1-hexeno de 60 °C e a razão molar de benzeno:1-hexeno/4:1. O tempo de reação foi de 1 hora e a variação do percentual de adição do AlCl_3 ao líquido iônico ocorreu num intervalo de 0 a 12,5 %. Os resultados são encontrados na Figura 28.

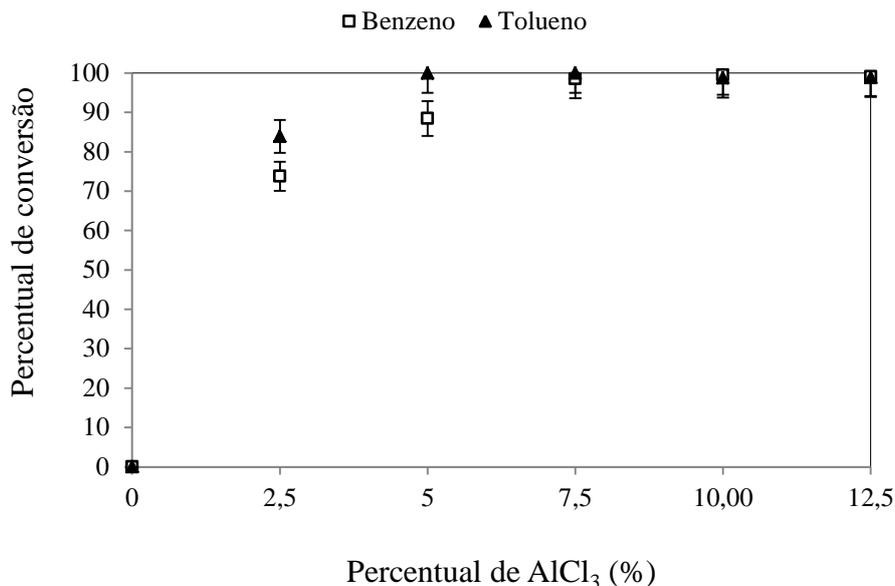


Figura 28: Influência do percentual de adição do AlCl₃ na conversão da reação de alquilação utilizando o catalisador BMI.(InCl₄)⁻/AlCl₃.

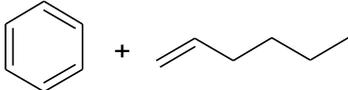
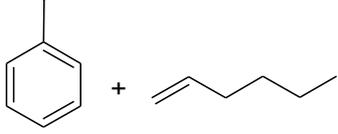
De acordo com os resultados, observa-se que o cloreto de alumínio exerce um papel fundamental no que se refere ao percentual de conversão na reação de alquilação. O aumento da adição de AlCl₃ melhora o percentual de conversão da reação de alquilação. O maior percentual de conversão encontrado foi de 99%, na reação de alquilação do benzeno com adição de 7,5; 10 e 12,5% de AlCl₃. Na reação com tolueno a conversão foi total com adição de 5; 7,5; 10 e 12,5% de AlCl₃.

Também foi observado que a não adição do AlCl₃ resulta em nenhuma conversão. Li, et. al (2007) também estudaram a utilização do LI sem adição do AlCl₃ nas reações de alquilação do tolueno com 1,3-pentadieno e obtiveram resultados semelhante.¹⁵⁰

Vários autores estudaram o efeito que a adição de AlCl₃ no LI exerce sobre as reações de alquilação. A maioria dos autores concluíram que a fração molar de AlCl₃ tem influência significativa sobre a acidez do líquido iônico. Com o aumento da fração molar de XAlCl₃ adicionado ao líquido iônico, foi observada a ocorrência da reação de alquilação com eficácia indicando que o aumento da acidez de Lewis no catalisador foi o responsável pela sua atividade, devido à formação do carbocátion.^{4, 142, 144 e 150 - 152}

Na Tabela XXII estão descritos os resultados de conversão e seletividade dos produtos formados na reação de alquilação do benzeno e tolueno com 1-hexeno em função do percentual de cloreto de alumínio adicionado ao sistema.

Tabela XXII: Influência da adição de AlCl_3 na seletividade dos produtos obtidos na reação de alquilação do benzeno e tolueno com 1-hexeno, utilizando o catalisador $\text{BMI}(\text{InCl}_4)^-/\text{AlCl}_3$.

							
AlCl_3 (%)	Conversão (%)	Seletividade			Conversão (%)	Seletividade	
		Mono-alquilado	Di-alquilado	Tri-alquilado		Mono-alquilado	Di-alquilado
0	0	0	0	0	0	0	0
2,5	74	100	0	0	84	91	9
5,0	88	100	0	0	100	90	10
7,5	98	90	4	6	100	91	9
10,0	99	34	36	30	99	87	13
12,5	99	91	6	3	99	88	12

Observando os resultados obtidos na reação de alquilação do benzeno com 1-hexeno, verifica-se que a adição de 2,5% e 5% de cloreto de alumínio contribui para a melhor seletividade na formação dos produtos mono-alquilados. O aumento de adição do cloreto de alumínio aumenta o percentual de conversão do 1-hexeno e contribui para a formação de produtos di e tri-alquilados. Os resultados obtidos tem o mesmo padrão dos resultados encontrados na reação com o catalisador $\text{BMI.N}^+(\text{Tf}_2)/\text{AlCl}_3$ no que diz respeito ao aumento de formação de produtos *di* e *tri* - alquilados com o aumento da adição de AlCl_3 . A adição elevada do AlCl_3 no sistema reacional também contribui para a formação de ácido clorídrico, que atua como co-catalisador, agindo na formação de subprodutos (*di* e *tri*-alquilados).

Na reação de alquilação do tolueno com 1-hexeno observa-se que houve formação de produtos mono e di-alquilado em todas as concentrações de AlCl_3 adicionadas ao LI.

De acordo com os resultados de seletividade apresentados, observa-se o mesmo perfil descrito por Piao, et. al (2004). Os autores estudaram os efeitos da variação de

adição de AlCl_3 nos LIs nas reações de alquilação e concluíram que o percentual de adição de AlCl_3 ao LI tem um limite, a partir deste limite, o excesso de AlCl_3 contribui para o aumento da formação de subprodutos de alquilação. No caso da reação do benzeno com 1-hexeno a adição de 7,5%, 10% e 12,5% de AlCl_3 aumenta a formação de subprodutos (di e tri-alquilado).¹⁴⁴

Han, et. al. (2013) também concluíram que o aumento da fração molar de XAlCl_3 adicionada teve influência na seletividade dos produtos formados. O melhor resultado encontrado foi quando a razão molar do $\text{Et}_3\text{NHCl}:\text{AlCl}_3$ foi de 1:1,6. A conversão ótima foi de 98% com 83% de seletividade do produto principal.⁴

4.3.2.4. Conclusões parciais do estudo utilizando o catalisador 2: $\text{BMI}(\text{InCl}_4)^-/\text{AlCl}_3$

Nas reações de alquilação do benzeno com 1-hexeno, utilizando o catalisador 2: $\text{BMI}(\text{InCl}_4)^-/\text{AlCl}_3$, a melhor eficiência no percentual de conversão do 1-hexeno foi obtida utilizando as seguintes variáveis: temperatura de 40°C, relação molar de benzeno:1-hexeno de 8:1, 12:1, 16:1 e 20:1 e percentual de adição de AlCl_3 nos valores de 7,5; 10 e 12,5%. A maior conversão foi 99%. Se levarmos em conta a seletividade à formação de produtos mono-substituídos, o catalisador 2: $\text{BMI}(\text{InCl}_4)^-/\text{AlCl}_3$ apresentou melhor eficiência utilizado as seguintes variáveis: temperatura de 60°C, relação molar de benzeno:1-hexeno/20:1 e percentual de adição de AlCl_3 no valor 5%.

Nas reações de alquilação do tolueno com 1-hexeno, utilizando o catalisador 2: $\text{BMI}(\text{InCl}_4)^-/\text{AlCl}_3$, a melhor eficiência no percentual de conversão do 1-hexeno foi obtida utilizando as seguintes variáveis: temperatura de 50 e 60°C, relação molar de benzeno:1-hexeno de 4:1, 8:1, 12:1, 16:1 e 20:1 e percentual de adição de AlCl_3 nos valores de 5; 7,5; 10 e 12,5%. A maior conversão foi 100%. Se levarmos em conta a seletividade à formação de produtos mono-substituídos, o catalisador 2: $\text{BMI}(\text{InCl}_4)^-/\text{AlCl}_3$ apresentou melhor eficiência utilizado as seguintes variáveis: temperatura de 50 e 60°C, relação molar de benzeno:1-hexeno de 12:1, 16:1 e 20:1 e percentual de adição de AlCl_3 no valor 2,5; 5 e 7,5%.

4.3.3. Efeito das variáveis estudadas nas reações de alquilação utilizando o catalisador 3: $C_2(MIM)_2.2Cl^-/AlCl_3$

O $C_2(MIM)_2.2Cl^-$ pertence a uma classe especial de líquidos iônicos formados por dois cátions e dois ânions. Esses líquidos iônicos foram recentemente sintetizados, utilizando na sua grande maioria o imidazol geminal.¹⁵⁸

Neste estudo, serão abordados os resultados referentes à alquilação do benzeno:1-hexeno utilizando o catalisador 3. As variáveis estudadas foram: temperatura, tempo de reação e relação molar do LI: $AlCl_3$.

4.3.3.1. Influência da temperatura de reação

O estudo de variação da temperatura foi realizado utilizando a razão molar de 8:1/benzeno:1-hexeno (mesma razão molar utilizada industrialmente) e tempo de reação de 1 hora. As relações molares do LI: $AlCl_3$ (2:2, 2:3, 2:5 e 2:6) também foram estudadas. Os experimentos foram realizados nas seguintes temperaturas: 20, 30, 40, 50, 60 e 70 °C.

A temperatura tem grande efeito sobre as reações de alquilação, uma vez que ela tem influência sobre a viscosidade do catalisador. A alta viscosidade do catalisador conduz a problemas de mistura, especialmente nos sistemas bifásicos como no caso da alquilação. Como o catalisador 3 é sólido e insolúvel no benzeno, baixas temperaturas dificultam a mistura do sistema. Por isso, os estudos de alquilação realizados nas temperaturas de 20, 30 e 40 °C, não apresentaram formação de produtos de alquilação.

Zhao et al. (2013) investigou a solubilidade dos líquidos iônicos dicatiônicos e verificou que os dicatiônicos podem ser dissolvidos em ácidos carboxílicos e álcoois. Quando foi discutido o ponto de vista cinético da reação que utiliza esses líquidos iônicos dicatiônicos dissolvidos, foi dito que a reação é homogênea. Sistemas homogêneos tem melhores resultados devido à velocidade da reação além de encurtar o tempo de equilíbrio. A desvantagem fica por conta da atividade catalítica que diminui

além da modificação das estruturas químicas do catalisador. Por isso, a diluição dos dicatiônicos para o uso em catálise precisa de mais estudo.¹⁵⁸

A vantagem de se utilizar o líquido iônico dicatiônico não dissolvido fica por conta da facilidade de separação após o término da reação e consequentemente a reutilização do mesmo. De acordo com Zhao et al. (2013) o líquido iônico dicatiônico pode ser reutilizado novamente sem qualquer pré-tratamento.¹⁵⁸

A Figura 29 apresenta os resultados de percentual de conversão obtidos nas reações de alquilação do benzeno com 1-hexeno utilizando relações molares de líquido iônico: cloreto de alumínio (2:2; 2:3; 2:5 e 2:6) em relação à influência da variação da temperatura.

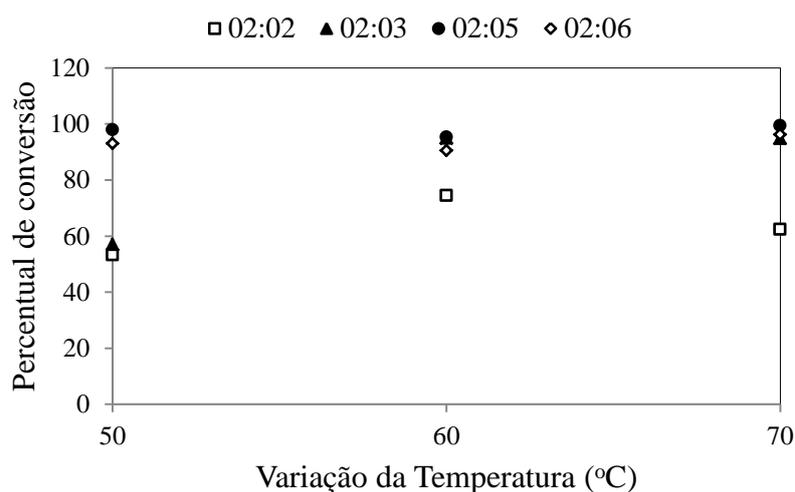


Figura 29: Influência da temperatura no percentual de conversão das reações de benzeno e 1-hexeno utilizando o catalisador 3 - $C_2(MIM)_2.2Cl/AlCl_3$.

De acordo com a Figura 29 quantidades maiores de $AlCl_3$ adicionadas a LI contribuíram para o melhor resultado no percentual de conversão do 1-hexeno, na temperatura de 50 °C. O aumento da temperatura também contribuiu para um resultado melhor de conversão. No caso da amostra com razão molar de líquido iônico: $AlCl_3$ igual a 2:2, o percentual de conversão obtido na temperatura de 50 °C foi de 53%. O aumento da temperatura reacional para 60 °C influenciou no aumento da conversão para 74%. Na amostra com razão molar de líquido iônico: $AlCl_3$ igual a 2:3, o percentual de

conversão obtido na temperatura de 50 °C foi de 57% e o aumento da temperatura reacional para 70 °C aumentou o percentual de conversão para 95%.

Em relação ao estudo de seletividade dos produtos formados nas reações de alquilação do benzeno com 1-hexeno utilizando o catalisador 3 - $C_2(MIM)_2 \cdot 2Cl / AlCl_3$ preparado nas relações molares de LI: $AlCl_3$ (2:2; 2:3; 2:5 e 2:6) em função da variação da temperatura reacional, os resultados obtidos estão descritos na Tabela XXIII.

Tabela XXIII: Influência da temperatura na seletividade dos produtos obtidos na reação de alquilação do benzeno com 1-hexeno, utilizando o catalisador 3 - $C_2(MIM)_2 \cdot 2Cl / AlCl_3$ (preparado nas relações molares de LI: $AlCl_3$ - 2:2; 2:3; 2:5 e 2:6)

<i>LI:AlCl₃</i>	<i>Temperatura 50 °C</i>		<i>Temperatura 60 °C</i>		<i>Temperatura 70 °C</i>	
	<i>Conversão (%)</i>	<i>Seletividade Mono- alquilado (%)</i>	<i>Conversão (%)</i>	<i>Seletividade Mono- alquilado (%)</i>	<i>Conversão (%)</i>	<i>Seletividade Mono- alquilado (%)</i>
2:2	53	100	74	100	62	100
2:3	57	100	95	100	95	100
2:5	98	100	95	100	95	100
2:6	93	100	91	100	99	100

De acordo com os dados apresentados na Tabela XXIII, observam-se ótimos resultados em relação à seletividade. Todas as reações realizadas neste estudo apresentaram 100% de seletividade aos produtos mono-alquilados.

De acordo com Cai et. al. (2008) a alteração da seletividade é atribuída ao comportamento nas fases do sistema de reação, ou seja, à interação entre o reagente e o catalisador. Sabe-se que o catalisador não é miscível no benzeno, mas o produto formado difunde-se no benzeno, uma vez que ele é formado na interface do benzeno com o catalisador. A formação do produto na interface faz com que diminua a probabilidade de interação do produto formado com o catalisador. Como os resultados de seletividade obtidos foram de 100% à formação dos produtos mono-alquilados, indica que após a formação dos produtos, os mesmos não interagiram novamente com o catalisador para gerar subprodutos.¹⁴⁹

4.3.3.2. Influência do tempo de reação

Para verificar a influência que o tempo de reação exerce no sistema reacional, foram realizados experimentos em 1 hora e 2 horas de reação. Neste estudo utilizou-se a relação molar de 8:1/benzeno:1-hexeno; relações molares do LI:AlCl₃ (2:2, 2:3, 2:5 e 2:6) e variação de temperatura (50 °C, 60 °C e 70 °C).

A Figura 30 apresenta um quadro comparativo dos resultados de percentual de conversão obtidos nas reações de alquilação do benzeno com 1-hexeno utilizando relações molares de LI: AlCl₃ (2:2; 2:3; 2:5 e 2:6) e variação da temperatura (50 °C, 60 °C e 70 °C) em relação à variação do tempo (horas).

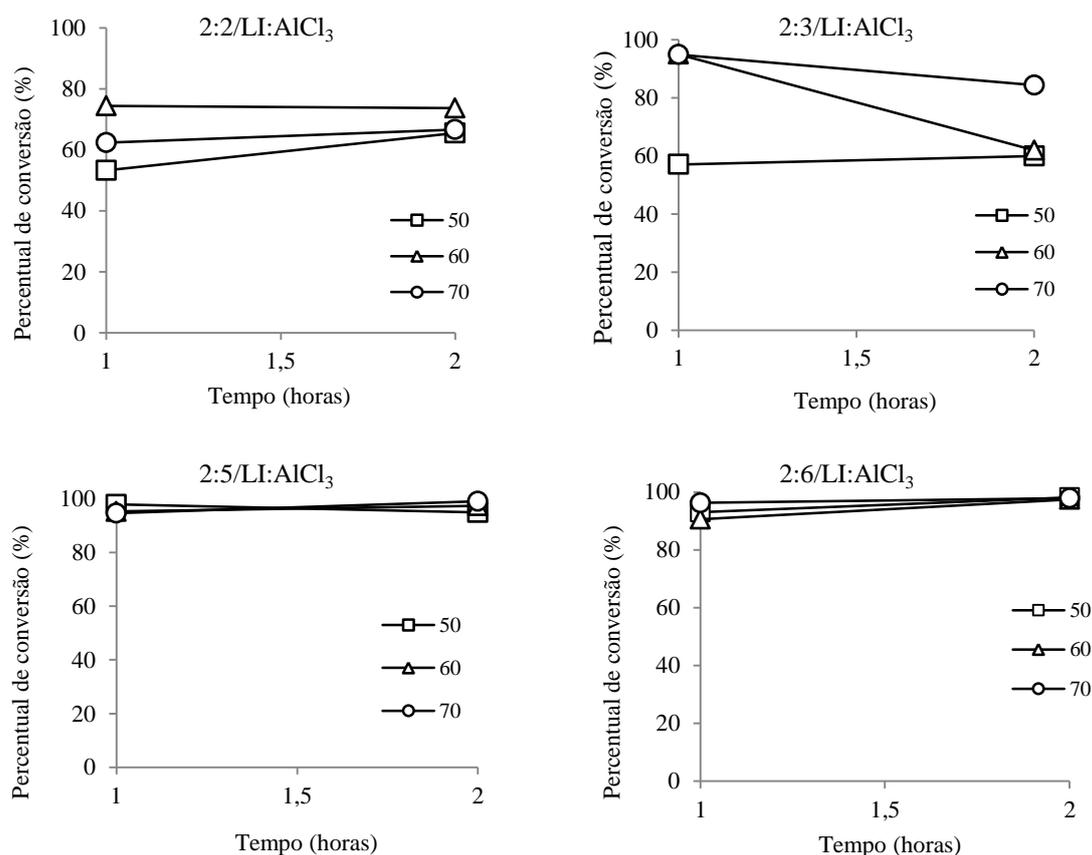


Figura 30: Quadro comparativo dos resultados de percentual de conversão das reações de alquilação do benzeno com 1-hexeno utilizando o catalisador 3 - C₂(MIM)₂.2Cl/AlCl₃ em relação à variação do tempo (horas).

De acordo com a Figura 30, o tempo de 2 horas não teve tanta influência no que se refere ao aumento no percentual de conversão do 1-hexeno. Verifica-se uma pequena melhora no percentual de conversão com o tempo de 2 horas, quando a relação molar de AlCl_3 adicionada ao líquido iônico é 2:2, na temperatura de 50 °C. Neste caso, o percentual de conversão encontrado para o tempo de 1 hora foi de 53% e para o tempo de 2 horas o percentual de conversão encontrado foi de 65%. Nesse exemplo, a concentração de AlCl_3 em relação ao LI é bem baixa, uma vez que o LI é um dicatiônico (possui dois cátions e dois ânions). Então o aumento do tempo de reação permite o aumento do tempo de interação do catalisador com os produtos de partida, melhorando a conversão.

Quando a relação molar de AlCl_3 adicionada ao líquido iônico é 2:3, observa-se uma diminuição no percentual de conversão na temperatura de 60 °C e 70 °C com 2 horas de reação. A desativação lenta do catalisador com o tempo de reação na alquilação do benzeno ou tolueno com dodeceno também foi observado por DeCastro et al. (2000). Segundo os autores, esta desativação ocorre, principalmente, devido à adsorção de produtos pesados (dodeceno) no catalisador, bloqueando seus centros ativos. Isso foi confirmado pela análise elementar do catalisador após a reação ter sido efetuada e foi encontrado um aumento significativo no teor de carbono, confirmando a diminuição da atividade catalítica até desativação com o tempo de reação.⁷²

O melhor percentual de conversão encontrado utilizando o catalisador 3 foi de 98%. Este valor foi encontrado na temperatura de 50 °C, utilizando a relação molar de 2:5/LI: AlCl_3 .

Os resultados de seletividade dos produtos formados nas reações de alquilação do benzeno com 1-hexeno utilizando o catalisador 3 - $\text{C}_2(\text{MIM})_2 \cdot 2\text{Cl}^-/\text{AlCl}_3$ preparado nas relações molares de LI: AlCl_3 (2:2; 2:3; 2:5 e 2:6), utilizando as temperatura (50 °C, 60 °C e 70 °C) em função da variação da temperatura reacional também foram verificados.

Todas as reações realizadas neste estudo utilizando o catalisador 3 foram 100% seletivas à formação dos produtos mono-alquilados. Assim sendo, o tempo de reação não exerce influência sobre a seletividade do sistema.

4.3.3.3. Conclusões parciais do estudo utilizando o catalisador 3: $C_2(MIM)_2.2Cl^-/AlCl_3$

Nas reações de alquilação do benzeno com 1-hexeno, utilizando o catalisador 3: $C_2(MIM)_2.2Cl^-/AlCl_3$, a melhor eficiência no percentual de conversão do 1-hexeno foi obtida utilizando as seguintes variáveis: temperatura de 50°C, relação molar de benzeno:1-hexeno de 8:1 e relação molar do LI: $AlCl_3$ de 2:5. A maior conversão foi 98%. Este sistema reacional foi 100% seletivo à formação de produtos mono-substituído.

4.3.4. Efeito das variáveis estudadas nas reações de alquilação utilizando o catalisador 4: $C_2(MIM)_2.2Br^-/AlCl_3$

O $C_2(MIM)_2.2Br^-$ pertence a uma classe especial de líquidos iônicos formados por dois cátions e dois ânions, assim como o $C_2(MIM)_2.2Cl^-$. Esse líquidos iônicos utilizam o imidazol geminal.⁵⁵⁻⁵⁷

Neste estudo, serão abordados os resultados referentes à alquilação do benzeno:1-hexeno utilizando o catalisador 4. As variáveis estudadas foram: temperatura, tempo de reação e relação molar do LI: $AlCl_3$.

4.3.4.1. Influência da temperatura de reação

O estudo de variação da temperatura foi realizado utilizando a relação molar de 8:1/benzeno:1-hexeno, tempo de reação de 1 hora e relação molar do LI: $AlCl_3$ (2:2, 2:3, 2:5 e 2:6). Os experimentos foram realizados nas seguintes temperaturas: 20, 30, 40, 50, 60 e 70 °C.

Assim como no estudo anterior observou-se o efeito que a temperatura exerce nas reações de alquilação. Como o catalisador 4 é sólido (assim como o catalisador 3) e insolúvel no benzeno, baixas temperaturas dificultam a mistura do sistema. Por isso,

neste estudo as reações de alquilação realizadas nas temperaturas de 20, 30 e 40 °C também não apresentaram resultados de formação de produtos de alquilação.

A Figura 31 apresenta os resultados de percentual de conversão obtidos nas reações de alquilação do benzeno com 1-hexeno utilizando relações molares de líquido iônico: cloreto de alumínio (2:2; 2:3; 2:5 e 2:6) em relação à influência da variação da temperatura.

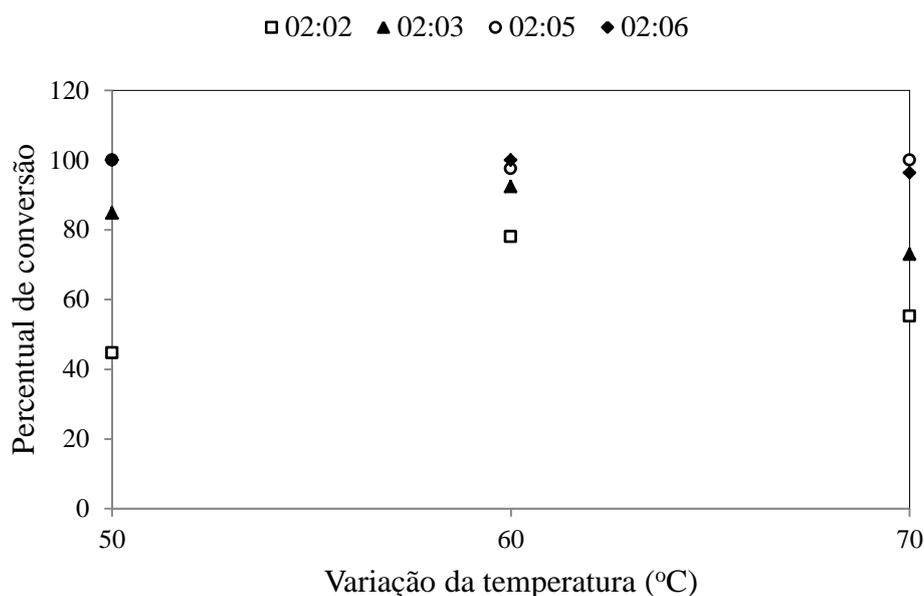


Figura 31: Influência da temperatura no percentual de conversão das reações de benzeno e 1-hexeno utilizando o catalisador 4 - $C_2(MIM)_2.2Br^-/AlCl_3$.

A Figura 31 apresentou um perfil semelhante à Figura 29. Podemos verificar que quantidades maiores de $AlCl_3$ adicionadas ao líquido iônico também influenciaram no aumento do percentual de conversão do 1-hexeno.

O aumento da temperatura de 50 °C para 60 °C também contribuiu para um resultado melhor de conversão. No caso da amostra com relação molar de $LI:AlCl_3$ igual a 2:2, o percentual de conversão obtido na temperatura de 50 °C foi de 45% e o aumento da temperatura reacional para 60 °C contribuiu para que o resultado de conversão obtido fosse de 78%. Na amostra com relação molar de $LI:AlCl_3$ igual a 2:3 o percentual de conversão obtido na temperatura de 50°C foi de 85% e o aumento da temperatura

reacional para 60 °C contribuiu para que o resultado de conversão obtido fosse de 92%. Neste estudo obtivemos conversão total nos experimentos com relação molar de LI:AlCl₃ igual a 2:5 e 2:6 nas temperaturas de 50 °C, 60 °C e 70 °C.

Zhao et al. (2004) estudaram a influência da temperatura na alquilação do 2-metilbaftaleno com olefinas de cadeias longas, utilizando líquidos iônicos cloroaluminatos como catalisador. De acordo com os autores a temperatura tem um efeito tanto dinâmico como termodinâmico na reação. O aumento da temperatura da reação acelera a agitação térmica molecular e consequentemente a colisão entre as moléculas aumentando o percentual de conversão. O autor observou que na temperatura de 10 °C a conversão foi de 60% e com temperatura de 60 °C a conversão foi acelerada para 90%.¹⁵⁹

Em relação ao estudo de seletividade dos produtos formados nas reações de alquilação do benzeno com 1-hexeno utilizando o catalisador 4 - C₂(MIM)₂.2Br⁻/AlCl₃ preparado nas relações molares de LI: AlCl₃ (2:2; 2:3; 2:5 e 2:6) em função da variação da temperatura reacional, os resultados obtidos estão descritos na Tabela XXIV.

Tabela XXIV: Influência da temperatura na seletividade dos produtos obtidos na reação de alquilação do benzeno com 1-hexeno, utilizando o catalisador 4 - C₂(MIM)₂.2Br⁻/AlCl₃ (preparado nas relações molares de LI:AlCl₃- 2:2; 2:3; 2:5 e 2:6)

LI:AlCl ₃	Temperatura 50 °C		Temperatura 60 °C		Temperatura 70 °C	
	Conversão (%)	Seletividade Mono- alquilado (%)	Conversão (%)	Seletividade Mono- alquilado (%)	Conversão (%)	Seletividade Mono- alquilado (%)
2:2	45	100	78	100	55	100
2:3	85	100	92	100	73	100
2:5	100	100	97	100	100	100
2:6	100	100	100	100	96	100

Observando os dados apresentados na Tabela XXIV, verifica-se que a variação da temperatura não tem influência sobre a seletividade dos produtos formados na reação de alquilação do benzeno com 1-hexeno, uma vez que, todas as reações realizadas neste estudo apresentaram 100% de seletividade aos produtos mono-alquilados.

O catalisador 4, assim como o catalisador 3 foram 100% seletivos à formação dos produtos mono-alquilados, indicando que o produto formado na interface do catalisador com o benzeno foi difundido no excesso de benzeno e assim sendo, a interação do produto formado com o catalisador não ocorre. Se essa interação entre o produto formado e o catalisador ocorresse novamente, haveria formação de produtos di-alquilados ou até mesmo tri-alquilados.¹⁴⁹

4.3.4.2. Influência do tempo de reação

A influência que o tempo de reação exerce no sistema reacional no estudo com o catalisador 4 também foi verificado. Os experimentos foram realizados no intervalo de tempo de 1 hora e 2 horas. Neste estudo utilizou-se a relação molar de 8:1/benzeno:1-hexeno, relação molar do LI:AlCl₃ (2:2, 2:3, 2:5 e 2:6) e a variação de temperatura (50 °C, 60 °C e 70 °C).

A Figura 32 apresenta um quadro comparativo dos resultados de percentual de conversão obtidos nas reações de alquilação do benzeno com 1-hexeno utilizando relações molares de LI: AlCl₃ (2:2; 2:3; 2:5 e 2:6) e variação da temperatura (50 °C, 60 °C e 70 °C) em relação à variação do tempo (horas).

De acordo com ela, observamos que o tempo de 2 horas não teve tanta influência no que se refere ao aumento no percentual de conversão do 1-hexeno. Verificamos uma pequena melhora no percentual de conversão com o tempo de 2 horas, quando a relação molar de AlCl₃ adicionada ao líquido iônico é 2:2 na temperatura de 50 °C. Neste caso, o percentual de conversão encontrado primeiramente para o tempo de 1 hora foi de 45% e no tempo de 2 horas o percentual de conversão encontrado foi de 53%. Mas, na temperatura de 60 °C, verifica-se uma diminuição no percentual de conversão com o tempo de reação. Em 1 hora o percentual de conversão encontrado foi de 78% e no tempo de 2 horas o percentual de conversão encontrado foi de 61%

Verificamos o mesmo perfil de diminuição da conversão com o tempo de reação no estudo com relação molar LI:AlCl₃ de 2:3.

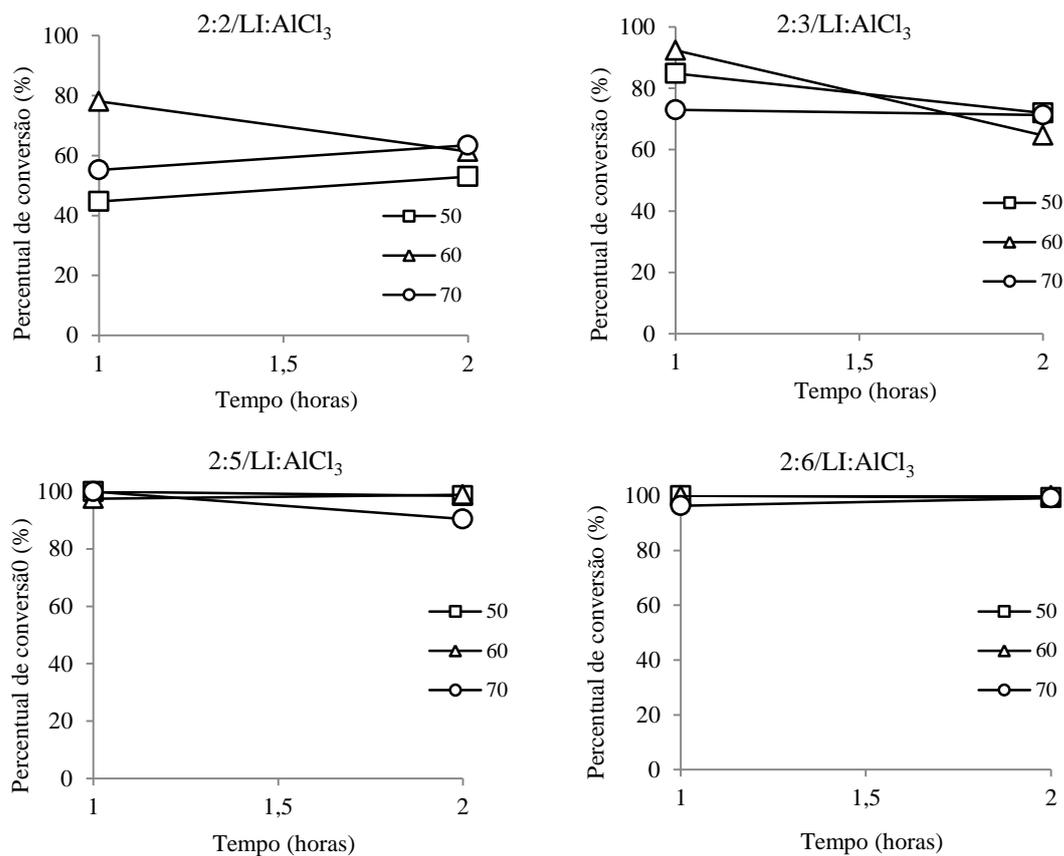


Figura 32: Quadro comparativo dos resultados de percentual de conversão das reações de alquilação do benzeno com 1-hexeno utilizando o catalisador 4 - $C_2(MIM)_2.2Br^-/AlCl_3$ em relação à variação do tempo (horas).

DeCastro et al. (2000) estudaram o catalisador após seu uso e confirmaram a desativação por adsorção de produtos pesados (dodeceno) no catalisador, bloqueando seus centros ativos. Com isso, há uma diminuição na atividade catalítica com o tempo de reação.⁷²

O melhor percentual de conversão encontrado utilizando o catalisador 4 foi de 100%. Este valor foi encontrado nas temperaturas de 50, 60 e 70 °C e nas relações molares de LI:AlCl₃ igual a 2:5 e 2:6 (Tabela XXIV).

Todas as reações realizadas neste estudo utilizando o catalisador 4 foram 100% seletivas à formação dos produtos mono-alkilados e dessa maneira, o tempo de reação não exerce influência sobre a seletividade do sistema.

4.3.4.3. Conclusões parciais do estudo utilizando o catalisador 4: $C_2(MIM)_2.2Br^-/AlCl_3$

Nas reações de alquilação do benzeno com 1-hexeno, utilizando o catalisador 4: $C_2(MIM)_2.2Br^-/AlCl_3$, a melhor eficiência no percentual de conversão do 1-hexeno foi obtida utilizando as seguintes variáveis: temperatura de 50, 60 e 70°C, relação molar de benzeno:1-hexeno de 8:1 e relação molar do LI: $AlCl_3$ de 2:5 e 2:6. A conversão foi total. Este sistema reacional foi 100% seletivo à formação de produtos mono-substituídos.

4.3.5. Avaliação da reutilização do catalisador

O estudo da reutilização do catalisador foi realizado com os seguintes catalisadores: Cat.1 $BMI.N^-(Tf)_2/AlCl_3$ e Cat.2 $BMI.(InCl_4^-)/AlCl_3$. Os resultados de percentual de conversão foram obtidos pelas análises cromatográficas dos produtos de 8 ciclos operacionais de reações de alquilação de 1 hora cada, utilizando o mesmo catalisador. Os resultados encontrados estão representados na Figura 33. A metodologia e as condições reacionais das reações de alquilação para este estudo estão descritas na seção 3.6.

Han e colaboradores,⁴ realizaram um estudo de reutilização do líquido iônico $Et_3NHCl/AlCl_3$ na alquilação do Tolueno com 2-cloro-2-metilpropanol em um intervalo de 10 min cada ciclo. No primeiro ciclo de reação (10 min), os autores obtiveram um percentual de 98% de conversão, no quinto ciclo, a conversão caiu para 96% e no sexto ciclo o percentual de conversão caiu abruptamente para 81%. Cabe ressaltar aqui, que nos 6 ciclos o catalisador foi utilizado por 1 hora. Segundo os autores, o $Et_3NHCl/AlCl_3$ além de ser sensível à umidade, pode ser perdido no processo de separação. Outro fator que os autores citam é a dissolução do $AlCl_3$ no sistema reacional que prejudica a acidez de Lewis, diminuindo assim, a atividade catalítica. O autor realizou novamente o estudo, com alteração. Antes de iniciar o sexto ciclo, o líquido iônico foi regenerado com adição do $AlCl_3$ e o percentual de conversão obtido foi de 97%.

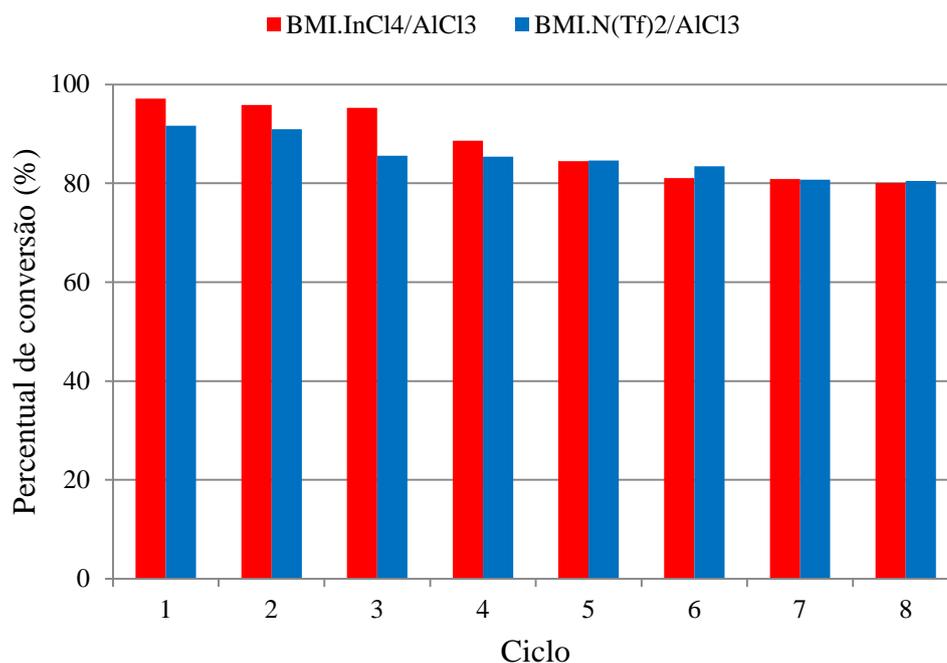


Figura 33: Percentual de conversão das reações de alquilação do benzeno com 1-hexeno nos 8 ciclos de reutilização do catalisador. (Condições reacionais: T=40 °C; 20:1 – Benzeno:1-hexeno; 10% de AlCl₃, 1 hora cada ciclo).

A Figura 33 mostra os resultados em relação à reutilização dos catalisadores. Ambos os catalisadores mantêm a conversão acima de 80% nos 8 ciclos operacionais. Nos 3 primeiros ciclos, praticamente não houve alteração no percentual de conversão. Observa-se, também, que o catalisador que apresentou maior percentual de conversão - Cat.2 BMI.(InCl₄⁻)/AlCl₃, foi também o que perdeu maior atividade catalítica (17%). Já o Cat.1 BMI.N(Tf)₂/AlCl₃, perdeu 11% de atividade catalítica. Essa diminuição da conversão catalítica justifica a sensibilidade que os líquidos iônicos com cloreto de alumínio possuem frente à umidade, uma vez que o sistema reacional foi aberto 8 vezes para ser novamente recarregado com os produtos de partida.

Este mesmo estudo foi realizado com os catalisadores 3 e 4 (dicatiônicos). Ambos os catalisadores perderam sua atividade catalítica a partir do segundo e terceiro ciclo reacional.

4.4. PLANEJAMENTO FATORIAL DE EXPERIMENTOS

Tendo como objetivo determinar quais variáveis (temperatura, razão molar benzeno:1-hexeno e percentual de adição de AlCl_3) exercem maior efeito no percentual de conversão do 1-hexeno realizou-se o planejamento fatorial. Para isso, foi realizado um conjunto de experimentos (20 ensaios) descritos na seção 3.7 utilizando o catalisador 1: $\text{BMI.N}(\text{Tf}_2)/\text{AlCl}_3$. Após a realização dos 20 ensaios analisou-se os produtos de reação por cromatografia gasosa e assim foram obtidos os dados de conversão do 1-hexeno. A descrição dos 20 experimentos e o percentual de conversão está descritos na Tabela XXV.

Tabela XXV: Descrição dos 20 experimentos realizados e seus respectivos percentuais de conversão encontrados.

<i>Ensaio</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Razão molar benzeno:1-hexeno</i>	<i>% de AlCl_3</i>	<i>% de conversão</i>
1	28	7,2	2,5	42
2	48	7,2	2,5	80
3	28	16,7	2,5	68
4	48	16,7	2,5	88
5	28	7,2	9,9	57
6	48	7,2	9,9	80
7	28	16,7	9,9	86
8	48	16,7	9,9	91
9	20	12	6,25	79
10	60	12	6,25	90
11	40	4	6,25	44
12	40	20	6,25	91
13	40	12	0	0
14	40	12	12,5	87
15	40	12	6,25	89
16	40	12	6,25	87
17	40	12	6,25	90
18	40	12	6,25	90
19	40	12	6,25	89
20	40	12	6,25	89

Após a obtenção dos dados de conversão (Tabela XXV) verificou-se o efeito das variáveis nos produtos das reações de alquilação através da análise estatística e do cálculo dos respectivos erros. Para isso realizou-se a análise da variância utilizando o cálculo ANOVA para avaliar a adequação do modelo ajustado e assim determinar as diferenças significativas entre os meios. A análise da superfície de resposta foi feita na sequência utilizando o modelo codificado e assim determinou-se a faixa ótima de operação das reações. A Tabela XXVI apresenta os resultados de análise de variância (ANOVA) obtidos pelo planejamento fatorial para otimizar as reações de alquilação utilizando o catalisador 1: BMI.N(Tf₂)/AlCl₃.

Tabela XXVI: Resultados da análise de variância obtidos pelo planejamento fatorial.

<i>Fonte de Variação</i>	<i>Soma Quadrática</i>	<i>Graus de Liberdade</i>	<i>Média Quadrática</i>
<i>Regressão</i>	8306,35	7	1186,62
<i>Resíduo</i>	2133,04	12	177,75
<i>Erro Puro</i>	24,93	5	4,98
<i>Falta de Ajuste</i>	2108,11	7	301,15
<i>Total</i>	10439,39	19	-

Coeficiente de Regressão R = 0,8.

De acordo com os resultados de análise de variância – ANOVA apresentados na Tabela XXVI verificou-se alguns dados importantes. O erro puro encontrado foi baixo, EP = 4,98, indicando boa reprodutibilidade das análises. O coeficiente de regressão encontrado R = 0,8 está próximo de R = 0,9. Valores próximos a 0,9 indicam um bom modelo de análise.

Como o modelo apresentou um valor significativo, foi possível construir a superfície de resposta (Figura 34) representada pelos diagramas de contorno e assim, definir as regiões de interesse. Cabe salientar que valores na faixa de (80-100) estão representados pela cor bordô, valores na faixa de (60-80) estão representados pela cor vermelha. Valores entre (-20 e 40) então representados pela cor verde.

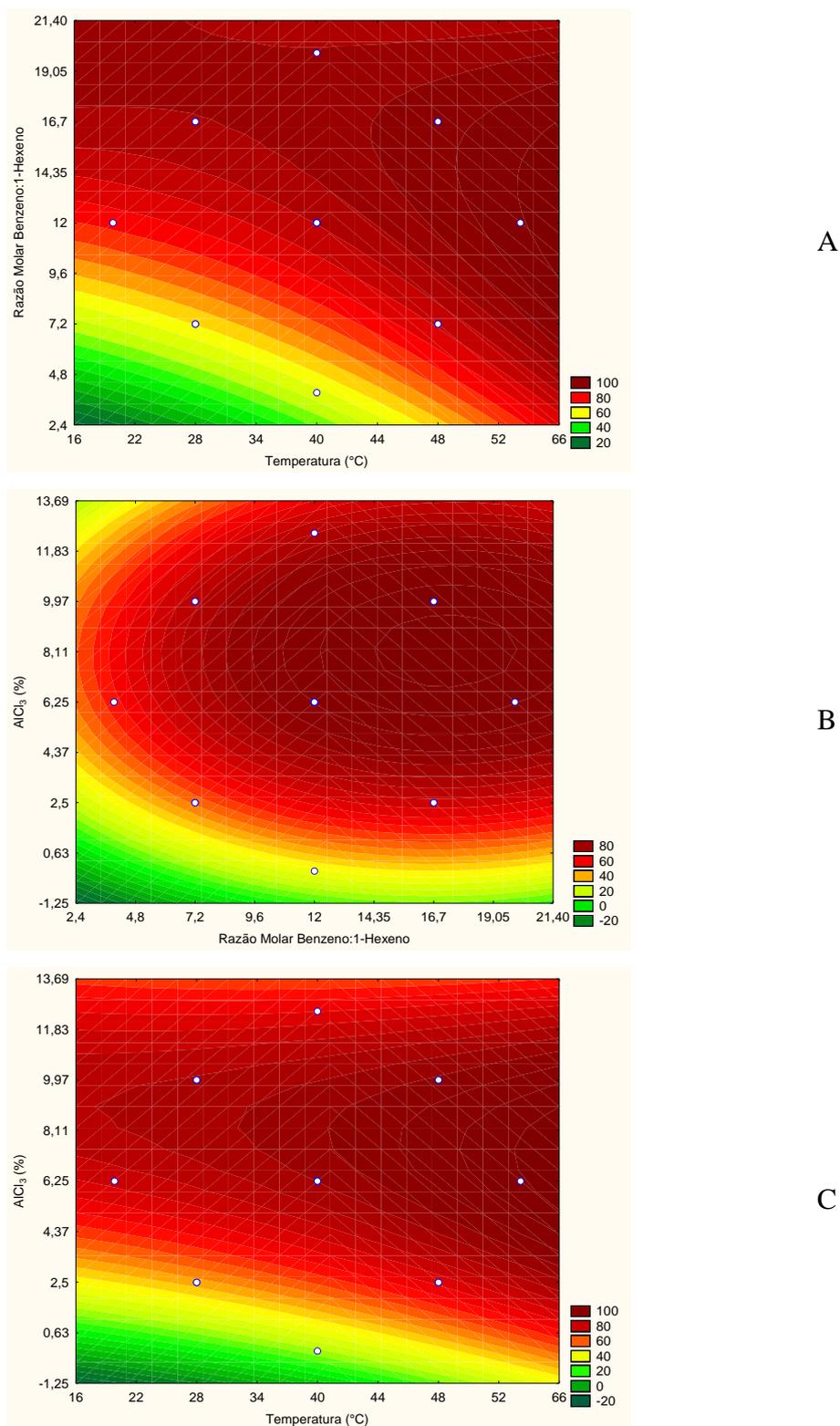


Figura 34: Representação dos diagramas de contorno (superfície de resposta) das reações de alquilação do benzeno com 1-hexeno, utilizando o catalisador $\text{1 BMILN}^-(\text{F}_2)/\text{AlCl}_3$, em função: (A) razão molar benzeno:1-hexeno e temperatura; (B) % de AlCl_3 e razão molar benzeno:1-hexeno; (C) % de AlCl_3 e temperatura.

Analisando a Figura 34, foi possível extrair várias informações. O melhor modelo, ou seja, aquele que representou a melhor superfície de resposta, está representado pela letra B, indicando que o principal determinante nas reações de alquilação do benzeno com 1-hexeno foi o percentual de adição de AlCl_3 em função da razão molar benzeno:1-hexeno. Neste modelo é possível verificar a região central (em bordô) bem definida. Esta região possui valores ideais para as reações de alquilação. A cor verde está fora da região de valores ideais.

De acordo com a Figura 34-B, é possível verificar que o valor ótimo de percentual de adição de AlCl_3 está entre 6,25% e 9,97%. O valor ótimo encontrado para a razão molar benzeno:1-hexeno é próximo à 16,7 e 19,05:1.

A temperatura não foi uma variável tão significativa para as reações de alquilação do benzeno com 1-hexeno, quanto o percentual de adição de AlCl_3 e a razão molar benzeno:1-hexeno.

As condições ótimas foram determinadas e calculadas a partir da equação gerada. Os dados obtidos foram os seguintes:

- Temperatura ótima do sistema = 49 °C;
- % de adição de AlCl_3 = 8,8%;
- Razão Molar benzeno:1-hexeno = 17,6:1.

Utilizando os valores das variáveis calculadas acima na reação de alquilação do benzeno com 1-hexeno, é prevista a obtenção de 97% de conversão. Esse valor foi confirmado através de dois ensaios de alquilação utilizando o líquido iônico BMI.N⁺(Tf₂) com adição de 8,8% de AlCl_3 . A razão molar benzeno:1-hexeno utilizada foi de 17,6:1 e a temperatura reacional foi de 49 °C. O valor de conversão em função do consumo de 1-hexeno foi de 96%.

5. CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

No presente trabalho, avaliou-se o uso de líquidos iônicos cloroaluminatos como catalisadores alternativos para processos de alquilação do benzeno e tolueno com 1-hexeno. Para isso foi necessária a realização de uma série de ensaios comparativos de alquilação em reator de batelada para otimizar o sistema. Foram avaliadas a influência da temperatura do sistema, o tempo de reação, o percentual de adição do AlCl_3 e a relação de hidrocarboneto aromático:1-hexeno a fim de verificar a atividade catalítica, seletividade e reutilização do catalisador.

Para caracterizar os líquidos iônicos cloroaluminatos realizou-se o estudo de espectrometria de massas com ionização por electrospray onde foi observada a presença de interações intermoleculares do cloreto de alumínio com o líquido iônico.

No estudo comparativo de aquilação do benzeno com 1-hexeno utilizando como catalisador o AlCl_3 puro e o líquido iônico cloroaluminato foi observado que o uso do AlCl_3 como catalisador sem a presença LI apresentou um percentual de conversão menor e foi menos seletivo à formação dos produtos mono-alquilados em comparação aos resultados encontrados quando utilizava o líquido iônico cloroaluminato. Com isso, verifica-se que o líquido iônico exerce papel fundamental como catalisador nas reações de alquilação devido sua alta polaridade e o campo eletrostático que estabilizam os intermediários de íons carbênio e inibem as reações secundárias. Portanto, a seletividade das reações de alquilação são melhoradas com a utilização dos LIs como catalisadores.

Nas reações de alquilação do benzeno com 1-hexeno o catalisador 1: $\text{BMI.N}^+(\text{Tf}_2)/\text{AlCl}_3$ apresentou melhor eficiência no percentual de conversão e seletividade utilizando as seguintes variáveis: temperatura reacional de 40 °C, razão molar benzeno:1-hexeno/20:1 e percentual de adição de AlCl_3 no valor de 7,5%. Nessas condições foram obtidas conversões de 91% e 100% de seletividade a formação dos produtos mono-alquilados. Já na reação de alquilação do tolueno com 1-hexeno o catalisador 1: $\text{BMI.N}^+(\text{Tf}_2)/\text{AlCl}_3$ apresentou melhor eficiência no percentual de conversão e seletividade utilizando as seguintes variáveis: temperatura reacional de 50 °C, razão molar benzeno:1-hexeno/16:1 e percentual de adição de AlCl_3 nos valores de

10 e 12,5%. Nessas condições foram obtidas conversões de 96% e 100% de seletividade a formação dos produtos mono-alquilados.

Nas reações de alquilação do benzeno com 1-hexeno o catalisador 2: BMI.(InCl₄)⁻/AlCl₃ apresentou melhor eficiência no percentual de conversão e seletividade utilizando as seguintes variáveis: temperatura reacional de 40 °C, razão molar benzeno:1-hexeno/20:1 e percentual de adição de AlCl₃ no valor de 10%. Nessas condições foram obtidas conversões de 98% e 100% de seletividade a formação dos produtos mono-alquilados. Já na reação de alquilação do tolueno com 1-hexeno o catalisador 2: BMI.(InCl₄)⁻/AlCl₃ apresentou melhor eficiência no percentual de conversão e seletividade utilizando as seguintes variáveis: temperatura reacional de 60 °C, razão molar benzeno:1-hexeno/20:1 e percentual de adição de AlCl₃ no valor de 10%. Nessas condições foram obtidas conversões de 99% e 97% de seletividade a formação dos produtos mono-alquilados.

No estudo da reutilização do catalisador (realizado com os catalisadores 1: BMI.N⁻(Tf₂)/AlCl₃ e 2: BMI.(InCl₄)⁻/AlCl₃), foram obtidos resultados satisfatórios. A conversão em ambos os catalisadores ficou acima de 80% nos 8 ciclos operacionais. Nos 3 primeiros ciclos, praticamente não houve alteração no percentual de conversão. O catalisador 2 BMI.(InCl₄)⁻/AlCl₃ foi o que apresentou maior percentual de conversão, mas também, foi o que perdeu maior atividade catalítica (17%) no oitavo ciclo reacional. Já o catalisador 1 BMI.N⁻(Tf₂)/AlCl₃, perdeu 11% de atividade catalítica no oitavo ciclo reacional.

Comparando os resultados obtidos na utilização dos *catalisadores 1 e 2* nas reações de alquilação observou-se que o catalisador 2 foi mais eficiente em termos de conversão e o catalisador 1 foi mais seletivo a formação dos produtos mono-alquilados e apresentou melhores resultados em relação ao estudo de reutilização do catalisador. Isso se deve a diferença aniônica dos líquidos iônicos cloroaluminatos. O *catalisador 2* apresenta 2 sítios ácidos na forma de InCl₄ e AlCl₃ enquanto que o *catalisador 1* apresenta apenas o AlCl₃ como sítio ácido. Com isso, o *catalisador 2* (de um modo geral) não foi tão eficiente no que se refere a seletividade como foi o *catalisador 1* uma vez que a acidez elevada contribui para a formação de sub-produtos de reação (di e tri-alquilados), mas foi mais eficiente em relação a conversão total de produtos formados.

Nas reações de alquilação do benzeno com 1-hexeno, utilizando o catalisador 3: $C_2(MIM)_2 \cdot 2Cl / AlCl_3$, a melhor eficiência no percentual de conversão do 1-hexeno foi obtida utilizando as seguintes variáveis: temperatura de 50°C, relação molar de benzeno:1-hexeno de 8:1 e relação molar do LI: $AlCl_3$ de 2:5. A maior conversão foi 98%. Este sistema reacional foi 100% seletivo à formação de produtos mono-substituído.

Nas reações de alquilação do benzeno com 1-hexeno, utilizando o catalisador 4: $C_2(MIM)_2 \cdot 2Br / AlCl_3$, a melhor eficiência no percentual de conversão do 1-hexeno foi obtida utilizando as seguintes variáveis: temperatura de 50, 60 e 70°C, relação molar de benzeno:1-hexeno de 8:1 e relação molar do LI: $AlCl_3$ de 2:5 e 2:6. A conversão foi total nesse sistema reacional e 100% seletivo à formação de produtos mono-substituído.

No estudo de reutilização os catalisadores 3 e 4 perderam sua atividade catalítica a partir de segundo e terceiro ciclo reacional. Isso pode ter ocorrido devido à modificação da estrutura molecular do líquido iônico dicatiônico frente ao tempo de uso ou absorção de umidade (hidrólise) quando o reator foi aberto para recarregar novamente com os produtos de partida, mas para concluir seria necessário realizar mais estudos.

O estudo de análise fatorial determinou a partir dos dados gerados as condições ótimas para as reações de alquilação: 50 °C é a melhor temperatura reacional, 17,6:1 é a melhor razão molar hidrocarboneto aromático:1-hexeno e o melhor percentual de adição de $AlCl_3$ é 8,8%. Com essas variáveis é possível obter 97% de conversão. Esse estudo foi realizado utilizando o catalisador 1.: $BMI.N^+(Tf_2) / AlCl_3$.

De um modo geral, todos os catalisadores estudados neste trabalho apresentaram ótimos resultados no que se refere à conversão e seletividade. As reações que utilizaram os *catalisadores 1 e 2* apresentaram melhor eficiência no estudo de reutilização em comparação aos sistemas que utilizaram os *catalisadores 3 e 4*. Para verificar o que ocasiona a rápida desativação dos *catalisadores 3 e 4* é necessário realizar um estudo de espectrometria de massas com ionização por electrospray e analisar a molécula dos líquidos iônicos cloroaluminatos após seu uso como catalisadores em reações de alquilação. As reações que utilizaram os *catalisadores 3 e 4* foram 100% seletivas a formação dos produtos mono-alquilados em todas as variáveis estudadas. Mas o uso do

catalisador 4 nas reações de aquilação foi o que mais se destacou, pois além de ser 100% seletivo a formação dos produtos mono-alquilados apresentou conversão total em quase todas as variáveis estudadas. Cabe ressaltar que todos os catalisadores estudados são inéditos no que se refere ao processo de alquilação e tem grande possibilidade de utilização industrial com objetivo de minimizar custos e por ser mais ambientalmente correto.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Perego, C.; Ingalina, P.; *Catalysis Today*, **2002**, 73, 3-22.
2. Zhao, G.; Jiang, T.; Gao, H.; Han, B.; Huang, J.; Sun, D.; *Green Chem.*, **2004**, 6, 75-77.
3. Aschauer, S.; Schilder, L.; Korth, W.; Fritschi, S.; Jess, A.; *Catal. Lett.*, **2011**, 141, 1405-1419.
4. Han, C.; Guohua, L.; Xin, X.; Yanli, W.; Jiajia, X.; *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*; **2013**, 15, 1, 54-60.
5. Consorti, C. S.; Aydos, G. L. P.; Ebeling, G.; Dupont, J.; *Org. Lett.*, **2008**, 10, 237.
6. Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z.; *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3667-3692.
7. Gordon, C. M.; *Applied Catalysis A: General*, **2001**, 222, 101-117.
8. Schmidt, R.; *Energy & Fuels*, **2008**, 22, 1774-1778.
9. Tang, S.; Scurto, A. M.; Subramaniam, B.; *Journal of Catalysis*, **2009**, 268, 243-250.
10. Chauvin, Y.; Hirschauer, A.; Oliver, H.; *Journal of Molecular Catalysis*, **1994**, 92, 155-165.
11. Yoo, K.; Namboodiri, V. V.; Varma, R. S.; Smirniotis, P. G.; *Journal of Catalysis*, **2004**, 222, 511-519.
12. Zhang, J.; Huang, C.; Chen, B.; Ren, P.; Pu, M.; *Journal of Catalysis*, **2007**, 249, 261-268.
13. Huang, C.; Liu, Z.; Xu, C.; Chen, B.; Liu, Y.; *Applied Catalysis A: General*, **2004**, 277, 41-43.
14. Liu, Y.; Hu, R.; Xu, C.; Su, H.; *Applied Catalysis A: General*, **2008**, 346, 189-193.
15. Sheldon, R.; *Chemical Communications*, **2001**, 23, 2399-2407.
16. Sum. X.; Zhao, S.; *Chinese J. Chem. Eng.*; **2006**, 14, 3, 289-293
17. Qiao, C.; Cai, Y.; Guo, Q.; *Chem. Eng. China*; **2008**, 2, 3, 346-352.
18. Xiong, W. M.; Zhu, M. Z.; Deng, L.; Fu, Y.; Guo, Q. X.; *Energy & Fuels*, **2009**, 23, 2278.

19. Zoa, G.; Jiang, T.; Gao, H.; Han, B.; Huang, J.; Sun, D.; *Green Chem.*, **2004**, 6, 75.
20. Brausch, N.; Metlen, A.; Wasserscheid, P.; *Chem. Comm.*; **2004**, 1552.
21. Wang, Y.; Jiang, D.; Dai, L.; *Catal. Comm.*; **2008**, 9, 2475.
22. Lapis, A. A. M.; Oliveira, L. F.; Neto, B. A. da S.; Dupont, J.; *Chemsuschem*, **2008**, 1, 759.
23. Baddeley, G.; Williamson, R.; *J. Chemical Soc.*; **1953**, 2120.
24. Boon, J. A.; Levisky, J. A.; Pflug, J. L.; Wilkers, J. S.; *J. Org. Chem.*; **1986**, 51, 480.
25. Elomari, S.; US Patent 20070225538, **2007**.
26. Harris, T. V.; Driver, M.; Elomari, S.; Timken, H. C.; US Patent 2008142413, **2008**.
27. Elomari, S.; Trumbull, S.; Timken, H. K. C.; Cleverdon, R.; US Patent 2006135839, **2006**.
28. Elomari, S.; Timken, H. C.; US Patent 20080146858, **2008**.
29. Elomari, S.; Trumbull, S.; Timken, H. K. C.; Cleverdon, R.; US Patent 7432409B2, **2008**.
30. Chen, J.; Zou, H.; Chu, G.; Shao, L.; Chen, B.; CN Patent 1907924A, **2007**.
31. Chen, B.; Huang, C.; Zhang, J.; Ren, P.; Li, Y.; CN Patent 1836780A, **2006**.
32. Liu, Z.; Xu, C.; Huang, C.; Liu, Y.; CN Patent 1432627A, **2003**.
33. Liu, Z.; Xu, C.; Huang, C.; US Patent 20040133056, **2004**.
34. Li, J.; Liu, Z.; He, J.; Lu, G.; Zeng, X. CN Patent 101244972A, **2008**.
35. Hodgson, P. K. G.; Morgan, M. L. M.; Ellis, B.; Abdul-Sada, A. A. K.; Atkins, M. P.; Seddon, K. R.; **1999**, US 5994602.
36. Wasserscheid, P.; Ellis, B.; Fabienne H.; **2000**, WO 0041809.
37. Bosmann, A.; Datservich, L.; Jess, A.; Lauter, A.; Schmitz, C.; Wasserscheid, P.; *Chemical Communications*, **2001**, 2494-2495.
38. Dupont, J.; Consorti, C. S.; Suarez, P.A.Z.; de Souza, R. F.; *Organics Synthese*, **2002**, 79, p.236.

39. Bonhôte, P.; Dias, A. P.; Papageorgeou, N.; Kalyanasundaram, K.; Gratzel, M.; *Inorganic Chem.*; **1996**, 35, 1168-1178.
40. Neto, B. A. da S.; Ebeling, G.; Gonçalves, R. S.; Gozzo, F. C.; Eberlin M. N.; Dupont, J.; *Synthesis*, **2004**, 1155-1158.
41. Ahrens, S.; Zeller, A.; Taige, M.; Strassner, T.; *Organometallics*, **2006**, 25, 5409-5415.
42. Lee, M.; Niu, Z.; Slebodnick, C.; Gibson, H. W.; *J. Phys. Chem. B*, **2010**, 114, 7312-7319.
43. Hatakeyama, T.; Quinn, F. X.; *Thermal Analysis: Fundamentals and applications to polymer science*; Chichester: Wiley, **1999**.
44. Consorti, C. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *Quim. Nova*; **2001**, 24, 6, 830-837.
45. Zhu, H.; Cao, Z.; Wu, Y.; Mu, X.; *Bulletin of the Catalysis Society of India*; **2007**, 6, 83-89.
46. Ipatieff, V. N.; Grosse, A. V.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1935**, 57, p. 1616-1621.
47. Meyers, R. A.; *Handbook of petroleum refining processes*, (Edição 3) McGraw-Hill, New-York, **2003**.
48. Corma, A.; Martínez, A.; Martínez, C.; *Journal of Catalysis*, **1994**, 146, p. 185-192.
49. Nivarthi, G. S.; Seshan, K.; Lerther, J. A.; *Microporous and Mesoporous Materials*, **1998**, 22, p. 379-388.
50. Clet, G.; Goupil, J. M.; Szabo, G.; Cornet, D.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **1999**, 148, p. 253-264.
51. Corma, A.; Martínez, A.; Martínez, C.; *Journal of Catalysis*, **1994**, 149, p. 52-60.
52. Blasco, T.; Corma, A.; Martínez, A.; Escolano, P. M.; *Journal of Catalysis*, **1998**, 177, p. 306-313.
53. Liu, Z.; Zhang, R.; Xu, C.; *Oil and Gas J.*, **2006**, 104, p. 52-57.
54. Disponível em www.deten.com.br/Pagina/1/Conheca-a-Deten.aspx (acesso em 20/09/2013).
55. Disponível em www.deten.com.br/Adm/FCKimagens/DetALP/FISPQALP_portuguesrev6.pdf (acesso em 20/09/2013).

56. Disponível em www.falecomopolo.com.br/innova-empresas-que-compoem-opolo (acesso em 23/09/2013).
57. Disponível em www.petrobras.com.ar/Innova/Internet_Innova/Portugues/Sala_Imprensa/Documentos/Release%20Planta%20EB.pdf (acesso em 23/09/2013).
58. Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; Morvan, D.; *Applied Catalysis A: General*, **2010**, 373, p. 1-56.
59. Yadava, G. H.; More, S. R.; *Applied Clay Science*, **2011**, 53, p. 254-262.
60. Hernández-Cortez, J. G.; Martínez, L.; Soto, L.; López, A.; Navarrete, J.; Manríquez, Ma.; Lara, V. H.; López-Salinas, E.; *Catalysis Today*, **2010**, 150, p. 346-352.
61. Qiao, C. Z.; Zhang, Y. F.; Zhang, J. C.; Li, C. Y.; *Applied Catalysis A: General*, **2004**, 276, p. 61-66.
62. Vogel, A. I.; *A text-book of practical organic chemistry*; 3 ed. London: Longman, **1956**.
63. Ault, A.; *Techniques and experiments for organic chemistry*; 3 ed. Boston: Allyn and Bacon, **1979**.
64. Solomons, T. W.; Grahan, C. F.; *Química Orgânica*; 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, **2005**, V. 1 e 2.
65. Allinger, N. L.; *Química Orgânica*; 2 ed. Rio de Janeiro: Guanabara, **1978**.
66. Bruice, P. Y.; *Química Orgânica*; 4 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, **2006**, V.2.
67. Shiina, I.; Suzuki, M.; *Tetrahedron Letters*, **2002**, 43, p. 6391-6394.
68. Morrison, R. T.; Boyd, R. N.; *Organic Chemistry*, 3 ed. Boston: Allyn and Bacon Inc., **1974**.
69. Srirattnai, K.; Damronglerd, S.; Omi, S.; Roengsumran, S.; Petsom, A.; Ma, G. H.; *Tetrahedron Letters*, **2002**, 43, p. 4555-4557.
70. Singer, R. P.; Kamble, R. M.; Chandra, K. L.; Saravanan, P.; Singer, V. K.; *Tetrahedron*, **2001**, 57, p. 241-247.
71. Ruepening, M.; Nachtsheim, B. J.; *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, **2010**, 6, p. 1-24.

72. DeCastro, C.; Sauvage, E.; Valkenberg, M. H.; Hölderich, F. H.; *Journal of Catalysis*, **2000**, 196, p. 86-94.
73. Feller, A.; Zuzo, I.; Guzman, A.; Barth, J. O.; Lercher, J. A.; *Journal of Catalysis*, **2003**, 216, p. 313-323.
74. Zhao, Z.; Qiao, W.; Wang, G.; Li, Z.; Cheng, L.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2005**, 231, p. 137-143.
75. Sheldon, R. A.; Arends, I.; Hanefeld, U.; *Green Chemistry and Catalysis*, **2007**, WILEY-VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany.
76. Schüth, F.; *Chem. Unserer Zeit*, **2006**, 40, p. 92-103.
77. Wasserscheid, P.; Welton, T.; *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH: Weinheim, **2003**.
78. Oliver-Bourbigou, H.; Magma, L.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2002**, 182, p. 419.
79. Pechkova, N. V.; Seddon, K. R.; *Chemical Society Reviews*, **2008**, 37, p. 123–150.
80. Hurley, F. H.; US Patent, 2446331, **1948**.
81. Hurley, F. H.; Wier, T. P.; *J. Electrochem. Soc.*, **1951**, 98, p. 207.
82. Wasserscheid, P.; Keim, W.; *Angewandte Chemie International Edition*, **2000**, 39, p. 3772-3789.
83. Chum, H. L.; Koch, V. R.; Miller, L. L.; Osteryoung, R. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, p. 264.
84. Robinson, J.; Osteryoung, R. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, p. 323.
85. Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L.; *Inorg. Chem.*, **1982**, 21, p. 1263.
86. Ruddleston, J. G.; Visser, A. E.; Reichert, W. M.; Willauer, H. D.; Broker, G. A.; Rogers, R. D.; *Green Chemistry*, **2001**, 3, p. 156-164.
87. Fredlake, C. P.; Crosthwait, J. M.; Hert, D. G.; Aki, S. N. V.; Brennecke, J. F.; *J. Chem. Eng.*, **2004**, 49, p. 954-964.
88. Schrekker, H. S.; Stracke M. P.; Schrekker, C. M. L.; Dupont, J.; *J. Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**, 46, p. 7389.

89. Schrekker, H. S.; Gelesky, M. A.; Stracke M. P.; Schrekker, C. M. L.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Rubim, J. C.; Dupont, J.; *J. Colloid Interface Sci.*, **2007**, 316, p. 189.
90. Koch, V. R.; Muller, L. L.; Osteryoung, R. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, p. 5277.
91. Lipsztajn, M.; Osteryoung, R. A.; *J. Electrochem. Soc.*, **1983**, 130, p. 1968.
92. Hussey, C. L.; *Pure Appl. Chem.*; **1988**, 60, p. 1763.
93. Howarth, J.; Hanlon, K.; Fayne, D.; McCormas, P.; *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, p. 3097.
94. Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 13, p. 965-967.
95. Welton, T.; *Chem. Rev.*, **1999**, 99, p. 2071-2084.
96. Lissner, E. A.; *Tese de Doutorado*, **2012**, 175p.
97. Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2006**, 8, 2441.
98. Dupont, J.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2004**, 15, 3, 341- 350.
99. Cassol, C. C.; *Dissertação de Mestrado*, **2007**, 89p.
100. MacFarlane, D. R.; Sun, J.; Golding, J.; Meaking, P.; Forsyth, M.; *Electrochim Acta.*, **2000**, 45, 1271.
101. Tsuzuki, S.; Tokuda, H.; Hayamisu, K.; Watanabe, M.; *J. Phys. Chim. B*, **2005**, 109, 16474.
102. Tokuda, H.; Hayamisu, K.; Ishii, K.; Susan, M. A. B. H.; Watanabe, M.; *J. Phys. Chim.*, **2004**, 108, 16593.
103. Bonhote, P.; Dias, A. P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Gratzel, M.; *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1168.
104. Chun, S.; Dzyuba, S. V.; Bartsch, R. A.; *Anal. Chem.*, **2001**, 73, 3737.
105. Fuller, J.; Breda, A. C.; Carlin, R. T.; *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, 425, 29.
106. Baker, S. N.; Baker, G. A.; Kane, M. A.; Bright, F. V.; *J. Phys. Chem. B.*, **2001**, 105, 9663.

107. Fuller, J.; Carlin, R. T.; Osteryoung, R. A.; *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, 144, 3881.
108. Dymek, C. J.; Grossie, D. A.; Fratini, A. V.; Adams, W. W.; *J. Mol. Struct.*, **1989**, 213, 25.
109. Dymek, C. J.; Stewart, J. J.; *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 1472.
110. Fannin, A. A.; Floreani, D. A.; King, L. A.; Landers, J. S.; Piersma B. J.; Stech, D. J.; Vaughn, R. J.; Wilkes, J. S.; Williams, J. L.; *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 2614.
111. Easteal, E. J.; Angell, C. A.; *J. Phys. Chem.*, **1970**, 74, 3987.
112. Hardacre, C.; Holbrey, J. D.; McCormac, P. B.; McMath, S. E. J.; Nieuwenhuyzen, M.; Seddon, K. R.; *J. Mat. Chem.*, **2001**, 11, 346.
113. Grimmett, M. R.; Chan, B. K. M.; Chang, N. H.; *Aust J. Chem.*, **1977**, 30, 2005.
114. Ngo, H. L.; LeCompte, K.; Hargens, L.; McEwan, A. B.; *Thermochim. Acta.*, **2000**, 97, 357-358.
115. Takahashi, S.; Koura, N.; Kohara, S.; Saboungi, M. L.; Curtiss, L. A.; *Plasmas e Ions*, **1999**, 2, 91.
116. Wasserscheid, P.; Welton, T.; *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH e Co. KGaA, **2002**, 380 p.
117. Wicelinski, S. P.; Gale, R. J.; Wilkes, J. S.; *J Electrochem. Soc.*, **1987**, 134, 262.
118. Hasan, M.; Kozhevnikov, I. V.; Siddiqui, M. R. H.; Steiner, A.; Winterton, N.; *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 5637.
119. Fuller, J.; Carlin, R. T.; De Long, H. C.; Haworth, D.; *Chem. Commun.*, **1994**, 3, 299.
120. Golding, J. J.; MacFarlane, D. R.; Spicca, L.; Forsyth, M.; Skelton, B. W.; White, A. H.; *Chem. Commun.*, **1998**, 1593.
121. Noda, A.; Hayamizu, K.; Watanabe, M.; *J. Phys. Chem. B.*, **2001**, 105, 4603.
122. Suarez, P. A. Z.; Dupont, J.; Souza, R. F.; Burrow, R. A.; Kintzinger, J. P.; *Chem. Eur. J.*, **2000**, 2377.
123. Wilkes, J. S.; Frye, J. S.; Reynolds, G. F.; *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 3870.

124. Tait, S.; Osteryoung, R. A.; *Inorg. Ghem.*, **1984**, 23, 4352.
125. Dieter, M. K.; Dymeck, C. J.; Heimer, N. E.; Rovang, J. W.; Wilkes, J. S.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 2722.
126. Dymeck, C. J.; Grossie, D. A.; Fratini, A. V.; Adams, W. W.; *J. Molec. Struct.*, **1989**, 213, 25.
127. Avent, A. G.; Chaloner, P. A.; Day, M. P.; Seddon, K. R.; Welton, T.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1994**, 7, 3405.
128. Smiglak, M. W.; Reichert, M.; Holbrey, J. D.; Wilkes, J. S.; Sun, L.; Thrasher, J. S.; Kirichenko, K.; Singh, S.; Katritzky, A. R.; Rogers, R. D.; *Chem. Commun.*, **2006**, 2554.
129. Pilli, R. A.; Robello, L. G.; Camilo, N. S.; Dupont, J.; Lapis, A. A. M.; Neto, B. A. da S.; *Tetrahedron Let.*, **2006**, 47, p. 1669-1672.
130. Chauvin, Y.; Musmann, L.; Olivier, H.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, 34, p. 2698-2700.
131. Dullius, J. E. L.; Suarez, P. A. Z.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *Organometallics*, **1998**, 17, p. 815-819.
132. Carmichael, A. J.; Earle, M. J.; Holbrey, J. D.; McCormac, P. B.; Seddon, K. R.; *Org. Lett.*; **1999**, 1, p. 997-1000.
133. De Bellefon, C.; Pollet, E.; Grenouillet, P.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **1999**, 145, p. 121-126.
134. Kärkkäinen, J.; Dissertação de Mestrado, **2007**, 145 p.
135. Adams, C. J.; Earle, M. J.; Seddon, K. R.; *Green Chem.*, **2000**, 2, p. 21-23.
136. Kumar, P.; Vermeiren, W.; Dath, J.-P.; Hoelderich, W. F.; *Applied Catal. A: General*, **2006**, 304, p. 131-141.
137. Thi, L. T. B.; Korth, W.; Aschauer, S.; Jess, A.; *Green Chem.*, **2009**, 11, p. 1961-1967.
138. Melton, T. J.; Joice, J.; Maloy, J. T.; Boon, J. A.; Wilkes, J. S.; *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, 137, 3865.
139. Oye, M. H.; Jagtoyen, M.; Oksefjell, T.; Wilkes, J. S.; *Mater. Sci. Forum*, **1991**, 73, 183.
140. Gilbert, B.; Chauvin, Y.; Guibard, I.; *Vibrational Spectroscopy*, **1991**, 1, 229.

141. Hallet, J. P.; Welton, T.; *Chem. Rev.*; **2011**, 111, p. 3508-3576.
142. Qiao, K.; Deng, Y.; *J. Mol. Catal. A*, **2001**, 171, p. 81- 84.
143. Joni, J.; Schimitt, D.; Schultz, P. S.; Lotz, T. J.; Wasserscheid, P.; *J. Catal.*, **2008**, 258, 401.
144. Piao, L. Y.; Fu, Y. L.; Tao, G. H.; Kou, Y.; *Catal. Today*, **2004**, 93-95, p. 301-305.
145. Disponível em www.econoinfo.com.br/comunicados/UNIPAR/Produção,-Comercialização-e-Mercados-por-Segm.-Oper./1316835445860?p=5 (acesso em 01/11/2013).
146. Disponível em www.dequi.eel.usp.br/~barcza/Alquilacao (acesso em 30/09/2013).
147. Bradaric, C. J.; Downard, A.; Kennedy, C.; Robertson, A. J.; Zhou, Y.; *Green Chem.*, **2003**, 5, p. 143-152.
148. Fox, D. M.; Awad, W. H.; Gilman, J. W.; Maupin, P. H.; De Long, H. C.; Trulove, P. C.; *Green Chem.*, **2003**, 5, p. 724-727.
149. Cai, X. ; Cui, S.; Qu, L.; Yuan, D.; Lu, B.; Cai, Q.; *Catalysis Communications*, **2008**, 9, p. 1173-1177.
150. Li, T.; Fahai, C.; Dingye, F.; Shizhuo, G.; *Chin. J. Chem. Eng.*, **2007**, 15 (5), p. 680-682.
151. Wang, X.; *Advances in fine petrochemicals*, **2005**, 6 (2), p. 34 – 37.
152. Xin, H.; Wu, Q.; Han, M.; Wang, D.; Jin, Y.; *Applied Catalysis A: General*, **2005**, 292 (18), p. 354 – 361.
153. Rodrigues, M. I.; Iemma, A. F.; *Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos – Uma estratégia sequencial de planejamentos*, Editora Casa do Pão, Campinas, **2005**.
154. Khuri, A. I.; Cornell, J. A.; *Response surface design and analyses*, Marcell Dekker Inc., New York, **1987**.
155. Anderson, J. L.; Ding, R.; Ellern, A.; Armstrong, D. W.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 593.
156. Payagala, T.; Huang, J.; Breitbach, Z. S.; Sharma, P. S.; Armstrong, D. W.; *Chem. Mater*, **2007**, 19, 5848.
157. Sun, H.; Zhang, D.; Liu, C.; *Theochem*, **2009**, 900, 37.

158. Zhao, D.; Liu, M.; Zhang, J.; Li, J.; Ren, P.; *Chemical Engineering Journal*, **2013**, 221, p. 99-104.
159. Zhao, Z.; Li, Z.; Wang, G.; Qiao, W.; Cheng, L.; *Applied Catalysis A: General*, **2004**, 262, p. 69-73.
160. Gozzo, F. C.; Santos, L. S.; Augusti, R.; Consorti, C. S.; Dupont, J.; Eberlin, M. N.; *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 6187.
161. Coelho, F.; Eberlin, M. N.; *Angew. Chem. Int. Edit.*, **2011**, 50, 5261.